

## Chapitre 2

# Physique des atomes et des molécules: ordres de grandeur

### 2.1 Structure électronique

#### 2.1.1 Taille des atomes

De manière quantitative, la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène nous donne un maximum de probabilité de présence pour l'état fondamental à la distance radiale  $r = a_0$ :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2} \quad (2.1)$$

où  $m^*$  est la masse réduite de l'électron et  $e$  sa charge, ce qui donne:

$$a_0 = 0,53 \text{ Angström.}$$

On retiendra que tous les atomes ont en gros le même ordre de grandeur de taille, car lorsque le numéro atomique  $Z$  augmente le nombre d'électrons augmente mais le nuage électronique se comprime, la taille des orbitales ayant un rayon qui diminue comme  $1/Z$  (cf le chapitre sur l'atome d'hydrogène).

L'ordre de grandeur du rayon de l'atome d'hydrogène,  $a$ , peut être obtenu en considérant le principe d'incertitude  $\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar$ : en admettant que  $a \sim \Delta x$  on tire  $a \sim \hbar/\Delta p$ ; en admettant de même que  $\Delta p \sim \sqrt{2mE}$ , où  $E$ , énergie cinétique moyenne est en module de l'ordre de grandeur du module de l'énergie potentielle coulombienne moyenne:

$$E \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

on en déduit:

$$a \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2m \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}}}$$

## Hydrogen atom (Balmer series) (Ångström, 1862 ->):



FIG. 2.1 – Spectre d'émission dans le visible de la série de Balmer

d'où:

$$a \sim \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{2me^2}$$

ce qui redonne la valeur de  $a_0$  à un facteur 2 près.

### 2.1.2 Niveaux d'énergie électroniques

Pour l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie sont donnés par la formule:

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad (2.2)$$

où  $E_I = 13,6$  eV.

L'expression littérale est

$$E_I = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (2.3)$$

Les énergies des transitions radiatives entre ces niveaux valent alors:

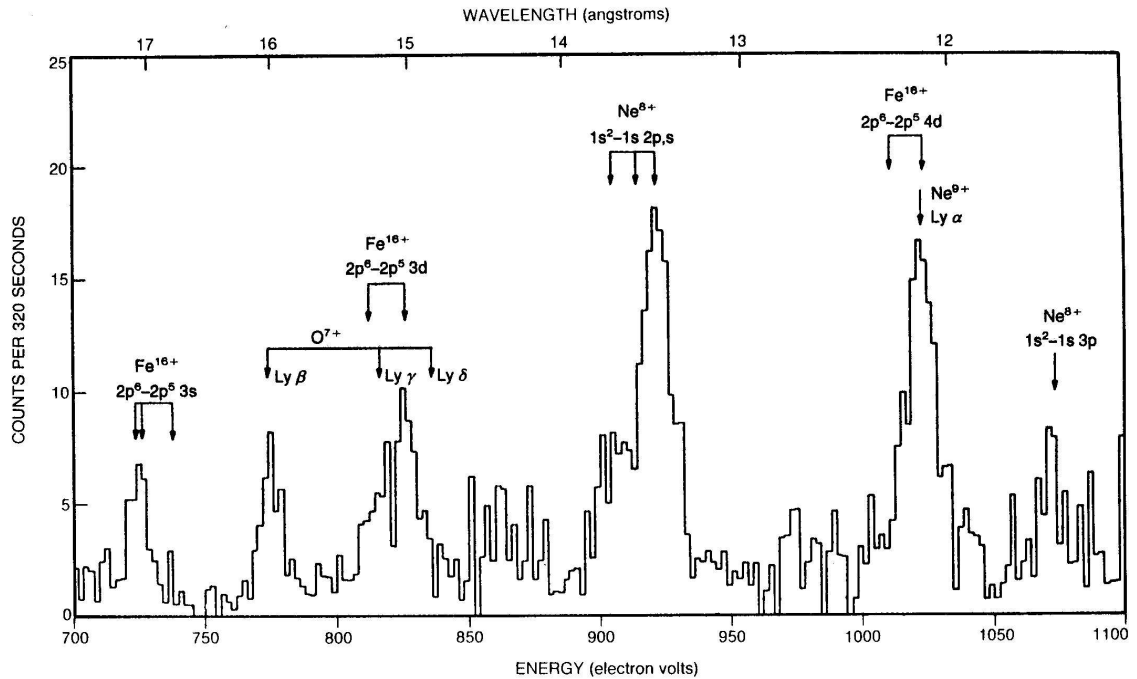
$$E_n - E_{n'} \sim \text{quelques eV.}$$

C'est également l'ordre de grandeur des énergies des liaisons chimiques (le "Volt" lui-même peut d'ailleurs être relié à l'énergie d'un processus (électro)chimique élémentaire).

Ces énergies peuvent être reliées aux caractéristiques des photons associés via la relation  $E = h\nu$ : Un photon d'énergie  $E = 1\text{eV}$  a  $\nu = 2,4 \cdot 10^{14}$  Hz et  $\lambda = 1,24\mu\text{m}$ . Ainsi les transitions entre niveaux électroniques couvrent typiquement la gamme  $\lambda \sim 0,1$  à  $1\mu\text{m}$  allant de l'UV au proche infrarouge. Voir en particulier (Fig.2.1 et TP) le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène dans la gamme du visible ("série de Balmer").

Cependant pour des ions hydrogénoïdes de charge  $+Ze$ , on a des niveaux d'énergie:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{eV} \times Z^2 \quad (2.4)$$



Soft x-ray spectrum of the supernova remnant Puppis A, showing emission lines of hydrogen-like neon and oxygen, in which all electrons but one have been removed, and helium-like neon, in which all but two have been removed. Lines from iron with six electrons removed are also present. The lines carry information on pressure and temperature and on the abundances of elements in the gas. (From P. F. Winkler, C. R. Canizares, G. W. Clark, T. H. Markert, K. Kalaba, H. W. Schopper, *Astrophys. J. Lett.* **246**, L27, 1981.)

FIG. 2.2 – Spectre d'émission de la nova "puppisA" dans la gamme des rayons X mous

Les énergies de transitions atteignent alors le domaine des rayons X:  $h\nu = 10 \text{ keV}$  correspondant à  $\lambda = 0,124 \text{ nm}$  (1,24 Angström) est ainsi obtenu pour des transitions impliquant des  $Z \sim 30$ . Des ions très chargés de ce genre se rencontrent en astrophysique dans les atmosphères stellaires très chaudes (cf Fig.2.2) ou sur terre dans les "plasmas" obtenus dans les gaz contenant des électrons très énergétiques (cf réacteurs pour la fusion thermonucléaire contrôlée). De telles transitions peuvent se produire plus simplement entre niveaux impliquant des "trous" en couches internes (cf le chapitre sur les atomes à plusieurs électrons), obtenus par exemple dans les tubes à rayons X en bombardant des matériaux par des électrons accélérés sous une tension de plusieurs kV.



FIG. 2.3 – *Modèle de molécule diatomique: "vibrateur"*

## 2.2 Vibration et rotation des molécules

### 2.2.1 Vibration et liaison chimique

On peut considérer une molécule comme un assemblage d'atomes liés par des forces interatomiques dépendant des positions relatives des noyaux des différents atomes. Dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique, (cf Fig.2.3) on se représente la molécule comme deux boules liées par un ressort, dont la force de rappel est caractérisée par une énergie potentielle  $V(r)$  fonction de la distance entre les centres des boules. Cette image sous entend que le cortège électronique qui entoure les noyaux suit instantanément (éventuellement en se déformant) le mouvement de noyaux. Il s'agit d'une excellente approximation ("approximation de Born-Oppenheimer") valable parce que les vitesses moyennes typiques de déplacement des noyaux sont très petites devant les vitesses moyennes typiques des électrons.

La force de rappel, qui caractérise la liaison chimique entre les atomes est essentiellement assurée par le cortège électronique, et dépend de l'état quantique de ce cortège.

#### Approximation harmonique

En première approximation, l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes s'écrit:

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.5)$$

où  $r_e$ , distance d'équilibre entre les atomes est de l'ordre de grandeur de la taille des atomes, typiquement  $r_e \sim 1-2$  Angström.

Ecartés de cette position d'équilibre les atomes effectuent des oscillations qui, dans le cadre de la mécanique quantique sont associés à une échelle de niveaux d'énergie équidistants:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_{vib} \quad (2.6)$$

où

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.7)$$

( $\mu = m_1.m_2/(m_1 + m_2)$  est la masse réduite de la paire d'atomes) s'identifie à la fréquence d'oscillation de la mécanique classique: on retrouve le principe de correspondance de Bohr, qui stipule qu'à la limite des grands nombres quantiques ( $v \rightarrow \infty$ ), l'écart entre niveaux d'énergie successifs est égal à la fréquence caractéristique d'évolution du système prédit par la mécanique classique fois  $h$ , constante de Planck.

Typiquement on a:

$$h\nu_{vib} \sim 0,1eV$$

correspondant à:

$$\nu_{vib} = 2,4.10^{13}Hz$$

pour laquelle la longueur d'onde des photons associés aux transitions entre niveaux adjacents vaut

$$\lambda_{vib} = 12\mu m$$

domaine de la gamme "infrarouge moyen".<sup>1</sup>

Bien entendu ces nombres dépendent de la masse des atomes impliqués et de la "constante de force"  $k$ . En particulier dans les molécules de plus de deux atomes existent des mouvements de plus basse fréquence correspondant à des oscillations de torsion ou de pliage pour lesquels les forces de rappel sont moins dures et où ce sont des groupements de plusieurs atomes qui se déplacent simultanément. Ces fréquences sont caractéristiques des molécules et de leur géométrie, d'où l'intérêt énorme de cette "spectroscopie infrarouge" pour l'analyse chimique et l'investigation de la matière (cf Fig.2.4).

### Potentiel réel, anharmonique

En réalité, l'expression précédente de  $V(r)$ , associée à une force de rappel proportionnelle à l'écart à la position d'équilibre n'est valable que pour de petites déformations:

-Si l'on écarte fortement les atomes l'un de l'autre, il y a "cassure" de la liaison, ce qui signifie que la force de rappel s'annule, donc que l'énergie potentielle d'interaction tend vers une constante.

-Si l'on rapproche les atomes, les nuages électroniques s'interpénètrent et la force de répulsion augmente énormément.

Ainsi la forme typique du potentiel d'interaction entre deux atomes à l'allure donnée par la Fig.2.5.

L'écart  $D_e$  entre la limite  $r \rightarrow \infty$  et le fond du puits de potentiel est l'énergie de dissociation de la liaison chimique. Typiquement on a:  $D_e \sim 5$  eV (gamme des énergies "électroniques")

Par rapport à un potentiel "harmonique", ce potentiel "anharmonique" se caractérise par le fait que:

---

1. Les transitions radiatives entre niveaux ( $\Delta v > 1$ ), lorsqu'elles existent, sont moins intenses. cf Hollas, chapitre 6

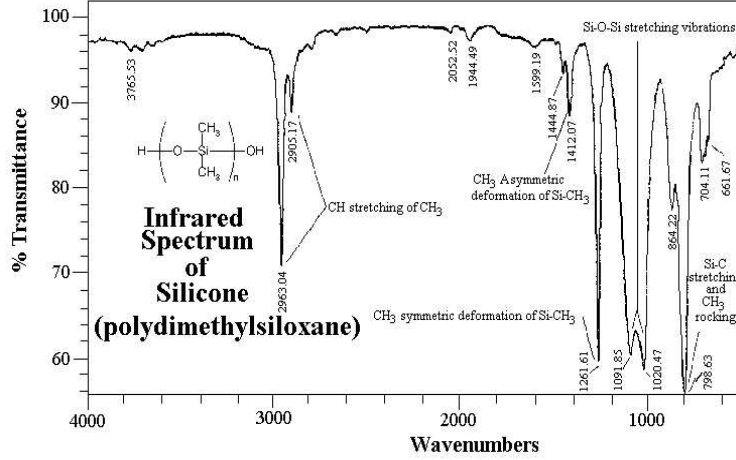


FIG. 2.4 – Spectre d'absorption infrarouge de la molécule de polydiméthylsiloxane, montrant les fréquences caractéristiques de vibration de différentes parties de la molécule

–les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants: l'écart entre niveaux successifs diminue avec l'énergie de vibration, de telle sorte que:

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})h\nu_{vib} - (v + \frac{1}{2})^2 h\nu_{vib}x_e + \dots \quad (2.8)$$

Cela traduit le fait que classiquement la période d'oscillation augmente lorsque l'énergie de vibration se rapproche de l'énergie de dissociation, la force de rappel diminuant fortement lorsque la molécule est très étirée.

–le nombre de niveaux de vibration est fini, typiquement de quelques dizaines.

Une représentation mathématique de  $V(r)$  qui rend bien compte de ces propriétés est le "potentiel de Morse":

$$V(r) = D_e[1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2 \quad (2.9)$$

Avec cette expression mathématique, l'équation de Schrödinger pour le mouvement de vibration des noyaux se résout analytiquement et donne lieu à une série de niveaux d'énergie dont l'expression est exactement:

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})h\nu_{vib} - (v + \frac{1}{2})^2 h\nu_{vib}x_e \quad (2.10)$$

où l'on peut relier les coefficients spectroscopiques à l'énergie de dissociation:

$$D_e = \frac{(h\nu_e)^2}{4h\nu_e x_e} \quad (2.11)$$

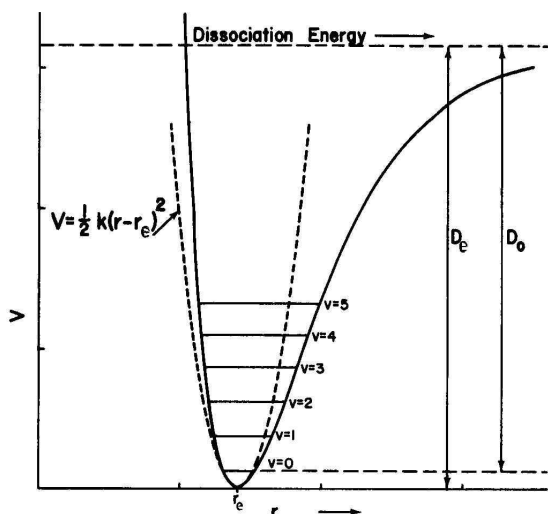


FIG. 2.5 – *Forme typique d'un puits de potentiel de vibration moléculaire*

Ainsi le nombre de niveaux de vibration avec ce type de potentiel est fini, il est de l'ordre de  $h\nu_e/(2h\nu_e x_e)$ .

Enfin on remarquera que ce potentiel d'interaction dépend du niveau électronique dans lequel se trouve les atomes, ainsi que de leur orientation (les atomes ne sont pas toujours des boules sphériques!) relative des nuages électroniques et des spins. C'est ce que montre la Fig.2.6 qui représente un ensemble de "courbes de potentiel de la molécule NaK pour différents états électroniques moléculaires associés à différents états atomiques: Noter que chaque couple de niveaux atomiques donne lieu à plusieurs états moléculaires suivant la disposition relative des orbitales atomiques par rapport à l'axe de la molécule, ("liaison pi" et "liaison sigma", cf cours de chimie) et suivant le spin total de la molécule ("Energie d'échange", cf chapitre 6).

### 2.2.2 Rotation

On se limite dans cette section au cas d'une molécule diatomique tournant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire. Supposons la molécule rigide, ce qui revient à négliger l'interaction entre un éventuel mouvement de vibration et la rotation (Fig.2.7). En mécanique classique l'énergie cinétique de rotation est liée à la fréquence angulaire  $\omega_{rot}$  de rotation et au moment cinétique  $\vec{J}$  via  $I$  le moment d'inertie de la molécule, où  $I = \mu r_e^2$ , avec  $\mu$  masse réduite des deux atomes distants de  $r_e$ . Sachant que  $\mathcal{J} = I\omega$  on a:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega_{rot}^2 = \frac{\vec{J}^2}{2I} \quad (2.12)$$

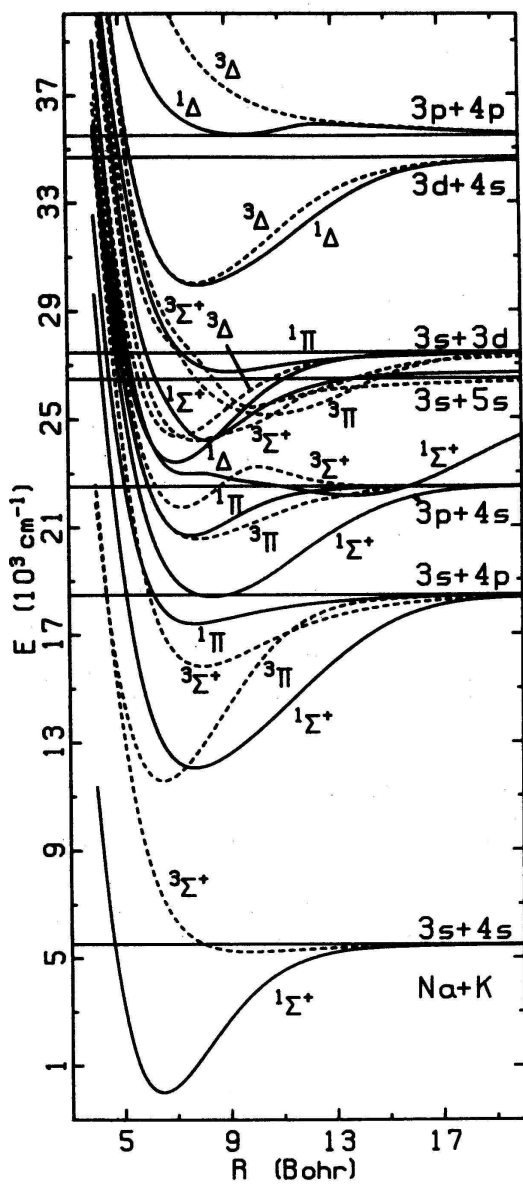


FIG. 2.6 – Courbes de potentiel de la molécule NaK calculées par Stevens, Ratcliff et Konovalov (1986)



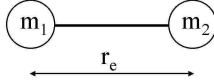


FIG. 2.7 – *Modèle de molécule diatomique: rotateur rigide*

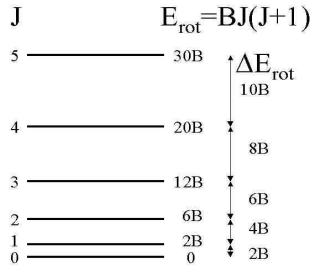


FIG. 2.8 – *Echelle de niveaux de rotation pour un rotateur rigide*

En mécanique quantique, l'énergie de rotation comprend une échelle de niveaux d'énergie liés à la quantification du module au carré du moment cinétique:

$$\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (2.13)$$

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.14)$$

L'écart d'énergie entre deux niveaux successifs vaut donc:

$$E_{rot}(J) - E_{rot}(J-1) = 2BJ = \frac{\hbar^2}{2I} 2J \quad (2.15)$$

qui croît proportionnellement à J. Quand  $J \rightarrow \infty$  on a  $J\hbar \sim \mathcal{J}$ , qui s'identifie classiquement à  $I\omega_{rot}$ , de telle sorte que:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} (E_{rot}(J) - E_{rot}(J-1)) = \frac{h}{2\pi} \omega_{rot} = h\nu_{rot} \quad (2.16)$$

On retrouve le principe de correspondance de Bohr.

Ainsi la fréquence caractéristique de rotation dépend de l'énergie de rotation. Dans le cas où l'on observe un gaz en équilibre à la température  $T$ , on s'attend à avoir  $E_{rot} \sim k_B T$ , soit pour  $T = 300K$ ,  $k_B T = \frac{1}{38,6eV} \sim 25 \cdot 10^{-3} eV$ . Pour le cas typique d'une molécule comme l'oxyde de carbone,

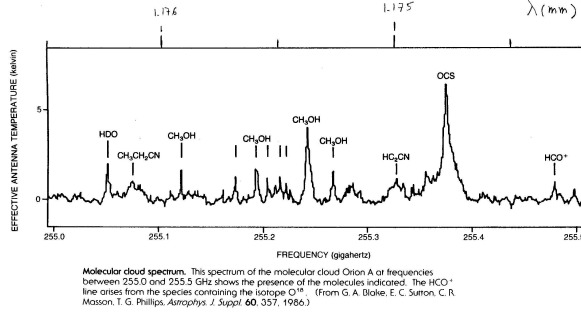


FIG. 2.9 – *Spectre micro-onde (gamme millimétrique) en émission de la nébuleuse Orion montrant différentes raies de rotation attribuées à diverses molécules interstellaires*

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  pour laquelle  $\mu = 6,85$  unités de masse atomique et  $r_e = 1,2$  Angström, pour  $E_{rot} = k_B T$  on trouve  $\omega_{rot} = 8.10^{12}$  rd/s,  $\nu_{rot} = 1200$  GHz le rayonnement électromagnétique à cette fréquence ayant une longueur d'onde de photons  $\lambda_{rot} = \frac{c}{\nu_{rot}} \sim 0,25$  mm. Bien entendu pour des molécules plus lourdes et/ou plus longues les fréquences de rotation diminuent tandis que les longueurs d'onde associées augmentent. Retenons que les transitions radiatives entre niveaux de rotation s'effectuent typiquement dans la gamme radio-ondes millimétriques et submillimétriques. C'est ce qu'observent les antennes de l'Institut de Radio-Astronomie Millimétrique ("IRAM") placées sur le plateau de Bure. Les fréquences caractéristiques observées permettent d'identifier les molécules émettrices, de mesurer leur concentration, ainsi que la température du milieu stellaire où elles se trouvent (Fig.2.9).

### 2.2.3 Niveaux et Transitions "rovibroniques"

Finalement, les niveaux d'énergie moléculaires se caractérisent par un ensemble de nombres quantiques associés aux états électronique, vibrationnel et rotationnel:  $E = E(\alpha, v, J, \dots)$ , où les points de suspension sous-entendent d'éventuels autres nombres quantiques.

En première approximation, on peut décomposer cette énergie en:

$$E(\alpha, v, J, \dots) = E_{electr.}(\alpha) + E_{vib}(v) + E_{rot}(J) \quad (2.17)$$

où

$$E_{vib}(v) = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_e(\alpha) - (v + \frac{1}{2})^2\hbar\omega_e x_e(\alpha) + \dots E_{rot}(J) = B(\alpha)J(J + 1) \quad (2.18)$$

En deuxième approximation, les interactions entre la rotation et la vibration font que les coefficients  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B$  en plus de  $\alpha$  dépendent aussi (faiblement) de  $v$  et  $J$ .

Une transition radiative purement rotationnelle relie deux niveaux moléculaires de même état électronique  $\alpha$  et vibrationnel  $v$ . Une transition radiative purement vibrationnelle relie deux niveaux moléculaires de même état électronique mais de  $v$  différents. La transition radiative la plus générale relie deux niveaux "rovibroniques" différant par leurs états électronique, vibrationnel et rotationnel. Noter cependant que deux niveaux quelconques ne sont pas obligatoirement reliés par une transition radiative, il y a des "règles de sélection" relatives aux modifications des nombres quantiques entre états initiaux et finaux.

## 2.3 Interactions magnétiques

Atomes et molécules étant constitués de charges électriques en mouvement portent souvent des moments magnétiques. Electrons et noyaux portent aussi des moments magnétiques. Tous ces moments magnétiques peuvent interagir entre eux à l'intérieur d'un même atome ou d'une même molécule, ou avec un champ magnétique extérieur.

On appelle le plus souvent interactions de "structure fine", les effets liés aux interactions entre les moments magnétiques liés aux électrons et à leur mouvement. Les interactions de "structure hyperfine" concernent les effets liés aux interactions des moments magnétiques nucléaires avec le reste de l'édifice atomique ou moléculaire.

L'interaction des moments magnétiques atomiques avec un champ extérieur donne lieu à des déplacements de niveaux d'énergie connus sous le nom d'effet Zeeman.

L'unité naturelle de moment magnétique atomique est le "magnéton de Bohr",  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \left| \frac{e\hbar}{2m} \right| = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad (2.19)$$

où  $e$  et  $m$  désignent la charge et la masse de l'électron. Le signe valeur absolue indique que nous prendrons toujours par convention  $\mu_B$  positif. On obtient son expression en considérant le module du moment magnétique associé à un électron parcourant une orbite circulaire de rayon  $a$  à vitesse constante  $v$ :

$$\mu = i.S = \frac{e}{T} \cdot \pi a^2 = \frac{e}{2\pi a/v} \cdot \pi a^2 = \frac{emva}{2m} = \frac{e.L}{2m}$$

où on a introduit  $\mathcal{L}$ , le module du moment cinétique associé au mouvement de l'électron. En prenant  $\mathcal{L} = \hbar$  on trouve  $\mu = \mu_B$ .

Il est plus parlant de considérer la grandeur de l'énergie d'interaction de ce moment magnétique avec un champ magnétique statique  $B$ , qui vaut donc  $\mu_B B$ , et la fréquence du rayonnement associé aux photons de cette énergie,  $\nu = \mu_B B/h = \nu_B B$  ou l'on a introduit la fréquence caractéristique:

$$\nu_B = \mu_B/h = 14,0 \text{ GHz/T}$$

La longueur d'onde associée à cette fréquence caractéristique vaut:

$$\lambda_B = c/\nu_B = 2,14cm$$

Les moments magnétiques nucléaires sont, lorsqu'ils ne sont pas nuls, typiquement 1000 fois plus petits que  $\mu_B$ , ce que l'on peut associer au rapport de la masse des nucléons à celle de l'électron.