

Chapitre 8

Transitions radiatives. Intensités et règles de sélection

8.1 Introduction

On sait que la conservation de l'énergie implique que le rayonnement susceptible de provoquer une transition radiative entre 2 niveaux d'énergies E_1 et E_2 par absorption d'un photon doit satisfaire la relation $h\nu \simeq E_2 - E_1$. Cependant comme on l'a évoqué à plusieurs reprises cette condition n'est pas suffisante pour qu'en pratique ce processus d'excitation se produise de manière significative: Les nombres quantiques caractérisant les états associés à chacun de ces niveaux doivent satisfaire aussi certaines "règles de sélection". L'une des plus importantes correspond à la conservation du moment cinétique du système "atome + rayonnement" et se traduit par la relation $\Delta J = 0, +1, -1$. Plus généralement, ces transitions radiatives sont caractérisées par les "coefficients d'Einstein" décrivant les taux de transition par émission spontanée $A_{2 \rightarrow 1}$, émission stimulée $B_{2 \rightarrow 1}$ et absorption $B_{1 \rightarrow 2}$. Ces 3 coefficients sont proportionnels entre eux et à la "force de la transition". Ainsi pour les "transitions à 1 photon"

$$\frac{A_{2 \rightarrow 1}}{B_{2 \rightarrow 1}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \quad (8.1)$$

On se pose ici plusieurs questions:

Tout d'abord au niveau de l'atome:

- qu'est-ce qui détermine la force d'une transition?
- qu'est-ce qui traduit au niveau quantique ces "règles de sélection"?
- dans quelle mesure ces "règles de sélection" sont rigoureusement respectées?

Ensuite au niveau du rayonnement interagissant avec l'atome:

- quelles sont, en dehors de l'énergie des photons, les caractéristiques (direction de propagation, polarisation) du rayonnement émis ou absorbé accompagnant une transition entre deux états ou niveaux atomiques?

Le sujet est vaste, on se contentera ici d'une introduction en considérant les transitions atomiques à un photon "dipolaire électrique" et "dipolaire magnétique" fréquemment rencontrées, et qu'on définira à cette occasion. Pour être complet il faudrait évoquer les transitions multipolaires, les transitions à plusieurs photons, et surtout le formalisme associé à la description des opérateurs de symétrie, si important pour les transitions radiatives dans les molécules (Pour ce dernier point on pourra voir par exemple *Spectroscopie* par J.M. Hollas (Dunod 1998))

8.2 Hamiltonien d'interaction champ-atome

Nous nous plaçons ici dans le cadre d'une théorie "semi-classique": le champ électromagnétique est considéré comme une quantité classique, caractérisé par le potentiel électrique $\mathcal{V}(\vec{r},t)$, et les champs électrique $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t)$ et magnétique $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r},t)$. Il interagit avec un objet quantique, l'atome, caractérisé par un état $|\psi(t)\rangle$ suivant un hamiltonien d'interaction \mathcal{H}_{em} .

8.2.1 Probabilités de transitions

Le calcul des probabilités de transition entre états stationnaires $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ d'énergies E_1 et E_2 fait intervenir la théorie des perturbations dépendant du temps. Nous renvoyons pour cela au cours de mécanique quantique (cf Cohen-Tannoudji et al ch. XIII) et indiquons simplement le résultat principal: le taux de transition, $P_{\psi_1 \rightarrow \psi_2}$, fait intervenir les éléments de matrice du hamiltonien \mathcal{H}_{em} , et au premier ordre lorsque \mathcal{H}_{em} varie de manière sinusoïdale à la fréquence $\nu \simeq (E_2 - E_1)/h$:

$$P_{\psi_1 \rightarrow \psi_2} \propto |\langle \psi_2 | \mathcal{H}_{em} | \psi_1 \rangle|^2 \quad (8.2)$$

8.2.2 Développement multipolaire du Hamiltonien

Le champ électromagnétique varie suivant une distance caractéristique de l'ordre de la longueur d'onde, typiquement quelques centaines de nm. Cette distance est très grande devant la taille de l'atome, ce qui permet de réduire le hamiltonien d'interaction à l'expression:

$$\mathcal{H}_{em} = Q \cdot \mathcal{V}(\vec{R},t) - \vec{\mathcal{D}} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{R},t) - \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}}(\vec{R},t) + \dots \quad (8.3)$$

où Q est la charge totale de l'atome, $\vec{\mathcal{D}}$ et $\vec{\mathcal{M}}$ sont les opérateurs moment dipolaire électrique et moment dipolaire magnétique de l'atome et les ...

correspondent à des termes qu'on ne considérera pas ici et qui font intervenir les moments multipolaires d'ordre supérieur de l'atome (pour un exposé plus détaillé de ceci cf Cohen-Tannoudji et al, complément AXIII). Un point intéressant est que l'on a fait disparaître la dépendance en position \vec{r} du champ pour ne garder que \vec{R} qui désigne la position de l'atome (par exemple son centre de masse).

8.2.3 Termes dipolaire électrique et dipolaire magnétique: ordre de grandeur

Le premier terme $Q.V(\vec{R},t)$ ne fait pas intervenir les coordonnées internes à l'atome et sera donc incapable de modifier l'état interne de l'atome. Pour les transitions entre niveaux atomiques qui nous importent ici on peut donc l'ignorer même dans le cas où $Q \neq 0$ (ion).

Le deuxième terme, $-\vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{R},t)$ porte le nom d'"hamiltonien dipolaire électrique", et le troisième, $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}}(\vec{R},t)$ est l'"hamiltonien dipolaire magnétique".

On note en passant que d'après l'Eq.8.2 chacun de ces termes conduit à des taux de transition proportionnels au carré des amplitudes du champ, donc à l'intensité du rayonnement (ou sa densité d'énergie), en accord avec les considérations du Ch. 4.

Calculons l'ordre de grandeur du rapport des éléments de matrice des termes dipolaire électrique et dipolaire magnétique: Pour une onde plane progressive on a $\mathcal{E} = \mathcal{B}.c$ où c est la vitesse de la lumière. Par ailleurs $\langle \mathcal{D} \rangle \sim e.a$ où e est la charge de l'électron et a le rayon des orbitales considérées, cependant que $\langle \mathcal{M} \rangle \sim \pi a^2 e / T$ où $1/T \sim \nu$ est la fréquence caractéristique du système atomique. Alors:

$$\frac{\mathcal{D} \cdot \mathcal{E}}{\mathcal{M} \cdot \mathcal{B}} = \frac{\mathcal{D} \cdot c}{\mathcal{M}} \sim \frac{e \cdot a \cdot c}{\pi \cdot a^2 \cdot e \cdot \nu} \quad (8.4)$$

soit

$$\frac{\mathcal{D} \cdot \mathcal{E}}{\mathcal{M} \cdot \mathcal{B}} \sim \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (8.5)$$

Pour les transitions entre niveaux électroniques où $\lambda \sim 300\text{nm}$ et $a \sim 0.1\text{nm}$ on déduit d'après l'Eq.8.2 que les transitions radiatives "dipolaire électrique" sont typiquement 10000 fois plus intenses que les transitions "dipolaire magnétique": elles donneront des taux de désexcitation radiative 10^4 fois plus forts, ou nécessiteront des intensités de rayonnement 10^4 fois plus petites pour obtenir le même taux d'excitation par absorption.¹

1. Il est intéressant de rapprocher ce résultat des puissances rayonnées par une antenne dipôle de longueur $2a$ parcourue par un courant $I = I_m \cos 2\pi\nu t$ et par une boucle de rayon a petit devant $\lambda = c/\nu$ parcourue par un courant oscillant de même amplitude I_m . On

8.3 Règles de sélection

Pour calculer les intensités des transitions radiatives entre deux états ψ_1 et ψ_2 on est donc amené à calculer les éléments de matrice des composantes des opérateurs dipolaire électrique $\vec{\mathcal{D}}$ et dipolaire magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ entre ces états, $\langle \psi_1 | \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle$ et $\langle \psi_1 | \mathcal{M}_i | \psi_2 \rangle$. Ces éléments de matrice ne sont non nuls que si les nombres quantiques associés aux états ψ_1 et ψ_2 satisfont entre eux certaines relations que l'on appelle "règles de sélection".

8.3.1 Parité

Les états propres associés aux niveaux d'énergie peuvent être caractérisés par un nombre quantique noté ici ϵ appelé "parité" qui vaut $+1$ ou -1 . Les états associés à $\epsilon = +1$ sont dit "pairs" ("even" en anglais), et ceux associés à $\epsilon = -1$ sont dits "impairs" ("odd" en anglais). Ce nombre quantique est associé à l'opérateur Π "changement de signe des coordonnées" de toutes les particules (cf Cohen-Tannoudji et al, complément FII):

$$\Pi|\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\}\rangle = | \{-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots\}\rangle \quad (8.6)$$

et ainsi

$$\langle \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\} | \Pi | \psi \rangle = \psi(\{-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots\}) \quad (8.7)$$

Lorsque le Hamiltonien atomique \mathcal{H}_{at} est invariant par changement de signe des coordonnées, l'opérateur Π commute avec \mathcal{H}_{at} , on peut trouver une base d'états propres de l'énergie $|\psi_j\rangle$ également états propres de l'opérateur Π avec des valeurs propres ϵ_j .

Les niveaux associés à des états "impairs" sont marqués par l'exposant "o" (pour "odd") dans les catalogues (cf Fig.6.6), les états pairs ne portant aucune marque.

Pour une configuration électronique à "un seul électron actif" (sous-couches complètes $+nl^1$) ou à "un seul trou actif" (sous-couches complètes $+nl^{4l+1}$) la parité des niveaux vaut $\epsilon = (-1)^l$.

Règle de sélection pour les transitions dipolaire électrique

L'opérateur dipôle électrique est un opérateur "impair" qui obéit à la règle de sélection:

$$\langle \psi_1 | \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle = 0 \quad \text{si} \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad (8.8)$$

pour toutes ses composantes i .

trouve (cf P. Lorrain, D.R. Corson et F. Lorrain, "Electromagnetic Fields and Waves", (Freeman 1988), ch. 38 et 39, version française chez (Dunod 2002)) que le rapport des émittances vaut $(1/\pi)^4(\lambda/a)^2$, donc très semblable à l'Eq.8.5

Considérons en effet l'expression de l'opérateur dipôle électrique:

$$\vec{\mathcal{D}} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \quad (8.9)$$

où la somme est sur toutes les particules de charge q_{α} et position \vec{r}_{α} , on voit que:²

$$\mathcal{D}_i \cdot \Pi = -\Pi \cdot \mathcal{D}_i \quad (8.10)$$

Alors

$$\langle \psi_1 | \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle = \epsilon_1 \langle \psi_1 | \mathcal{D}_i \cdot \Pi | \psi_2 \rangle = -\epsilon_1 \langle \psi_1 | \Pi \cdot \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle \quad (8.11)$$

et

$$-\epsilon_1 \langle \psi_1 | \Pi \cdot \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle = -\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \langle \psi_1 | \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle \quad (8.12)$$

ce qui montre que $\langle \psi_1 | \mathcal{D}_i | \psi_2 \rangle = 0$ si $\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \neq -1$.

Autrement dit les transitions radiatives dipolaire électrique ne se produisent qu'entre états de parités opposées. Cette règle de sélection est très stricte. Elle est levée si le hamiltonien atomique n'est plus invariant par inversion des coordonnées, ce qui se passe en particulier en présence d'un champ électrique externe appliqué à l'atome.

Règle de sélection pour les transitions dipolaire magnétique

L'opérateur dipôle magnétique obéit à la règle de sélection complémentaire de l'opérateur dipôle électrique:

$$\langle \psi_1 | \mathcal{M}_i | \psi_2 \rangle = 0 \quad \text{si} \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (8.13)$$

Pour le voir il faut considérer l'expression de l'opérateur dipôle magnétique

$$\vec{\mathcal{M}} = -\mu_B \sum_{\beta} (\vec{r}_{\beta} \times m \vec{v}_{\beta} + 2 \vec{s}_{\beta}) + \sum_n (\mu_n \vec{I}_n) \quad (8.14)$$

où \vec{s}_{β} est l'opérateur spin de l'électron β de vitesse \vec{v}_{β} et masse m , et \vec{I}_n est l'opérateur de spin du noyau n , de facteur gyromagnétique μ_n .

Dans ce cas on peut montrer de manière similaire à ce qui précède que³

$$\mathcal{M}_i \cdot \Pi = \Pi \cdot \mathcal{M}_i \quad (8.15)$$

Ainsi les transitions dipolaire magnétique ne se produisent qu'entre états de même parité.

2. remarquer:

$$\Pi \vec{\mathcal{D}} | \{r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle = \Pi \sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} | \{r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \Pi | \{r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} | \{-r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle$$

tandis que $\vec{\mathcal{D}} \Pi | \{r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle = \vec{\mathcal{D}} | \{-r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle = \sum_{\alpha} q_{\alpha} (-r_{\alpha}^{\vec{}}) | \{-r_{\alpha}^{\vec{}}\} \rangle$.

3. Noter que Π est sans effet sur les variables de spin et commute donc avec \vec{s}_{β} et \vec{I}_n .

Conclusion

Comme les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique, lorsqu'ils sont non nuls, sont bien en général bien plus grands que ceux de l'opérateur dipolaire magnétique (lorsqu'ils sont non nuls), les transitions radiatives habituellement observées connectent des états de parités opposées.

Ce qui ne veut pas dire que les transitions dipolaires magnétiques sont rarement observées: la "résonance magnétique" correspond en général à des transitions entre sous niveaux magnétiques $|J, M_J \rangle \rightarrow |J', M_{J'} \rangle$ du même état électronique (donc de même parité) induites par un champ magnétique oscillant ou tournant. Simplement l'amplitude du champ magnétique oscillant nécessaire pour induire ces transitions est bien plus grande que celle du champ magnétique associé à une onde lumineuse dont l'intensité serait suffisante pour induire des transitions radiatives entre niveaux de parité opposées.

8.3.2 Moment cinétique

Nous avons déjà signalé que la conservation du moment cinétique du système photon+atome imposait des règles de sélection sur les nombres quantiques des états initiaux et finaux de l'atome.

Pour des transitions entre états $|J_1, M_1 \rangle$ et $|J_2, M_2 \rangle$ associés aux états propres des opérateurs moment cinétique \vec{J}^2 et J_z pour les niveaux 1 et 2, cela va s'exprimer quantiquement en considérant là encore les éléments de matrice de l'hamiltonien dipolaire électrique $\mathcal{H}_{de} = -\vec{\mathcal{D}} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}, t)$ entre ces états, $\langle J_2, M_2 | \mathcal{H}_{de} | J_1, M_1 \rangle$. Notons que $\vec{\mathcal{E}}$ est une quantité classique, $\vec{\mathcal{D}}$ est un opérateur, leur produit scalaire est un opérateur qui fait intervenir les composantes du champ électrique, donc sa direction, c'est à dire sa polarisation, et les composantes de $\vec{\mathcal{D}}$.

Ces composantes peuvent s'exprimer suivant les vecteurs de la base dite "cartésienne" $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ auquel cas

$$\mathcal{H}_{de} = -[\mathcal{D}_x^\dagger \cdot \mathcal{E}_x + \mathcal{D}_y^\dagger \cdot \mathcal{E}_y + \mathcal{D}_z^\dagger \cdot \mathcal{E}_z] \quad (8.16)$$

où \mathcal{D}_x^\dagger est l'opérateur conjugué hermitique de \mathcal{D}_x etc... (en fait ces opérateurs sont hermitiques: $\mathcal{D}_x^\dagger = \mathcal{D}_x$ etc...).

Mais il est intéressant d'introduire une base dite "standard" $e_{-1}^\rightarrow, e_0^\rightarrow, e_{+1}^\rightarrow$ telle que les composantes correspondantes du vecteur \mathcal{E} (et de manière similaire pour \mathcal{D}) s'expriment sous la forme:

$$\mathcal{E}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{E}_x - i\mathcal{E}_y) \quad (8.17)$$

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_z \quad (8.18)$$

$$\mathcal{E}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y) \quad (8.19)$$

Inversement, on a

$$\mathcal{E}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{E}_{-1} - \mathcal{E}_{+1}) \quad (8.20)$$

$$\mathcal{E}_y = i\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{E}_{-1} + \mathcal{E}_{+1}) \quad (8.21)$$

Avec ces composantes,

$$\mathcal{H}_{de} = -[\mathcal{D}_{-1}^\dagger \cdot \mathcal{E}_{-1} + \mathcal{D}_{+1}^\dagger \cdot \mathcal{E}_{+1} + \mathcal{D}_z^\dagger \cdot \mathcal{E}_z] \quad (8.22)$$

soit, puisque en fait les $\mathcal{D}_{x,y,z}$ sont hermitiques ($\mathcal{D}_{x,y,z}^\dagger = \mathcal{D}_{x,y,z}$ (contrairement aux $\mathcal{D}_{+1,0,-1}$):

$$\mathcal{H}_{de} = -[-\mathcal{D}_{+1} \cdot \mathcal{E}_{-1} - \mathcal{D}_{-1} \cdot \mathcal{E}_{+1} + \mathcal{D}_z \cdot \mathcal{E}_z] \quad (8.23)$$

Il se trouve que les éléments de matrice des \mathcal{D}_q sont proportionnels à ceux des opérateurs J_q construits de la même façon à partir des composantes de l'opérateur moment cinétique \vec{J} , c'est un cas particulier du "théorème de Wigner-Eckart":

$$\langle J_2, M_2 | \mathcal{D}_q | J_1, M_1 \rangle = \langle J_2, M_2 | J_1 1 M_1 q \rangle \frac{1}{\sqrt{2J_2 + 1}} \langle J_2 || \mathcal{D} || J_1 \rangle \quad (8.24)$$

où $\langle J_2, M_2 | J_1 1 M_1 q \rangle$ est un "coefficient de Clebsch-Gordan" qui traduit le recouvrement entre l'état d'un système comprenant deux moments cinétiques dans les états respectifs $|J_1 M_1 \rangle$ et $|1q \rangle$ et l'état du moment cinétique résultant $|J_2 M_2 \rangle$. Ce recouvrement n'est non nul (cf théorie du moment cinétique en mécanique quantique) que si:

$$M_2 = M_1 + q \quad J_2 - J_1 = 0, +1, -1 \quad (8.25)$$

Ainsi la projection de \vec{J} ne varie au plus que d'une unité, de même que $J \sim \sqrt{J^2}$, ce qui traduit bien le fait que le spin du photon vaut 1.

Plus précisément on voit que les valeurs possibles de la variation $M_2 - M_1$ sont données par les valeurs de q pour lesquelles les composantes de \mathcal{E}_q du champ électromagnétique sont non nulles, ce que l'on peut relier à l'état de polarisation du champ. Nous préciserons cela dans le paragraphe 8.4.

La quantité $\langle J_2 || \mathcal{D} || J_1 \rangle$ est un facteur qui dépend de la configuration électronique des états associés aux états $|1 \rangle$ et $|2 \rangle$ ainsi que de J_1 et J_2 , mais pas des valeurs de M_1 et M_2 .

Tous ces résultats s'étendent immédiatement au cas des transitions dipolaire magnétique en faisant apparaître les composantes standard des moment magnétique \mathcal{M}_q et champ magnétique \mathcal{B}_q .

8.3.3 Multiplicité et spin électronique

L'opérateur dipolaire électrique ne fait intervenir que les coordonnées orbitales, pas le spin. Il en résulte que les transitions dipolaire électrique n'affectent pas l'état de spin de l'atome. Ces transitions s'effectuent donc entre états de même valeur du nombre quantique S , ou, ce qui est parfaitement synonyme, entre états de même "multiplicité" $2S + 1$.

Des "transitions d'intercombinaison" plus ou moins intenses sont cependant observées dans le cas où les états associés aux niveaux d'énergie sont constitués d'un mélange d'états de nombres quantiques de spin différents. Ceci se produit lorsque les interactions magnétiques intra-atomique (responsable de la "structure fine" des niveaux atomiques, cf chapitre 7), sont assez grandes: Alors, pour un niveau 1 auquel est attribué un spin S , on a en réalité un état associé

$$|\psi_1, S''\rangle = c_{1S}|\psi_{1S}\rangle + c_{1S'}|\psi_{1S'}\rangle$$

où c_{1S} est normalement grand devant $c_{1S'}$, et on pourra observer des transitions radiatives avec un niveau 2 auquel est attribué un spin S' dont l'état associé est du type:

$$|\psi_2, S'''\rangle = c_{2S}|\psi_{2S}\rangle + c_{2S'}|\psi_{2S'}\rangle$$

(où cette fois-ci c_{2S} est normalement petit devant $c_{2S'}$) puisque

$$\langle \psi_2, S''' | \mathcal{D}_i | \psi_2, S''' \rangle = c_{2S}^* c_{1S} \langle \psi_2, S | \mathcal{D}_i | \psi_1, S \rangle + c_{2S'}^* c_{1S'} \langle \psi_2, S' | \mathcal{D}_i | \psi_1, S' \rangle$$

peut ne pas être nul. Un exemple de telle situation se rencontre dans le cas de la fluorescence du rubis étudié en TP.

8.3.4 Moment orbital

Dans le cas où les niveaux d'énergie sont associés à des états de nombre quantique de spin bien défini, le fait que l'opérateur dipolaire électrique n'agisse pas sur l'état de spin fait que la règle de sélection $\Delta J = 0, +1, -1$ se réduit à:

$$\Delta L = 0, +1, -1 \quad (8.26)$$

Be I.

No.	Transition Array	Multiplet	$\lambda(\text{\AA})$	$E_i(\text{cm}^{-1})$	$E_k(\text{cm}^{-1})$	g_i	g_k	$A_{ki}(10^8 \text{ sec}^{-1})$
1	$2s^2 - 2s2p(^2S)2p$	$^1S - ^1P^o$ (1 uv)	2348.61	0.0	42565.3	1	3	5.47
2	$2s2p - 2p^2$	$^3P^o - ^3P$ (2 uv)	2650.6	21980.1	59695.8	9	9	4.42
3		$^1P^o - ^1S$	[3455.2]	42565.3	71498.9	3	1	2.21
4	$2s2p - 2s(^2S)3s$	$^3P^o - ^3S$ (1)	3321.2	21980.1	52080.9	9	3	0.62
5		$^1P^o - ^1S$ (2)	8254.10	42565.3	54677.2	3	1	0.38
6	$2s2p - 2s(^2S)3d$	$^3P^o - ^3D$ (3 uv)	2494.6	21980.1	62053.6	9	15	1.0
7		$^1P^o - ^1D$ (3)	4572.67	42565.3	64428.2	3	5	0.37
8	$2s2p - 2s(^2S)4s$	$^1P^o - ^1S$ (4)	4407.91	42565.3	65245.4	3	1	0.090
9	$2s2p - 2s(^2S)4d$	$^1P^o - ^1D$ (5)	3813.40	42565.3	68781.2	3	5	0.23
10	$2s2p - 2s(^2S)5s$	$^1P^o - ^1S$ (6)	3736.28	42565.3	69322.3	3	1	0.038
11	$2s2p - 2s(^2S)5d$	$^1P^o - ^1D$ (7)	3515.54	42565.3	71002.3	3	5	0.13

FIG. 8.1 – Catalogue de transitions radiatives entre niveaux de l'atome de Béryllium (d'après Wiese et al, NIST, USA)

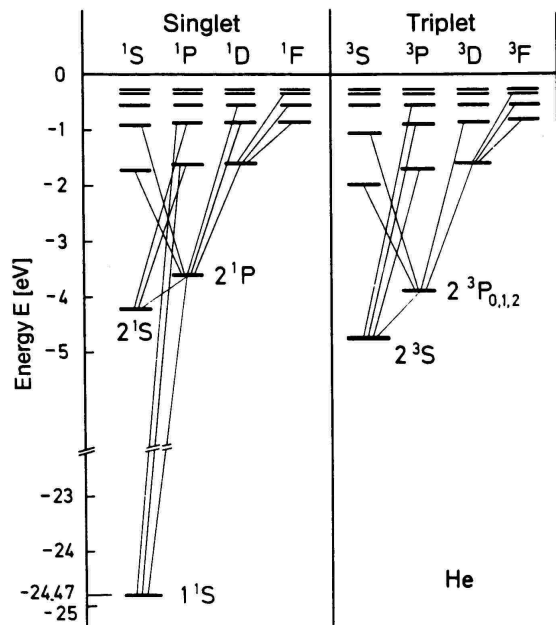


FIG. 8.2 – Niveaux d'énergie et transitions radiatives entre niveaux de l'atome d'Hélium (d'après Haken et Wolf)

8.3.5 Exemples

A titre d'exemple considérons (Fig.8.1) le cas des transitions radiatives observées entre les niveaux de l'atome de Béryllium (La liste des premiers niveaux excités est présentée sur la Fig. 6.6). On voit que:

- il n'y a de transitions qu'entre niveaux de parités opposées ("even" et "odd"). (Noter que les niveaux pairs sont associés aux niveaux de configuration $(2s^2)n^l$ avec l pair.)
- il n'y a de transitions qu'entre niveaux singulet ($^1L - ^1L'$) ou qu'entre niveaux triplet ($^3L - ^3L'$).
- il n'y a de transitions qu'entre niveaux $\Delta L = 1$.

Les mêmes considérations peuvent être faites dans le cas des transitions entre niveaux de l'atome d'Hélium (Fig.8.2).

8.3.6 Quelques remarques sur les cas non traités

En ce qui concerne les transitions à plusieurs photons, dans une certaine mesure on pourra les considérer comme la succession de deux transitions à 1 photon, ce qui donnera des indications quant aux règles de sélection correspondantes. Ainsi pour une transition à 2 photons (incluant en particulier les

transitions Raman) les niveaux initiaux et finaux auront dans ce cas la même parité; la règle de sélection sur le moment cinétique devient $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$.

Les transitions multipolaires font intervenir les multipôles d'ordre plus élevé que les dipôles. Dans ce cas les règles de sélection sur la variation du nombre quantique de moment cinétique se relâchent progressivement avec l'ordre du dipôle impliqué. Comme mentionné à la fin du Chapitre 3 (section 3.3.5) cela est à mettre en correspondance avec le fait que ces transitions impliquent un transfert de moment cinétique orbital du champ électromagnétique. De telles transitions multipolaires se rencontrent plus particulièrement dans le cas des transitions entre niveaux nucléaires (cf L. Valentin, Physique Subatomique, Dunod).

8.4 Aspects géométriques: polarisation et transitions radiatives, répartition angulaire de l'émission

Jusqu'à présent on s'est intéressé aux niveaux atomiques et peu aux caractéristiques du rayonnement émis ou absorbé. Ces caractéristiques du rayonnement vont être associées aux composantes du champ intervenant dans l'hamiltonien de couplage.

8.4.1 Transitions radiatives par émission spontanée

Considérons les transitions radiatives entre états $|J_2 M_2\rangle$ et $|J_1 M_1\rangle$ induite par l'émission spontanée de rayonnement à la fréquence ν voisine de $(E_2 - E_1)/h$. Les caractéristiques du rayonnement émis lors d'une transition dipolaire électrique dépendent de la différence $M_2 - M_1$ et on montre que (cf B. Cagnac et J.P. Faroux, "Lasers, Interaction lumière-atomes" (EDP-Sciences, 2002) :

- Si $M_2 = M_1$ le rayonnement émis a les caractéristiques (répartition angulaire de l'émission, polarisation du champ en fonction de la direction d'émission) du champ émis par un dipôle électrique oscillant suivant la direction Oz (cf Fig.8.3)
- Le taux de transition est proportionnel à la quantité

$$A(|J_2 M_2\rangle \rightarrow |J_1 M_1\rangle) \propto |\langle J_2, M_2 | \mathcal{D}_0 | J_1, M_1 \rangle|^2 \quad (8.27)$$

et

$$|\langle J_2, M_2 | \mathcal{D}_0 | J_1, M_1 \rangle|^2 = |\langle J_2, M_2 | J_1 1 M_1 0 \rangle|^2 \frac{1}{2J_2 + 1} |\langle J_2 || \mathcal{D} || J_1 \rangle|^2 \quad (8.28)$$

(Les éléments de matrice des autres \mathcal{D}_q $q = +1$ et $q = -1$ sont nuls d'après l'équation 8.24

- Si $M_2 = M_1 + 1$ le rayonnement émis a les caractéristiques (répartition angulaire de l'émission, polarisation du champ en fonction de la direction d'émission) du champ émis par un dipôle électrique tournant dans le plan xOy dans le sens trigonométrique (cf Fig.8.4)
- Le taux de transition est proportionnel à la quantité

$$A(|J_2 M_1 + 1 \rangle \rightarrow |J_1 M_1 \rangle) \propto | \langle J_2, M_1 + 1 | \mathcal{D}_1 | J_1, M_1 \rangle |^2 \quad (8.29)$$

et

$$| \langle J_2, M_1 + 1 | \mathcal{D}_1 | J_1, M_1 \rangle |^2 = | \langle J_2, M_1 + 1 | J_1 | J_1 M_1 \rangle |^2 \frac{1}{2J_2 + 1} | \langle J_2 | \mathcal{D} | J_1 \rangle |^2 \quad (8.30)$$

(Les éléments de matrice des autres \mathcal{D}_q $q = 0$ et $q = -1$ sont nuls d'après l'équation 8.24

- Si $M_2 = M_1 - 1$ le rayonnement émis a les caractéristiques (répartition angulaire de l'émission, polarisation du champ en fonction de la direction d'émission) du champ émis par un dipôle électrique tournant dans le plan xOy dans le sens inverse trigonométrique (cf Fig.8.4)
- Le taux de transition est proportionnel à la quantité

$$A(|J_2 M_1 - 1 \rangle \rightarrow |J_1 M_1 \rangle) \propto | \langle J_2, M_1 + 1 | \mathcal{D}_{-1} | J_1, M_1 \rangle |^2 \quad (8.31)$$

et

$$| \langle J_2, M_1 + 1 | \mathcal{D}_{-1} | J_1, M_1 \rangle |^2 = | \langle J_2, M_1 - 1 | J_1 | J_1 M_1 - 1 \rangle |^2 \frac{1}{2J_2 + 1} | \langle J_2 | \mathcal{D} | J_1 \rangle |^2 \quad (8.32)$$

(Les éléments de matrice des autres \mathcal{D}_q $q = 0$ et $q = +1$ sont nuls d'après l'équation 8.24

Une illustration expérimentale de tout cela est *l'effet Zeeman*. En présence d'un champ magnétique les états $|J, M \rangle$ sont associé à des niveaux d'énergie différents qui à la limite des champ magnétique faibles s'écrivent (cf chapitre 7):

$$E(\alpha, J, M) = E_0^\alpha + M g_J^\alpha \mu_B B$$

où B est l'intensité du champ magnétique dirigé suivant Oz , α désigne le terme spectral (état électronique, ici $\alpha = 1$ ou 2), μ_B est le magnéton de Bohr et g_J^α est le facteur de Landé du niveau.

Il en résulte que les transitions $|J_2 M_1 - 1 \rangle \rightarrow |J_1 M_1 \rangle$ entre les différents "sous-niveaux magnétiques" ont des énergies différentes que l'on peut mettre en évidence en enregistrant le spectre d'émission avec une résolution assez élevée. L'analyse de ce spectre permet de mesurer la valeur des facteurs de Landé des états supérieur et inférieur de la transition. C'est ce que montre la Fig. 8.5 qui montre également que la lumière émise est polarisée d'une manière différente suivant les transitions, en accord avec la théorie (cf Fig. 8.6).

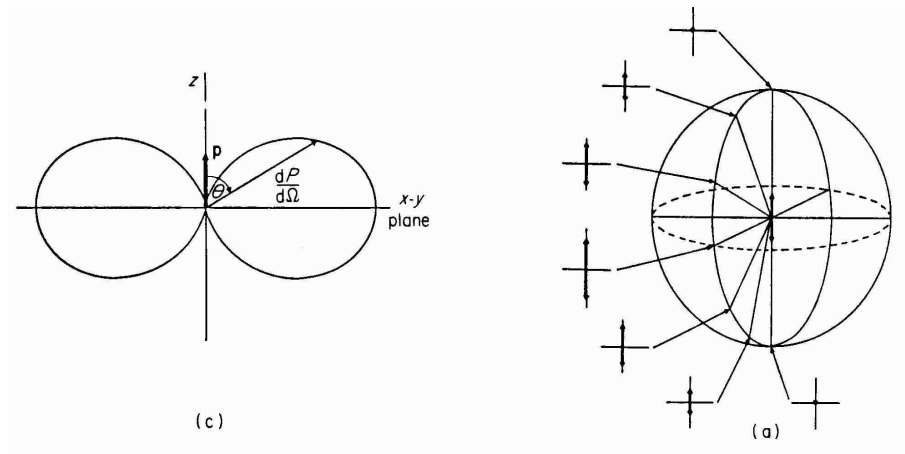


FIG. 8.3 – Répartition angulaire de l'intensité émise et état de polarisation en fonction de la direction d'émission du rayonnement émis par un dipôle électrique oscillant suivant la direction Oz (d'après Pipkin). On remarque que la polarisation du rayonnement émis est toujours linéaire quelle que soit la direction d'émission, et que l'émission est nulle suivant la direction d'oscillation du dipôle.

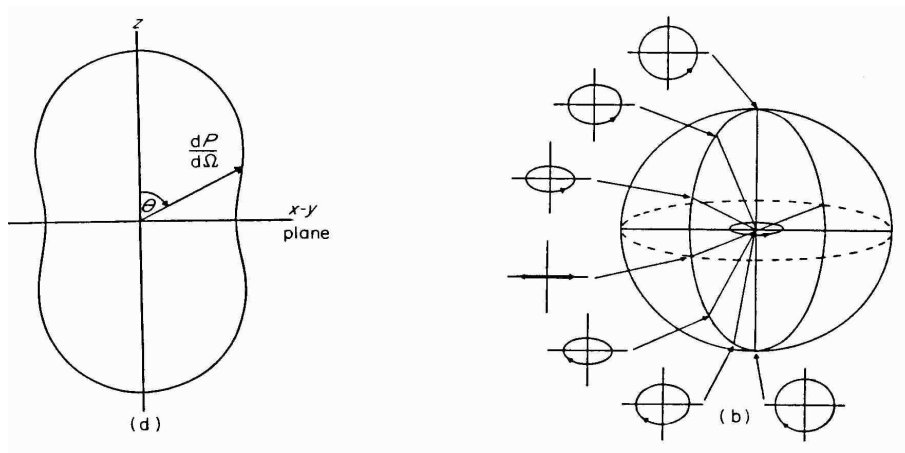


FIG. 8.4 – Répartition angulaire de l'intensité émise et état de polarisation en fonction de la direction d'émission du rayonnement émis par un dipôle électrique tournant dans le plan xOy (d'après Pipkin). On remarque que la polarisation du rayonnement émis est en général elliptique, sauf dans la direction Oz où elle est circulaire, et dans les directions parallèles à xOy où elle est linéaire. L'émission a lieu suivant toutes les directions mais est maximum suivant Oz .

8.4.2 Transitions radiatives par absorption ou émission induite

On se place maintenant dans le cas où la transition est induite par un champ électromagnétique de spectre centré sur ν proche de $(E_2 - E_1)/h$. On pourra observer des transitions par absorption $1 \rightarrow 2$ ou par émission induite $2 \rightarrow 1$. Dans un premier temps on considère pour fixer les idées les transitions par absorption (le cas des transitions par émission induite est analogue).

On décompose le champ suivant ses composantes standard. La théorie des perturbations dépendant du temps montre que (cf B. Cagnac et J.P. Faroux, ch.19):

- Si le champ est polarisé linéairement suivant Oz (polarisation dite π) sa seule composante standard non nulle est $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$.
- Dans ce cas les seules transitions ont lieu entre états $M_2 = M_1$.
- Le taux d'excitation par absorption est alors proportionnel à:

$$B(|J_1 M_1 \rangle \rightarrow |J_2 M_1 \rangle) \propto | \langle J_1, M_1 | \mathcal{D}_0 | J_2, M_1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}_0^2 \quad (8.33)$$

et

$$| \langle J_1, M_1 | \mathcal{D}_0 | J_2, M_1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}_0^2 = | \langle J_1, M_1 | J_2 1 M_1 0 \rangle |^2 \frac{1}{2J_1 + 1} | \langle J_1 || \mathcal{D} || J_2 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}_0^2 \quad (8.34)$$

- Si le champ est polarisé circulairement dans le sens trigonométrique suivant Oz (polarisation dite $\sigma+$) il a deux composantes non nulles $\mathcal{E}_{-1} = \mathcal{E} \exp(-i\omega t)$ et $\mathcal{E}_{+1} = -\mathcal{E} \exp(i\omega t)$ mais seule la composante \mathcal{E}_{+1} associée (cf Eq.8.23) à \mathcal{D}_{-1} a une contribution notable au taux de transition.
- Dans ce cas les seules transitions ont lieu entre états M_1 et $M_2 = M_1 + 1$.
- Le taux d'excitation par absorption est alors proportionnel à:

$$B(|J_1 M_1 \rangle \rightarrow |J_2 M_1 + 1 \rangle) \propto | \langle J_1, M_1 + 1 | \mathcal{D}_{-1} | J_2, M_1 + 1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 \quad (8.35)$$

et

$$| \langle J_1, M_1 | \mathcal{D}_{-1} | J_2, M_1 + 1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 = | \langle J_1, M_1 | J_2 1 M_1 + 1 - 1 \rangle |^2 \frac{1}{2J_1 + 1} | \langle J_1 || \mathcal{D} || J_2 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 \quad (8.36)$$

- Si le champ est polarisé circulairement dans le sens trigonométrique inverse suivant Oz (polarisation dite $\sigma-$) il a deux composantes non nulles $\mathcal{E}_{-1} = \mathcal{E} \exp(i\omega t)$ et $\mathcal{E}_{+1} = -\mathcal{E} \exp(-i\omega t)$ mais seule la composante \mathcal{E}_{-1} associée (cf Eq.8.23) à \mathcal{D}_{+1} a une contribution notable au taux de transition.

- Dans ce cas les seules transitions ont lieu entre états M_1 et $M_2 = M_1 - 1$.
- Le taux d'émission induite est alors proportionnel à:

$$B(|J_1 M_1 \rangle \rightarrow |J_2 M_1 - 1 \rangle) \propto | \langle J_1, M_1 | \mathcal{D}_{+1} | J_2, M_1 - 1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 \quad (8.37)$$

et

$$| \langle J_1, M_1 | \mathcal{D}_{+1} | J_2, M_1 - 1 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 = | \langle J_1, M_1 | J_2 1 M_1 - 1 \rangle |^2 \frac{1}{2J_1 + 1} | \langle J_1 | \mathcal{D} | J_2 \rangle |^2 \cdot \mathcal{E}^2 \quad (8.38)$$

8.4.3 Conclusion

Ces considérations sont à la base d'applications extrêmement importantes dont l'exposé pourrait faire l'objet de plusieurs cours:

- La position des raies composant le spectre Zeeman permet de déterminer la valeur du moment magnétique des états atomiques et moléculaires. L'analyse de la variation de leur intensité renseigne sur sa cinétique d'évolution.
- Cette intensité des composantes Zeeman donne également des informations concernant la direction du moment cinétique atomique, qui souvent peut être associée à l'orientation du nuage électronique, et à son évolution dans le temps
- Enfin l'irradiation de l'atome au moyen de rayonnement sélectionné en longueur d'onde, direction ou polarisation permet de préparer les états atomiques ou moléculaires dans des états sélectionnés (cf par exemple "Pompage optique", évoqué au chapitre 4) étudier leur évolution et en tirer des informations sur la structure de l'atome, son interaction avec l'environnement et avec différents champs électromagnétiques et finalement les caractéristiques physiques de cet environnement.

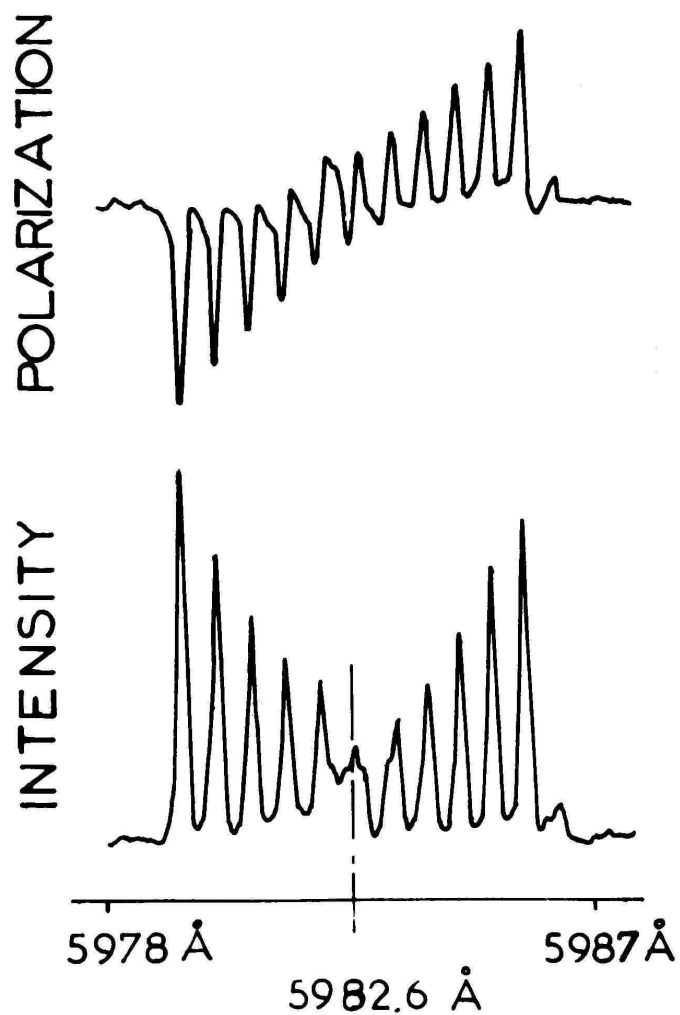


FIG. 8.5 - Effet Zeeman de la transition radiative $3d^3\Sigma(v = 0, N = 5) \rightarrow 2p^3\Pi(v = 0, N = 4)$ de la molécule H_2 en présence d'un champ magnétique de 12 Tesla. Spectre d'émission observé dans la direction du champ: analyse en polarisation $I(\sigma^+) - I(\sigma^-)$ et intensité $I(\sigma^+) + I(\sigma^-)$ (R. Jost, thèse 1978)

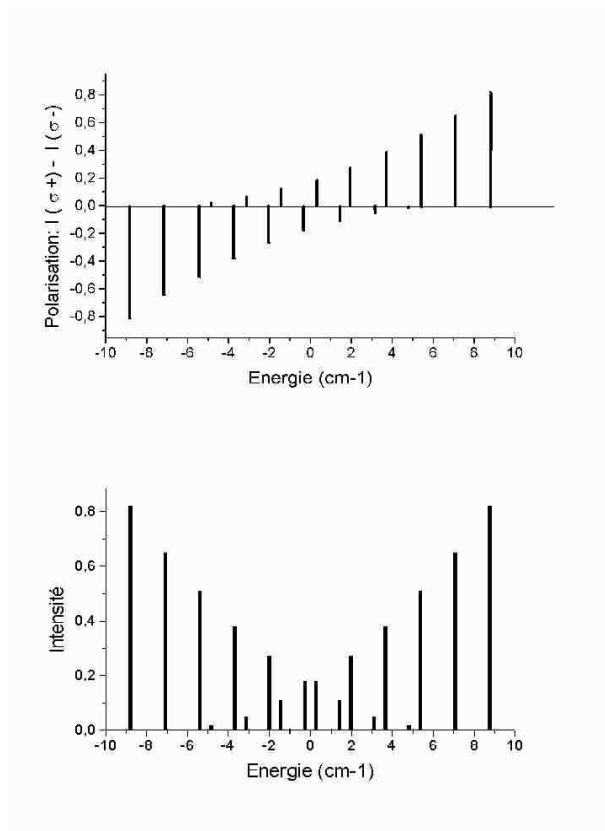


FIG. 8.6 – Effet Zeeman de la transition radiative $3d^3\Sigma(v = 0, N = 5) \rightarrow 2p^3\Pi(v = 0, N = 4)$ de la molécule H_2 en présence d'un champ magnétique de 12 Tesla correspondant aux observations de la Fig. 8.5. Intensités théoriques des composantes Zeeman observées dans la direction du champ. Remarquer l'absence de composante $\delta M = 0$ en accord avec la Fig. 8.3