Université Joseph Fourier
Master Physique et Ingénieries

Physique Atomique et Moléculaire, Spectroscopie

Jacques DEROUARD, Professeur
Juin 2006
Table des matières

1 Introduction à la Physique Atomique 5
   1.1 Qu’est-ce que la physique atomique? 5
   1.1.1 Physique "de" l’atome 6
   1.1.2 Physique "avec" des atomes 6
   1.1.3 Applications (sciences fondamentales et appliquées) 6
   1.2 Quelques développements récents 13
   1.3 But de ce cours 14
   1.4 Ouvrages généraux suggérés 15

2 Physique des atomes et des molécules: ordres de grandeur 16
   2.1 Structure électronique 16
      2.1.1 Taille des atomes 16
      2.1.2 Niveaux d’énergie électroniques 17
   2.2 Vibration et rotation des molécules 19
      2.2.1 Vibration et liaison chimique 19
      2.2.2 Rotation 22
      2.2.3 Niveaux et Transitions "rovidroniques" 25
   2.3 Interactions magnétiques 26

3 Le photon 28
   3.1 Energie 28
   3.2 Quantité de mouvement 30
      3.2.1 Pression de radiation en électromagnétisme classique 30
      3.2.2 Manifestations physiques et applications 31
      3.2.3 Forces dipolaires et piégeage radiatif 33
   3.3 Moment cinétique 35
      3.3.1 Couple exercé par une onde électromagnétique 35
      3.3.2 Interprétation quantique: spin du photon et états de polarisation de la lumière 37
      3.3.3 Spin du photon, conservation du moment cinétique et règles de sélection lors de transitions radiatives 39
      3.3.4 Moment cinétique orbital de la lumière et transitions multipolaires 40
4 Processus de transitions entre niveaux atomiques et moléculaires

4.1 Principaux schémas d’expériences de spectroscopie ........ 43
4.1.1 Spectroscopie optique ........................................ 43
4.1.2 Spectroscopies non optiques .................................. 46
4.2 Cinétique de désexcitation d’un niveau ....................... 46
4.2.1 Détermination expérimentale de la durée de vie d’un état excité .................................................. 47
4.2.2 Désexcitation radiative ........................................... 48
4.3 Processus collisionnels ............................................. 48
4.3.1 Désexcitation collisionnelle .................................... 48
4.3.2 Transferts collisionnels ......................................... 49
4.4 Notion de section efficace ........................................ 49
4.4.1 Modèle classique .................................................. 49
4.4.2 Définition plus formelle ....................................... 49
4.4.3 Section efficace et taux de collision ....................... 52
4.5 Profils de raie ....................................................... 53
4.5.1 Profil "homogène" de Lorentz, largeur "naturelle" ....... 54
4.5.2 Profil "inhomogène". Cas de l’effet Doppler .............. 56
4.6 Processus d’interaction des atomes avec la lumière et cinétique d’évolution ............................................. 58
4.6.1 Absorption ....................................................... 58
4.6.2 Emission spontanée ............................................. 61
4.6.3 Emission stimulée ................................................. 62
4.6.4 Effet laser ....................................................... 62
4.6.5 Relations entre coefficients d’Einstein .................... 63
4.6.6 Sections efficaces ................................................. 66

5 Atome d’hydrogène et "hydrogénoïdes" .......................... 67
5.1 Introduction .......................................................... 67
5.2 Rappels de quelques résultats de mécanique classique .... 68
5.3 Résultats de la mécanique quantique .......................... 70
5.3.1 Niveaux d’énergie ............................................. 71
5.3.2 Fonctions d’onde radiales .................................... 72
5.3.3 Fonctions d’onde angulaire .................................. 76
5.3.4 Orbitales hybrides dirigées .................................. 78
5.4 Extension au cas des atomes alcalins et atomes de Rydberg: "concept de défaut quantique" ......................... 80

6 Atomes à plusieurs électrons ...................................... 84
6.1 Hamiltonien d’un atome à p électrons: Approximation des électrons indépendants, potentiel effectif ............... 84
6.2 Structure en couches. Configurations électroniques ......... 87
6.2.1 Configuration fondamentale des atomes .................. 87
7 Structure fine et interactions magnétiques

7.1 Introduction: structure fine des raies spectrales

7.2 Interaction spin-orbite: Atomes à 1 électron actif
   7.2.1 Hamiltonien: cadre électrodynamique
   7.2.2 Ordre de grandeur et lois d'échelle
   7.2.3 Niveaux propres et états propres de l'énergie

7.3 Interaction spin-orbite: Atomes à plusieurs électrons
   7.3.1 Hamiltonien
   7.3.2 Niveaux propres: Approximation du "couplage LS"
   7.3.3 Niveaux et états propres: Approximation du "couplage jj"

7.4 Influence du noyau, structure hyperfine et effets isotopiques
   7.4.1 Effet de masse
   7.4.2 Effet de volume
   7.4.3 Spin et moment magnétique du noyau
   7.4.4 Spin et moment quadrupolaire du noyau

7.5 Interaction avec un champ magnétique externe
   7.5.1 Hamiltonien d'intéraction
   7.5.2 Niveaux et états propres de l'énergie en champ faible:
       effet Zeeman
   7.5.3 Niveaux et états propres de l'énergie en champ fort:
       effet Paschen Back
   7.5.4 Conclusion

8 Transitions radiatives. Intensités et règles de sélection

8.1 Introduction

8.2 Hamiltonien d'interaction champ-atome
   8.2.1 Probabilités de transitions
   8.2.2 Développement multipolaire du Hamiltonien
   8.2.3 Termes dipolaire électrique et dipolaire magnétique:
       ordre de grandeur

8.3 Règles de sélection
   8.3.1 Parité
   8.3.2 Moment cinétique
   8.3.3 Multiplicité et spin électronique
   8.3.4 Moment orbital
   8.3.5 Exemples
   8.3.6 Quelques remarques sur les cas non traités
8.4 Aspects géométriques: polarisation et transitions radiatives, répartition angulaire de l’émission .......................... 135
8.4.1 Transitions radiatives par émission spontanée ............ 135
8.4.2 Transitions radiatives par absorption ou émission induite 137
8.4.3 Conclusion ............................................................. 139