

Chapitre III: Transitions Radiatives:

III.1- Probabilités de Transition:

Un atome excité occupe des états métastable, il subit des transitions vers les états plus bas. On distingue deux types de transitions:

- 1- Transitions spontanées. qui ont lieu spontanément \hat{m} en absence de perturbation extérieure.
- 2- Transitions induites. qui ont lieu suite à l'action du champ électromagnétique de l'onde ξ excitatrice (champ extérieur). parmi les transitions induites, on distingue:

- Transitions dipolaires électriques

- " quadrupolaires "

- " dipolaires magnétiques.

- " quadrupolaires magnétiques; etc.

- par la suite on s'intéresse uniquement aux transitions dipolaires électriques qui donnent les raies optiques les plus intenses.

Dans le cadre de la MQ et perturbations dépendantes du temps; on

Considère:

dans le cas libre

N_i atomes dans l'état i d'énergie E_i :

$$H_0 \Psi_i = i\hbar \frac{\partial \Psi_i}{\partial t}$$

Comme H_0 ne dépend pas de $t \Rightarrow$ sol. $\Psi_i(x,t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_i t} \cdot U_i(x)$.

À $t \neq 0$, lorsque la perturbation $V(x,t)$ est active, N_n atomes seront dans l'état n d'énergie E_n :

$$[H_0 + V(x,t)] \Psi_n = i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t}$$

avec la sol est de type: $\boxed{\Psi_n = \sum_i a_{n,i}(t) \Psi_i}$

$$i\hbar \sum_i \dot{a}_{n,i} \psi_i + i\hbar \sum_i a_{n,i} \frac{\delta \psi_i}{\delta t} = \sum_i a_{n,i} H_0 \psi_i + \sum_i a_{n,i} V(x,t) \psi_i$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_i \dot{a}_{n,i} \psi_i = \sum_i a_{n,i} V(x,t) \psi_i$$

En multipliant par ψ_k^* puis en intégrant, on aura:

$$i\hbar \sum_i \int \dot{a}_{n,i} \psi_k^* \psi_i dV = \sum_i \int a_{n,i} \psi_k^* V(x,t) \psi_i dV$$

$$\Rightarrow i\hbar \dot{a}_{n,k} = \sum_i \int \psi_k^* V(x,t) \psi_i dV$$

$$\text{où } V_{ki} = \int \psi_k^* V(x,t) \psi_i dV = \frac{1}{\hbar} (E_i - E_k) t \int U_k(x) \cdot V(x,t) U_i(x) dx = e^{i\omega_{ki}t} U_{ki}$$

on note ici que la probabilité de transition $i \rightarrow n$ est définie par:

$$P_{i,n} = \frac{N_n}{N} = |a_{n,i}|^2, \text{ où } \sum_i |a_{n,i}|^2 = 1.$$

Si $V(x,t) \ll H_0$, alors après un instant t , $\psi_n \approx \psi_i$.

et $a_{n,n} \approx 1$ et $a_{n,i} \approx 0 \forall i \neq n$.

$$\text{Donc: } \dot{a}_{n,k} = -\frac{i}{\hbar} V_{k,n}$$

pour une perturbation d'une onde EM monochromatique polarisée linéairement: $E_x = E_0 \cos(kz - \omega t) \approx E_0 \cos(\omega t)$.

car: optique: $D = 10^{11} \text{ Hz} \rightarrow \lambda = c/D = 3 \cdot 10^8 / 10^{11} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} \ll \omega, z \approx A^2 \Rightarrow kz \ll \omega t$.

$$\text{on a: } E_x = -\frac{dV}{dx} \Rightarrow \int E_x dx = -\int dV \Rightarrow V = -E_0 x \cos \omega t$$

$$\Rightarrow V_k = (-e)V = eE_0 x \cos \omega t$$

$$\Rightarrow V_{kn} = \langle k | V | n \rangle = eE_0 \cos \omega t \cdot X_{kn} \text{ avec } X_{kn} = \int U_k^* x U_n dx$$

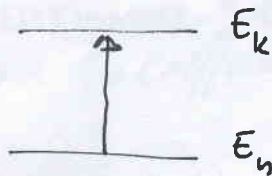
$$\text{Donc: } \frac{da_{nk}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} eE_0 X_{kn} \cdot e^{-i\omega_{kn}t} \cos \omega t$$

$$= \frac{eX_{kn}}{2\hbar} (-i) \left(e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t} + e^{-i(\omega_{kn} - \omega)t} \right)$$

$$\int_0^{a_{nk}} da_{nk} = \int_0^t \frac{e X_{kn}}{2\hbar} (-i) \left[e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t} + e^{-i(\omega_{kn} - \omega)t} \right] dt$$

$$\Rightarrow a_{nk}(t) = \frac{e X_{kn} E_0}{2\hbar} \left[\frac{1 - e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t}}{(\omega_{kn} + \omega)} + \frac{1 - e^{-i(\omega_{kn} - \omega)t}}{(\omega_{kn} - \omega)} \right]$$

Rg
= Absorption



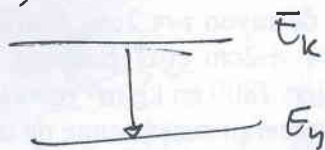
$$\omega_{kn} = \omega_k - \omega_n > 0$$

$\omega_{kn} + \omega \gg 1 \Rightarrow 1^{er}$ terme négligeable

$$\Rightarrow |a_{nk}(t)|^2 = a_{nk}^* a_{nk} = \left(\frac{e}{\hbar}\right)^2 |X_{kn}|^2 E_0^2 \left(\frac{t}{\hbar}\right) \frac{\text{Im}^2((\omega_{kn} - \omega)t/2)}{\left((\omega_{kn} - \omega)t/2\right)^2}$$

$$|a_{nk}(t)| = \left(\frac{e}{\hbar}\right)^2 |X_{kn}|^2 E_0^2 \underbrace{F(\omega, t)}_{F(\omega, t)}$$

Emission (induite)



$$\omega_{kn} \rightarrow \omega_k - \omega_n < 0$$

$|\omega_{kn} - \omega| \gg 1 \Rightarrow 2^{eme}$ terme négligeable.

Les Coefficients d'Einstein

Les premières transitions s'accompagnant d'absorption d'énergie du champ caractérisent par le coefficient B_{nm} ; les secondes s'effectuent sous l'action du champ (émission forcée) et spontanément (émission spontanée) se caractérisent respectivement par les coefficients B_{mn} et A_{mn} , avec les relations statistiques

suivante d'une part, B_{nm}

la relation radiation se caractérise par une densité volumique f qui représente la valeur moyenne de la densité de l'énergie d'un champ électromagnétique

$$f_0 = \frac{1}{8\pi} (\overline{E^2} + \overline{H^2}) = \frac{1}{4\pi} \overline{E^2}$$

par suite de l'isotropie $\Rightarrow \overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{3} \overline{E^2}$. Comme $\overline{E_{0n}^2} = \overline{E_{0x}^2} \cos^2 \theta =$

d'autre part, $f_0 = \frac{3}{8\pi} \overline{E_x^2} \Rightarrow$ (pour une onde EM polarisée $\Rightarrow f_0(\omega) = \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2}$)

En d'autre part, pour obtenir une probabilité de transition complète correspond à toute la largeur de la raie, on doit intégrer l'expression de $|a_{nk}|^2$ sur toutes les fréquences ω .

$$|a_{nk}|_{\text{total}}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |a_{nk}|^2 d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{e}{\hbar} \right)^2 |X_{kn}|^2 \frac{8\pi}{3} f_0(\omega) F(\omega, t) d\omega$$

$$\int F(\omega, t) d\omega = \int \frac{t^2}{4} \frac{\sin^2[(\omega_{kn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{kn} - \omega)t/2]^2} d\omega = \frac{t}{4}$$

changement de variable $\pi(\omega_{kn} - \omega)t = \xi$
avec $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \pi$

$$\Rightarrow |a_{nk}|^2 = \frac{e^2}{\hbar^2} |X_{kn}|^2 \frac{8\pi}{3} \int \frac{t}{4} = \frac{e^2 \pi}{3\hbar^2} |X_{kn}|^2 t$$

Donc la probabilité de transition complète (radiation non polarisée) est égale

$$|a_{nk}|^2 = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\tilde{e} \cdot (X_{kn}^2 + Y_{kn}^2 + Z_{kn}^2)| f_0 t = \frac{e\pi}{3\hbar^2} |\tilde{e} \cdot r_{kn}|^2 f_0 t$$

pour la théorie d'Einstein pour une m. prob on avait écrit $P_{n \rightarrow k} = B_{nk} f_0$

$e\Gamma_{nk}$ est une expression du moment dipolaire.

et le coefficient B_{nk} caractérise la prob de transition en absorption qui peut être relié, à l'équilibre thermodynamique, au coef. A_{nk} qui caractérise de son tour la prob de transition d'une émission spontanée. Comme :

$$A_{nk} = \frac{16\pi^2 h \nu^3}{c^3} B_{nk}$$

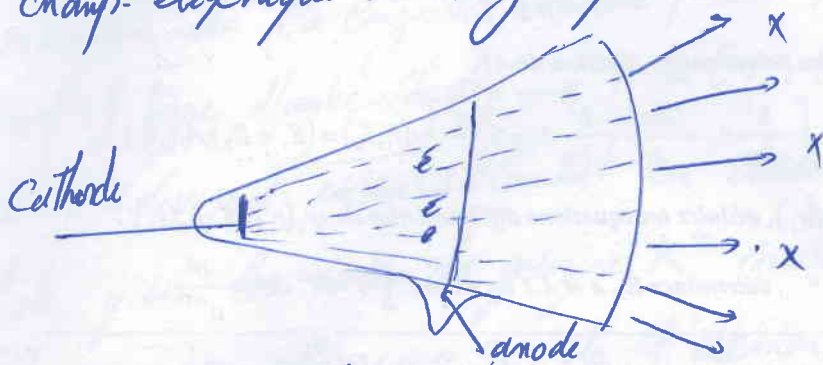
En y partant de B_{nk} ; on trouve :

$$A_{nk} = \frac{32\pi^2 \nu^3}{3hc^3} |e\Gamma_{nk}|^2$$

Chapitre IV : Les rayons X.

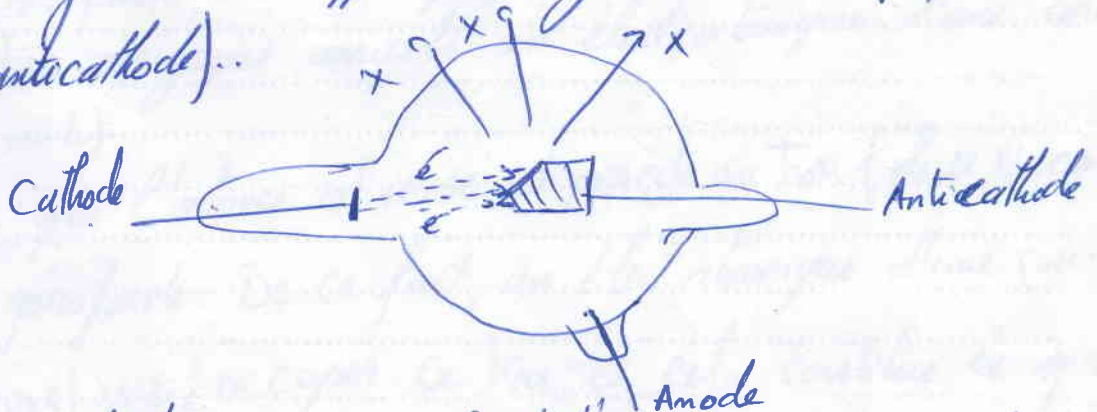
IV.1. production des rayons X et loi de Moseley.

→ 1895 : Röntgen découvre les rayons X, et explique qu'à son voisinage d'une ampoule à rayons cathodiques une plaque photographique est impressionnée même à travers d'un papier noir. (il constate également que ces rayons ne sont déviés ni par un champ électrique ni magnétique).

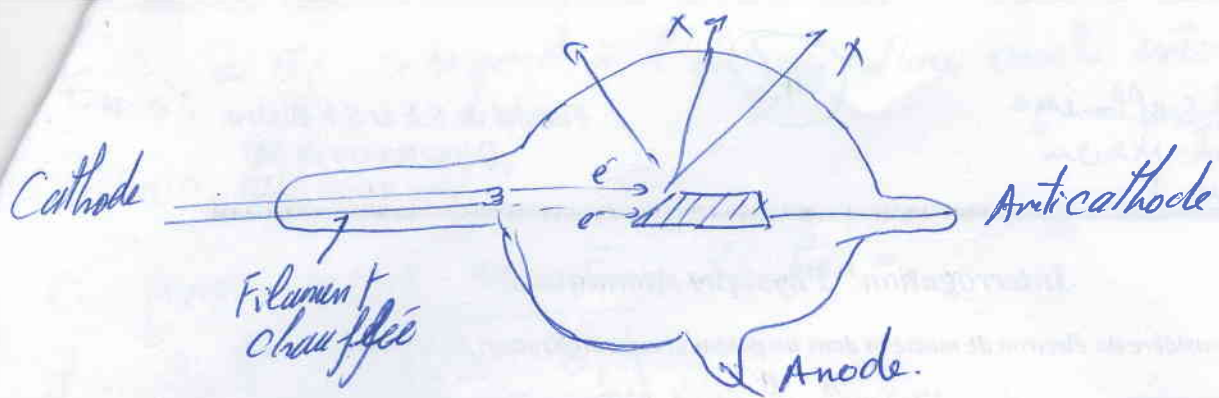


1896 : Gouy fait l'hypothèse que les rayons X sont de nature ondulatoire. Imbert et Bertin (étude de la réflexion des rayons X) constatent qu'ils sont réémis dans toutes les directions; indépendamment du miroir réflecteur (diffusion d'un brouillard).

1900 : Crookes propose un modèle plus perfectionné que celui de Röntgen. (en ajoutant un anticathode); il permet, en changeant d'anticathode, d'obtenir des rayons X de différentes longueurs d'onde (dépend de la substance d'anticathode).



1913 : Coolidge perfectionne encore le tube de Crookes, en introduisant une cathode chauffée; ce dispositif permet donc beaucoup mieux de contrôler le faisceau de rayons X émis.



Henry, Moseley: entreprend alors une étude systématique du "spectre" (étude en fonction de la longueur d'onde λ des X émis pour 38 éléments différents (38 type d'anticathodes $\rightarrow \lambda \in [0,4, 8] \text{ \AA}$), il remarque des raies qui se divisent essentiellement en deux groupes: K et L .
 il constate que les raies de groupe K suit une variation régulière avec le numéro atomique Z de l'élément:

$$\lambda = k^2 (Z - \sigma)^2$$

où k et σ sont des constantes.

IV production des rayons X

L'interprétation de la production des rayons X est un ~~peu~~ peu plus compliquée car le processus ~~est~~ résulte de la collision d'un électron à plusieurs électrons.

Le mécanisme se passe en deux étapes:

- un électron très énergétique arrache un élect. atomique d'une couche profonde (K ou L).
- il en résulte que l'atome est ionisé et possède un trou (place vacante) sur cette couche profonde. De ce fait, un élect. atomique d'une couche externe ($n \gg 1$) vient occuper ce trou et cela constitue le spectre X de raie.

on a: $h\nu = E_{n \gg 1} - E_1$ (le photon X émis).

$\bar{E}_{n \gg 1} = E_i$ correspond à l'énergie d'une couche externe.
 $E_1 = E_f$: " " " " " " " " profonde (K).

α : puisque $n \gg 1 \Rightarrow \bar{E}_{n \gg} \ll \bar{E}_1 =$

il en résulte : $\boxed{h\nu \approx -E_1}$

Pour un atome à Z électrons $\Rightarrow E_p = -Z \frac{k e^2}{r} \Rightarrow \boxed{E_i = -\frac{Z}{2} \frac{k e^2}{r}}$

D'après le principe fondamental. $\vec{F}_c = \vec{F}_n \Rightarrow \frac{Z q^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$

$$\Rightarrow \boxed{r_n = n^2 \frac{h^2}{2 m k e^2}}$$

Donc, $\boxed{E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{m k e^4}{2 h^2}}$

l'énergie de liaison d'un élect. de la couche K ($n=1$).

$$\boxed{E_1 = -\frac{Z^2}{1^2} \frac{m k e^4}{2 h^2}}$$

En pratique, on montre que les autres élect. du noyau font "écran" à la charge Ze ; pour tenir compte de cet effet, il faut que

$$Ze \rightarrow (Z - \sigma)e.$$

l'expression de E_1 devient donc. $E_1 = \frac{-m (Z - \sigma)^2 k^2 e^4}{2 h^2}$

Enfinement. $h\nu = \frac{m (Z - \sigma)^2 k^2 e^4}{2 h^2} \Rightarrow \boxed{\nu = \frac{m k^2 e^4}{2 h^3} (Z - \sigma)^2}$

En comparant avec la loi empirique de Moseley, on trouve.

$$\boxed{k^2 = \frac{m k^2 e^4}{2 h^3}}$$

Ray les rayons X s'appellent le groupe K.
 le photon X (n'est pas un photon optique) très est très énergétique.