Largeur d'une raie

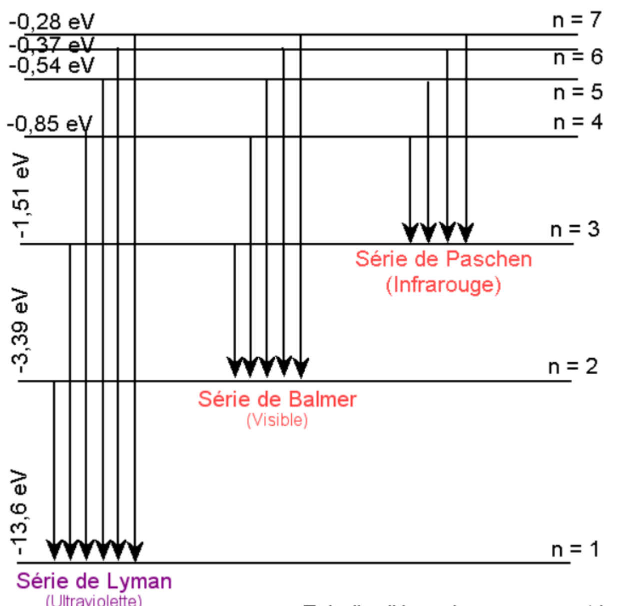
- La mécanique quantique nous enseigne que les états électroniques dans les atomes ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie discrètes.

- On peut en effet penser aux valeurs propres associés aux états propres de l'atome d'hydrogène :

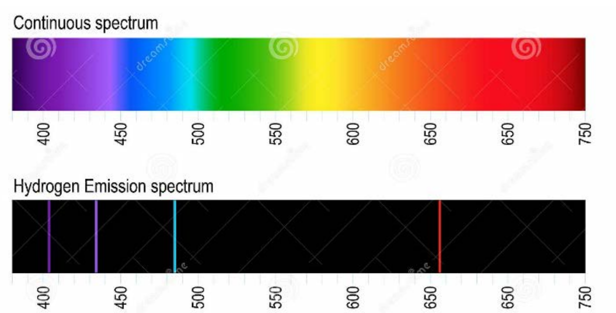
$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

avec $E_I \sim 13{,}6\ eV$

- Ceci implique notamment la possibilité de réaliser des transitions électroniques d'états excités vers des états de plus basses énergies. Cela conduit à l'observation de spectres discrets d'émission propres à chaque élément.



Echelle d'énergie non respectée



- Jusqu'à présent on a fait comme si les raies étaient infiniment fines mais cela n'est jamais le cas pour plusieurs raisons que nous allons expliciter maintenant.

I) Elargissement naturel

- Si les raies étaient infiniment fines, elles auraient une distribution fréquentielle du type :

$$g(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$$

- En réalité, les états propres du hamiltonien de l'atome ne sont pas états propres du hamiltonien prenant en compte la contribution du champ électromagnétique. Ceci confère une durée de vie finie τ aux états excités. Ainsi, conformément à la relation d'incertitude de Heisenberg, cela provoque un élargissement en énergie typique ΔE environ égal à $\frac{\hbar}{\tau}$.

- Nous allons maintenant retrouver la distribution en fréquence qui découle d'un tel élargissement.

- On peut introduire le coefficient d'Einstein A_{21} d'émission spontanée d'un niveau 2 vers un niveau 1, interprété comme la probabilité par unité de temps qu'un électron du niveau 2 transite vers le niveau 1. On peut alors relier A_{21} et le temps de vie : $A_{21} = \frac{1}{\tau}$.

- Ainsi, au bout d'un temps t, la probabilité que l'électron soit encore dans l'état excité est en $e^{-\frac{t}{\tau}}$. Le train d'onde en découlent sera donc de la forme $U(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}e^{2i\pi\nu_0 t}$ avec $h\nu_0 = E_2 - E_1$.

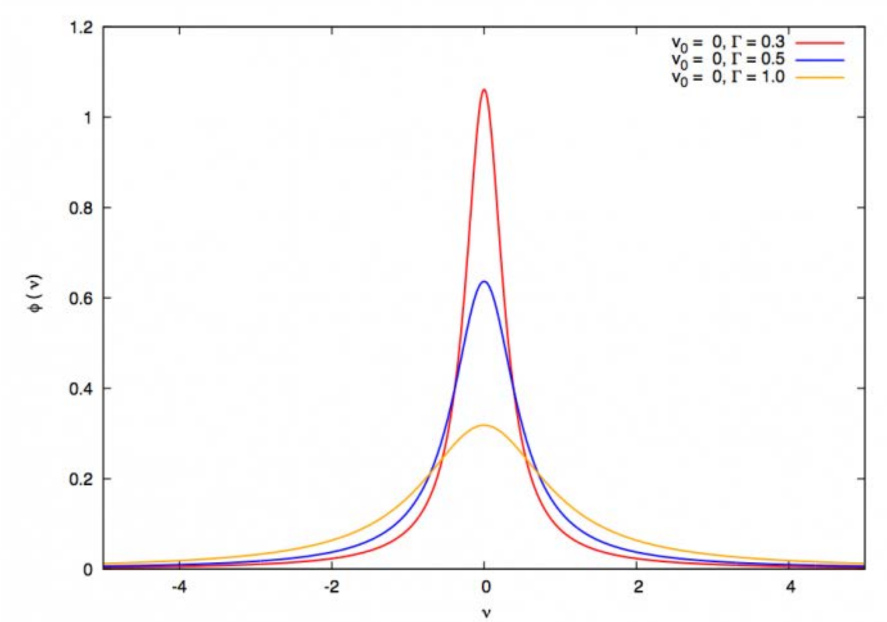
- La distribution en fréquence du train d'onde est obtenue par transformée de Fourier :

$$U(\nu) = \int_0^{+\infty} U(t)e^{-2i\pi\nu t}dt = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{t}{\tau}}e^{2i\pi(\nu_0-\nu)t}dt = \frac{1}{\frac{1}{\tau} + 2i\pi(\nu_0 - \nu)}$$

- On a donc une distribution fréquentielle en intensité (on calcule $|U(\nu)|^2$) qui après normalisation donne :

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi}\frac{\frac{1}{\tau}}{(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{1}{\tau})^2}$$

- Il s'agit d'un profil Lorentzien centré sur ν_0 et de largeur à mi-hauteur $\frac{1}{\tau}$.



- Cet élargissement naturel est assez faible et d'environ $100\ MHz$ pour les fréquences optiques.

II) Elargissement collisionnel

- Considérons une assemblée d'atomes assez dense. Les collisions entre atomes vont avoir pour effet d'interrompre le processus d'émission et ainsi raccourcir le temps caractéristique d'émission.

- Tout se passe comme pour l'élargissement naturel mais avec des temps caractéristiques plus courts et donc un élargissement énergétique plus grand.

- Il est important de remarquer que le temps caractéristique entre collisions, responsable de l'élargissement, dépend de la densité du milieu et de sa température.

III) Elargissement Doppler

- On se place dans le cadre de la théorie cinétique des gaz et on considère un gaz parfait constitué de N atomes.

- On veut retrouver l'allure profil fréquentiel de raie dû à l'effet Doppler résultant du mouvement des atomes émetteurs. Pour simplifier, on ne regarde que les émissions selon **une** direction.

- Dans le référentiel propre de l'atome, les radiations sont émises à ν_0. Ainsi pour l'atome, c'est le récepteur fixe qui est en mouvement et on a (formule de l'effet Doppler):

$$\nu = \nu_0(1 + \frac{V}{C})$$

où ν est la fréquence perçue par le récepteur, V est la vitesse (algébrique) de l'atome dans le référentiel du laboratoire et C est la vitesse de la lumière dans le vide

- De plus, on sait que les vitesses sont distribuées selon la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann :

$$P(V) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mV^2}{2k_B T}}$$

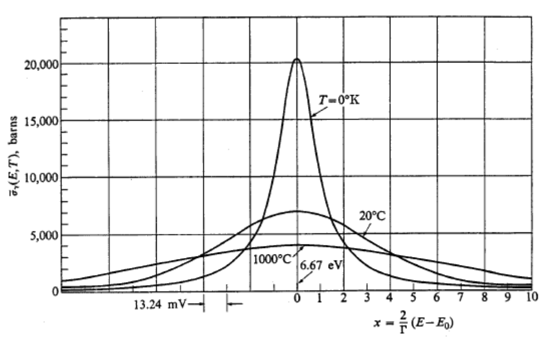
- On sait qu'on a une bijection entre ν et V, ce qui permet également de définir une distribution en fréquence à l'aide de la relation :

$$P(V)dV = p(\nu)d\nu$$

$$p(\nu) = P(V)\frac{d\nu}{dV} = \frac{\nu_0}{C} P(V)$$

$$p(\nu) = \sqrt{\frac{mC^2}{2\pi k_B T \nu_0^2}} e^{-\frac{mC^2(\nu-\nu_0)^2}{2k_B T \nu_0^2}}$$

- Il s'agit d'un profil **gaussien** centré sur ν_0 et d'écart type $\sqrt{\frac{k_B T}{mC^2}}$.



- On a un élargissement d'autant plus grand que la température du gaz est élevée et que la masse des atomes est petite.

- Pour des températures autour de $300\ K$, cet effet est environ 100 fois plus important que l'élargissement naturel pour les fréquences du visible.

IV) Mesure du profil de raie, spectroscopie par transformée de Fourier

- Comment mesurer en pratique le profil de raie ?

- Lorsque l'on fait une expérience d'interférences à deux ondes pour une onde parfaitement monochromatique, on obtient sur l'écran un profil d'intensité donné par la formule de Fresnel

$$I(\delta) = 2I_0(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{C}\nu\delta\right))$$

Où ν est la fréquence de l'onde et δ est la différence de marche. Par exemple pour un interféromètre Michelson en lame d'air $\delta = 2e\cos(i)$ et donc au centre de la figure d'interférence $\delta = 2e$ avec e le chariotage.

- On peut montrer (voir cours de Clément Sayrin) que lorsque la source n'est pas parfaitement monochromatique et qu'elle admet un profil de raie $J(\nu)$ que l'intensité sur l'écran est :

$$I(\delta) = 2I_0(1 + \mathrm{C}(\delta)\cos\left(\frac{2\pi}{C}\nu\delta\right))$$

Avec $C(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\nu)e^{\frac{2i\pi\delta\nu}{C}}d\nu$, soit la **transformée de Fourier du profil de raie** (défini centré sur ν_0).

- Ainsi si on mesure l'intensité au centre de la figure d'interférence d'un interféromètre de Michelson à l'aide d'une photodiode et à différentes différences de marche (on chariotte), on obtient $I(\delta)$ et un ajustement nous permet d'obtenir $\mathrm{C}(\delta)$. Il suffit alors de réaliser la transformée de Fourier numérique de ce signal pour obtenir le profil de raie.

- On peut alors imaginer des mesures de type spectroscopie par transformée de Fourier en astronomie pour déterminer la température des objets célestes, leur densité mais aussi leur dynamique car un élargissement peut aussi être associé à des turbulences ou à des mouvements propres (de rotation par exemple). Bien sûr, ces études ne se limitent pas qu'au spectre visible.