

EXAMEN DE JANVIER 2006 (1h30)

**I/ Atome d'hydrogène**

Les énergies et fonctions d'état  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  d'un atome hydrogénoïde (Z) sont de la forme:

$$E_n = -Z^2/2n^2 \text{ (en unités atomiques)} \leftrightarrow \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi).$$

1) On donne l'expression de deux orbitales atomiques (OA) 4f :

$$\Psi_1 = A r^3 e^{-Zr/4} \sin^2\theta \cos\theta e^{2i\varphi} \text{ et } \Psi_2 = A r^3 e^{-Zr/4} \sin^2\theta \cos\theta e^{-2i\varphi}.$$

- Quelles sont les valeurs des nombres quantiques n, l et m caractérisant ces OA?
- Ces OA sont-elles fonctions propres de l'opérateur  $\hat{L}_z = -i \partial/\partial\varphi$ , associé à la composante suivant l'axe des z du moment angulaire orbital? Pour quelles valeurs propres?
- Soient  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  la somme et la différence de  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ . Montrer (sans faire de calcul) que  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  sont fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien de l'atome? Pour quelle valeur propre? En est-il de même pour  $\hat{L}_z$ ?
- Montrer que  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  sont les OA  $4f_{z(x^2-y^2)}$  et  $4f_{xyz}$ .

2) L'expression générale de la valeur moyenne  $\langle 1/r^2 \rangle$  de l'inverse du carré de la distance électron-noyau (fonction de n et l) est donnée par:

$$\langle 1/r^2 \rangle = Z^2/[n^3 (l + 1/2)]$$

Calculer cette valeur moyenne dans le cas des états 1s, 2s, 2p<sub>1</sub>, 2p<sub>-1</sub> et 2p<sub>0</sub>. Comparer les valeurs obtenues.

**II/ Atomes polyélectroniques**

1) Les énergies d'ionisation successives mesurées de l'atome de béryllium ( ${}_4\text{Be}$ ) sont égales à: 9,32 ; 18,21 ; 153,89 et 217,71 eV.

a- En déduire l'énergie totale de l'atome.

b- Calculer l'énergie totale de  ${}_4\text{Be}$  au moyen de la méthode empirique de Slater et comparer à la valeur expérimentale.

2) L'affinité électronique de Be, définie comme étant l'énergie de la réaction  $\text{Be}^- \rightarrow \text{Be} + e^-$ , est égale à -0,19 eV. Appliquer la méthode de Slater au calcul de cette affinité électronique. Commenter le résultat obtenu.

**données :** - énergie monoélectronique en méthode de Slater :

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

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

### III/ Spectroscopie atomique

On considère l'atome de magnésium ( ${}_{12}\text{Mg}$ )

- 1) Déterminer les multiplets (termes atomiques) et les états spectroscopiques issus de la configuration électronique fondamentale et de celle de la première configuration électronique excitée.
- 2) Représenter sur le même diagramme énergétique les états spectroscopiques précédemment déterminés.
- 3) On observe l'émission d'une seule raie, située à une longueur d'onde égale à 285 nm lorsque l'atome, initialement dans sa configuration électronique excitée "retourne" à l'état fondamental. Indexer cette raie (donner les nombres quantiques caractérisant les états initial et final de la transition).
- 4) On soumet l'atome à un champ magnétique  $B_{\text{ext}}$  de faible intensité. En combien de raies se démultiplie la précédente raie sous l'action du champ magnétique extérieur ?  
On rappelle les formules  $\Delta E_{MJ} = g \mu_B M_J B_{\text{ext}}$  et  $g = 1 + \{ [ J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) ] / [ 2J(J+1) ] \}$ .

**données :** - 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 problèmes I, II et III sont indépendants.**

**Dans le problème I, les questions 1 et 2 sont indépendantes.**