

Chapitre XI

Transitions électroniques

Spectroscopie UV-visible

1. Domaine UV-visible, lumière, couleurs

1.1. Domaine spectral

Rappelons que le domaine usuel de la spectroscopie électronique, c'est à dire utilisé en routine dans des laboratoires de chimie, s'étend du proche IR au proche UV, en englobant le visible.

Proche IR	1000 nm (10 000 cm ⁻¹)
Rouge	700 nm
Orangé	620 nm
Vert	530 nm
Bleu	470 nm
Violet	420 nm
Proche UV	400-200 nm

Dans le visible et le proche IR, l'optique et les cuves contenant l'échantillon peuvent être en verre ordinaire, voire en polystyrène pour ces dernières. En revanche, dans l'UV, seul le verre de silice pure est suffisamment transparent. Dans l'UV lointain, à partir de 200 nm, le dioxygène absorbe, et l'on peut enregistrer des spectres jusqu'à 180 nm environ à condition de se placer en atmosphère de diazote pur. Au-delà, il faut opérer sous pression réduite et on parle de la région « UV du vide ».

1.2. Perception des couleurs

1.2.1 Couleurs résultant d'absorptions sélectives

La couleur d'un objet éclairé en lumière blanche correspond aux radiations qu'il n'absorbe pas et qu'il transmet, quand il est transparent, ou qu'il diffuse, quand il est opaque.



Figure 1. Couleurs fondamentales et complémentaires en absorption

Rappelons que, les trois couleurs fondamentales étant le bleu, le jaune et le rouge¹, le mélange de deux d'entre elles est la complémentaire de la troisième (Figure 1). Ainsi le bleu est complémentaire de l'orangé (= rouge + jaune) etc. Ce sont les règles appliquées en peinture, où les absorptions des pigments et colorants se cumulent par mélange. En mélangeant une fondamentale et son complémentaire on absorbe pratiquement tout le spectre visible et on obtient un gris plus ou moins foncé.

¹ Ou plus exactement, le cyan, le jaune et le magenta.

La Fig. 2 montre le spectre de quelques filtres de couleur pour photographie, ce qui permet de vérifier qu'une substance colorée absorbe principalement dans la région de la couleur complémentaire.

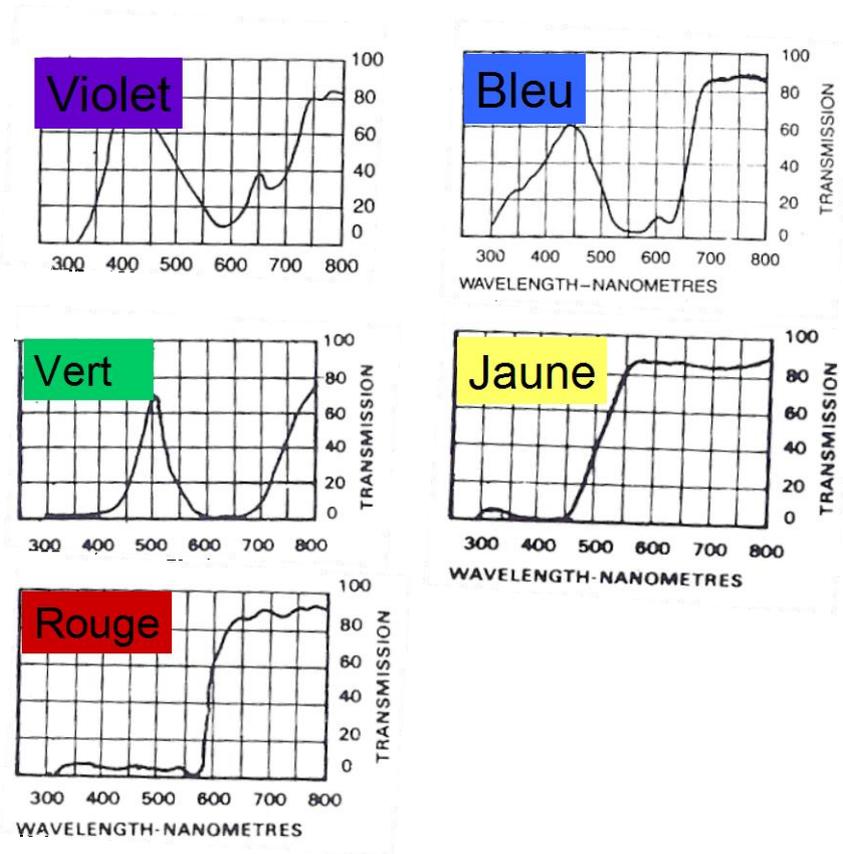


Fig. 2. Spectres d'absorption de quelques filtres colorés.

1.2.2 Couleurs résultant d'addition de lumières

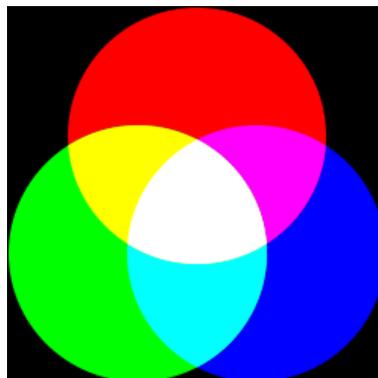


Figure 3. Couleurs fondamentales et complémentaires en addition

Le problème est alors de savoir quelle couleur est perçue lors de la superposition de faisceaux lumineux de diverses couleurs. Les couleurs fondamentales sont, cette fois, le rouge, le vert et

le bleu, dont la superposition donne la lumière blanche. Ces résultats s'interprètent en considérant le mécanisme physiologique de la perception des couleurs à l'aide des pigments des cônes de la rétine. Leurs spectres d'absorption, présentée dans la figure 4, ont leur maximum d'absorption dans le bleu, le vert et le rouge.

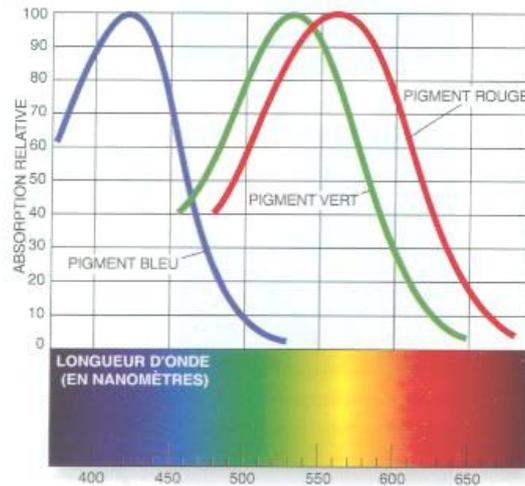
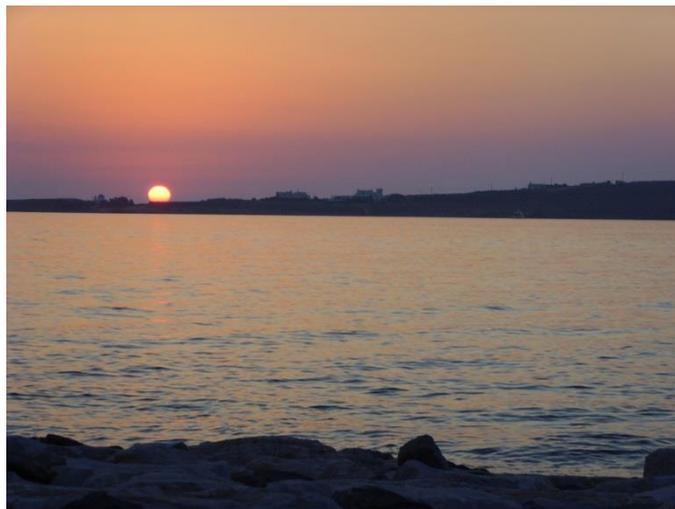


Figure 4. Absorption des pigments rétiniens.

On peut constater, par exemple que la perception du jaune correspond à l'absorption simultanée des pigments rouge et vert.

1.2.3. Intermède poétique : ciel bleu et soleil couchant

L'atmosphère est essentiellement constituée de molécules (O_2 et N_2) incolores (n'absorbant pas dans le visible), avec des gouttelettes et des petites particules, qui *diffusent* une partie de la lumière, c'est-à-dire absorbent et réémettent immédiatement des photons sans être portées dans un état excité stationnaire. La probabilité de ce phénomène varie comme la puissance quatrième de la fréquence, de sorte qu'il est environ quatre fois plus probable pour le bleu que pour le rouge. L'atmosphère diffuse donc, en semblant l'émettre, plus de lumière bleue que de lumière rouge. La lumière transmise directement par le soleil s'est donc au contraire « rougie ». Ce rougissement est d'autant plus marqué que l'épaisseur traversée dans l'atmosphère est importante, c'est-à-dire au moment du coucher (... ou du lever mais, en ce qui nous concerne, plus rarement observé) du soleil.



Coucher de soleil à Paros

1.4. Energie photonique et transitions moléculaires

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction à la spectroscopie (IX.1), les photons de ce domaine mettent en jeu des énergies de l'ordre de la centaine de kJ mol^{-1} , d'environ 600 kJ mol^{-1} pour 200 nm à 150 kJ mol^{-1} pour 800 nm . Ces énergies sont susceptibles de provoquer des transitions électroniques entre OM de la couche de valence. Elles sont insuffisantes pour l'excitation les électrons de « cœur » c'est-à-dire des couches atomiques internes (ex. $1s$ du carbone) qui requiert l'énergie des rayons X.

2. Spectres atomiques

2.1. Conditions d'observation

On parle généralement de spectres d'émission atomiques, plus rarement de leurs spectres d'absorption. Ces derniers sont en effet difficiles à observer car on devrait disposer d'un échantillon d'atomes tels que H, O, Cl etc. en concentration suffisante, ces atomes ayant évidemment tendance à se recombiner très rapidement en molécules diatomiques. Seuls des atomes stables (gaz rares) ou certains métaux vaporisés (alcalins, mercure...) peuvent fournir aisément des spectres d'absorption.

Les spectres d'émission sont obtenus à la suite d'un apport important d'énergie. On sait par exemple qu'une forte élévation de température, rend un solide luminescent : on dit d'ailleurs « chauffer au rouge », « au blanc ». Une « étincelle » ou « décharge électrique » dans un gaz, soumet l'échantillon à un champ électrique intense. Dans ce cas, les molécules sont ionisées puis dissociées en atomes, ions atomiques et électrons (plasma). Ces derniers tendent à se recombiner donnant des atomes neutres, d'abord excités, puis se désexcitant graduellement de niveau en niveau en émettant des photons, ce qui permet d'observer l'ensemble des transitions atomiques, dans la mesure où elles sont permises.

2.2. Spectre d'émission atomique

2.1.1. Règles de sélection

Les transitions obéissent aux règles de sélection suivantes valables pour les atomes « légers » présentant le couplage LS (cf. chapitre III.3.2) :

Règles de sélection pour les transitions atomiques

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\Delta L = \pm 1 \text{ pour un atome à un électron})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf } J = 0 \rightarrow J = 0$$

Ces règles s'établissent en étudiant les cas de nullité du moment de transition.

$$\vec{M}_{if} = \langle \Phi_i | \hat{\mu} | \Phi_f \rangle$$

Nous ne tenterons pas de les établir dans le cas général, mais il est facile d'en justifier certains aspects importants.

(i) Règles relatives au spin

Les fonctions Φ du moment de transition sont les fonctions électroniques totales dépendant des variables d'espace et de spin. Si le couplage spin-orbite est négligeable en première approximation, on peut écrire cette fonction sous la forme d'un produit d'une fonction Ψ des coordonnées d'espace et d'une fonction de spin σ . Or, l'opérateur associé à μ ne contient que les variable d'espace, d'où :

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle \langle \Sigma_i | \Sigma_f \rangle$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène où un seul électron (1) est présent, Σ ne peut être que α (spin $1/2$) ou β (spin $-1/2$). Ces fonctions étant orthogonales, le deuxième bracket est nul si l'électron change de spin. Le comportement des atomes à un électron « actif », comme les alcalins est identique.

Dans le cas de deux électrons (1) et (2), nous avons établi (III § 4.1) les fonctions de spin singulet et triplet associées aux diverses configurations électroniques. Il est facile de montrer que les trois fonctions de spin de l'état triplet sont orthogonales à la fonction de spin singulet

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Par exemple avec la fonction triplet $\alpha(1)\alpha(2)$:

$$\langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle = \langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle - \langle \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle$$

En regroupant les variables

$$= \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \alpha(2) \rangle - \langle \beta(1) | \alpha(1) \rangle \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle = 0$$

(ii) Règles relatives à la fonction d'espace

Dans un atome qui comporte un noyau de charge Z pris comme origine et Z électrons i à la distance \vec{r}_i , le moment dipolaire a pour expression simple, en unités atomiques :

$$\vec{\mu} = \sum \vec{r}_i$$

Les transitions permises sont donc telles que:

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i | \sum \vec{r}_i | \Psi_f \rangle \neq 0$$

Le traitement de ce problème dans le cas général nécessite la recherche des RI du produit de fonctions d'onde $\Psi_i \Psi_f$ dans le groupe de symétrie de la sphère (K_h), ce qui est rendu assez complexe par la dégénérescence des orbitales p, d, f , etc. (cf. chapitre V. 3.6.).



Fig. 6. Symétrie de \vec{r} et des orbitales s, p, d par rapport au centre de symétrie de l'atome. Les éléments symétriques sont en bleu, les éléments antisymétriques en rouge.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, le moment dipolaire se réduit à \vec{r} . On voit (Fig. 6) que, par rapport au centre de symétrie de l'atome, le vecteur \vec{r} est antisymétrique, tandis les produits $s.s$, $p.p$, $d.d$ etc. sont symétriques, d'où l'interdiction des transitions $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$ etc. ($\Delta l = 0$). De même, le produit $s.d$ est symétrique, d'où l'interdiction de transitions $s \rightarrow d$ ($\Delta l = 2$). Comme il n'y a qu'un électron, $L = l$ et la règle $\Delta L = \pm 1$ est justifiée.

2.2.2. Spectre de l'atome de sodium

Le sodium et les autres alcalins, de configuration ns^1 , sont assimilables à des atomes à un électron (un électron « actif »), du moins pour les transitions de plus basse énergie.

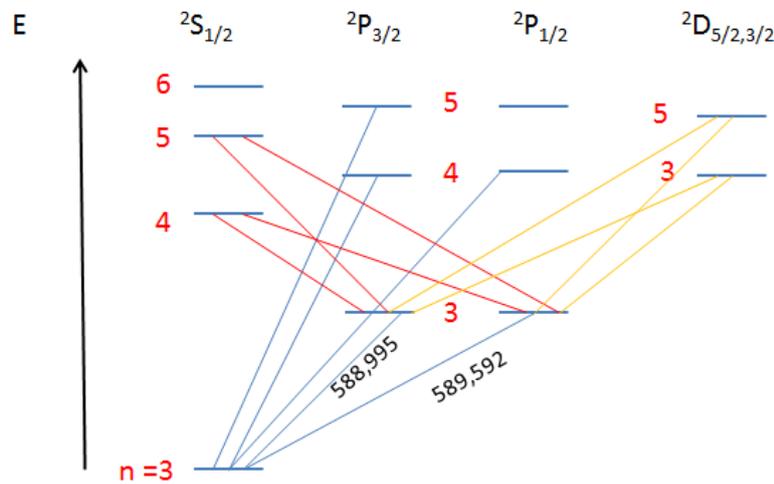


Fig. 7 Diagramme énergétique et quelques transitions permises de l'atome de sodium.

La figure 7 montre les états excités monoexcités successifs de l'atome de sodium résultant de la transition de l'électron $3s$, dont l'état fondamental est de configuration $3s^1$.

Ces diagrammes (diagrammes de Gotrian) sont habituellement présentés en mettant dans une même colonne les états de mêmes moments cinétiques L et J . Le nombre de spin est toujours $S = \frac{1}{2}$ d'où $2S + 1 = 2$ et tous ces états sont des doublets. La première colonne correspond aux configurations ns^1 , donc $L = 0$, et $|L - S| \leq J \leq L + S$, d'où $J = \frac{1}{2}$. L'état fondamental est donc $^2S_{1/2}$. Les deux colonnes suivantes correspondent aux configurations np^1 , avec $L = 1$ et deux valeurs possibles de J , $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$. On a porté quelques transitions permises qui, en vertu de la règle $\Delta L = \pm 1$, se produisent entre des niveaux de deux colonnes contiguës. En particulier, les deux transitions vers l'état fondamental des niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ inférieurs constituent la fameuse « raie D » du sodium, en fait constituée de deux raies différant de moins de 1 nm.

Cette différence provient du couplage spin-orbite (cf. Chapitre 3 § 3.2.4), ici faible, comme on le voit. Il devient négligeable dans les états F et on a confondu dans une même colonne les valeurs $J = 7/2$ et $5/2$.

2.2.3. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le diagramme de Gotrian de cet atome est présenté en Figure 8. Comme il n'y a qu'un électron, $l = L$ et $s = S = 1/2$. Le couplage spin-orbite étant très faible, on porte dans la même colonne les deux valeurs de J possibles dans tous les états à partir de P .

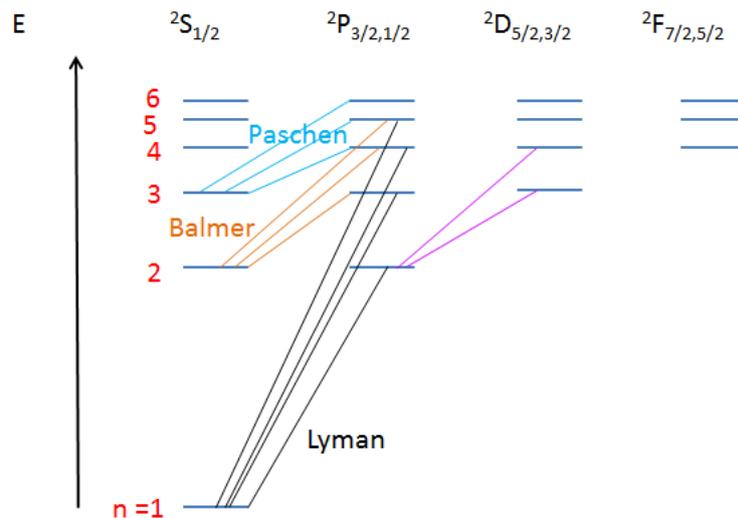


Figure 8. Diagramme énergétique et quelques transitions permises de l'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène est le seul atome dont l'énergie est indépendante de l et ne dépend que du nombre n , comme on l'a vu au Chapitre II, § 1.4, soit en unités atomiques :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$$

Les émissions permises se font entre deux colonnes voisines et les énergies émises sont de la forme :

$$\Delta E = E_n - E_m = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

avec $n > m$. Pour des raisons historiques, on distingue des « séries » caractérisées par le nombre m du niveau final : Lyman ($m = 1$), Balmer ($m = 2$), Paschen ($m = 3$) etc. En réalité, les niveaux de J différents présentent de très faibles différences d'énergie qui n'ont été observés expérimentalement qu'en 1947, alors que le spectre d'émission est étudié depuis

1885. Ainsi, entre ${}^2P_{1/2}$ et ${}^2P_{3/2}$ il y a une différence de $4,5 \cdot 10^{-4}$ eV, ce qui se traduit par deux raies d'émission vers le niveau $n = 1$, distantes d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ nm.

2.3. Influence d'un champ magnétique : effet Zeeman

2.3.1. Moment magnétique associé au moment cinétique orbital d'un électron

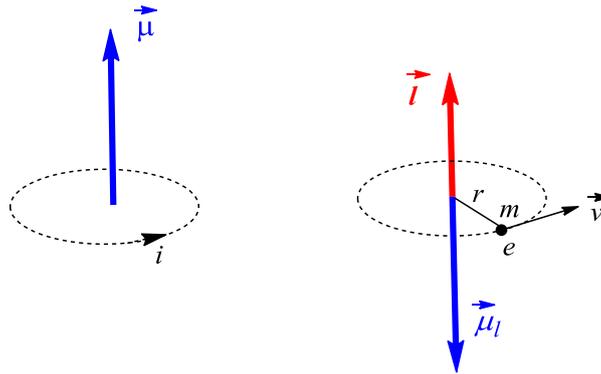


Figure 9. Moment magnétique associé à un circuit électrique et au mouvement d'un électron.

En physique classique, un courant d'intensité i dans un circuit de d'aire S induit un moment magnétique μ orienté comme indiqué en Figure 9 et de module $i.S$. Si on considère un électron, charge négative $-e$, en mouvement circulaire uniforme à la vitesse v , il correspond à un courant de sens contraire (Fig. 9). L'intensité de ce courant correspond à la charge totale qui passe en un même point par unité de temps, soit $-e.v/2\pi r$, et le moment magnétique est $-ev.4\pi r^2/2\pi r = -2evr$. Or le module du moment cinétique \vec{l} vaut mvr , d'où finalement :

$$\vec{\mu}_l = -\frac{2e}{m}\vec{l}$$

Ce résultat établi avec un modèle classique (atome de Bohr) est cependant général. Le moment magnétique orbital est proportionnel au moment cinétique d'une quantité :

$$\mu_B = -\frac{2e}{m}$$

μ_B est le *magnéton de Bohr*. Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite, on introduit un nombre sans dimension, le *facteur de Landé* g_l , tel que :

$$\vec{\mu}_l = g_l \mu_B \vec{l}$$

Dans ce cas, $g_l = 1$.

2.3.2. Moment magnétique associé au spin d'un électron

Comme nous l'avons déjà souligné, le spin est rétif à toute interprétation classique. Cependant, son moment cinétique intrinsèque induit également un moment magnétique $\vec{\mu}_s$ de sens opposé au vecteur \vec{s} . On pose :

$$\vec{\mu}_s = g_s \mu_B \vec{s}$$

L'équation de Dirac prévoit pour g_s la valeur 2, très proche de la valeur expérimentale $g_s = 2,0023$ (souvent arrondie à 2).

2.3.3. Interaction d'un électron d'un atome avec un champ magnétique

Dans un premier temps, nous considérons l'interaction d'un champ magnétique avec $\vec{\mu}_l$ puis $\vec{\mu}_s$ indépendamment l'un de l'autre. L'énergie W d'interaction d'un moment magnétique avec un champ \vec{B} , pris selon Oz est

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Dans le cas de $\vec{\mu}_l$:

$$W_l = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} = -g_l \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B}$$

Le produit scalaire est égal au produit du module de B et de la projection de \vec{l} sur Oz, soit m_l :

$$W_l = -g_l \mu_B B m_l$$

Cette énergie peut donc prendre $2l + 1$ valeurs équidistantes. Comme μ_B est négatif, l'énergie croît avec m_l .

Dans le cas de $\vec{\mu}_s$ on a de même :

$$W_s = -g_s \mu_B B m_s$$

Pour un électron, m_s peut prendre les valeurs $\pm 1/2$.

En réalité, ces deux interactions ne sont pas indépendantes. Nous avons vu que \vec{l} et \vec{s} se combinent pour donner \vec{j} , et on pose de manière analogue aux cas précédents :

$$\vec{\mu}_j = g_j \mu_B \vec{j}$$

Les projections possible de \vec{j} étant m_j :

$$W_j = -g_j \mu_B B m_j$$

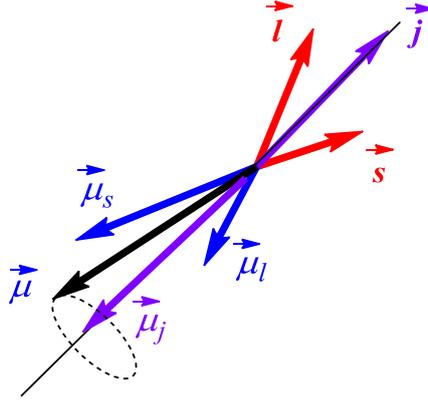


Figure 10. Composition des moments cinétiques et magnétiques

Une difficulté survient ici du fait que les coefficients de proportionnalité $g_l = 1$ et $g_s \approx 2$ des moments magnétiques aux moments cinétiques respectifs ne sont pas égaux : la somme

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$$

n'est donc pas colinéaire à \vec{j} . Seules sont observables les projections de \vec{j} et on doit donc calculer la projection du moment magnétique total $\vec{\mu}$ sur \vec{j} . Le calcul de g_j est donné en appendice. On obtient :

$$g_j = g_l \frac{j(j+1) - s(s+1) + l(l+1)}{2j(j+1)} + g_s \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

En tenant compte du fait que $g_l = 1$ et $g_s \approx 2$:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Notons que les mêmes relations se généralisent à un atome quelconque en couplage LS, en remplaçant l , s et j par L , S et J respectivement. Ainsi, sous l'effet d'un champ magnétique (faible), chaque niveau J se scinde d'après l'expression de W_J en $2J + 1$ niveaux. Mais comme g_J dépend à la fois de J , de L et de S , l'écart de ces niveaux peut être différent pour une même valeur de J . Les transitions permises correspondent aux règles de sélection en l'absence de champ magnétique (§ 2.2.1), auxquelles s'ajoute une règle portant sur M_J dont les valeurs ne correspondent plus à des états dégénérés :

$$\Delta M_J = \pm 1, \text{ et } 0 \text{ sauf si } \Delta J = 0$$

Examinons la transition de $^2P_{1/2}$ à $^2S_{1/2}$ d'un atome à un électron « actif » (hydrogène, alcalins) : dans les deux cas, M_J peut être égal à $+1/2$ ou $-1/2$, d'où sous l'effet du champ B , un écart entre les niveaux :

$$\Delta W_J = g_J \mu_B B$$

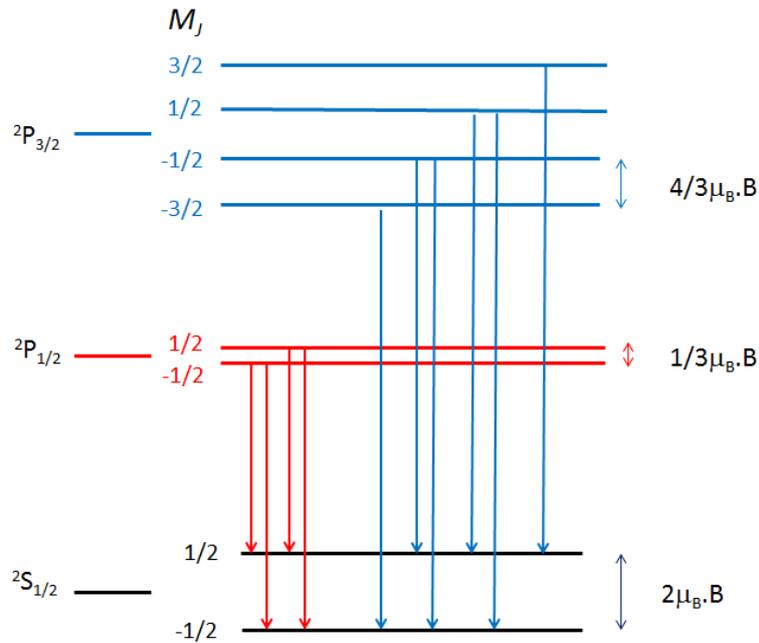


Figure 11. Effet Zeeman sur les transitions de $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ à l'état fondamental $^2S_{1/2}$

Mais :

- pour $^2S_{1/2}$: $J = S = 1/2$ et $L = 0$, d'où $g_J = 2$
- pour $^2P_{1/2}$: $J = S = 1/2$ et $l = 1$, d'où $g_J = 1/3$

Les quatre transitions sont permises.

Pour l'état $^2P_{3/2}$, on trouve quatre valeurs de $M_J = 3/2, 1/2, -1/2$ et $-3/2$, avec $g_J = 4/3$, d'où quatre niveaux distants de $4/3\mu_B \cdot B$. Deux transitions sont interdites ($\Delta M_J = \pm 2$) sur les huit possibles.

3. Transitions électroniques moléculaires : exemple du méthanal

3.1. Nomenclature des états et transitions électroniques des molécules

Nous illustrerons cette nomenclature à partir du diagramme orbitalaire du méthanal (Fig. 9) de symétrie C_{2v} .

Selon la méthode des fragments, on considère cette molécule comme résultant de l'interaction du carbène CH_2 et d'un atome d'oxygène. Ce dernier présente une hybridation $s + p_z$, ces deux AO étant de même symétrie a_1 , les autres orbitales p étant b_1 et b_2 respectivement. Le

groupement CH_2 présente des orbitales σ et σ^* que nous considérons comme peu perturbées, et des orbitales non liantes : l'hybride a_1 se recouvre fortement avec son homologue de l'oxygène pour former la liaison σ de CO ; l'orbitale p_x de symétrie b_1 forme avec son homologue de l'oxygène la liaison π . L'autre hybride $s + p_z$ de l'oxygène qui « pointe » en direction opposée du CH_2 reste quasi non liante (n_{sp}) et se situe au-dessous de l'orbitale π . De même l'orbitale p_y de l'oxygène fournit l'orbitale quasi non liante n_y , située entre les OM π et π^* .

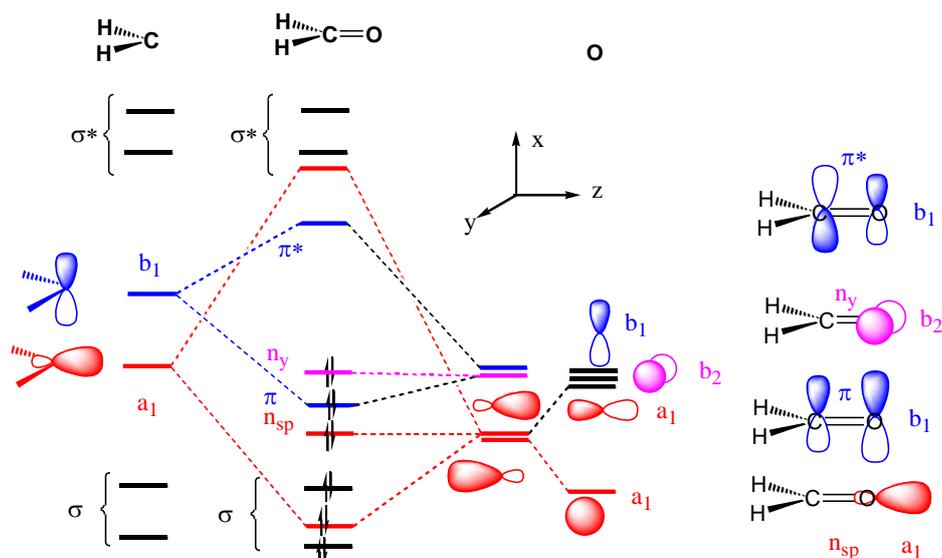


Fig. 12. Diagramme orbitalaire du méthanal

La nomenclature des états électroniques, fondamental et excités, d'une telle molécule est fondée sur la symétrie de ces états. Dans l'approximation orbitale, l'état s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater (Chapitre III, § 2) et a pour symétrie (désignée par des *majuscules* A, B, E, T) le produit des symétries des orbitales (utilisant une *minuscule* a, b, e, t) occupées par chaque électron. L'état fondamental constitué ici d'OM doublement occupées est A_1 ; on le note $1A_1$ afin de le distinguer d'éventuels états supérieurs de même symétrie. L'état de configuration (...) $\pi^2 n_y^1 \pi^{*1}$ a pour symétrie $(a_1) b_1^2 b_2 b_1 = A_2$, dénommé $1A_2$; celui de configuration (...) $\pi^1 n_y^2 \pi^{*1}$, de symétrie A_1 est dénommé $2A_1$, etc. On ajoute la multiplicité de spin, ici singulet pour l'état fondamental, singulet ou triplet pour les états excités : 1^1A_1 , 1^1A_2 , 1^3A_2 , etc.

En fait, cette nomenclature de la spectroscopie est peu employée par les chimistes qui préfèrent indiquer le type des deux orbitales impliquées dans la transition. On parlera alors

d'état fondamental, d'états excités $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ respectivement. La transition elle-même est indiquée par le type des orbitales « de départ » et « d'arrivée » : $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

3.2. Spectre d'absorption du méthanal

Les trois transitions de plus basse énergie et les λ_{\max} correspondants du méthanal sont les suivants :

$n_y \rightarrow \pi^*$	($1A_1 \rightarrow 1A_2$)	270 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	($1A_1 \rightarrow 2A_1$)	185 nm
$n_y \rightarrow \sigma^*$		150 nm

Seules les deux premières sont donc observables dans le proche UV. Les règles de sélection s'obtiennent en étudiant le moment de transition

$$\vec{M}_{if} = \langle \Phi_i | \hat{\vec{\mu}} | \Phi_f \rangle$$

Comme au § 2.2., en séparant les fonctions d'espace et de spin

$$\vec{M}_{if} = \langle \Psi_i \Sigma_i | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_f \Sigma_f \rangle = \langle \Psi_i | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_f \rangle \langle \Sigma_i | \Sigma_f \rangle$$

et de même le second bracket est nul si, l'état fondamental étant singulet, l'état excité est triplet. Ce résultat est général : seules sont permises les transitions sans changement de spin.

Le premier bracket est décomposé en ses trois projections sur les axes cartésiens :

$$\begin{aligned} P_x &= \langle \Psi_i | \mu_x | \Psi_f \rangle \\ P_y &= \langle \Psi_i | \mu_y | \Psi_f \rangle \\ P_z &= \langle \Psi_i | \mu_z | \Psi_f \rangle \end{aligned}$$

Pour que la transition soit permise, il faut que l'une au moins de ces composantes soit non nulle, et donc que l'une au moins des trois fonctions à intégrer soit totalement symétrique, en l'occurrence de symétrie A_1 .

On peut remarquer que la symétrie du produit des états $\Psi_i \Psi_f$ est la même que celle du produit des orbitales moléculaires de départ ϕ_i et d'arrivée ϕ_f de l'électron ayant effectué la transition.

En effet, on a, dans le cas d'un système à couches complètes dans l'état fondamental :

$$\begin{aligned} \Psi_i &= (\dots)^2 \cdot \phi_i^2 \\ \Psi_f &= (\dots)^2 \cdot \phi_i^1 \phi_f^1 \end{aligned}$$

Ψ_i est toujours symétrique et Ψ_f a la symétrie du produit $\phi_i \phi_f$. Le résultat est d'ailleurs le même pour un système à couche incomplète, tel qu'un radical :

$$\Psi_i = (\dots)^2 \cdot \phi_i^I$$

$$\Psi_f = (\dots)^2 \cdot \phi_f^I$$

D'autre part, les composantes μ_x , μ_y et μ_z ont la même symétrie que les coordonnées d'espace x , y et z respectivement.

Règle de sélection pour les transitions électroniques dans les molécules

Une transition électronique moléculaire est permise par symétrie si le produit des OM impliquées dans la transition a la même symétrie que l'une des variables x , y ou z .

(i) Transition $n_y \rightarrow \pi^*$

Le produit $\phi_i \phi_f$ est $b_1 \otimes b_2 = a_2$. Les composantes de μ ont la même symétrie que la coordonnée x , y ou z correspondante, c'est-à-dire B_1 , B_2 et A_1 respectivement dans le groupe C_{2v} . Dans ce cas aucune des fonctions à intégrer n'est totalement symétrique. *La transition est interdite.*

(ii) Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Cette fois le produit $\phi_i \phi_f$ est $b_1 \otimes b_1 = a_1$. La composante P_z est non nulle puisque z est de symétrie A_1 . *La transition est permise.*

3.3. Transitions « permises » et « interdites »

En fait, les transitions interdites par symétrie sont en général observables pour la raison, entre autres, que la molécule en se déformant par vibration s'écarte souvent légèrement de la symétrie de la position d'équilibre des noyaux. En pratique (Figure 13) une transition interdite présente un ϵ_{\max} généralement inférieur à 100, alors que celui d'une transition permise est de l'ordre de 10 000. Les résultats (i) et (ii) du § 3.2. sont généraux pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, même pour des molécules de symétrie différente ou sans élément de symétrie, car le groupement carbonyle conserve une quasi-symétrie C_{2v} .

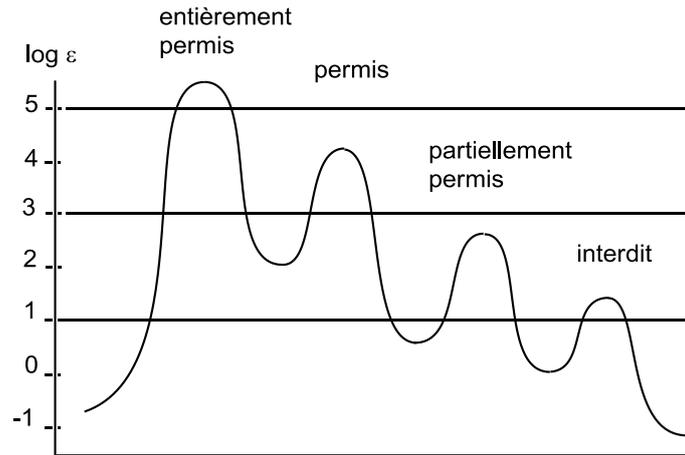


Figure 13. Ordre de grandeur des ϵ de transitions permises et interdites

Les transitions interdites par le spin ne sont généralement pas observées dans les molécules organiques avec les appareillages standard. Leur ϵ est très inférieur à 1, souvent de l'ordre de 10^{-2} .

4. Absorption des molécules organiques

4.1. Molécules non conjuguées

Le diagramme orbitalaire du méthanal est représentatif de l'ensemble des molécules organiques en l'absence de conjugaison. On rencontre en général les niveaux orbitaux, lorsque les OM correspondantes sont présentes, dans l'ordre d'énergie de la Fig. 8.

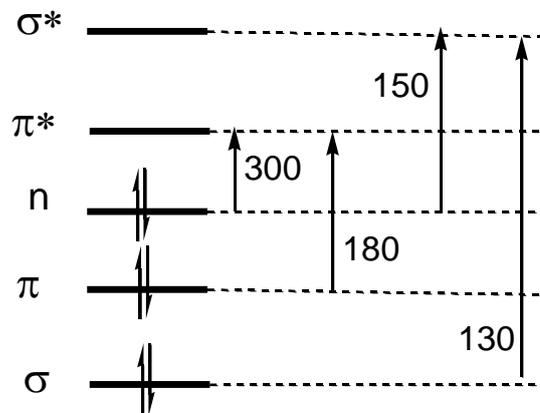


Fig. 14. Ordre de grandeur du λ_{\max} d'absorption des diverses transitions dans les molécules non conjuguées

La transition de plus basse énergie correspond le plus souvent à la promotion d'un électron de la plus haute orbitale occupée (HO) à la plus basse orbitale vacante (BV). Cette transition est donc habituellement :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules ne comportant que ce type d'OM (hydrocarbures saturés)

$n \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules saturées comportant des paires électroniques "libres" (alcools, amines, dérivés halogénés ...)

$\pi \rightarrow \pi^*$ pour les molécules insaturées sans "paire libre" (alcènes, alcynes, aromatiques)

$n \rightarrow \pi^*$ pour les molécules insaturées avec "paire libre" (aldéhydes, cétones ...).

Ainsi, les alcanes, qui ne comportent que des niveaux σ et σ^* n'absorbent que dans l'UV lointain :

Méthane	125 nm
Ethane	135 nm
Cyclopropane	190 nm

Les molécules saturées comportant un hétéroatome (eau, alcools, éthers, dérivés halogénés, amines, thiols etc.) présentent des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ à plus basse énergie, mais encore nettement en dehors du proche UV. Les dérivés iodés font exception à cause de la présence d'une paire libre de l'iode d'énergie élevée (faible énergie d'ionisation) et d'une BV de basse énergie (orbitale σ^* de C-I, cf. IX.4.2., fig 9).

CH ₃ Cl	173 nm
CH ₃ OH	183 nm
CH ₃ NH ₂	213 nm
CH ₃ I	258 nm

Les alcènes présentent une transition intense $\pi \rightarrow \pi^*$, avec un λ_{\max} vers 180-220 selon leur substitution, à la limite du proche UV, mais avec une « queue de bande » empiétant dans ce domaine. L'éthylène lui-même et les polyènes conjugués sont examinés dans le paragraphe suivant.

Les dérivés carbonylés ont une bande $n \rightarrow \pi^*$ dans le proche UV, de 270 à 300 nm pour les aldéhydes et les cétones de 205 à 230 nm pour les esters, acides, anhydrides.

Ainsi, les hydrocarbures (hexane, cyclohexane), l'éthanol, l'eau et les éthers sont des solvants usuels pour l'étude de l'absorption UV, alors que les cétones et les alcènes ne peuvent être utilisés.

4.2. Ethylène et polyènes conjugués ; influence de la conjugaison

4.2.1. Ethylène

La transition de plus basse énergie correspond à l'excitation $\pi(\text{HO}) \rightarrow \pi^*(\text{BV})$. Les orbitales π et π^* sont été représentées en Fig. 5 du Chapitre VII. L'éthylène est de symétrie D_{2h} , dont la table de caractères² est en table 3 du Chapitre X. L'axe y est suivant CC et l'axe z est perpendiculaire au plan moléculaire. A l'aide de la table de caractères, on attribue à l'orbitale π la symétrie b_{1u} : cette OM est « u », et elle est symétrique par rapport à oz et antisymétrique par rapport à ox et oy . L'orbitale π^* est « g » et symétrique seulement par rapport à ox : elle est b_{3g} . La table des produits directs³ donne pour ce groupe $b_1 \otimes b_3 = b_2$ que l'on complète par $u \otimes g = u$, soit finalement $b_{1u} \otimes b_{3g} = b_{2u}$. La coordonnée y est b_{2u} et la composante correspondante du moment de transition est non nulle par symétrie. La transition est donc permise : $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$ et $\epsilon_{\text{max}} \approx 10^4$.

4.2.2. Hydrocarbures conjugués linéaires *trans s-trans*

La transition de plus basse énergie de ces molécules fait passer un électron de la HO à la BV. Le calcul des niveaux π par la méthode de Hückel dans la série éthylène-butadiène-hexatriène (Fig. 9) montre que conjugaison rapproche la HO et la BV : le butadiène a un λ_{max} dans le proche UV et l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ se déplace vers le visible quand la conjugaison s'étend.

Les hydrocarbures conjugués appartiennent au groupe C_{2h} dans la configuration *trans* et leur conformation *s-trans* la plus stable. Comme le butadiène (cf. VII. 3.2) ils possèdent des OM de symétries alternativement a_u - b_g . Pour l'excitation de plus basse énergie, $\text{OH} \rightarrow \text{BV}$, le produit $\phi_i \cdot \phi_f$ est donc $a_u \otimes b_g = b_u$. Les coordonnées x et y sont de même symétrie et la transition est permise et intense ($\epsilon = 10^3$ - 10^4).

² Ce groupe présente des RI avec des indices 1, 2 et 3, à la différence de la plupart des groupes usuels.

³ Consultable sur le site http://www3.uji.es/~planelle/APUNTS/TGS/taules_TG_oxford.pdf

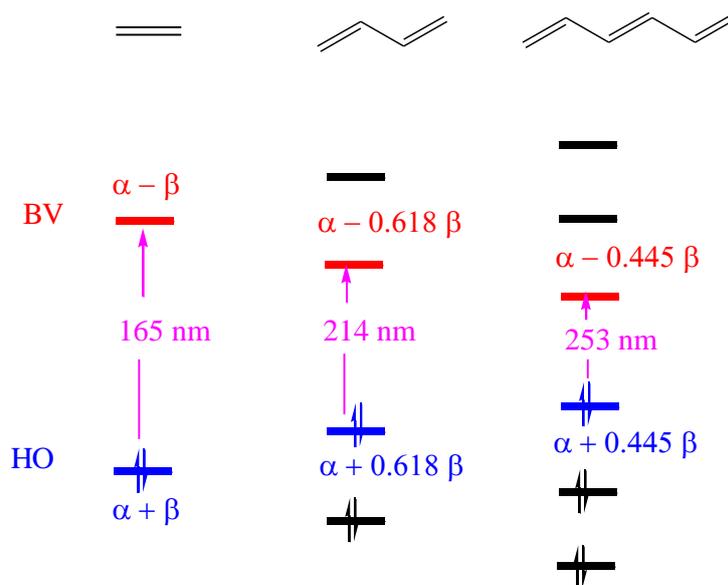
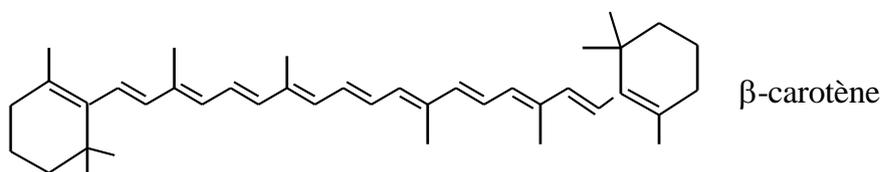


Fig. 15. Effet de la conjugaison sur l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbure (énergies Hückel simple).

Les hydrocarbures linéaires conjugués commencent à absorber dans le visible avec sept doubles liaisons conjuguées. Le β -carotène, de couleur rouge-orangé a son maximum d'absorption à 452 nm ($\epsilon = 15,2 \cdot 10^5$).



On constate un effet similaire quant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des cétones conjuguées. Le propénal $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CHO}$ présente une absorption $n \rightarrow \pi^*$ à 315 nm ($\epsilon = 14$), à plus grande longueur d'onde que le méthanal, par suite de l'abaissement du niveau π^* , et une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 210 nm ($\epsilon \approx 10^4$).

4.3. Hydrocarbures aromatiques

Le benzène (groupe D_{6h}) présente trois bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ à 255, 215 et 180 nm. Leur origine ne peut être comprise avec un modèle d'électrons sans interactions comme dans la méthode de Hückel.

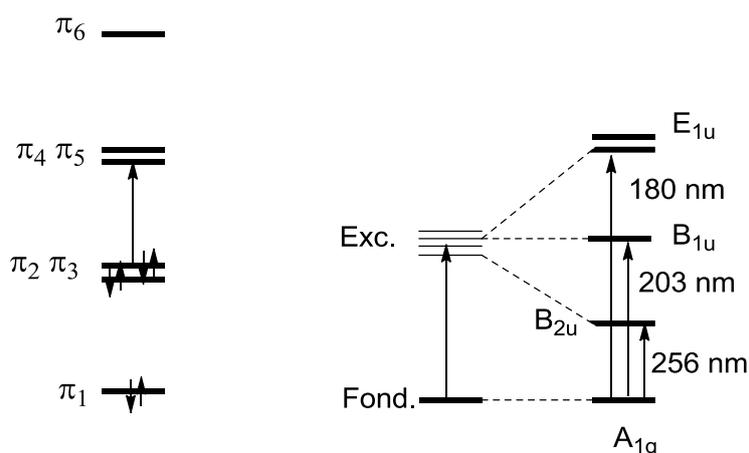


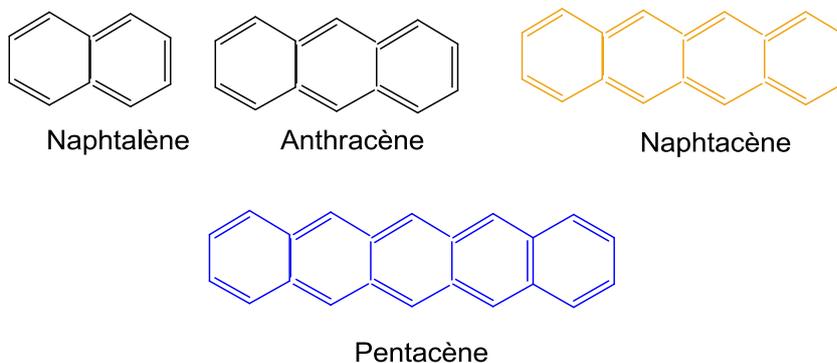
Figure 16. Orbitales π et états électroniques de plus basse énergie du benzène

En effet, d'après les OM calculées selon cette méthode (Fig. 13), on s'attend à l'existence de quatre transitions de même énergie d'un électron de π_2 ou π_3 vers un niveau π_4 ou π_5 . Mais en raison des interactions électroniques, ces quatre états excités voient leur dégénérescence levée. D'après les résultats du Chapitre 7 § 5.2, les transitions se font d'un niveau e_{1g} (π_2 - π_3) vers un niveau e_{2u} (π_4 - π_5). Les états excités ont la symétrie du produit de ces RI qu'on lit dans la table de produits directs :

$$E_{2u} \otimes E_{1g} = B_{2u} \oplus B_{1u} \oplus E_{1u}.$$

Seul, l'état E_{1u} a la même symétrie que des composantes (x , y) du moment dipolaire, donc, seule, la transition $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ est permise par symétrie. Cependant, la transition de plus basse énergie $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ est observée dans l'UV proche (256 nm avec $\epsilon = 200$).

L'extension de la conjugaison se traduit aussi chez les aromatiques polycycliques par un glissement de l'absorption vers le visible.



Ainsi, le naphthalène, et l'anthracène sont, comme le benzène, incolores ; le naphtacène est jaune-orangé et le pentacène est bleu.

Une corrélation particulièrement spectaculaire entre la structure et la couleur se rencontre dans deux variétés allotropiques du carbone, diamant et graphite (Fig. 14). Le diamant ne comporte que des liaisons σ et il est incolore. Le graphite est constitué de plans polycycliques aromatiques indéfinis qui absorbent l'ensemble du visible, et il est donc noir.

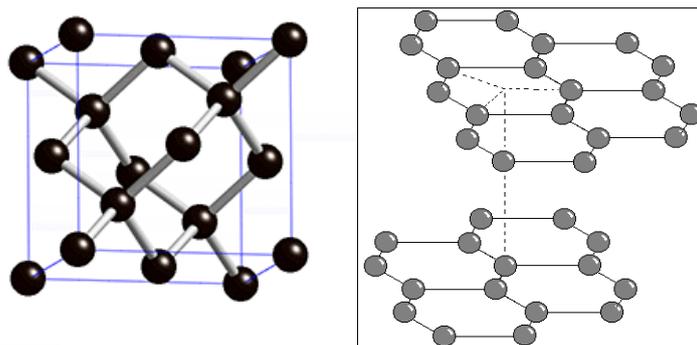
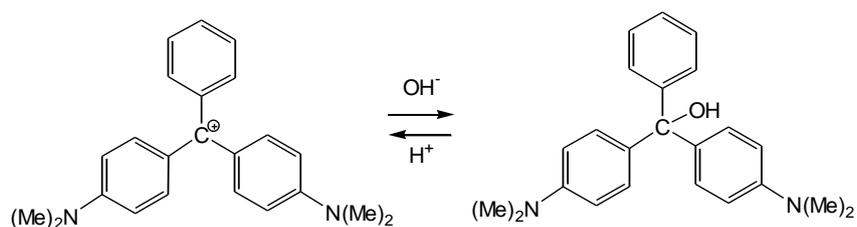


Figure 17. Structures du diamant (à gauche) et du graphite (à droite)

Les indicateurs colorés présentent souvent une conjugaison différente selon pH. Par exemple, le *vert malachite* est en milieu acide un carbocation de couleur verte dont la conjugaison s'étend à la molécule entière, alors qu'en milieu basique le centre cationique devient un carbone tétravalent qui interrompt la conjugaison des trois fragments aromatiques en donnant une molécule incolore.

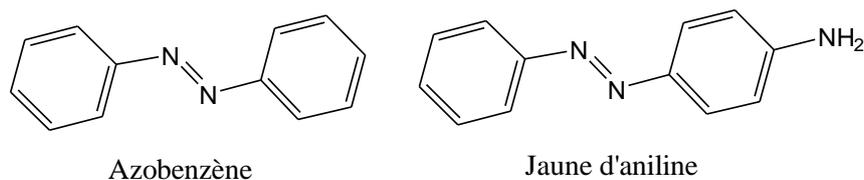


4.4. Terminologie : effets structuraux sur l'absorption

Les termes suivants sont souvent employés lors de la discussion d'effets structuraux sur l'absorption d'une molécule.

On appelle *chromophore* (de χρωμα, *couleur* et φορειν, *porter*) le groupement insaturé éventuellement conjugué responsable de l'absorption.

On appelle *auxochrome* (de αυξειν, *croître*) un substituant qui modifie l'absorption du chromophore, sans présenter, à l'état isolé, d'absorption dans cette région. Ainsi l'azobenzène, dont le chromophore est constitué par la molécule conjuguée entière, est incolore (315 nm). Avec un NH₂, c'est le *jaune d'aniline*. Le doublet de l'azote participe en fait à la conjugaison et augmente l'énergie de la HO.



On dit qu'il y a un effet *bathochrome* (de βαθος, *profond*) lorsque l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde, un effet *hypsochrome* (de υψουιν, *élever*) dans le cas contraire. Enfin un effet *hyperchrome* augmente ϵ , un effet *hypochrome* le diminue.

4.5. Aspect des spectres : raies, bandes et structure fine

Les atomes gazeux donnent des signaux d'absorption ou d'émission très fins, des *spectres de raies*. En effet, leurs niveaux d'énergie sont très bien définis car ces transitions électroniques ne peuvent s'accompagner de variation d'énergie de rotation ou vibration. Les raies ont cependant une largeur non nulle. Il existe un premier facteur d'élargissement provenant de la relation d'incertitude liant la durée de vie t d'un état et son énergie E :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Les états excités ont une durée de vie de l'ordre de 10^{-9} s, d'où une certaine variabilité de l'énergie de la transition. Mais il existe des causes beaucoup plus importantes d'élargissement des raies, comme l'effet Doppler provoqué par la distribution de vitesses des atomes dans un gaz, et qui provoque des variations de la longueur d'onde lumineuse émise ou absorbée, ou les chocs qui perturbent temporairement la structure électronique.

Les molécules présentent des signaux beaucoup plus larges, des *bandes*, surtout en solution. D'une part, la transition électronique s'accompagne de transitions vibrationnelle et

rotationnelles (Fig. 18). Une *structure fine vibrationnelle* apparaît en phase gazeuse et parfois en solution, due à des transitions du niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) du niveau électronique fondamental vers divers niveaux vibrationnels ($v' = 0, 1, 2$ etc.) du niveau électronique excité. Il n'y a pas pour ces transitions vibrationnelles de règles de sélection très strictes car, à l'état électronique excité, les constantes de forces sont différentes et les fonctions propres de vibration sont différentes de celle de l'état fondamental : elles ne leur sont donc pas orthogonales.

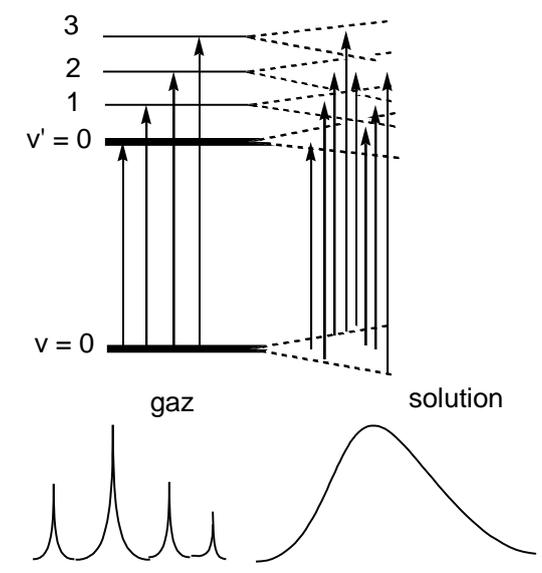


Fig. 18. Structure fine vibrationnelle des spectres d'absorption électronique et effet du solvant.

Cette structure fine vibrationnelle elle-même disparaît souvent en solution car les molécules sont alors solvatées avec des énergies variables (Fig. 15). La transition s'effectue alors entre un état fondamental et un état excité d'énergies comprises dans un certain domaine.

5. Evolution des états excités, luminescence

5.1. Processus photophysiques monomoléculaires

La Fig. 19, connue sous le nom de *diagramme de Jablonsky*, résume les processus *photophysiques monomoléculaires* susceptibles d'intervenir par excitation photonique.

La molécule est initialement supposée dans un état fondamental singulet S_0 , au niveau vibrationnel fondamental, $v = 0$. L'absorption d'un photon la porte à un niveau excité singulet supérieur, S_1, S_2 etc. (si plusieurs bandes apparaissent sur le spectre) et divers

niveaux vibrationnels de ces états. Ce phénomène est très rapide ($\approx 10^{-15}$ s). La durée de vie des états électroniques supérieurs (S_2 etc.) et de niveaux vibrationnels supérieurs est très brève ($\approx 10^{-12}$ s) et le système revient donc, avant toute autre évolution, par dissipation d'énergie mécanique (*transition non radiative*) au niveau S_0 , $v' = 0$, avec une durée de vie dans cet état de l'ordre de la ns.

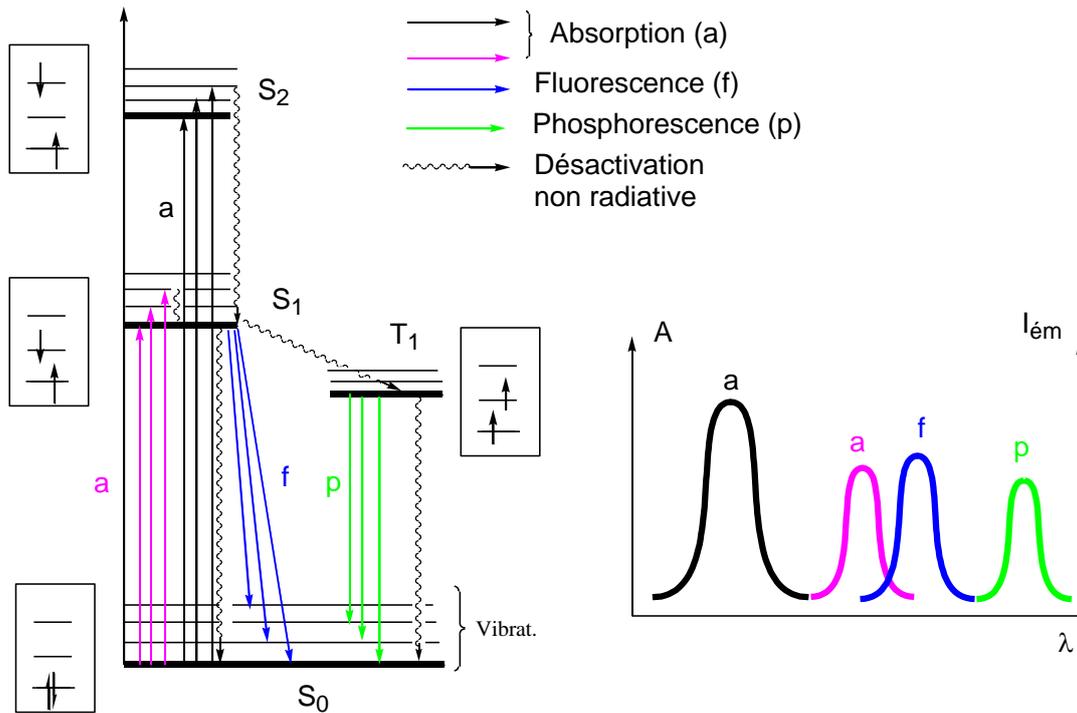


Fig. 19. Digramme de Jablonsky : absorption et évolution des états électroniques excités. Positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.

Ensuite, plusieurs processus peuvent entrer en compétition :

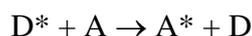
- (i) Une désactivation non radiative intervient, ramenant la molécule à l'état fondamental.
- (ii) Il y a émission de photons ramenant la molécule au niveau S_0 dans un état vibrationnel excité ou fondamental : c'est la *fluorescence*. On voit que la fluorescence se produit à une longueur d'onde supérieure à l'absorption, ou égale seulement pour la transition $v' = 0 \rightarrow v = 0$. Dans un spectre de fluorescence, on porte en ordonnée l'intensité émise $I_{ém}$ en fonction de la longueur d'onde d'émission.
- (iii) Bien que le passage singulet-triplet soit interdit, il peut intervenir avec une certaine efficacité entre les niveaux S_1 et T_1 en raison de leur proximité énergétique. Il peut être aussi favorisé par la présence d'atomes lourds (Br, I) qui augmentent le couplage spin-orbite et

« mélangent » les états singulet et triplet. Le niveau T_1 est inférieur au niveau S_1 (cf. III.4.2). Cet état ne pouvant évoluer que vers l'état S_0 selon un processus triplet \rightarrow singulet interdit, il a une durée de vie relativement longue, typiquement de l'ordre de la ms, mais pouvant aller jusqu'à plusieurs minutes.

(iv) L'état T_1 peut se désactiver de façon non radiative ou émettre de la lumière : c'est la *phosphorescence*. L'émission de phosphorescence est encore décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la fluorescence.

5.2. Autres processus d'évolution des états excités

Des processus *photophysiques bimoléculaires* peuvent aussi intervenir, par exemple le transfert d'énergie d'une molécule excitée, le *donneur* à une molécule réceptrice, l'*accepteur* :



Du point de vue du donneur, il s'agit d'une *inhibition* ou *désactivation*, du point de vue de l'accepteur, il s'agit d'une *photosensibilisation*. Les accélérateurs de bronzage sont des sensibilisateurs.

En outre, des processus *photochimiques* peuvent se produire, à partir d'états singulets S_1 ou triplets T_1 . Dans les états excités, un électron va en général occuper une OM antiliante ce qui provoque l'affaiblissement ou la rupture de certaines liaisons. Le dichlore, qui absorbe dans le visible (il est vert) se dissocie en atomes susceptibles d'amorcer des réactions en chaîne, telles que la chloration des alcanes. L'éthylène excité à l'état $\pi\pi^*$ adopte une géométrie non plane, car la déstabilisation de l'OM π^* par rapport aux OA 2p est supérieure à la stabilisation de l'OM p. Les deux CH_2 se placent dans des plans perpendiculaires, ce qui annule le recouvrement 2p-2p. Avec des alcènes substitués, ce phénomène donne lieu à des isomérisations *cis-trans* lors du retour à l'état fondamental plan.

5.3. Chimiluminescence

A côté de la fluorescence et de la phosphorescence, un autre phénomène d'émission de lumière est la *chimiluminescence*. C'est alors une réaction chimique qui fournit l'énergie nécessaire pour porter une molécule dans un état électronique excité d'où elle pourra émettre de la lumière.

Un exemple classique est celui du dioxétane, molécule de haute énergie susceptible de se dissocier en donnant deux molécules de cétones dont une à l'état excité (Fig. 14).

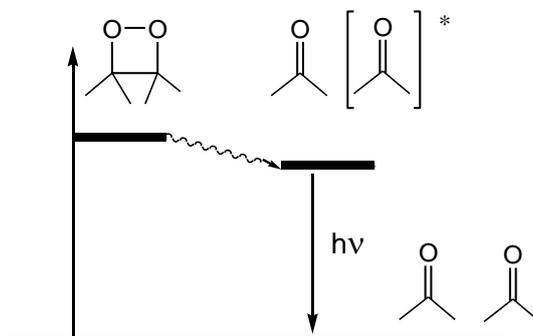


Fig. 20. Schéma de décomposition avec chimiluminescence d'un dioxétane

C'est à une molécule apparentée que les lucioles et autres vers luisants doivent un système de rencontres d'une efficacité reconnue.

Appendice 1

Moment de transition électronique

La probabilité de transition entre un état initial i et un état final f décrits par des fonctions d'onde Φ_i et Φ_f est proportionnelle au carré de l'intégrale, moment de transition (Chapitre VIII, § 2) :

$$\vec{M}_{i \rightarrow f} = \langle \Phi_i | \vec{\mu} | \Phi_f \rangle$$

Dans cette intégrale, Φ représente la fonction d'onde totale, incluant la fonction d'onde électronique d'espace, de spin et la fonction nucléaire (fonction vibrationnelle). Une première approximation consiste à supposer qu'il n'existe pas d'interaction entre ces formes d'énergie, l'énergie totale étant leur simple somme. Ceci équivaut à prendre Φ sous la forme d'un produit

- d'une fonction électronique Ψ ne dépendant que des coordonnées électroniques r_i ,
- d'une fonction de spin Σ ne dépendant que du spin σ des électrons
- d'une fonction vibrationnelle X ne dépendant que des positions R_k des noyaux

L'opérateur μ est l'opérateur associé au moment dipolaire, pour un ensemble de noyaux k et d'électrons i , s'écrit, en unités atomiques ($e = 1$) :

$$\vec{\mu} = \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i$$

soit finalement :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_i \Sigma_i X_i \left| \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f \Sigma_f X_f \rangle$$

En tenant compte du fait que μ n'agit pas sur la fonction de spin :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_i X_i \left| \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f X_f \rangle \langle \Sigma_i | \Sigma_f \rangle$$

si les fonctions de spin sont différentes :

$$\langle \Sigma_i | \Sigma_f \rangle = 0$$

Le moment de transition est nul. Ainsi, les transitions singulet-triplet sont interdites. Dans le cas contraire, l'intégrale précédente est égale à 1.

Dans l'approximation de Franck-Condon, on admet que les noyaux sont immobiles pendant la transition électronique ; les \vec{R}_k sont constants :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_i X_i \left| \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f X_f \rangle = \sum_k Z_k \vec{R}_k \langle \Psi_i | \Psi_f \rangle \langle X_i | X_f \rangle + \langle \Psi_i X_i \left| - \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f X_f \rangle$$

Comme les fonctions Ψ_i et Ψ_f sont orthogonales, le premier terme est nul. Les r_i n'agissent pas sur les fonctions vibrationnelles qui ne dépendent que des coordonnées nucléaires. Le moment de transition est nul si :

$$\langle \Psi_i X_i \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f X_f \rangle = \langle \Psi_i \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f \rangle \langle X_i | X_f \rangle = 0$$

L'intégrale $\langle X_i | X_f \rangle$ est une constante, recouvrement de la fonction vibrationnelle de l'état électronique *fundamental* et une fonction correspondante de l'état *excité*, en général non nulle. En effet, ces fonctions ne sont pas des solutions du même hamiltonien, les constantes de force étant différentes selon l'état électronique. C'est le « terme de Franck-Condon » qui reflète les probabilités relatives de transition vers les divers états vibrationnels, fondamental X_{f0} ou supérieurs X_{f1} , X_{f2} etc. de l'état électronique excité. Il détermine la structure fine vibrationnelle (cf. § 4.4.).

L'opérateur $\sum_i \vec{r}_i$ « moment de transition électronique » a la symétrie d'un vecteur de l'espace de composantes x , y , z . Le moment de transition est nul si l'intégrande n'est pas totalement symétrique. Une condition nécessaire pour que la transition soit « permise » est donc que la symétrie de Ψ_i, Ψ_f soit la même que celle d'une des variables x , y , z .

Approximation orbitale

En pratique, la symétrie de Ψ est déterminée dans l'approximation orbitale. Si Ψ_i et Ψ_f sont des déterminants de Slater construits sur l'ensemble des orbitales moléculaires φ_r occupées dans chaque état, Si en outre, ce qui est le cas usuel, Ψ_i et Ψ_f sont construits sur le *même ensemble* d'OM φ_r (ce qui revient à admettre que l'ensemble des OM de l'état excité est le même que celui de l'état fondamental) on peut démontrer que l'intégrale :

$$\langle \Psi_i \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f \rangle$$

se réduit à :

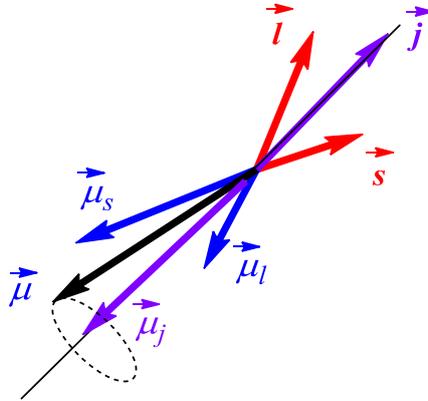
$$\langle \varphi_i(r) | \vec{r} | \varphi_f(r) \rangle$$

ou φ_i et φ_f sont les orbitales moléculaires ayant respectivement perdu et gagné un électron lors de la transition et \vec{r} la variable de position de l'électron. (Ce résultat est une application des règles de Slater donnant l'expression de l'intégrale comportant deux déterminants de Slater différant d'une monoexcitation et un opérateur monoélectronique).

Appendice 2. Effet Zeeman : calcul du facteur de Landé g_j

On cherche g_j tel que :

$$\vec{\mu}_j = g_j \mu_B \vec{j} \quad (1)$$



Comme les coefficients de proportionnalité $g_l = 1$ et $g_s \approx 2$ des moments magnétiques aux moments cinétiques respectifs ne sont pas égaux, la somme

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$$

n'est pas colinéaire à \vec{j} . Seules sont observables les projections de \vec{j} et on doit donc calculer la projection du moment magnétique total $\vec{\mu}$ sur \vec{j} . Cette projection a pour valeur algébrique :

$$\mu_j = \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{j}) = \mu \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{j}}{\mu |\vec{j}|} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|}$$

Comme $\vec{\mu}_j$ est, par définition, un vecteur colinéaire à \vec{j} , on obtient $\vec{\mu}_j$ en multipliant sa projection μ_j par le vecteur unitaire porté par \vec{j} , soit $\vec{j}/|\vec{j}|$. Et d'après (1) :

$$\vec{\mu}_j = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|^2} \cdot \vec{j} = g_j \mu_B \vec{j}$$

$$g_j = \frac{1}{\mu_B} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|^2}$$

On sait que le carré du module de \vec{j} au dénominateur vaut $j(j+1)$; en développant le numérateur :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{j} = (\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) \cdot \vec{j} = (g_l \mu_B \vec{l} + g_s \mu_B \vec{s}) \cdot \vec{j} = g_l \mu_B \vec{l} \cdot \vec{j} + g_s \mu_B \vec{s} \cdot \vec{j}$$

Les deux produits scalaires sont calculés en développant le carré de la relation entre \vec{l} , \vec{s} et \vec{j} .

Par exemple :

$$(\vec{j} - \vec{s})^2 = \vec{l}^2 = \vec{j}^2 + \vec{s}^2 - 2\vec{s} \cdot \vec{j}$$

D'où :

$$\vec{s} \cdot \vec{j} = \frac{1}{2} [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]$$

Finalement :

$$g_j = g_l \frac{j(j+1) - s(s+1) + l(l+1)}{2j(j+1)} + g_s \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

En tenant compte du fait que $g_l = 1$ et $g_s \approx 2$:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$