

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

La désignation des termes spectroscopiques du krypton et des niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de la définition du mètre de 1960 *

par J. TERRIEN,

*Directeur honoraire
du Bureau International des Poids et Mesures
Pavillon de Breteuil, 92310 Sèvres.*

Le 14 octobre 1960, la *Onzième Conférence Générale* a décidé que « le mètre est la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome de krypton 86 ».

Cette façon de désigner une radiation optique d'un atome a soulevé un peu partout la question : *que signifient $2p_{10}$ et $5d_5$?* à laquelle je voudrais répondre, en donnant quelques explications sur la désignation des raies et des termes spectroscopiques.

Après la découverte des raies spectrales en 1802 par WOLLASTON dans la lumière solaire, FRAUNHOFER en a dressé un catalogue, et il les a baptisées en leur attribuant une lettre de l'alphabet : par exemple, la raie D, en réalité un doublet, est une raie jaune, qui a été retrouvée dans la lumière d'une flamme à sodium par KIRCHHOFF et BUNSEN en 1860 ; les raies H et K sont des raies violettes que l'on attribue aujourd'hui au calcium ionisé.

Lorsqu'il n'y a pas de doute sur la nature chimique des atomes émetteurs, on peut parfois se contenter de désigner une

(*) *N.D.L.R.* — En novembre 1981, nous recevions de notre collègue J. BAYET, professeur à Brignals, une demande de renseignements sur la définition du mètre et la notation $2p_{10}$ $5d_5$ intervenant dans cette définition. En réponse à notre collègue et pour l'information de tous, nous publions deux articles de M. TERRIEN : le premier est déjà paru dans la revue « Mesures » (novembre 1961), le second est original.

radiation par sa couleur ; il n'y a aucun inconvénient, par exemple, à parler de la radiation verte émise par une lampe à vapeur de mercure, ou de la radiation rouge d'une lampe à vapeur de cadmium, parce que le spectre de ces lampes n'a qu'un petit nombre de raies intenses. Mais dans le cas de la lumière d'un arc au fer, les raies spectrales sont trop nombreuses ; on spécifie alors une raie particulière par sa longueur d'onde dans l'air normal ; les tables et atlas du spectre du fer indiquent les longueurs d'ondes en angström (unité de longueur devenue inutile depuis la nouvelle définition du mètre, puisqu'on est maintenant certain qu'elle équivaut à 10^{-10} mètre).

Le spectre du krypton est, lui aussi, trop riche ; il serait insuffisant de désigner par « radiation orangée » la radiation correspondant à la transition entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$! en effet, l'orangé s'étend entre les limites imprécises 5890 et 6100, et l'on y trouve les raies du krypton de longueur d'onde 5934, 5945, 5978, 5994, 6012, 6036, 6056, 6075, 6083, 6092, et quelques autres plus faibles ; la radiation en question est 6056 (longueur d'onde dans l'air ; dans le vide, la longueur d'onde, pour l'atome non perturbé, est $6057,8021 \times 10^{-10}$ m). Mais il eût été choquant de déclarer « le mètre est la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de la radiation du krypton 86 dont la longueur d'onde dans le vide est $6057,8021 \times 10^{-10}$ mètre ». Il fallait désigner cette radiation, non par sa longueur d'onde, mais par une qualification physique.

Ceci est possible depuis que le spectre du krypton a été analysé, travail long et difficile dont on peut trouver la description et les résultats les plus importants dans un article publié en 1929 par W.-F. MEGGERS, T.-L. DE BRUIN et C.-J. HUMPHREYS dans *Bureau of Standards Journal of Research*, 3, 1929, p. 129-162. A la page 158 de cet article, on trouve ce qui suit :

LISTE DES RAIES DE Kr I

Intensité	Longueurs d'onde (dans l'air)	Nombre d'ondes (par cm et dans le vide)	Combinaison
—	—	—	—
20	6 056,11	16 507,69	$2p_{10} - 5d_5$
NOTA : La valeur plus exacte admise aujourd'hui pour le nombre d'ondes inscrit à la colonne 3 est de 16 507,6373, comme on peut le voir dans la définition du mètre.			

Les notations $2p_{10}$ et $5d_5$ pour cette radiation du krypton remontent donc à cet article, dans lequel les auteurs déclarent : « Afin que la structure du spectre du krypton puisse être comparée commodément à celle du néon et de l'argon, on a conservé la notation de PASCHEN... ». C'est bien, en effet, PASCHEN qui a, le premier, introduit cette notation en 1919, lorsqu'il a publié, dans *Annalen der Physik*, 60, 1919, p. 405, l'analyse du spectre du néon, travail de pionnier qui a servi de guide pour l'analyse ultérieure du spectre de l'argon et du spectre du krypton ; ces trois spectres ont en effet une assez grande similitude.

Analyser le spectre d'un élément, c'est d'abord trouver la valeur des termes spectroscopiques ; $2p_{10}$ désigne un terme spectroscopique, $5d_5$ en désigne un autre ; le nombre d'ondes d'une radiation est la différence entre deux termes (Principe de combinaison de RITZ) ; par exemple, dans le cas de la raie du krypton, on trouve dans l'article de MEGGERS :

$$2p_{10} = 21\,746,72 \text{ cm}^{-1}$$

et

$$5d_5 = 5\,238,90 \text{ cm}^{-1}.$$

Par différence, $2p_{10} - 5d_5 = 16\,507,82$, ce qui est bien égal au nombre d'ondes mesuré $16\,507,69$, aux erreurs près des mesures de 1929.

Pour analyser le spectre du krypton, MEGGERS disposait du nombre d'ondes de 190 radiations du krypton. Il a montré que chacun de ces nombres d'ondes est bien une différence entre deux termes choisis parmi la liste des 96 termes qu'il a calculés de façon qu'il en soit ainsi. Quelques années plus tard, l'étude du spectre a été étendue à l'infrarouge ; on connaît maintenant plus de 130 termes, qui sont représentés par de petits traits horizontaux sur le schéma de la fig. 1 ; leur valeur numérique peut être lue sur l'échelle des ordonnées, à l'exactitude près du dessin. On y voit les termes $2p_{10}$ et $5d_5$, séparés par une distance verticale de $16\,507 \text{ cm}^{-1}$, qui est le nombre d'ondes de la raie du krypton. Toutes les autres radiations du krypton pourraient de même être représentées par une ligne de transition entre deux termes séparés verticalement par une distance égale au nombre d'ondes d'une de ces radiations.

Après avoir trouvé la valeur des termes, il faut encore, pour achever l'analyse, classer ces termes et les identifier avec ceux que la théorie prévoit.

La théorie a progressé et a évolué profondément grâce aux efforts faits pour parvenir à cette identification. Il faudrait reproduire ici 23 pages de mon petit traité de spectroscopie (Coll. « Que sais-je ? », N° 511, Presses Universitaires) où il est expliqué, entre autres, que les termes sont proportionnels à l'énergie W de l'atome

à chacun des niveaux d'énergie permis par la mécanique ondulatoire : la valeur d'une terme est W/hc , où h est la constante de PLANCK et c la vitesse de la lumière, comme l'a découvert Niels BOHR en cherchant à expliquer le spectre de l'hydrogène, le plus simple de tous. Chacun des petits traits horizontaux de la figure représente donc aussi l'un des niveaux d'énergie de l'atome de krypton. Voyons comment la théorie permet de classer ces niveaux.

A son niveau normal, le plus stable, qui a l'énergie la plus basse, l'atome de krypton a ses 36 électrons solidement établis sur des couches saturées, comme les autres gaz nobles (hélium, néon, argon) qui n'ont, pas plus que le krypton, aucune affinité chimique. C'est l'état normal, appelé p_0 par PASCHEN.

Si l'on arrache et sépare complètement un des 36 électrons, l'atome ionisé restant, dans son état normal, occupe l'un des deux niveaux voisins désignés par $^2P_{0\frac{1}{2}}$ et $^2P_{1\frac{1}{2}}$.

Si l'on restitue à l'atome de krypton ionisé un électron, cet électron a le choix entre de nombreuses orbites. On doit considérer d'abord deux nombres quantiques : le quantum principal n , et le quantum azimutal l .

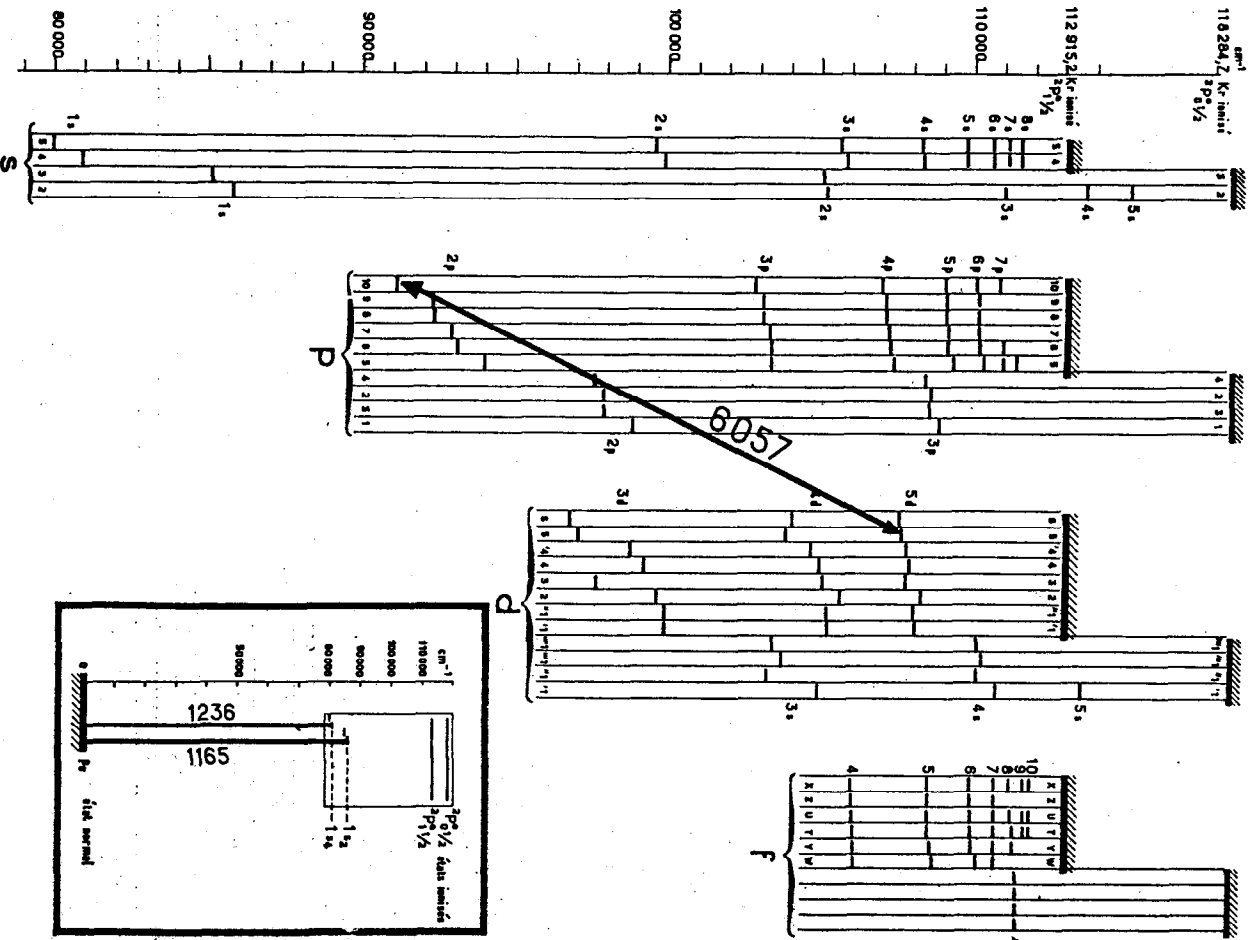
L'ensemble des orbites où $l = 0$ donne les niveaux de l'atome échelonnés au-dessus de l'accolade signalée par la lettre s (au bas gauche de la figure), conformément à l'usage bien établi d'attribuer la lettre s à un électron pour lequel $l = 0$, et les lettres $p, d, f, \dots$, lorsque $l = 1, 2, 3, \dots$. Les niveaux au-dessus de l'accolade s



Figure. — Schéma des termes du spectre du krypton établi d'après « Atomic Energy Levels », Circ. N.B.S., n° 467.

L'origine de l'échelle verticale en cm^{-1} est placée au niveau de l'état normal p_0 . Dans de nombreuses publications, le sens de l'échelle est inversé, et l'origine est placée au premier niveau d'ionisation, celui qui dans cette figure est à 112 915,2 ; c'est le cas dans l'article de MEGGERS cité dans le texte. — Le schéma à petite échelle, en bas et à droite, permet de voir l'état normal, les deux transitions de résonance ($p_0 - 1s_4$ et $p_0 - 1s_2$, de longueur d'onde 1236 et 1165 dans l'ultraviolet de SCHUMAN), et les états ionisés. — Le schéma à échelle dix fois plus grande montre la presque totalité des niveaux excités, en particulier les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$; la transition entre ces deux niveaux, lorsque l'atome n'est pas perturbé, correspond à la radiation qui est l'étalon du mètre depuis octobre 1960.

Les deux raies les plus intenses sont la raie verte 5570 ($1s_5 - 2p_3$) et la raie jaune 5870 ($1s_4 - 2p_2$).



forment quatre séries représentées sur quatre colonnes ; dans chaque colonne, les termes de la série ont un numéro croissant de bas en haut ; ce numéro, à une constante entière additive près, est le nombre quantique principal n . Aux valeurs croissantes de n , l'orbite s'agrandit, l'électron s'éloigne, l'énergie croît et s'approche asymptotiquement de l'énergie d'un des deux états ionisés. Pourquoi quatre séries ? Parce que l'atome ionisé auquel on restitue un électron peut occuper deux niveaux, et parce que le spin de l'électron peut s'orienter de deux façons par rapport à l'atome ionisé, ce qui donne quatre possibilités.

Examinons ensuite les niveaux disposés en dix séries, au-dessus de l'accolade marquée p , niveaux pour lesquels l'électron extérieur à l'ion possède le nombre quantique $l = 1$. Il faut considérer l comme un vecteur capable de prendre plusieurs orientations quantifiées, possibilité qui n'existait pas pour $l = 0$. C'est pourquoi le nombre des séries est 10, et non plus 4.

De même, au-dessus de l'accolade d ($l = 2$) sont figurées 12 séries, et 10 au-dessus de l'accolade f ($l = 3$).

Certaines séries n'ont que très peu de termes sur la figure, parce que seuls ont été représentés ceux qui interviennent dans des raies observées et classées du spectre du krypton.

Selon les règles introduites par PASCHEN, et conservées par la suite, les termes des quatre séries s ($l = 0$) sont désignés par un chiffre (le numéro dans la série commençant par 1), la lettre s , et le numéro de la colonne en indice (exemples, $1s_5$, $3s_4$).

Les termes des dix séries p ($l = 1$) sont désignés, d'une façon analogue, par le numéro dans la série, commençant par 2, suivi de la lettre p et de l'indice précisant le numéro de la colonne (exemple, $2p_{10}$).

Les termes formés avec l'électron d ($l = 2$) forment des séries moins développées, de deux ou trois termes seulement, donc plus difficiles à identifier. La désignation du premier terme des huit premières séries est la suivante :

$$3d_6, 3d_5, 3d'_4, 3d_4, 3d_3, 3d_2, 3d''_1, 3d'_1$$

Par suite sans doute d'une erreur d'interprétation de PASCHEN, les quatre séries suivantes ont pour premier terme :

$$3s'''_1, 3s'''_1, 3s''_1, 3s'_1,$$

bien que l'électron ajouté à l'atome ionisé soit un électron d et non un électron s .

Quant aux séries relatives à l'électron f ($l = 3$), leurs termes ont été baptisés $4Y$, $5Y$, ..., $4Z$, $5Z$, ..., etc.

La notation de PASCHEN est donc en grande partie arbitraire, c'est presque une simple numérotation des termes.

Pourquoi conserve-t-on encore cette notation, pourquoi n'avoir pas adopté la notation plus logique, dite de RUSSELL-SAUNDERS ? Parce qu'elle est illogique dans le cas du krypton et des autres gaz nobles. Elle n'est valable que s'il est légitime de combiner séparément les vecteurs l de tous les électrons en un vecteur résultant L , leurs spins en un vecteur résultant S , et si l'orientation et la valeur de S n'ont qu'une faible influence sur l'énergie. Ces conditions sont satisfaites dans le cas du sodium par exemple : les termes $3P$ ($L = 1$) sont faiblement dédoublés selon les deux orientations du spin $S = 1/2$, et les deux transitions au niveau le plus bas, unique, donnent les deux raies jaunes voisines 5890 et 5896. Les termes du sodium sont groupés en doublets dont les deux composantes ne diffèrent que par les spins électroniques. Les termes du krypton, au contraire, ne sont pas groupés en multiplets ayant la multiplicité que l'on attendrait d'après le couplage de RUSSELL-SAUNDERS.

Si ce mode de couplage était valable, le spin de l'atome ionisé étant $1/2$, le spin résultant obtenu après adjonction d'un électron prendrait les valeurs permises $S = 0$ ou 1 . La résultante L de l'atome ionisé a la valeur 1 (c'est ce qu'indique la lettre P des deux termes de l'atome ionisé $^2P_{0\ 1/2}$ et $^2P_{1\ 1/2}$; le chiffre 2 signifie que c'est un doublet de deux termes où le spin résultant $1/2$ prend deux orientations ; et l'indice, $0\ 1/2$ et $1\ 1/2$, est la résultante de L et S , c'est-à-dire $1 \pm 1/2$; c'est la notation RUSSELL-SAUNDERS). On s'attend, en ajoutant à l'atome ionisé un électron s ($l = 0$) qui ne change pas $L = 1$, à un terme de simplet $L = 1$, $S = 0$ et à un triplet $L = 1$, $S = 1$; or l'expérience révèle deux doublets. L'emploi de la notation RUSSELL-SAUNDERS aux autres séries conduit à des désaccords encore plus graves avec la réalité ; les spectroscopistes se sont résignés à y renoncer pour les gaz nobles.

Une notation améliorée existe pourtant : c'est celle qu'a proposée G. RACAH (1942) ; elle a été adoptée, pour le cas particulier des gaz nobles, dans un ouvrage important (*Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Cir. n° 467, t. II, 1952*) ; dans cet ouvrage, l'auteur, pour être sûr d'être compris, a inscrit la notation de PASCHEN à côté de celle de RACAH. A part cette exception, à peu près toutes les publications sur le spectre des gaz nobles, même plus récentes, conservent la notation de PASCHEN.

Le nom des choses est fixé par l'usage ; tous ceux qui ont à parler des termes du krypton connaissent ou emploient la notation de PASCHEN ; la définition du mètre ne pouvait pas être rédigée autrement. Sans doute, l'embarras de ceux qui m'ont questionné sur la signification de $2p_{10}$ et $5d_5$ provient de ce qu'ils ont

voulu donner à ces symboles plus de sens qu'ils n'en ont réellement. La notation de PASCHEN n'est guère plus qu'une numérotation, elle n'a presque rien de commun avec d'autres notations plus connues, qui ont été introduites plus tard pour désigner les termes des spectres simples, et qui deviennent grossièrement inadaptées aux spectres des gaz nobles qui ne sont pas simples.
