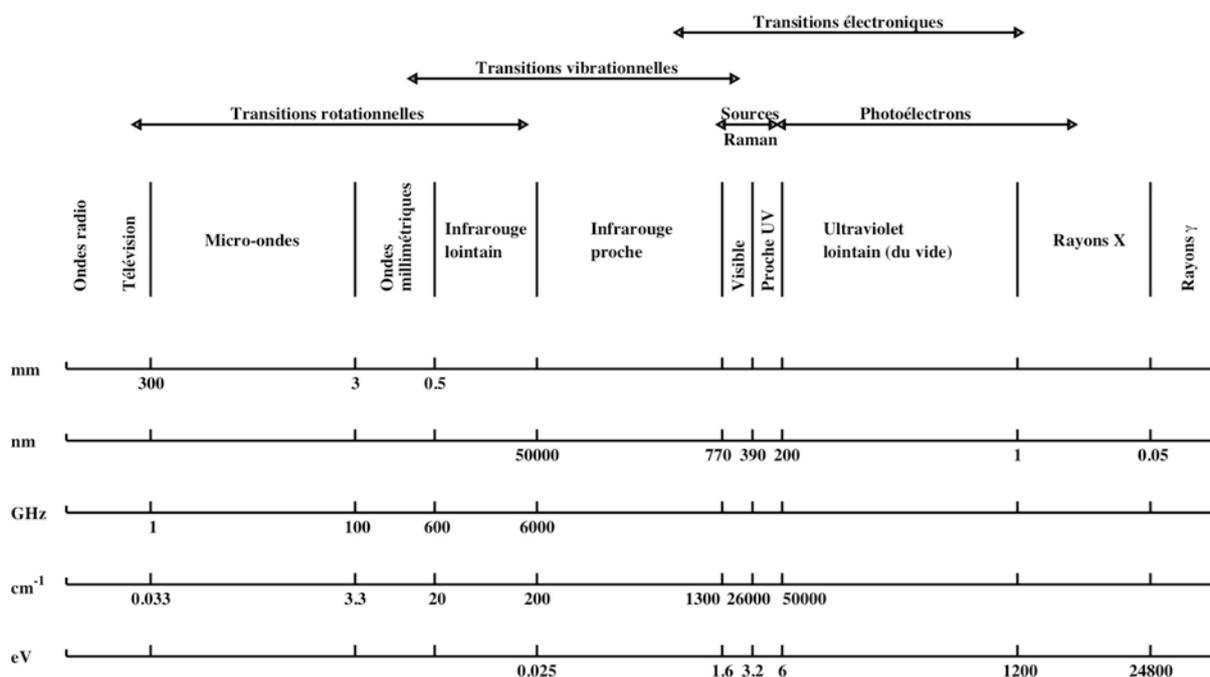


Notations des états et transitions spectroscopiques

Vincent BOUDON

I. Le spectre électromagnétique et les unités



Longueur d'onde	: λ	en km, m, mm, μm , nm, \AA
Fréquence	: ν	en Hz, MHz, GHz, THz
Nombre d'onde	: $\tilde{\nu}$	en cm^{-1}
Energie	: E	en J, eV

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad E(\text{eV}) = \frac{E(\text{J})}{e}$$

Constante de Planck : $h = 6,626\ 068\ 96(33) \times 10^{-34}$ J.s

Vitesse de la lumière : $c = 299\ 792\ 458$ m.s⁻¹ (exact)

Charge de l'électron : $e = 1,602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$ C (Coulomb)

Constantes fondamentales : voir <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>

Tableau page suivante : les préfixes d'unités.

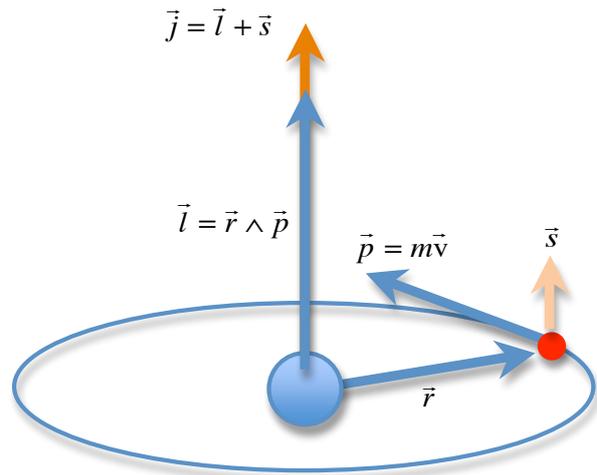
10^N	Préfixe	Symbole	Multiplicateur
10^{24}	yotta	Y	Quadrillion
10^{21}	zetta	Z	Trilliard
10^{18}	exa	E	Trillion
10^{15}	péta	P	Billiard
10^{12}	téra	T	Billion
10^9	giga	G	Milliard
10^6	méga	M	Million
10^3	kilo	k	Mille
10^2	hecto	h	Cent
10^1	déca	da	Dix
10^0	unité	–	Un, une
10^{-1}	déci	d	Dixième
10^{-2}	centi	c	Centième
10^{-3}	milli	m	Millième
10^{-6}	micro	μ	Millionième
10^{-9}	nano	n	Milliardième
10^{-12}	pico	p	Billionième
10^{-15}	femto	f	Billiardième
10^{-18}	atto	a	Trillionième
10^{-21}	zepto	z	Trilliardième
10^{-24}	yocto	y	Quatrillionième

(Source : Wikipedia)

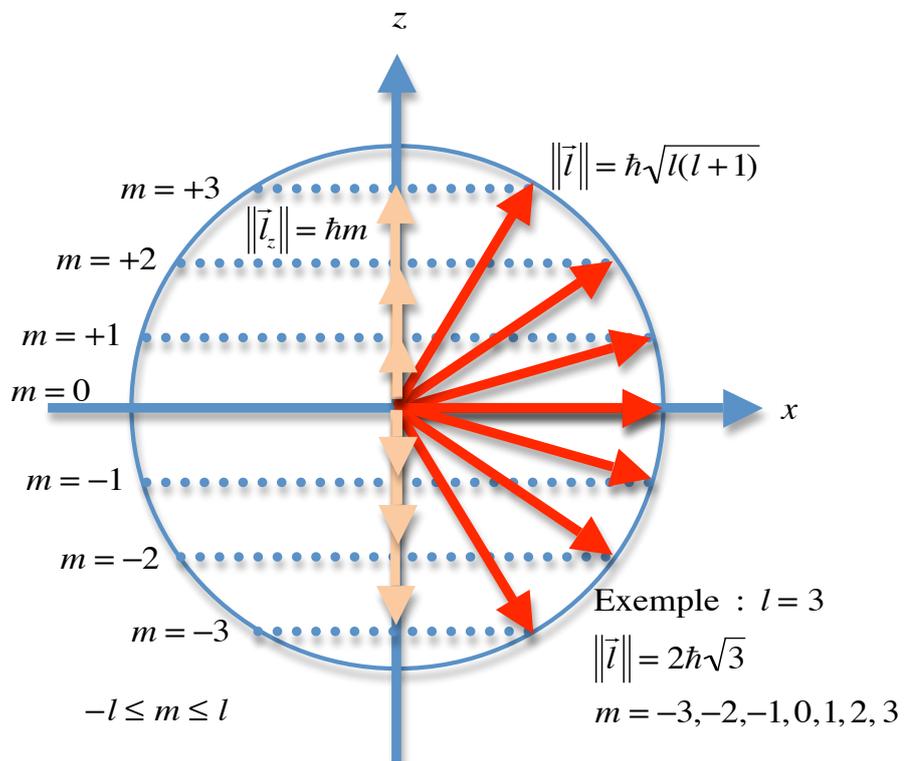
II. Le moment angulaire en mécanique quantique

II.1 Définition

Le *moment angulaire* est, en mécanique, une quantité essentielle pour l'étude des objets en rotation. La figure ci-contre définit le *moment angulaire orbital* \vec{l} d'un objet en orbite autour d'un autre (par exemple un satellite autour d'une planète) comme le produit vectoriel du vecteur position \vec{r} par la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$ où m est la masse du satellite et \vec{v} sa vitesse.



En mécanique quantique, le moment angulaire (par exemple celui d'un électron tournant autour d'un proton dans un atome d'hydrogène) est *quantifié*. Sa norme (longueur du vecteur) et sa composante selon l'axe z du référentiel lié au laboratoire ne peuvent prendre que certaines valeurs, comme illustré sur le schéma ci-dessous. l et m sont les *nombre quantiques* associés au moment angulaire orbital. l ne peut prendre que des valeurs entières et positives : 0, 1, 2, ... m prend les valeurs entières positives ou négatives comprises entre $-l$ et $+l$.



II.2 Le spin

La prise en compte de la *relativité restreinte* dans l'équation fondamentale de la mécanique quantique (*équation de Schrödinger*, du nom du physicien autrichien Erwin Schrödinger, 1887–1961) mène à l'écriture d'une nouvelle équation (*équation de Dirac*, du nom du physicien britannique Paul Dirac, 1902–1984) qui fait apparaître le moment angulaire intrinsèque de l'électron, le *spin* (correspondant en quelque sorte à une rotation de l'électron sur lui-même, même si cette image n'est pas exacte).

Ce spin \vec{s} est associé aux nombres quantiques s et m_s analogues à l et m ci-dessus, sauf qu'ils prennent des valeurs demi-entières : $s = \frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$.

II.3 Fermions et bosons

Les particules constituant la matière (électrons, protons, neutrons, ...) possèdent toutes un spin demi-entier et sont appelées *fermions* (du nom du physicien italien Enrico Fermi, 1901–1954). Une de leurs caractéristiques essentielles est qu'il est interdit, à l'intérieur d'un système quantique donné, à deux fermions d'être exactement dans le même état quantique. C'est le *principe d'exclusion de Pauli* (du nom du physicien autrichien Wolfgang Pauli, 1900–1958) que nous retrouverons plus loin, lors de l'étude des atomes à plusieurs électrons.

Les particules vecteurs des forces fondamentales ont quant à elles un spin entier et sont appelées *bosons* (du nom du physicien indien Satyendranath Bose, 1894–1974). Par exemple, le *photon* (force électromagnétique) a un spin 0. Le *graviton* (hypothétique vecteur de la force gravitationnelle) aurait un spin 2.

Un ensemble de particules (par exemple atome) peut avoir un moment angulaire total (voir plus loin) entier ou demi entier et donc être soit un boson, soit un fermion.

Les bosons d'un système quantique, contrairement aux fermions, peuvent se retrouver tous dans le même état quantique. C'est la *condensation de Bose-Einstein* qui est un sujet de recherche très important actuellement (applications à la métrologie, aux horloges atomiques, etc).

II.4 Somme de moments angulaires

Les différents moments angulaires d'un système quantique s'additionnent. Par exemple, le moment angulaire orbital et le spin d'un électron s'additionnent pour donner le *moment angulaire électronique total* \vec{j} (voir première figure de la page précédente). Le nombre quantique j associé ne peut prendre que certaines valeurs,

$$|l - s| \leq j \leq l + s.$$

Dans le cas de l'électron, l étant entier et s demi-entier, j est demi-entier.

Pour un atome à plusieurs électrons (voir plus loin), on peut définir le *moment angulaire orbital électronique total*,

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

le *spin électronique total*,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

et le *moment angulaire électronique total*, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

De plus, si on tient compte du *spin du noyau*, \vec{I} , on a le *moment angulaire total*, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

Dans les molécules, la situation se complique encore, avec la présence de moments angulaires de rotation et de vibration.

III. L'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène (un électron et un noyau constitué d'un proton), de deutérium, de tritium, ou encore les ions hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , ...) sont les plus simples des systèmes quantiques. Ce sont les seuls qui peuvent se résoudre analytiquement (tout comme pour le problème à deux corps en mécanique classique).

III.1 Couches électroniques

En première approximation (si on ne tient compte que de l'attraction coulombienne entre le noyau et l'électron), les états électroniques de l'atome d'hydrogène ont pour énergie :

$$E_n = \frac{E_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \infty, \quad E_H = -13,6 \text{ eV}.$$

Le *nombre quantique principal*, n , définit la *couche électronique*. Les valeurs 1, 2, 3, ... sont souvent notées K, L, M, ...

Une *transition d'émission* entre un état n_1 et un état $n_2 < n_1$ a pour énergie

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n_1} - E_{n_2} \\ &= E_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \end{aligned}$$

III.2 Sous-couches électroniques

Un second nombre quantique, l , lié au moment angulaire orbital de l'électron prend les valeurs 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$, généralement notées s, p, d, f, ... Il définit la *sous-couche*.

III.3 Orbitales électroniques

Le nombre quantique magnétique m est quant à lui lié à la projection du moment angulaire sur l'axe des z et prend les valeurs $-l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Une fonction d'onde $\psi_{n,l,m}$ est appelée une *orbitale* que l'on note souvent par le couple nl . On parlera ainsi d'orbitales 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc.

III.4 Spin et structure fine

L'électron possède un moment angulaire intrinsèque, appelé *spin*. Le nombre quantique associé, s , vaut $\frac{1}{2}$. Le nombre quantique de projection sur l'axe des z , m_s , vaut $\pm\frac{1}{2}$.

Le nombre quantique associé au moment angulaire électronique total (orbital + spin) est noté j et prend les valeurs demi-entières telles que :

$$|l - s| \leq l \leq l + s.$$

Une théorie plus complète de l'atome d'hydrogène, incluant la relativité restreinte et donc utilisant l'équation de Dirac (voir plus haut), montre que l'énergie des états électroniques dépend en réalité de n et de j , c'est la *structure fine* :

$$E_{n,j} = \frac{E_H}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right)$$

$$\alpha = 7,297\ 352\ 570(5) \times 10^{-3} \text{ (constante de structure fine)}$$

III.5 Etats électroniques

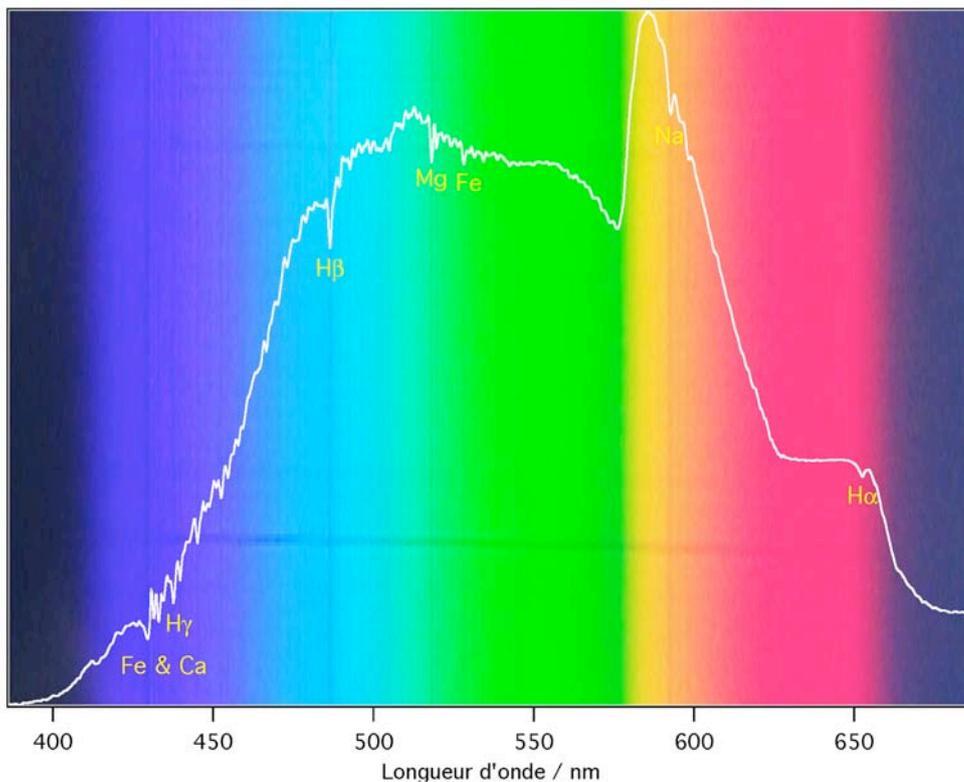
Un état électronique de l'hydrogène est noté $2s+1l_j$, où $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ est noté S, P, D, F, ... (on utilise les majuscules pour les *états* et les minuscules pour les *orbitales*; la distinction entre les deux notions n'étant effective que pour les atomes à plusieurs électrons, voir plus loin).

III.6 Structure hyperfine

Le noyau (ici un proton) lui-même possède un spin, associé au nombre quantique $I=1/2$. On peut donc définir un *moment angulaire total* de l'atome, dont le nombre quantique associé est noté F . Une théorie complète de l'atome d'hydrogène montre que les énergies des états électroniques dépendent aussi de F . C'est la *structure hyperfine*. Elle est en particulier à l'origine de la célèbre raie de l'hydrogène à $\lambda = 21$ cm.

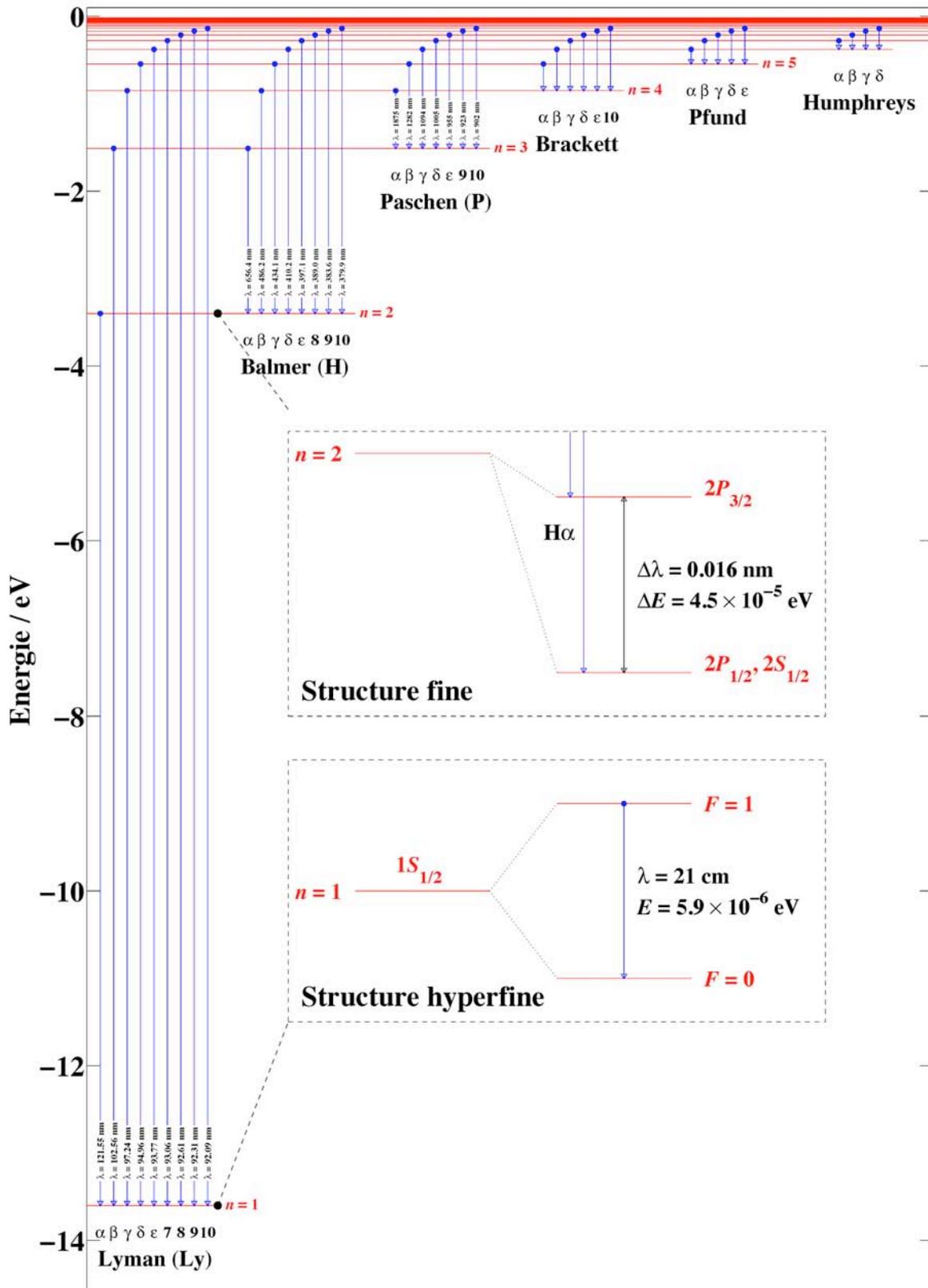
III.7 Illustrations

Le spectre ci-dessous montre 3 raies de la série de Balmer ($H\alpha$, $H\beta$ et $H\gamma$) dans le spectre visible du Soleil (spectre V. Boudon/SAB). D'autres raies atomiques sont aussi visibles.



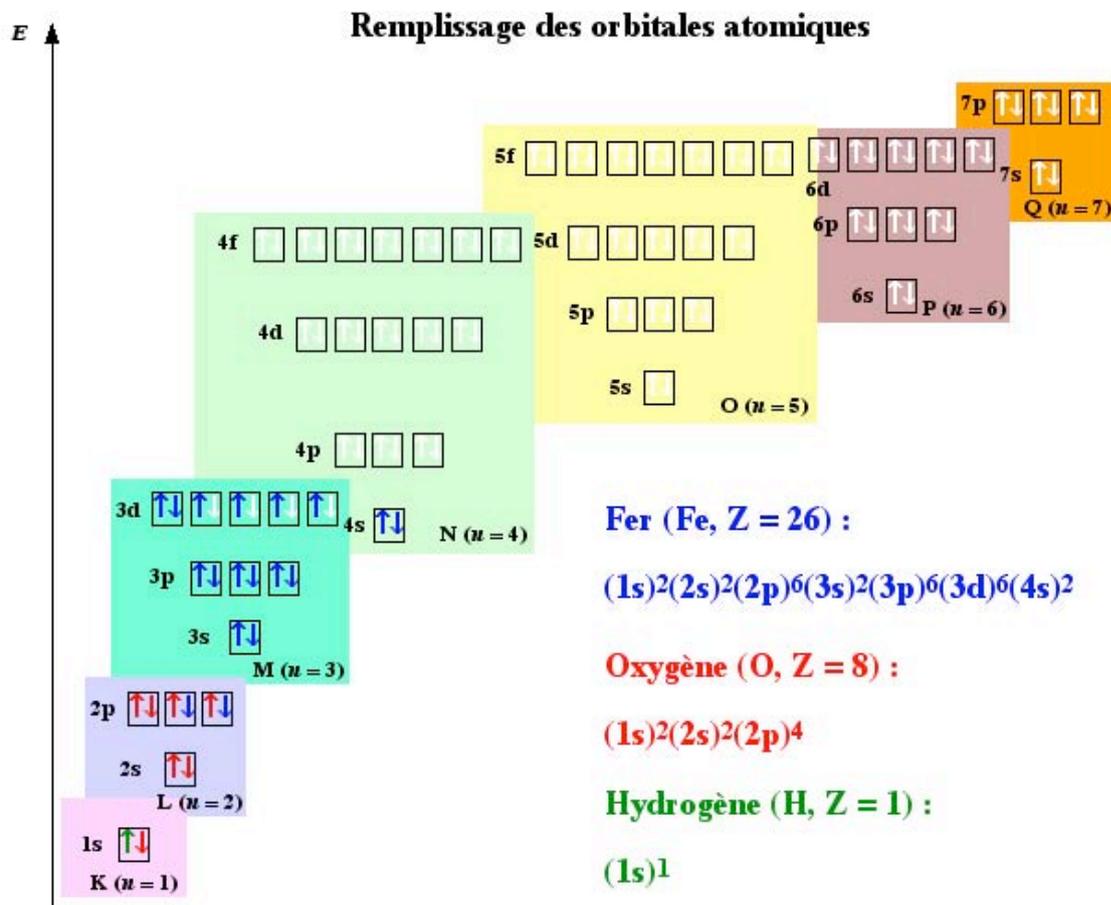
Le schéma page suivante résume les différents états électroniques et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



IV. Les atomes à plusieurs électrons

Le cas des atomes à Z électrons (Z étant le *numéro atomique* égal au nombre de protons et d'électrons) est beaucoup plus complexe et il n'existe pas de solution analytique. Les *orbitales* de l'hydrogène, c'est-à-dire les fonctions d'onde à un électron, servent de base au calcul et permettent de décrire la *configuration électronique*. Les orbitales sont remplies en respectant le *principe d'exclusion de Pauli* qui dit que deux électrons (qui sont des fermions, voir plus haut) ne peuvent jamais occuper le même état (*i.e.* ne peuvent pas avoir tous leurs nombres quantiques égaux).



La sous-couche 4s étant d'énergie plus basse que la 3d, elle est remplie en premier. Les éléments $Z = 21$ à 30, correspondant au remplissage de la sous-couche 3d, la sous-couche 4s étant pleine, sont appelés *éléments de la première série de transition*.

Dans la *classification périodique des éléments* (page suivante), les lignes correspondent aux *couches* (K, L, M, ...) et les colonnes aux *sous-couches* (s, p, d, f, ...).

Chaque *état électronique* est caractérisé par son *moment angulaire orbital total* (nombre quantique L), son *spin total* (nombre quantique S) et son *moment angulaire électronique total* (nombre quantique J) et est noté (notation la plus courante) :

$$^{2S+1}L_J,$$

$L = 0, 1, 2, 3, \dots$ étant noté par une lettre S, P, D, F, ... Exemples : $^1S_{1/2}$, $^3D_{5/2}$, ...

Periodic Table for the Table of Isotopes* (2001)

1 (IA)		2 (IIA)		3 (IIIB) - 10 (VIII)										11 (IB) - 12 (IIB)										13 (IIIA) - 16 (VIA)										17 (VIIA)										18 (VIIIA)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Hydrogen		Helium		Lithium		Beryllium		Scandium		Titanium		Vanadium		Chromium		Manganese		Iron		Cobalt		Nickel		Copper		Zinc		Gallium		Germanium		Arsenic		Selenium		Bromine		Krypton																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1	1.00794	2	4.002602	3	6.941	4	9.012182	21	44.95591	22	88.90613	23	50.9415	24	72.04	25	54.938045	26	55.845	27	58.933195	28	58.933195	29	63.546	30	65.38	31	69.723	32	72.64	33	74.9216	34	78.9718	35	79.904	36	83.80	37	85.4678	38	87.62	39	89.9047	40	91.9241	41	92.9064	42	95.94	43	97.9054	44	101.07	45	102.9055	46	106.9051	47	107.8682	48	111.9048	49	114.9129	50	118.9053	51	121.9047	52	124.9044	53	127.9052	54	131.9043	55	132.9051	56	136.9055	57	140.9038	58	144.9046	59	148.9053	60	152.9061	61	156.9064	62	160.9069	63	164.9078	64	168.9091	65	172.9103	66	176.9116	67	180.9129	68	184.9143	69	188.9156	70	192.9169	71	196.9181	72	200.9192	73	204.9204	74	208.9216	75	212.9227	76	216.9238	77	220.9249	78	224.9260	79	228.9271	80	232.9282	81	236.9293	82	240.9304	83	244.9315	84	248.9326	85	252.9337	86	256.9348	87	260.9359	88	264.9370	89	268.9381	90	272.9392	91	276.9403	92	280.9414	93	284.9425	94	288.9436	95	292.9447	96	296.9458	97	300.9469	98	304.9480	99	308.9491	100	312.9502	101	316.9513	102	320.9524	103	324.9535	104	328.9546	105	332.9557	106	336.9568	107	340.9579	108	344.9590	109	348.9601	110	352.9612	111	356.9623	112	360.9634	113	364.9645	114	368.9656	115	372.9667	116	376.9678	117	380.9689	118	384.9700	119	388.9711	120	392.9722	121	396.9733	122	400.9744	123	404.9755	124	408.9766	125	412.9777	126	416.9788	127	420.9799	128	424.9810	129	428.9821	130	432.9832	131	436.9843	132	440.9854	133	444.9865	134	448.9876	135	452.9887	136	456.9898	137	460.9909	138	464.9920	139	468.9931	140	472.9942	141	476.9953	142	480.9964	143	484.9975	144	488.9986	145	492.9997	146	496.1008	147	500.1019	148	504.1030	149	508.1041	150	512.1052	151	516.1063	152	520.1074	153	524.1085	154	528.1096	155	532.1107	156	536.1118	157	540.1129	158	544.1140	159	548.1151	160	552.1162	161	556.1173	162	560.1184	163	564.1195	164	568.1206	165	572.1217	166	576.1228	167	580.1239	168	584.1250	169	588.1261	170	592.1272	171	596.1283	172	600.1294	173	604.1305	174	608.1316	175	612.1327	176	616.1338	177	620.1349	178	624.1360	179	628.1371	180	632.1382	181	636.1393	182	640.1404	183	644.1415	184	648.1426	185	652.1437	186	656.1448	187	660.1459	188	664.1470	189	668.1481	190	672.1492	191	676.1503	192	680.1514	193	684.1525	194	688.1536	195	692.1547	196	696.1558	197	700.1569	198	704.1580	199	708.1591	200	712.1602	201	716.1613	202	720.1624	203	724.1635	204	728.1646	205	732.1657	206	736.1668	207	740.1679	208	744.1690	209	748.1701	210	752.1712	211	756.1723	212	760.1734	213	764.1745	214	768.1756	215	772.1767	216	776.1778	217	780.1789	218	784.1800	219	788.1811	220	792.1822	221	796.1833	222	800.1844	223	804.1855	224	808.1866	225	812.1877	226	816.1888	227	820.1899	228	824.1910	229	828.1921	230	832.1932	231	836.1943	232	840.1954	233	844.1965	234	848.1976	235	852.1987	236	856.1998	237	860.2009	238	864.2020	239	868.2031	240	872.2042	241	876.2053	242	880.2064	243	884.2075	244	888.2086	245	892.2097	246	896.2108	247	900.2119	248	904.2130	249	908.2141	250	912.2152	251	916.2163	252	920.2174	253	924.2185	254	928.2196	255	932.2207	256	936.2218	257	940.2229	258	944.2240	259	948.2251	260	952.2262	261	956.2273	262	960.2284	263	964.2295	264	968.2306	265	972.2317	266	976.2328	267	980.2339	268	984.2350	269	988.2361	270	992.2372	271	996.2383	272	1000.2394	273	1004.2405	274	1008.2416	275	1012.2427	276	1016.2438	277	1020.2449	278	1024.2460	279	1028.2471	280	1032.2482	281	1036.2493	282	1040.2504	283	1044.2515	284	1048.2526	285	1052.2537	286	1056.2548	287	1060.2559	288	1064.2570	289	1068.2581	290	1072.2592	291	1076.2603	292	1080.2614	293	1084.2625	294	1088.2636	295	1092.2647	296	1096.2658	297	1100.2669	298	1104.2680	299	1108.2691	300	1112.2702	301	1116.2713	302	1120.2724	303	1124.2735	304	1128.2746	305	1132.2757	306	1136.2768	307	1140.2779	308	1144.2790	309	1148.2801	310	1152.2812	311	1156.2823	312	1160.2834	313	1164.2845	314	1168.2856	315	1172.2867	316	1176.2878	317	1180.2889	318	1184.2900	319	1188.2911	320	1192.2922	321	1196.2933	322	1200.2944	323	1204.2955	324	1208.2966	325	1212.2977	326	1216.2988	327	1220.2999	328	1224.3010	329	1228.3021	330	1232.3032	331	1236.3043	332	1240.3054	333	1244.3065	334	1248.3076	335	1252.3087	336	1256.3098	337	1260.3109	338	1264.3120	339	1268.3131	340	1272.3142	341	1276.3153	342	1280.3164	343	1284.3175	344	1288.3186	345	1292.3197	346	1296.3208	347	1300.3219	348	1304.3230	349	1308.3241	350	1312.3252	351	1316.3263	352	1320.3274	353	1324.3285	354	1328.3296	355	1332.3307	356	1336.3318	357	1340.3329	358	1344.3340	359	1348.3351	360	1352.3362	361	1356.3373	362	1360.3384	363	1364.3395	364	1368.3406	365	1372.3417	366	1376.3428	367	1380.3439	368	1384.3450	369	1388.3461	370	1392.3472	371	1396.3483	372	1400.3494	373	1404.3505	374	1408.3516	375	1412.3527	376	1416.3538	377	1420.3549	378	1424.3560	379	1428.3571	380	1432.3582	381	1436.3593	382	1440.3604	383	1444.3615	384	1448.3626	385	1452.3637	386	1456.3648	387	1460.3659	388	1464.3670	389	1468.3681	390	1472.3692	391	1476.3703	392	1480.3714	393	1484.3725	394	1488.3736	395	1492.3747	396	1496.3758	397	1500.3769	398	1504.3780	399	1508.3791	400	1512.3802	401	1516.3813	402	1520.3824	403	1524.3835	404	1528.3846	405	1532.3857	406	1536.3868	407	1540.3879	408	1544.3890	409	1548.3901	410	1552.3912	411	1556.3923	412	1560.3934	413	1564.3945	414	1568.3956	415	1572.3967	416	1576.3978	417	1580.3989	418	1584.4000	419	1588.4011	420	1592.4022	421	1596.4033	422	1600.4044	423	1604.4055	424	1608.4066	425	1612.4077	426	1616.4088	427	1620.4099	428	1624.4110	429	1628.4121	430	1632.4132	431	1636.4143	432	1640.4154	433	1644.4165	434	1648.4176	435	1652.4187	436	1656.4198	437	1660.4209	438	1664.4220	439	1668.4231	440	1672.4242	441	1676.4253	442	1680.4264	443	1684.4275	444	1688.4286	445	1692.4297	446	1696.4308	447	1700.4319	448	1704.4330	449	1708.4341	450	1712.4352	451	1716.4363	452	1720.4374	453	1724.4385	454	1728.4396	455	1732.4407	456	1736.4418	457	1740.4429	458	1744.4440	459	1748.4451	460	1752.4462	461	1756.4473	462	1760.4484	463	1764.4495	464	1768.4506	465	1772.4517	466	1776.4528	467	1780.4539	468	1784.4550	469	1788.4561	470	1792.4572	471	1796.4583	472	1800.4594	473	1804.4605	474	1808.4616	475	1812.4627	476	1816.4638	477	1820.4649	478	1824.4660	479	1828.4671	480	1832.4682	481	1836.4693	482	1840.4704	483	1844.4715	484	1848.4726	485	1852.4737	486	1856.4748	487	1860.4759	488	1864.4770	489	1868.4781	490	1872.4792	491	1876.4803	492	1880.4814	493	1884.4825	494	1888.4836	495	1892.4847	496	1896.4858	497	1900.4869	498	1904.4880	499	1908.4891	500	1912.4902	501	1916.4913	502	1920.4924	503	1924.4935	504	1928.4946	505	1932.4957	506	1936.4968	507	1940.4979	508	1944.4990	509	1948.5001	510	1952.5012	511	1956.5023	512	1960.5034	513	1964.5045	514	1968.5056	515	1972.5067	516	1976.5078	517	1980.5089	518	1984.5100	519	1988.5111	520	1992.5122	521	1996.5133	522	2000.5144	523	2004.5155	524	2008.5166	525	2012.5177	526	2016.5188	527	2020.5199	528	2024.5210	529	2028.5221	530	2032.5232	531	2036.5243	532	2040.5254	533	2044.5265	534	2048.5276	535	2052.5287	536	2056.5298	537	2060.5309	538	2064.5320	539	2068.5331	540	2072.5342	541	2076.5353	542	2080.5364	543	2084.5375	544	2088.5386	545	2092.5397	546	2096.5408	547	2100.5419	548	2104.5430	549	2108.5441	550	2112.5452	551	2116.5463	552	2120.5474	553	2124.5485	554	2128.5496	555	2132.5507	556	2136.5518	557	2140.5529	558	2144.5540	559	2148.5551	560	2152.5562	561	2156.5573	562	2160.5584	563	2164.5595	564	2168.5606	5

V. Les ions

Les atomes peuvent être ionisés, par exemple par le rayonnement UV issu des étoiles. C'est particulièrement vrai dans le milieu interstellaire. Un atome ionisé a perdu un ou plusieurs électrons et est donc chargé positivement. Exemple : O^{2+} est un atome d'oxygène deux fois ionisé. La configuration électronique des ions atomiques se détermine comme pour les atomes (voir ci-dessus).

VI. Intensités et règles de sélection

L'intensité d'une transition entre un état initial ψ_i et un état final ψ_f est proportionnelle au carré l'intégrale

$$\left| \int \psi_i \mu \psi_f d\tau \right|^2$$

où μ est le *moment dipolaire électrique* (on parle de *transition dipolaire électrique* ; il existe aussi des *transitions dipolaires magnétiques* et des *transitions quadrupolaires, etc*, d'intensité beaucoup plus faible).

Les transitions ne sont pas possibles entre tous les états, l'intégrale ci-dessus étant nulle dans certains cas. Les règles donnant les conditions de non-nullité de cette intégrale sont appelées *règles de sélection*.

Exemple : pour l'atome d'hydrogène, les transitions électroniques doivent satisfaire :

$$\Delta n \text{ quelconque, } \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

Pour un atome à plusieurs électrons, les nombres quantiques des états $^{2S+1}L_J$ sont en général approximatifs (les fonctions d'onde correspondantes sont en général une superposition d'orbitales hydrogénoïdes avec des nombres quantiques différents). Il est donc possible que les règles de sélections soient violées, donnant lieu à des *raies interdites* (voir ci-dessous).

VII. Notation des raies atomiques

En astronomie, il est courant de désigner par le chiffre romain I les raies spectrales des atomes neutres, et par II, III, IV, ..., celles des atomes une, deux, trois, ..., fois ionisés.

Exemples : OI, NII, OIII, ArIV, MgII, FeVIII, ...

Les *raies interdites*, c'est-à-dire les raies ne respectant pas les *règles de sélection* (qui ne sont qu'une approximation) et qui ont une intensité très faible, sont notées par des crochets.

Les *raies interdites* ne respectant pas la règle $\Delta S = 0$ sont notées par un crochet à droite, par exemple : CIII].

Les autres *raies interdites* sont notées par deux crochets, par exemple : [CIII].

Tout ceci ne sert qu'à désigner l'élément responsable de la transition. Pour spécifier celle-ci complètement, il faut utiliser une notation détaillée, comme par exemple

$${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$$

VIII. Les molécules

Le cas de molécules est très complexe, car celles-ci possèdent des états :

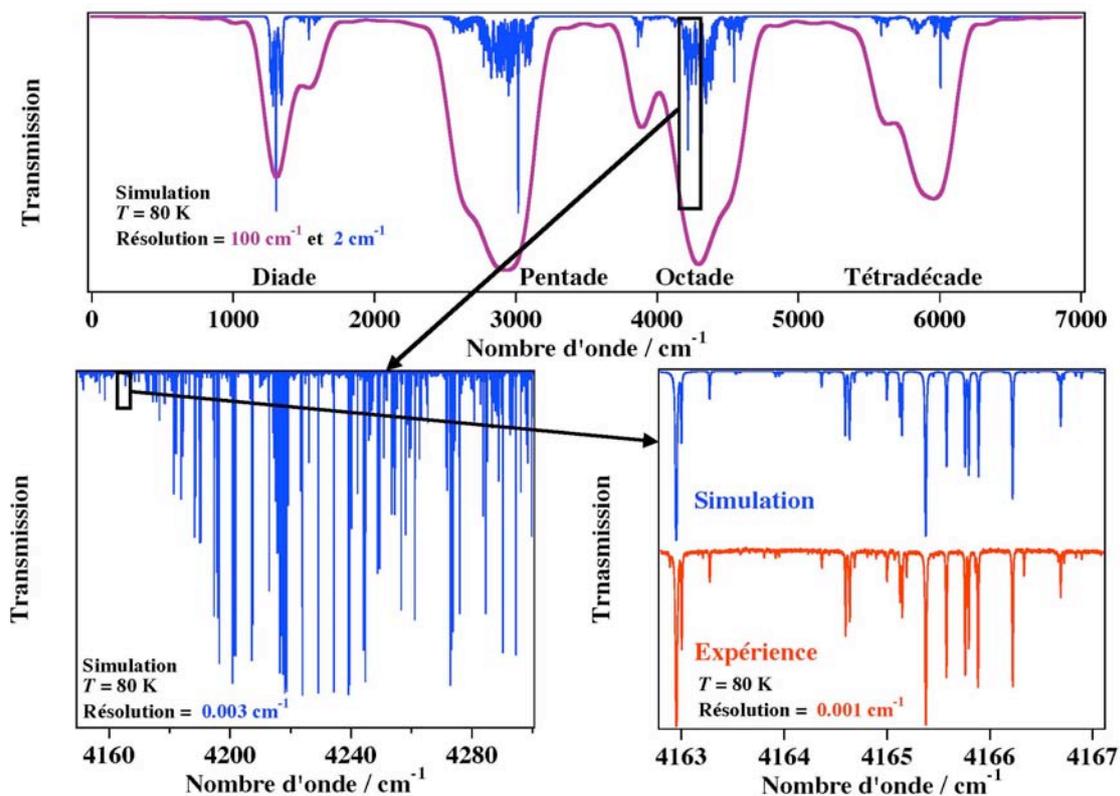
- électroniques (transitions généralement dans l'UV),
- de vibration (mouvement des noyaux, transitions dans l'infrarouge),
- de rotation (transition micro-ondes).

Chaque transition électronique a sa structure vibrationnelle, qui a elle-même sa structure rotationnelle, qui a elle-même une structure fine (effet de la symétrie moléculaire) et sa structure hyperfine (due aux spins nucléaires).

On observe surtout des spectres *d'absorption dipolaire* (quelquefois d'émission) dans les domaines radio et micro-ondes (rotation) et infrarouge (rotation-vibration), voire ultraviolet (transitions électroniques des ions et radicaux moléculaires).

Les différents mouvements moléculaires sont décrits par des *nombres quantiques* qui obéissent à des *règles de sélection*.

La figure ci-dessous illustre la complexité du spectre du méthane.



(Figure extraite de V. Boudon et al., uB Sciences n°3, mai 2008.)

IX. Profils spectraux

Une raie spectrale n'est pas infiniment fine. Elle est *élargie* par différents phénomènes.

IX.1 La largeur naturelle

Toute raie a naturellement une certaine largeur, due à la *relation d'incertitude d'Eisenberg* (du nom du physicien allemand Werner Heisenberg, 1091–1976),

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2},$$

où $\Delta \tau$ est la *durée de vie* de l'état quantique atteint par la transition, forcément finie, ce qui implique une largeur en énergie (et donc en nombre d'onde, en longueur d'onde, etc) ΔE non-nulle. Cependant, dans beaucoup de cas, cette largeur reste très faible devant les autres causes d'élargissement. L'élargissement naturel donne à la raie un forme *gaussienne* (du nom du mathématicien allemand Carl Friedrich Gauss, 1777–1855).

IX.2 La largeur Doppler

La température d'un gaz à l'équilibre thermodynamique est lié à la distribution des vitesses des molécules qui le composent. Cette distribution statistique est de forme gaussienne. La vitesse des molécules déplaçant des raies par *effet Doppler* (du nom du physicien autrichien Christian Doppler, 1803–1853), la résultante est un profil de raie de forme gaussienne (une somme de raies de chaque molécule du gaz, avec une distribution gaussienne autour de la position de la raie non déplacée, correspondant à la vitesse moyenne nulle),

$$I(\nu) = \frac{2I_0}{\Delta \nu} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} e^{-4 \ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \right)^2}$$

où I_0 est l'intensité de la raie, ν_0 est la fréquence de la transition et

$$\Delta \nu = \nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{mc^2}},$$

avec T la température du gaz, m la masse de la molécule, $k \approx 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann (du nom du physicien autrichien Ludwig Boltzmann, 1844–1906) et c la vitesse de la lumière.

IX.3 L'élargissement collisionnel

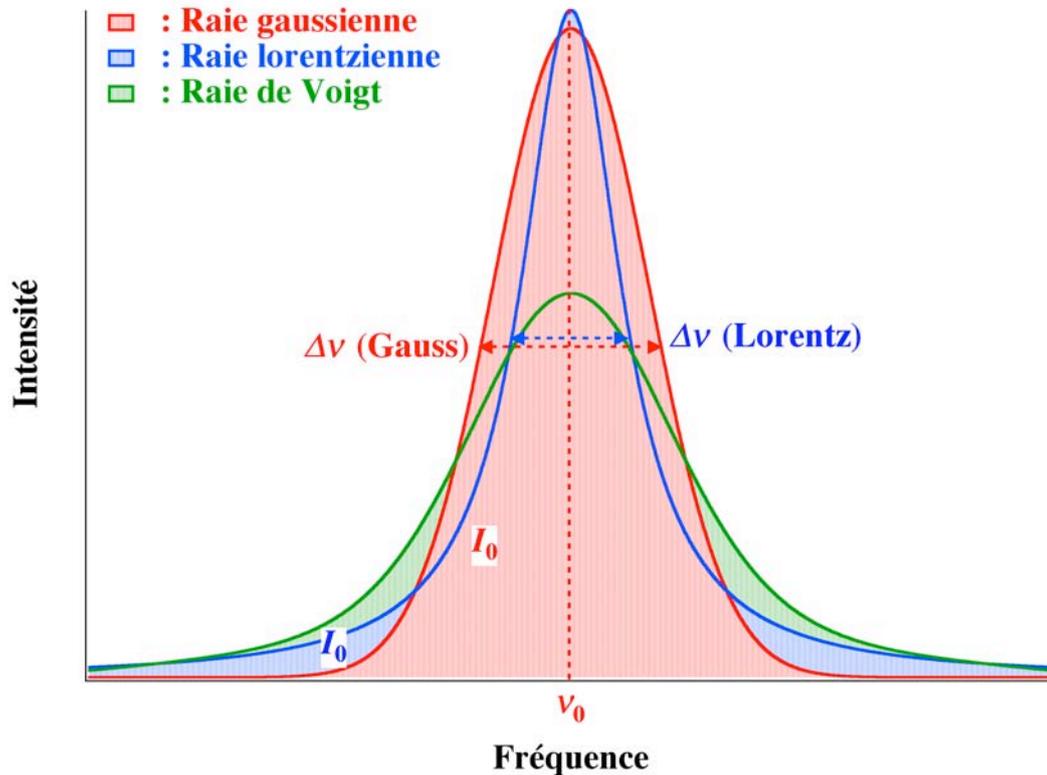
Les collisions entre molécules, dues à la pression du gaz, modifient également les vitesses, cette fois-ci selon une distribution de forme *lorentzienne* (du nom du physicien néerlandais Hendrik Antoon Lorentz, 1853–1828), d'où un profil de raie lorentzien,

$$I(\nu) = \frac{2I_0}{\pi \Delta \nu \left(1 + \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu} \right)^2 \right)},$$

où $\Delta \nu$ dépend de la pression du gaz.

IX.4 Le profil de raie et les informations qu'il procure

La figure ci-dessous illustre la différence entre les profils gaussien, lorentzien et de Voigt.



Une raie élargie à la fois par l'effet Doppler et les collisions a la forme d'une fonction appelée *profil de Voigt* (du nom du physicien allemand Woldemar Voigt, 1850–1919).

Il existe d'autres causes d'élargissement des raies spectrales (par exemples la présence de champs électriques ou magnétiques, ...).

L'étude des profils de raie à haute résolution est essentielle car elle permet de remonter aux conditions physiques des objets étudiés : température, pression, concentration des espèces chimiques, vitesse du vents, ...

X. Référence

Astronomical Spectroscopy, J. Tennyson, Imperial College Press, London, 2005.