**CALCULS DES FORCES D'OSCILLATEUR, DES COEFFICIENTS
D'EINSTEIN, ET DES PROBABILITES DE TRANSITION RELATIFS A LA
TRANSITION $1S \rightarrow 2P$ ET $2P \rightarrow 1S$ DE L'ATOME D'HYDROGENE ET
dans le cadre du Système International d'Unités**

Michel GENET

**Groupe de radiochimie, Institut de Physique Nucléaire
Université Paris-Sud, B.P. n°1, 91406 Orsay**

Introduction

Au début du 20^{ème} siècle à la suite des bouleversements qu'a subi la physique à l'occasion des grandes découvertes de la fin du siècle précédent, plusieurs travaux de synthèse apparaissent en faisant le bilan de ces nouvelles idées : quantification de l'énergie, introduction de la notion de photon due à Planck, interprétation du rayonnement émis par le corps noir, théorie atomique de Bohr, théorie des oscillateurs de Lorentz, etc... Pour l'un de ces travaux Einstein a apporté une importante contribution. Il a montré, en particulier, qu'à partir des lois de l'équilibre de la thermodynamique concernant un ensemble d'oscillateurs baignant dans un champ de rayonnement il était possible de paramétriser les échanges d'énergie. Pour ce faire, Einstein a introduit un jeu de trois coefficients qui portent son nom. L'un, dénommé A, se réfère à l'émission spontanée d'un niveau excité vers le niveau fondamental, quant aux deux autres, ils sont symbolisés par la lettre B. Parmi ces deux derniers coefficients, l'un se rapporte à l'absorption d'énergie du fondamental vers un état excité, alors que l'autre, caractérise un nouveau type d'émission qui s'appelle stimulée ou parfois induite. Les applications issues de cette approche vont être particulièrement fructueuses lorsque l'on s'intéresse en spectroscopie à l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière. L'atome, constituant de la matière avec ses électrons et son noyau, représente le système d'oscillateurs et l'énergie est apportée par le faisceau lumineux utilisé pour l'interaction.

Nous allons développer les calculs des coefficients d'Einstein à propos de l'un des cas les plus simples, celui de l'atome d'hydrogène pour ce qui concerne les niveaux électroniques $1s$ et $2p$. Nous étendrons ces calculs à ceux des forces d'oscillateur et des probabilités de transition qui sont reliées aux précédents coefficients.

Présentation des résultats

Pour introduire ces paramètres, on part du schéma de niveau correspondant à la transition envisagée :

$$E_b \text{ ————— } g_b \quad 2p$$

$$E_a \text{ ————— } g_a \quad 1s$$

avec $\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a$

ω_{ba} : la pulsation qui s'exprime par $\omega = 2\pi \nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$

g_a, g_b : la dégénérescence de a et de b.

En absorption la transition de a vers b va être caractérisée par la force d'oscillateur $f_{(ba)}$:

$$f_{(ba)} = \frac{2m \omega_{ba} \cdot S_{(ba)}}{3\hbar e^2 g_a}$$

où m est la masse de l'électron, $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π , et e la charge élémentaire. $S_{(ba)}$ représente la "force de raie", sa valeur ne dépend pas du sens suivant lequel la transition est effectuée : absorption ou émission, et :

$$S_{(ba)} = S_{(ab)} = e^2 \sum_{M_a, M_b} | \langle \alpha_b J_b M_b | R | \alpha_a J_a M_a \rangle |^2$$

α_a et α_b sont des nombres quantiques supplémentaires qui permettent de mieux préciser les états a et b. Quant à J_a, J_b et M_a, M_b , se sont respectivement les moments angulaires totaux et les nombres quantiques associés à J (que l'on note parfois M_J), des états a et b.

R est un opérateur qui en fait sera représenté comme un vecteur, il correspond à la distance moyenne, par rapport au noyau, de l'électron i qui subit la transition. Pour un atome polyélectronique (à N électrons) :

$$R = \sum_{i=1}^N r_i$$

Nous avons volontairement omis d'ajouter la flèche qui précise la notion de vecteur.

Puisqu'il s'agit de l'atome d'hydrogène avec un seul électron, alors : $R = r$

La force de raie est reliée, pour l'absorption, au coefficient d'Einstein $B_{(ba)}$ par la relation :

$$B_{(ba)} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 g_a} S_{(ba)}$$

Et à l'émission du niveau b vers le niveau a, au coefficient :

$$A_{(ab)} = \frac{4 \omega^3}{3\hbar c^3 g_b} \cdot S_{(ab)}$$

où c est la vitesse de la lumière.

En réarrangeant et en tenant compte de l'expression de ω on obtient :

$$A_{(ab)} = \frac{4(2\pi)^3 c^3}{3\hbar c^3 \lambda^3 g_b} \cdot S_{(ab)}$$

$$A_{(ab)} = \frac{32 \pi^3}{3\hbar \lambda^3 g_b} \cdot S_{(ab)}$$

A des coefficients constants près, tous les calculs reviennent donc à celui de $S_{(ab)}$. Ces coefficients sont souvent estimés à partir du système des unités atomiques. Il est préférable de les exprimer à partir du Système International : S.I.

On constate que $S_{(ab)}$ aura comme unités celui du produit : $e^2 \cdot a_0^2$ puisque le calcul de l'élément de matrice va être exprimé en a_0 et qu'il intervient au carré.

Dans le système S.I., le facteur e^2 se trouve divisé par le facteur $4\pi\epsilon_0 = 1,112 \cdot 10^{-10} \text{ F.m}^{-1}$ alors avec les valeurs habituelles pour la charge élémentaire et le rayon de la première orbite de Bohr:

$$\left. \begin{array}{l} e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{array} \right\} e^2 \cdot a_0^2 = 0,644 \cdot 10^{-48} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2$$

Pour simplifier, on peut chercher à établir une formule globale, dans ce système d'unités, qui exprime en un seul terme, l'ensemble des constantes qui le constitue, sachant que, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$. Si, de plus, pour des raisons de commodité, on souhaite exprimer λ en Å , alors :

$$A_{(ab)} = \frac{2,02 \cdot 10^{18}}{\lambda^3(\text{Å}) g_b} \cdot S_{(ab)}$$

On montre facilement que ce coefficient a une dimension correspondant à : $(\text{seconde})^{-1}$

Parfois, il est aussi commode d'utiliser le système d'Unités Atomiques, pour lequel:

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

c'est la valeur de charge élémentaire dans l'ancien système des unités électrostatiques (C.G.S.)

$$a_0 = 0,529 \text{ Å} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

c'est toujours le rayon de la première orbite de Bohr, d'où :

$$e^2 \cdot a_0^2 = 6,46 \cdot 10^{-36} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$$

Et avec : $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$ et si, de plus, λ est en Å , alors :

$$A_{(ab)} = \frac{32 \pi^3}{3 \cdot 1,054 \cdot 10^{-27} \cdot \lambda^3(\text{Å}) (10^{-8})^3 \cdot g_b} S_{(ab)}$$

$$A_{(ab)} = \frac{32 \cdot 30,96 \cdot 10^{27} \cdot 10^{24}}{3 \cdot 1,054 \cdot \lambda^3(\text{Å}) \cdot g_b} S_{(ab)}$$

$$A_{(ab)} = \frac{3,13 \cdot 10^{53}}{\lambda^3(\text{Å}) g_b} \cdot S_{(ab)}$$

Si on prend en compte l'unité de $S_{(ab)}$ c'est à dire celle du produit : $e^2 \cdot a_0^2$, on a :

$$A_{(ab)} = \frac{3,13 \cdot 10^{53} \cdot S_{(ab)} \cdot 6,46 \cdot 10^{-36}}{\lambda^3 (\text{\AA}) \cdot g_b}$$

$$A_{(ab)} = \frac{2,02 \cdot 10^{18}}{\lambda^3 (\text{\AA}) g_b} S_{(ab)}$$

On retrouve donc bien la même formule générale.

Déroulement du calcul de $S_{(ab)}$ pour l'atome d'hydrogène

$$S_{(ab)} = e^2 \sum_{M_a M_b} | \langle \alpha_b J_b M_b | r | \alpha_a J_a M_a \rangle |^2$$

Il est commode pour ce type de calcul d'exprimer r sur la base des harmoniques sphériques.

$$r_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot r \cdot Y_{1\pm 1}$$

$$r_0 = z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot r \cdot Y_{10}$$

On peut aussi exprimer r suivant ces composantes x, y, z , en se servant des harmoniques sphériques, de cette façon, on a les correspondances suivantes entre les coordonnées :

cartésiennes	polaires	harmoniques sphériques
x	$r \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r (Y_{1-1} - Y_{11})$
y	$r \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r i (Y_{11} + Y_{1-1})$
z	$r \cos \theta$	$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}$

Le calcul de l'élément de matrice, dans le cas de l'émission, revient à :

$$| \langle \alpha_b J_b M_b | r | \alpha_a J_a M_a \rangle |^2 = | \langle \phi_{2p} | r | \phi_{1s} \rangle |^2$$

Chaque ϕ_i monoélectronique s'exprime comme :

$$\phi_i = \frac{1}{r} P_{n_l}(r) \cdot Y_{l m}(\theta, \varphi) = R_{n_l}(r) \cdot Y_{l m}(\theta, \varphi)$$

puisque r s'exprime en fonction de r, Y_{LM} , l'évaluation de l'élément de matrice fait apparaître deux types d'intégrales, l'un portant sur des produits de fonctions radiales avec r et l'autre conduit aux produits de trois harmoniques sphériques.

pour la fonction $2p$, on considère le jeu : $n' l' m'$ et le jeu : $n m l$ pour la fonction $1s$

Dans ces conditions on sépare les parties radiales des parties angulaires:

$$\langle \phi_{2p} | r | \phi_{1s} \rangle = \langle n' l' m' | r | n l m \rangle = \langle P_{2p} | r | P_{1s} \rangle \langle l' m' | Y_{LM} | l m \rangle$$

En fait, on constate que les expressions des moments angulaires totaux J et de leurs projections M , apparaissent, pour le calcul, sous forme des moments cinétiques orbitaux l et de leurs projections m , qui sont souvent notés : m_l

On va d'abord traiter d'abord les parties radiales :

$$P_{2p}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r^2}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$P_{1s}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2r \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\langle P_{2p} | r | P_{1s} \rangle = \int_0^{\infty} P_{2p} \cdot r \cdot P_{1s} \, dr$$

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r^2}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot r \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2r \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \, dr$$

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{r^4}{a_0} \cdot e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr$$

Ce type d'intégrale est du genre :

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-ax} \cdot dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{a_0\sqrt{6}} \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr$$

$$\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{a_0\sqrt{6}} \cdot \int_0^{\infty} r^4 \cdot e^{-\frac{3r}{2a_0}} \, dr$$

$$\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{a_0\sqrt{6}} \cdot \frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^5} = \frac{1.2.3.4.(2a_0)^5}{a_0^4 \cdot \sqrt{6} \cdot (3)^5} = 1,29 \, a_0$$

$$|\langle P_{2p} | r | P_{1s} \rangle|^2 = (1,29 \, a_0)^2 = 1,66 \, a_0^2$$

Pour les parties angulaires, il s'agit de calculer :

$$\langle l' m' | Y_{LM} | l m \rangle =$$

$$\int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \cdot Y_{LM}(\theta, \varphi) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \cdot d\varphi$$

$$\text{avec } \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \cdot Y_{LM}(\theta, \varphi) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \cdot d\Omega$$

en posant $\sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = d\Omega$

Ce type d'intégrale peut être calculé de trois façons différentes :

- utilisation des symboles "3j"
- utilisation des coefficients C^k
- utilisation des coefficients de Clebsch-Gordan

Utilisation des symboles "3j" (voir détails des calculs en annexe).

$$\langle l' m' | Y_{LM} | l m \rangle = (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m' & M & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les symboles 3j entre grandes parenthèses correspondent au couplage de deux moments angulaires vis à vis d'un troisième. Toutes les possibilités sont déjà calculées dans les tables de Rotenberg (1959). Ces intégrales sont différentes de zéro si les conditions correspondant à la règle de triangulation sont remplies, c'est à dire, il faut, à la fois, que :

$$-m' + M + m = 0 \quad , \text{ donc } M = m' - m$$

et que la somme : $l' + L + l$ soit un nombre entier pair.

Pour une transition dipolaire électrique, c'est le cas envisagé pour la transition, l'expression de r en harmoniques sphériques nous impose $L = 1$ et dans ces conditions on doit retenir pour M l'égalité $M = m' - m$.

Utilisation des coefficients C^k (voir détails des calculs en annexe).

Ils sont calculés et correspondent directement aux intégrales que l'on recherche :

$$C^k(lm, l' m') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{lm} | Y_{k m-m'} | Y_{l' m'} \rangle$$

Attention au sens de l'écriture des harmoniques sphériques. Pour l'autre écriture, il faut utiliser une conversion des C^k .

$$C^k(lm, l' m') = (-1)^{m-m'} C^k(l' m', lm)$$

Pour les harmoniques sphériques de ϕ_{2p} on a : $l' = 1$ et $m' = +1, 0, -1$

Les $Y_{l' m'}$ à considérer sont donc : $Y_{11} \quad Y_{10} \quad Y_{1-1}$

Pour ϕ_{1s} : $l = 0$ et $m = 0$, donc la seule possibilité pour Y_{lm} est : Y_{00}

Et pour r les jeux pour Y_{LM} ont déjà été donnés, il s'agit de : Y_{11}, Y_{10}, Y_{1-1} c'est à dire les mêmes que pour ϕ_{2p} .

En tenant compte des règles de triangulation, les seules intégrales à calculer sont indiquées ci-dessous, ainsi que leurs valeurs:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{11} | Y_{11} | Y_{00} \rangle &= C^1(11,00) = + \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{10} | Y_{10} | Y_{00} \rangle &= C^1(10,00) = + \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{1-1} | Y_{1-1} | Y_{00} \rangle &= C^1(1-1,00) = + \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle l' m' | Y_{LM} | Y_{00} \rangle \right)^2 &= \frac{1}{3} \end{aligned}$$

Si bien qu'au total :

$$\begin{aligned} |\langle \phi_{2p} | r | \phi_{1s} \rangle|^2 &= |\langle P_{2p} | r | P_{1s} \rangle|^2 \cdot |\langle l' m' | Y_{LM} | l m \rangle|^2 \\ &= 1,66 a_0^2 \cdot \frac{1}{3} = \frac{5}{9} a_0^2 \end{aligned}$$

On rappelle que
$$S_{(ab)} = e^2 \sum_{M_a, M_b} |\langle \alpha_b J_b M_b | r | \alpha_a J_a M_a \rangle|^2$$

Pour les parties radiales l'intégrale n'intervient que par une seule valeur, par contre, il y a trois intégrales pour les parties angulaires dont chacune représente, en fait, une possibilité d'absorption suivant que la lumière est polarisée en x, y, ou z. C'est aussi ce que représente le signe $\sum_{M_a, M_b}$. Donc la somme de ces trois possibilités, correspondant aux trois intégrales est :

$$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1$$

Et :

$$S_{(1s, 2p)} = e^2 \sum |\langle \phi_{2p} | r | \phi_{1s} \rangle|^2$$

$$S_{(1s, 2p)} = e^2 \cdot 1,66 \cdot a_0^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot 3$$

$$S_{(1s, 2p)} = \frac{5}{3} \text{ en unité } e^2 \cdot a_0^2$$

La transition $1s \leftrightarrow 2p$ de l'hydrogène est observée à : $\lambda = 1216,68 \text{ \AA}$ et le niveau initial $2p$, en tant qu'orbitale de type p, a une dégénérescence de 3, donc $g_{2p} = 3$, dans ce cas on peut calculer le coefficient d'Einstein à l'émission spontanée, on obtient :

$$A_{(1s, 2p)} = \frac{2,02 \cdot 10^{18} \cdot S_{(ab)}}{\lambda^3(\text{\AA}) g_{2p}} \cdot s^{-1}$$

$$A_{(1s, 2p)} = \frac{2,02 \cdot 10^{18}}{(1216,18)^3 \cdot 3} \cdot \frac{5}{3} = \frac{10,10 \cdot 10^{18}}{1,79 \cdot 10^9 \cdot 9} = 6,25 \cdot 10^8 s^{-1}$$

Du coefficient $A_{(1s, 2p)}$ on tire le temps de vie radiatif du niveau $2p$.

$$\tau = \frac{1}{A_{(1s, 2p)}} = \frac{1}{6,25 \cdot 10^8} = 0,16 \cdot 10^{-8} s.$$

A partir de la connaissance de la force de raie : $S_{(1s,2p)} = S_{(2p,1s)}$, on peut accéder directement à la valeur de la force d'oscillateur à l'absorption : $f_{(2p,1s)}$. Au préalable nous allons suivre la même démarche que précédemment en exprimant les facteurs constants de la formule générale dans le système S.I., en ne conservant que les variables λ et g_a dans l'expression finale, ainsi compte tenu du produit $e^2 a_0^2$ (unité de $S_{(ba)}$), on a :

$$f_{(ba)} = \frac{2m \cdot 2\pi\nu}{3\hbar \cdot e^2 \cdot g_a} \cdot S_{(ba)} = \frac{2m \cdot 2\pi \frac{c}{\lambda}}{3\hbar \cdot e^2 \cdot g_a} \cdot S_{(ba)}$$

$$f_{(ba)} = \frac{2m \cdot 2\pi \cdot c}{3\hbar \cdot e^2 \cdot \lambda \cdot g_a} \cdot e^2 a_0^2 \cdot S_{(ba)}$$

$$f_{(ba)} = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot (0,529 \cdot 10^{-10})^2}{3 \cdot 1,054 \cdot 10^{-34} \cdot \lambda_{(\text{Å})} \cdot (10^{-10}) \cdot g_a} \cdot S_{(ba)}$$

$$f_{(ba)} = \frac{342,8 \cdot 10^{-23} \cdot (0,529 \cdot 10^{-10})^2}{3,16 \cdot 10^{-34} \cdot \lambda_{(\text{Å})} \cdot 10^{-10} \cdot g_a} \cdot S_{(ba)} = \frac{95,29 \cdot 10^{-43} \cdot 10^{44}}{3,16 \cdot \lambda_{(\text{Å})} \cdot g_a} \cdot S_{(ba)}$$

$$f_{(ba)} = \frac{303,7}{\lambda_{(\text{Å})} \cdot g_a} \cdot S_{(ba)}$$

L'application à l'atome d'hydrogène correspond à l'absorption du niveau 1s vers le 2p suivant :

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{2m \omega_{2p \leftarrow 1s}}{3\hbar e^2 g_{1s}} \cdot S_{(1s, 2p)} \quad \text{mais,} \quad S_{(2p,1s)} = \frac{5}{3} e^2 \cdot a_0^2$$

$$\text{donc,} \quad f_{(2p, 1s)} = \frac{2m \cdot \omega_{2p \leftarrow 1s}}{3\hbar \cdot e^2 \cdot g_{1s}} \cdot \frac{5}{3} e^2 a_0^2$$

Application à la transition 1s $\rightarrow$ 2p, pour laquelle le niveau 1s est monodégénéré, donc $g_{1s}=1$.

D'autre part, on a toujours : $\lambda = 1216,68 \text{ \AA}$ et $S_{(ba)} = \frac{5}{3}$ en unité $e^2 \cdot a_0^2$

Dans ces conditions, à l'absorption la force d'oscillateur est égale à :

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{303,7 \cdot 5}{1216,68 \cdot 3} = \frac{1518,5}{3650,0} = 0,416$$

On vérifie bien par l'équation aux dimensions que la force d'oscillateur f est sans dimension.

De cette valeur, on peut aussi extraire la force d'oscillateur à l'émission à l'aide de la relation :

$$f_{(1s, 2p)} = - \frac{g_{1s}}{g_{2p}} \cdot f_{(2p, 1s)}$$

$$f_{(1s, 2p)} = - \frac{1}{3} \cdot 0,416 = - 0,139$$

D'après les conventions de signe, l'émission est de signe contraire à l'absorption et cette dernière est prise positive.

Toujours à partir de la force de raie on peut procéder au calcul du coefficient d'Einstein en absorption on a :

$$B_{(ba)} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 g_a} S_{(ba)}$$

Soit pour la transition $1s \rightarrow 2p$

$$B_{(2p, 1s)} = \frac{4\pi^2}{3 \cdot (1,054 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 1} S_{(2p, 1s)}$$

$$B_{(2p, 1s)} = \frac{4\pi^2}{3 \cdot 1,11 \cdot 10^{-68}} \cdot \frac{5}{3} \cdot 0,644 \cdot 10^{-48} \quad \text{dans le S.I.}$$

$$B_{(2p, 1s)} = \frac{140,01}{1110,45} \cdot 10^{22} = 1,26 \cdot 10^{21} \frac{m^3}{J \cdot s^2}$$

Contrairement au coefficient d'émission spontanée qui s'exprime simplement en seconde⁻¹, celui qui caractérise l'absorption est, comme on le voit, en : $m^3 \cdot J^{-1} \cdot s^{-2}$. En fait, la notion même d'absorption implique que le système sur lequel on réalise l'expérience se trouve soumis à un faisceau de lumière monochromatique délivrant au niveau de l'échantillon un nombre constant de photons à une longueur d'onde donnée et fixe. Dans ces conditions, nous sommes conduits à introduire la quantité : $U_\omega d\omega$ qui représente l'énergie de n photons ($\hbar\omega$) par unité de volume et dans l'intervalle allant de ω à $\omega+d\omega$, on montre que :

$$U_\omega = n \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} = n \cdot \frac{\hbar 2\pi c^3}{\pi^2 \cdot c^3 \cdot \lambda^3} = n \cdot \frac{\hbar \cdot 2}{\pi \lambda^3}$$

Remarque : l'énergie par unité de volume est parfois définie en fréquence ν et non pas en pulsation ω . Comme $\omega = 2\pi\nu$, et que : $U_\omega d\omega = U_\nu d\nu$, les expressions de U_ω et U_ν sont reliées par : $U_\omega = \frac{U_\nu}{2\pi}$. Les conséquences sur les expressions qui relient les coefficients sont, par exemple :

$$\text{en pulsation : } B_{(ba)} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} \cdot A_{(ba)}$$

$$\text{et en fréquence : } B_{(ba)} = \frac{c^3}{16 \cdot \pi^2 \cdot \hbar \cdot \nu^3} \cdot A_{(ba)}$$

On conserve les expressions en pulsation et donc en revenant au calcul précédent :

$$U_\omega = n \cdot \frac{1,054 \cdot 10^{-34} \cdot 0,64}{\lambda^3_{(\text{\AA})} \cdot (10^{-10})^3} = n \cdot \frac{0,67 \cdot 10^{-4}}{\lambda^3_{(\text{\AA})}} \quad \text{en } \frac{J \cdot s}{m^3}$$

en dimension, on voit alors que le produit correspond à :

$$B_{(ba)} \cdot U_\omega \Rightarrow \frac{m^3}{J \cdot s^2} \cdot \frac{J \cdot s}{m^3} \Rightarrow \text{seconde}^{-1}$$

Si bien que c'est le produit : $B_{(ba)} \cdot U_\omega$ qui a la dimension de l'inverse d'un temps, comme $A_{(ab)}$.

Pour l'atome d'hydrogène, avec $\lambda = 1216,18 \text{ \AA}$ les calculs conduisent à :

$$U_{\omega} = n \cdot \frac{0,67 \cdot 10^{-4}}{(1216,18)^3} \quad \text{en } \frac{\text{J.s}}{\text{m}^3}$$

$$U_{\omega} = n \cdot \frac{0,67 \cdot 10^{-4}}{1,79 \cdot 10^9} = 3,7 \cdot 10^{-14} \cdot n \quad \text{en } \frac{\text{J.s}}{\text{m}^3}$$

Le coefficient

$$B_{(2p, 1s)} \cdot U_{\omega} = 1,26 \cdot 10^{21} \cdot 3,7 \cdot 10^{-14} \cdot n \quad \text{en seconde}^{-1}$$

$$B_{(2p, 1s)} \cdot U_{\omega} = 4,66 \cdot 10^{-7} \cdot n \quad \text{en seconde}^{-1}$$

On rappelle que n est le nombre de photons d'énergie $\hbar\omega$ dans l'intervalle $d\omega$.

Il est facile de vérifier que l'on retrouve bien la même valeur de la force d'oscillateur en absorption si on utilise la relation qui exprime cette force en fonction du coefficient d'Einstein.

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{m \cdot \hbar \cdot \omega_{2p \leftarrow 1s}}{2\pi^2 \cdot e^2} \cdot B_{(2p, 1s)}$$

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,054 \cdot 10^{-34} \cdot 2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1,26 \cdot 10^{21}}{2 \cdot (3,14)^2 \cdot \frac{(1,6)^2 \cdot 10^{-38}}{4\pi \epsilon_0} \cdot \lambda (\text{\AA}) \cdot 10^{-10}}$$

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{227,7 \cdot 10^{-36}}{50,48 \cdot 10^{-48} \cdot \lambda (\text{\AA})} \cdot 4\pi \epsilon_0$$

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{4,51 \cdot 10^{12} \cdot 1,12 \cdot 10^{-10}}{\lambda (\text{\AA})} = \frac{5,05 \cdot 10^2}{\lambda (\text{\AA})} = \frac{505}{\lambda (\text{\AA})}$$

L'application pour $1s \rightarrow 2p$, avec $\lambda = 1216,18 \text{ \AA}$ donne :

$$f_{(2p, 1s)} = \frac{5,05}{1216,18} = 0,415$$

On retrouve bien le même résultat que précédemment

De même que les forces d'oscillateurs, les coefficients d'Einstein sont reliés entre eux par les dégénérescences des niveaux. Il est donc possible de calculer le coefficient d'Einstein en émission stimulée connaissant celui en absorption, ainsi :

$$g_a \cdot B_{(ba)} = g_b \cdot B_{(ab)}$$

$$g_{1s} \cdot B_{(2p, 1s)} = g_{2p} \cdot B_{(1s, 2p)}$$

$$1 \cdot 1,26 \cdot 10^{21} = 3 \cdot B_{(1s, 2p)}$$

et finalement :

$$B_{(1s, 2p)} = \frac{1,26 \cdot 10^{21}}{3} = 0,42 \cdot 10^{21} \quad \text{en } \frac{\text{m}^3}{\text{J} \cdot \text{s}^2}$$

En dehors des forces d'oscillateurs et des coefficients d'Einstein, il existe une troisième voie de mise en équation de ces phénomènes qui consiste à les formuler en terme de probabilité de transition par unité de temps. Cette dernière façon de procéder est plus commode lorsque

l'on souhaite faire un bilan entre l'énergie qui entre dans le système à l'absorption et celle qui en sort à l'émission, que se soit sous forme spontanée ou stimulée. En généralisant la notion de coefficient, les formules auxquelles ont abouti, pour la probabilité d'émission spontanée, sont les suivantes :

$$W_{\text{spont}}(ba) = A_{(ba)} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3 g_a} \cdot S_{(ab)}$$

$$W_{\text{spont}}(ab) = A_{(ab)} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3 g_b} \cdot S_{(ab)}$$

$$W_{\text{spont}}(1s, 2p) = A_{(1s, 2p)} = 6,25 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

et celles-ci pour les probabilités d'absorption et d'émission stimulée :

$$W_{\text{abs}}(ba) = \frac{4\omega^3 \cdot n}{3\hbar c^3 g_a} \cdot S_{(ab)} = W_{\text{stim}}(ba)$$

$$W_{\text{abs}}(ab) = \frac{4\omega^3 \cdot n}{3\hbar c^3 g_b} \cdot S_{(ab)} = W_{\text{stim}}(ab)$$

$$W_{\text{abs}}(ba) = B_{(ba)} \cdot U_\omega = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 g_a} \cdot S_{(ab)} \cdot \frac{n \cdot \hbar \omega^3}{\pi^2 \cdot c^3} = \frac{4\omega^3 \cdot n}{3\hbar c^3 g_a} \cdot S_{(ab)}$$

Nous avons déjà obtenu l'une de ces probabilités, en effet :

$$B_{(2p,1s)} \cdot U_\omega = 4,66 \cdot 10^7 \cdot n \text{ en } \text{s}^{-1} = W_{\text{abs}}(2p,1s)$$

Nous pouvons calculer la troisième à l'aide des relations :

$$W_{\text{abs}}(ba) \cdot g_a = W_{\text{stim}}(ba) \cdot g_a = W_{\text{abs}}(ab) \cdot g_b = W_{\text{stim}}(ab) \cdot g_b$$

Si bien que :

$$W_{\text{abs}}(2p,1s) \cdot 1 = W_{\text{stim}}(1s,2p) \cdot g_{2p} = W_{\text{stim}}(1s,2p) \cdot 3$$

$$W_{\text{stim}}(1s,2p) = \frac{W_{\text{abs}}(2p,1s)}{3} = \frac{4,66 \cdot 10^7}{3} = 1,55 \cdot 10^7 \cdot n \text{ s}^{-1}$$

En résumé pour la transition $1s \leftrightarrow 2p$ de l'hydrogène :

	Absorption	Emission spontanée	Emission stimulée ou induite
Force d'oscillateur	0,416		- 0,139
$B_{(2p,1s)}$	$1,26 \cdot 10^{21} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$		
$A_{(1s,2p)}$		$6,25 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	
$B_{(1s,2p)}$			$0,42 \cdot 10^{21} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
$W_{\text{abs}}(2p,1s)$	$4,66 \cdot 10^7 \cdot n \text{ s}^{-1}$		
$W_{\text{spont}}(1s,2p)$		$6,25 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	
$W_{\text{stim}}(1s,2p)$			$1,55 \cdot 10^7 \cdot n \text{ s}^{-1}$

On rappelle que n est un nombre de photons ($\hbar\omega$) dans l'intervalle $d\omega$. On a aussi, U_ω qui intervient dans les expressions des probabilités de transition et qui représente une densité d'énergie en Joule par mètre cube, délivrée pendant une seconde.

En guise de conclusion

On peut se demander quelle est l'utilité de tels calculs, en fait, pour ce qui concerne la phase gazeuse que nous venons de traiter, c'est le milieu qui représente le moins de difficultés et qui permet d'atteindre un ensemble de valeurs essentielles pour la connaissance de la structure électronique des atomes et des ions gazeux. Pour cet état physique, les physiciens théoriciens se préoccupent surtout de la force de raie c'est à dire, du paramètre : S , en revanche, ceux qui sont impliqués dans la mise au point de lasers à gaz, s'intéressent plus aux valeurs des probabilités de transition. Dans tous les cas, les forces d'oscillateurs restent sans véritable intérêt théorique ou pratique mais apporte une information à titre de comparaison entre différentes transitions au sein d'un même édifice électronique.

D'une façon plus générale, il convient aussi de se demander ce qu'il advient pour l'évaluation de ces effets lorsqu'on fait appel à l'état condensé qu'il soit solide ou liquide. Contrairement à la phase gazeuse, c'est la notion de force d'oscillateur qui va devenir prépondérante. Pour l'état solide, on sait, à partir du relevé d'un spectre, estimer une force d'oscillateur "expérimentale" de laquelle on peut assez facilement, par la théorie de Judd-Offelt, obtenir les valeurs des probabilités de transition. Néanmoins il faut s'assurer que la transition a bien lieu entre niveaux électroniques purs, sans contribution des énergies de vibration du réseau, et que la symétrie du site que l'ion occupe dans le cristal est bien connue de façon à pouvoir prendre en compte les effets de champ cristallin. Les récents calculs *ab initio* de ces facteurs ne sont pas satisfaisants.

Enfin pour l'absorption des ions en phase liquide l'identification des raies d'origine uniquement électronique est rendue très difficile à cause des vibrations entre l'ion considéré et les molécules d'eau, si on travaille par exemple en solution aqueuse, (ou d'autres ions) de son environnement proche. Si bien que la bande d'absorption est seulement interprétée comme une diminution d'intensité lumineuse I , à une longueur d'onde donnée, suivant la relation qui traduit la loi de Lambert-Beer, à savoir : $I = I_0 \cdot e^{-\epsilon l C}$. Dans cette expression, l , en centimètre, correspond au parcours optique du faisceau dans la solution, C à la concentration molaire de l'ion étudié, et ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Dans ces conditions, dans le coefficient ϵ se trouve "caché" les forces d'oscillateurs et les probabilités de transition relatives à l'ion en question. Actuellement on sait extraire du spectre d'absorption ces informations d'un point de vue phénoménologique, comme pour l'état solide, mais on ne sait toujours pas les calculer de façon satisfaisante.

ANNEXE :

Calcul à partir des symboles "3j".

Soit à calculer l'une des intégrales conduisant à la valeur de la force de raie, par exemple :

$$\langle Y_{11} | Y_{11} | Y_{00} \rangle = (-1)^1 \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les tables de Rotenberg et al (1959) donnent directement les valeurs des symboles "3j" au carré, et suivant une écriture et un code d'évaluation particuliers qu'il faut décoder avec les indications des auteurs pour obtenir la valeur exacte du symbole (voir ci-dessous). La formulation générale du symbole "3j" est : $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ avec comme correspondance pour les

valeurs de j et de m celles de l'élément de matrice que l'on cherche à calculer : $\langle Y_{j_1 m_1} | Y_{j_2 m_2} | Y_{j_3 m_3} \rangle$, ce qui, dans notre application devient :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}^2 = 0\bar{1} = 2^0 \cdot 3^{-1} = \frac{1}{3}$$

Pour trouver rapidement dans les tables la valeur d'un jeu on peut repérer un symbole d'écriture voisine de celui que l'on recherche, en effet, la permutation de deux colonnes ne change pas la valeur du symbole. C'est ce qui est appliqué dans le symbole que nous venons de calculer.

Pour le deuxième symbole on obtient :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = -0\bar{1} = -\frac{1}{3}$$

Donc au total,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = -\frac{1}{3}$$

$$\langle Y_{11} | Y_{11} | Y_{00} \rangle = \frac{-3}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{-1}{3} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Calcul du deuxième produit d'harmoniques sphériques.

$$\langle Y_{10} | Y_{10} | Y_{00} \rangle = (-1)^0 \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

on sait déjà que : $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = -\frac{1}{3}$

et, donc :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{-1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{-1}{\sqrt{3}} = \frac{1}{3}$$

$$\text{d'où: } \langle Y_{10} | Y_{10} | Y_{00} \rangle = 1 \cdot \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Calcul du troisième produit :

$$\langle Y_{-1}|Y_{1-1}|Y_{00} \rangle = (-1)^{-1} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{4\pi}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle Y_{-1}|Y_{1-1}|Y_{00} \rangle = (-1) \cdot \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{-1}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Les trois produits ont donc la même valeur $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. On poursuit et on termine le calcul par l'intermédiaire des coefficients C^k dont nous rappelons la relation avec les produits d'harmoniques sphériques que nous venons d'évaluer et qui sont, en fait, les valeurs recherchées :

$$C^k(\ell m, \ell m') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{\ell m} | Y_{Lm} | Y_{\ell m'} \rangle$$

$$C^1(11, 00) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \langle Y_{11} | Y_{11} | Y_{00} \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

C'est une façon de se débarrasser du facteur 4π qui intervient dans tous ces calculs. On retrouve bien les mêmes valeurs des C^k que celles qui ont été déterminées à partir des expressions des parties radiales et des parties angulaires.

Calcul en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan

Ces derniers sont reliés aux symboles "3j" par :

$$\frac{(-1)^{j_1-j_2-m}}{\sqrt{2j+1}} \cdot \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j -m \rangle = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}$$

j et m jouant le rôle de j_3 et m_3 dans l'expression générale du symbole "3j".

Avec

$j = j_1 + j_2$, les valeurs de j dans ce couplage allant de : $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, 0, |j_1 - j_2|$
et avec $m = m_1 + m_2 = j$, les valeurs de m allant de : $j, j-1, \dots, 0, \dots, -j$.

Les tables des coefficients de Clebsch-Gordan nous indiquent, par exemple, que :

$$\langle 1 \ 1 \ -1 \ -1 | 1 \ 1 \ 0 \ 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Donc le premier symbole "3j" que nous avons calculé auparavant pourrait être obtenu aussi par l'utilisation de ces coefficients, ainsi :

$$\frac{(-1)^{1-1-0}}{\sqrt{2 \cdot 0 + 1}} \langle 1 \ 1 \ -1 \ 1 | 1 \ 1 \ 0 \ 0 \rangle = \frac{(-1)^0}{\sqrt{1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Que ce soit par les symboles "3j", par les coefficients C^k , ou par ceux de Clebsch-Gordan, on voit bien qu'il s'agit de différentes voies pour aboutir au même résultat. Pour ceux qui souhaiteraient aller plus avant dans l'utilisation de ces tables, ils trouveront, par exemple, dans le livre de Mitchel Weissbluth, cité en référence, tous les détails nécessaires au déroulement complet de ces calculs.

Bibliographie

E. U. Condon, et G. H. Shortley : "Theory of Atomic Spectra". (1967). Cambridge University Press, London and New York.

B. W. Shore , et D. H. Menzel : "Principles of Atomic Spectra". (1968). Wiley, New York.

R. D. Cowan : "The theory of Atomic Structure and Spectra". (1981). University of California Press, Berkeley.

Ces trois ouvrages de base, parmi beaucoup d'autres, situent bien les problèmes liés à l'étude des spectres des atomes et des ions gazeux. La plupart des calculs sont développés dans le système des unités atomiques.

M. Weissbluth : "Atoms and Molecules". Student Editon (1978). Academic Press.

L'un des meilleurs livres sur le sujet auquel se réfère cet article. La présentation moderne des principales questions que posent les études fines des structures électroniques sont traitées de façon très claire et très pédagogique. Il n'existe malheureusement pas d'ouvrage identique en français. Les tableaux de valeurs pour les symboles "3j", les C^k et les Clebsch-Gordan sont respectivement donnés aux pages : 34 - 35; 246 ; et 28-29.

M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, Jr. K. Wooten : "The 3j and 6j symbols" (1959) Massachussets Institute of Technology Press, Cambridge, Massachussets.

Connu sous le nom des "Tables de Rotenberg", c'est là que l'on trouve les valeurs numériques de tous les couplages possibles entre moments angulaires dont on a besoin pour effectuer les calculs.