

TD N°02

Exercice 01:

- 1- On considère le noyau d'un atome d'hélium de charge $2e$ immobile, déterminer le hamiltonien du système ?
- 2- En négligeant l'énergie d'interaction entre les deux électrons, écrire l'équation aux valeurs propres du hamiltonien ?
- 3- On sépare les variables de la fonction propre de système comme suit :

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2), \text{ déduire les équations relatives à chaque électron?}$$

- 4- Chaque électron pouvant être sur un niveau d'énergie différent n et p , on note que les fonctions d'onde: $\psi_{np}(1,2) = \psi_n(1)\psi_p(2)$, montrer que l'énergie totale et la probabilité de présence de l'électron restent constants quand on permute les électrons 1 et 2?

Maintenant, on s'intéresse aux spins des deux électrons :

- 5- Ecrire les équations aux valeurs propres du spin pour chaque électron et du spin total ainsi que les relations existant entre les nombres quantiques.

Exercice 02:

- 1- On considère un atome d'hélium constitué d'un noyau de charge Ze immobile et de deux électrons, écrire l'équation aux valeurs propres du hamiltonien ?

➤ Lorsqu'on néglige l'interaction entre les deux électrons :

- a- On considère un premier groupe de solution: $\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$, déduire les équations différentielles radiales de $\psi_1(r_1)$ et $\psi_2(r_2)$.

- b- On pose: $\psi(r_1, r_2) = Ae^{-\frac{2(r_1+r_2)}{a}}$, déterminer l'énergie correspondante à chaque solution ainsi que a .

➤ Lorsqu'on tient compte l'effet de l'interaction électronique :

- a- A partir des expressions des intégrales suivantes

$$E = \int_{v_1} \int_{v_2} \psi^*(r_1, r_2) H \psi(r_1, r_2) d\tau_1 d\tau_2, \text{ avec } \int_{v_1} \int_{v_2} \psi^*(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) d\tau_1 d\tau_2 = 1$$

- Exprimer l'énergie totale sous la forme d'une somme d'intégrales.

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad \psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$$

$$\text{et } \psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Avec $a_0 = 0,5292A^0$, $h = 1,054.10^{-34} Js$, $\varepsilon_0 = 8,842.10^{-12} Fm^{-1}$

$c = 2,9979.10^8 ms^{-1}$, $q = 1,602.10^{-19} C$, $1 Rydberg = 13,605 ev$.

Exercice 03:

L'observation des rayons X émis par les différents éléments du tableau périodique montre que la fréquence des photons émis est proportionnelle au carré du nombre de charge Z de

l'élément considéré. La loi de Moseley qui en résulte s'écrit: $\nu = \frac{Rc}{n^2} (Z - \sigma_n)^2$

Où R est la constant de Rydberg, n le numéro de la couche et σ_n la constante d'écran.

- 1- Exprimer en fonction de Z la longueur d'onde émise par les couches $K(n=1)$, $L(n=2)$ et $M(n=3)$, on donne: $R = 1,097.10^7 m^{-1}$, $\sigma_1 = 1,5$, $\sigma_2 = 10$, $\sigma_3 = 20$.
- 2- Tracer la loi $\lambda = f(Z)$ pour les couches K , L et M , on considèrera les éléments allant du carbone ($Z=6$) à l'uranium ($Z=92$).

TD N°03

Exercice 01:

On considère un atome d'hydrogène, sous l'effet d'une onde électromagnétique, l'atome peut absorber ou émettre un photon de fréquence ν_{ab} pour passer de l'état $|a\rangle$ à l'état $|b\rangle$. La probabilité P_{ab} de transition par unité de temps est proportionnelle à la force de transition $S_{ab} = \left| \langle a | \hat{p} | b \rangle \right|^2$ avec $\hat{p} = -\sum_{i=1}^3 |q| r_i$ est l'opérateur de moment dipolaire électrique de l'atome. On se propose de déterminer les conditions pour lesquelles $S_{ab} \neq 0$ afin de dégager les règles de sélections transitions dipolaire électriques.

- 1- On pose: $p_+ = p_x + ip_y, p_- = p_x - ip_y$, Exprimer p_+, p_- et p_z en fonction de r et $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$.
- 2- Déduire l'expression de S_{ab} et les règles de sélection de transitions dipolaires électriques.

$$\text{On donne: } Y_l^q(\theta, \varphi) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = \alpha Y_{l+1}^{m_l+q}(\theta, \varphi) + \beta Y_{l-1}^{m_l+q}(\theta, \varphi)$$

Où α et β sont des constants dépendant de l, m_l et q .

$$\text{Et } Y_l^{\pm 1}(\theta, \varphi) = m_l \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Exercice 02:

On considère la raie de résonance $121,6 \text{ nm}$ de l'atome d'hydrogène qui correspond à la transition entre le niveau excité $2p$ et fondamental $1s$.

- 1- Ecrire l'expression de la probabilité d'émission spontanée $A_{2p \rightarrow 1s}$?

- 2- Calculer la force de transition $S_{2p,1s} = \left| \langle 2p | \hat{p} | 1s \rangle \right|^2$ en fonction de

$$\left| \langle 2p | p_+ | 1s \rangle \right|^2, \left| \langle 2p | p_- | 1s \rangle \right|^2 \text{ et } \left| \langle 2p | p_z | 1s \rangle \right|^2 ?$$

- 3- Calculer sa valeur numérique, on donne :

b- Un groupe de solutions s'écrit: $\psi(r_1, r_2) = Ae^{-\frac{(r_1+r_2)}{a}}$, $a = \frac{\hbar^2}{mq^2}$.

- Calculer l'énergie totale de système, où le résultat de terme d'interaction

électronique est donnée par: $\int_{v_1} \int_{v_2} \psi^* \frac{q^2}{r} \psi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5mq^4}{4\hbar^2}$.

$$\text{On donne } \int_0^\infty r^n e^{-cr} dr = \frac{n!}{c^{n+1}}.$$

c- Montrer que l'énergie totale peut encore s'écrire, en première approximation:

$$E = -(2 - \sigma_n)^2 \frac{mq^4}{2\hbar^2}. \text{ Où } \sigma_n \text{ est la constant d'écran que l'on déterminera?}$$

Exercice 03:

- 1- Soit un atome de Z électrons. Combien peut-on mettre d'électrons sur une couche?
- 2- Combien peut-on mettre d'électrons sur une sous couche?
- 3- On considère un atome à 5 électrons. Représenter graphiquement leur répartition sur les sous niveaux dans la configuration d'énergie minimum.

Exercice 04:

La règle de Hund indique, pour une configuration électronique donnée, que l'énergie minimum est obtenue lorsque L et S ont atteint chacun leur valeur maximum:

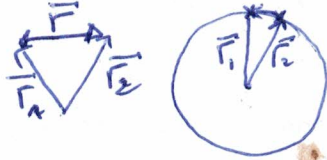
- 1- Représenter graphiquement la répartition des électrons sur les différents sous niveaux de l'atome de carbone (Z=6). On étudiera toutes les combinaisons possibles en indiquant les valeurs correspondantes du spin total S et de la composante totale du moment cinétique M_L .
- 2- Dédurre de la règle empirique de Hund l'état fondamental du carbone?

E-KOL

1) on écrit l'énergie totale :

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(r_1) + V(r_2) + V(r_1, r_2)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \vec{r} \\ \Rightarrow \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$



r : distance entre les électrons.

$$V(r_1) = -\frac{2q^2}{r_1}, \quad V(r_2) = -\frac{2q^2}{r_2}, \quad V(r) = \frac{q^2}{r}$$

Donc, par la règle de quantification,

on aura :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_1} - \frac{2q^2}{r_2} + \frac{q^2}{r}$$

2) l'éq aux valeurs propres ($\nabla_r^2 \rightarrow 0$)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_1} - \frac{2q^2}{r_2} \right) \psi = E \psi$$

$$3) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$$

on note que $H = H_1 + H_2$ et $E = E_1 + E_2$

$$\text{avec : } H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2q^2}{r_1}$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_2}$$

et $E = E_1 + E_2$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_1} - \frac{2q^2}{r_2} \right) \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) = (E_1 + E_2) \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\psi_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \psi_1 - \frac{2q^2}{r_1} \psi_1 \right) + \frac{1}{\psi_1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \psi_2 - \frac{2q^2}{r_2} \psi_2 \right) = E_1 + E_2$$

$$= E_1 + E_2$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_1 - \frac{2q^2}{r_1} \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_2 - \frac{2q^2}{r_2} \psi_2 &= E_2 \psi_2 \end{aligned} \right.$$

4) l'énergie totale est donnée par :

$$E_{np} = E_n + E_p = E_p + E_n = E_{pn}$$

La probabilité de présence de l'électron le niveau n et l'autre p est égale à la prob i

$$p(1,2) = |\psi_{np}(1,2)|^2 = p(2,1)$$

$$\Rightarrow |\psi_{np}(1,2)|^2 = |\psi_{np}(2,1)|^2$$

$$\Rightarrow \psi_{np}(1,2) = \pm \psi_{np}(2,1)$$

on peut écrire la solution générale sous forme d'une combinaison linéaire de

$$\psi_{e^+}(1,2) = \psi_{np}(1,2) + \psi_{np}(2,1)$$

$$\psi_{e^-}(1,2) = \psi_{np}(1,2) - \psi_{np}(2,1)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \psi_{e^+}(1,2) &= \psi_n(1) \psi_p(2) + \psi_n(2) \psi_p(1) = \psi_{e^+} \\ \psi_{e^-}(1,2) &= \psi_n(1) \psi_p(2) - \psi_n(2) \psi_p(1) = \psi_{e^-} \end{aligned} \right.$$

$$\psi_{e^-}(1,2) = \psi_n(1) \psi_p(2) - \psi_n(2) \psi_p(1) = \psi_{e^-}(2,1)$$

Equations aux valeurs du spin

$$\left\{ \begin{aligned} S_{1z} \psi_1 &= \hbar m_{s1} \psi_1 & -s_1 \leq m_{s1} \leq s_1 \\ S_1^2 \psi_1 &= \hbar^2 s_1(s_1+1) \psi_1 \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} S_{2z} \psi_2 &= \hbar m_{s2} \psi_2 & -s_2 \leq m_{s2} \leq s_2 \\ S_2^2 \psi_2 &= \hbar^2 s_2(s_2+1) \psi_2 \end{aligned} \right.$$

$$\text{avec : } \psi(s_1, s_2) = \psi_1(s_1) \cdot \psi_2(s_2)$$

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} S_z \psi &= \hbar M_s \psi & -S \leq M_s \leq S \\ S^2 \psi &= \hbar^2 S(S+1) \psi \end{aligned} \right.$$

$$\text{avec : } |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \Rightarrow 0 \leq S \leq 1$$

$$\text{Dne } S=0 \Rightarrow M_s=0$$

$$S=1 \Rightarrow M_s = -1, 0, 1$$

prob. d'émission spontanée $A_{ep \rightarrow 1s} = A$

$$A_{ep \rightarrow 1s} = \frac{\omega_{2p \rightarrow 1s}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle ep | \vec{p} | 1s \rangle|^2$$

d'après l'exercice précédent.

$$|\langle ep | \vec{p} | 1s \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle ep | p_x | 1s \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle ep | p_y | 1s \rangle|^2 + |\langle ep | p_z | 1s \rangle|^2$$

calcul numérique.

$$\langle \psi_{2,1,1} | p_x | \psi_{1,0,0} \rangle = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^4} \frac{1}{\sqrt{\pi}} |q| x$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta \, d\varphi \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr = \frac{|q| a_0}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^4$$

$$\langle \psi_{2,1,-1} | p_x | \psi_{1,0,0} \rangle = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^4} \frac{1}{\sqrt{\pi}} |q| x$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta \cdot \cos \theta \, d\theta \, d\varphi \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr = -\frac{|q| a_0}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^4$$

$$\langle \psi_{2,1,0} | p_z | \psi_{1,0,0} \rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^4 |q| x$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \cdot \cos \theta \, d\theta \, d\varphi \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr = \frac{|q| a_0}{3\sqrt{2}} \left(\frac{4}{3}\right)^4$$

En conclusion:

$$|\langle ep | \vec{p} | 1s \rangle|^2 = |q|^2 \frac{a_0^2}{6} \left(\frac{4}{3}\right)^8 = 1,1965 \cdot 10^{-58} \text{ cm}^2$$

la probabilité d'émission spontanée est,

$$A_{ep \rightarrow 1s} = 18,79 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \quad \#$$

Exo 3

la longueur d'onde λ :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n^2} (Z - \sigma_n)^2$$

pour chaque couche.

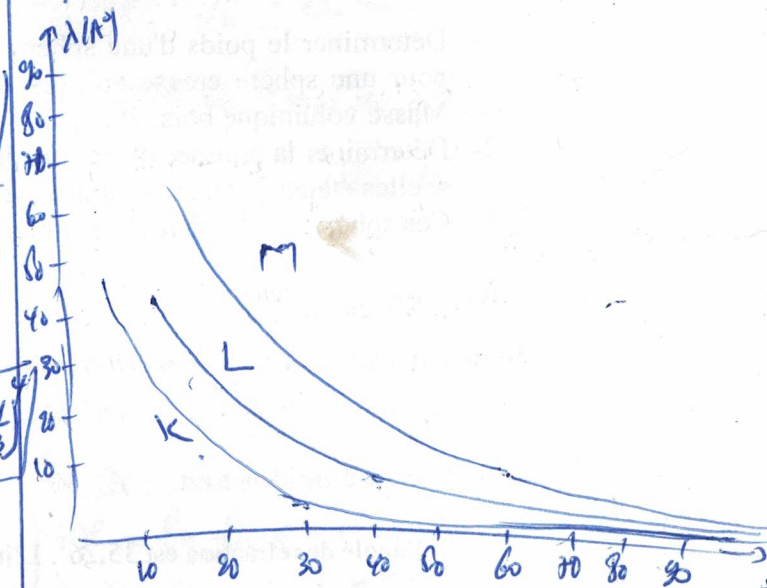
$$\lambda_K = 9M,6 \cdot \frac{1}{(Z - 1,1)^2} \quad \lambda_L = 9M,6 \cdot \left(\frac{2}{Z - 10}\right)^2$$

$$\lambda_M = 9M,6 \cdot \left(\frac{2}{Z - 20}\right)^2$$

a) les éléments allant du carbone ($Z=6$)

à l'uranium ($Z=92$).

Z	6	10	20	30	40	50	60	70	80	92
λ_K (Å)	45,02	12,62	2,66	1,12	0,62	0,39	0,27	0,19	0,15	0,11
λ_L	-	-	36,46	9,12	4,08	2,28	1,46	1,01	0,74	0,54
λ_M	-	-	-	82,04	20,51	10,12	6,13	3,28	2,28	1,58



Exo 2

→ sans interaction électromagnétique.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2)$$

1. l'eq aux valeurs propres du Hamiltonien

$$H\Psi = E\Psi$$

$$E_T = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(r_1) + V(r_2) + V(r_1, r_2)$$

avec: $V(r_1) = -\frac{2q^2}{r_1}$, $V(r_2) = -\frac{2q^2}{r_2}$, $V(r_1, r_2) = \frac{q^2}{r}$

et $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, $q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Donc:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_1} - \frac{2q^2}{r_2} + \frac{q^2}{r}$$

→ sans interaction électromagnétique ($\frac{q^2}{r} = 0$)

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2q^2}{r_1} - \frac{2q^2}{r_2}$$

$$= H_1 + H_2$$

on pose: $\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2$

$$\begin{cases} H_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \\ H_2 \Psi_2 = E_2 \Psi_2 \end{cases} \text{ avec } E = E_1 + E_2$$

où: $(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2q^2}{r_1}) \Psi_1 = E_1 \Psi_1$

$$\Rightarrow \left(\Delta_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{2q^2}{r_1} \right) \right) \Psi_1 = 0$$

ma: $\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \left(\frac{x}{r} \right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2}$$

de m pour $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Finalement, on aura:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \Psi}{\partial r_1} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_{12} + \frac{2q^2}{r_1} \right) \Psi_{12} = 0$$

b) Lorsque: $\Psi(r_1, r_2) = A e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}$

c-à-d: $\Psi_1(r_1) = A_1 e^{-\frac{2r_1}{a}}$, $\Psi_2(r_2) = A_2 e^{-\frac{2r_2}{a}}$, $A = A_1 A_2$

$$\left\{ \left(\frac{4}{a^2} + \frac{2mE_{12}}{\hbar^2} \right) + \left(-\frac{4}{a} + \frac{4mq^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{r_1} = 0 \right.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{4}{a^2} + \frac{2mE_{12}}{\hbar^2} = 0 \\ -\frac{4}{a} + \frac{4mq^2}{\hbar^2} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_{12} = -\frac{4mq^2}{\hbar^2} \end{cases}$$

$$a = \frac{\hbar^2}{mq^2}, \quad E_{12} = -\frac{2mq^4}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow E = E_{12} + E_2 = -\frac{4mq^4}{\hbar^2} = -108,8 \text{ eV}$$

$E_{\text{unyp}} = -79 \text{ eV}$

→ Avec l'interaction électromagnétique:

a) $E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$

avec: $E_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \Delta_1 \Psi d\tau_1 d\tau_2$

$$E_2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \Delta_2 \Psi d\tau_1 d\tau_2$$

$$E_3 = -2q^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \frac{1}{r_1} \Psi d\tau_1 d\tau_2$$

$$E_4 = -2q^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \frac{1}{r_2} \Psi d\tau_1 d\tau_2$$

$$E_5 = q^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \frac{1}{r} \Psi d\tau_1 d\tau_2$$

b) m a. $E_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} A \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2 \int_{V_1} \Psi^* \Delta_1 \Psi d\tau_1$

d'où: $\frac{\partial \Psi}{\partial r} = -\frac{2}{a} \Psi$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} = \frac{4}{a^2} \Psi$

$$\int_{V_1} \Psi^* \Delta_1 \Psi d\tau_1 = \int_{V_1} \left(\frac{4}{a^2} - \frac{4}{a r_1} \right) \Psi^* \Psi d\tau_1$$

Donc:

$$E_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} A \left\{ \frac{4}{a^2} \int_{V_1} \Psi^* \Psi d\tau_1 \int_{V_2} \Psi^* \Psi d\tau_2 - 4 \int_{V_1} \Psi^* \Psi d\tau_1 \int_{V_2} \Psi^* \Delta \Psi d\tau_2 \right\}$$

on note que,

$$A \int_{V_1} \psi_1^* \psi_1 d\tau_1 \int_{V_2} \psi_2^* \psi_2 d\tau_2 = \int \psi^* \psi d\tau_1 d\tau_2 = 1$$

d'où: $E_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{4}{a^2} - \frac{4}{a} A \int_{V_1} \frac{1}{r_1} \psi_1 d\tau_1 \int_{V_2} \psi_2^* \psi_2 d\tau_2 \right\}$

avec $d\tau = 4\pi r^2 dr$

$$\int_{V_1} \psi_1^* \frac{1}{r_1} \psi_1 d\tau_1 = 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{4r_1}{a}} \cdot r_1 dr_1 = 4\pi \left(\frac{a}{4}\right)^2$$

$$\int_{V_2} \psi_2^* \psi_2 d\tau_2 = 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{4r_2}{a}} \cdot r_2^2 dr_2 = 8\pi \left(\frac{a}{4}\right)^3$$

ainsi que la constante A,

$$A \int_{V_1} \psi_1^* \psi_1 d\tau_1 \int_{V_2} \psi_2^* \psi_2 d\tau_2 = A (4\pi)^2 \left(\int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{4r}{a}} dr \right)^2 = 1$$

$$\Rightarrow A = \left[4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

D'où: $E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4}{a^2} - \frac{8}{a^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{a^2} = E_2$

D'autre part. $E_3 = -2q^2 A \int_{V_2} \psi_2^* \psi_2 d\tau_2 \int_{V_1} \frac{1}{r_1} \psi_1 d\tau_1$
 $= -\frac{4q^2}{a} = E_4$

l'énergie totale: $E = 2E_1 + 2E_3 + E_4$

$$E = -\frac{4mq^4}{\hbar^2} + \frac{8}{8} \frac{2mq^4}{\hbar^2} = -\frac{11mq^4}{4\hbar^2}$$

Ce qui s'écrit en première approximation

$$E = -\frac{mq^4}{\hbar^2} \left(2 - \frac{5}{16} \right) \Rightarrow E_n = \frac{P}{16}$$

Exo 3.

1) soit: $n=1 \rightarrow$ couche K $\rightarrow g_1=2$
 $n=2 \rightarrow$ " L $\rightarrow g_2=8$
 $n=3 \rightarrow$ " M $\rightarrow g_3=18$
 $n=4 \rightarrow$ " N $\rightarrow g_n=32$
 $n \dots \dots \dots g_n=2n^2$

2) une sous couche sur un niveau est définie par le nbr quantique l.

$$-l \leq m_l \leq +l$$

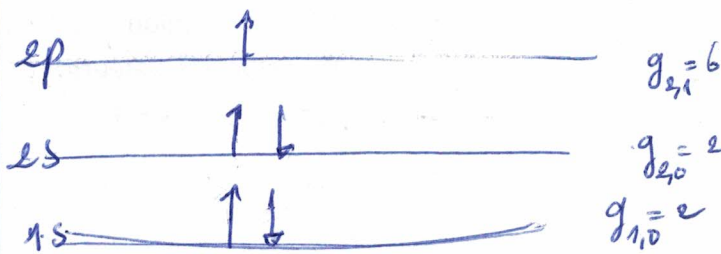
\Rightarrow il existe $(2l+1)$ valeurs possible de m_l
 \rightarrow pour chacune d'elles, on peut placer deux électrons $\Rightarrow g_{n,l} = 2(2l+1)$

d'où: $l=0$ état s $\rightarrow g_{n,0} = 2$
 $l=1$ p $\rightarrow g_{n,1} = 6$
 $l=2$ d $\rightarrow g_{n,2} = 10$
 $l=3$ f $\rightarrow g_{n,3} = 14$

3) la configuration énergétique minimum correspond à un remplissage en partant des sous-couches les plus basses, en respectant le principe d'exclusion de Pauli; chaque électron est caractérisé par (n, l, s, m_l, m_s) distincts.

2 électrons $\Rightarrow n=2 \Rightarrow l=0, 1$

~~$l=0, m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, g_{n,0}=2$~~



$n=1 \Rightarrow l=0, s=\frac{1}{2} \Rightarrow m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$(0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \Rightarrow g_{1,0}$

$n=2 \Rightarrow \begin{cases} l=0, s=\frac{1}{2} \Rightarrow m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ l=1 \end{cases}$

$(0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \Rightarrow g_{2,0}$

$(1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$

Exo 1

on a: $\vec{p} = -|q|\vec{r} = -|q|(x\vec{u} + y\vec{v} + z\vec{k})$

avec:
$$\left. \begin{aligned} P_x &= -|q|r \sin\theta \cos\varphi \\ P_y &= -|q|r \sin\theta \sin\varphi \\ P_z &= -|q|r \cos\theta \end{aligned} \right\} \text{coord. sphériques}$$

on:
$$P_+ = P_x + iP_y = -|q|r \sin\theta e^{i\varphi} = |q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^1(\theta, \varphi)$$

$$P_- = P_x - iP_y = -|q|r \sin\theta e^{-i\varphi} = -|q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^{-1}(\theta, \varphi)$$

$$P_z = -|q|\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta, \varphi)$$

e)
$$\begin{aligned} \langle a|\vec{p}|b\rangle &= \langle a|P_+|b\rangle \vec{u} + \langle a|P_y|b\rangle \vec{v} \\ &\quad + \langle a|P_z|b\rangle \vec{k} \\ &= \frac{1}{2} \langle a|P_+ + P_-|b\rangle \vec{u} \\ &\quad + \frac{1}{2i} \langle a|P_+ - P_-|b\rangle \vec{v} \\ &\quad + \langle a|P_z|b\rangle \vec{k} \end{aligned}$$

on:
$$S_{ab} = |\langle a|\vec{p}|b\rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle a|P_+|b\rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle a|P_-|b\rangle|^2 + |\langle a|P_z|b\rangle|^2$$

les règles de sélection $S_{ab} \neq 0$.

$$\begin{cases} \langle a|P_+|b\rangle \neq 0 \\ \langle a|P_-|b\rangle \neq 0 \\ \langle a|P_z|b\rangle \neq 0 \end{cases}$$

Calcul de $\langle a|P_+|b\rangle$.

$$\begin{aligned} \langle a|P_+|b\rangle &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{n_a, l_a} [Y_{l_a}^{m_{a+1}}(\theta, \varphi)] R_{n_b, l_b} Y_{l_b}^{m_b}(\theta, \varphi) \\ &\quad \times |q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^1(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= |q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} \int_0^\infty R_{n_a, l_a} R_{n_b, l_b} r^3 dr \times \\ &\quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_{l_a}^{m_{a+1}}(\theta, \varphi)] Y_1^1(\theta, \varphi) Y_{l_b}^{m_b}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \end{aligned}$$

avec:
$$Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) = \alpha Y_{l+1}^{m+m'} + \beta Y_{l-1}^{m+m'}$$

$$\langle a|P_+|b\rangle = |q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} \int_0^\infty R_{n_a, l_a} R_{n_b, l_b} r^3 dr$$

$$\times \alpha \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_a+1}^{m_{a+1}} Y_{l_b}^{m_b} \sin\theta d\theta d\varphi + \beta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_a-1}^{m_{a+1}} Y_{l_b}^{m_b} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= |q|\sqrt{\frac{8\pi}{3}} \int_0^\infty R_{n_a, l_a} R_{n_b, l_b} r^3 dr$$

$$\alpha \delta_{l_a+1, l_b} \delta_{m_{a+1}, m_b} + \beta \delta_{l_a-1, l_b} \delta_{m_{a+1}, m_b}$$

l'intégral est nulle si:

$$l_a+1 = l_b \text{ et } m_{a+1} = m_b$$

$$l_a-1 = l_b \text{ et } m_{a+1} = m_b$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta l = l_b - l_a = \pm 1 \\ \Delta m_l = m_b - m_a = \pm 1 \end{cases}$$
 un calcul similaire pour P_- et P_z , on aura

En résumé, les règles de sélection sont

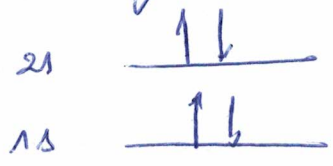
$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

En résumé les règles de sélection sont

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Exo 4

1) le Carbon ayant 6 électrons : $1s^2, 2s^2, 2p^2$



pour $2p$ on a $l=1, m_l = -1, 0, 1$.
 les 2 électrons se répartissent entre ces trois possibilités.

m_l	répartitions possibles								
-1			$\uparrow \downarrow$						
0		$\uparrow \downarrow$		\uparrow		\uparrow	\downarrow		\uparrow
+1	$\uparrow \downarrow$			\uparrow	\uparrow		\uparrow	\uparrow	
M_L	2	0	-2	1	0	-1	1	0	-1
M_S		0		1			0		0

$M_L = m_{l1} + m_{l2}$, $M_S = m_{s1} + m_{s2}$; $-S \leq M_S \leq +S$
 $(s_1, -s_1) \leq S \leq (s_1 + s_2) \Rightarrow 0 \leq S \leq 1 \Rightarrow S = 0, 1$

2) S est maximum lorsque les spins sont parallèles. d'où $S=1$.
 il y a trois répartitions avec les valeurs de M_L correspondantes sont données par : $M_L = -1, 0, +1$.

$\Rightarrow L=1$ puisque $-1 \leq M_L \leq +1$.
 donc l'état fondamental est P ($L=1$)

avec : $2S+1 = 3$.
 $|L-S| \leq J \leq L+S \Rightarrow J = 0, 1, 2$.

l'énergie minimum est obtenue par $J=0$



Configuration : $1s^2, 2s^2, 2p^2$

Énergie minimale
 état $(n+l) \rightarrow$ (n, n+l sont égaux) ou prend n minimal

Règle de Hund

1 -> état plus stable (énergie minimale) $\Rightarrow S$ total maximum $\Rightarrow M_S$ maximal

2 -> S_{max} donnée $\rightarrow L_{max}$ $\Rightarrow M_L$ maximal

terme spectral $M_{L_{max}} = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ S & P & D & F & G \end{matrix}$

3 -> pour S et L donnée \Rightarrow l'état le plus stable

pour les sous couche moins qu'à moitié pleines : $J = |L-S|$.
 sous couche à moitié remplies $J = L$.
 " " plus qu'à moitié pleines : $J = L+S$.