

Spectroscopie atomique

1) Moment orbital, moment de spin : définition

Un électron est caractérisé par les moments angulaires orbital et de spin l_i et s_i . Le moment magnétique résultant d'un atome est la somme de ces moments. Le couplage des moments orbitaux et de spin peut se faire suivant deux principes :

- Les moments orbitaux et de spin se couplent à l'échelle de l'électron et c'est leur somme qui, par couplage, donne le moment de l'atome : la somme des moments orbitaux est L et la somme de moments de spin est S .

$$L = \sum l_i \quad \text{et} \quad S = \sum s_i$$

- L et S se couplent à leur tour pour générer un vecteur supplémentaire J (couplage Russell-Saunders):

$$J = L + S$$

J est le nombre quantique interne (ou nombre quantique du moment angulaire total).

2) Moment orbital

De la même manière que le nombre quantique l est connecté au moment angulaire orbital de l'électron pris comme entité individuel, L correspond au moment angulaire orbital du système multi-électronique. $L = \sum l_i$

La valeur numérique du moment orbital résultant est :

$$\sqrt{[L(L+1)]}(h/2\pi)$$

L représente un état d'énergie pour l'atome : une notation y est associée, à savoir :

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

La composante de ce moment selon la direction z prend la valeur $M_L(h/2\pi)$ et M_L prend $(2L+1)$ valeurs :

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, 1-L, -L$$

M_L est aussi défini comme la somme des m_{l_i} .

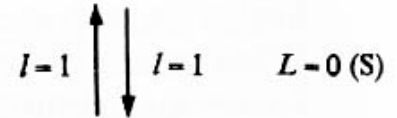
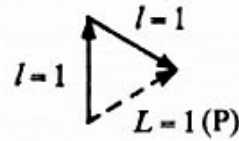
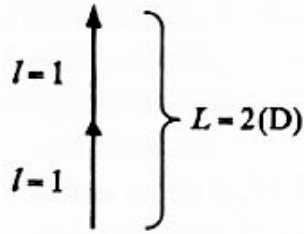
$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n}$$

Il y a plusieurs méthodes pour déterminer ces états d'énergie atomique

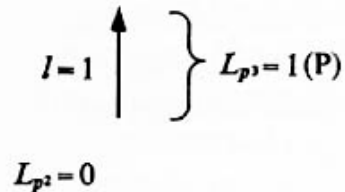
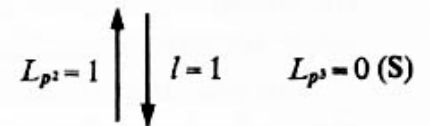
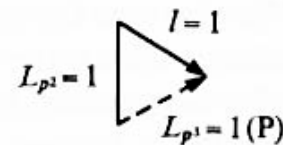
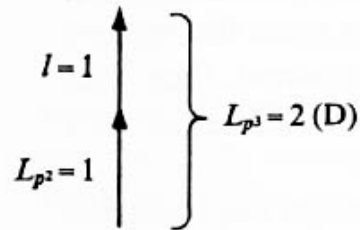
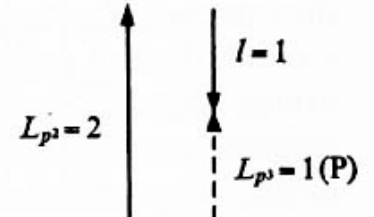
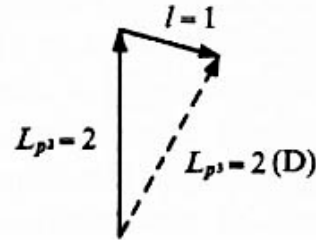
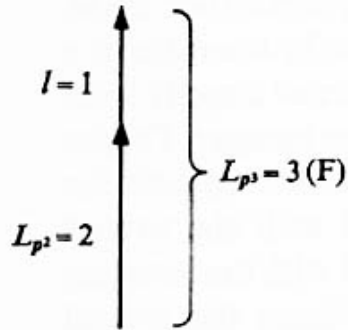
Config. p^2

Config. p^3

(a)



(b)



ii) Méthode des cases quantiques (on admet le principe d'exclusion de Pauli) configuration p^2

Valeurs de $m_l \rightarrow$ 1 0 -1

▲▼			$M_L = 2$
▲	▲		$M_L = 1$
	▲	▲	$M_L = -1$
▲		▲	$M_L = 0$
		▲▼	$M_L = -2$

Valeurs possibles de M_L 2,1,0,-1,-2

Elles correspondent à $L = 2, 1$ ou 0 . $L_{\max} = 2$ à état D

3) Moment de spin

De la même manière que le nombre quantique s est connecté au spin de l'électron pris comme entité individuel, S correspond au moment de spin du système multi-électronique.

$$S = \sum s_i$$

La valeur numérique du moment de spin résultant est :

$$\sqrt{[S(S+1)]}(h/2\pi)$$

S représente le moment résultant de spin d'un état électronique donné.

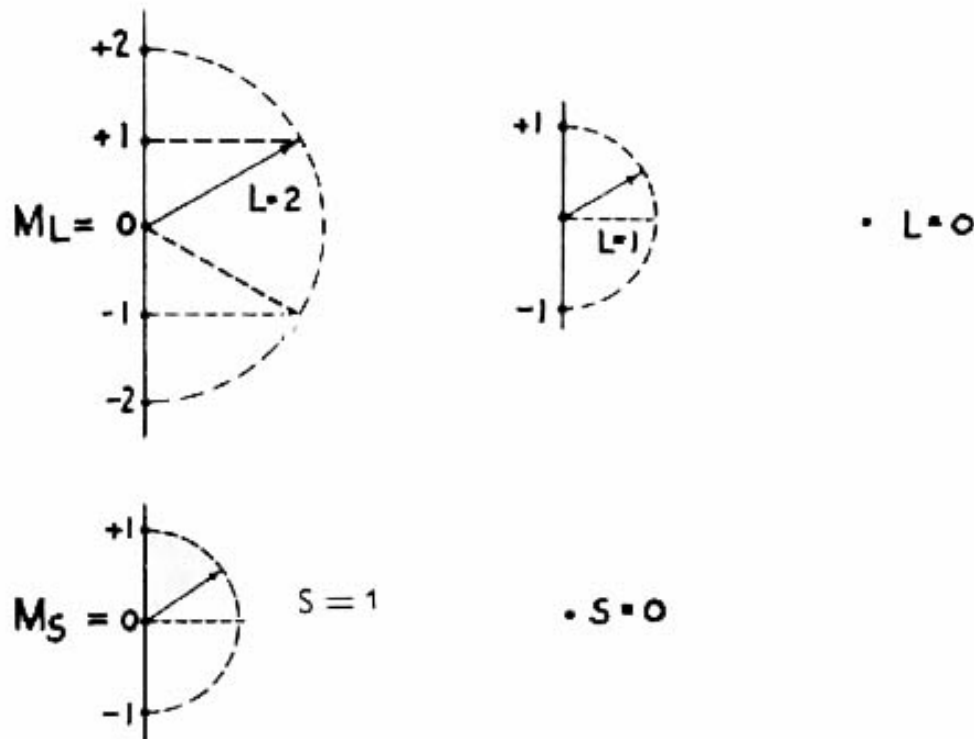
La composante de ce moment de spin selon la direction z prend la valeur $M_S(h/2\pi)$ et M_S prend $(2S+1)$ valeurs :

$$M_S = S, S-1, \dots, 1-S, -S$$

M_S est aussi défini comme la somme des m_{s_i} ($= \pm 1/2$).

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n}$$

Représentation vectorielle montrant le lien entre L et M_L , S et M_S



- En notation de Russel-Sanders, on représente un terme atomique par :

$$2S+1 L$$

$2S+1$ est appelé la multiplicité de spin

Relation between number of unpaired electrons and the multiplicity

Unpaired electrons	S	Multiplicity	Designation
0	0	1	singlet
1	1/2	2	doublet
2	1	3	triplet
3	3/2	4	quartet
4	2	5	quintet
5	5/2	6	sextet

Exemples : configuration p^2

▲ => $s = +1/2$

▼ => $s = -1/2$

1 0 -1 ← Valeurs de m_l

$M_S = 0$

$M_S = 1$

$M_S = -1$

$M_S = 1$

▲▼			$M_L = 2$
▲	▲		$M_L = 1$
▼	▼		$M_L = -1$
▲		▲	$M_L = 0$

* $M_S^{\max} = 1$ donc $S = 1$ et la multiplicité de spin est 3 (triplet)

4) Termes spectroscopiques

Dans un atome ou un ion, les moments magnétiques orbitaux et de spin vont interagir. Ces interactions créent une levée de dégénérescence d'un niveau fondamental électronique que l'on va définir. Ces différents niveaux d'énergie sont appelés termes spectroscopiques.

On aura ainsi, sauf pour d^1 et d^9 , plusieurs termes pour l'ion libre, avec un terme fondamental et des termes excités.

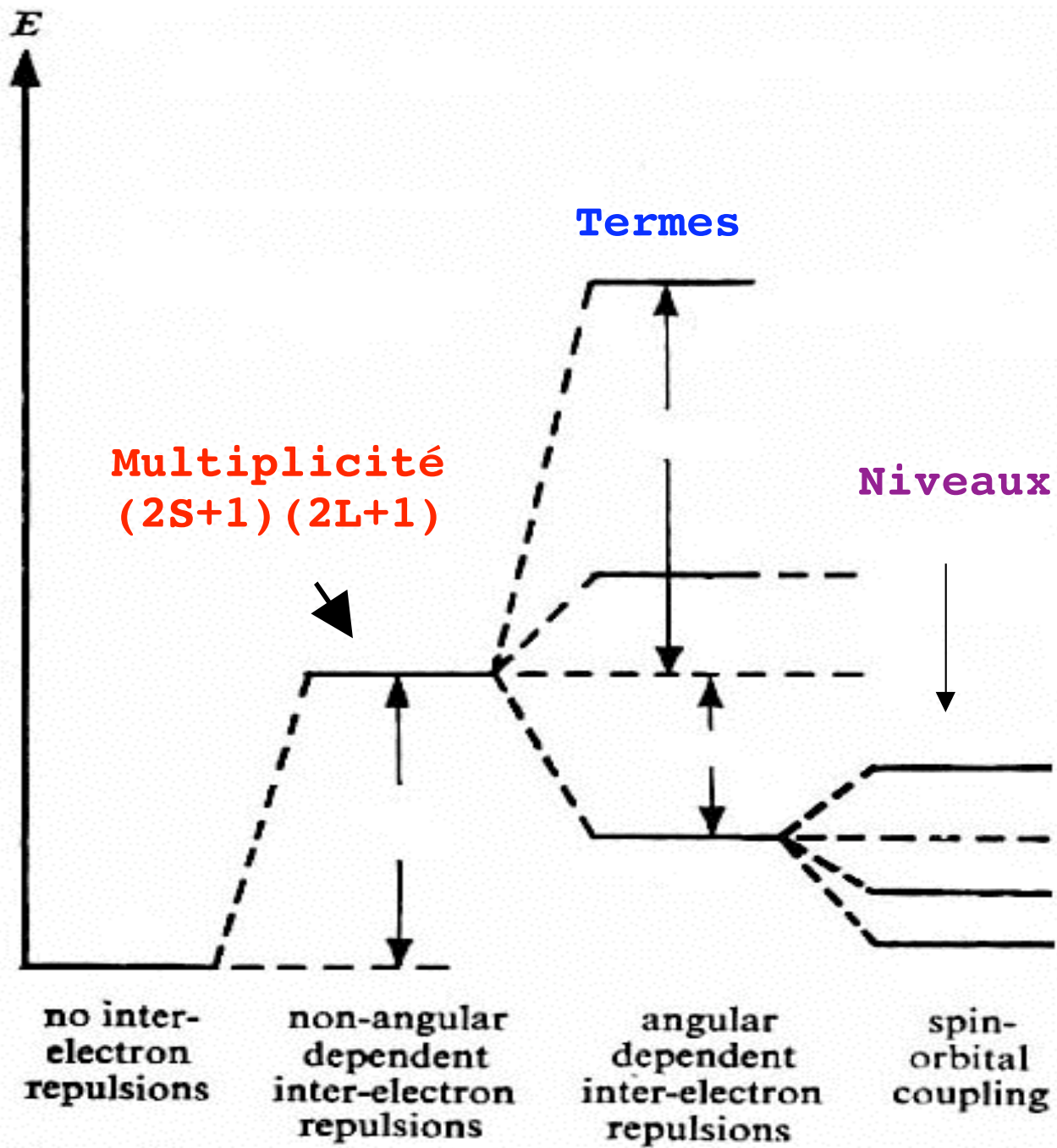
Seuls les niveaux quantiques incomplets, en l'occurrence les niveaux $2p$, $3d$ ou encore $4f$, sont à prendre en considération pour la détermination des termes spectroscopiques.

Nous avons vu plus haut que l'électron d'une couche partiellement remplie est soumis à deux types de perturbation :

➡ Les moments orbitaux et de spin se couplent à l'échelle de l'électron et c'est leur somme qui, par couplage, donne le moment de l'atome (**L et S**)

➡ L et S se couplent à leur tour pour générer un vecteur supplémentaire **J** (couplage Russell-Saunders)

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$



On rappelle qu'en notation de Russel-Sanders, on représente un terme atomique ou spectroscopique par :

$$2S+1L$$

Comment déterminer ces termes ?

- Le terme fondamental est facile à trouver
- La recherche des termes excités est moins directe

Critères de recherche :

Qui dit orbitale, dit occupation d'une région de l'espace.

Si les électrons sont proches → effets répulsifs forts

Si les électrons sont éloignés → effets répulsifs faibles

- Les termes vont donc dépendre de l'occupation relative de la sous-couche. Un des moyens de trouver l'ensemble des termes pour une configuration, est d'écrire l'ensemble des micro-états.
- Ensuite, pour connaître les énergies relatives des termes, on applique les règles de Hund, à savoir :
 - Le terme fondamental correspond à la multiplicité de spin maximale ($2S+1$).
 - A multiplicité de spin identique, le terme fondamental correspond à la multiplicité orbitale la plus grande ($2L+1$) (volume des régions plus étendu).

A) Recherche du terme fondamental

Exemple n°1 : P²

1 0 -1 ← Valeurs de m_l

Terme ¹D

▲▼		
▲	▲	

$M_L = 2, M_S = 0$

Terme ³P (fond.)

$M_L = 1, M_S = 1$

Exemple n°2 : P⁵

1 0 -1 ← Valeurs de m_l

Terme ²P (fond.)

▲▼	▲▼	▲
----	----	---

$M_L = 1, M_S = 1/2$

Exemple n°3 : d³

2 1 0 -1 -2 ← Valeurs de m_l

Terme ²H

▲▼	▲			
▲	▲	▲		

$M_L = 5, M_S = 1/2$

Terme ⁴F (fond.)

$M_L = 3, M_S = 3/2$

Tableau des termes fondamentaux pour les orbitales p et d

Config.	$P^1,$ p^5	$P^2,$ p^4	P^3	p^6	$D^1,$ d^9	$d^2,$ d^8	$d^3,$ d^7	$d^4,$ d^6	d^5	d^{10}
Terme fondament.	2P	3P	4S	1S	2D	3F	4F	5D	6S	1S

B) Recherche des termes existés

NB : On a vu que les multiplicités de spin et orbitaire intervenaient dans l'existence des termes. Le terme fondamental compris, il existe $(2S+1)(2L+1)$ états possibles pour une configuration donnée. On dit que le terme est $(2S+1)(2L+1)$ dégénéré. Pour P^2 , il doit exister 15 états possibles. Vérifions-le !

i) Par l'écriture des micros-états

Ecrivons les micros-états pour une configuration $2p^2$

(m_{l1}, m_{l2}) + pour $s=1/2$, - pour $s=-1/2$

* M_S est compris entre 1 et -1

* M_L est compris entre 2 et -2

M_S	1	0	-1
M_L			
2	$(1^+, 1^+)$	$(1^+, 1^-)$	$(1^-, 1^-)$
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(0^+, 0^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(0^+, 0^-)$ $(1^+, 1^-)$ $(1^-, 1^+)$	$(0^-, 0^-)$ $(1^-, -1^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$
-2	$(-1^+, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$	$(-1^-, -1^-)$

3P

1D

1S

ii) Par l'écriture de toutes les combinaisons possibles des électrons dans les cases quantiques (ex : p^2 et d^2)

Vérifier que dans ce cas on a bien 15 configurations possibles :

Elles correspondent aux termes 3P , 1D et 1S

ψ	m_l			M_L ($\sum m_l$)	M_S ($\sum m_s$)
	1	0	-1		
1				2	0
2				1	1
3				1	0
4				1	0
5				1	-1
6				0	1
7				0	-1
8				0	0
9				0	0
10				0	0
11				-1	1
12				-1	0
13				-1	0
14				-1	-1
15				-2	0

pour d^2 , 45 combinaisons possibles :

$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

ψ	m_l				M_L (Σm_l)	M_S (Σm_s)
	2	1	0	-1 -2		
1	X				4	0
2	X	X			3	1
3	X	X	X		3	0
4	X	X	X	X	3	0
5	X	X	X	X	3	-1
6	X	X	X		2	1
7	X	X	X		2	0
8	X	X	X		2	0
9	X	X	X		2	0
10	X	X	X		2	-1
11	X	X	X	X	1	1
12	X	X	X	X	1	1
13	X	X	X	X	1	0
14	X	X	X	X	1	0
15	X	X	X	X	1	0
16	X	X	X	X	1	0
17	X	X	X	X	1	-1
18	X	X	X	X	1	-1
19	X	X	X	X	0	1
20	X	X	X	X	0	1
21	X	X	X	X	0	0
22	X	X	X	X	0	0

ψ	m_l				M_L (Σm_l)	M_S (Σm_s)
	2	1	0	-1 -2		
23		X	X	X	0	0
24		X	X	X	0	0
25		X	X	X	0	0
26		X	X	X	0	-1
27		X	X	X	0	-1
28		X	X	X	-1	1
29		X	X	X	-1	1
30		X	X	X	-1	0
31		X	X	X	-1	0
32		X	X	X	-1	0
33		X	X	X	-1	0
34		X	X	X	-1	-1
35		X	X	X	-1	-1
36		X	X	X	-2	1
37		X	X	X	-2	0
38		X	X	X	-2	0
39		X	X	X	-2	0
40		X	X	X	-2	-1
41		X	X	X	-3	1
42		X	X	X	-3	0
43		X	X	X	-3	0
44		X	X	X	-3	-1
45		X	X	X	-4	0

Electrons équivalents

s^2, p^6 et d^{10}	1S
p et p^5	2P
p^2 et p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d et d^9	2D
d^2 et d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3 et d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
d^4 et d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$

Electrons non équivalents

$s s$	$^1S, ^3S$
$s p$	$^1P, ^3P$
$s d$	$^1D, ^3D$
$p p$	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
$p d$	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
$d d$	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
$s s s$	$^4S, ^2S, ^2S$
$s s p$	$^4P, ^2P, ^2P$
$s p p$	$^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$
$s p d$	$^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$

5) Le couplage spin-orbite

Le couplage $L + S$ intervient comme une perturbation supplémentaire qui lève la dégénérescence des termes pour obtenir des **niveaux** spectroscopiques.

L et S se couplent pour donner J , vecteur angulaire total, et J peut prendre les valeurs entre $L+S$ et $L-S$ pour former le **multiplet** J .

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

- Si L est supérieur à S , le nombre de valeurs de J est $(2S+1)$
- Si L est inférieur à S , ce nombre est $(2L+1)$.

Les niveaux spectroscopiques s'écrivent de la manière suivante :

$$2S+1 L_J$$

L'état fondamental est déterminé en fonction de :

1) Multiplicité de spin maximum

2) Multiplicité orbitale maximum

Enfin (3), pour une valeur de L et S donnée, l'état fondamental est fonction du nombre d'électrons de la sous-couche :

- Si $\text{nbr } e^- < \text{nbr d'orbitales}$ alors le niveau fondamental est donné par $J = |L - S|$; p^1 et p^2 , d^1 à d^4 , f^1 à f^6

- Si $\text{nbr } e^- > \text{nbr d'orbitales}$ alors le niveau fondamental est donné par $J = L + S$; p^4 et p^5 , d^6 à d^9 , f^8 à f^{13}

- Si $\text{nbr } e^- = \text{nbr d'orbitales}$ alors $J = S$ car $L = 0$; p^3 , d^5 , f^7

Exemple :

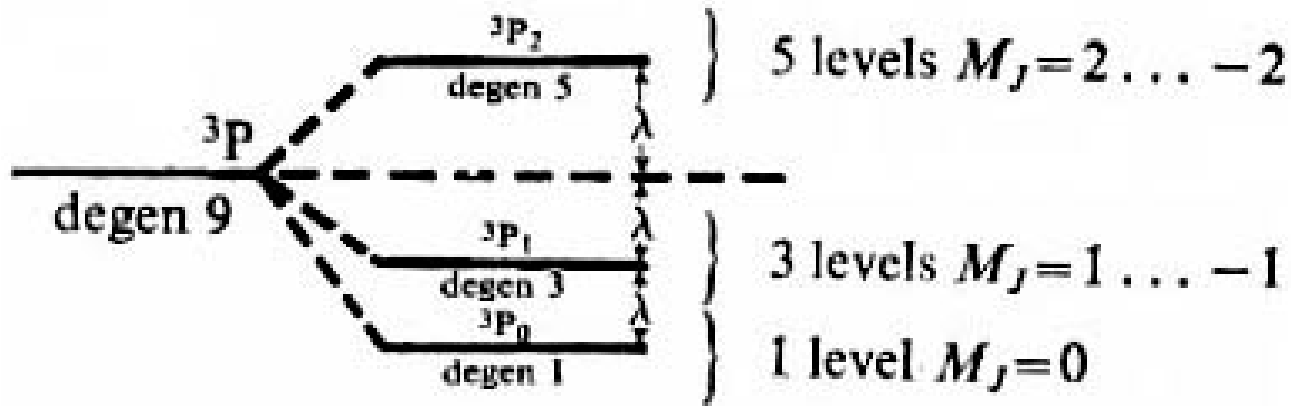
Pour la configuration p^2 , le principe (1) induit que le terme le plus stable est 3P (puis 1D et 1S).

3P correspond à $L = 1$, $S = 1$. Comme il y a moins d'électrons que d'orbitales, le niveau fondamental correspond à $J = L - S = 0$ dans ce cas. Les autres niveaux sont : $J = 1$ et $J = 2$

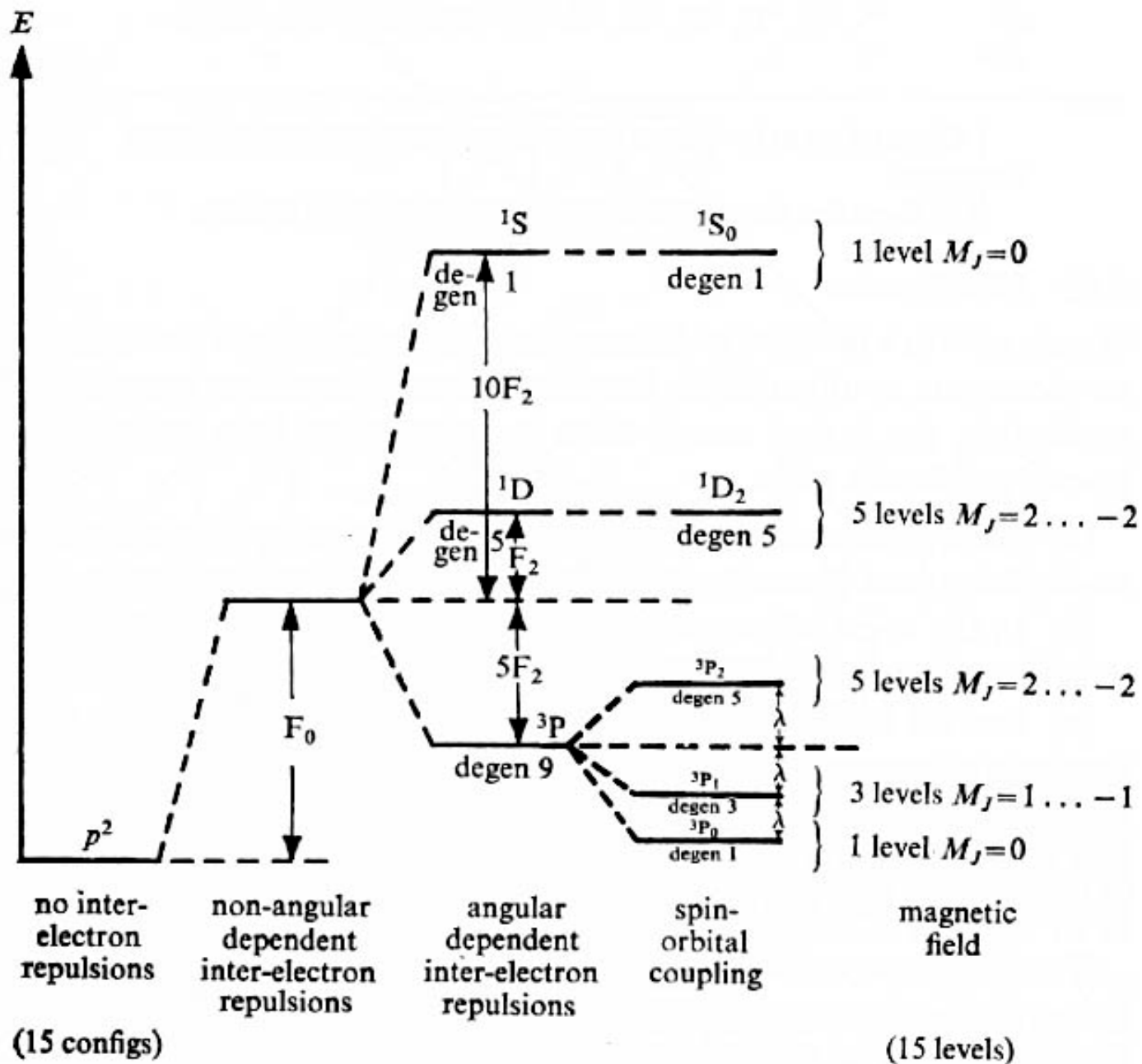
Les règles énoncées ci-dessus ne peuvent prévoir l'ordre des niveaux des termes excités (1D et $^1S \rightarrow ^1D_2$ et 1S_0).

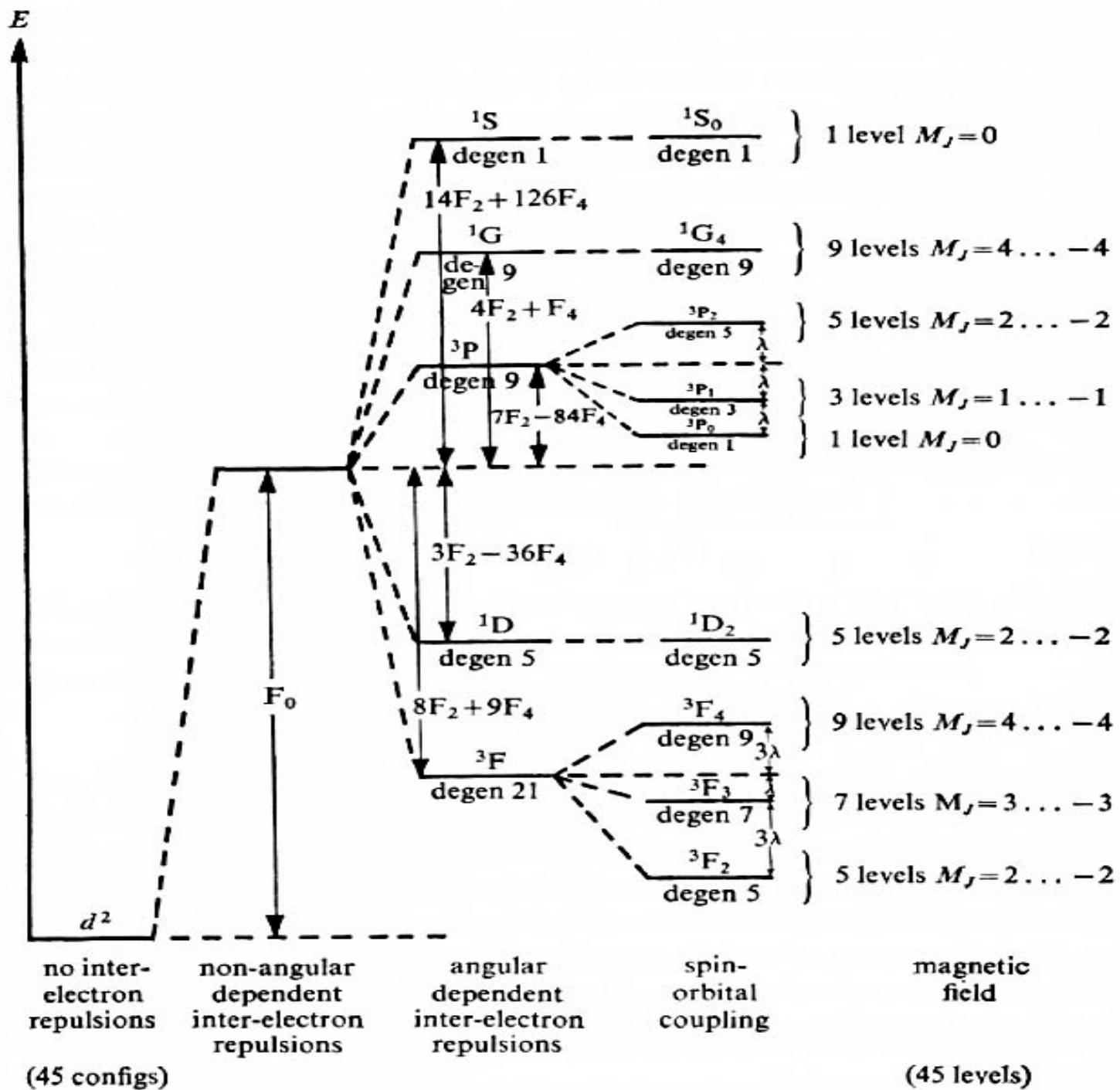
Enfin, un niveau est dégénéré $2J+1$ fois ($2J+1$ valeurs de M_J de $-J$ à $+J$)

☛ Vérifions que la somme des dégénérescences des niveaux est égale à la dégénérescence totale du terme $(2L+1)(2S+1)$.



➡ La somme des dégénérescences de tous les niveaux issus de la configuration p^2 est égale aux nombres de micros-états possibles.





6) Energie des termes

Lorsque les interactions entre deux ou plusieurs électrons sont considérées théoriquement, il est possible d'écrire l'énergie de chaque terme. Les paramètres énergétiques utilisés sont décrits comme suit :

- F_0 correspond à la partie sphérique de la répulsion électronique.
- Le paramètre F_2 est introduit pour rendre compte de la partie angulaire de la répulsion inter-électronique dans le cas des configurations p^n .
- Le paramètre F_4 est introduit pour rendre compte de la partie angulaire de la répulsion inter-électronique dans le cas des configurations d^n .
- Etc..

Ainsi, chaque terme a comme énergie une combinaison linéaire de ces paramètres F_0, F_2, F_4 .

Configuration	Term	Energy
d^2, d^8	1S	$F_0 + 14F_2 + 126F_4$
	1G	$F_0 + 4F_2 + F_4$
	1D	$F_0 - 3F_2 + 36F_4$
	3P	$F_0 + 7F_2 - 84F_4$
	3F	$F_0 - 8F_2 - 9F_4$

➡ Certains auteurs ont recommandé d'utiliser des paramètres alternatifs connus sous le nom de paramètres B et C de Racah. Ces paramètres sont reliés à F_2 et F_4 selon :

$$\left. \begin{aligned} B &= F_2 - 5F_4 \\ C &= 35F_4 \end{aligned} \right\}$$

➡ Ces paramètres permettent une simplification de l'expression des énergies entre le terme fondamental et les termes excités, en particulier ceux de même multiplicité qui s'exprime seulement en fonction de B.

Configuration	Term interval	Energy gap	
		<i>F</i> parameters	<i>B</i> and <i>C</i> parameters
d^2, d^8	$^1S-^3F$	$22F_2 + 135F_4$	$22B + 7C$
	$^1G-^3F$	$12F_2 + 10F_4$	$12B + 2C$
	$^3P-^3F$	$15F_2 - 75F_4$	$15B$
	$^1D-^3F$	$5F_2 + 45F_4$	$5B + 2C$
	$^1S-^1D$	$17F_2 + 90F_4$	$17B + 5C$
	$^3P-^1D$	$10F_2 - 120F_4$	$10B - 2C$

➡ Les valeurs des paramètres B et C de Racah sont obtenus par des techniques spectroscopiques en phase gazeuse.

Racah inter-electron repulsion parameters B and C , and one-electron spin-orbital coupling parameter ζ for di- and trivalent ions of some $3d$ -metals

Metal	M^{2+}			M^{3+}		
	B	C	ζ	B	C	ζ
	(cm^{-1})					
Ti	695	2910	121	—	—	154
V	755	3257	167	862	3815	209
Cr	810	3565	230	918	4133	273
Mn	860	3850	347	965	4450	352
Fe	917	4040	410	1015	4800	460
Co	971	4497	533	1065	5120	580
Ni	1030	4850	649	1115	5450	705

7) Différence d'énergie entre les niveaux issus du couplage LS

➡ Cette énergie dépend de l'intensité du couplage LS et est donnée en fonction de la constante de couplage spin-orbite λ .

λ est positif si le nombre d'électrons de la sous-couche est inférieure au nombre d'orbitales et *vis versa*. Si le nombre d'électrons est égal au nombre d'orbitales, $L = 0$, $J = S$, il n'y a pas d'éclatement..

➡ On peut montrer que :

$$E_{J_{\max}} = LS\lambda$$

Ce produit est indépendant de J .

La différence d'énergie entre les niveaux J_i et J_i-1 vaut :

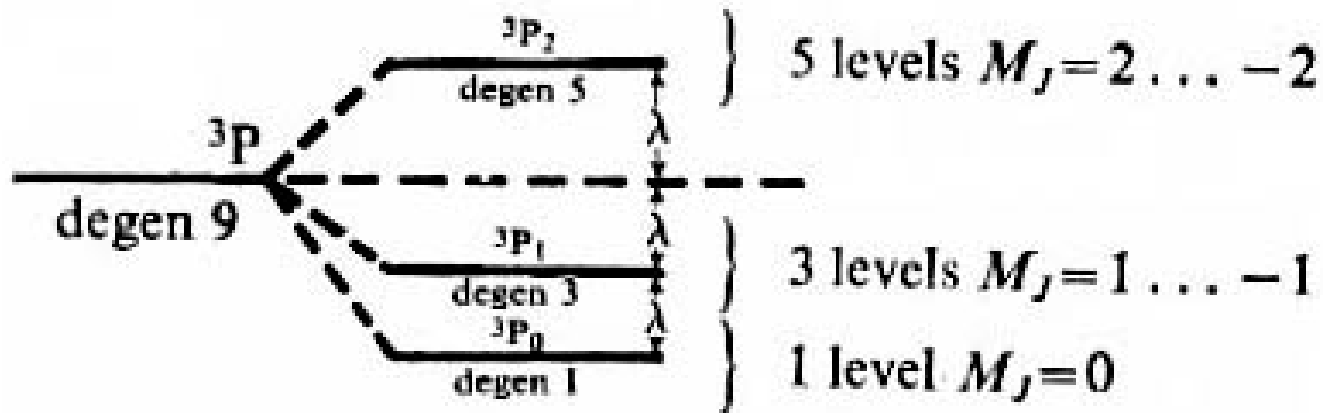
$$\Delta E = J_i\lambda$$

Comme l'énergie du niveau J_{\max} est indépendante de J , on comprend que le couplage LS ne fait que perturber l'énergie du terme sans la modifier fondamentalement. Ainsi, la somme des énergies des différents niveaux est égale à l'énergie du terme dont ces niveaux sont issus. C'est la règle dite du barycentre.

Cas $\lambda > 0$	Cas $\lambda < 0$
$\sum_{J= L-S }^{J=L+S} (2J+1)E_J = 0$	$\sum_{J=L+S}^{J= L-S } (2J+1)E_J = 0$

Exemple de calcul pour la configuration p^2 (3P)

$L = 1$, $S = 1$ et l'on est dans le cas l positif. L'état fondamental est : $J = L - S$ c'est à dire 3P_0 (E_0).



L'énergie E_2 du niveaux max vaut :

$$LS\lambda = \lambda$$

$$E_1 - E_0 = \lambda \quad \text{et} \quad E_2 - E_1 = 2\lambda$$

On en déduit que $E_1 = -\lambda$ et $E_0 = -2\lambda$

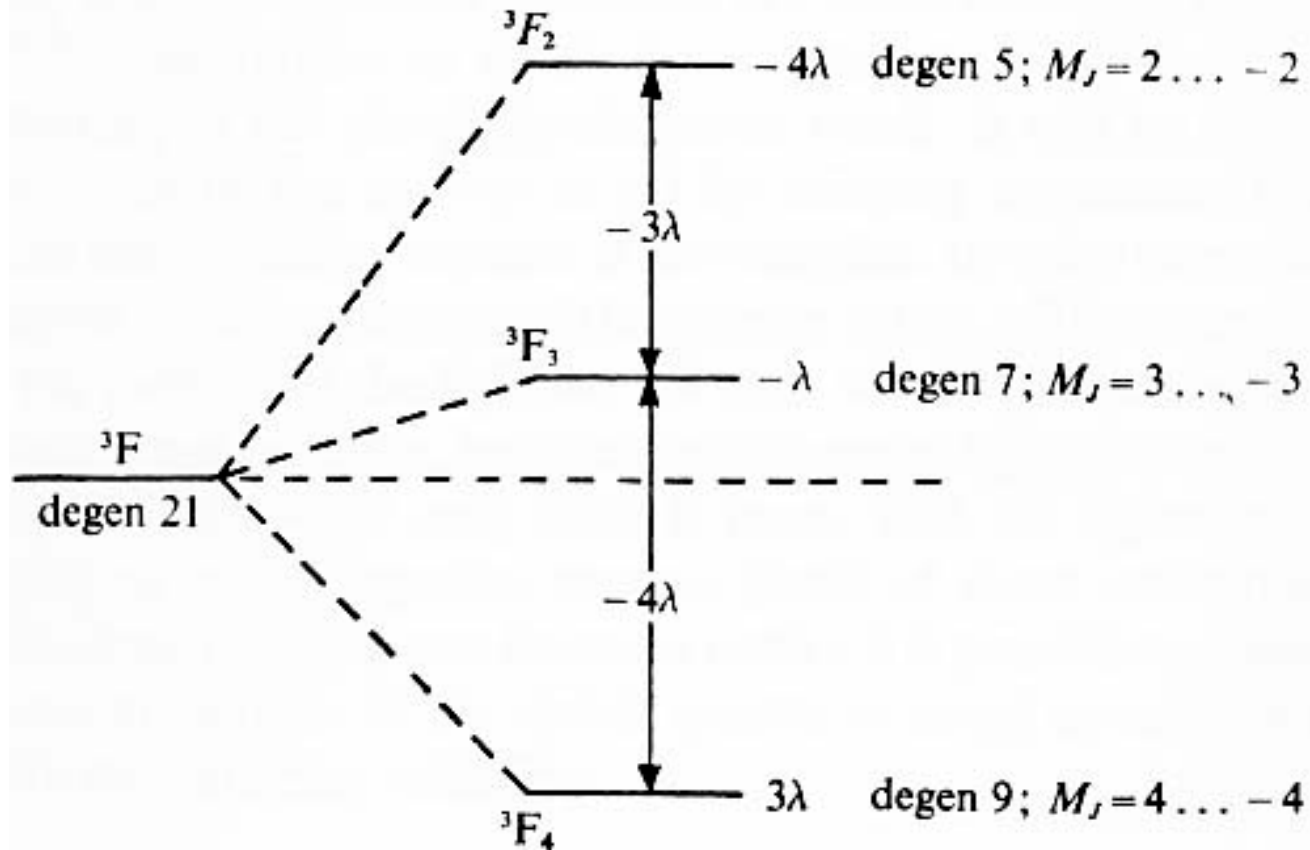
On vérifie enfin la règle du barycentre de la façon suivante :

$$E_0(2J+1) + E_1(2J+1) + E_2(2J+1) = 0 \quad ?$$

$$\Leftrightarrow E_0 + 3E_1 + 5E_2$$

$$\Leftrightarrow -2\lambda + 3(-\lambda) + 5\lambda = 0 \quad (\text{cqfd})$$

➡ Refaire les calculs dans le cas de l'ion Ni^{2+}



Ordre de grandeur des constantes de couplage LS :

Pour la 1^{er} série de transition : ± 50 à 150 cm^{-1}

Pour la 2^{ème} série de transition : ± 200 à 500 cm^{-1}

Pour la 3^{ème} série de transition : ± 600 à 2000 cm^{-1}