

Contenu de la matière :

Chapitre I : La Spectroscopie atomique

- Spectre de l'atome d'hydrogène (série de Balmer)
- Termes Spectroscopiques
- La Spectroscopie d'absorption atomique
- La Spectroscopie d'émission atomique
- Effet Laser

Chapitre 2 : Spectroscopie Nucléaire

- Résonance magnétique nucléaire
- Etudes de la structure physique par la résonance magnétique

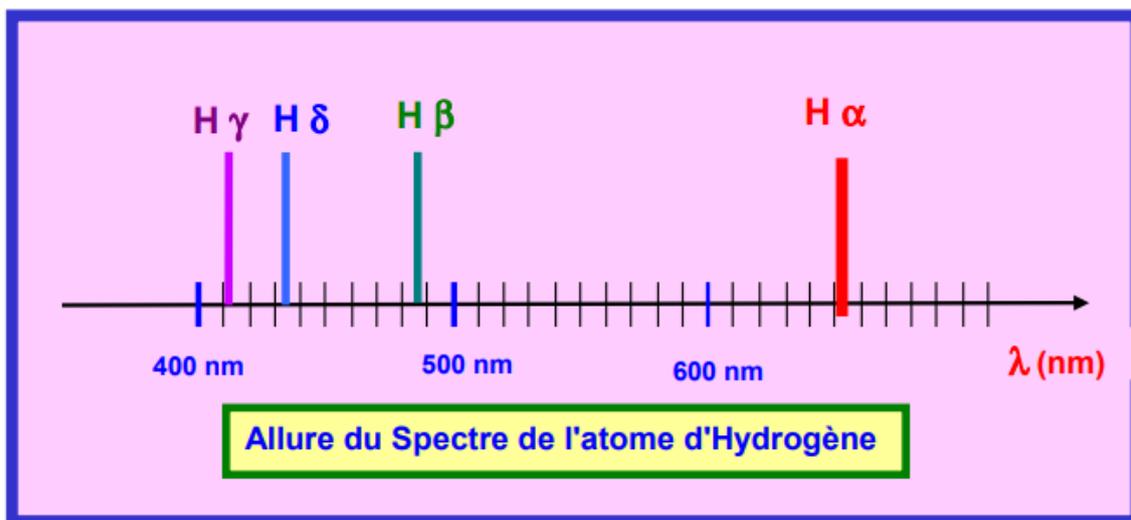
Chapitre 3 : Spectroscopie Moléculaire

- Spectroscopie électrique de molécules
- Spectroscopie de vibration
- Spectroscopie de rotation

Chapitre I : La Spectroscopie atomique

Spectre de l'atome d'hydrogène (série de Balmer)

En physique atomique, la **série de Balmer** est la série de raies spectrales de l'atome d'hydrogène correspondant à une transition électronique d'un état quantique de nombre principal $n > 2$ vers l'état de niveau 2.



En 1859, Julius Plücker identifia les raies $H\alpha$ et $H\beta$ d'émission de l'Hydrogène aux raies C et F de Fraunhofer dans la lumière solaire. En 1862, Ångström découvrit que les raies f et h de Fraunhofer dans le spectre solaire correspondaient aux raies $H\gamma$ et $H\delta$ de l'hydrogène^{1,2}. Il en déduisit que l'Hydrogène est présent dans l'atmosphère solaire, ainsi que d'autres éléments

Longueurs d'onde des raies de l'Hydrogène déterminées par Ångström

Raies de Fraunhofer	Raies de l'Hydrogène	Longueurs d'onde Å	Couleur
C	H_α	6562,10	rouge
F	H_β	4860,74	bleu
f	H_γ	4340,10	bleu
h	H_δ	4101,20	violet

On constata que les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques et qu'on pouvait les calculer par une formule empirique relativement simple :

Formule empirique de Balmer-Rydberg

$$\text{Balmer : } \lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

où n est un entier égal à 3, 4, 5 ou 6, et B une constante. où σ est le nombre d'onde et R_H la constante de Rydberg associée à l'hydrogène

$$R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Cette formule empirique fut ensuite généralisée en

$$\sigma = 1 / \lambda = R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

ou n et p sont des entiers non nuls et $n < p$

Une première interprétation : L'énergie de l'électron de l'atome d'Hydrogène est quantifiée : Elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. Il existe ainsi des niveaux discrets d'énergie que l'électron peut occuper (un peu comme les barreaux d'une échelle).

L'énergie d'un niveau est donnée par une formule très simple :

$$E_n = - E_0 / n^2$$

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités.

En "temps normal" l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut "sauter" sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie.

L'électron va ensuite chercher à regagner le niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une plus grande stabilité du système. Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre est appelé une transition électronique.

Pour revenir sur cet état de base il doit restituer de l'énergie. Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse. L'énergie du photon émis est donnée par la relation de

Planck : $E = h \nu$.

L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron

$$|\Delta E_{n,p}| = |E_n - E_p| = h \nu .$$

$$\Delta E_{n,p} = (-E_0/n^2) - (-E_0/p^2) = E_0 \{1/p^2 - 1/n^2\} = h \nu = h C / \lambda$$

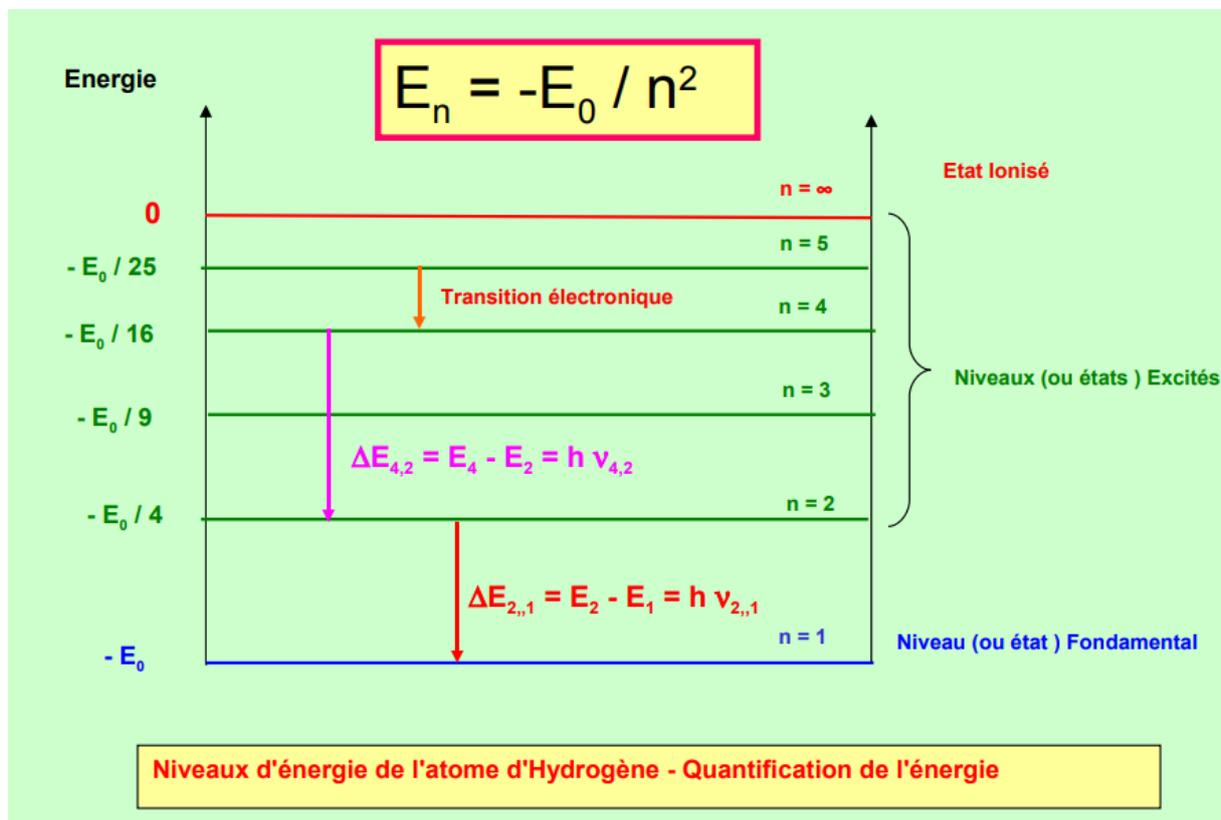
$$1 / \lambda = E_0 / hC \{1/p^2 - 1/n^2\} = R_H \{1/p^2 - 1/n^2\} \text{ avec } n > p$$

$$\text{Soit } R_H = E_0 / h C \Leftrightarrow E_0 = h C R_H$$

E_0 est l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de n . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de

l'atome d'hydrogène, c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est $E_0 = 13,6 \text{ eV}$.

Par convention l'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ($n = \infty$) les énergies de chaque niveau sont alors négatives

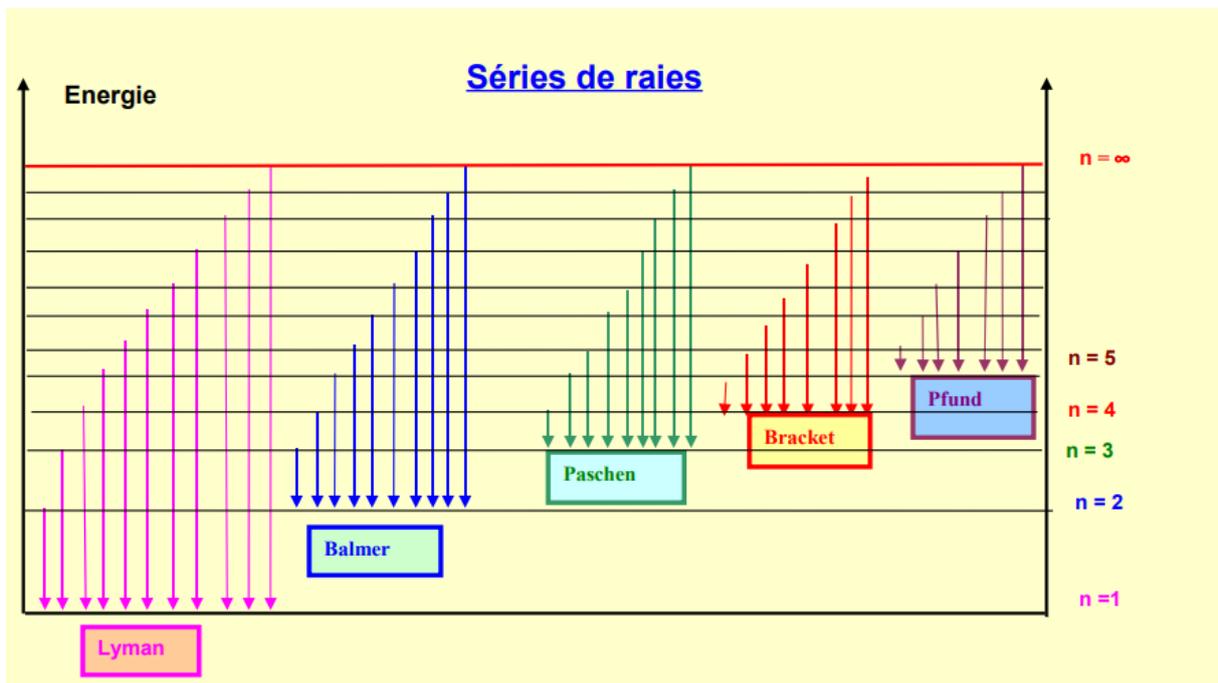


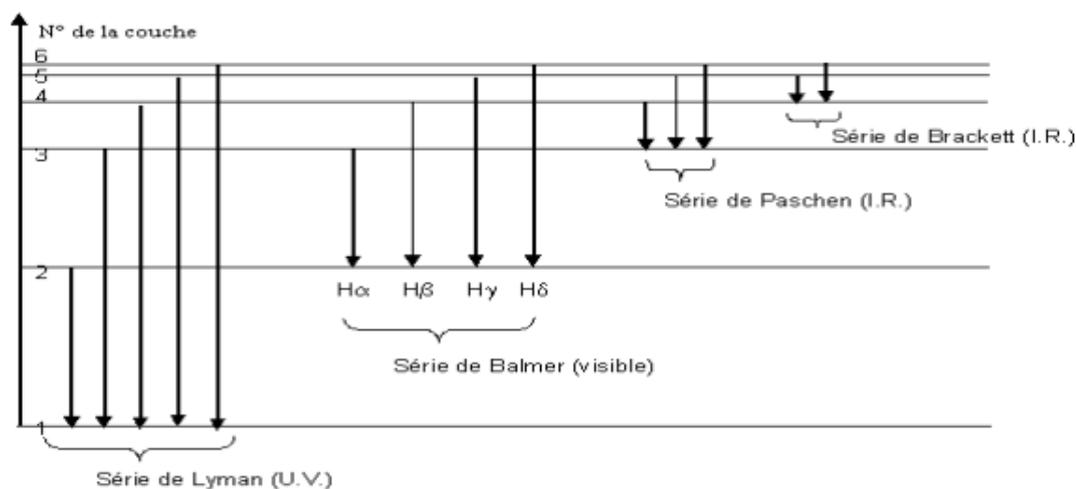
Notion de séries de raies :

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné n . Chaque série à reçue le nom de son découvreur :

n	1	2	3	4	5
Série	Lyman	Balmer	Paschen	Bracket	Pfund
Domaine Spectral	U.V	Visible	I.R	I.R	I.R

Rappelons que le domaine du visible se situe approximativement entre 400 et 800 nm de longueur d'onde.





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

L'état quantique des électrons des atomes est entièrement défini par quatre nombres quantiques généralement notés n , ℓ , m_ℓ et m_s , mais chaque système quantique est décrit par un ensemble de nombres quantiques qui lui est propre, de sorte qu'on ne peut dresser de liste exhaustive des nombres quantiques.

Nom	Symbole	Analogie classique	Intervalle de valeurs
Nombre quantique principal	n	Niveau d'énergie de l'électron dans l'atome	1, 2, 3, 4, etc.
Nombre quantique azimutal	ℓ	Moment angulaire orbital de l'électron	0, 1, 2, ... $n - 1$
Nombre quantique magnétique	m_ℓ	Projection du moment angulaire orbital sur un axe	$-\ell, \dots, 0, \dots, \ell$
Nombre quantique magnétique de spin	m_s	Projection du moment angulaire intrinsèque (spin) de l'électron	$-1/2$ ou $+1/2$

Le **nombre quantique azimutal**, noté ℓ , indique la **sous-couche électronique** et correspond au **moment angulaire** orbital de l'électron à travers la relation :

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

Le **nombre quantique magnétique**, noté m_ℓ , identifie l'**orbitale atomique** et correspond à la **projection** du **moment angulaire** orbital sur un axe donné :

$$L_z = m_\ell \hbar.$$

Les valeurs de m_ℓ sont **entières** et comprises entre $-\ell$ et $+\ell$ ⁴. Ainsi les sous-couches s, identifiées par $\ell = 0$, n'ont qu'une seule orbitale, tandis que sous-couches p, identifiées par $\ell = 1$, comptent trois orbitales (pour $m_\ell = -1, 0$ et 1), les sous-couches d, identifiées par $\ell = 2$, en comptent cinq (pour $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ et 2), etc.