

Examen de janvier 2003 (durée: 1h)

**I/ atome d'hydrogène et moment cinétique:**

On considère les deux orbitales atomiques hydrogéoïdes orthonormées  $3d_2$  et  $3d_{-2}$ .

1) Soient les deux combinaisons  $f_1 = (3d_2 + 3d_{-2})/\sqrt{2}$  et  $f_2 = (3d_2 - 3d_{-2})/i\sqrt{2}$ .

- Montrer que  $f_1$  et  $f_2$  sont des fonctions orthonormées
  - Expliquer, sans faire de calcul, pourquoi  $f_1$  et  $f_2$  sont fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien de l'atome hydrogéoïde
  - Montrer que la dénomination de ces orbitales est :  $f_1 = 3d_{x^2-y^2}$  et  $f_2 = 3d_{xy}$
- 2) Les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{xy}$  sont elles fonctions propres de l'opérateur  $\hat{L}_z$  associé à la composante suivant l'axe des z du moment angulaire orbital ? Commenter le résultat.

données :

. expression générale d'une orbitale hydrogéoïde :  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$

.  $\Theta_{22}(\theta) = \Theta_{-2,2}(\theta) = \sqrt{15/16} \cdot \sin^2\theta$  ;  $\Phi_m(\varphi) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot \exp(im\varphi)$

.  $\hat{L}_z = -i \partial/\partial\varphi$  (en unités atomiques, u.a)

**II/ Atomes polyélectroniques**

On considère l'atome d'yttrium,  ${}_{39}\text{Y}$ .

- Ecrire sa configuration électronique à l'état fondamental et calculer son énergie d'ionisation au moyen de la méthode empirique de Slater (**indication**: il est inutile de calculer les charges nucléaires effectives relatives aux électrons internes). Comparer à la valeur expérimentale égale à 6,5 eV.
- On a établi expérimentalement que la configuration électronique du 1<sup>er</sup> état excité de Y est:  $[\text{Kr}] 5s^2 5p^1$  ([Kr] est la configuration électronique du Krypton  ${}_{36}\text{Kr}$ ).
  - déterminer les termes atomiques (multiplets) et les états spectroscopiques issus des configurations électroniques fondamentale et excitée considérées.
  - établir le diagramme énergétique relatif aux multiplets et états spectroscopiques déterminés précédemment.
  - indiquer quelles sont les transitions optiques permises en émission, entre les différents états spectroscopiques.
  - La raie de plus courte longueur d'onde se situe à 880 nm. Indexer cette raie (donner les états spectroscopiques initial et final de la transition).

données : - énergie monoélectronique en méthode de Slater :

$$E_n = - \frac{1}{2} (Z' / n')^2 \text{ en unités atomiques (u.a)} \quad ; 1 \text{ u.a} = 27,21 \text{ eV.}$$

- constantes d'écran de Slater : 0,30 ; 0,35 ; 0,85 ; 1

- valeurs du nombre quantique principal effectif  $n'$  en fonction de  $n$  :

n	1	2	3	4	5
n'	1	2	3	3,7	4

- règles de sélection en spectroscopie atomique :

les seules transitions permises sont celles se produisant entre deux états  $(L_1, S_1, J_1, M_{J1})$  et  $(L_2, S_2, J_2, M_{J2})$  tels que :  $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$  ;  $\Delta L = L_2 - L_1 = 0, \pm 1$  (sauf si le système est mono-électronique, alors  $\Delta l = \pm 1$ ) ;  $\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \pm 1$  (sauf de  $J_1 = 0$  à  $J_2 = 0$  qui est interdite) et  $\Delta M_J = M_{J2} - M_{J1} = 0, \pm 1$ .

**NB: les parties I et II sont indépendantes.**