1. Questions de cours

1.1.

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

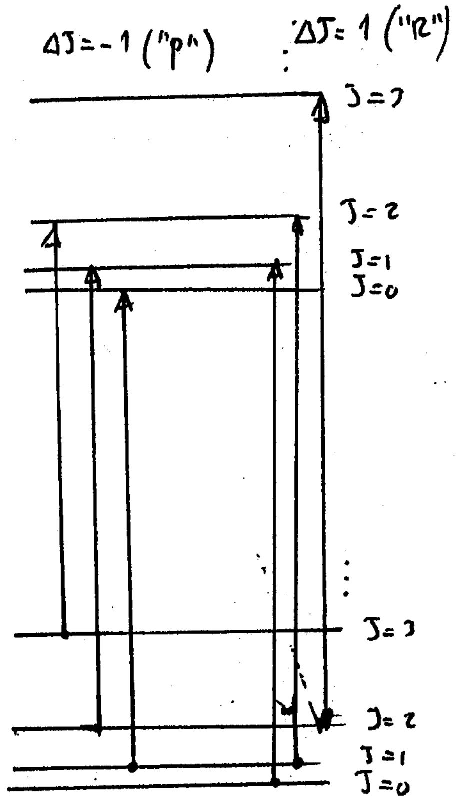
$$\Delta E(J \to J-1) = h\nu_0 - 2BJ$$

niveaux :

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

Règ. de sel : $\Delta J = 1$

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



1.2.

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

$\Rightarrow$ 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 $\frac{dN}{dJ} = 0$

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

B.2) Effet Stark en champ fort sur le niveau $n=2$

① On néglige la structure fine, donc là aussi aucun hamiltonien ne dépend du spin électronique. On peut donc ne pas tenir compte de celui-ci.

② $\langle 2\,l\,m | W_S | 2\,l'm' \rangle$?

$[Z, L_z] = 0$ donc $[W_S, L_z] = 0$ donc W_S ne peut coupler des états appartenant à différents espaces propres de L_z.

③ $W_s = e\mathcal{E}r\cos\theta \Rightarrow \langle 2\,l\,m | W_s | 2\,l'm' \rangle = \delta_{m\,m'} \langle 2\,l\,m | W_s | 2\,l'm \rangle$

Comme d'autre part les éléments de matrice diagonaux sont nuls, il ne reste plus à calculer que

$$\langle 2\,0\,0 | W_s | 2\,1\,0 \rangle = 2\pi \mathcal{E}_0 e \int_0^\infty R_{2s}(r) R_{2p}(r)\, r^3 dr \int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta$$

$$= e\mathcal{E}_0 \frac{1}{2}\, 3\sqrt{3}\, a_0\, \sqrt{3}\, \frac{2}{3} = 3e\mathcal{E}_0 a_0$$

④ Au 1er ordre de la théorie des perturbations, pour un système dégénéré, il faut diagonaliser la restriction de W_S au sous-espace $\mathcal{E}_{n=2}$

* les états $|2\,1\,\pm 1\rangle$ ne sont pas couplés et restent donc inchangés
* il reste donc à diagonaliser la matrice 2×2 correspondant aux états $\{|2\,1\,0\rangle, |2\,0\,0\rangle\}$

$$\begin{array}{cc} |200\rangle & |210\rangle \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} E_2 & 3e\mathcal{E}_0 a_0 \\ 3e\mathcal{E}_0 a_0 & E_2 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} E_2 + 3e\mathcal{E}_0 a_0 & 0 \\ 0 & E_2 - 3e\mathcal{E}_0 a_0 \end{pmatrix}$$

avec les états propres $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle \pm |210\rangle\right)$

3) Effet Zeeman de structure fine H (n=2)

b) Rappel : un opérateur vectoriel $\vec{A}$ vérifie les relations de commutation.

a) $W_z = \omega_0 (L_z + 2S_z) + g_I \omega_n \frac{I_z}{\hbar}$ simplification car $\omega_n \ll \omega_0$

$$[J_x, A_x] = 0$$
$$[J_x, A_y] = i\hbar A_z$$
$$[J_x, A_z] = -i\hbar A_y$$

et celles déduites par permutation circulaire des indices x, y, z

$$W_z^{(0)} = \omega_0 (L_z + 2S_z)$$

Puisqu'on nous suggère d'utiliser le théorème de Wigner-Eckart, il faut avoir un opérateur vectoriel. Essayons $\vec{L}$ et $\vec{S}$ en nous souvenant que $[L_i, S_j] = 0 \quad \forall i,j \in \{x,y,z\}$

On a $J_i = L_i + S_i$ donc

$$[J_x, L_x] = [L_x, L_x] = 0$$
$$[J_x, L_y] = [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$
$$[J_x, L_z] = [L_x, L_z] = -i\hbar L_y \Rightarrow \vec{L} \text{ est un opérateur vectoriel}$$

il en est de même de $\vec{S}$.

On a donc

$$L_z = \frac{\langle n l s j m_j | \vec{L}.\vec{J} | n l s j m_j \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} J_z$$

$$\vec{S}^2 = (\vec{J} - \vec{L})^2 = \vec{J}^2 + \vec{L}^2 - 2\vec{J}.\vec{L} \Rightarrow \vec{J}.\vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

et $\vec{J}.\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)$

et $(\vec{L} + 2\vec{S}).\vec{J} = \frac{1}{2}(3\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)$

Donc à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(l,s,j)$, on a

$$W_z = \frac{\omega_0}{2\hbar^2 j(j+1)} \langle n l s j m_j | (3\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2) | n l s j m_j \rangle J_z$$

Donc $\boxed{W_z = \frac{\omega_0}{2j(j+1)} (3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)) J_z}$

$C = 3$

(5

c) Dòn $\Delta E(n l s j m_j) = \frac{\omega_0}{2j(j+1)}\left[3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)\right] m_j \hbar$

état $j = \frac{3}{2}$

$E_{SO} = \frac{A}{2}\hbar^2$

$\frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2} + \frac{3}{4} - 2}{2\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}} = \frac{10}{15/2} = \frac{4}{3}$

$m_j = -\frac{3}{2}$ $\Delta E = -2\hbar\omega_0$

$m_j = -1/2$ $\Delta E = -\frac{2}{3}\hbar\omega_0$

$m_j = 1/2$ $\Delta E = \frac{2}{3}\hbar\omega_0$

$m_j = 3/2$ $\Delta E = 2\hbar\omega_0$

état $j = 1/2$

$E_{SO} = -A\hbar^2$

$\frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3\cdot 3/4 + 3/4 - 2}{2\cdot 3/4} = \frac{2}{3}$

$m_j = -1/2$ $\Delta E = -\frac{1}{3}\hbar\omega_0$

$m_j = 1/2$ $\Delta E = 1/3\,\hbar\omega_0$

4/ a) Spectre de l'atome de Germanium

$\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{[Ar]} 3d^{10} 4s^2 4p^2$

b) $^1S_0,\ ^1D_2,\ ^3P_{0,1,2}$

c) $[Ar]\,4s^2 4p^1 5s^1$

d) termes avec $4p^1 5s^1$: $^1P_0,\ ^3P_0,\ ^3P_1\ ^3P_2$

e)
$$E(4p5s) = (-R)\frac{(Z^*_{4p})^2}{4^2} + (-R)\frac{(Z^*_{5s})^2}{5^2} \approx -16{,}13\,eV$$

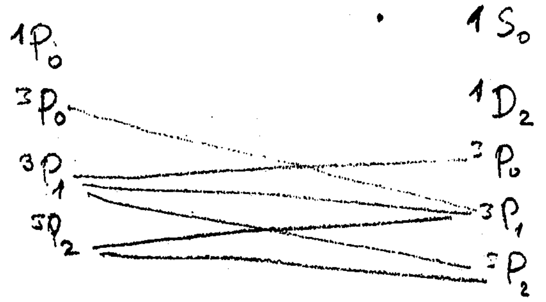
$$E(4p^2) = 2\cdot(-R)\cdot\frac{(Z_{4p})^2}{4^2} = -20.12\,eV$$

$$\Delta E = E(4p5s) - E(4p^2) = 3.98\,eV = h\nu$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{c}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.62\cdot 10^{-34}\,Js \cdot 3\cdot 10^8\,\frac{m}{sec}}{0.63\cdot 10^{-18}\,J}$$

$\approx 315\,nm$ UV

f) etat excité: état fondamental



$\Rightarrow$ 6 possibilités