

Questions de cours

$$1) \vec{J} = \vec{J}_x + \vec{J}_y$$

$$\text{Calculons } [J_x, J_y] = [j_{1x} + j_{2x}, j_{1y} + j_{2y}]$$

$$= [j_{1x}, j_{1y}] + 0 + 0 + [j_{2x}, j_{2y}]$$

$$= i\hbar J_z \quad \rightarrow \text{autre moment angulaire}$$

2) Structure hyperfine / Terme de contact (singulière en $r=0$)
 \rightarrow décrit l'interaction du m^l magnétique du spin de l'e- avec le chp \vec{B} à l'intérieur du proton (non ponctuel)

B – Problème

Nous allons considérer dans ce problème l'interaction du spin nucléaire $I=1/2$ d'un atome hydrogénoïde ($Z=53$) avec le moment totale $J = L+S$ de son électron de nombre quantique principal $n=3$. Le Hamiltonien d'interaction du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + k\vec{I} \cdot \vec{J} + \hat{A}$$

L'opérateur \hat{A} est un opérateur de couplage entre les états hyperfins du système. Il agit donc sur le moment total $F=I+J$ du système et est défini par :

$$\hat{A}|F\rangle = \hbar^2(F-2)|F+1\rangle - (F-1)\hbar^2|F-1\rangle$$

B-1) Quelle(s) interaction(s) est prise en compte dans H_0 ? Dans $k\vec{I} \cdot \vec{J}$?

Réponse : coulombienne uniquement

B-2) Donner, dans la base $|nLSJ\rangle$ la liste des vecteurs propres de H_0 associés à $n=3$. Combien d'états quantiques (m_l) sont associés à chaque vecteur $|nLSJ\rangle$. Est-ce compatible avec le nombre d'électrons possible associé au remplissage complet de chaque couche L.

Reponses: $n=3$ $l=0,1,2$ $S=1/2$ $J=L+S$.

$$|3, 0, 1/2, 1/2\rangle \quad dg=2j+1=2 \quad (3s^2)$$

$$|3, 1, 1/2, 1/2\rangle \quad dg=2j+1=2 \quad (3p^2)$$

$$|3, 1, 1/2, 3/2\rangle \quad dg=4 \quad (3p^4)$$

$$|3, 2, 1/2, 3/2\rangle \quad dg=4 \quad (3d^4)$$

$$|3, 2, 1/2, 5/2\rangle \quad dg=6 \quad (3d^6)$$

On a donc bien pour la 3s 2 états, pour la 3p 6 état et pour la 3d 10 états.

B-3) Donner l'expression et la valeur de l'énergie $E_0(n=3)$ associée à H_0 et fonction de Ry et en fonction de l'énergie de masse de l'électron.

$$\text{Réponse : } E(n=3) = (a^2 mc^2 / 2) Z^2 / n^2 = -13.6 (53)^2 / 3^2 = 4.25 \text{ keV}$$

Dans ce qui suis nous allons nous intéresser uniquement aux états de $J=3/2$.

B-4) En introduisant le nombre quantique F, donner la base des vecteurs $|IJF\rangle$ associés à $J=3/2$. Sont-ils vecteurs propres de H_0 , $k\vec{I}\cdot\vec{J}$ et H ? Justifier.

Réponse : $I=1/2, J=3/2 \Rightarrow F=1$ ou 2 soit les états $|1/2, 3/2, 1\rangle$ ou $|1\rangle$ et $|1/2, 3/2, 2\rangle$ ou $|2\rangle$

Ils sont vecteur propres de deux premiers mais pas de H car pas de A ! on a pas $A|F\rangle = k|F\rangle$! par contre ils sont vecteur propres de $k\vec{I}\cdot\vec{J} = k/2(F^2 - I^2 - J^2) \dots$

B-5) Donner l'expression de $k\vec{I}\cdot\vec{J}$ en fonction de F^2 et calculer les valeurs propres de $\widehat{H}_0 + k\vec{I}\cdot\vec{J}$ en fonction de k pour les états propres: $|IJF\rangle$. (on rappelle que pour les moments on a $F^2|F\rangle = \hbar^2 F(F+1)|F\rangle$)

Réponse : $k\vec{I}\cdot\vec{J} = k/2(F^2 - I^2 - J^2)$ et $\langle H_0 \rangle = 4.25 keV$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1 \left| \widehat{H}_0 + k\vec{I}\cdot\vec{J} \right| \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1 \right\rangle = 4.2510^3 + \frac{k\hbar^2}{2} \left(1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \right)$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2 \left| \widehat{H}_0 + k\vec{I}\cdot\vec{J} \right| \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2 \right\rangle = 4.2510^3 + \frac{k\hbar^2}{2} \left(2(2+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \right)$$

B-5) Calculer les 4 éléments de matrices associés à A dans la base des vecteurs $|IJF\rangle$.

Réponse :

$$\langle F' | \hat{A} | F \rangle = \hbar^2 (F-2) \langle F' | F+1 \rangle + (F-1) \hbar^2 \langle F' | F-1 \rangle$$

Donc

$$\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle = 0$$

$$\langle 2 | \hat{A} | 1 \rangle = \hbar^2 (1-2) \langle 2 | 2 \rangle = -\hbar^2$$

$$\langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle = 0$$

$$\langle 1 | \hat{A} | 2 \rangle = -\hbar^2$$

Soit la matrice : $\begin{pmatrix} 0 & -\hbar^2 \\ -\hbar^2 & 0 \end{pmatrix} = \langle A \rangle$

B-6) Diagonaliser la matrice trouver la valeur propre et les vecteurs propres dans lesquels H est diagonal (ne pas oublier la normalisation).

Réponse : Valeur propres : $-\hbar^2$ et \hbar^2 les vecteurs propres sont donc

$$|V1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \text{ pour } -\hbar^2$$

$$|V2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \text{ pour } \hbar^2$$

A – l'Azote N (10 pts)

A1) Donner la configuration électronique (nl) de l'Azote neutre dans l'état fondamental.

Réponse : $1s^2 2s^2 2p^3$

Les constantes d'écran individuelles σ_i des électrons s ou p sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Electron d'origine	Contribution des autres électrons				
	n-2, n-3...	n-1	n		n+1, n+2 etc.
	s p	s,p	s	p	s,p
s	1	0,85	0.35	0.35	0
p	1	0.85	0.35	0.35	0

A2) En utilisant le tableau ci-dessus, déterminer les charges Z_2^* et Z_1^* effective vue par un électron de la couche $n=2$ et $n=1$ respectivement pour l'Azote neutre. Même question pour N^+ on notera Z_2^{2+} et Z_1^{1+} les deux valeurs.

Réponse : 1 électron $2p$ ou $2s$ voit 4 électrons dans $n=2$ et 2 électrons dans $n=1$ soit $s2p, (2s, sp) = 0.35*4 + 0.85*2$ soit $Z_2^* = 7 - 3.1 = 3.9$. Un électron $1s$ voit 1 autre électron $1s \Rightarrow Z_1^* = 7 - 0.35 = 6.65$

A3) Calculer l'énergie de l'état fondamental de l'Azote neutre et de l'ion N^+ . (Détailier le calcul et faire l'application numérique approchée au demi eV près). En déduire l'énergie d'ionisation et comparer au 14.53eV mesuré expérimentalement.

Réponse :

$$E_{\text{tot}}(N) = -5 * 13.6 * (Z_2^*)^2 / 2^2 - 2 * 13.6 * (Z_1^* / 1)^2 = -1461.422 \text{ eV} \quad (Z_2 = 3.9, Z_1 = 6.65)$$

$$Z_2^*(n+) = (7 - 2 * 0.85 - 3 * 0.35) = 4.25$$

$$E(\text{tot } N^+) = -4 * 13.6 * (Z_2^*)^2 / 4 - 2 * 13.6 * Z_1^* = -1448.5 \text{ eV}$$

A4) En déduire la longueur d'onde en nm du photon qu'il faut envoyer pour ioniser l'Azote. De quel type de rayonnement agit-il ?

Réponse :

$$E_i \sim 13 \text{ eV} \Rightarrow \lambda = 1240 / 13 = 100 \text{ nm} \Rightarrow \text{UVC}$$

A5) En couplage LS quels sont les termes spectroscopiques et la base $|LSJ\rangle$ associés à N^+ . Donner la base des états $|LSJ\rangle$ associé.

Réponse :

$$|0, 0, 0\rangle : ^1S_0$$

$$|1, 1, 0\rangle : ^3P_0 ; |1, 1, 1\rangle : ^3P_1 ; |1, 1, 2\rangle : ^3P_2$$

$$|0, 2, 2\rangle : ^1D_2$$

A6) Déterminer les écarts en énergie δE_j par rapport à H_0 de chaque état du triplet P de l'azote+ (N^+) lié à l'interaction spin-orbite (on notera A_{2p} la valeur de la partie radiale identique pour le triplet et on rappelle que $J|LSJ\rangle = J(J+1)\hbar^2|LSJ\rangle$). Faire un diagramme d'énergie.

Réponse :

On doit calculer $\delta E_j = \langle LSJ | A_{2p} L \cdot S | LSJ \rangle = A_{2p} \langle LSJ | J^2 - L^2 - S^2 | LSJ \rangle$ Les $L=1$ et $S=1$ sont les mêmes :

$$\delta E_j = A_{2p} (J(J+1) - 4) \hbar^2$$

$$\delta E_2 = + 2\hbar^2 A_{2p}$$

$$\delta E_1 = - 2\hbar^2 A_{2p}$$

$$\delta E_0 = - 4\hbar^2 A_{2p}$$

A7) Le couplage LS modifie-t-il la position des singulet 1S et 1D de N^+ . Faire un diagramme des niveaux $|LSJ\rangle$ dans N^+ .

Réponse : Non. $J=0, S=0, L=0, dE(^1S) = 0$ et $J=2, L=2, S=0$ alors $dE = k * (J(J+1) - L(L+1)) = 0$.

Spectroscopie rotationnelle

Lors de sa rotation, la molécule se déforme légèrement. Elle n'est donc plus rigoureusement sphérique. Sa symétrie est réduite à celle d'un rotateur symétrique et un minuscule dipôle apparaît et les transitions optiques, bien que très faibles, deviennent permises.