

Chapitre 5

Interaction d'un système atomique avec un rayonnement électromagnétique

5.1. Taux de transition radiative

L'équation de Schrödinger d'un système hydrogénoïde sans correction relativiste dans un **champ faible** s'écrit dans le système d'unités international

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + H_{\text{rad}}(t)] \Psi \quad (5.1)$$

avec

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.2)$$

$$H_{\text{rad}}(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla. \quad (5.3)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ est le potentiel vecteur définissant le champ électromagnétique

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_{\Delta\omega} A_0(\omega) \hat{\mathbf{e}} \cos[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \omega t + \delta_\omega)] d\omega$$

où l'amplitude $A_0(\omega)$ est une fonction centrée sur une fréquence angulaire ω_0 et de largeur $\Delta\omega$. Les déphasages δ_ω sont distribués de manière aléatoire, de sorte que la radiation est incohérente. Le vecteur $\hat{\mathbf{e}}$ est le vecteur de polarisation, \mathbf{k} est le vecteur de propagation de l'onde.

Dans le cadre d'un calcul perturbatif dépendant du temps, on démontre que le taux de transition d'un état a d'énergie E_a vers un état b d'énergie E_b par absorption ou émission d'un photon de fréquence angulaire $\omega = |E_b - E_a|$ et d'intensité I est donné par

$$W = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar}{m^2 \omega^2} I |M_{ba}|^2 \quad (5.4)$$

où M_{ba} est l'élément de matrice de transition

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle. \quad (5.5)$$

5.2. Approximation dipolaire

Pour de nombreuses transitions, la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ de la radiation est beaucoup plus grande que la dimension de l'atome, qui est de l'ordre de quelques Ångströms (10^{-10} m). Par exemple, le spectre visible s'étend de 4000 Å à 7000 Å. Le nombre d'onde k correspondant est de l'ordre de 10^5 cm $^{-1}$, de sorte que la quantité kr est très petite par rapport à l'unité pour les valeurs de r où les fonctions d'onde des états liés sont non négligeables. On peut donc tronquer le développement

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (5.6)$$

Si on se limite au **premier** terme seulement, on dit qu'on est dans l'**approximation dipolaire**. Cette approximation revient à négliger les *effets de retard* à l'échelle de l'atome. Dans ce cas, (5.5) devient le **moment dipolaire dans la représentation de vitesse**

$$M_{ba} \approx \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle. \quad (5.7)$$

En effet, comme $m\mathbf{v} = \mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, on peut également écrire

$$M_{ba} \approx \frac{im}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{v} | \psi_a \rangle \quad (5.8)$$

D'autre part, comme on a

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0], \quad (5.9)$$

on peut effectuer les transformations

$$\begin{aligned} \langle \psi_b | \dot{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_b | \mathbf{r} H_0 - H_0 \mathbf{r} | \psi_a \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} (E_a - E_b) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} (-\hbar\omega) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \end{aligned} \quad (5.10)$$

ce qui conduit finalement au **moment dipolaire dans la représentation de longueur**

$$M_{ba} = -\frac{m\omega}{\hbar} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle. \quad (5.11)$$

En pratique, les expressions (5.7) et (5.11) ne sont équivalentes que **si les fonctions d'onde ψ_a et ψ_b sont solutions exactes de H_0** .

5.3. Règles de sélection dans les systèmes hydrogénéoïdes

– Parité

L'intégrale dans (5.11) étant évaluée sur toutes les valeurs possibles de la coordonnée \mathbf{r} , elle ne peut pas changer de valeur sous l'inversion I par rapport à l'origine $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$:

$$I \{ \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle \} = (-1)^{\pi_b + 1 + \pi_a} \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle$$

L'élément de matrice est donc non nul seulement si ψ_a et ψ_b sont de parités opposées. **La règle de sélection sur la parité des états découle de considérations de symétrie.**

– Nombre quantique magnétique m

1. Cas de $\hat{\epsilon} = \hat{z}$: $\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | z | \psi_a \rangle$, avec $z = r \cos \theta$. Les fonctions d'onde des états initial et final sont de la forme

$$\psi_a = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (5.12)$$

$$\psi_b = R_{n'\ell'}(r) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi). \quad (5.13)$$

L'intégrale en ϕ est proportionnelle à

$$\langle \psi_b | z | \psi_a \rangle \propto \int_0^\infty R_{n'\ell'}^* R_{n\ell} r^3 dr \int_0^\pi P_{\ell'}^{m'} \cos \theta P_\ell^m \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \exp(im'\phi) \exp(-im\phi) d\phi.$$

Pour que l'élément de matrice soit non nul, il faut que $m = m'$.

2. Cas de $\hat{\epsilon} = \hat{x}$: $\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | x | \psi_a \rangle$. Comme $x = r \sin \theta \cos \phi$, l'intégrale en ϕ vaut

$$\int_0^{2\pi} \exp(im'\phi) \cos \phi \exp(-im\phi) d\phi = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \{\exp[i(m' - m + 1)\phi] + \exp[i(m' - m - 1)\phi]\} d\phi.$$

Elle est donc nulle sauf si $m' = m \pm 1$.

3. Le cas de $y = r \sin \theta \sin \phi$ se traite de manière analogue, avec la même règle de sélection : l'intégrale est nulle sauf si $m' = m \pm 1$.

La règle de sélection en moment magnétique orbital m découle de l'intégrale en ϕ .

– Moment angulaire orbital ℓ

1. Dans le cas de $\hat{\epsilon} = \hat{z}$, on se rappelle la règle de récurrence des fonctions associées de Legendre :

$$\cos \theta P_\ell^m = \frac{(\ell - m + 1)P_{\ell+1}^m + (\ell + m)P_{\ell-1}^m}{2\ell + 1}.$$

Puisque ces fonctions sont orthogonales, on a

$$\int_0^\pi P_{\ell'}^m \cos \theta P_\ell^m \sin \theta d\theta = 0 \quad \text{sauf si } \ell' = \ell \pm 1.$$

2. Dans le cas des composantes x et y , on utilise la règle de récurrence des fonctions associées de Legendre :

$$\sin \theta P_\ell^{m-1} = \frac{P_{\ell+1}^m - P_{\ell-1}^m}{2\ell + 1}$$

et on aboutit à la même conclusion.

La règle de sélection en moment angulaire orbital ℓ découle de l'intégrale en θ .

Comme la parité d'un état hydrogénoïde est celle de son nombre quantique ℓ , la condition $\ell' = \ell \pm 1$ assure que les états ψ_a et ψ_b sont de parités opposées.

En résumé, les règles de sélection dipolaire dans les systèmes hydrogénoïdes sont

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad (5.14)$$

5.4. Règles de sélection des transitions dipolaires dans les atomes

Dans le cas d'un atome à N électrons, le terme d'interaction radiative s'écrit

$$H_{\text{rad}}(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \nabla_i.$$

En unités atomiques, l'élément de matrice de transition dipolaire en représentation de longueur est

$$M_{ba} = -\omega \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \Psi_b | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i | \Psi_a \rangle = -\omega \langle \Psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{D} | \Psi_a \rangle = -\omega \sum_{q=0, \pm 1} \langle \Psi_b | \hat{\mathbf{e}}_q^* D_q | \Psi_a \rangle$$

où on a défini le vecteur

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$$

et utilisé la définition du produit scalaire

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} = \hat{e}_x x + \hat{e}_y y + \hat{e}_z z = \sum_{q=0, \pm 1} \hat{\mathbf{e}}_q^* r_q. \quad (5.15)$$

L'opérateur \mathbf{D} est un opérateur vectoriel, c-à-d un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1. La généralisation des règles de sélection découle du théorème de Wigner-Eckart

$$\langle \tau' J' M' | D_q | \tau J M \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} \langle \tau' J' || \mathbf{D} || \tau J \rangle \langle J 1 M q | J' M' \rangle.$$

La démonstration de cette relation fera l'objet du premier chapitre du cours "Atomes et molécules".

Le coefficient de Clebsch-Gordan est nul dès qu'une des conditions suivantes n'est pas satisfaite

$$\begin{aligned} J' &= |J-1|, |J-1|+1, \dots, J+1 \\ M+q &= M' \end{aligned}$$

Ces conditions se résument à

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

avec l'interdiction des transitions entre états de J et J' simultanément nuls.

De plus, les états Ψ_a et Ψ_b doivent être de parités opposées. Ceci se démontre de la manière suivante : M_{ba} est invariant sous la transformation $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$ car on intègre sur tout l'espace des coordonnées spatiales. Sous inversion, l'élément de matrice se transforme comme

$$M_{ba} \rightarrow (-1)^{\pi_b + \pi_a + 1} M_{ba}$$

où π_a et π_b sont respectivement les parités des états Ψ_a et Ψ_b . Il faut donc que $\pi_b + \pi_a + 1$ soit pair.

En couplage L-S, le moment angulaire total et le spin total se conservent indépendamment. Comme l'opérateur \mathbf{D} n'agit pas sur le spin, on a en plus les règles

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

avec interdiction des transitions entre états avec $L = L' = 0$. Dans le cas à un seul électron, $\Delta \ell = 0$ n'est pas possible car il faut également changement de parité. Dans les systèmes à plus d'un électron, il est possible d'avoir des états de même L et de parités opposées.