

L'électron dans l'atome : paramètres fondamentaux

1. Moment cinétique et moment magnétique d'un électron

Soit un électron de masse m et de vitesse \vec{v} décrivant une trajectoire circulaire de rayon r et de centre O . On désigne par M la position de l'électron sur sa trajectoire à un instant donné (figure 1). Par définition, le **moment cinétique** de l'électron par rapport au point O est :

$$\vec{L} = \overline{OM} \wedge \vec{p} = \overline{OM} \wedge (m \vec{v}) \quad [5.1]$$

Rappelons que dans cette expression faisant intervenir un produit vectoriel, \overline{OM} , $m\vec{v}$ et \vec{L} pris dans cet ordre forment un trièdre direct.

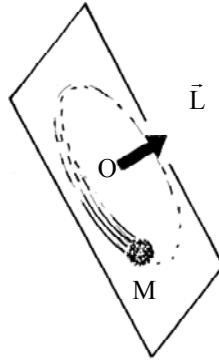


Figure 1 : L'électron décrit une trajectoire circulaire plane de rayon $OM = r$. Le moment cinétique \vec{L} de cet électron par rapport au point O est orthogonal au plan de la trajectoire et dirigé comme l'indique la figure.

Un électron en mouvement étant une particule chargée, il est équivalent à un **courant** d'intensité i (en Ampère) tel que :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{\frac{2\pi r}{v}} = \frac{ev}{2\pi r} \quad [5.2]$$

avec :

e = valeur absolue de la charge de l'électron

v = norme de la vitesse de l'électron

r = rayon de la trajectoire

Il est important de noter que le sens conventionnel du courant i est en sens inverse de celui du mouvement de l'électron (Figure 2).

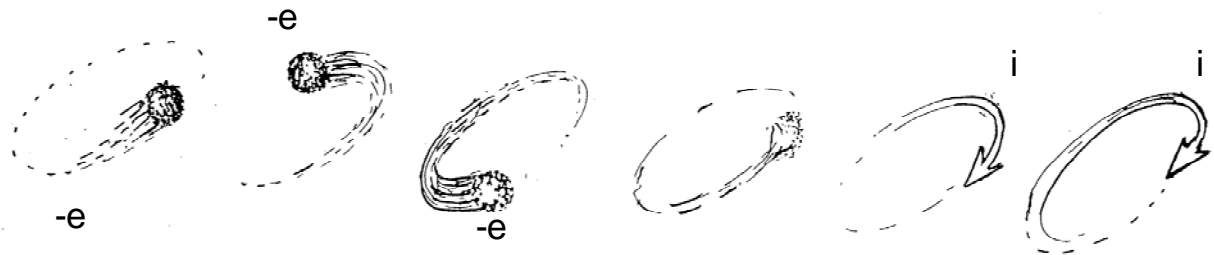


Figure 2 : Les conséquences expérimentales du courant électrique ont été étudiées durant le XIX siècle sans que l'on connaisse la cause, c'est-à-dire l'existence de l'électron découvert par Thomson en 1891. On a choisi "un sens conventionnel" pour l'intensité du courant i et ... on avait une chance sur deux de se tromper!

On a ainsi une sorte de **circuit électrique**, constitué d'une **spire** dont on peut définir le **vecteur surface** \vec{S} de la façon suivante :

- \vec{S} est perpendiculaire à la surface contenant la spire. En faisant intervenir le vecteur normal à la surface \vec{n} , on peut écrire :

$$\vec{S} = \|\vec{S}\| \cdot \vec{n} \quad [5.3]$$

- la norme de \vec{S} est $\|\vec{S}\| = \pi r^2$
- \vec{S} est dans le sens de l'avance d'une vis dont la rotation est celle correspondant à i .

A partir de ce vecteur de surface \vec{S} on peut exprimer le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ du circuit par :

$$\vec{\mu} = i\vec{S} = \frac{ev}{2\pi r} \times \pi r^2 \vec{n} = \frac{e v r}{2} \vec{n} \quad [5.4]$$

$\vec{\mu}$ s'exprime en $A.m^2$.

Les vecteurs \vec{L} et $\vec{\mu}$ sont donc deux vecteurs colinéaires mais de sens opposé (Figure 3), et on peut écrire que :

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{L} \quad [5.5]$$

γ est une constante positive à déterminer.

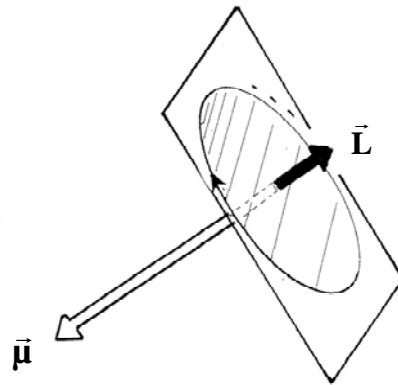


Figure 3 : Le moment magnétique $\vec{\mu}$ du circuit constitué d'un électron en mouvement circulaire est colinéaire et de sens opposé au vecteur moment cinétique \vec{L} de l'électron par rapport au point O.

Pour déterminer γ , calculons le rapport $\left\| \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} \right\|$:

$$\left\| \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} \right\| = \frac{e v r}{2 m v r} = \frac{e}{2 m} = \gamma \quad [5.6]$$

γ est le rapport gyromagnétique classique de l'électron et a pour valeur $9.10^{10} \text{ rd s}^{-1} (\text{Tesla})^{-1}$

Ceci signifie que le module du moment magnétique $\|\vec{\mu}\|$ est beaucoup plus grand que celui du moment cinétique $\|\vec{L}\|$.

Ces concepts doivent cependant être repris dans le cadre de la mécanique quantique, qui permet de connaître le comportement des électrons dans l'atome.

Dans la réalité, les choses sont donc un peu plus compliquées mais il faut retenir que moment cinétique et moment magnétique sont colinéaires. Si l'un est quantifié, il n'est pas étonnant que l'autre le soit aussi.

2. Les nombres quantiques des électrons d'atomes libres

2.1. Le nombre quantique principal n

C'est le nombre quantique qui apparaît dans le modèle de Bohr : il définit la couche à laquelle appartient l'électron. Il fixe, en première approximation, l'énergie de l'électron.

Tableau 1

n	1	2	3	4	5	6	7
Niveau	K	L	M	N	O	P	Q

2.2. Le nombre quantique orbital ℓ

Ce nombre quantique n'apparaît pas dans le modèle de Bohr. En résolvant l'équation de Schrödinger, on trouve que le moment cinétique \vec{L} de l'électron par rapport au noyau est lié à un nombre quantique orbital ℓ par la relation :

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \quad [5.7]$$

avec : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ = constante réduite de Planck.

h = constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s

ℓ est aussi appelé nombre quantique azimutal. C'est un entier positif qui peut prendre les valeurs comprises en 0 et (n-1) :

$$0 \leq \ell \leq n-1 \quad [5.8]$$

Exemples :

- Pour $n = 1 : \ell = 0$,
- pour $n = 2 : \ell = 0$ ou $\ell = 1$
- pour $n = 3 : \ell = 0$ ou $\ell = 1$ ou $\ell = 2$

Ce nombre quantique définit la **sous-couche** dans laquelle se trouve l'électron (Tableau 2).

La séquence est alphabétique à partir de $\ell = 3$.

Tableau 2

ℓ	0	1	2	3	4	5	6
Notation	s	p	d	f	g	h	i

2.3. Le nombre quantique magnétique m_l

Ce nombre quantique définit les orientations possibles du moment cinétique \vec{L} ou du moment magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron, en effet nous avons vu que ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -\gamma \vec{L}$$

En mécanique quantique, on montre que la projection de \vec{L} sur l'axe des z, L_z , est quantifiée et elle peut prendre les valeurs :

$$L_z = m_l \hbar \quad [5.9]$$

Avec : $m_l = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, +(\ell-1), +\ell$

Il existe donc $(2\ell+1)$ orientations possibles du moment cinétique \vec{L} .

Pourquoi l'axe \vec{Oz} ?

L'axe \vec{Oz} correspond au champ d'induction magnétique \vec{B} toujours présent dans l'atome. Ce champ peut être dû au mouvement de l'électron lui-même, à celui des autres électrons, au mouvement des protons du noyau etc... Il est souvent très faible, mais il existe.

Exemples :

1) Dans le cas où $\ell = 1$ (sous couche p),

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{2} \hbar \quad \text{et} \quad m_l \quad \text{peut prendre les valeurs } -1, 0 \text{ et } 1.$$

Les trois orientations du vecteur moment cinétique \vec{L} sur l'axe \vec{Oz} du champ magnétique sont donc $+\hbar, 0, -\hbar$.

$$\text{Comme } L_z = \|\vec{L}\| \cos(\vec{L}, \vec{Oz}) = \|\vec{L}\| \cos \rho \Leftrightarrow \cos \rho = \frac{L_z}{\|\vec{L}\|}$$

$$\text{Cos } \rho, \text{ et donc } \rho, \text{ peuvent donc prendre les valeurs suivantes : } \begin{cases} \cos \rho = \frac{\hbar}{\sqrt{2} \hbar} = \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \rho = \frac{\pi}{4} \\ \cos \rho = 0 \Rightarrow \rho = \frac{\pi}{2} \\ \cos \rho = -\frac{\hbar}{\sqrt{2} \hbar} = -\frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \rho = \frac{3\pi}{4} \end{cases}$$

2) Dans le cas où $\ell = 2$ (sous couche d)

Les cinq orientations possibles du vecteur \vec{L} par rapport à l'axe du \vec{Oz} du champ magnétique correspondent aux projections $+2\hbar, +\hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$ sur cet axe (Figure 4).

Comme $\|\vec{L}\| = \sqrt{6} \hbar$ l'angle entre \vec{Oz} et \vec{L} prend les valeurs : $35^\circ, 65^\circ, 90^\circ, 115^\circ$ et 145° .

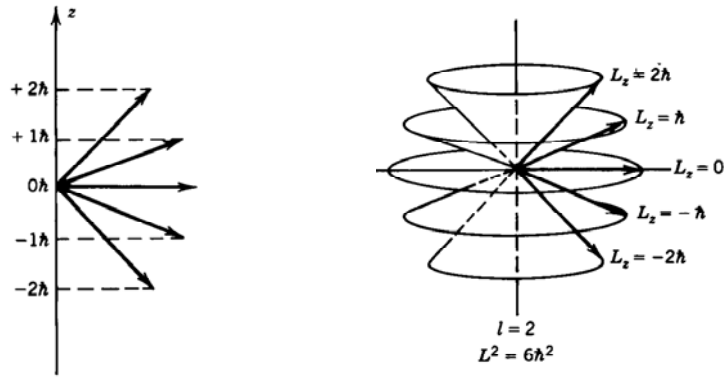


Figure 4 : Quantification du moment cinétique orbital

A chaque valeur de (n, l, m) correspond donc une orbitale atomique (O.A) (Tableau 3, Figure 5)

Tableau 3

n	1	2			3									
l	0	0	1	1	1	0	1		2					
m	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
O.A.	1s	2s	2p _x	2p _z	2p _y	3s	3p _x	3p _z	3p _y	3d _{x²-y²}	3d _{zx}	3d _{z²}	3d _{yz}	3d _{xy}

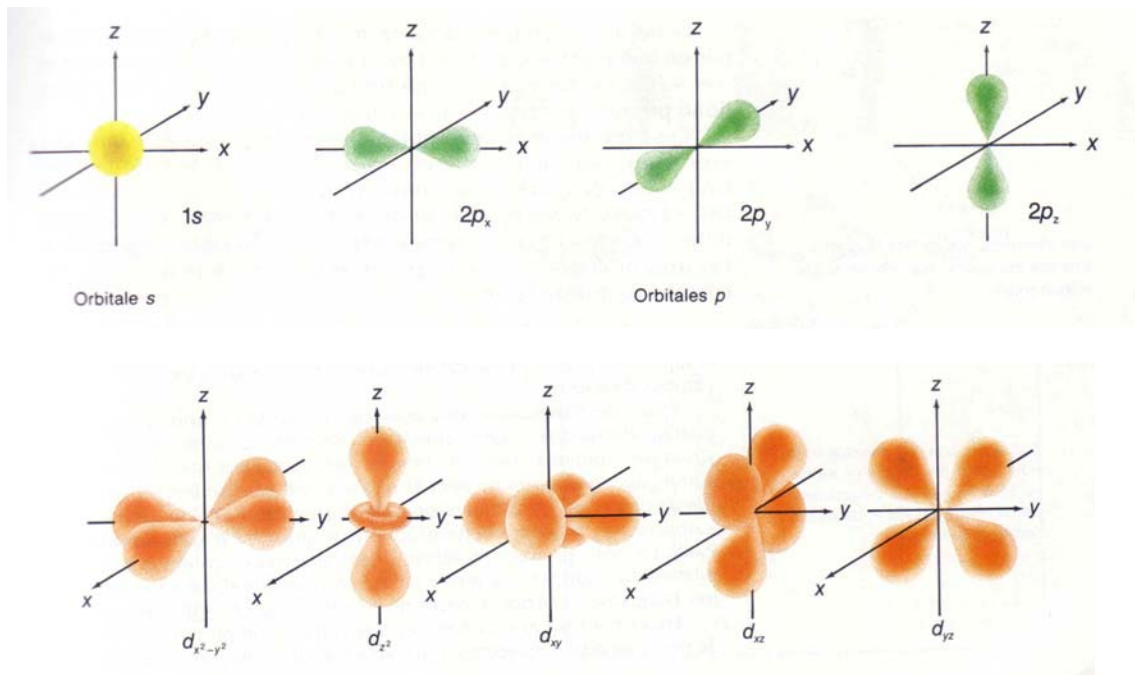


Figure 5 : Schémas des orbitales atomiques

On a vu que le moment cinétique orbital \vec{L} de l'électron est lié au moment magnétique $\vec{\mu}$ de cet électron par la relation

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -\gamma \vec{L}$$

Cette relation reste valable pour tout électron atomique. Compte tenu de la quantification de la norme du moment cinétique orbital \vec{L}

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

et de la relation entre le moment cinétique angulaire \vec{L} et le moment magnétique $\vec{\mu}$ que nous venons de voir, on en déduit que la **norme du moment magnétique $\vec{\mu}$ est également quantifiée** :

$$\|\vec{\mu}\| = \frac{e}{2m} \|\vec{L}\| = \frac{e}{2m} \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$$

On voit apparaître le "magnéton de Bohr"

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \cong 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J. (Tesla)}^{-1} \quad [5.10]$$

Et on a :

$$\|\vec{\mu}\| = \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad [5.11]$$

Remarque : si on s'intéresse au cas de Z électrons, alors :

$$\vec{\mu} = -\frac{Ze}{2m} \vec{L} \quad [5.12]$$

D'autre part, grâce à l'étude du nombre quantique magnétique m_ℓ , nous savons que la projection L_Z de \vec{L} sur l'axe \vec{Oz} est également quantifiée (on parle de "quantification spatiale" de \vec{L}). Ainsi, grâce à la relation :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -\gamma \vec{L}$$

on en déduit que la projection μ_Z du moment magnétique $\vec{\mu}$ sur l'axe \vec{Oz} est également quantifiée et on a :

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m} L_Z = -\frac{e}{2m} m_\ell \hbar = -\mu_B m_\ell \quad [5.13]$$

Avec : $m_\ell : -\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(\ell-1), +\ell$

Que se passera-t-il si on place l'atome et donc l'électron dans un champ d'induction magnétique extérieur constant \vec{B} ?

3. Action du champ magnétique sur l'électron atomique

On peut distinguer deux effets : un effet "**dynamique**" et un effet **énergétique** (effet Zeeman).

3.1. Aspect dynamique

On montre que l'effet produit par un champ magnétique \vec{B} extérieur constant sur le moment magnétique $\vec{\mu}$ des électrons d'un atome est un mouvement de rotation de $\vec{\mu}$ et donc de \vec{L} autour de \vec{B} comme l'indique la figure 6. On dit que $\vec{\mu}$ et \vec{L} effectuent un mouvement de "précession" autour de \vec{B} .

La fréquence angulaire ω du mouvement de rotation de \vec{L} et $\vec{\mu}$:

$$\omega = \gamma B \quad [5.14]$$

C'est la fréquence angulaire de Larmor, ce mouvement étant appelé "précession de Larmor".

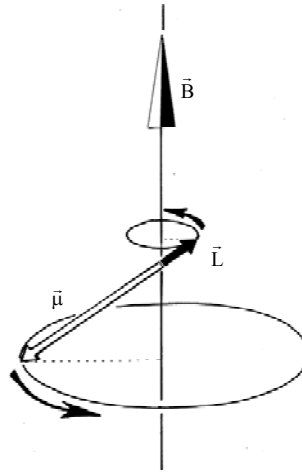


Figure 6 : Mouvement de précession du moment magnétique $\vec{\mu}$ et du moment cinétique orbital \vec{L} de l'électron autour de la direction du champ d'induction magnétique extérieur à l'atome \vec{B} .

D'un point de vue physique, le mouvement de précession de Larmor provient du "couplage" entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron et le champ \vec{B} . On obtient un phénomène équivalent en couplant un moment cinétique de rotation \vec{L} comme celui d'une toupie et le champ de gravitation \vec{g} :

- ✓ Sous l'action de son poids, c'est-à-dire du champ de pesanteur, une toupie immobile tombe ;
- ✓ Cette même toupie, en **rotation** autour de son axe ne tombe pas : l'extrémité de l'axe décrit un cercle autour de la verticale (vecteur accélération de la pesanteur \vec{g}) et le moment cinétique \vec{L} ou angulaire de la toupie est porté par son axe de rotation.

3.2. Aspect énergétique.

On montre qu'un électron de moment magnétique $\vec{\mu}$ placé dans un champ d'induction magnétique \vec{B} a une énergie E telle que :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(-\gamma \vec{L}) \cdot \vec{B} = \gamma \vec{L} \cdot \vec{B} = \gamma L_z B = \frac{e}{2m} (\hbar m_l) B$$

Et par conséquent :

$$E = \mu_B B m_l \quad [5.15]$$

Ce phénomène est connu sous le nom d'**effet Zeeman**, il explique le dédoublement des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ d'induction magnétique.

L'énergie totale d'un électron placé dans un champ magnétique extérieur peut donc s'écrire sous la forme de :

$$E = E_0 + m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B \quad [5.16]$$

E_0 est l'énergie quantifiée avant la mise en place du champ magnétique \vec{B} .

Sous l'action de B , chaque niveau E_0 sera séparé en $(2\ell + 1)$ sous-niveaux également répartis dont l'intervalle sera proportionnel à B . Ainsi on aura apparition de raies supplémentaires lorsqu'un atome est placé dans \vec{B} (Figure 7).

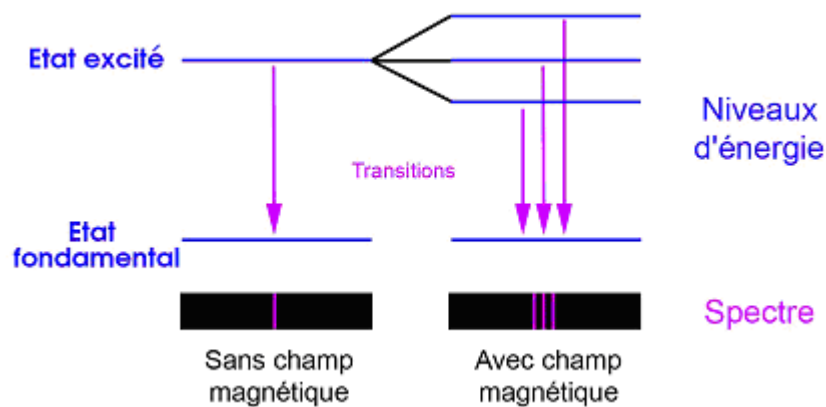


Figure 7 : Dédoublement des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique

IMPORTANT : En spectroscopie atomique, on montre que les transitions électroniques dans un atome obéissent aux règles de sélection :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_\ell = \pm 1 \text{ ou } 0$$

Ce sont les transitions électriques dipolaires.

4. Introduction au spin de l'électron dans l'atome

Des expériences concernant les effets des champs d'induction magnétique sur l'atome (effet Zeeman et expériences de Stern et Gerlach) ont montré que l'électron possède un **moment cinétique de rotation propre appelé "spin"**.

Le carré du moment cinétique \vec{s} de rotation propre de l'électron est quantifié suivant la relation :

$$\|\vec{s}\|^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad [5.17]$$

Avec : $s = \frac{1}{2}$

La projection s_z sur l'axe \vec{OZ} (direction du champ magnétique \vec{B}) est également quantifiée (Figure 8) suivant la relation :

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad [5.18]$$

Les valeurs $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$ sont communément appelées "**nombres quantiques de spin**".

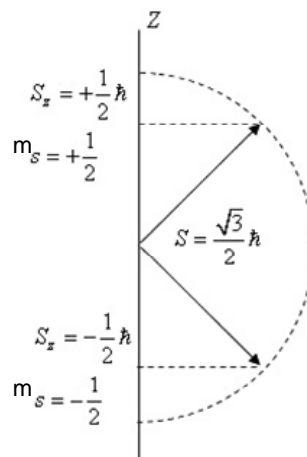


Figure 8 : Quantification du moment de spin

On peut associer à l'électron un moment magnétique intrinsèque de rotation propre $\vec{\mu}_s$ tel que :

$$\vec{\mu}_s = g_e \frac{e}{2m} \vec{s} = g_e \gamma \vec{s} \quad [5.19]$$

g_e = facteur gyromagnétique de l'électron = 2,0023

Comme dans le cas du mouvement orbital de l'électron, le couplage entre le champ d'induction magnétique \vec{B} (axe \vec{Oz}) et le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ conduit à un mouvement de précession de $\vec{\mu}_s$ (et donc de \vec{s}) autour de la direction du champ \vec{B} .

Après avoir évoqué l'aspect dynamique du couplage entre \vec{B} et $\vec{\mu}_s$ il est important d'aborder l'aspect énergétique. On montre que l'électron, de moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ placé dans un champ d'induction \vec{B} acquiert une énergie potentielle :

$$W_s = - \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = - \left(g_e \frac{e}{2m} \vec{s} \right) \cdot \vec{B} = - g_e \frac{e}{2m} s_z B = - g_e \frac{e}{2m} (m_s \hbar) B = - g_e \frac{e \hbar}{2m} m_s B$$

Ou encore :

$$W_s = - g_e B \mu_B m_s \quad [5.20]$$

Ainsi apparaissent deux niveaux d'énergie :

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad W_{s_1} = + \frac{g_e}{2} \frac{e \hbar}{2m} B$$

et

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad W_{s_2} = - \frac{g_e}{2} \frac{e \hbar}{2m} B$$

avec comme écart énergétique : $\Delta E = W_{s_1} - W_{s_2} = g_e \frac{e \hbar}{2m} B$