

# CHAPITRE3:

## Intéractions d'Atomes hydrogénoïdes avec la radiation électromagnétique.

Ce chapitre est consacré à l'interaction d'atomes hydrogénoïdes avec le rayonnement électromagnétique. Nous étudierons d'abord les raies spectrales du spectre discret, et discuterons ensuite l'effet photo-électrique.

Lorsqu'on considère l'interaction d'un atome avec la radiation électromagnétique, il faut tenir compte de trois phénomènes:

**i/** Un atome peut effectuer une transition spontanée d'un état excité vers un état d'énergie inférieure, en émettant un photon. Ce phénomène est appelé: **Emission spontanée.**

**ii/** Un atome peut absorber un photon d'un faisceau de radiation et effectuer une transition vers un état d'énergie supérieur. Ce phénomène est appelé: **Absorption.**

iii/ Les atomes peuvent émettre des photons sous l'action d'un champ de radiation, Ce phénomène est appelé: **Emission stimulée ou induite.**

N.B: La probabilité d'absorption (ou de l'émission stimulée) par unité de temps est proportionnelle à l'intensité du champ de radiation appliqué. Par contre celle de l'émission spontanée ne l'est pas.

Dans ce chapitre, nous utiliserons un traitement semi-classique tel que le champ de radiation est traité classiquement, tandis que le système atomique est décrit de manière quantique.

### 3-1- Le champ électromagnétique et son interaction avec des particules chargées:

Le champ électromagnétique est décrit de manière classique par des champs vectoriels électrique et magnétique, qui satisfont aux équations de Maxwell.

Nous exprimerons ces champs en SI.

Les champs électrique et magnétique peuvent être exprimés en termes de potentiels scalaire et vecteur à l'aide des équations suivantes:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}\wedge\vec{A}(\vec{r}, t)$$

\*/ Pour une onde monochromatique de fréquence angulaire  $\omega$ , le potentiel vecteur est donné par:

$$\vec{A}(\vec{r}, t, \omega) = \vec{A}_o(\omega) \left[ e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \delta\omega)} + c.c \right]$$

$$\vec{A}(\vec{r}, t, \omega) = 2\vec{A}_o(\omega) \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \delta\omega)$$

\*/ Les champs électrique et magnétique associés sont donnés respectivement par:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -2\omega A_0(\omega) \vec{\varepsilon} \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \delta\omega)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -2\omega A_0(\omega) (\vec{k}\wedge\vec{\varepsilon}) \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \delta\omega)$$

Où nous avons décrit:  $\vec{A}_o(\omega) = A_0(\omega)\vec{\varepsilon}$

$\vec{\varepsilon}$ : Vecteur unité qui détermine la polarisation de la radiation.

### 3-2- Probabilités de transitions par unité de temps:

La solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, peut être écrite sous la forme:

$$\vec{\Psi}(\vec{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t) \psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) e^{-iE_{\mathbf{k}}t/\hbar}$$

Où la somme sur l'indice  $\mathbf{k}$  est une sommation sur la partie discrète et une intégration sur la partie continue du spectre.

Les coefficients  $\mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t)$  satisfont les équations:

$$\dot{\mathbf{C}}_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{H}'_{b\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\omega_{b\mathbf{k}}t}$$

$$\mathbf{H}'_{b\mathbf{k}} = \left\langle \psi_b \left| \frac{-i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right| \psi_{\mathbf{k}} \right\rangle \text{ et } \omega_{b\mathbf{k}} = \frac{E_b - E_{\mathbf{k}}}{\hbar}$$

Supposons que le système soit initialement dans un état stationnaire discret d'énergie  $E_a$ , décrit par la fonction d'onde  $\psi_a(t)$  et que la perturbation  $\mathbf{H}'(t)$  soit appliquée au temps  $t=0$ .

Les conditions initiale sont donc  $\mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t \leq 0) = \delta_{\mathbf{k}a}$ , et au premier ordre de calcul des perturbations, nous avons:

$$\mathbf{C}_b^{(1)}(t) = \frac{-e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt'$$

$$\langle \psi_b | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle = \int \psi_b^*(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi_a(\vec{r}) d\vec{r}$$

## Absorption:

\*/ La probabilité que le système soit dans l'état b au temps t est donnée par:

$$\left| c_b^{(1)}(t) \right|^2 = 2 \left( \frac{e}{m} \right)^2 \int_{\Delta\omega} A_0^2(\omega) |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_b) d\omega$$

Où l'élément de matrice

$$M_{ba}(\omega) = \langle \psi_b | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle$$

$$\text{Et ; } F(t, \omega - \omega_{ba}) = \frac{1 - \cos(\omega - \omega_{ba})t}{(\omega - \omega_{ba})^2}$$

A l'aide des propriétés de F, on obtient:

$$\left| c_b^{(1)}(t) \right|^2 = 2\pi \left( \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right)^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t$$

La probabilité que le système soit dans l'état b au temps t augmente donc linéairement avec le temps.

\*/ La probabilité de Transition par unité de temps pour l'absorption  $W_{ba}$ , peut être définie par:

$$W_{ba} = \frac{d}{dt} \left| c_b^{(1)}(t) \right|^2$$

$$W_{ba} = 2\pi \left( \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right)^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2$$

En terme de l'intensité par unité de fréquence angulaire:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2$$

Nous définissons également la Section Efficace d'Absorption par unité de temps et par atome:

$$\sigma_{ba} = \frac{W_{ba}}{\text{Flux}}; \quad \text{Flux} = \frac{I(\omega_{ba})}{\hbar\omega_{ba}}$$

Donc:

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 \alpha}{m^2 \omega_{ba}} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$$

Emission stimulée:

La probabilité de transition par unité de temps pour l'émission stimulée:

$$\bar{W}_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |\bar{M}_{ab}(\omega_{ba})|^2$$

$$\bar{M}_{ab}(\omega) = \left\langle \psi_a \left| e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} \right| \psi_b \right\rangle = -M_{ba}^*$$

Par suite:  $\bar{W}_{ab} = W_{ab}$  ;  $\bar{\sigma}_{ab} = \sigma_{ab}$

\*/ Nous voyons que sous l'effet du même champ de radiation le nombre de transition par seconde excitant l'atome de l'état a vers l'état b est le même que celui correspondant à la désexcitation de l'atome de l'état b à l'état a. Ce résultat est conforme au principe de micro-réversibilité.

\*/ L'émission stimulée est en général beaucoup moins intense que l'absorption. En effet, à l'équilibre la population initiale du niveau supérieur b est plus petite que celle du niveau inférieur a à cause du facteur de Boltzmann  $\exp(\hbar\omega_{ba}/KT)$

Cependant, si une inversion de population existe entre les deux niveaux a et b, l'émission stimulée devient le processus dominant. Cette inversion de population est réalisée dans le cas du LASER

## Emission spontanée:

Un traitement quantique est nécessaire pour ce processus:

$$W_{ab}^s(\Omega) = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{ba} |\mathbf{M}_{ba}(\omega_{ba})|^2 d\Omega$$

$d\Omega$ : angle solide

### 3-3- Approximation dipolaire:

Dans beaucoup de cas d'intérêt physique, il est possible de simplifier l'élément de matrice  $M_{ba}$  en développant l'exponentielle à savoir:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} + \frac{1}{2!} (i\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots$$

La quantité  $(\vec{k}\cdot\vec{r})$  est petite pour  $r < 1\text{\AA}$  et nous pouvons remplacer  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  par l'unité.

\*/ Cette approximation qui consiste à négliger le 'retard' de l'onde électromagnétique dans les dimensions de l'atome, est appelé: **approximation dipolaire électrique.**

\*/ En d'autre terme, à l'approximation dipolaire électrique le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  ne varie pas dans les dimensions de l'atome, et est donc indépendant de  $\mathbf{r}$ .

N.B: L'approximation dipolaire est moins précise lorsque la fréquence de la radiation augmente.

\*/ A l'approximation dipolaire électrique, l'élément de matrice  $M_{ba}$  sous la forme:

$$M_{ba} = \frac{-m\omega_{ba}}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}$$

\*/ La probabilité de transition par unité de temps pour l'absorption, à l'approximation dipolaire, s'obtient:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}|^2$$

\*/ si  $\theta$  désigne l'angle entre les vecteurs  $\vec{\epsilon}$  et  $\vec{r}_{ba}$ , nous avons:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |r_{ba}|^2 \cos^2 \theta$$

### 3-5- Règles de selection:

La probabilité de transition (dans les cas absorption ou émission induite) par unité de temps dépend de la quantité:  $|\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}|^2$  c.à.d dépend de  $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}$ .

Afin d'étudier, cette expression, on montre que:

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_{q=0, \pm 1} \epsilon_q^* I_{n'l'm', nlm}^q$$

Avec  $\epsilon_q^*$ : coordonnée sphérique de  $\vec{\epsilon}$ .

$$I_{n' l' m', n l m}^q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^3 R_{n', l', m'}(r) R_{n, l, m}(r) dr \int Y_{l', m'}^*(\theta, \varphi) Y_{1, q}(\theta, \varphi) Y_{l', m'}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Où nous avons écrit explicitement les nombres quantiques des niveaux a et b de l'atome d'hydrogénoïde, à savoir a=(n l m) et b=(n' l' m'). L'intégrale Radiale qui figure dans **I** ne s'annule pas; mais les intégrales angulaires ne sont différentes de zéro que pour certaine valeurs de (l,m) et (l',m'), donnant lieu ainsi à des règles de sélection que nous allons à présent examiner.

### a/ Parité:

Sous l'effet de la transition ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ), on montre que les fonctions hydrogénoïdes se comportaient de la manière suivante:

$$R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow R_{nl}(r) Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = R_{nl}(r) (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

De sorte que la parité de la fonction d'onde est pair si  $l$  est pair et impair si  $l$  est impair.

En effectuant la transformation ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ), nous obtenons:

$$I_{n'l'm',nlm}^q = (-1)^{l+l'+1} I_{n'l'm',nlm}^q$$

Il en résulte que cette quantité ne diffère de zéro que si  $(l+l'+1)$  est pair.

En d'autre terme, l'opérateur dipolaire électrique ne connecte que des états de parité opposé.

## b/ Nombre quantique magnétique:

Dans une transition donnée, seule l'une des conditions peut être satisfaite:  $\Delta m=0$  ou  $\Delta m = \pm 1$ .

## c/ Moment angulaire orbital:

Le terme angulaire de  $\mathbf{I}$ , peut être exprimé en terme de coefficients de Clebsch-Gordon.

$$A(l, m, l', m', q)$$

$$= \int Y_{l',m'}^*(\theta, \varphi) Y_{1,q}(\theta, \varphi) Y_{l',m'}^*(\theta, \varphi) d\Omega$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{2l+1}{2l'+1}} \langle l100 | l'0 \rangle \langle l1mq | l'm' \rangle$$

A l'aide des propriétés de C.G, A s'annule sauf si:  
 $l'=l \pm 1$  c.à.d  $\Delta l = \pm 1$ .

## d/ Spin de l'électron:

L'opérateur dipolaire électrique ne dépend pas de Spin de l'électron. Il en résulte que la composante du spin de l'électron dans la direction de quantification reste inchangé.

## 3-6- Le spectre des atomes hydrogénéoïdes:

Au chapitre 2, nous avons démontré qu'à l'approximation non relativiste, les états liés d'un atome hydrogénéoïde sont dégénérés en les nombres quantiques  $l$  et  $m$ , l'énergie d'un niveau ne dépend que du nombre quantique principal  $n$ . On a ainsi:

$$E_n = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{\mu}{m} \frac{Z^2}{2n^2}$$

$$E_n = -\frac{\mu}{m} \frac{Z^2}{2n^2} \text{ en u. a.}$$

Où  $\mu = mM/(m+M)$  est la masse réduite,  $m$  est la masse de l'électron et  $M$  la masse du noyau.

Comme il n'y a pas de règle de sélection concernant  $n$ , le spectre de l'atome hydrogénéoïde contient toutes les fréquences données par:

$$\nu_{n'n} = Z^2 R(M) \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right); n' > n$$

$$R(M) = \frac{\mu}{m} R(\infty)$$

$$R(\infty) = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} : \text{Cte de Rydberg}$$

Notons que les règles de sélection obtenues plus haut limitent les valeurs des nombres quantiques  $m$  et  $l$ .

### 3-7- Intensité des raies:

Nous avons montré précédemment que l'intensité d'une transition entre une paire d'états  $a$  et  $b$  est proportionnelle à l'approximation dipolaire, à la quantité  $\mathbf{r}_{ba}^2$ . Les intensités relatives d'une série de transitions d'un état initial donné  $a$  vers différents états finaux  $k$  sont donc déterminés par les quantités  $\mathbf{r}_{ka}^2$ .

Dans l'étude de l'intensité des raies il est utile d'introduire une grandeur sans dimension  $\mathbf{f}_{ka}$ , appelée: force d'oscillateur. Elle est définie par la relation:

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |\vec{r}_{ka}|^2$$

Notons que cette définition implique que  $f_{ka} > 0$  dans le cas de l'absorption ( $E_k > E_a$ ), tandis que  $f_{ka} < 0$  pour l'émission ( $E_k < E_a$ ).

Les forces d'oscillateur obéissent à la règle de somme (Où la sommation doit être effectuée sur tous les états  $y$  compris ceux du spectre continu):

$$\sum_k f_{ka} = 1$$

### 3-8- Durées de vie des états atomique

Désignons par  $N(t)$  le nombre d'atomes se trouvant dans l'état excité  $b$  au temps  $t$ . On a:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N(t) \sum_k W_{kb}^s$$

Où  $W_{kb}^s$  est la probabilité par unité de temps pour l'émission spontanée de l'état  $b$  vers un état  $k$ , et la sommation doit être effectuée sur tous les états  $k$ , d'énergie inférieure à l'énergie de l'état  $b$ , pour lesquels les transition  $b \rightarrow k$  sont permises par les règles de sélection.

L'intégration de la dernière équation, nous trouvons que  $N(t)$  peut être exprimé en terme de  $N(t=0)$  par la relation:

$$N(t) = N(t = 0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\frac{1}{\tau} = \sum_k W_{kb}^s$$

La quantité  $\tau$  est appelée la durée de vie de l'état b.

\*/ Les durées de vie de quelques uns des premiers états excités de l'atome d'hydrogène sont:

$$\tau(2p)=0.16 \cdot 10^{-8}s; \tau(3s)=16 \cdot 10^{-8}s, \tau(3p)=0.54 \cdot 10^{-8}s..$$

\*/ Les durées de vie correspondantes des états excités d'ions hydrogénoïdes, de charge nucléaire  $Z$ , sont données par :  $\tau(Z) = Z^{-4}\tau(Z=1)$ .

\*/ En générale la durée de vie d'un état hautement excité est plus longue que celle d'un état faiblement excité.

\*/  $\tau(2s)=1/7$  s, est très longue à l'échelle atomique, et pour cette raison l'état 2s est appelé un état métastable.

### 3-9- Forme et largeur des raies:

Considérons une transition spontanée entre un état excité  $b$ , ayant une durée de vie  $\tau_b$ , et un état  $a$ , que nous choisissons comme étant l'état fondamental.

La résolution du système donnant les coefficients  $c_k(t)$ , décrit précédemment dans ce chapitre, en tenant compte approximativement de la désintégration de l'état excité. Pour cela, nous écrivons:

$$\begin{aligned}c_b(t) &= 1, \quad t < 0 \\c_b(t) &= \exp(-t/2\tau_b), \quad t \geq 0\end{aligned}$$

Pour des temps  $t \gg \tau_b$ , on trouve que la probabilité d'émission d'un photon est proportionnelle à la quantité:

$$\left| \frac{1}{i(\omega - \omega_{ba}) - \frac{1}{2\tau_b}} \right|^2 = \frac{1}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \frac{1}{4\tau_b^2}}$$

L'intensité de la radiation atteint donc un maximum lorsque  $\omega = \omega_{ba}$  et décroît jusqu'à la moitié de ce maximum lorsque:

$$\omega = \omega_{ba} \pm 1/(2\tau_b) = (E_b - E_a \pm \Gamma/2)/\hbar.$$

Où  $\Gamma = \hbar/\tau_b$  est appelé La largeur de la raie.

Un traitement plus général, que suggère le principe d'incertitude, montre que la largeur d'une raie correspondant à une transition d'un état excité b à un autre état excité a est donnée par:

$$\Gamma = \hbar/\tau_a + \hbar/\tau_b$$

où  $\tau_a$  et  $\tau_b$  sont respectivement les durées de vie des états a et b.

\*/ Lorsque l'état a est l'état fondamental, on a  $\tau_a = \infty$  et la largeur  $\Gamma = \hbar/\tau_b$  est appelée la largeur naturelle du niveau b.

En général les largeurs naturelles des raies spectrales sont très petites, et sont masquées par d'autres effets, qui contribuent à l'élargissement des raies spectrales. Parmi les plus importants de ceux-ci figurent l'élargissement par collisions et l'élargissement par effet Doppler