

Partie I

Chapitre 5

23/08/2020

Spectroscopie Atomique

• Introduction

La spectroscopie atomique est consacrée à l'étude des fréquences caractéristiques du rayonnement émis par les atomes.

L'énergie d'une transition radiative entre deux niveaux est liée à la fréquence  $\nu$ , à la longueur d'onde  $\lambda$  et au nombre d'onde  $\tilde{\nu}$  du photon, émis ou absorbé,

par les relations :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Noter qu'une transition dont l'énergie est 1 eV ou

1 eV =  $1,603 \times 10^{-19}$  J, correspond à  $\tilde{\nu} = 8065,7 \text{ cm}^{-1}$

①

## • Les règles de sélection

Les transitions entre niveaux ne sont pas toutes possibles mais sont gouvernées par les règles de sélection. Ces règles ont d'abord été empiriquement de l'étude des spectres.

Les règles de sélection à utiliser sont :

Les transitions permises sont celles qui correspondent au passage d'un niveau d'énergie décrit par les nombres quantiques  $n_1, l_1, J_1, S_1$  vers un niveau décrit par  $n_2, l_2, J_2, S_2$  tel que :

- $\Delta M = M_2 - M_1 = \text{quelconque}$

- $\Delta L = l_2 - l_1 = 0, \mp 1$  ( $\Delta L = \pm 1$  pour un atome à un électron)

- $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$

- $\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \mp 1$

La transition  $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$  étant exclue

②

### Exemple:

${}^1S \rightarrow {}^1D \Rightarrow$  impossible ( $L_1=0, L_2=2 \Rightarrow \Delta L=2$ )

${}^1S' \rightarrow {}^3S' \Rightarrow$  impossible ( $S_1=0, S_2=1 \Rightarrow \Delta S=1$ )

${}^2S \rightarrow {}^1S' \Rightarrow$  impossible

### • Les interactions entre la lumière et la matière

L'énergie interne d'un atome ne peut prendre que une suite discrète de valeurs. On s'intéressera ici aux interactions entre un atome et un rayonnement électromagnétique. On considèrera un système (atome) à deux niveaux d'énergie ( $E_1$  et  $E_2$ ) $\langle E_2 > E_1$ . On appellera  $N_1, N_2$  la population de chaque niveau et on notera  $g_1, g_2$  la dégénérescence de chaque niveau.

La population totale  $N = N_1 + N_2$  est constante.

### a) Facteur de Boltzmann

À l'équilibre thermique à la température  $T$  (en Kelvin), le rapport des populations des deux niveaux est donné par le facteur de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}}$$

avec:  $E_2 - E_1 = h\nu_0 = h\nu$  et la constante de Boltzmann

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ et } h = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J.S est}$$

la constante de Planck réduite.

### B) Loi de Planck

La densité spectrale du rayonnement (des photons) est donnée par la loi de Planck du corps noir dans le cas de l'équilibre thermique:

$$U_{em}(\nu) = \frac{\frac{h\nu^3}{\pi^2 c^3}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)}$$

$$\text{La densité d'énergie étant: } \rho_{em} = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} U_{em}(\nu) d\nu$$

$\nu$  est la pulsation du rayonnement (photons).

(4)

## c) Processus d'interaction

Il y a trois processus :

### • Emission spontanée

• Lorsque un atome est dans un état excité  $E_2 > E_1$ , il peut redescendre à un état d'énergie plus stable  $E_1$  en émettant un photon d'énergie  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .

• La probabilité de l'émission spontanée est proportionnelle à la population du niveau d'énergie  $E_2$  (voir figure 1)

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{spo}} = -\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{spo}} = A_{21} N_2 \quad (1)$$

avec  $A_{21}$ , le coefficient d'Einstein relatif à l'émission spontanée.

### • Le processus d'absorption

En re, si un atome est éclairé par un rayonnement électromagnétique, il peut absorber un photon d'énergie  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_0$ , le faisant passer d'un état d'énergie inférieur  $E_1$  à un état d'énergie supérieur moins stable  $E_2$ .

(5)

La probabilité de l'absorption d'un photon est proportionnelle à la population du niveau d'énergie  $E_2$ , mais aussi à la densité spectrale  $u_{em}(\omega_0)$  en  $\omega_0$ .

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{ab} = -\left(\frac{dN_L}{dt}\right)_{ab} = B_{12} u_{em}(\omega) N_1 \quad (2)$$

avec  $B_{12}$ , le coefficient d'Einstein relatif à l'absorption.

### • Le processus d'émission stimulée (émission induite)

Lorsqu'un atome se trouve dans un état quantique excité, un photon incident d'énergie bien choisie  $h\nu = E_2 - E_1$  peut forcer l'atome, à passer dans un niveau d'énergie inférieur. Cette désexcitation de l'atome s'accompagne de l'émission d'un second photon de même énergie que le photon incident. L'onde incidente a donc été amplifiée.

(6)

La probabilité de l'émission stimulée est proportionnelle à la population du niveau d'énergie  $\bar{I}_2$ , mais aussi à la densité spectrale des photons  $u_{em}(\omega_0) \cdot n \omega_0$ :

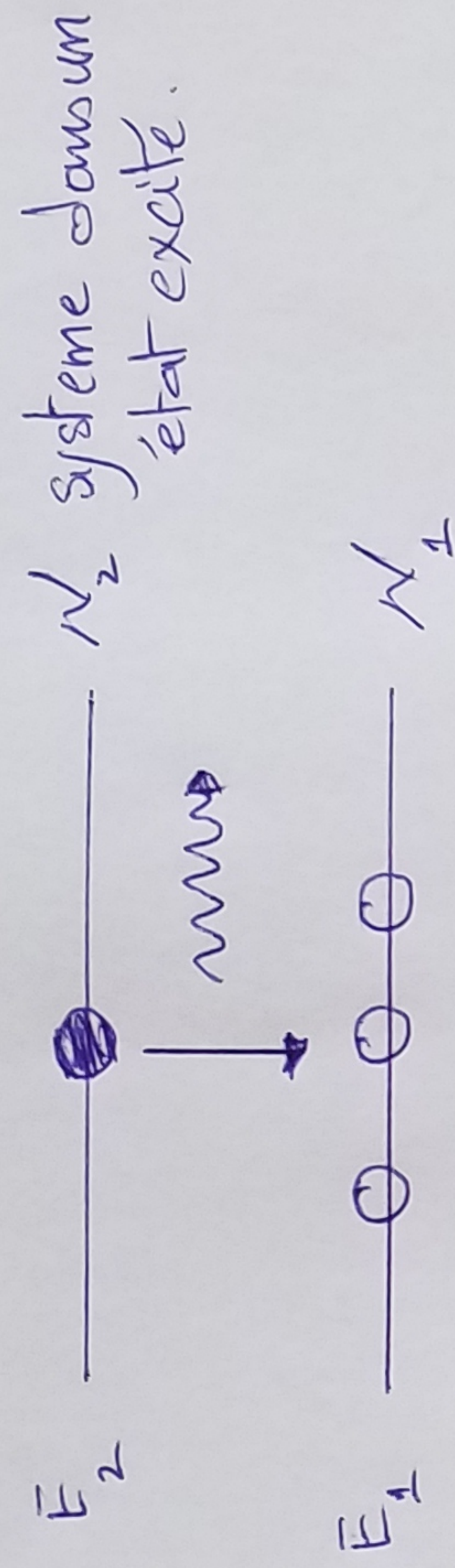
$$\left( \frac{dN_2}{dt} \right)_{st} = \left( \frac{dN_2}{dt} \right)_{st} = B_{21} u_{em}(\omega_0) N_2 \quad (3)$$

avec  $B_{21}$ , le coefficient d'Einstein relatif à l'émission stimulée.

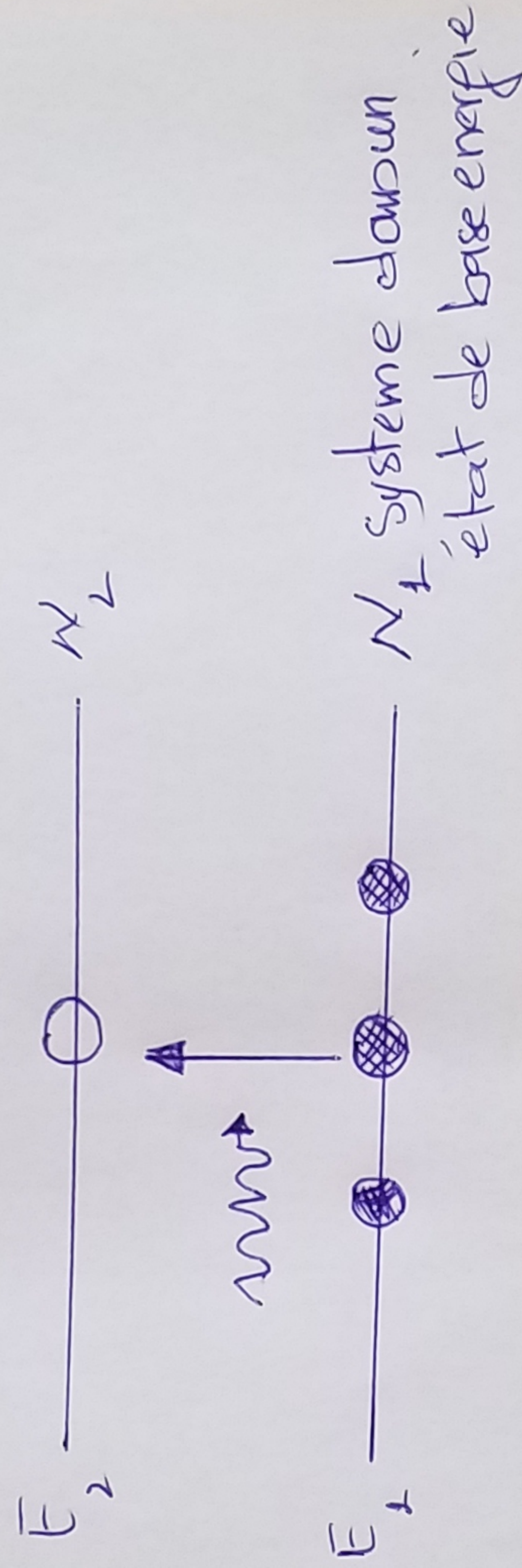
### Remarque:

Contrairement à l'émission spontanée qui émet des photons dans des directions aléatoires, les 2 photons obtenus: photon incident et photon sont en phase: ils ont même direction, même sens de propagation, même fréquence (donc même énergie), pas de décalage.

La lumière produite par une émission stimulée est cohérente.

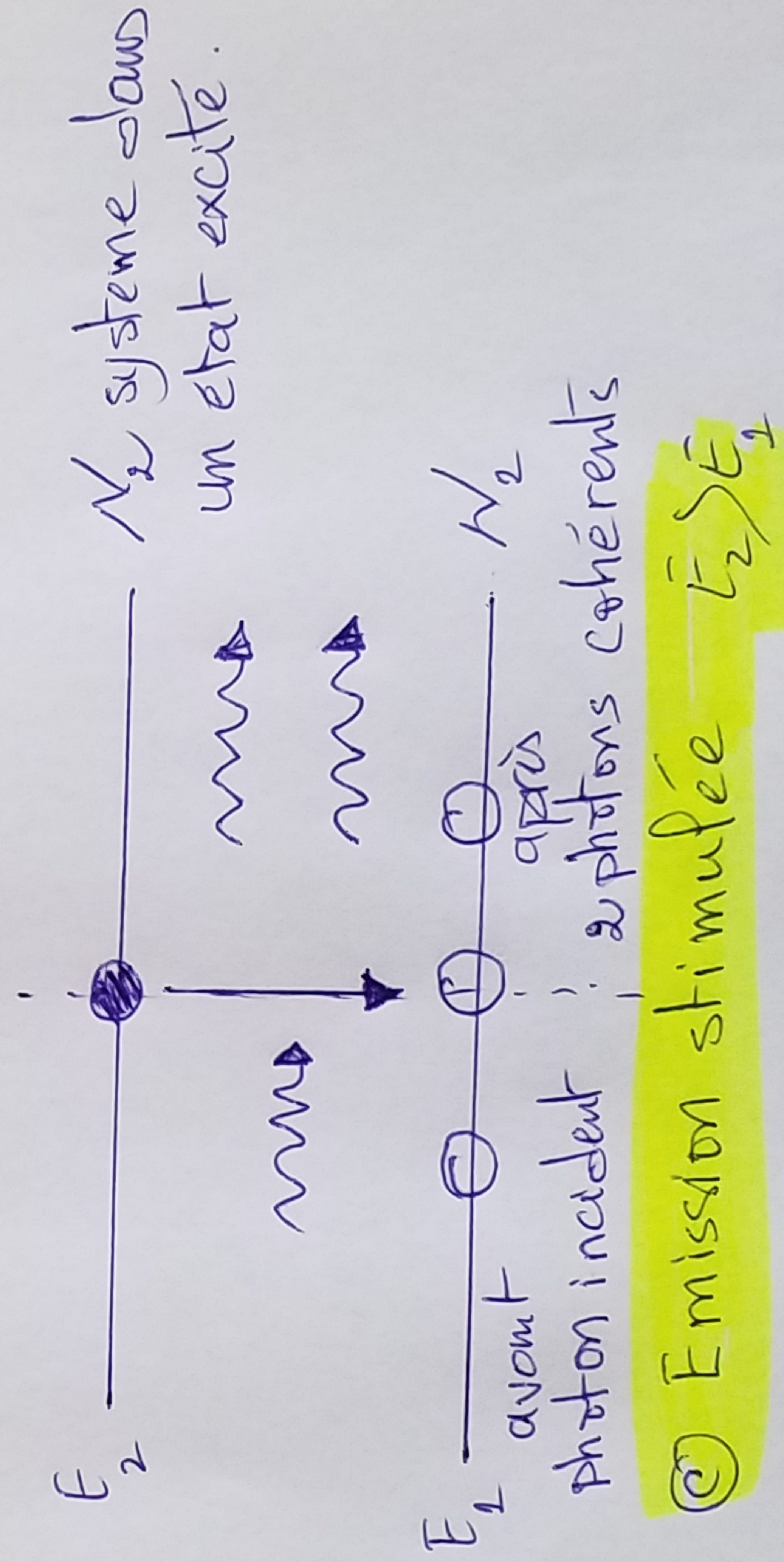


Ⓐ émission spontanée ( $E_2 > E_1$ )



$$N_2 > N_1$$

Ⓑ absorption ( $E_2 > E_1$ )



$$N_2 > N_1$$

Figure 1: Modèle d'Einstein les flèches ondulées désignent des photons (wavy), ● : atome (système) (8)