UNIVERSITE DE RENNES 1 — Année 2005/2006

MAGISTERE MATERIAUX 1ère ANNEE — CHIMIE THEORIQUE

EXAMEN DE JANVIER 2006 (1h30)

I/ Atome d'hydrogène

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

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

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

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

a- Quelles sont les valeurs des nombres quantiques n, l et m caractérisant ces OA?

b- 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?

c- Soient Ψ_3 et Ψ_4 la somme et la différence de Ψ_1 et Ψ_2. Montrer (sans faire de calcul) que Ψ_3 et Ψ_4 sont fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien de l'atome? Pour quelle valeur propre? En est-il de même pour $\hat{L}_z$?

d- Montrer que Ψ_3 et Ψ_4 sont les OA $4f_{z(x2-y2)}$ 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:

$$\langle 1/r^2 \rangle = Z^2/[n^3 (l + ½)]$$

Calculer cette valeur moyenne dans le cas des états 1s, 2s, $2p_1$, $2p_{-1}$ et $2p_0$. Comparer les valeurs obtenues.

II/ Atomes polyélectroniques

1) Les énergies d'ionisation successives mesurées de l'atome de béryllium ($_4$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 $_4$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 $Be^- \rightarrow Be + e$, 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 :

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

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

III/ Spectroscopie atomique

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

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_{ext} de faible intensité. En combien de raies se démultipliera la précédente raie sous l'action du champ magnétique extérieur ?

On rappelle les formules $\Delta E_{MJ} = g\, \mu_B\, M_J\, B_{ext}$ 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.