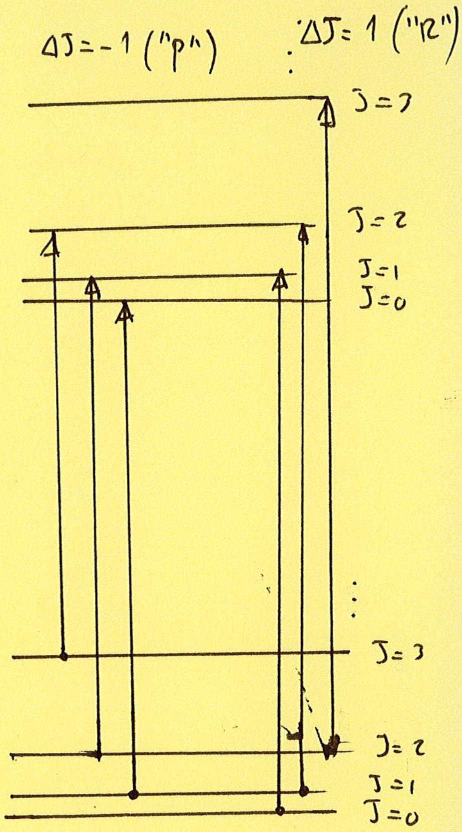
1.

1.1.

niveaux :



$E_f = E(n=1) + BJ(J+1)$

$E_i = E(n=0) + BJ(J+1)$

$$\Delta E(J \to J+1) = h\nu_0 + 2B(J+1)$$

$$\Delta E(J \to J-1) = h\nu_0 - 2BJ$$

reg. de sel : $\Delta J = 1$

1.2. Separation des raies $\approx 2B$ avec $B = \dfrac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}$

$\Rightarrow$ mom. d'inertie, (ou, avec masses connues : dist. r_0)

1.3. distortion centrifuge : effet au délà approx rot. rigide, chmt de mom d'inertie (r_0) avec J (rotation)

1.4. intensité donné par distr. Boltzmann de l'état initial :

$N(J) = N_0 (2J+1)\, e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}$, max pour $\dfrac{dN}{dJ} = 0$

$$T = \frac{B}{2k}(2J_{max}+1)^2$$

II. Spectre d'émission du lithium et approximation de Rydberg

• Les énergies des photons émis peuvent s'écrire : $E_{n2} = hc\, R_H \cdot \left(\dfrac{1}{(2-0{,}4)^2} - \dfrac{1}{(n-0{,}04)^2}\right)$.

• Les longueurs d'ondes des quatre premières raies sont donc : $\lambda_{n2} = \dfrac{hc}{E_{n2}}$ = 699,5 nm (rouge) ; 329,7 nm (U.V.) ; 278,9 nm ; 260,5 nm.

• L'énergie d'ionisation est la limite : $E_{n\infty} = \dfrac{hcR_H}{(2-0{,}4)^2}$ = 5,31 eV.

• Dans l'approximation de Slater, les électrons ont une énergie : $E_n = E_1 \dfrac{(Z-\zeta)^2}{n^2}$ ce qui donne au total :

◊ pour l'atome Li : $E = E_1.[2 \times (3 - 0{,}30)^2 + \dfrac{1}{4}(3 - 1{,}70)^2]$;

◊ pour l'ion Li^+ : $E' = E_1.[2 \times (3 - 0{,}30)^2]$;

◊ pour l'énergie d'ionisation : $E'' = E - E' = E_1 \dfrac{1}{4}(3 - 1{,}7)^2$ = 5,7 eV.

• On constate que les deux approximations sont du bon ordre de grandeur mais que, dans ce cas, l'approximation de Rydberg est plus précise.

• Le modèle de Slater est par contre "meilleur" en ce qui concerne la généralité, car il décrit un plus grand nombre de structures électroniques avec les mêmes coefficients, alors que les coefficients de l'approximation de Rydberg doivent être adaptés différemment en fonction du niveau électronique considéré.

(1) $Mg^{11+} \Rightarrow Z = 12$ $\quad E_n = -13{,}6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ (eV)

$n = 2 \to n = 1 \Rightarrow h\nu = 13{,}6 \cdot (12)^2 \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4}\right)$

$h\nu = 1468{,}8\,eV \to \lambda \sim \frac{12400}{1468{,}8} \sim 8{,}44\,Å$ $(0{,}84\,nm)$

(2) (a). $n = 2$, $\ell = 1$ (2p) a une structure fine dûe à l'interaction spin-orbite $j = \frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$ $\to$ transition $2p \to 1s$ est en réalité un doublet $2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$ et $2p_{3/2} \to 1s_{1/2}$

(b) avec $\hat{H}_{SO} = a.\hat{\ell}.\hat{s}$ et $\hat{j} = \hat{\ell} + \hat{s}$ on peut écrire :

$\hat{H}_{SO} = \frac{a}{2}\left(\hat{j}^2 - \hat{\ell}^2 - \hat{s}^2\right)$ opérateur diagonal dans la base

$|n, \ell, s, j, m_j\rangle$ avec les valeurs propres :

$$\Delta E_{SO} = \langle n, \ell, s, j, m_j | H_{SO} | n, \ell, s, j, m_j \rangle = \frac{a\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\right]$$

soit ici : $\Delta E_{SO}(j = \frac{1}{2}) = \frac{a\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2} - (1 \times 2) - \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right] = -a\hbar^2$

$\Delta E_{SO}(j = \frac{3}{2}) = \frac{a\hbar^2}{2}\left[\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2} - 2 - \frac{3}{4}\right] = +\frac{a\hbar^2}{2}$

écart entre les composantes $= \frac{3}{2} a\hbar^2$

expérimentalement $\Delta\lambda = 6.10^{-4}$ nm et $E = \frac{hc}{\lambda}$

soit $|\Delta E_{exp}| = \frac{hc}{\lambda^2}\Delta\lambda = \frac{6{,}62.10^{-34} \cdot 3.10^{8}}{(8{,}44.10^{-10})^2} \times 6.10^{-13}$

$\Delta E_{exp} = 1{,}673\,10^{-19}\,J \approx 1{,}05\,eV$

$\frac{3}{2} a\hbar^2 = 1{,}05\,eV \Rightarrow a\hbar^2 \approx 0{,}7\,eV$

(3). (a) : pour avoir $\mu_B B \approx 0{,}7\,eV$ $(1{,}115 \cdot 10^{-19}\,J)$ il faut avoir :

$B \sim \frac{1{,}115.10^{-19}}{9{,}27.10^{-24}} \approx 12031\,T$! Champ énorme !!

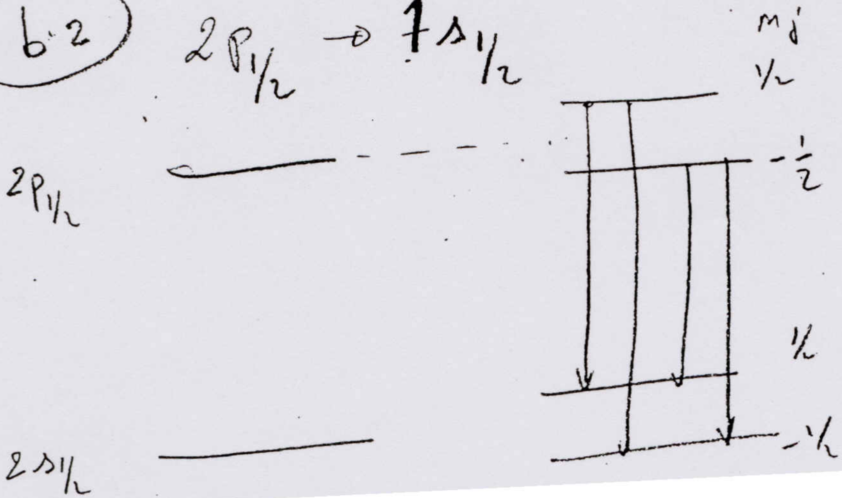
diagonal dans $|n l s j m_j\rangle$ avec

et donc $\hat{H}_{Zee} = \frac{\mu_B B}{\hbar} g_J \hat{J}_z$

les valeurs propres :

$$\Delta E_{Zee} = g_J \mu_B B m_j \, .$$

b.2 $2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$

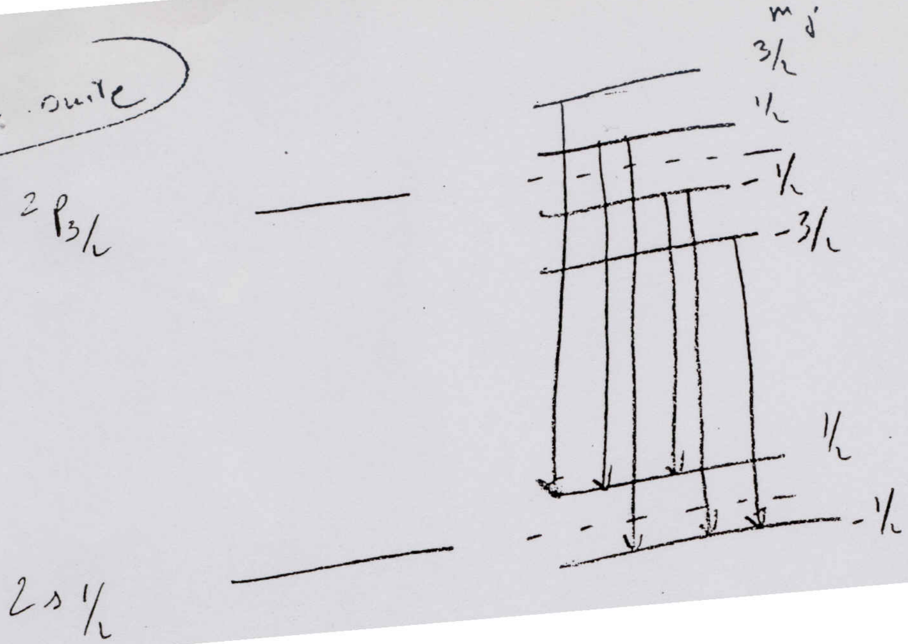


$$g_J = 1 + \frac{\frac{1}{2}\frac{3}{2} - \frac{8}{4} + \frac{1}{2}\frac{3}{2}}{2\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{2}}$$

$$= 1 - \frac{1/2}{2\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{2}} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}\frac{3}{2} - 0 + \frac{1}{2}\frac{3}{2}}{2\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{2}} = 2$$

b) suite



$$g = 1 + \frac{\frac{3}{2}\frac{5}{2} - \frac{8}{4} + \frac{1}{2}\frac{3}{2}}{2\,\frac{3}{2}\,\frac{5}{2}}$$

$$= 1 + \frac{5/2}{\cancel{2}\,\frac{3}{\cancel{2}}\cdot\frac{5}{\cancel{2}}} = \frac{4}{3}$$

$$g = 2$$