

**Interaction d'un atome
avec un rayonnement électromagnétique**

1. Parité des orbitales atomiques

Opérateur d'inversion par rapport à l'origine :

$$I \equiv \mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$$

$I^2 = 1 \equiv$ opérateur identité \Rightarrow valeurs propres de $I \equiv +1$ et -1

Valeur propre $+1$ pour l'opérateur d'inversion \Rightarrow fonction paire

Valeur propre -1 pour l'opérateur d'inversion \Rightarrow fonction impaire

L'hamiltonien H d'un système hydrogénoïde est invariant sous I :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$IH = HI \Rightarrow [I, H] = 0$$

\Rightarrow il est possible de définir des fonctions propres communs à H et à I

Séparabilité des fonctions d'onde hydrogénoïdes :

$$\psi_{E\ell m}(r, \theta, \phi) \propto Y_{\ell m}(\theta, \phi) \Rightarrow \psi_{E\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{E\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (1)$$

Application de I

$$\Rightarrow I [R_{E\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)] = R_{E\ell}(r)Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi + \pi) \quad (2)$$

Parité de $\psi_{E\ell m}(r, \theta, \phi) \equiv$ parité de l'harmonique sphérique $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad m \geq 0$$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad m \leq 0$$

En coordonnées sphériques : $\{r, \theta, \phi\} \rightsquigarrow \{r, \pi - \theta, \phi + \pi\}$

Rappels sur les polynômes de Legendre : $x = \cos \theta$

Définition par la **fonction génératrice**

$$g(t, x) = (1 - 2xt + t^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)t^n \quad |t| < 1 \quad (3)$$

Il est évident que $g(t, x) = g(-t, -x)$. Ceci implique

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)t^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(-x)(-t)^n$$

et donc

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x)$$

La **parité** du polynôme $P_n(x)$ est donc égale à la parité de n

Fonctions associées de Legendre

On définit les fonctions associées de Legendre par la relation

$$P_n^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x) \quad (4)$$

Il est facile de voir que

$$P_n^m(-x) = (-1)^{n+m} P_n^m(x) \quad (5)$$

le facteur $(-1)^n$ provenant de la parité de $P_n(x)$ et le facteur $(-1)^m$ des dérivations par rapport à x

Parité de l'harmonique sphérique $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

En coordonnées sphériques : $\{r, \theta, \phi\} \rightsquigarrow \{r, \pi - \theta, \phi + \pi\}$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad m \geq 0$$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad m \leq 0$$

$$P_n^m(-x) = (-1)^{n+m} P_n^m(x) \quad (6)$$

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^{\ell+m} e^{im\pi} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = (-1)^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (7)$$

Si ℓ est pair : orbitale \equiv paire

Si ℓ est impair : orbitale \equiv impaire

Représentations graphiques des harmoniques sphériques

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_{2,0} &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta & Y_{2,\pm 1} &= \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi} & Y_{2,\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

$Y_{0,0}$ ne dépend ni de θ ni de $\phi \Rightarrow$ orbitales s à symétrie sphérique

$m = 0$: harmoniques sphériques \equiv réelles car $\exp(im\phi) = 1$

$m \neq 0$: harmoniques sphériques \equiv complexes

Combinaisons linéaires des harmoniques sphériques de même ℓ et de m opposés

\Rightarrow nouvelle base d'orbitales orthonormales **réelles**

$\ell = 1$:

$$p_z = Y_{1,0} \propto \cos \theta \quad (8)$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \propto \sin \theta \sin \phi \quad (9)$$

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \propto \sin \theta \cos \phi \quad (10)$$

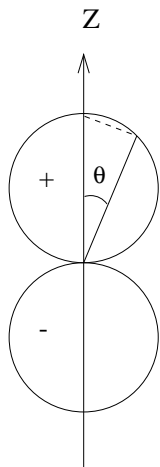


FIG. 1 – Schéma de l'harmonique sphérique $Y_{10}(\theta, \phi)$: θ repéré par rapport à l'axe OZ ; longueur $\equiv |Y_{10}(\theta, \phi)|$ porté sur chaque segment de droite repéré par θ et ϕ $Y_{10}(\theta, \phi)$ ne dépend pas de $\phi \Rightarrow$ invariant sous rotation autour de l'axe OZ

2. Taux de transition radiative

Equation de Schrödinger d'un système hydrogénoïde sans correction relativiste dans un **champ faible** en unités S.I.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + H_{\text{rad}}(t)] \Psi \quad (11)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12)$$

$$H_{\text{rad}}(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \quad (13)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv$ potentiel vecteur

$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv$ potentiel vecteur

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0$$

Champ électrique $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$

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

Dans le vide, on peut choisir $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (jauge de Coulomb) et $\phi = 0$.

Solution particulière : onde plane monochromatique

$$\mathbf{A}(\omega; \mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0(\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)$$

Pulse de rayonnement électromagnétique polarisé linéairement

≡ superposition d'ondes planes

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

$A_0(\omega) \equiv$ fonction centrée sur une fréquence angulaire ω_0 et de largeur $\Delta\omega$

radiation incohérente : déphasages δ_ω distribués de manière aléatoire

$\hat{\mathbf{e}} \equiv$ vecteur de polarisation

$\mathbf{k} \equiv$ vecteur de propagation de l'onde

Théorie au premier ordre des perturbations dépendantes du temps

⇒ **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 :

$$W = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{m^2\omega^2} I |M_{ba}|^2 \quad (14)$$

$M_{ba} \equiv$ élément de matrice de transition

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \quad (15)$$

3. Approximation dipolaire

Souvent : longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k \gg$ dimension de l'atome \approx quelques Ångströms (10^{-10} m)

Exemple :

spectre visible : 4000 Å – 7000 Å

nombre d'onde k correspondant $\approx 10^5$ cm $^{-1}$

$\Rightarrow kr \ll 1$ dans la gamme des r où les fonctions d'onde des états liés sont non négligeables

On peut donc tronquer le développement

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (16)$$

Si on garde le **premier** terme seulement \Rightarrow **approximation dipolaire**

\equiv on néglige les *effets de retard* à l'échelle de l'atome

\Rightarrow (15) \equiv **moment dipolaire dans la représentation de vitesse**

$$M_{ba} \approx \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \quad (17)$$

$$m\mathbf{v} = \mathbf{p} = -i\hbar\nabla \quad \Rightarrow \quad M_{ba} \approx \frac{im}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{v} | \psi_a \rangle \quad (18)$$

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \psi_b | \dot{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_b | \mathbf{r} H_0 - H_0 \mathbf{r} | \psi_a \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} (E_a - E_b) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} (-\hbar\omega) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \end{aligned} \quad (20)$$

⇒ *moment dipolaire dans la représentation de longueur*

$$M_{ba} = -\frac{m\omega}{\hbar} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \quad (21)$$

En pratique, (21) \equiv (17) si les fonctions d'onde ψ_a et ψ_b sont solutions exactes de H_0

4. Règles de sélection dans les systèmes hydrogénéoïdes

- **Parité**

L'intégrale dans (21) est évaluée sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{r}

⇒ invariance 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

★ règle de sélection sur la parité \Leftarrow considérations de symétrie

- **Nombre quantique magnétique m**

1. $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{z}}$:

$$\langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | z | \psi_a \rangle, \text{ avec } z = r \cos \theta$$

$$\psi_a = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (22)$$

$$\psi_b = R_{n'\ell'}(r) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \quad (23)$$

Intégrale en ϕ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_b | z | \psi_a \rangle &= \int_0^\infty R_{n'\ell'}^* R_{n\ell} r^3 dr \int_0^\pi P_{\ell'}^{m'} \cos \theta P_\ell^m \sin \theta d\theta \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \exp(im'\phi) \exp(-im\phi) d\phi \end{aligned}$$

\Rightarrow élément de matrice $\neq 0$ si $m = m'$

2. $\hat{\epsilon} = \hat{x}$:

$$\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | x | \psi_a \rangle$$

$x = r \sin \theta \cos \phi \Rightarrow$ intégrale en ϕ

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

L'intégrale est nulle sauf si $m' = m \pm 1$

3. $y = r \sin \theta \sin \phi$: traitement analogue

\Rightarrow même règle de sélection : l'intégrale est nulle sauf si $m' = m \pm 1$

★ règle de sélection en moment magnétique orbital $m \leftarrow$ intégrale en ϕ

- **Moment angulaire orbital ℓ**

1. $\hat{\epsilon} = \hat{z}$:

règle de récurrence des fonctions associées de Legendre :

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

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

2. **composantes x et y :**

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

\Rightarrow même conclusion

Règle de sélection en moment angulaire orbital $\ell \Leftarrow$ intégrale en θ

Parité d'un état hydrogénoïde \equiv parité de ℓ

$\ell' = \ell \pm 1 \Rightarrow$ les états ψ_a et ψ_b sont de parités opposées

Résumé

Règles de sélection dipolaire des systèmes hydrogéoïdes

$$\Delta l = \pm 1 \quad (24)$$

$$\Delta m = 0 \quad \text{si } \hat{\epsilon} = \hat{z} \quad (25)$$

$$\Delta m = \pm 1 \quad \text{si } \hat{\epsilon} = \hat{x} \text{ ou } \hat{\epsilon} = \hat{y} \quad (26)$$

Règles de sélection des transitions dipolaires dans les atomes complexes

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

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

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

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r} = \hat{\epsilon}_x x + \hat{\epsilon}_y y + \hat{\epsilon}_z z = \sum_{q=0, \pm 1} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_q^* r_q$$

$\mathbf{D} \equiv$ opérateur vectoriel \equiv opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1

- Théorème de Wigner-Eckart

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

$$\langle J 1 M q | J' M' \rangle \neq 0 \text{ si : } \begin{cases} J' = |J-1|, |J-1|+1, \dots, J+1 \\ M+q = M' \end{cases}$$

- M_{ba} est invariant sous la transformation $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$ car intégration sur tout l'espace

$$M_{ba} \rightarrow (-1)^{\Pi_b + \Pi_a + 1} M_{ba}$$

$\Pi_b + \Pi_a + 1$ doit être pair

(27)

Résumé

1. $\Delta J = 0, \pm 1$
2. $\Delta M = 0, \pm 1$
3. **Pas de transition entre états de J et J' simultanément nuls**
4. **Changement de parité**

En couplage L-S

- L et S se conservent indépendamment
- D n'agit pas sur le spin
 1. $\Delta S = 0$
 2. $\Delta L = 0, \pm 1$
 3. $\Delta M = 0, \pm 1$
 4. **Pas de transition entre états de L et L' simultanément nuls**
 5. **Changement de parité**