

Chimie Quantique

(Durée : 2 heures, tous documents autorisés,
Partie A, B et C indépendantes)

Partie A Structure hyperfine du Césium 133

(30 min environ)

Le couplage du moment angulaire (orbite) et du spin de l'unique électron de valence de l'atome de Césium induit les grandeurs J à l'origine de la structure fine du spectre. L'isotope 133 du Césium possède un spin nucléaire de $7/2$. Le couplage de ce spin nucléaire avec les états résultant du couplage spin-orbite est à l'origine de la structure hyperfine du spectre.

Cette structure hyperfine est caractérisée par une nouvelle grandeur vectorielle F . La fréquence de transition entre les niveaux $F=3$ et $F=4$ est précisément égale à 9.19263177 GHz. Cette valeur correspond à une longueur d'ondes de 3.26 cm qui appartient au domaine des microondes. Cette transition est utilisée pour la définition métrologique de la seconde.

A-1- La configuration électronique fondamentale pour l'élément Césium est donnée par l'expression suivante :



Proposer les termes spectraux **avec couplage spin orbite** correspondants aux électrons des couches de cœur ou cœur de Xénon.

A-2 Proposer le terme spectral **sans couplage spin-orbite** correspondant à l'électron de la couche de valence.

A-3 Corriger votre écriture en prenant **en compte le couplage spin-orbite**.

La configuration électronique de la première configuration excitée pour l'élément Césium est la suivante :



A-4 Proposer le terme spectral **sans couplage spin-orbite** pour cette nouvelle configuration.

A-5 Corriger votre écriture en prenant **en compte le couplage spin-orbite**.

A-6 Esquisser deux diagrammes énergétiques avec les termes spectraux de ces deux configurations (avec et sans couplage spin-orbite). Vous vous limiterez aux termes provenant de l'unique électron de valence.

A-7 L'isotope 133 du Césium possède un spin nucléaire noté I est égal à $7/2$. Prévoir l'interaction entre ce spin nucléaire et vos résultantes du couplage spin-orbite pour les deux états précédents. Vous proposerez une nouvelle grandeur vectorielle F qui est définie comme la somme vectorielle de J et I .

$$F = J + I$$

Calculer les valeurs de cette grandeur F pour l'isotope 133 du Césium.

A-8 Proposer une nouvelle modification de votre diagramme de **A-6**.

Partie B – Doublet violet du Potassium

(30 min environ)

Les dispositifs d'éclairage urbain produisent une lumière jaune très éclairante. L'élément sodium est le responsable de cette couleur jaune. Si on remplace cet élément par du potassium, la lumière est violette. Cette lumière analysée par un spectromètre révèle deux raies très intenses et très proches dénommé **doublet violet du potassium** (404,4 et 404,7 nm). On se propose d'expliquer l'origine de cette double transition.

B-1 Rappeler les deux modes de prise en compte du couplage spin orbite.

B-2 Parmi ces deux modes de couplage spin-orbite, lequel est adapté au potassium ?

B-3 La configuration électronique fondamentale du potassium est $K = [Ar]4s^1$. On considère la configuration excitée suivante $K^* = [Ar]4s^0 4p^1$. Proposez les termes spectraux sans couplage spin-orbite pour ces deux configurations et proposez un diagramme énergétique simplifié.

B-4 Reprenez les deux configurations de **B-3** et prenez en compte le couplage spin-orbite LS. Proposez un nouveau diagramme énergétique avec couplage spin-orbite.

B-5 Conclusion relative à l'existence du doublet violet du potassium. Généraliser pour la famille des métaux alcalins. Précisez le domaine spectral des doublets du rubidium et césium sachant qu'ils possèdent des numéros atomiques supérieurs à celui du potassium.

Partie C – Interaction électronique en configuration d^2

(30 min environ, 5 pts)

Dans votre cours, on propose pour la configuration d^2 cinq termes spectraux qui sont les suivants : $^1S, ^1D, ^1G, ^3P$ et 3F

C-1- Retrouver, en vous justifiant, le terme spectral fondamental. **C-2-** Positionner en énergie les autres termes spectraux vis-à-vis du fondamental. On vous informe que le terme 3P est immédiatement positionné après le terme fondamental.

C-3- Calculer pour chacun des cinq termes les valeurs de J possibles.

C-4- Proposer deux diagrammes énergétiques avec et sans effet du couplage spin-orbite. Conclusion en termes de transition(s) entre état fondamental et les états excités en prenant en compte les règles de sélection.

C-5- Proposer le terme spectral fondamental de la configuration d^8