I. a) $H = \frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m_2} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$

b) on néglige $\frac{e^2}{r_{12}}$ dans approx e⁻ électrons indépendants

c) configuration $1s^2$: deux e⁻ 1s "voyant" noyau $Z = 2$

$\Rightarrow E = -8\mathcal{E}_i = -108{,}8\,eV$ $\quad \left\{ E_n = -\frac{Z^2 \mathcal{E}_i}{n^2} \right.$ avec $\mathcal{E}_i = 13{,}6\,eV$

Conf. $1s^2\,2s$

$\hookrightarrow L = 0 \quad S = 0$ couche pleine

électron indiscernable

$+$

$\ell = 0 \quad s = \frac{1}{2} \Rightarrow L = 0 \quad S = \frac{1}{2}$

$J = \frac{1}{2}$ donc $^{2}S_{1/2}$ "(2S+1)" "(L)" "(J)"

Conf. $1s\,2s^2$

$\ell = 0,\ s = \frac{1}{2} + L = 0,\ S = 0 \Rightarrow L = 0,\ S = \frac{1}{2} \quad J = \frac{1}{2} \quad {}^{2}S_{1/2}$

couche pleine.

conf $1s\,2s\,2p$

$\ell = 0,\ s = \frac{1}{2} + \ell = 0,\ s = \frac{1}{2} \Rightarrow L = 0,\ S = 0$ ou $S = 1$ $+ \ \ell = 1,\ s = \frac{1}{2}$

$L = 1$

$\Rightarrow S = 0 + s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$

$S = 1 + s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$

donc $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

finalement $^{2}P_{1/2,\,3/2}$ ou $^{4}P_{1/2,\,3/2,\,5/2}$

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

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

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

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

ⓑ avec $\hat{H}_{SO} = a \cdot \hat{\ell} \cdot \hat{s}$ 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 : $\Delta E_{SO}(j=\frac{1}{2}) = \frac{a\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2} - (1\times 2) - \frac{1}{2}\frac{3}{2}\right] = -a\hbar^2$

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

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

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

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

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

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

M1. Sci Phys   Mars 2006

(1) $n = 3$.

$\lvert n$	ℓ	s	j	$m_j \rangle$	
3	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$3p_{3/2}$
"	"	"	"	$\pm\frac{1}{2}$	
3	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$3d_{3/2}$
"	"	"	"	$\pm\frac{1}{2}$	
3	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\pm 5/2$	$3d_{5/2}$
"	"	"	"	$\pm 3/2$	
"	"	"	"	$\pm\frac{1}{2}$	

18 états

(2) a) niveaux différents $(3s_{1/2}, 3p_{1/2})$

$(3p_{3/2}, 3d_{3/2})$

$(3d_{5/2})$

$\Delta E_{n,j}$ $\boxed{E_{3,1/2}}$

3 niveaux différents $\boxed{E_{3,3/2}}$

$\boxed{E_{3,5/2}}$

b) $Z = 1$, $mc^2\alpha^4 \simeq 1,45 \cdot 10^{-3}\ eV$; $n = 3$ $\left(\frac{-13,6}{9}\right)$

$+\frac{mc^2 Z^4\alpha^4}{2n^3} \simeq +2,685 \cdot 10^{-5}\ eV$ ~~1,95~~

$\Delta E_{3,\frac{1}{2}} = +2,685\ 10^{-5}\left[\frac{3}{12} - \frac{2}{1+1}\right] \simeq -2,01 \cdot 10^{-5}\ eV$

$\Delta E_{3,\frac{3}{2}} = 2,685 \cdot 10^{-5}\left[\frac{3}{12} - \frac{2}{3+1}\right] \simeq -0,671\ 10^{-5}\ eV$

$\Delta E_{3,\frac{5}{2}} = 2,685\ 10^{-5}\left[\frac{3}{12} - \frac{2}{5+1}\right] \simeq -0,223\ 10^{-5}\ eV$

③ a) $\hat{H}_Z |n,\ell,s,j,m_j\rangle \equiv g_j \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{J}_3 |n,\ell,s,j,m_j\rangle$

$$\Delta E_Z = \langle n,\ell,s,j,m_j | \hat{H}_Z | n,\ell,s,j,m_j\rangle$$

$$\boxed{\Delta E_Z = g_j \mu_B B m_j}$$

b) pour $3d_{5/2}$, $m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$

$j = \frac{5}{2}$, $\ell = 2$ $(s = \frac{1}{2})$ $\Rightarrow g_j = 1 + \frac{\frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2} + \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2} - (2\cdot 3)}{5\left(\frac{7}{2}\right)}$

$$g_j = 1 + \frac{\frac{35}{4} + \frac{3}{4} - \frac{24}{4}}{\frac{70}{4}} = 1 + \frac{14}{70} = 1 + \frac{1}{5}$$

$g_j = \frac{6}{5}.$; $\underline{\mu_B B \simeq 5{,}8.10^{-5} eV}$

pour 1 Tesla
$$\begin{cases} \Delta E_Z = \pm 3{,}48.10^{-5} eV & (m_j = \pm\frac{1}{2}) \\ \Delta E_Z = \pm 1{,}04.10^{-4} eV & (m_j = \pm\frac{3}{2}) \\ \Delta E_Z = \pm 1{,}74.10^{-4} eV & (m_j = \pm\frac{5}{2}) \end{cases}$$

$1{,}74 \times 1{,}6$

1044
174
2784

10^{-23}

Correction du même ordre de grandeur ou plus grande que la correction de structure fine ! Contraire aux hypothèse.

c) Avec $\Delta E_{SF} \simeq 0{,}5.10^{-5} eV$

$\Rightarrow \mu_B B \lesssim 0{,}5.10^{-6} eV$

soit $B \lesssim \frac{0{,}5.10^{-6}}{5{,}8.10^{-5}} \simeq 0{,}0086\ T$

Distorsion centrifuge d'une molécule diatomique

Distorsion centrifuge

$F(J) = B\underbrace{J(J+1)}_{\hat{J}^2} - D\underbrace{[J(J+1)]^2}_{\hat{J}^4}$ origine ?

rappel : $\hat{J} = \mu R^2 \omega$ $I = \mu R^2$

5

$\underbrace{\mu R \omega^2}_{\text{centrifuge}} = k(R-R_0)$ $(\sum \vec{f} = \vec{0})$

d'où $R \simeq R_0\left(1+\frac{\mu\omega^2}{k}\right)$

Avec $\hat{H} = \frac{J^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R-R_0)^2$ il vient : $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{J}^4}{2k\mu^2R^6}$

En développant, $\frac{1}{R^2} \simeq \frac{1}{R_0^2}\left(1-\frac{2\mu\omega^2}{k}\right)$

donc $\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{J}^2}{2\mu R_0^2}}_{BJ(J+1)} - \underbrace{\frac{\hat{J}^4}{2k\mu^2R_0^6}}_{DJ^2(J+1)^2}$ $\boxed{D = \frac{\hbar^3}{4\pi k c \mu^2 R_0^6}}$ (cm^{-1})

et $\boxed{\nu_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3}$

Rq : • $D \sim \frac{1}{k}$, si le ressort est "dur", pas de distorsion : OK.

• les niveaux se resserent d'autant plus que J augmente. Le modèle atteint ses limites si $\nu_J \sim 0$ soit $\frac{B}{D} \sim (J+1)^2$. Avec $\frac{B}{D} \sim 10^4$ (exercice précédent), il vient $J \sim 100$. La dissociation est atteinte !