1. interaction rayonnement – syst. at, mol., detection des photons,
absorption: baisse du flux de photons, emission: detection de photons emises
interet: renseignements sur – structure electronique, type d'atome
– propriétés moléculaires, comme cte de rot (mom. d'inertie, distance d'eq pour diatomiques,
– cte de raideur pour vibrations

3. 1 a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ $\quad l_1=1,\ l_2=1 \Rightarrow L = 0, 1, 2.$

$s_1 = \frac{1}{2},\ s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1$

p^2 elec. equivalents, donc: $L=0,\ S=0 \Rightarrow J=0$ $\quad {}^1S_0$

$L=1,\ S=1 \Rightarrow J=0,1,2$ $\quad {}^3P_{0,1,2}$

$L=2,\ S=0 \Rightarrow J=2$ $\quad {}^1D_2$

etat fond.: ${}^3P$ (max. S)

2.5 b) $\Delta E({}^1S_0) = \frac{A}{2}(0-0-0) = 0$

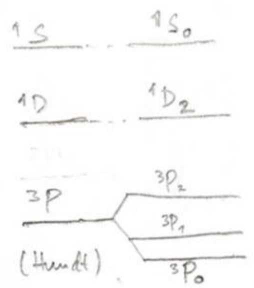
$\Delta E({}^3P_0) = \frac{A}{2}(0-1\cdot2-1\cdot2) = -2A$

$\Delta E({}^3P_1) = \frac{A}{2}(1\cdot2-1\cdot2-1\cdot2) = -A$

$\Delta E({}^3P_2) = \frac{A}{2}(2\cdot3-1\cdot2-1\cdot2) = A$

$\Delta E({}^1D_2) = \frac{A}{2}(2\cdot3-2\cdot3-0) = 0$

0.5 c)



2.5 d) $\Delta E_Z({}^1S_0) = 0$ car seul $M_J = 0$

$\Delta E_Z({}^3P_0) = 0$ car seul $M_J = 0$

$\Delta E_Z({}^3P_1) = \omega_0\left(1 + \frac{1\cdot2 + 1\cdot2 - 1\cdot2}{2\cdot1\cdot2}\right) = \frac{3\omega_0}{2} M_J \quad (M_J = 0, \pm1)$

$\Delta E_Z({}^3P_2) = \omega_0\left(1 + \frac{2\cdot3 + 1\cdot2 - 1\cdot2}{2\cdot2\cdot3}\right) = \frac{3\omega_0}{2} M_J \quad (M_J = 0, \pm1, \pm2)$

$\Delta E_Z({}^1D_2) = \omega_0\left(1 + \frac{2\cdot3 + 0 - 2\cdot3}{2\cdot2\cdot3}\right) = \omega_0 M_J \quad (M_J = 0, \pm1, \pm2)$

0.5 e) nombre de Zeeman-niveaux donne valeur de J car nbr. de niveaux = 2J+1

1 L'état fondamental de l'atome d'hélium

1. (a) Le nombre quantique ℓ est associé à l'observable $\hat{L}^2$, où $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ est l'opérateur moment cinétique orbital de l'électron. Les résultats possible d'une mesure de $\hat{L}^2$ sont $\hbar^2\ell(\ell+1)$ avec ℓ entier positif ou nul. Le nombre quantique m est associée à $\hat{L}_z$. Les résultats possibles d'une mesure de $\hat{L}_z$ (ℓ étant fixé) sont $m\hbar$, où m est entier compris entre $-\ell$ et $+\ell$.

   (b) La partie orbitale de l'état fondamental s'écrit $\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = Ce^{-Zr/a_1}$ avec $C = \dfrac{\sqrt{Z^3}}{\sqrt{\pi a_1^3}}$.
   C'est un état de moment cinétique nul, à symétrie sphérique.

   (c) Cet état a une énergie $-Z^2E_I$ avec $E_I = m_\mathrm{e}e^4/(2\hbar^2)$ et une taille $\sim a_1/Z$.

2. (a) Dans cette approximation d'électrons indépendants, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \qquad \text{avec} \qquad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_\mathrm{e}} - \frac{2e^2}{\hat{r}_i} \; .$$

   (b) On obtient le niveau fondamental de l'atome en mettant chaque électron dans l'état orbital $\psi_{1,0,0}(\vec{r}_i)$ correspondant à l'état fondamental de $\hat{H}_i$. Chaque électron a l'énergie $-2m_\mathrm{e}e^4/\hbar^2$, soit une énergie totale :

$$E_f = -4m_\mathrm{e}e^4/\hbar^2 \; .$$

   Pour satisfaire au principe de Pauli, il faut que le vecteur d'état des deux électrons soit antisymétrique par échange des deux électrons. La partie orbitale étant symétrique, il faut que les deux spins soient dans l'état singulet :

$$|\Psi_f\rangle = |1 : \psi_{1,0,0} \; ; \; 2 : \psi_{1,0,0}\rangle \otimes \frac{|1 : + \; ; \; 2 : -\rangle \; - \; |1 : - \; ; \; 2 : +\rangle}{\sqrt{2}} \; .$$

   Le niveau fondamental n'est donc pas dégénéré.

   (c) On trouve $E_f = 8 \times (-13{,}6) = -108{,}8$ eV.

3. Il faut appliquer la théorie des perturbations au premier ordre dans le cas non dégénéré. Le déplacement du niveau fondamental dû à la perturbation V s'écrit :

$$\Delta E = \langle \Psi_f|\hat{V}|\Psi_f\rangle = \iint |\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)|^2 \; |\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \; d^3r_1 \; d^3r_2 \; .$$

   On pose $\vec{\rho}_i = 2\vec{r}_i/a_1$ et on trouve :

$$\Delta E = \frac{5}{4}\frac{e^2}{a_1} = 34{,}0 \text{ eV} \; .$$

   A cet ordre du calcul, l'énergie de l'état fondamental est donc : $E_f = -108{,}8 + 34{,}0 = -74{,}8$ eV.

4. (a) L'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction de deux dipoles magnétiques μ séparés par une distance d est $W \sim \dfrac{\mu_0}{4\pi}\dfrac{\mu^2}{d^3}$. La distance entre les deux électrons est de l'ordre du rayon de Bohr a_1. On a donc :

$$|W| \sim \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{q^2\hbar^2}{4m_\mathrm{e}^2a_1^3} \; .$$

   (b) En remplaçant a_1 par sa valeur, on trouve :$|W| \sim \alpha^2e^2/a_1$. La correction d'énergie liée à l'interaction magnétique entre électrons est donc 10^4 fois plus faible que l'énergie d'interaction électrostatique. On peut la négliger à cet ordre du calcul.

5. La mesure expérimentale (-79 eV) donne un résultat remarquablement proche de la prédiction de ce modèle très simple ($-74{,}8$ eV). Pour aller au delà, on peut chercher à calculer les ordres suivants de la théorie des perturbations. On peut aussi utiliser des méthodes plus sophistiquées, consistant à évaluer pour chaque électron, le champ moyen créé par le noyau et l'autre électron (cf. Chap. 16, § 4.6).

CN et CN^+

1. masse réduite: $\mu = \frac{m_C m_N}{m_C + m_N} = \frac{12 \cdot 14 \cdot m_p^2}{(12+14) m_p} = 6{,}46\, m_p =$

$= 1.07 \cdot 10^{-26}$ kg

2. $B = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} = 3.11\ 10^{-23}$ J

branche R: $J \rightarrow J+1$

$\Delta E = 2B \cdot J$, $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

nbudind $\tilde{\nu}\,[cm^{-1}] = \frac{1}{\lambda[cm]} = \frac{\Delta E}{hc} = 2\left(\frac{B}{hc}\right) J = 2\bar{B} J$

$\underbrace{\bar{B}} = \frac{B}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 \mu c r_0^2}$

$1{,}57\ 10^{2}\ m^{-1}$

$\bar{B} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{8\pi^2 (1.07 \cdot 10^{-26}) \cdot 2.9 \cdot 10^{10} \cdot (1.29 \cdot 10^{-10})^2} = 1{,}57\ cm^{-1}$

$2\bar{B} = 3{,}1$

$$\tilde{\nu}\left|\begin{array}{l} \tilde{\nu}(0 \rightarrow 1) = 3.13\ cm^{-1} \\ \tilde{\nu}(1 \rightarrow 2) = 6.26\ cm^{-1} \\ \nu(2 \rightarrow 3) = 9.4\ cm^{-1} \\ \nu(3 \rightarrow 4) = 15.5\ cm^{-1} \end{array}\right)$$

3. $N_J = N_0\, (2J+1)\, e^{-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}}$

$0 = \frac{\partial N}{\partial J} = 2N_0\, e^{-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}} + N_0 (2J+1) \cdot \left(-\frac{B}{kT}(2J+1)\right) e^{-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}}$

$= \left(2N_0 - N_0 \frac{B}{kT} (2J+1)^2\right) e^{-}$

$$= 2 - \frac{B}{kT}(2J+1)^2 \Rightarrow 2J+1 = \sqrt{\frac{2kT}{B}}$$

$$\frac{B}{kT}(2J+1)^2 = 2 \qquad J = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2kT}{B}} - 1\right)$$

avec $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, on a :

$J_{max} = 7.7 \cong 8$ pour 300 K

$J_{max} = 14.2 \cong 14$ pour 1000 K

c. $V = \frac{1}{2}\mu\omega^2(R - R_{eq})^2 = \frac{1}{2}k(R - R_{eq})^2$ (I)

car $k = \mu\omega^2$

$$\Delta E_{vib} = \hbar\omega$$

$$\tilde{\nu}_{vib} = \frac{\Delta E_{vib}}{hc} = \frac{\hbar\omega}{hc} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

2 cas : $\tilde{\nu}_{vib} = 2068\ cm^{-1}$

$$\omega = 2\pi c\,\tilde{\nu}_{vib} = 2\pi \cdot 2.99 \cdot 10^{10}\ \frac{cm}{sec} \cdot 2068\ cm^{-1} \quad (CN)$$

$$= 3.88 \cdot 10^{14}\ \frac{1}{sec}$$

$$k = 1.07 \cdot 10^{-26} \cdot (3.88 \cdot 10^{14})^2 = 1615\ \frac{N}{m} \quad (CN)$$

$\tilde{\nu}_{vib} = 1580\ cm^{-1}$

$$\omega = 2\pi \cdot 2.99 \cdot 10^{10}\ \frac{cm}{sec} \cdot 1580\ cm^{-1} \quad (CN^+)$$

$$= 2.96 \cdot 10^{14}\ \frac{1}{sec}$$

$$k = 1.07 \cdot 10^{-26} \cdot \left(2.96 \cdot 10^{14}\ \frac{1}{s}\right)^2 \approx 943\ \frac{N}{m} \quad (CN^+)$$

CN^+ plus faible : un e^- de liaison de moins