EXTRAITS

# Physique atomique et spectroscopie optique

### **GRENOBLE SCIENCES**

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences correspondent à :

- ▶ des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- ▶ des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection,
- ▶ une qualité de réalisation assurée par le centre technique de Grenoble Sciences.

### Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur émérite à l'Université Grenoble Alpes

Pour mieux connaître Grenoble Sciences : https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr

Pour contacter Grenoble Sciences : tél : (33) 4 76 51 46 95, e-mail : grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr

### LIVRES ET PAP-EBOOKS

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de pap-ebook. Celui-ci se compose de deux éléments :

- ▶ un livre papier qui demeure l'objet central,
- ▶ un site web compagnon qui propose :
  - des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne posséderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
  - des exercices pour s'entraîner,
  - des compléments pour approfondir un thème, trouver des liens sur internet, etc.

Le livre du pap-ebook est autosuffisant et certains lecteurs n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres l'utiliseront et ce, chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un pap-ebook porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera la liste de nos sites compagnons à l'adresse internet suivante :

https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebooks-infos

Grenoble Sciences bénéficie du soutien de la région Auvergne-Rhône-Alpes et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Grenoble Sciences est rattaché à l'Université Grenoble Alpes.

> ISBN 978 2 7598 1980 5 © EDP Sciences 2016

# PHYSIQUE ATOMIQUE ET SPECTROSCOPIE OPTIQUE

Michel MOISAN Danielle KÉROACK Luc STAFFORD

) sciences

17, avenue du Hoggar Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112 91944 Les Ulis Cedex A - France

### Physique atomique et spectroscopie optique

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur Sciences de la Matière de la collection Grenoble Sciences d'EDP Sciences, qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par Jean BORNAREL, Professeur émérite à l'Université Grenoble Alpes.

### Comité de lecture :

- ► Elie BELORIZKY, Professeur honoraire à l'Université Grenoble Alpes,
- ▶ Jean-Hugues FILLION, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris,
- ▶ Pascal PARNEIX, Professeur à l'Université Paris-Sud,
- ▶ Signe SEIDELIN, Maître de conférences à l'Université Grenoble Alpes,
- ▶ José TEIXEIRA, Directeur de recherche au CNRS.

Cet ouvrage a été suivi par Stéphanie TRINE. Mise en page et figures : Danielle KÉROACK. L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice GIRAUD, d'après des éléments fournis par les auteurs (spectre, orbitales atomiques, niveaux d'énergie) et une photographie de tube à décharge d'Olivier LEVASSEUR. Les portraits des auteurs sont l'œuvre de la Faculté des arts et sciences, Université de Montréal.

### OUVRAGES LABELLISÉS SUR DES THÈMES PROCHES (CHEZ LE MÊME ÉDITEUR)

La mécanique quantique. Problèmes résolus. Tomes I et II (V.M. Galitski, B.M. Karnakov & V.I. Kogan) • Outils mathématiques à l'usage des scientifiques et ingénieurs (E. Belorizky) • Mécanique. De la formulation lagrangienne au chaos hamiltonien (C. Gignoux & B. Silvestre-Brac) • Problèmes corrigés de mécanique et résumés de cours. De Lagrange à Hamilton (C. Gignoux & B. Silvestre-Brac) • Relativité générale et astrophysique, problèmes et exercices corrigés (Denis Gialis & François-Xavier Désert) • Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur (J.-P. Grivet) • Analyse numérique et équations différentielles (J.-P. Demailly) • Description de la symétrie. Des groupes de symétrie aux structures fractales (J. Sivardière) • Symétrie et propriétés physiques. Du principe de Curie aux brisures de symétrie (J. Sivardière) • Approximation hilbertienne. Splines, ondelettes, fractales (M. Attéia & J. Gaches) • Introduction à la mécanique statistique (E. Belorizky & W. Gorecki) • Analyse statistique des données expérimentales (K. Protassov) • Magnétisme : I Fondements, II Matériaux (sous la direction d'E. du Trémolet de Lacheisserie) • Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Fondements (P. Bertrand) • Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Applications (sous la direction de P. Bertrand) • Spectroscopies infrarouge et Raman (R. Poilblanc & F. Crasnier) • Supraconductivité. Introduction (P. Mangin & R. Kahn) • Plasmas collisionnels (M. Moisan & J. Pelletier) • Éléments de Biologie à l'usage d'autres disciplines. De la structure aux fonctions (P. Tracqui & J. Demongeot) • L'air et l'eau (R. Moreau) • Turbulence (M. Lesieur) • En Physique, pour comprendre (L. Viennot) • Naissance de la Physique (M. Soutif) • Minimum Competence in Scientific English (S. Blattes, V. Jans & J. Upjohn) • Sous les feux du Soleil (J. Lilensten & J. Bornarel)

> et d'autres titres sur le site internet https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr

# CHAPITRE 1

# NOTIONS DE BASE ET TERMINOLOGIE EN SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

La notation, les règles de sélection et un certain nombre de concepts sont présentés une première fois de façon purement énonciative au cours de ce premier chapitre, leur justification et explicitation s'étendant sur l'ensemble du livre : le lecteur est invité à la patience devant ce processus itératif. Toutefois, des renvois permettent de sauter directement aux pages plus avancées.

# 1.1. PARAMÈTRES ET CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION

Avant de passer en revue les divers types de spectre, il y a lieu d'indiquer quelques représentations possibles des diagrammes d'énergie.

## 1.1.1. DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UN ATOME ; TRANSITION

À titre d'exemple, considérons le cas de l'atome d'hydrogène (figure 1.1). La forme la plus couramment adoptée de représentation d'énergie (*diagramme de GROTRIAN*) est celle où l'état fondamental de l'atome<sup>1</sup> (en abrégé, le fondamental) se trouve à l'énergie zéro. Dans ces conditions, au nombre quantique principal  $n = \infty$  correspond, comme le montre la figure 1.1, l'énergie à fournir pour ioniser l'atome.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L'état fondamental de l'atome est celui de la plus faible énergie de l'atome et, de ce fait, son état le plus stable dans le temps à la différence d'un état excité.



**Figure 1.1** – Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène (sans tenir compte du moment orbital de l'électron et de son spin). En italique, l'échelle d'énergie dite de GROTRIAN, exprimée en électron-volt (eV) à partir du fondamental. En gras, l'échelle d'énergie exprimée en cm<sup>-1</sup> à partir du seuil d'ionisation avec, en regard, le nombre quantique principal n.

Les atomes se trouvant dans des états excités donnant lieu à des nombres quantiques de valeurs élevées, typiquement n = 14, 15..., sont dits dans des états de RYDBERG<sup>2</sup>.

Suivant que le niveau initial et le niveau final d'une *transition* sont liés (quantifiés) ou libres (non quantifiés), nous qualifierons la transition de liée-liée, libre-liée, liée-libre, libre-libre.

L'énergie d'une transition radiative entre deux niveaux est liée à la fréquence  $\nu$ , à la longueur d'onde  $\lambda$  et au nombre d'onde  $\sigma$  du photon, émis ou absorbé, par la relation :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \equiv hc\sigma \tag{1.1}$$

de sorte que  $\sigma = \Delta E/hc$  où  $\sigma$  est en m<sup>-1</sup> dans la mesure où  $\Delta E$  est en joule, la constante de PLANCK  $h = 6,6261 \times 10^{-34} \, \mathrm{J} \, \mathrm{s}$ , et  $c = 2,99792458 \times 10^8 \, \mathrm{m \, s^{-1}}$ , la vitesse de la lumière dans le vide. Noter qu'une transition dont l'énergie est de 1 eV, où 1 eV = 1,60218 \times 10^{-19} \, \mathrm{J}, correspond à  $\sigma = 8065,7 \, \mathrm{cm^{-1}}$ , l'unité habituelle de  $\sigma$  étant le cm<sup>-1</sup>.

Remarques :

1. Le diagramme d'énergie représente la valeur de l'énergie totale de l'atome, celui-ci étant cependant considéré dans son repère propre, c'est-à-dire au repos.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, parce qu'il n'y a qu'un seul électron, l'énergie totale de l'atome est simplement l'énergie totale de l'électron ; l'énergie totale d'un

 $<sup>^2</sup>$  Le "diamètre" des atomes dans des états de RYDBERG peut atteindre  $10^{-3}\,\rm mm$ , c'est-àdire que ceux-ci peuvent "englober" d'autres atomes de niveaux quantiques plus faibles. Par exemple, le rayon de la première orbite électronique de l'hydrogène (état de plus faible énergie ou état fondamental de cet atome), dans l'approximation de BOHR, n'est que de 0,05 nm  $(0,05 \times 10^{-6}\,\rm mm).$ 

Il faut prendre garde de ne pas confondre la structure multiplet d'un spectre d'émission (absorption) avec la structure multiplet en énergie que possède le niveau supérieur ou le niveau inférieur (ou les deux) de la transition, tel qu'illustré sur la figure 1.10 où la raie émise est finalement de structure triplet. À titre d'exemple supplémentaire, considérons un niveau supérieur et un niveau inférieur qui soient tous deux des doublets et faisons l'hypothèse que toutes les transitions sont possibles entre le niveau supérieur et le niveau inférieur : la raie spectrale résultante serait alors un quadruplet.



**Figure 1.10** – Illustration d'une transition entre un niveau singulet  $({}^{3}S_{1})$  et des niveaux triplets  $({}^{3}P)$  donnant lieu à un spectre de structure triplet. Observation de l'émission à faible (a) et à fort (b) pouvoir de résolution. Noter en (a) la forme non symétrique de la raie unique, alors que les trois raies résolues en (b) sont chacune symétriques.

La structure fine résulte, en général, d'un couplage spin-orbite (de type  $L \cdot S$  par exemple) entre deux ou plusieurs électrons : ce couplage définit des niveaux supplémentaires d'énergie par rapport aux états sans ce couplage. L'atome d'hydrogène, même avec son seul électron, possède néanmoins une structure fine (dans la pratique, celle-ci est le plus souvent enfouie dans l'élargissement DOPPLER<sup>12</sup>). L'annexe A6 examine celle-ci dans la série de BALMER (attendre d'avoir pris connaissance de la section 1.4).

Si l'on accroît encore davantage le pouvoir de résolution de l'appareil dispersif, on verra certaines raies se résoudre en des raies encore plus fines : c'est la structure hyperfine. Elle est généralement due au moment magnétique nucléaire (spin du noyau, section 5.5.4).

### Domaine d'énergie des transitions radiatives donnant une émission dans le domaine optique

Le *domaine optique* est celui qui permet d'utiliser des éléments tels des lentilles et des miroirs pour modifier la forme ou la direction d'un faisceau électromagnétique. La nature des matériaux constituant ces éléments d'optique dépend cependant de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> L'élargissement DOPPLER relatif en longueur d'onde  $(\Delta\lambda/\lambda_0)$  étant proportionnel à  $\sqrt{T/M}$  (voir section 1.1.3), il est donc très large, même à faible température T du gaz, du fait de la faible masse M de l'atome d'hydrogène.



**Figure 2.6** – En l'absence de vapeur de Hg, on observe la courbe en tirets. En présence du gaz au-delà d'une certaine valeur de V', le courant chute par suite de l'excitation des atomes. Les différents pics sont séparés d'une valeur  $\Delta V' = 4,9$  V correspondant à l'énergie d'excitation à partir du fondamental du premier état excité de Hg.



**Figure 2.7** – Courbe I - V' idéale dans le cas de l'excitation d'un niveau d'énergie donné de l'atome.

La figure 2.7 représente la courbe I - V' idéale d'excitation à laquelle on pourrait a priori s'attendre. Il n'en est pas ainsi, pour au moins deux raisons :

- a) les électrons ayant une dispersion initiale en énergie, certains (les électrons "rapides" émis par la cathode) atteindront l'énergie critique de 4,9 V en un point de l'enceinte avant d'avoir effectivement subi une différence de potentiel de 4,9 V. En d'autres termes, la distribution thermique initiale des électrons conduit à un étalement spatial de l'excitation collisionnelle en fonction du potentiel V'.
- b) l'excitation collisionnelle de l'atome par un électron est un mécanisme statistique qui se décrit par une section efficace d'excitation, celle-ci représentant la probabilité qu'a une réaction de se produire. Cette probabilité, possédant un seuil de potentiel  $V_s$ , est nulle pour  $V < V_s$  ( $V_s = 4.9$  V ici) et croît ensuite avec V, d'abord linéairement comme le montre la figure 2.8.

L'excitation pourra donc se produire avec des électrons qui ont déjà une énergie supérieure à 4,9 eV, par exemple 5,2 eV, d'où une autre source d'étalement des pics de courant sur la figure 2.6.

### Cas $l = m \neq 0$

Comme la projection du moment cinétique est maximale suivant Oz, l'électron se trouve de façon la plus probable dans le plan xOy, comme l'indique la figure 3.4. La probabilité pour que l'électron se trouve sur l'axe z tend alors vers zéro.



**Figure 3.4** – Diagramme polaire de la densité de présence  $\Theta_{lm}^*(\theta)\Theta_{lm}(\theta)$ pour le cas m = l où l est le moment orbital de l'atome d'hydrogène et m, la projection de l sur l'axe z.

Plus la valeur de l est grande (pour m = l), plus la probabilité de présence de l'électron se concentre dans le plan xOy.

Remarque : Bien noter que la plus grande valeur de  $\hat{L}_z$  est  $l\hbar$  et non  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , car cela signifierait que dans l'état  $\psi_{nlm}$  les valeurs moyennes de  $\hat{L}_x^2$  et  $\hat{L}_y^2$  seraient nulles, donc que les opérateurs  $\hat{L}_x$  et  $\hat{L}_y$  auraient une valeur propre bien déterminée; ceci n'est pas possible car les opérateurs  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  commutent bien avec  $\hat{L}^2$  mais ne commutent pas entre eux. On ne peut donc pas connaître deux composantes distinctes du moment cinétique : si la composante z est connue, et est donc une constante du mouvement, les deux autres composantes restent indéterminées. La figure 3.5 illustre les valeurs propres possibles de  $\hat{L}_z$  pour un état p et un état d.



**Figure 3.5** – Quantification spatiale de  $L_z$  où l'axe z est l'axe de quantification, pour un état p et un état d.

Dans l'approximation de niveau zéro de HARTREE-FOCK (celle où l'on trouve l'énergie potentielle moyenne V(r) de symétrie sphérique), on ne peut rien dire sur  $m_l$  et  $m_s$ : la désignation par nl des couches et sous-couches est, dans ces conditions, suffisante.

#### PRINCIPES DE REMPLISSAGE

- valeurs de l permises pour la valeur de n considérée
- principe d'exclusion
- choix de la couche et de la sous-couche de façon à ce que l'atome soit dans un minimum d'énergie.

## 5.3.2. Habillage en orbitales par Z croissant des différents éléments du tableau périodique dans leur état fondamental d'énergie

On peut aussi penser, de façon équivalente, qu'on procède à la formation d'un atome très lourd, comme l'uranium.

Couche K  $(n = 1)^{102}$ 

- $-1^{er}$  électron : de nos résultats antérieurs (notamment pour l'hydrogène), il est clair que l'état de minimum d'énergie est en 1s.
- $-2^{e}$  électron : l'arrivée du deuxième électron modifie légèrement l'état d'énergie du premier électron. C'est la situation de l'hélium, et ce deuxième électron ne peut que se placer en 1s également : seul l = 0 est permis pour n = 1; cette disposition est, par ailleurs, autorisée par le principe d'exclusion.

Les éléments de la première couche (Z = 1 et Z = 2) sont donc :

 $\begin{array}{cccc} 1 & \mathrm{H} & 1s \\ 2 & \mathrm{He} & 1s^2 & \leftarrow \mathrm{La\ couche,\ en\ même\ temps\ sous-couche\ unique,} \\ & & \mathrm{est\ complète.\ Il\ faut\ passer\ à\ } n=2. \end{array}$ 

**Couche L** (n = 2) (première *période courte* : 8 éléments)

Avec n = 2, sont possibles les sous-couches l = 0 et l = 1. De notre exposé sur HARTREE-FOCK (aussi figure 5.4b), il est ressorti que la sous-couche de plus faible énergie est l = 0, d'où l'ordre de remplissage qui suit, en commençant par Z = 3.

Alcalin 3 Li  $1s^2 2s$ Alcalino 4 Be  $1s^2 2s^2 \leftarrow$  sous-couche 2s complète -terreux

<sup>&</sup>lt;sup>102</sup> Notation dite de AUGER (électron donnant lieu au rayonnement-X) utilisée dans le cas d'un atome à Z grand (par exemple W). L'émission  $K_{\alpha}$  correspond à une transition de la couche L à la couche K et  $K_{\beta}$  de M à K.

La figure 5.9 présente, de façon schématique, les différents niveaux d'approximation de l'hamiltonien, indiquant la nature physique de chacun d'entre eux et la gradation relative en énergie des états correspondants, dans l'hypothèse d'un couplage  $L \cdot S$ .



Figure 5.9 – Schéma de la séparation en énergie suivant les différents niveaux d'approximation de l'hamiltonien dans le cas d'un atome soumis au couplage  $L \cdot S$ . La séparation en énergie entre chaque composante des triplets reflète la règle de LANDÉ (section 5.5.1).

### NIVEAU ZÉRO : configuration orbitale

Ce sont les électrons appartenant aux sous-couches situées en périphérie de l'atome qui participent aux transitions d'énergie couvrant le domaine optique. Ces électrons, de ce fait dits optiques, se meuvent, au niveau zéro d'approximation, de façon indépendante dans le potentiel moyen symétrique. L'état des niveaux quantiques de l'atome, comme nous l'avons vu (section 5.2), se désigne alors par les nombres quantiques n et  $l^{105}$  de chacun des électrons optiques; ces derniers appartiennent en général à une ou plusieurs sous-couches incomplètes comme, par exemple :

| pour un          | pour deux          | pour trois             |
|------------------|--------------------|------------------------|
| électron optique | électrons optiques | électrons optiques     |
| $\frac{4p}{4p}$  | $\frac{1}{4p  4d}$ | $\frac{1}{4p  4d  5s}$ |

Comme l'énergie totale de l'atome peut se répartir, en regard des transitions optiques, en une partie constante (énergie liée aux électrons des sous-couches complètes non affectées par les transitions considérées) et en une partie variable (liée aux électrons optiques), il suffira donc de se rapporter aux énergies des électrons optiques individuels pour caractériser les transitions.

 $<sup>^{105}</sup>$  Dans cette approximation, rappelons-le, tous les moments cinétiques individuels sont des constantes du mouvement; ainsi, par exemple, le moment cinétique l.

La figure 5.15 indique les trois transitions les plus importantes  $(3,39 \,\mu\text{m}, 1,15 \,\mu\text{m} \text{ et} 0,6328 \,\mu\text{m})$  pour le fonctionnement du laser He-Ne. Le rendement quantique de ce laser est très faible, inférieur à  $10^{-4}$ : pour 22 W de consommation, on obtient un faisceau de 0,5 mW. Au contraire, le laser émettant à partir de la molécule HF excitée possède un rendement qui avoisine les 10%: le niveau inférieur de la transition correspond à l'état fondamental de la molécule HF, qui se dissocie immédiatement. Ainsi, la réabsorption des photons "laser" ne peut pas se produire, à la différence de ceux du laser He-Ne. Le pompage préférentiel du niveau supérieur de la transition laser crée une inversion de population, puisque la densité  $N_2$  du niveau supérieur est plus grande que  $N_1$ , celle du niveau inférieur. Normalement, dans un système en équilibre thermodynamique, comme nous le verrons à la section 6.5, impérativement  $N_2 < N_1$  puisque :

$$\frac{N_2}{N_1} \simeq \exp{-\frac{E_2 - E_1}{k_{\rm B}T}} \,.$$

Dans le cas présent, le concept d'équilibre thermodynamique des niveaux ne tient pas puisque la réaction de transfert collisionnel résonnant n'est pas réversible (microréversibilité non satisfaite), entraînant  $N_2 > N_1$ .



**Figure 5.15** – Diagramme de niveaux d'énergie indiquant les principales transitions laser d'une décharge dans un mélange He-Ne. Les niveaux sont désignés en notation de PASCHEN et la longueur d'onde des transitions est en nm. Les niveaux 2s et 3s du néon sont (sur)peuplés à partir des deux niveaux métastables de l'hélium par transfert collisionnel résonnant (section 1.5.2). Les niveaux inférieurs 2p sont constamment dépeuplés par émission spontanée rapide (540–693 nm) vers les niveaux 1s. Ces deux phénomènes assurent et maintiennent l'inversion de population requise pour l'effet laser.



Figure 6.11 – Montage expérimental permettant la détermination de la densité de population d'un état d'énergie d'un plasma d'argon (technique de la lampe spectrale).

Posons ensuite (notation de MITCHELL et ZEMANSKY (1971)) :

$$\omega \equiv \frac{2(\nu - \nu_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_{\rm D}} \tag{6.209}$$

 $\operatorname{et}$ 

$$\alpha \equiv \frac{\Delta \nu_{DS}}{\Delta \nu_{\rm D}} \,. \tag{6.210}$$

Le profil spectral de la lampe (du faisceau incident) peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I_{\nu 0} = C \exp\left(-\frac{\omega}{\alpha}\right)^2 \tag{6.211}$$

où C est une constante de sorte que (6.208) s'écrit maintenant :

$$A_{L} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{2} \left[1 - \exp\left(-k_{0}^{\prime}L e^{-\omega^{2}}\right)\right] d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^{2} d\omega}.$$
 (6.212)

#### EXERCICE 2.9

- a) Déterminer le décalage en nanomètre, tel que prédit par la série de BALMER, entre la raie  $H_{\alpha}$  de l'atome d'hydrogène et la raie correspondante  $D_{\alpha}$  de l'atome de deutérium;
- b) quelle est, dans ces conditions, la température maximale que peut prendre un mélange d'hydrogène et de deutérium avant que l'effet Doppler ne permette plus de distinguer l'émission isotopique, en supposant que cette dernière est d'intensité moitié de celle de  $H_{\alpha}$ ? Justifier votre critère de séparation des raies de façon graphique.

#### SOLUTION

a) Le nombre d'onde des transitions d'un atome hydrogénoïde s'obtient à partir de la relation :

$$\sigma = R_{\mu}Z^2 \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right] \tag{2.27}$$

où la transition  $H_{\alpha}$  va correspondre à  $n_j = 3$  vers  $n_i = 2$ . Nous prendrons comme valeur de la constante de RYDBERG  $R_H$  109 678,772 cm<sup>-1</sup>. Il nous faut calculer celle du deutérium. Sachant que la masse réduite s'écrit (données du calcul dans l'exercice 2.8) :

$$\mu^* = \frac{m_e M/m_e}{1 + M/m_e} \,,$$

nous obtenons :

$$\mu_H = 9,1044 \times 10^{-31} \text{ kg}$$
  
 $\mu_D = 9,1069 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 

et donc  $R_D = R_H \mu_D / \mu_H = 109708,59 \text{ cm}^{-1}$ , de sorte que, pour la transition visée de l'hydrogène et du deutérium :

$$\sigma_H = R_H \frac{5}{36} = 15\,233,16\,\mathrm{cm}^{-1} \to \lambda = 656,462\,\mathrm{nm}$$
$$\sigma_D = R_D \frac{5}{36} = 15\,237,30\,\mathrm{cm}^{-1} \to \lambda = 656,284\,\mathrm{nm},$$

soit une différence  $\Delta \lambda = 0,1784$  nm. Nous pour rons séparer ces deux raies dans la mesure où l'effet Doppler n'est pas trop important.

b) Si les deux raies étaient de même amplitude, il suffirait, pour les résoudre, que les deux maxima soient à  $\Delta \lambda = \Delta \lambda_D$  l'un de l'autre où  $\Delta \lambda_D$  est la largeur à mihauteur de la raie, comme l'enseigne la figure 2.9.1 a). Dans le cas où l'amplitude est la moitié de l'autre, le critère  $\Delta \lambda = \Delta \lambda_D$  n'est plus valide (figure 2.9.1b). Il faut une plus grande séparation en  $\Delta \lambda$  pour bien séparer les deux raies, comme l'indique la figure 2.9.1 c : nous prendrons  $\Delta \lambda = \frac{3}{2}\Delta \lambda_D$ .



**Figure 2.9.1** – (a) Cas de deux raies de même intensité, séparées en longueur d'onde par  $\Delta\lambda$ , dans le cas où  $\Delta\lambda = \Delta\lambda_D$ ,  $\Delta\lambda_D$  étant la largeur Doppler à mi-hauteur de ces deux raies : la somme de leur intensité permet encore de les distinguer dans ces conditions (voir aussi la figure A5.2); (b) cas où l'une des raies est d'intensité moitié de l'autre : la séparation  $\Delta\lambda = \Delta\lambda_D$  ne permet plus de bien les distinguer; (c) cas où, comme en b), l'intensité de l'une des raies est moitié de l'autre avec, cette fois, une séparation minimale plus grande,  $\Delta\lambda = \frac{3}{2}\Delta\lambda_D$  : il est alors possible de résoudre les deux raies.

La largeur à mi-hauteur d'une raie dominée par l'effet Doppler a pour expression (section 1.1.3) :

$$\Delta \lambda_D = 7.13 \times 10^{-7} \lambda_0 \left(\frac{T}{\mathcal{M}_H}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

où T est la température en kelvin et  $\mathcal{M}_H$  la masse en unité relative à l'hydrogène atomique ( $\mathcal{M}_H = 1$  pour  $\mathcal{H}_{\alpha}$ ), les valeurs de  $\Delta \lambda$  et  $\lambda_0$  étant dans les mêmes unités.

Nous voulons finalement que : 
$$\Delta \lambda_D = \frac{2}{3} \Delta \lambda$$
, (2)

où  $\Delta\lambda$  est la différence de longueur d'onde entre  $H_{\alpha}$  et  $D_{\alpha}$ , soit 0,1784 nm. Connaissant le rapport :

$$\left(\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0}\right)^2 = \left(\frac{2}{3} \, \frac{0.1784 \,\mathrm{nm}}{656,46 \,\mathrm{nm}}\right)^2 = 3,282 \times 10^{-8} \,\mathrm{sans} \,\mathrm{unit\acute{e}},\tag{3}$$

alors de (1) nous obtenons :

$$T = \left(\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0}\right)^2 \frac{\mathcal{M}_H}{\left(7,13 \times 10^{-7}\right)^2} = (3,282 \times 10^{-8}) \frac{1}{(7,13 \times 10^{-7})^2}$$
  
\$\approx 64 296 K \approx 5,5 eV (4)\$

où T est la température au-delà de laquelle il n'est plus possible de séparer l'émission  $H_{\alpha}$  de celle de  $D_{\alpha}$ .