

Le **nombre quantique magnétique de spin**, noté m_s , identifie l'électron dans son orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire intrinsèque de l'électron sur un axe donné :

$$S_z = m_s \hbar.$$

Ses valeurs sont comprises entre $-s$ et $+s$ avec un pas entier, où s est le spin de la particule ; s vaut $1/2$ dans le cas de l'électron, dont il est une propriété intrinsèque, de sorte que $m_s = \pm 1/2$

COUPLAGE SPIN-ORBITE

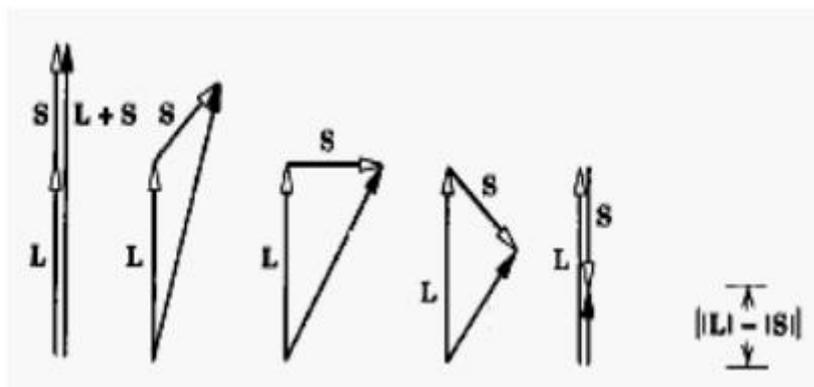
Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à \vec{L} . Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} associé au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible) : couplage spin-orbite. Pour tenir compte du couplage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

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 $1/2$.

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 :

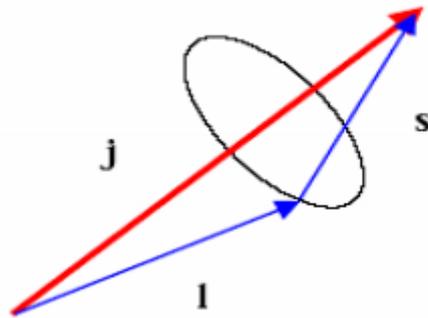
$$\mathbf{J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|}$$



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 :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

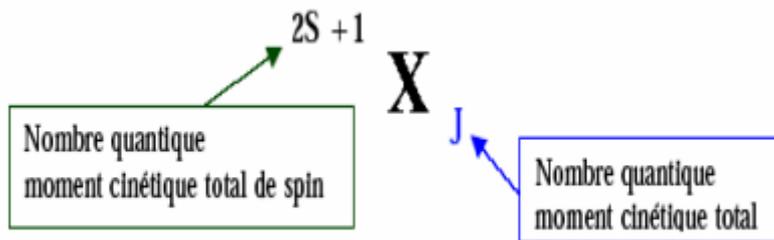


TERMES SPECTRAUX

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	...

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 :

Introduction à la physique moléculaire

Molécules diatomiques

• Les **molécules diatomiques** : sont des molécules constituées uniquement de deux atomes, de même ou de différents éléments chimiques

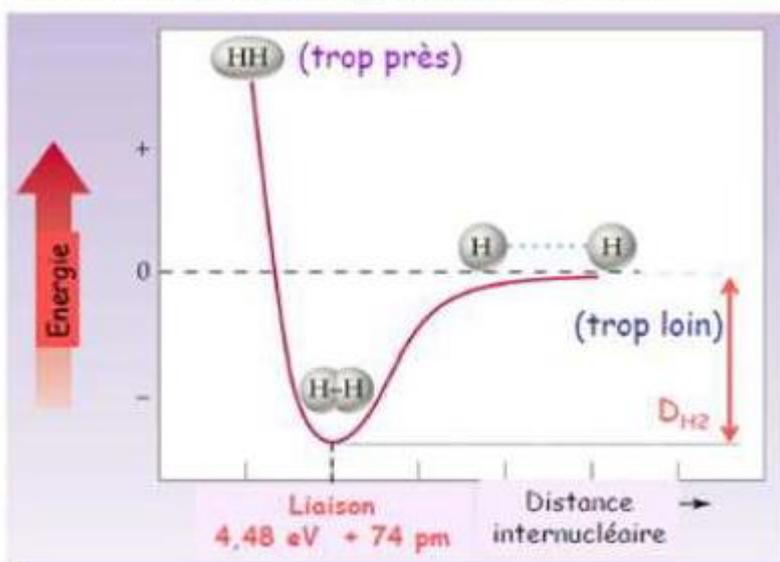
• **Orbitale moléculaire** :

Les atomes forment des molécules afin d'abaisser leur énergie. La liaison se stabilise autour d'un puits de potentiel qui donne la distance interatomique idéale

- si les atomes sont trop près, ils se rentrent dedans
- si les atomes sont trop séparés, la liaison est inexistante (c'est le niveau 0 d'énergie, correspondant à la somme des énergies des 2 atomes)

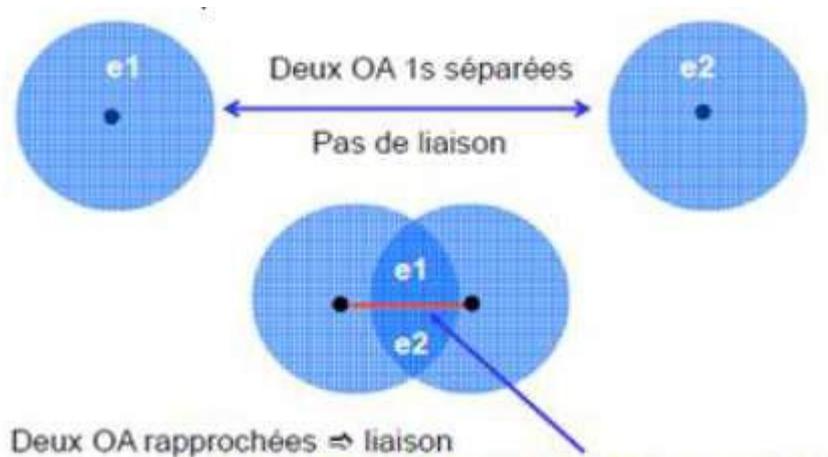
Exemple: dihydrogène

Molécule diatomique : H_2 plus stable que 2 H



Orbitales liantes, anti-liantes:

chacun des atomes de H possède une orbitale atomique (OA) Lorsqu'elles sont trop éloignées, il n'y a pas de liaison. Lorsqu'elles sont rapprochées, elles se recouvrent pour former une zone de densité électronique renforcée.



La résultante de la combinaison de 2 orbitales atomiques sera 2 orbitales moléculaires (OM):

$$\Psi_{\pm} = \Psi(e1) \pm \Psi(e2)$$

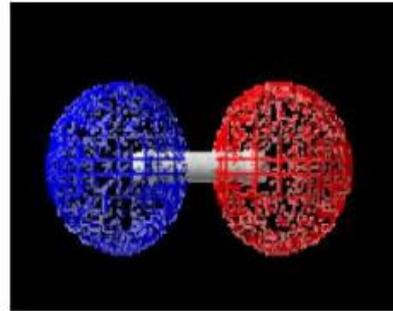
où $\Psi(e1)$ et $\Psi(e2)$ fonctions d'ondes associées aux atomes e1, e2

- 1) Deux ondes de même signe : **liante**
- 2) Deux ondes de signes opposés : **anti-liante**

Orbitale moléculaire liante



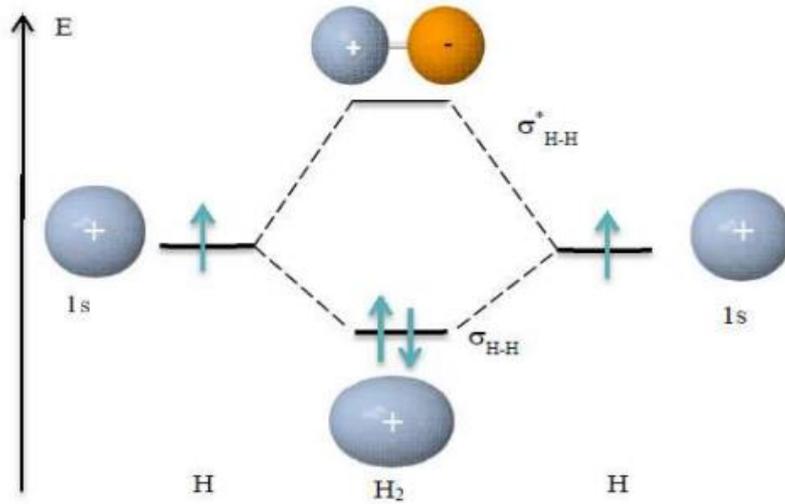
Orbitale moléculaire anti-liante



• Orbitales moléculaires σ , π

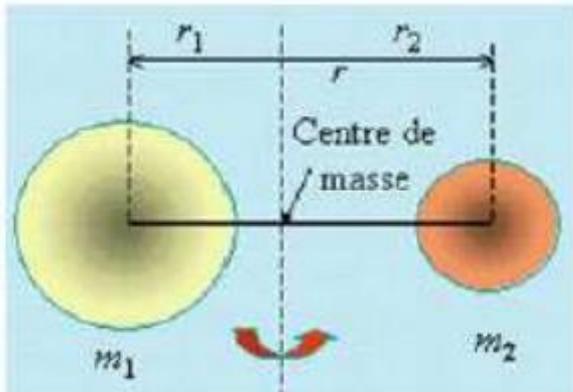
- Une liaison σ résulte de la combinaison de deux orbitales atomiques s
- Une liaison π résulte de la combinaison d'orbitales atomiques p

Exemple



• La rotation de la molécule diatomique

En mécanique classique une molécule diatomique peut être considérée comme un rotateur rigide formé de deux particules M_1 et M_2 de masses respectives m_1 et m_2 . L'énergie cinétique de rotation correspondant à ces deux atomes est



L'énergie cinétique de rotation correspondant à ces deux atomes est