



**HAL**  
open science

# Pompage optique avec un faisceau laser : étude théorique et expérimentale de la relaxation de niveaux excités du néon

Bernard Decomps

► **To cite this version:**

Bernard Decomps. Pompage optique avec un faisceau laser : étude théorique et expérimentale de la relaxation de niveaux excités du néon. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1969. Français. NNT : . tel-00011803

**HAL Id: tel-00011803**

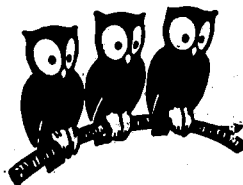
**<https://theses.hal.science/tel-00011803>**

Submitted on 8 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Bernard D E C O M P S

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "POMPAGE OPTIQUE AVEC UN FAISCEAU LASER : ETUDE THEORIQUE ET  
EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DE NIVEAUX EXCITES DU NEON

soutenue le 16 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER

Président

J. BROUSSEL

G. AMAT

R. CHABBAL

C. COHEN-TANNOUJJI

} Examineurs

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
A.O. 3304

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Bernard D E C O M P S

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"POMPAGE OPTIQUE AVEC UN FAISCEAU LASER : ETUDE THEORIQUE ET  
EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DE NIVEAUX EXCITES DU NEON"

Soutenue le 16 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER,	Président
J. BROSSEL	} Examineurs
G. AMAT	
R. CHABBAL	
C. COHEN-TANNOUJJI	

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, au cours des années 1963-1968, dans le groupe de recherches de Monsieur le Professeur A. KASTLER que je tiens à remercier pour le grand intérêt dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BROSSEL qui m'a dirigé dans mes recherches, pour l'aide qu'il m'a fournie sur tous les plans et pour les excellentes conditions de travail dont il a su m'entourer. C'est sur son initiative qu'ont été entreprises, en commun avec mon ami M. DUMONT, les recherches sur le pompage optique en lumière laser dont les résultats présentés ici ne constituent qu'une première partie.

C'est un grand plaisir pour moi que de trouver aujourd'hui l'occasion d'adresser à mon collaborateur de chaque jour mes remerciements les plus sincères pour ce qu'il a su m'apporter dans tous les domaines et l'excellent esprit dont il a fait preuve à mon égard; je ne saurais mieux lui témoigner ma reconnaissance qu'en souhaitant une généralisation de ce type de collaboration.

La compréhension des cascades radiatives décrites ci-dessous doit beaucoup à mon camarade M. DUCLOY. Je le remercie, ainsi qu'E. FOURNIER, de la contribution importante qu'ils ont apportée à cette recherche ainsi que du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

J'éprouve une vive gratitude pour tous mes camarades du groupe, et sans pouvoir tous les citer, je suis particulièrement reconnaissant à C. COHEN-TANNOUJJI, J.P. DESCOUBES, J.P. FAROUX et A. OMONT de l'aide qu'ils m'ont apportée sur le plan théorique et la présentation de ce travail.

.../...



Je tiens aussi à remercier tous les ingénieurs et techniciens du groupe et plus spécialement G. CAMY et P. CASSOU. La réalisation expérimentale a été grandement facilitée par la compétence, l'esprit d'initiative et l'efficacité dont ils ont toujours fait preuve.

Après avoir assumé la plus lourde part des tâches administratives compliquées par la gestion des Contrats de Recherche, Mlle. I. BRODSCHI a bien voulu se charger de la frappe d'un texte ingrat avec la compétence et l'amabilité qui la caractérisent. Elle a certainement battu à cette occasion ses propres records de rapidité. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Les expériences décrites ci-dessous ont été rendues possibles par le concours financier de la D.R.M.E. qui a fait preuve d'une bienveillance toute particulière à l'égard de cette recherche. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse enfin à Monsieur le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire, tous mes remerciements pour sa généreuse hospitalité.

# T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I - ATOMES EXCITES EN INTERACTION RESONNANTE AVEC UN LASER.</u> <u>ANALYSE THEORIQUE</u>	10
<u>A. Principe Général</u>	10
A.1 - Les hypothèses	11
A.2 - Le principe du calcul	12
<u>B. Grandeurs observables sur la lumière de fluorescence</u>	20
B.1 - Détermination de $\Gamma_{\alpha}(2)$	25
B.2 - Détermination de $\Gamma_{\alpha}(0)$	28
<u>C. La relaxation à l'intérieur des niveaux excités</u>	35
C.1 - Généralités	35
C.2 - La diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence	38
C.3 - Les collisions avec les particules chargées	40
C.4 - Influence globale de la décharge sur la relaxation	47
 <u>CHAPITRE II - ANALYSE THEORIQUE DU SPECTRE DU NEON. EVALUATION DE</u> <u><math>\langle 3 \int_i z_{(i)}^2 - \int_i r_{(i)}^2 \rangle</math> DANS QUELQUES NIVEAUX EXCITES</u>	 51
<u>Introduction : idée générale du chapitre II</u>	52
<u>A. L'interaction électrostatique dans la représentation <math> L M_L S M_S \rangle</math></u>	67
A.1 - Résultats pour l'atome à deux électrons	68
A.2 - Enoncé du théorème de RACAH relatif à la configuration complémentaire	80
A.3 - Calcul de l'interaction électrostatique à l'intérieur d'une configuration $l_1^{m-1} l_2$ . Comparaison avec la configuration $l_1 l_2$	89
A.4 - L'interaction de configuration $(n_1 l_1^{m-1} n_2 l_2 \leftrightarrow n_1 l_1^{m-1} n_2' l_2')$ Comparaison avec les configurations $(n_1 l_1 n_2 l_2 \leftrightarrow n_1 l_1 n_2' l_2')$	96
<u>B. Expression de l'interaction électrostatique dans la représentation <math> j_1 j_2 J M_J \rangle</math> et dans la représentation de RACAH</u>	102
B.1 - Expression d'un tenseur d'ordre k dans la base $ j_1 j_2 J M_J \rangle$	104
B.2 - Relation entre le terme direct de l'interaction électrostatique dans la base $ j_1 j_2 J M_J \rangle$ et $f_k(l_1 l_2; l_1' l_2' L S)$ . Exemples	105

.../...

B.3 - Le terme d'échange dans la base $ j_1 j_2 J M_j \rangle$ . Applications	110
B.4 - Les termes directs de l'interaction électrostatique dans la représentation de RACAH	114
B.5 - Expression du terme d'échange de l'interaction électrostatique dans la représentation de RACAH	121
B.6 - Rassemblement des résultats	129
<u>C. L'interaction spin-orbite</u>	132
<u>D. Les fonctions d'onde de quelques niveaux excités du néon</u>	137
D.1 - Les configurations $2p^5 n_2 p$	140
D.2 - Les configurations $2p^5 n_2 d$	153
D.3 - Les configurations $2p^5 n_2 s$	166
<u>E. Evaluation de <math>(\sum_{ij} (3z_i z_j - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)}))</math> pour une configuration de gaz rare <math>(\lambda_1^{m-1} \lambda_2)</math>. Généralisation au mélange de configurations</u>	172
E.1 - Formalisme général pour un atome à deux électrons	172
E.2 - Formalisme général pour les états excités des gaz rares	180
E.3 - L'application du théorème de Wigner-Eckart	192
<u>F. Evaluation des intégrales radiales</u>	192
F.1 - Les fonctions d'onde de SLATER	193
F.2 - Les fonctions d'onde hydrogénoïdes	197
F.3 - Les résultats	201
F.4 - La polarisabilité de quelques niveaux excités	205
 <u>CHAPITRE III - LE CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE COLLISIONS</u>	 216
<u>A. Analyse de la relaxation par collision des états excités d'un atome</u>	217
A.1 - Introduction et définition du problème	217
A.2 - L'approximation d'impact	218
A.3 - L'approximation adiabatique	218
A.4 - Le mouvement des noyaux	222
<u>B. Extension de quelques résultats de la théorie d'OMONT</u>	224
B.1 - Les propriétés générales de la solution	225
B.2 - Résultats dans l'hypothèse de l'indépendance du mouvement du noyau vis-à-vis des modifications électroniques	231
B.3 - Les éléments de matrice du potentiel d'interaction	237
B.4 - Effet global d'une collision; moyennes angulaires	240
B.5 - Le moyennage sur les paramètres d'impact	249
B.6 - La moyenne sur les vitesses	265
<u>C. Calcul pratique de l'effet non-résonnant dans quelques niveaux du néon</u>	274
C.1 - Remarques sur l'évaluation de $p^2$ et de $\Delta E$	274
C.2 - Calcul explicite de $g_{NR}^{(k)}$ et $\sum_{NR}^{(k)}$ dans quelques cas particuliers	281

CHAPITRE IV - Partie Expérimentale : UTILISATION D'UN LASER A GAZ POUR L'ETUDE DES INTERACTIONS RESPONSABLES DE LA RELAXATION DE CERTAINS NIVEAUX EXCITES DU NEON. APPLICATIONS

<u>A. Introduction. Le montage expérimental</u>	284
A.1 - Dispositif d'excitation : le laser hélium-néon	285
A.2 - Le système de détection	291
<u>B. L'obtention des temps de relaxation de la population et de l'alignement</u>	295
B.1 - Définition de $\Delta H'$ , $R'$ et $F'$ sur les enregistrements	296
B.2 - Les vérifications de la théorie du chapitre I	307
B.3 - Conclusion	319
<u>C. La relaxation des états excités par les atomes de l'état fondamental</u>	321
C.1 - Séparation de l'effet des collisions et de l'effet de diffusion multiple des raies de résonance sur $\Gamma(2)$ et $\Gamma(0)$	322
C.2 - Les résultats des mesures. Vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente. Applications	327
C.3 - Interprétation des résultats obtenus sur le niveau inférieur d'une transition laser	340
C.4 - Les sections efficaces des collisions. Confrontation avec les prévisions théoriques.	347
<u>D. Les effets de la décharge</u>	
D.1 - Effets de la décharge sur la relaxation des niveaux $3s_2$ et $2s_2$ du néon	357
D.2 - Effets de la réabsorption des raies de fluorescence par les atomes excités des niveau $1s_n$ sur la relaxation des niveaux $2p_n$	359
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	366
<u>APPENDICE A-I</u> - Effet de l'échange des électrons sur les éléments de matrice d'un produit tensoriel d'ordre $\chi$ de deux opérateurs tensoriels $\Upsilon(k)$ et $\Upsilon(k')$ indépendant du spin et agissant sur des électrons différents	369
<u>APPENDICE A-II</u> - Extrait de la table des coefficients { 6J }	381
<u>APPENDICE A-III</u> - Calcul explicite de l'effet simultané des termes résonnant et non-résonnant dans une collision	383
<u>APPENDICE A-IV</u> - Superposition de l'effet des collisions électroniques à l'effet thermique ou à l'électrophorèse	391
<u>REFERENCES</u>	395

- I N T R O D U C T I O N    G É N É R A L E    -

La densité d'énergie lumineuse, produite par un laser à gaz, permet d'étendre les expériences de pompage optique <sup>(1)</sup><sup>(2)</sup><sup>(3)</sup><sup>(4)</sup> couramment effectuées entre le niveau fondamental ou tout au moins un niveau de durée de vie relativement longue ( $\tau > 10^{-4}$  s) et un niveau excité quelconque, au cas où les deux niveaux ont l'un et l'autre des durées de vie courtes (par exemple  $10^{-8}$  s).

L'oscillation laser se produit sur un ensemble de modes répartis autour de la fréquence  $\nu_0$  d'une transition atomique et dont les positions précises sont définies par la longueur de la cavité du laser et l'indice du milieu amplificateur. La description la plus simple consiste à considérer chaque mode comme parfaitement monochromatique et, par conséquent, stationnaire en fonction du temps. Le faisceau laser est alors caractérisé par un ensemble de champs électriques oscillants, d'amplitudes constantes, de fréquences et de phases relatives parfaitement déterminées. Ce modèle permet de rendre compte de la plupart des propriétés de l'émission laser (existence de battements entre modes, bloquages de modes, compétitions de raies ...). LAMB <sup>(5)</sup> a proposé de l'utiliser pour le traitement de l'interaction résonnante du faisceau laser avec un milieu atomique amplificateur formé par un gaz. Ce traitement diffère fondamentalement de celui adopté depuis les travaux de BARRAT et COHEN-TANNOUDJI <sup>(6)</sup><sup>(7)</sup> pour le pompage optique "classique". Dans ce dernier cas, en effet, la largeur de la raie d'émission  $\Delta$  est au moins égale à la largeur Doppler et le temps d'interaction d'un train d'onde avec un atome, de l'ordre de  $1/\Delta$ , est très court devant toutes les constantes de temps caractérisant l'évolution des atomes (durée de vie, période de Larmor ...). L'interaction d'un atome avec un train d'onde est alors considérée comme instantanée.

.../...

La situation est complètement inversée dans le cas de l'interaction d'un atome avec un faisceau laser : ce n'est plus le temps de passage de l'onde -infini dans le modèle de LAMB et, de toute manière, très long- qui limite la durée de l'interaction, mais la durée de vie des atomes dans les niveaux excités.

Si on décrit le système atomique à deux niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  par une matrice de densité  $\rho_{\alpha\beta}$  exprimée par exemple sur la base des états d'énergie, on sait que le "pompage optique classique" induit des modifications dans les éléments diagonaux (populations de sous-niveaux) ou les éléments non diagonaux à l'intérieur du niveau  $\alpha$  ou du niveau  $\beta$  ("cohérences hertziennes" (<sup>7</sup>)), mais il ne crée pas d'élément non diagonal entre les deux niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  ("cohérences optiques" (<sup>7</sup>)). Le pompage optique avec un laser, au contraire, est capable d'induire de telles "cohérences optiques" et cette différence fondamentale laisse prévoir des propriétés très différentes entre le pompage optique "classique" et le pompage optique avec un laser. De plus, la monochromaticité et l'intensité de chaque mode du laser qui leur fait correspondre un temps de pompage de l'ordre de la durée de vie jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement du laser par l'intermédiaire des saturations. Mais en réalité, comme le montre l'analyse théorique du pompage optique avec un laser (<sup>8</sup>), les effets spécifiques de ce type de pompage apparaissent assez peu dans l'étude des niveaux atomiques. En particulier, les effets de saturation n'interviennent qu'à des ordres de perturbation élevés et, si l'intensité du laser est suffisamment faible, on peut interpréter des expériences sans les faire intervenir.

C'est dans ce cadre que se place le travail que nous présentons ici. En dehors de différences technologiques évidentes, il présente avec le pompage optique utilisant une source classique une grande similitude en ce qui concerne les grandeurs à atteindre et leurs méthodes de mesure.

.../...

En présence d'un champ magnétique, l'observation de la lumière de fluorescence émise par des atomes en interaction résonnante avec un faisceau laser et excités par une décharge permet de mesurer les temps de relaxation  $1/\Gamma(0)$ ,  $1/\Gamma(1)$  et  $1/\Gamma(2)$  de la population, l'orientation et l'alignement d'un certain nombre de niveaux excités.

En pratique, nous nous bornerons ici à la mesure des temps de relaxation de la population et de l'alignement. La raison, d'origine technologique, en est la suivante: Nous avons toujours placé la cellule d'étude à l'intérieur de la cavité du laser pour profiter de la densité d'énergie particulièrement intense que l'on y trouve. En raison de l'existence de fenêtre à l'incidence brewstérienne, le faisceau laser est toujours de polarisation plane. Or, dans ces conditions, l'orientation induite dans les milieux atomiques est pratiquement nulle. Cette étude de l'orientation est réalisable lorsque les atomes sont irradiés à l'extérieur de la cavité (possibilité de polarisation circulaire), ce qui nécessite des lasers notablement plus puissants que ceux utilisés dans le présent travail.

Le principe de la méthode que nous avons utilisé repose sur l'effet Hanle (<sup>9</sup>): l'irradiation laser induit une anisotropie du rayonnement des atomes excités et cette anisotropie est détruite par un champ magnétique. La largeur de la courbe représentative de l'anisotropie en fonction du champ est simplement reliée au temps de relaxation de l'alignement, alors que l'anisotropie en champ nul conduit à l'obtention du rapport  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  et, par suite, au temps de relaxation de la population.

.../...

L'intervention des "cohérences optiques macroscopiques", le rôle de la finesse et de l'intensité des modes et en particulier les "saturations" ne se manifestent dans ces mesures que par des effets parasites. Par exemple, ces saturations élargissent les courbes d'effet Hanle (<sup>10</sup>) et imposent une technique d'extrapolation des résultats aux intensités de laser évanescences pour obtenir des résultats significatifs. Il en va de même pour la mesure de l'anisotropie en champ nul. Le caractère spécifique de l'irradiation laser n'introduit pas que des complications dans l'interprétation des mesures : un de ces phénomènes parasites permet d'étalonner directement en fréquence les largeurs des courbes d'effet Hanle. L'irradiation d'un laser multimode de polarisation "cohérente" (<sup>7</sup>) ( $\sigma^+ + \sigma^-$ ) entraîne un effet de saturation résonnante (<sup>11</sup>) lorsque le champ magnétique statique H est tel que l'onde  $\sigma^+$  du mode n interagit de façon résonnante avec les mêmes atomes que l'onde  $\sigma^-$  du mode p. A cause de cet effet de saturation résonnante, la modification de la lumière de fluorescence induite par l'irradiation laser présente des extremums. On peut montrer qu'il est souvent possible de choisir la raie d'irradiation et la raie de fluorescence pour que l'écart entre deux de ces extremums successifs  $\Delta H$  ne dépende que de l'un des niveaux en interaction avec le laser.  $\Delta H$  est alors donné par

$$(1) \quad 2g_{\alpha} \beta \Delta H = \Delta\omega$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr et  $g_{\alpha}$  le facteur de Landé du niveau  $\alpha$ . L'écart de fréquence entre deux modes  $\Delta\omega$  peut être mesuré avec précision par la mesure de la fréquence des battements lumineux qui produisent une modulation du courant photoélectri-

.../...



que d'un détecteur rapide placé dans le faisceau. Sans présenter ici la théorie complète de ce phénomène, nous en ferons un usage systématique pour mesurer les largeurs en évitant ainsi l'étalonnage précis du champ magnétique et la mesure du facteur de Landé.

Pour que les mesures de temps de relaxation de niveaux excités aient un sens, il est important que soit assurée l'indépendance des caractéristiques du faisceau laser par rapport à celles du milieu atomique étudié. Bien que les atomes étudiés soient placés à l'intérieur de la cavité laser, ils sont contenus dans une cellule indépendante du tube amplificateur qui assure l'oscillation laser et en détermine les caractéristiques. Le choix du laser hélium-néon s'est révélé très utile car ce milieu présente un gain assez fort sur de nombreuses raies pour que l'oscillation laser soit possible dans une telle configuration et permette, d'une part, de faire varier les caractéristiques du milieu atomique étudié (champ magnétique appliqué, pression, décharge excitatrice ...) sans affecter l'irradiation laser et, d'autre part, d'étudier un même niveau en le soumettant successivement à l'irradiation de raies laser différentes. La pluralité des expériences qui en découlent a permis un ensemble de confrontations qui justifient l'emploi de la méthode.

La mesure des temps de relaxation d'atomes de néon contenus dans une cellule séparée qui permet de très grandes variations des caractéristiques du milieu atomique a conduit à mettre en évidence les points suivants :

- a) la dissymétrie dans l'interaction du laser avec les atomes du niveau supérieur et ceux du niveau inférieur de la transition

L'interprétation des mesures effectuées sur le niveau supérieur est la plus simple car elle s'exprime uniquement en fonction des paramètres de ce niveau.

.../...

C'est sur le niveau supérieur que nous nous sommes attachés à vérifier tous les points de la théorie (<sup>12</sup>).

Par contre, pour le niveau inférieur, le transfert d'excitation par émission spontanée sur la transition laser elle-même complique l'interprétation des résultats. On peut toutefois en déduire les paramètres de ce niveau à condition d'apporter des corrections dues aux effets de cascade (<sup>12</sup>)(<sup>13</sup>). Ces corrections sont d'ailleurs justifiées par les mesures effectuées sur des niveaux excités par cascade radiative à partir du niveau supérieur de la transition laser et sans interaction directe avec le laser (<sup>14</sup>)(<sup>15</sup>)(<sup>16</sup>). En outre, ce transfert d'excitation par cascade radiative permet d'étendre le champ des mesures à des niveaux sans interaction directe avec une raie laser susceptible d'osciller sur notre montage expérimental (<sup>17</sup>).

b) plusieurs phénomènes de diffusion multiple cohérente de raies de fluorescence (<sup>18</sup>)(<sup>19</sup>)

Si pour un niveau de résonance, il existe plusieurs raies de fluorescence, l'existence d'un rapport de branchement  $\Lambda \neq 1$  (défini par le rapport de la probabilité de transition sur la raie de résonance à la probabilité de desexcitation radiative globale par émission spontanée) permet d'obtenir encore un signal observable lorsque la diffusion multiple est complètement "saturée" (<sup>20</sup>). Or ceci se produit dans plusieurs niveaux du néon. Pour le niveau  $3s_2$  (fig. II-4), il a été possible de faire varier la pression partielle des atomes de néon dans l'état fondamental entre 2 microns et 30 mm de mercure et d'obtenir ainsi une nouvelle vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente (<sup>21</sup>).

D'autre part, nous avons mis également en évidence d'autres phénomènes de diffusion multiple cohérente liés à la réabsorption de raies de fluorescence par des atomes excités dans des niveaux métastables (<sup>13</sup>).

.../...

c) les relaxations par collision avec les atomes dans l'état fondamental

La variation des temps de relaxation  $1/\Gamma(2)$  et  $1/\Gamma(0)$  avec la pression conduit à la détermination des sections efficaces de collision. Nous nous proposons ici d'interpréter ces mesures et plus spécialement celles qui se rapportent à la destruction de l'alignement. En suivant la méthode proposée par OMONT <sup>(22)</sup><sup>(23)</sup>, nous avons été amenés à généraliser quelques-uns de ses résultats pour tenir compte de la simultanéité de plusieurs processus :

- . effets de quenching
- . collisions résonnantes dues à l'interaction dipôle-dipôle
- . collisions non résonnantes schématisées par l'interaction dipôle induit-dipôle induit

Or, pour évaluer l'importance des collisions non résonnantes, il faut calculer la valeur moyenne de l'opérateur polarisabilité  $\bar{P}$  défini par

(2) 
$$\bar{P} = e^2 \left[ 3 \left( \sum_i z_i \right)^2 - \left( \sum_i \vec{r}_i \right)^2 \right]$$
 où  $\vec{r}_{(i)}$  représente la position de l'électron (i) et  $z_{(i)}$  la composante de  $\vec{r}_{(i)}$  sur l'axe de quantification et où les sommes sont étendues à tous les électrons. Ceci nous a conduits à rechercher des fonctions d'ondes pour les niveaux étudiés. Pour les niveaux excités du néon, les configurations relativement complexes  $1s^2 2s^2 2p^5 n\ell$  ont conduit RACAH à introduire un type de couplage nouveau <sup>(24)</sup> et à développer un formalisme <sup>(25)</sup><sup>(26)</sup> qui s'avère extrêmement utile pour calculer les éléments de matrice dans ces configurations et pour tenir compte de l'échange des électrons. Nous avons dû généraliser quelques résultats pour tenir compte des mélanges de configurations et pour calculer les termes d'échange d'opérateurs non-scalaires comme  $\bar{P}$ .

.../...

Cette étude permet de rendre compte des sections efficaces observées sur quelques niveaux de la configuration  $1s^2 2s^2 2p^5 3p$  (niveaux  $2p_i$  de la notation de PASCHEN).

Elle conduit par contre à constater que les sections efficaces observées sur les niveaux  $3s_2$  ( $1s^2 2s^2 2p^5 5s$ ) et  $2s_2$  ( $1s^2 2s^2 2p^5 4s$ ) sont incompréhensibles si on admet que l'électron externe est bien un électron s. La proximité de configurations ( $1s^2 2s^2 2p^5 nd$ ) induit un effet d'interaction de configurations qui permet alors de rendre compte des sections efficaces observées. Il est intéressant de souligner ici que la mesure d'une section efficace de collision peut conduire à mettre en évidence un mélange de configuration alors que l'étude spectroscopique des positions relatives des niveaux d'énergie, beaucoup moins sensible à ce mélange, n'avait pas permis de le faire. De même, l'effet sur la durée de vie ou sur le facteur de Landé est peu important. L'effet sur la polarisabilité par contre est considérable. Pour le niveau  $3s_2$ , il multiplie  $\langle \bar{P} \rangle$  par un facteur 180 !

d) les relaxations avec les particules chargées dans la colonne positive d'un plasma

En raison de la pluralité des effets liés à la variation de la décharge (effet thermique, électrophorèse (<sup>27</sup>), variation de la population des métastables, variation de la densité électronique), l'interprétation des variations des temps de relaxation avec la décharge est le plus souvent douteuse. Dans quelques cas toutefois un effet est prédominant et peut ainsi être identifié.

Pour exposer ces différents centres d'intérêt, nous nous proposons d'adopter le plan suivant :

.../...

Un premier chapitre est consacré à l'analyse théorique succincte de la lumière de fluorescence émise par des atomes en interaction résonnante avec un faisceau laser et à exposer les différentes origines des relaxations que l'on peut mettre en évidence.

L'analyse théorique du spectre du néon et le calcul des éléments de matrice de  $\overline{P}$  dans quelques niveaux excités fait l'objet du second chapitre. Nous y reprenons en détail le formalisme de RACAH en vue d'énoncer quelques résultats généraux pour les états excités de tous les atomes de gaz rares.

Le calcul des sections efficaces de collisions suivant la méthode générale proposée par OMDNT est exposé dans le troisième chapitre. Après la présentation de résultats généraux relatifs au cas où plusieurs effets (résonnant, non résonnant, quenching) agissent simultanément, le calcul explicite des sections efficaces de collisions est donné pour quelques niveaux.

Le dernier chapitre rassemble les résultats expérimentaux. Après l'exposé de la technique de mesure, nous présentons successivement les vérifications de la théorie du pompage optique en lumière cohérente qui permettent d'affirmer que l'on mesure effectivement les temps de relaxation de l'alignement et de la population, puis les différentes applications que nous avons pu en déduire :

- . vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente
- . mesure des sections efficaces de collisions et confrontation avec les prévisions théoriques.

.../...

C H A P I T R E I

ATOMES EXCITÉS EN INTERACTION RÉSONNANTE AVEC UN LASER

ANALYSE THEORIQUE

Nous avons publié <sup>(8)</sup> une étude théorique détaillée de la lumière de fluorescence d'atomes excités en interaction résonnante avec un laser. Aussi nous bornerons-nous, dans le présent chapitre, à rappeler le principe général de la méthode (A) et à énoncer les résultats qui s'appliquent directement aux expériences qui seront décrites plus loin (B). L'intérêt fondamental de la méthode réside dans l'obtention de plusieurs temps de relaxation relatifs à certains niveaux excités. Nous ferons, au paragraphe C, la description des relaxations que l'on peut mettre en évidence par cette méthode.

A. PRINCIPE GENERAL

De nombreuses publications <sup>(28)</sup><sup>(29)</sup><sup>(30)</sup><sup>(31)</sup> ont traité le problème du fonctionnement d'un laser soumis à un champ magnétique. Si l'on s'intéresse aux propriétés des atomes, l'étude des caractéristiques du faisceau émis conduit à des interprétations délicates : en effet, le laser est aussi sensible aux propriétés de la cavité. De plus, en raison de saturations essentielles au fonctionnement d'un oscillateur, les caractéristiques du faisceau laser ne dépendent pas linéairement des paramètres atomiques.

.../...

L'utilisation proposée par JAVAN (<sup>32</sup>) de la lumière de fluorescence émise par les atomes d'une cellule séparée du laser évite ces difficultés. De nombreux expérimentateurs (<sup>33</sup>)(<sup>34</sup>) ont utilisé depuis cette méthode. Mais il nous est apparu qu'une étude plus complète était nécessaire à cause de l'existence de plusieurs temps de relaxation, de l'influence de la diffusion multiple cohérente de certaines raies de fluorescence et des effets liés à l'émission spontanée se produisant aussi bien sur la même raie que l'oscillation laser que sur d'autres raies de fluorescence.

Nous nous limitons à la réponse linéaire des atomes. Cela est suffisant pour atteindre les caractéristiques propres du niveau inférieur et supérieur de la transition laser ainsi que celles d'autres niveaux excités par cascade radiative (<sup>14</sup>)(<sup>15</sup>).

En conséquence, nous allons tout d'abord rassembler les hypothèses de cette théorie avant de présenter le principe du calcul.

#### A.1 - Les hypothèses

Nous considérons un gaz d'atomes possédant cinq niveaux d'énergie a, b, f, g et h (fig. 1). Nous cherchons à calculer l'intensité et le diagramme de polarisation de la lumière de fluorescence émise par les atomes tombant du niveau a sur le niveau g, ceux tombant du niveau b sur le niveau f ou par ceux tombant du niveau f vers le niveau h lorsque le gaz est soumis :

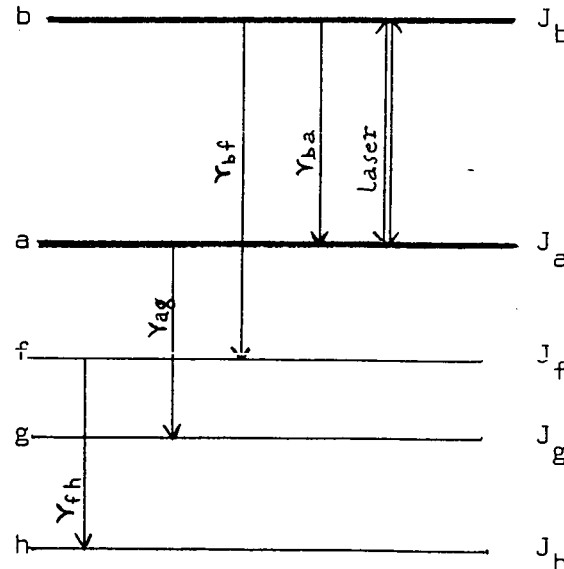


FIGURE 1

.../...

- a) à une décharge qui peuple tous les niveaux excités
- b) à une irradiation laser résonnante pour la transition  $b \leftrightarrow a$
- c) à un champ magnétique statique

On suppose que les caractéristiques du faisceau laser sont indépendantes du milieu atomique : le laser, supposé multimode est traité classiquement comme un champ électrique oscillant (<sup>5</sup>).

Pour le milieu atomique, les cinq niveaux considérés ont une structure Zeeman déterminée par leur moment cinétique total  $J_a$ ,  $J_b$ ,  $J_f$ ,  $J_g$  et  $J_h$ . La décharge est supposée homogène sur tout le volume considéré et constante dans le temps. Elle n'introduit aucune orientation ni aucun alignement dans les niveaux excités. Ceci revient à admettre qu'aux pressions utilisées, le bombardement des atomes par les électrons de la décharge est isotrope.

Nous supposons également que les processus de relaxation (collisions - diffusion multiple cohérente des raies de résonance ...) sont isotropes. Ceci n'est pas rigoureux -comme nous le montrerons en détail au chapitre III sur l'exemple des collisions entre les atomes du niveau excité et ceux de l'état fondamental-, mais, jusqu'à présent, aucun résultat expérimental n'a permis de détecter un écart avec les prévisions qu'entraîne cette hypothèse simplificatrice. A ce stade, nous admettons donc que la théorie isotrope suffit.

#### A.2 - Le principe du calcul

A cause de l'isotropie de l'excitation par la décharge et de la relaxation, il est commode de développer la matrice densité des niveaux a, b et f sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles (<sup>35</sup>) :

.../...



$$(1) \quad \rho_{\alpha\beta}^{\alpha\beta k} = \text{Tr} (\rho^{\alpha\beta T(k)})$$

où les indices  $\alpha, \beta$  désignent a, b ou f. Pour simplifier l'écriture, nous notons  $\rho_{\alpha}$  et  $\rho_T$  à la place de  $\rho_{\alpha\alpha}$  et  $\rho_{TT}$ .

La théorie isotrope implique que la relaxation de chaque composante  $\rho_{\alpha\beta}^{\alpha\beta k}$  peut être décrite par un temps de relaxation et, de plus, que ce temps de relaxation est unique pour un ordre d'opérateur k donné <sup>(19)</sup><sup>(22)</sup><sup>(23)</sup>

$$(2) \quad \left( \frac{d}{dt} \rho_{\alpha\beta}^{\alpha\beta k} \right)_{\text{relax}} = -\Gamma_{\alpha\beta}(k) \rho_{\alpha\beta}^{\alpha\beta k} = -\frac{\rho_{\alpha\beta}^{\alpha\beta k}}{T_{\alpha\beta}(k)}$$

Nous verrons, au paragraphe C, la forme que peut prendre ce temps de relaxation.

En raison de l'effet Doppler, les atomes de vitesse différente ne voient pas la même fréquence optique; ils ne sont donc pas soumis au même hamiltonien. Pour cette raison, nous sommes obligés de résoudre le problème pour chaque classe de vitesse. En fait, seule compte la projection v de la vitesse des atomes sur la direction de propagation de l'onde laser.

La matrice densité des atomes de vitesse v obéit à l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\dot{\rho}(r,t; v) = -i [ \mathcal{H}(r,t), \rho(r,t; v) ] + \Lambda(v) + \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{relax}} + \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{tr.}}$$

(3)

.../...

Explicitons les éléments de cette équation.

La matrice d'excitation  $\Lambda(v)$  représente les atomes portés par unité de temps et de volume dans les états a, b ou f par la décharge. Elle est diagonale dans la base standard  $|J, M_J\rangle$ . Si on suppose de plus que les atomes du gaz sont soumis à l'agitation thermique et que la répartition des vitesses est une répartition de Maxwell de température T indépendante de l'état d'excitation interne des atomes, chaque élément diagonal peut s'écrire

$$(4) \quad \lambda_{\alpha}(v) = \lambda_{\alpha} \frac{1}{v_0 \sqrt{\pi}} e^{-(v/v_0)^2}$$

avec  $v_0 = \sqrt{2RT/M}$

Le terme de transfert  $(dp/dt)_{tr}$  représente l'effet de l'émission spontanée de b vers a ou de b vers f<sup>\*</sup>. Ce terme n'agit que sur les niveaux inférieurs des transitions  $b \rightarrow a$ ,  $b \rightarrow f$  (ou  $a \rightarrow g$ ). Il introduit dans les équations un terme source dépendant du niveau supérieur b.

DUCLOY (<sup>14</sup>)(<sup>15</sup>) a montré qu'en raison du caractère isotrope de l'émission spontanée, le couplage entre le niveau supérieur et le niveau inférieur d'une transition optique ne se fait qu'entre tenseurs de même nature (même k et même q)

.../...

---

\* Le transfert d'excitation de b vers f ou de a vers g se traite de façon complètement symétrique. Il suffit donc de traiter un des deux cas. Par contre, pour les niveaux en interaction directe avec le laser, il faut distinguer le niveau supérieur b et le niveau inférieur a.

$$(5) \quad \left( \frac{d \rho_q^k}{dt} \right)_{tr} = \Theta(b, a, k) \rho_q^k$$

$$(6) \quad \left( \frac{d \rho_q^k}{dt} \right)_{tr} = \Theta(b, f, k) \rho_q^k$$

où  $\Theta(i, j, k)$  est un coefficient réel qui vaut explicitement

$$(7) \quad \Theta(i, j, k) = (-)^{J_i + J_j + k + 1} \gamma_{ij}(2J_i + 1) \begin{Bmatrix} k & J_i & J_i \\ 1 & J_j & J_j \end{Bmatrix}$$

où  $\gamma_{ij}$  est la probabilité de transition de la raie  $i \rightarrow j$ .

En l'absence d'irradiation laser, ce processus ne peut se distinguer des autres processus de population du niveau a (ou f) et il est déjà inclus dans  $\lambda_a(\nu)$  (ou  $\lambda_f(\nu)$ ). Autrement dit, le terme de transfert donné par (5) et (6) ne joue que sur la variation de  $\rho$  due à l'irradiation laser.

L'hamiltonien  $\mathcal{H}$  est la somme de trois termes :

$$(8) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - M_Z H + R(\vec{r}, t)$$

Les deux premiers représentent respectivement l'hamiltonien de l'atome libre et l'hamiltonien Zeeman. L'interaction avec le laser s'écrit sous la forme suivante :

$$(9) \quad \vec{R}(\vec{r}, t) = -\vec{D}_e \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$$

où  $\vec{D}_e$  est l'opérateur dipôle électrique et  $\vec{E}$  le champ électrique qui décrit le faisceau laser. On développe  $\vec{E}$  sur les différents modes  $\mu$  du laser

.../...

$$(10) \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{\mu} \vec{E}^{\mu}(\vec{r}, t) = \sum_{\mu} \left[ \vec{\mathcal{E}}^{\mu} e^{-i(\omega_{\mu} t - \vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r})} + \vec{\mathcal{E}}^{\mu*} e^{+i(\omega_{\mu} t - \vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r})} \right]$$

où le vecteur complexe  $\vec{\mathcal{E}}^{\mu}$  caractérise l'amplitude et la polarisation du mode  $\mu$ .

En particulier pour une polarisation plane, on a :

$$(11) \quad \vec{\mathcal{E}}^{\mu} = \vec{E}^{\mu} e^{-i\phi_{\mu}} \quad \text{avec } \vec{E}^{\mu} \text{ réel.}$$

Dans le cas général, nous ne pouvons pas résoudre rigoureusement l'équation (3). Nous devons utiliser un calcul de perturbation. Nous cherchons en conséquence un développement de la matrice  $\rho$  en fonction des puissances successives du champ électrique de l'onde laser.

$$(12) \quad \alpha_{\rho}^{\beta k}_{\mathbf{q}} = \sum_n \alpha_{(n)\rho}^{\beta k}_{\mathbf{q}}$$

Pour obtenir la composante macroscopique de ce développement, il faut ensuite intégrer chaque  $\alpha_{(n)\rho}^{\beta k}_{\mathbf{q}}$  sur les vitesses.

Les premiers termes non nuls dans  $\alpha_{\rho}$  dus à l'effet du laser sont des termes du second ordre. Ils ne font intervenir que les temps de relaxations des niveaux et non pas ceux des "cohérences optiques". A l'ordre le plus bas, cette relaxation des cohérences optiques n'apparaît pas.

Si la polarisation du laser est plane -ce qui correspond au cas expérimental envisagé dans ce travail-, le laser induit au second ordre une modification

.../...

de population et crée de l'alignement. (note 1).

Pour un champ magnétique H parallèle à la direction de propagation du laser porté par Oz et une polarisation plane suivant Ox, on obtient en effet :

- pour le niveau supérieur de la transition laser b

$$(13) \left\{ \begin{array}{l} \rho_{(2)0}^b = - \frac{|D_{ab}|^2}{\Gamma_b(0)} \frac{1}{3 \sqrt{2J_b + 1}} D \\ \rho_{(2)0}^b = - \frac{|D_{ab}|^2}{\Gamma_b(2)} \frac{(-1)^{J_a + J_b + 1}}{\sqrt{6}} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{array} \right\} D \\ \rho_{(2)\pm 2}^b = + \frac{|D_{ab}|^2}{2} \frac{(-1)^{J_a + J_b + 1}}{\Gamma_b(2) \pm 2i\omega_b} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{array} \right\} D \end{array} \right.$$

- pour le niveau inférieur f de la raie de fluorescence b → f

$$(14) \quad \rho_{(2)q}^f = \Theta(b, f, k) \frac{1}{\Gamma_f(k) + iq\omega_f} \rho_{(2)q}^b$$

- et pour le niveau inférieur de la transition laser a

.../...

(note 1) - En toute rigueur, il peut induire de l'orientation si les modes ne sont pas répartis symétriquement par rapport au profil Doppler. Cet effet est toujours négligeable avec un laser multimode.

(15)

$$\begin{aligned}
 {}_{(2)}\rho_{00}^a &= \frac{|\mathcal{D}_{ab}|^2}{\Gamma_a(0)} \frac{1}{3\sqrt{2J_a+1}} \left(1 - \frac{\gamma_{ba}}{\Gamma_b(0)}\right) D \\
 {}_{(2)}\rho_{00}^a &= \frac{|\mathcal{D}_{ab}|^2}{\Gamma_a(2)} \frac{(-)^{J_a+J_b+1}}{\sqrt{6}} \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_b & J_a & J_a \end{matrix} \right\} D \times \\
 &\times \left[ 1 - (-)^{J_a+J_b+1} \frac{\gamma_{ba}}{\Gamma_b(2)} (2J_b+1) \frac{\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 2 & J_b & J_b \\ 1 & J_a & J_a \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_b & J_a & J_a \end{matrix} \right\}} \right] \\
 {}_{(2)}\rho_{\pm 2}^a &= - \frac{|\mathcal{D}_{ab}|^2}{2} \frac{(-)^{J_a+J_b+1}}{\Gamma_a(2) \pm 2i\omega_a} \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_b & J_a & J_a \end{matrix} \right\} D \times \\
 &\times \left[ 1 - (-)^{J_a+J_b+1} \frac{\gamma_{ba} (2J_b+1)}{\Gamma_b(2) \pm 2i\omega_b} \frac{\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 2 & J_b & J_b \\ 1 & J_a & J_a \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_b & J_a & J_a \end{matrix} \right\}} \right]
 \end{aligned}$$

Dans ces formules,  $\mathcal{D}_{ab} = \langle J_a || D_e || J_b \rangle$  est l'élément de matrice réduit de l'opérateur dipôle électrique.  $\omega_\alpha = \beta g_\alpha H$  caractérise la structure Zeeman du niveau  $\alpha$ .

Le coefficient D est une fonction complexe du spectre du laser qui contient l'effet de l'intégration sur la distribution maxwellienne des vitesses. D est proportionnel à la différence de population initiale entre les niveaux a et b. Si  $\Delta$  est la largeur Doppler de la raie  $a \rightarrow b$ , tant que la condition

$$\omega_a, \omega_b \ll \Delta$$

est réalisée, on peut admettre que D est indépendant du champ magnétique.

.../...

Enfin  $D$  dépend linéairement de l'intensité des différents modes d'oscillation du laser. C'est dans ce sens que les  $\alpha_{(2)}^{\alpha}$  représentent la réponse linéaire du milieu au pompage laser. Il serait faux de dire que  $\alpha_{(2)}^{\alpha}$  dépend linéairement de l'intensité totale du laser.  $D$  caractérise le couplage linéaire entre le milieu atomique et le laser.

Si  $D$  ne dépend pas du champ magnétique, la modification de population et l'alignement longitudinal induit ne dépendent pas non plus du champ magnétique. Par contre, l'alignement transversal induit soit directement dans les niveaux inférieur et supérieur de l'oscillation laser, soit indirectement par effet de cascade sur le niveau inférieur d'une raie de fluorescence dépend lui du champ magnétique et s'annule quand  $\omega_{\alpha} \gg \Gamma_{\alpha}(2)$ . C'est sur cette variation de l'alignement transversal avec  $H$  que repose le principe de l'effet Hanle.

En champ magnétique nul, la symétrie du système est entièrement déterminée par le faisceau laser. Dans ce cas, DUCLOY (14) a démontré deux relations très générales valables à tous les ordres de perturbation

(16) pour  $H = 0$   $\alpha_{\rho_2}^2 = \alpha_{\rho_{-2}}^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \alpha_{\rho_0}^2$

Dans le cas où la transition laser  $J_b \rightarrow J_a$  est une transition du type  $1 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$  ou  $0 \rightarrow 1$ , le rapport  $\alpha_{\rho_0}^2 / \alpha_{\rho_0}^0$  ne dépend pas de l'intensité du laser. Il est, par conséquent, donné par le rapport des résultats du 2ème ordre.

.../...

Pour une transition laser  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  ou  $1 \rightarrow 1$   
 et pour  $H = 0$

$$(17) \quad \frac{\alpha \rho_0^2}{\alpha \rho_0^0} = \frac{\alpha (2) \rho_0^2}{\alpha (2) \rho_0^0}$$

De surcroît pour une transition  $1 \rightarrow 0$  ou  $0 \rightarrow 1$ , cette propriété  
 reste vraie pour toute valeur du champ magnétique.

Quelle que soit la transition laser, on peut enfin remarquer que la  
 relation (14) établie à l'ordre 2 est en réalité valable à tous les ordres quel que  
 soit  $H$

$$(18) \quad f \rho_q^k = \theta(b, f, k) \frac{1}{\Gamma_f(k) + iq\omega_f} b \rho_q^k$$

Les relations (16)(17) et (18) qui s'appliquent pour toute valeur de l'intensité  
 d'irradiation seront souvent appliquées dans la suite et leurs conséquences véri-  
 fiées en détail expérimentalement.

B. GRANDEURS OBSERVABLES SUR LA LUMIERE DE FLUORESCENCE

On peut calculer en fonction de la matrice densité  $\alpha_\rho$  l'intensité  
 de la lumière de fluorescence émise sur la raie  $\alpha \rightarrow \beta$  <sup>(6)</sup><sup>(7)</sup><sup>(8)</sup>. En particulier, la  
 lumière de fluorescence émise dans le plan  $xOy$ , perpendiculaire à la direction de  
 propagation du laser et dans une direction faisant un angle  $\phi$  avec la polarisation  
 du laser, est donnée par les formules suivantes (fig. 2) :

.../...



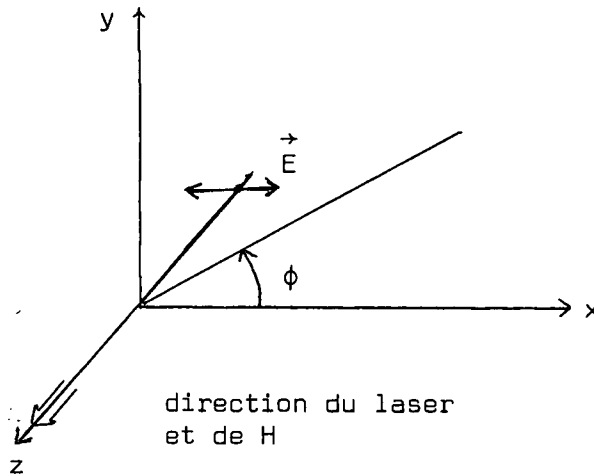


FIGURE 2

$$(19) \quad L_{\alpha \beta}^{\pi} = \frac{3\gamma_{\alpha\beta}(1-x_{\alpha\beta})}{8\pi} (2J_{\alpha}+1) \left[ \frac{1}{3\sqrt{(2J_{\alpha}+1)}} \alpha_{\rho_0}^0 + \sqrt{\frac{2}{3}} \alpha_{\rho_0}^2 (-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{Bmatrix} \right]$$

pour la composante de polarisation  $\pi$  et, pour la composante de polarisation  $\sigma$ , on a :

$$(20) \quad L_{\alpha \beta}^{\sigma} = \frac{3\gamma_{\alpha\beta}(1-x_{\alpha\beta})}{8\pi} (2J_{\alpha}+1) \left[ \frac{1}{3\sqrt{(2J_{\alpha}+1)}} \alpha_{\rho_0}^0 + \frac{1}{\sqrt{6}} \alpha_{\rho_0}^2 (-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}+1} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{Bmatrix} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\alpha_{\rho_2}^2 e^{2i\phi} + \alpha_{\rho_{-2}}^2 e^{-2i\phi}) (-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{Bmatrix} \right]$$

$x_{\alpha\beta}$  est le taux de réabsorption de la raie de fluorescence  $\alpha \rightarrow \beta$ . Il est clair sous cette forme que la composante de polarisation  $\sigma$  contient un terme anisotrope.

On désigne par  $\Delta L_{\alpha \beta}$  l'effet du laser sur ces composantes.

Expérimentalement, nous nous limiterons aux angles d'observation

$\phi = 0$  et  $\phi = \pi/2$  (respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de polarisation

.../...

du laser). Nous noterons  $L_{\alpha \rightarrow \beta}^{\sigma} \parallel$  et  $L_{\alpha \rightarrow \beta}^{\sigma} \perp$  les intensités lumineuses correspondantes.

On déduit très simplement de (17) :

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_{\alpha \beta}^{\sigma} \parallel - L_{\alpha \beta}^{\sigma} \perp = 2 L_{\alpha \beta}^{\sigma} \text{ (aniso)} \\ L_{\alpha \beta}^{\sigma} \text{ (aniso)} = \frac{3\gamma_{\alpha\beta}(1-x_{\alpha\beta})}{8\pi} (2J_{\alpha}+1) \operatorname{Re} \{ \alpha_{\rho_2}^2 \} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{array} \right\} (-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}} \end{array} \right.$$

ce qui montre que la partie anisotrope de la composante de polarisation  $\sigma$  de la lumière de fluorescence est proportionnelle à la partie réelle de l'alignement transversal et par suite permet de la détecter.

On peut également construire deux autres observables intéressantes.

Tout d'abord sur la lumière de polarisation  $\sigma$ , le taux d'anisotropie en champ nul

R défini par

$$(22) \quad R = \frac{\Delta L_{\parallel}^{\sigma} - \Delta L_{\perp}^{\sigma}}{\Delta L_{\parallel}^{\sigma} + \Delta L_{\perp}^{\sigma}} = \frac{(-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{array} \right\} \alpha_{\rho_2}^2 (H=0)}{\frac{1}{3\sqrt{2J_{\alpha}+1}} \alpha_{\rho_0}^0 + \frac{1}{\sqrt{6}} (-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}+1} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{array} \right\} \alpha_{\rho_0}^2}$$

représente physiquement le rapport entre l'effet d'interférence des composantes  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  de l'onde laser (excitation en polarisation "cohérente" (7) qui crée de l'alignement transversal) et l'effet de ces deux composantes prises séparément (excitation incohérente qui modifie les populations et crée de l'alignement longitudinal).

.../...

En champ magnétique nul, le rapport entre l'alignement longitudinal  $\alpha_{\rho_0}^2$  et l'alignement transversal  $\alpha_{\rho_{\pm 2}}^2$  est déterminé par la relation (16). En conséquence R peut être exprimé uniquement en fonction du rapport  $\alpha_{\rho_0}^2 / \alpha_{\rho_0}^0$

$$(23) \quad R = \frac{(-)^{J_\alpha + J_\beta + 1} \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_\beta & J_\alpha & J_\alpha \end{Bmatrix} (\alpha_{\rho_0}^2 / \alpha_{\rho_0}^0)_{H=0}}{\frac{1}{3 \sqrt{2J_\alpha + 1}} + \frac{1}{\sqrt{6}} (-)^{J_\alpha + J_\beta + 1} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_\beta & J_\alpha & J_\alpha \end{Bmatrix} (\alpha_{\rho_0}^2 / \alpha_{\rho_0}^0)_{H=0}}$$

Si on connaît R, on peut alors calculer le rapport entre l'alignement longitudinal et la modification de population en champ nul

$$(24) \quad \frac{\alpha_{\rho_0}^2}{\alpha_{\rho_0}^0} = \frac{R}{3 - R} \frac{(-)^{J_\alpha + J_\beta + 1}}{\sqrt{\frac{3}{2}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_\beta & J_\alpha & J_\alpha \end{Bmatrix}}$$

Si la transition laser est du type  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  ou  $1 \rightarrow 1$ , en utilisant (17), on voit immédiatement sur la formule (23) que R est indépendant de l'intensité d'irradiation.

Enfin, en comparant l'effet du laser sur la lumière de polarisation  $\pi$  de deux raies de fluorescence  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\alpha \rightarrow \beta'$  issues du même niveau  $\alpha$ , on peut construire la quantité  $F(\alpha, \beta, \beta')$  qui permet de déterminer le rapport entre l'alignement longitudinal et la modification de population induite par le laser dans le niveau  $\alpha$ .

$F(\alpha, \beta, \beta')$  est défini par

.../...

$$(25) \quad F(\alpha, \beta, \beta') = \frac{\Delta L_{\alpha\beta}^{\pi}}{\Delta L_{\alpha\beta'}^{\pi}} \cdot \frac{{}^{(0)}L_{\alpha\beta}^{\pi}}{{}^{(0)}L_{\alpha\beta'}^{\pi}} = \frac{1+(-)^{J_{\alpha}+J_{\beta}} \sqrt{6(2J_{\alpha}+1)} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{Bmatrix} \frac{\alpha^2 \rho_0}{\alpha^0 \rho_0}}{1+(-)^{J_{\alpha}+J_{\beta'}} \sqrt{6(2J_{\alpha}+1)} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\beta'} & J_{\alpha} & J_{\alpha} \end{Bmatrix} \frac{\alpha^2 \rho_0}{\alpha^0 \rho_0}}$$

où  ${}^{(0)}L_{\alpha\beta}$  est la lumière de fluorescence émise en l'absence d'irradiation laser. Bien entendu pour que  $F(\alpha, \beta, \beta')$  ne soit pas trivialement égal à 1, il faut que  $J_{\beta'}$  soit différent de  $J_{\beta}$ .

Cette fois encore, si la transition laser est une transition du type  $1 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$  ou  $0 \rightarrow 1$ ,  $F(\alpha, \beta, \beta')$  défini par (24) est indépendant de l'intensité d'irradiation. Ce résultat n'est pas général.

La dépendance linéaire de  $L_{\alpha\beta}$  par rapport aux  $\alpha^k \rho_q$  permet de décomposer la lumière de fluorescence de la manière suivante :

$$(26) \quad L_{\alpha\beta} = {}^{(0)}L_{\alpha\beta}({}^{(\alpha)}\rho) + {}^{(2)}L_{\alpha\beta}({}^{(\alpha)}\rho) + {}^{(4)}L_{\alpha\beta}({}^{(\alpha)}\rho) + \dots$$

Le premier terme, déjà défini ci-dessus, ne dépend que de la population du niveau  $\alpha$ . La variation  $\Delta L_{\alpha\beta}$  de  $L_{\alpha\beta}$  sous l'effet du laser est

$$(26 \text{ bis}) \quad \Delta L_{\alpha\beta} = {}^{(2)}L_{\alpha\beta} + {}^{(4)}L_{\alpha\beta} + \dots$$

Si l'intensité du laser est très faible,  $\Delta L_{\alpha\beta}$  est sensiblement égal à  ${}^{(2)}L_{\alpha\beta}$ . En utilisant (13)(14)(15) et (19)(20), on peut voir que

$$(27) \quad {}^{(2)}L_{\alpha\beta} = D \ell_{\alpha\beta}$$

où  $\ell_{\alpha\beta}$  contient la dépendance de la direction d'observation de la raie observée, de sa polarisation, du champ magnétique et des relaxations, alors que D qui caractérise le

.../...

couplage linéaire entre le milieu atomique et le laser ne dépend pas de ces paramètres si  $\omega_\alpha \ll \Delta$ .

Nous allons admettre désormais qu'au moyen d'extrapolations convenables que nous verrons en détail au chapitre IV, nous savons déterminer expérimentalement  ${}^{(2)}L_{\alpha\beta}^\pi$  et  ${}^{(2)}L_{\alpha\beta}^\sigma$ . Nous allons voir que la construction de  $L_{\alpha\beta}^\sigma$  (aniso), de R et de F nous permet alors de déterminer les temps de relaxation de l'alignement et de la population.

De plus, pour une raie  $1 \rightarrow 1$  ou  $1 \rightarrow 0$  ou  $0 \rightarrow 1$ , en champ nul, à cause des équations (16) et (17), on peut montrer qu'à tous les ordres :

$$(27 \text{ bis}) \quad \Delta L_{\alpha\beta} (H=0) = \lambda_{\alpha\beta} (H=0) G (\dots E_\mu \dots)$$

où  $\lambda_{\alpha\beta}$  est le même que celui défini en (27) et où la fonction G est indépendante de la direction d'observation, de la raie de fluorescence observée et de sa polarisation. Bien entendu, quand tous les  $E_\mu$  tendent vers 0,  $\frac{G}{D} \rightarrow 1$ .

#### B.1 - Détermination de $\Gamma_\alpha^{(2)}$

$L_{\alpha\beta}^\sigma$  (aniso) est proportionnel à la partie réelle de l'alignement transversal. Nous allons étudier la dépendance de  $\text{Re} \left( \rho_2^{(\alpha)} \right)^2$  vis-à-vis de H dans plusieurs cas.

.../...

α) lumière de fluorescence émise à partir du niveau supérieur b de la transition laser

$$\operatorname{Re} \left( \begin{smallmatrix} b \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right) = \left( \begin{smallmatrix} b \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right)_{(H=0)} \frac{\Gamma_b(2)}{2} \left[ \frac{1}{\Gamma_b(2) + 2i\omega_b} + \frac{1}{\Gamma_b(2) - 2i\omega_b} \right]$$

$$(28) \quad \operatorname{Re} \left( \begin{smallmatrix} b \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right) = \left( \begin{smallmatrix} b \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right)_{(H=0)} \frac{\Gamma_b^2(2)}{\Gamma_b^2(2) + 4\omega_b^2}$$

La variation de  ${}^{(2)}L_{bf}^\sigma$  avec le champ magnétique est lorentzienne.

C'est l'effet Hanle. La largeur à mi-hauteur  $\Delta H_b$  de cette courbe est reliée à  $\Gamma_b(2)$  par :

$$(29) \quad \Gamma_b(2) = g_b \beta \Delta H_b$$

où  $g_b$  est le facteur de Landé et  $\beta$  est le magnéton de Bohr.

On obtient ainsi le temps de relaxation de l'alignement du niveau supérieur de la transition laser.

β) lumière de fluorescence émise à partir du niveau inférieur f d'une raie de fluorescence  $b \rightarrow f$  et qui n'est pas en interaction directe avec le laser  $b \rightarrow a$

On peut montrer, à partir de (14), que  $\operatorname{Re} \left( \begin{smallmatrix} b \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right)$  est proportionnelle à la quantité

$$(30) \quad y = \frac{\Gamma_b^2(2) \Gamma_f^2(2) - 4\Gamma_b(2) \Gamma_f(2) \omega_b \omega_f}{(\Gamma_b(2)^2 + 4\omega_b^2)(\Gamma_f^2(2) + 4\omega_f^2)}$$

.../...

soit, en posant  $\alpha = \frac{g_b \Gamma_f(2)}{g_f \Gamma_b(2)}$  et  $x = \frac{2g_b \beta H}{\Gamma_b(2)} = \frac{2\omega_b}{\Gamma_b(2)}$ ,

$$(31) \quad y = \frac{\alpha(\alpha-x^2)}{(1+x^2)(\alpha^2+x^2)}$$

Cette forme de courbe a été étudiée par M. DUCLOY (14). Ce dernier a montré comment on pouvait en déduire numériquement  $\alpha$ . Comme  $\Gamma_b(2)$  est déjà connu, on obtient ainsi le temps de relaxation de l'alignement de tout niveau f qui peut être excité par cascade radiative à partir du niveau supérieur de la transition laser.

$\gamma$ ) lumière de fluorescence émise à partir du niveau inférieur a d'une transition laser

La dépendance de  $\text{Re} \left( \begin{smallmatrix} a \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right)$  vis-à-vis de H est complexe dans le niveau inférieur de la transition laser. En effet, les deux effets décrits en  $\alpha$ ) et  $\beta$ ), l'effet Hanle direct et l'effet de cascade radiative, se trouvent réunis.

La forme générale de la courbe représentative a été explicitée pour la première fois par E. FOURNIER (17).

En posant

$$(32) \quad \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} = \frac{(-)^{J_a+J_b} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & J_b & J_b \\ 1 & J_a & J_a \end{Bmatrix} (2J_b+1)}{\begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_b & J_a & J_a \end{Bmatrix}}$$

$\text{Re} \left( \begin{smallmatrix} a \\ (2) \end{smallmatrix} \rho_2^2 \right)$  est proportionnel à  $y'$  défini par l'équation suivante :

.../...

$$(33) \quad y' = \frac{\Gamma_a^2(2)}{\Gamma_a^2(2) + 4\omega_a^2} - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} \Gamma_a(2) \frac{\Gamma_a(2) \Gamma_b(2) - 4\omega_a \omega_b}{(\Gamma_a^2(2) + 4\omega_a^2)(\Gamma_b^2(2) + 4\omega_b^2)}$$

C'est la somme d'une courbe de Lorentz, de largeur à mi-hauteur

$$(34) \quad \Delta H_a = \frac{\Gamma_a(2)}{g_a \beta}$$

où  $g_a$  est le facteur de Landé du niveau a, et d'une courbe étudiée en détail dans <sup>(14)</sup> qui se présente ici comme un terme correctif généralement peu important.

L'importance relative de ce terme correctif est caractérisée par le

paramètre  $\mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \frac{\gamma_{ba}}{\Gamma_b(2)}$  que l'on chiffrera dans chaque cas particulier.

Si ce terme est négligeable, la courbe représentative est assimilée à une forme de Lorentz et la largeur de cette courbe permet d'obtenir  $\Gamma_a(2)$ .

Si, par contre, ce terme n'est pas négligeable, pour obtenir le temps de relaxation du niveau inférieur de la transition laser, il faut connaître la probabilité de transition de la raie laser. Or, nous allons voir un peu plus loin (B-2-γ) qu'on peut déduire cette probabilité de transition des mesures de R ou de F et, par suite, obtenir dans tous les cas  $\Gamma_a(2)$ .

### B.2 - Détermination de $\Gamma_\alpha(0)$

Nous appelons  $R^{(1)}$  et  $F^{(1)}$  les valeurs de R et de F lorsque la modification de la lumière de fluorescence due à l'irradiation laser se limite à la contribution du second ordre. Nous distinguons cette fois encore les trois cas b, f et a.

.../...



α) Niveau supérieur b de la transition laser

On appelle  $R_{\beta \rightarrow \gamma}^{\alpha}$  le taux d'anisotropie observée sur la raie de fluorescence  $\beta \rightarrow \gamma$  lorsque le niveau  $\beta$  est en interaction résonnante avec le laser  $\alpha\beta$ . D'autre part, le rapport des modifications d'intensités  $F(\beta, \gamma, \gamma')$  défini par (25), observé sur les raies de fluorescence  $\beta \rightarrow \gamma$  et  $\beta \rightarrow \gamma'$  sous l'effet d'une irradiation laser  $\alpha\beta$ , sera noté  $F_{\beta\gamma\gamma'}^{\alpha}$ .

Avec ces notations, en rassemblant les relations (13)(22) et (24), on obtient respectivement

$$(35) \quad R_{b \rightarrow f}^{(1)a} = \frac{\frac{1}{2} (-)^{2J_b + J_a + J_f} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_f & J_b & J_b \end{Bmatrix}}{\frac{1}{9(2J_b + 1)} \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)} + \frac{1}{6} (-)^{2J_b + J_a + J_f} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_f & J_b & J_b \end{Bmatrix}}$$

que l'on peut écrire encore

$$(36) \quad R_{b \rightarrow f}^{(1)a} = \frac{\frac{1}{2} A_{b f}^a}{\frac{1}{3} \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)} + \frac{A_{b f}^a}{6}}$$

en posant

$$(37) \quad A_{\beta\gamma}^{\alpha} = (-)^{2J_{\beta} + J_{\alpha} + J_{\gamma}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\alpha} & J_{\beta} & J_{\beta} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_{\gamma} & J_{\beta} & J_{\beta} \end{Bmatrix} 3(2J_{\beta} + 1)$$

et d'autre part

.../...

$$(38) \quad F_{bff'}^{(1)a} = \frac{1 + (-)^{2J_b + J_a + J_f + 1} [3(2J_b + 1)] \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_f & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)}}{1 + (-)^{2J_b + J_a + J_f + 1} [3(2J_b + 1)] \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ J_f & J_b & J_b \end{matrix} \right\} \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)}}$$

que l'on peut alors écrire

$$(39) \quad F_{bff'}^{(1)a} = \frac{1 - A_{bf}^a \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)}}{1 - A_{bf'}^a \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)}}$$

Comme  $\Gamma_b(2)$  est déjà connu, on peut déduire de ces formules  $\Gamma_b(0)$  par une seule de ces déterminations. La concordance des différentes déterminations possibles nous servira à tester la présente théorie.

$R^{(1)}$  caractérise la sensibilité de la méthode; comme  $|R^{(1)}|$  est une fonction croissante de  $A_{bf}^a$ , il est intéressant de rassembler les valeurs de  $A_{bf}^a$  dans quelques cas particuliers

$$J_b = 1$$

$J_f \backslash J_a$	0	1	2
0	1/1	-1/2	1/10
1	-1/2	1/4	-1/20
2	1/10	-1/20	1/100

TABLEAU 1

.../...

$$J_b = 2$$

$A_{2f}^a$	$J_a$			
$J_f$		1	2	3
1		7/20	-7/20	$\sqrt{105}/60$
2		-7/20	7/20	-1/10
3		$\sqrt{105}/60$	-1/10	7/20

TABLEAU 2

Ces tableaux nous serviront dans la partie expérimentale (chap. IV) pour déterminer les raies laser d'irradiation et les raies de fluorescence les plus intéressantes pour observer l'effet Hanle.

β) Niveau inférieur f d'une raie de fluorescence b → f sans interaction directe avec le laser et observé sur une raie de fluorescence f → h

En rassemblant les équations (14) et (21), on obtient pour  $R^{(1)a}$  la relation suivante

$$(40) \quad R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^{(1)a} = \frac{\frac{1}{2} B_{bfh}^a}{\frac{1}{3} \cdot \frac{\Gamma_f(2)}{\Gamma_f(0)} \cdot \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)} + \frac{1}{6} B_{bfh}^a}$$

où

$$(41) \quad B_{bfh}^a = (-)^{J_a + J_h + 1} 3(2J_b + 1)(2J_f + 1) \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_h & J_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_a & J_b & J_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & J_f & J_f \\ 1 & J_b & J_b \end{Bmatrix}$$

Comme  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  sont déjà connus par l'étude du niveau supérieur et  $\Gamma_f(2)$  par l'effet Hanle de cascade, la détermination de  $R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^{(1)a}$  permet d'obtenir  $\Gamma_f(0)$ .

.../...

Cette fois encore, si la transition laser est du type  $1 \rightarrow 1$  ou  $1 \rightarrow 0$ ,

$R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^a$  est indépendant de l'intensité d'irradiation (<sup>17</sup>) et, par suite, égal à

$R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^{(1)a}$  défini par (40).

Mais quelle que soit la transition laser, il n'est pas nécessaire cette

fois d'extrapoler les résultats aux intensités laser très faibles pour déterminer  $\frac{\Gamma_f(2)}{\Gamma_f(0)}$ .

En effet, la détermination simultanée de  $R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^a$  et  $R_{b \rightarrow f}^a$ , l'intensité d'irradiation laser étant quelconque, suffit pour déterminer ce rapport  $\Gamma_f(2) / \Gamma_f(0)$ . En effet, en utilisant (18)(23) et (39), on peut exprimer  $R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^a$  en fonction de  $R_{b \rightarrow f}^a$  et de

$\frac{\Gamma_f(2)}{\Gamma_f(0)}$  comme le montre l'équation suivante :

$$(43) \quad R_{b \rightarrow f \rightarrow h}^a = \frac{\begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_h & J_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & J_b & J_b \\ 1 & J_f & J_f \end{Bmatrix}}{\frac{\Gamma_f(2)}{\Gamma_f(0)} \cdot \frac{(-)^{J_f+J_h+1}}{(2J_f+1) \sqrt{2J_b+1}} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_f & J_b & J_b \end{Bmatrix} \frac{3 - R_{b \rightarrow f}^a}{R_{b \rightarrow f}^a} + \frac{1}{3} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ J_h & J_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & J_b & J_b \\ 1 & J_f & J_f \end{Bmatrix}}$$

qui permet de calculer  $\Gamma_f(0)$  si  $\Gamma_f(2)$  est déjà connu.

γ) Niveau inférieur a de la transition laser

Là encore, les résultats sont compliqués par la superposition de l'interaction directe avec le laser et l'effet de cascade radiative à partir de b.

En utilisant les paramètres  $\mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)}$  et  $A_{\beta\gamma}^\alpha$  définis respectivement par les équations (32) et (37), on obtient :

$$(44) \quad R_{a \rightarrow g}^{(1)b} = \frac{\frac{1}{2} A_{a g}^b}{\frac{1}{3} \cdot \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \cdot \frac{(1 - \gamma_{ba} / \Gamma_b(0))}{(1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2))} + \frac{1}{6} A_{a g}^b}$$

.../...

et

$$(45) \quad F_{agg'}^{(1)b} = \frac{1 - A_{ag}^b \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \cdot \frac{1 - \gamma_{ba} / \Gamma_b(0)}{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2)}}{1 - A_{ag'}^b \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \cdot \frac{1 - \gamma_{ba} / \Gamma_b(0)}{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2)}}$$

On voit que dans le niveau inférieur de la transition laser, la détermination de  $R^{(1)}$  ou de  $F^{(1)}$  conduit à l'obtention de la quantité :

$$(46) \quad \left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^* = \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \cdot \frac{1 - \gamma_{ba} / \Gamma_b(0)}{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2)}$$

alors que pour le niveau supérieur,  $R^{(1)}$  ou  $F^{(1)}$  permettent d'obtenir directement le rapport  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$ .

Il est donc nécessaire, avant toute expérience significative sur le niveau inférieur de la transition laser, de faire tout d'abord l'étude préalable du niveau supérieur de la transition.

Une fois  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  connus, il faut déterminer la probabilité de transition  $\gamma_{ba}$  pour pouvoir atteindre à la fois  $\Gamma_a(2)$  et  $\Gamma_a(0)$ . Nous expliciterons en détail la méthode utilisée au chapitre IV, mais nous en présentons ici le principe.

Lorsque la relaxation est due uniquement à l'émission spontanée, toutes les observables ont le même temps de relaxation. Alors l'équation (46) s'écrit :

.../...

$$(47) \quad \left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right] * \text{émission spontanée} = \frac{1 - \gamma_{ba} / \gamma_b}{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \gamma_b}$$

ce qui permet de déterminer  $\gamma_{ba}$ .

En conclusion de ce paragraphe, nous voyons que l'analyse de la lumière de fluorescence émise par des atomes en interaction résonnante avec un laser de polarisation plane permet de mesurer le temps de relaxation de la population et de l'alignement de plusieurs niveaux.

Pour le niveau supérieur b de la transition laser, la largeur de l'effet Hanle et l'anisotropie en champ nul permettent de déterminer séparément  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  tant que l'intensité du laser est suffisamment faible pour qu'il soit légitime de ne tenir compte que de la réponse linéaire des atomes.

Pour le niveau inférieur f d'une raie de fluorescence (f étant sans interaction directe avec le laser), la forme de l'effet Hanle transmis par cascade et l'anisotropie en champ nul permettent de déterminer séparément  $\Gamma_f(2)$  et  $\Gamma_f(0)$  si l'on connaît au préalable  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$ . L'observation simultanée d'une raie de fluorescence issue de b et d'une raie issue de f permet d'obtenir  $\Gamma_f(2)$  et  $\Gamma_f(0)$  quelle que soit l'intensité du laser.

Pour le niveau inférieur a de la transition laser, on n'obtient pas directement  $\Gamma_a(2)$  et  $\Gamma_a(0)$ . A cause de l'effet de cascade radiative sur la transition  $b \rightarrow a$ , il est nécessaire de corriger ces mesures. Cette correction impose la connaissance préalable de  $\Gamma_b(2)$ , de  $\Gamma_b(0)$  et aussi de la probabilité de transition  $\gamma_{ba}$  de la raie laser.

.../...

## C. LA RELAXATION A L'INTERIEUR DES NIVEAUX EXCITES

### C.1 - Généralités

En raison du couplage avec les fluctuations du champ électromagnétique du vide, un atome isolé dans un niveau excité  $\alpha$  possède une durée de vie finie

$$T_{\alpha} = \frac{1}{\gamma_{\alpha}} \quad \text{où } \gamma_{\alpha} \text{ est la largeur naturelle du niveau (note 1)}$$

Les probabilités de relaxation  $\Gamma_{\alpha}$  de toutes les grandeurs (population, orientation, alignement, ...) sont alors égales à  $\gamma_{\alpha}$ .

Mais les atomes étudiés ne peuvent être considérés comme isolés. Dans le milieu atomique considéré, c'est-à-dire un milieu gazeux excité par une décharge, des processus de relaxation supplémentaires sont produits par le couplage des atomes excités du niveau  $\alpha$  avec trois catégories de perturbateurs.

a. les atomes présents dans le milieu; le couplage peut avoir deux origines : les collisions interatomiques et les effets de diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence.

L'efficacité du processus des collisions interatomiques est faible en raison de la courte portée des interactions interatomiques correspondantes. Comme les décharges envisagées sont peu intenses, la densité d'atomes dans les états excités est très faible et, par suite, il y a lieu de ne considérer que les collisions avec les atomes dans l'état fondamental. Cet effet dépend essentiellement de la densité d'atomes

.../...

---

(note 1)  $\gamma_{\alpha}$  est mesuré en (seconde)<sup>-1</sup>.

dans l'état fondamental et, par suite, des pressions partielles des gaz contenus dans la cellule d'étude.

Par contre, la portée des processus de diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence est beaucoup plus grande. Les interactions se produisent alors avec les atomes qui peuplent les niveaux inférieurs des raies de fluorescence et leurs effets sont sensibles avec des densités beaucoup plus faibles que dans le cas précédent. Il y a donc lieu de tenir compte à la fois des atomes de l'état fondamental (si le niveau étudié est un niveau de résonance et l'effet dépend alors de la pression partielle du gaz étudié) et des atomes présents dans les niveaux excités les plus peuplés, en pratique les niveaux métastables, auxquels le niveau  $\alpha$  étudié est relié par une transition dipolaire électrique. Ce dernier effet dépend de la population des niveaux excités et varie par suite avec l'intensité de la décharge dans la cellule d'étude.

b. les électrons et les ions de la décharge qui agissent par collision.

c. les parois de la cellule contenant les atomes étudiés; étant donné que la durée de vie est le plus souvent de l'ordre de  $10^{-8}$  s, le parcours pendant la durée de vie d'un atome de néon excité est inférieur à  $10^{-2}$  mm, ce qui est très petit devant les dimensions de la cellule. Il n'y a pas lieu de considérer ce processus.

Il reste donc à considérer trois processus de relaxation

.../...



- . les collisions avec les atomes dans l'état fondamental,
- . les effets de diffusion multiple cohérente de raies de fluorescence,
- . les collisions avec les électrons et les ions.

Avec quelques précautions, ces effets peuvent être considérés comme isotropes. La relaxation de la matrice densité peut alors être décrite par des temps de relaxations  $\frac{1}{\Gamma_{\alpha}(0)}$ ,  $\frac{1}{\Gamma_{\alpha}(1)}$ ,  $\frac{1}{\Gamma_{\alpha}(2)}$ , ... relatifs respectivement à la population, à l'orientation et à l'alignement. Ces effets n'étant pas corrélés sont additifs.

$$(48) \quad \Gamma_{\alpha}(k) = \gamma_{\alpha} + g_{\alpha}^{(k)} + (\Delta\Gamma_{\alpha}^{(k)})_{\text{diff. multiple}} + (\Delta\Gamma_{\alpha}^{(k)})_{\text{diff. multiple}}$$

où  $g_{\alpha}^{(k)}$  représente l'effet des collisions atomiques.

OMONT <sup>(22)</sup><sup>(23)</sup> a étudié de manière générale l'effet des collisions atomiques sur la relaxation de l'orientation et de l'alignement, mais l'adaptation de ses calculs à chaque niveau nécessite une étude particulière. Il y a lieu de généraliser quelques résultats obtenus par OMONT pour tenir compte de valeurs du moment cinétique  $J_{\alpha}$  quelconques et aussi de la simultanéité de plusieurs effets (collisions résonnantes, collisions non résonnantes, collisions de quenching). Cette étude fera l'objet du chapitre III du présent travail. Nous montrerons alors que  $g_{\alpha}^{(k)}$  peut se mettre sous la forme

$$(49) \quad g_{\alpha}^{(k)} = \sum_i \xi_i^{\alpha}(k) P_i$$

où  $P_i$  est la pression partielle du composant  $i$  et  $\xi_i^{\alpha}(k)$  un coefficient que nous expliciterons plus loin.

.../...

Il reste à étudier les effets de la diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence et les collisions avec les particules chargées. Nous rassemblerons pour finir les effets de la décharge.

### C.2 - La diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence

La théorie de la diffusion multiple cohérente due à BARRAT (<sup>18</sup>), puis reprise par OMONT (<sup>19</sup>) d'une part, DYAKONOV et PEREL (<sup>36</sup>) d'autre part a été vérifiée en détail dans de nombreux cas (<sup>18</sup>)(<sup>19</sup>)(<sup>20</sup>).

Lorsqu'un atome 1 orienté dans le niveau  $\alpha$  se desexcite par émission radiative d'une raie de fluorescence  $\alpha \rightarrow \beta$ , le photon émis peut être absorbé par un atome 2 du niveau  $\beta$ . Cet atome 2 est alors excité dans le niveau  $\alpha$  et, de plus, acquiert une partie de l'orientation de l'atome 1. De manière générale, toute grandeur liée aux atomes excités (population, orientation, alignement) peut être transférée totalement ou en partie d'un atome à l'autre.

Le transfert de population est bien connu et se caractérise par le coefficient de réabsorption globale  $x_{\alpha\beta}$ . Pour une raie de fluorescence  $\alpha \rightarrow \beta$  déterminée,  $x_{\alpha\beta}$  dépend de la densité atomique du niveau  $\beta$ . OMONT (<sup>19</sup>) et DYAKONOV et PEREL (<sup>36</sup>) ont calculé et tabulé ce coefficient en fonction du paramètre  $\chi L$  où  $L$  est une "dimension standard" de la cellule (ce paramètre donne un ordre de grandeur de ses dimensions dans le cas d'une cellule qui n'a pas la forme sphérique) et où  $\chi$  est le coefficient d'absorption linéaire du milieu moyenné sur le profil Doppler.  $\chi$  est entièrement calculable à partir de la probabilité de transition  $\gamma_{\alpha\beta}$  de la raie de fluorescence, de son nombre d'onde  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ , de la densité atomique  $N_\beta$  du niveau inférieur et de la vitesse moyenne  $v_0$ . Il est donné par la relation (<sup>19</sup>) :

.../...

$$(50) \quad \chi = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} \frac{6 N_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}}{k_0^3 v_0}$$

$x = f(\chi L)$  peut être représenté par la courbe suivante :

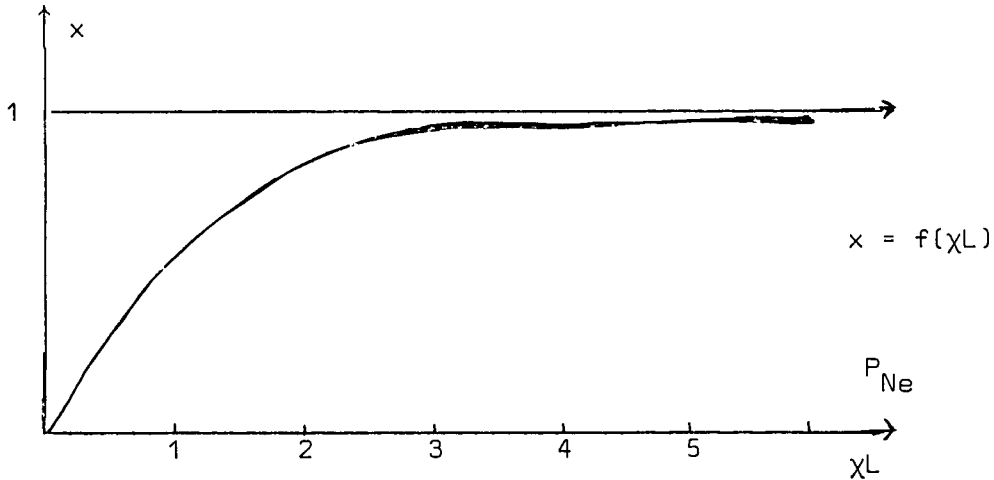


FIGURE 3

On voit que  $x \rightarrow 1$  dès que  $\chi L$  prend des valeurs de quelques unités. Dans ce cas, la diffusion multiple est dite "saturée".

L'effet de la diffusion multiple cohérente sur la relaxation se traduit alors par une modification  $(\Delta\Gamma_{\alpha}^{(k)})_{\text{diff. multiple}}$  négative, et proportionnelle à  $x$ . Le coefficient de proportionnalité dépend de l'ordre  $k$  considéré et des valeurs du moment cinétique  $J_{\alpha}$  et  $J_{\beta}$ .

De manière générale, dans le cas où les effets de diffusion multiple cohérente ont lieu simultanément sur plusieurs raies  $\alpha\beta$ , on a

$$(51) \quad (\Delta\Gamma_{\alpha}^{(k)})_{\text{diff. multiple}} = -\sum_{\beta} \alpha(k, J_{\alpha}, J_{\beta}) \gamma_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta}$$

.../...

où les coefficients  $\alpha(k, J_\alpha, J_\beta)$  sont donnés par (20)

$$(52) \quad \alpha(k, J_\alpha, J_\beta) = \frac{9}{2} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{\langle 1 \ 1 \ 0 \ 0 \mid k \ 0 \rangle^2}{2k + 1} \right\} (2J_\alpha + 1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_\alpha & J_\alpha & J_\beta \end{matrix} \right\}^2$$

En particulier  $\alpha(0, J_\alpha, J_\beta) = 1$ . Par contre, pour l'orientation et l'alignement  $\alpha(k, J_\alpha, J_\beta) < 1$ . L'interprétation physique en est très simple. Dans un processus de diffusion multiple cohérente, la population globale est conservée. Par contre, à cause des moyennes angulaires, l'alignement ou l'orientation ne se conservent que partiellement.

La validité de l'équation (51) repose sur plusieurs hypothèses :

- la symétrie sphérique du processus,
- le découplage entre l'excitation par le faisceau de pompage et les processus de diffusion multiple; ce découplage n'est sûrement pas parfait dans le cas d'un pompage optique laser du fait que l'interaction avec la lumière excitatrice dure tout le temps que l'atome passe dans le niveau excité. Il y aura donc lieu de chercher si les conséquences des relations (51) sont encore vérifiées dans ce cas.

### C.3 - Les collisions avec les particules chargées

Les collisions avec les particules chargées peuvent être décrites phénoménologiquement à l'aide de quelques paramètres (densité électronique, vitesse de diffusion des particules chargées, spectre d'énergie ...) dont nous nous proposons ici de donner un aperçu.

.../...

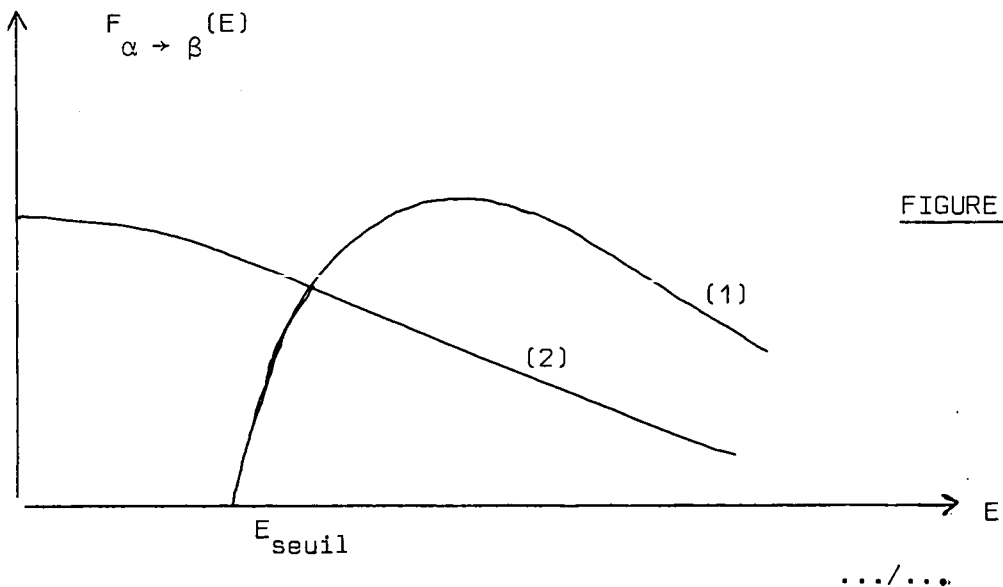
C-3-α) Les collisions électroniques

Le milieu où se produit l'interaction entre les atomes excités et le faisceau est, en réalité, une "colonne positive" de décharge. Si on veut interpréter des résultats de mesures obtenus avec un courant de décharge fini, il est indispensable de préciser la description de cette colonne positive (<sup>37</sup>).

L'énergie électrostatique des électrons et des ions est la même, mais en raison de leur masse, la vitesse des ions est beaucoup plus faible. Il est alors le plus souvent légitime de négliger l'effet des collisions avec les ions. Nous nous limiterons donc à la description des collisions avec les électrons.

Définissons tout d'abord les paramètres qui influent sur la section efficace de collision des électrons avec des atomes dans un niveau  $\alpha$ .

Pour la population tout d'abord, on définit la probabilité de transition  $F_{\alpha \rightarrow \beta}(E)$  entre un état initial  $\alpha$  et un état final  $\beta$  en présence d'un électron d'énergie  $E$ .  $F_{\alpha \rightarrow \beta}(E)$  prend l'allure décrite par la figure 4 (<sup>38</sup>).



Si  $E_\alpha > E_\beta$ , il existe un seuil  $E_{\text{seuil}} = E_\alpha - E_\beta$  et  $F_{\alpha \rightarrow \beta}(E)$  suit la courbe (1). Dans le cas contraire, il n'y a pas de seuil pour l'énergie des électrons et  $F_{\alpha \rightarrow \beta}(E)$  suit la courbe (2). Les élargissements du niveau  $\alpha$  dus aux chocs électroniques prennent alors la forme

$$(53) \quad (\Delta\Gamma(0))_{\text{coll. élect.}} = \sum_{\beta} \int_0^{\infty} F_{\alpha \rightarrow \beta}(E) \rho(E) dE$$

$\beta$  représente un état final quelconque;  $\rho(E)$  est la densité différentielle des électrons d'énergie  $E$ .

La densité électronique globale  $n(e)$  prend la forme

$$(54) \quad n(e) = \int_0^{\infty} \rho(E) dE$$

Pour la relaxation d'une grandeur plus complexe (l'alignement par exemple), la direction de la vitesse des électrons peut intervenir. Il faut alors généraliser (53) sous forme tensorielle.

On voit donc que les élargissements dus aux collisions électroniques ne dépendent pas directement de la densité électronique  $n(e)$ , mais plutôt du spectre d'énergie (ou de vitesse) de cette densité  $n(e)$ .

### C-3-β) La densité électronique $n(e)$

On connaît relativement bien la densité  $n(e)$ , car le nombre d'électrons libres d'une décharge est une grandeur facilement accessible à l'expérience. La méthode la plus répandue consiste à placer la colonne positive dans une cavité hyperfréquence dont on mesure le dérèglement en présence d'une décharge (variation de la fréquence d'accord pour des densités de  $10^{11}$  à  $10^{15}$  électrons par  $\text{cm}^3$ , méthode inter-

.../...

férentielle plus fine pour des densités plus faibles pouvant aller jusqu'à  $10^8$  électrons par  $\text{cm}^3$ ). Le dérèglement est sensible à l'indice du milieu, autrement dit au nombre total d'électrons présents dans la colonne positive.

Le courant total  $i_c$  de la décharge est le produit de la densité électronique  $n(e)$  par la vitesse de dérive des électrons  $v_e$  et la section de la colonne  $S$  (note 1).

(55)

$$i_c = -e n(e) v_e S$$

$e$  charge de l'électron

La vitesse de dérive dans le néon et dans l'hélium a fait l'objet de nombreuses mesures (<sup>40</sup>). On a ainsi montré que  $v_e$  est sensiblement proportionnel au facteur  $\mathcal{E}/P_t$  (où  $\mathcal{E}$  représente le champ électrique en volt par centimètre et  $P_t$  la pression du gaz en torr) lorsque ce facteur varie entre 1 et 6. Au-delà de cette dernière valeur, nous n'avons trouvé note de résultats expérimentaux que pour l'hélium (<sup>41</sup>) ( $\mathcal{E}/P$  varie de 1 à  $10^3$ ), mais il est vraisemblable que l'on peut étendre sans difficulté cette loi linéaire bien au-delà pour tous les mélanges.

.../...

---

(note 1) Ceci suppose une densité uniforme, ce qui n'est pas le cas en général (<sup>39</sup>). La densité électronique a une dépendance radiale et présente en particulier un maximum sur l'axe du tube. Toutefois, la forme de cette dépendance radiale dépend très peu pour un tube donné du courant  $i_c$  et de la pression  $P_t$ . L'équation (55) est encore valable à condition que  $n(e)$  représente la densité moyenne dans le tube.

Or, on sait que la tension aux bornes de la colonne positive est pratiquement indépendante de l'intensité  $i_c$  et, par suite, il en est de même pour  $\mathcal{E}$ . Pour un gaz donné, dans un tube donné, la vitesse de dérive des électrons  $v_e$  est une fonction de la pression. A pression constante, la densité électronique est par suite proportionnelle au courant de décharge  $i_c$ .

C-3-γ) Le spectre d'énergie des électrons

On caractérise parfois le spectre d'énergie par une température électronique  $T_e$  qui n'a de signification que lorsque la répartition des énergies est une répartition de Maxwell

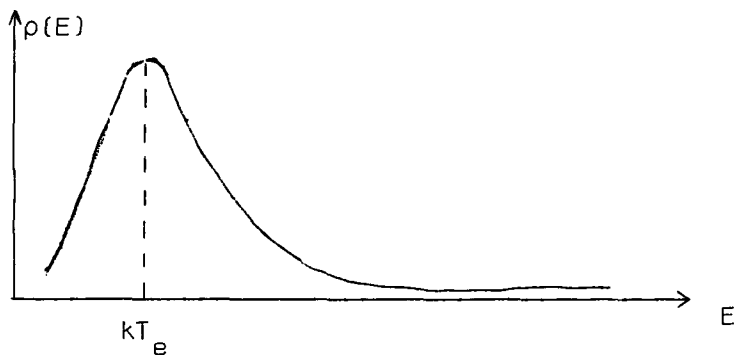


FIGURE 5

En fait, la répartition réelle est souvent assez différente d'une répartition de Boltzmann (<sup>42</sup>). En particulier, les électrons de forte énergie sont très peu déviés par les atomes et pénètrent très vite dans le verre des parois, ce qui contribue à diminuer leur nombre.

Jusqu'à présent, très peu de résultats concernant le spectre d'énergie ont été publiés pour des décharges dans des tubes laser de quelques millimètres de diamètre.

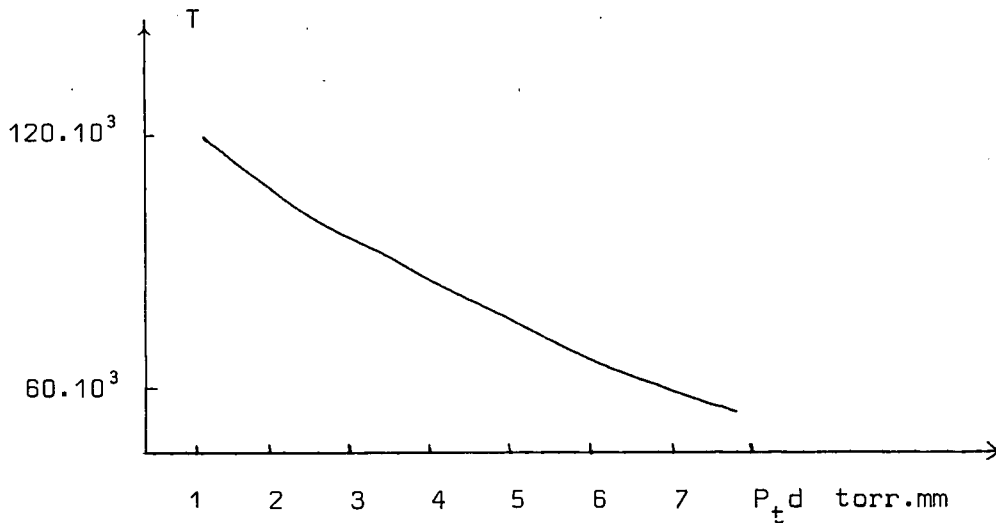
.../...



Si on admet la validité de l'hypothèse d'une distribution maxwellienne, la forme de  $\rho(E)$  dans une gamme d'énergie, si faible soit-elle, permet en principe de déterminer  $T_e$ . C'est ainsi que l'analyse du spectre de bruit (limitée sans doute à quelques  $10^{10}$  cycles) a permis à LABUDA et GORDON (<sup>43</sup>) de déterminer la température électronique  $T_e$  d'un certain nombre de mélanges d'hélium et de néon, en faisant varier le courant de décharge  $i_c$ , la pression  $P_t$  et le diamètre du tube  $d$ .

Les résultats sont les suivants :

- $T_e$  est indépendant du courant de décharge
- $T_e$  est une fonction du produit  $P_t \cdot d$  pour un mélange en proportions fixes d'hélium et de néon dont l'allure est représentée sur la figure



Si on admet la validité de ce résultat, c'est-à-dire si l'on admet que l'on peut représenter assez bien le spectre d'énergie des électrons par une température

.../...

électronique  $T_e$  en dépit des restrictions signalées au début de ce paragraphe, on voit que la température électronique varie de manière importante avec la pression  $P_t$  pour un tube de diamètre donné.

R.T. YOUNG (<sup>44</sup>) a publié une analyse théorique qui retrouve bien les résultats expérimentaux de LABUDA et GORDON et propose des valeurs de  $T_e$  pour un mélange quelconque d'hélium et de néon dans une gamme de valeurs de  $P.t$  (2 à 18) qui recouvre presque tous les résultats des expériences que nous décrirons au chapitre IV.

Que peut-on déduire de cette analyse phénoménologique en ce qui concerne la relaxation par les collisions électroniques ?

Pour une pression  $P_t$  donnée tout d'abord, nous savons que la température électronique  $T_e$  ne dépend pas de  $i_c$ , ce qui revient à dire que la forme de la densité différentielle  $\rho(E)$  est indépendante de  $i_c$ . Par suite, comme  $n(e)$  est proportionnel à  $i_c$ , en utilisant (54), on voit que la densité différentielle  $\rho(E)$  est, elle aussi, proportionnelle à  $i_c$ .

On en déduit deux conséquences importantes (en utilisant (53))

$$\begin{cases} (56) & (\Delta\Gamma(0))_{\text{coll. élect.}} = \kappa^{(0)}(P_i) i_c \\ (57) & (\Delta\Gamma(2))_{\text{coll. élect.}} = \kappa^{(2)}(P_i) i_c \end{cases}$$

où les constantes  $\kappa^{(0)}(P_i)$  et  $\kappa^{(2)}(P_i)$  dépendent des pressions partielles  $P_i$  des gaz composants de la décharge par l'intermédiaire des vitesses de dérives et des températures électroniques. Cette dépendance est, a priori, complexe.

.../...

Pour écrire la relation (57), il faut supposer, en outre, que  $(\Delta F(2))_{\text{coll.élect.}}$  ne dépend que de l'énergie des électrons et non pas de la direction de leur vitesse. C'est une hypothèse raisonnable dans le cas des décharges continues qui excitent les tubes laser à hélium-néon. Ceci est bien vérifié si la distribution des vitesses des électrons est isotrope. On retrouve une condition analogue pour expliquer le fait que la décharge ne crée aucune orientation et aucun alignement.

#### C.4 - Influence globale de la décharge sur la relaxation

Nous avons signalé jusqu'à présent deux effets possibles de la décharge sur la relaxation :

- a) la relaxation par les collisions électroniques,
- b) des effets de diffusion multiple cohérente liés à la population de niveaux excités particulièrement peuplés (en pratique, les niveaux métastables).

Mais, en outre, la décharge exerce une influence sur la relaxation en modifiant par des effets secondaires la densité et la vitesse moyenne des atomes de l'état fondamental. Ces variations de vitesse et de densité peuvent avoir plusieurs origines que nous allons analyser successivement.

##### C-4-α) L'effet thermique

Quand on augmente le courant de décharge  $i_c$ , la température atomique s'élève dans la colonne positive.

Si on suppose le volume occupé par la colonne positive (à la température  $T_1$ ) très petit par rapport au volume global de l'enceinte (à la température

.../...

$T_0$ ) sur laquelle on fait la mesure de la pression totale  $P_t$ , l'équilibre des pressions entre le volume occupé par la décharge et le reste de l'enceinte se fait grâce à une diminution locale  $\Delta N$  de la densité  $N$  dans la colonne positive

$$(58) \quad \frac{\Delta N}{N} = - \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

Pour calculer l'influence de cet effet thermique sur  $\Gamma(k)$ , il faut en outre connaître la dépendance de l'efficacité des collisions vis-à-vis de la vitesse moyenne et, par suite, de la température. Nous l'étudierons en détail au chapitre III.

Dans le cas général, les deux conséquences de l'effet thermique (diminution locale de la densité et augmentation de la vitesse) ne se compensent pas dans leur effet sur la relaxation et entraînent toujours une diminution de la relaxation. De plus, l'effet sur la relaxation de l'alignement ou de l'orientation est en valeur absolue très supérieur à l'effet sur la population

$$(59) \quad (\Delta\Gamma(1))_{th} , (\Delta\Gamma(2))_{th} \gg (\Delta\Gamma(0))_{th}$$

Nous verrons, au chapitre IV, que c'est la propriété qui permet de le distinguer dans nos expériences de certains effets de diffusion multiple de raies de fluorescence qui diminuent également les relaxations mais pour lesquels l'influence de la relaxation sur la population est toujours plus forte que celle sur l'alignement ou l'orientation

$$(60) \quad \begin{array}{ccc} (\Delta\Gamma(0))_{\text{diff.}} > (\Delta\Gamma(k))_{\text{diff.}} & \text{pour } k \neq 0 & \\ \text{multiple} & \text{multiple} & \dots/\dots \end{array}$$

C-4-β) L'électrophorèse ou la cataphorèse (27)(45)

La décharge produit des ions et ces derniers, dans le cas d'une décharge continue, sont animés d'une vitesse de dérive qui les porte vers la cathode. Ceci provoque un mouvement d'ensemble des atomes que l'on appelle électrophorèse et qui se traduit par un gradient de pression le long de la colonne positive (pression plus forte du côté de la cathode). Dans le néon seul, cet effet s'ajoute simplement à l'effet thermique que nous avons signalé plus haut

$$\Delta N_{\text{total}} = \Delta N_{\text{th}} + \Delta N_e$$

Dans les mélanges d'hélium et de néon, une complication supplémentaire provient du comportement différent de l'hélium et du néon dans une telle décharge

$$\Delta N_{\text{Ne, e}} \neq \Delta N_{\text{He, e}}$$

SCHMELTEKOPF (46) a fait, en 1964, une étude expérimentale très complète de cet effet dans des mélanges d'hélium et de néon. Les résultats présentés sous forme numérique indiquent qu'en plus d'une variation  $\Delta P_e$  de la pression totale, sensiblement indépendante de la composition initiale, la décharge provoque une variation de la composition du mélange hélium-néon.

L'importance de cet effet différentiel entre l'hélium et le néon dépend de la composition initiale du mélange. On cherchera dans chaque cas particulier à évaluer son effet sur  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  tant par l'effet des collisions que par l'effet de diffusion multiple des raies de résonance.

.../...

En conclusion de ce paragraphe, on peut prévoir que l'interprétation de la variation de  $\Gamma_{\alpha}(2)$  et  $\Gamma_{\alpha}(0)$  avec le courant  $i_c$  de la décharge ne sera pas simple. Nous verrons toutefois, au chapitre IV, que dans un certain nombre de cas l'un des effets prévus ici peut néanmoins être mis en évidence.

.../...

C H A P I T R E    I I

ANALYSE THÉORIQUE DU SPECTRE DU NÉON

ÉVALUATION DE  $\langle 3(\sum_i z_{(i)})^2 - (\sum_i \vec{r}_{(i)})^2 \rangle$  DANS QUELQUES NIVEAUX EXCITÉS

La mesure des temps de relaxation permet d'atteindre les sections efficaces de collisions détruisant les différentes grandeurs tensorielles que l'on définit dans un niveau excité (population, orientation, alignement, ...). Nous verrons, au chapitre suivant, que l'on peut, dans certains cas, exprimer la valeur des sections efficaces de collisions détruisant l'alignement ou l'orientation en fonction de la polarisabilité  $\bar{P}$  du niveau excité où  $\bar{P}$  est définie par

$$(1) \quad \bar{P} = e^2 \left[ 3(\sum_i z_{(i)})^2 - (\sum_i \vec{r}_{(i)})^2 \right]$$

les sommations étant faites sur tous les électrons.

Pour prévoir théoriquement la valeur des sections efficaces de collision, il est donc nécessaire de calculer les éléments de matrice de cet opérateur dans les niveaux excités correspondants et la première étape de ce calcul consiste à déterminer les fonctions d'onde. C'est le but qui est poursuivi dans ce chapitre de manière complète pour quelques niveaux excités du néon. Comme nous le verrons, la

.../...

méthode que nous allons suivre est applicable aux niveaux excités de tous les atomes de gaz rares.

Avant d'entrer dans le détail des calculs, nous précisons, dans une longue introduction, les idées physiques essentielles contenues dans ce chapitre. Le lecteur, peu intéressé par le détail des calculs, pourra ainsi, après cette introduction, passer directement au paragraphe II-F-4 où sont rassemblées les valeurs prévues pour la polarisabilité de quelques niveaux excités.

## INTRODUCTION. IDEE GENERALE DU CHAPITRE II

### a) Lien entre le spectre des gaz rares et celui des atomes à deux électrons

La détermination des fonctions d'onde repose sur l'étude du spectre d'énergie.

Or, depuis les travaux de PASCHEN (<sup>47</sup>), le spectre des états excités du néon a fait l'objet de très nombreuses publications à la fois théoriques et expérimentales. Ces états excités se répartissent en configurations



composées, après deux sous-couches complètes, par une sous-couche incomplète à laquelle manque un seul électron -dénommées dans la littérature anglo-saxonne "almost closed shells"- et un électron supplémentaire dans un état excité quelconque (fig. 1).

.../...



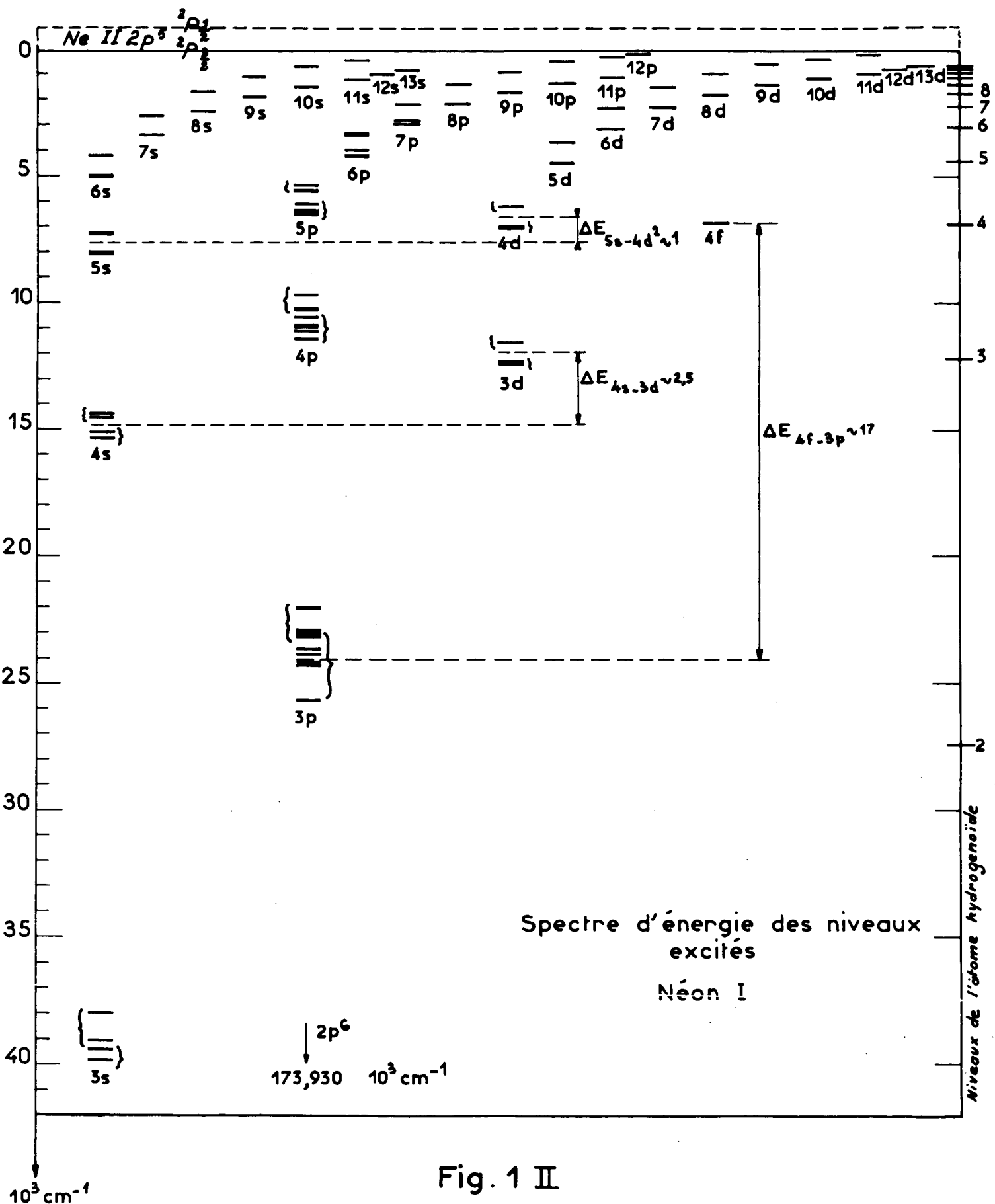


Fig. 1 II

Bien que l'interprétation de ces configurations  $2p^5 n\ell$  nécessite la théorie des spectres complexes développée pour la première fois par SHORTLEY (<sup>48</sup>) (<sup>49</sup>)(<sup>50</sup>) (note 1), les résultats sont particulièrement simples à cause de la similitude des propriétés avec celles d'une configuration d'atome à deux électrons, la configuration  $2p n \ell$ . Or cette dernière est bien connue.

La relation entre les éléments de matrice d'une configuration excitée de gaz rare,  $\ell_1^{m-1} \ell_2$ , composée d'une couche incomplète à laquelle il manque un seul électron ( $\ell_1^{m-1}$ ) et d'un électron quelconque  $\ell_2$  et les éléments de matrice de la configuration  $\ell_1 \ell_2$  que nous appelons "configuration complémentaire" est plus complexe qu'un simple changement de signe, en particulier pour tout élément de matrice qui dépend effectivement des spins.

Cette configuration complémentaire correspond aux configurations comportant deux électrons optiques. Dans toute la suite, nous l'appellerons, par abus de langage, configuration à deux électrons, mais ceci ne présume en rien des nombres quantiques principaux  $n_1$  et  $n_2$  qui leur sont associés.

SHORTLEY en 1932 (<sup>51</sup>) (et T.A.S. p. 295-299) a énoncé une règle de composition des nombres quantiques magnétiques  $m_{\ell(i)}$  et  $m_{S(i)}$  relatifs au moment angulaire et au spin du  $i^{\text{ème}}$  électron de la couche incomplète qui permet de calculer ,  
...../....

---

(note 1) La référence (<sup>50</sup>) The Theory of Atomic Spectra, par CONDON et SHORTLEY, sera le plus souvent rappelée par le symbole T.A.S.

à l'intérieur de la configuration  $\ell_1^{m-1} \ell_2$ , les éléments de matrice de l'interaction électrostatique entre des états des  $m-1$  électrons de la couche  $\ell_1$  et de l'électron  $\ell_2$ . Il a obtenu ainsi les éléments de matrice du terme direct de l'interaction électrostatique et les termes d'échange. Si, pour les termes directs, il suffit de changer le signe du résultat obtenu, pour l'atome à deux électrons, il n'y a pas de relation générale simple pour les termes d'échange.

Ces travaux ont permis toutefois d'interpréter la position relative des niveaux à l'intérieur de quelques configurations. Il faut citer en particulier les travaux de INGLIS et GINSBURG (<sup>52</sup>) sur la configuration  $2p^5 3p$  du néon, puis ceux de SHORTLEY (<sup>53</sup>) sur plusieurs configurations  $2p^5 n p$  et  $2p^5 n d$  du néon, de l'argon et du krypton (T.A.S. p. 300-315). Les auteurs ont utilisé les deux types de couplage bien connus pour les atomes à deux électrons : le couplage L S et le couplage j j , qu'il est intéressant d'explicitier pour les comparer ultérieurement à un troisième type de couplage introduit postérieurement par RACAH (<sup>24</sup>).

b) Les différents types de couplage. Signification physique du couplage de RACAH

Dans le couplage L S, on couple d'abord le moment orbital de la couche incomplète qui est nécessairement  $\ell_1$  au moment orbital  $\ell_2$  de l'électron externe pour former L. Simultanément, on couple le spin du coeur  $s_1$  (qui vaut toujours 1/2) au spin de l'électron externe  $s_2$  pour former S. On couple L et S pour former le moment cinétique J. Les vecteurs propres communs à  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{J}^2$ ,  $J_z$

.../...

peuvent être représentés sous la forme suivante :

$$|(\tau)(\ell_1^{m-1}\ell_2)L, (s_1^{m-1}s_2)S; J, M_J \rangle$$

où l'on entend par  $(\tau)$  tous les autres nombres quantiques nécessaires pour caractériser complètement ce vecteur propre, ou encore sous la forme :

$$|(\tau)(s_1^{m-1}s_2)S, (\ell_1^{m-1}\ell_2)L; J, M_J \rangle.$$

Il faut en effet préciser l'ordre dans lequel sont pris L et S à cause d'éventuels changements de signe dans la définition des vecteurs propres.

Dans le couplage  $j j$ , on couple d'abord le moment orbital et le spin du cœur pour former  $j_1$  et simultanément le moment orbital et le spin de l'électron externe pour former  $j_2$ . On couple ensuite  $j_1$  et  $j_2$  pour former le moment cinétique total J. Les vecteurs propres communs à  $\vec{j}_1^2$ ,  $\vec{j}_2^2$ ,  $\vec{J}^2$  et  $J_z$  se représentent ainsi :

$$|(\ell_1 s_1)^{(m-1)} j_1, (\ell_2 s_2) j_2; J, M_J \rangle$$

La justification de la notation  $(\ell_1 s_1)^{(m-1)} j_1$  sera donnée par la suite. Même en négligeant toute interaction entre les configurations  $\ell_1^{m-1}\ell_2$  et  $\ell_1^{m-1}\ell_2$ , le hamiltonien formé d'une part de l'interaction électrostatique entre les électrons et d'autre part du couplage spin-orbite à l'intérieur d'une configuration n'est diagonal dans aucune des bases ainsi définies. De plus, à l'intérieur de chaque configuration, la diagonalisation du hamiltonien est complexe toutes les fois qu'il y

.../...

a plus de deux niveaux de même moment cinétique J d'autant plus que, dans l'une ou dans l'autre de ces deux représentations, la plupart des éléments de matrice ont des ordres de grandeur comparables, si bien que la diagonalisation se prête mal à des résolutions approchées. Les fonctions propres du hamiltonien -pour chaque niveau de J donné- se présentent comme la superposition de toutes les fonctions propres (soit de L S J, soit de  $j_1 j_2 J$ ) et dans la plupart des cas, leurs poids relatifs sont comparables. Ni L S, ni  $j_1 j_2$  ne sont de "bons nombres quantiques" dans la plupart des cas.

Au contraire, le "couplage j l", introduit par RACAH (<sup>24</sup>) en 1942, définit une base qui se rapproche beaucoup mieux des fonctions propres du hamiltonien. Ce couplage se présente de la manière suivante : le moment cinétique du coeur  $j_1$  (obtenu par couplage du moment orbital et du spin du coeur) est couplé au moment orbital de l'électron externe  $l_2$  pour former un moment cinétique K. Ce dernier est enfin couplé au spin de l'électron externe  $s_2$  pour former le moment cinétique total J. Les vecteurs propres communs à  $\vec{j}_1^2$ ,  $\vec{l}_2^2$ ,  $\vec{K}^2$ ,  $\vec{J}^2$  et  $J_z$  se représentent de la manière suivante :

$$|(\tau) \left[ (\ell_1 s_1)^{(m-1)}_{j_1}, \ell_2 \right] K, s_2; J, M_J \rangle$$

Désormais, nous sous-entendrons les indices  $(\tau)$  et  $M_J$ . Nous utiliserons, quand il n'y aura aucune ambiguïté sur  $\ell_1$  et  $\ell_2$ , les notations condensées :

$$\begin{aligned} |(\ell_1 s_1)^{(m-1)}_{j_1}, (\ell_2 s_2)_{j_2}; J \rangle &\equiv | (J) (j_1 j_2) \rangle \\ | \left[ (\ell_1 s_1)^{(m-1)}_{j_1}, \ell_2 \right] K; s_2; J \rangle &\equiv | (J) \{ j_1, K \} \rangle \end{aligned}$$

.../...

Pour comprendre l'intérêt du couplage de RACAH, il est commode d'analyser les différents termes de l'hamiltonien en séparant la contribution des électrons (i) de la sous-couche incomplète et celle de l'électron externe (2)

$$(2) \quad \mathcal{H} = \sum_i V_{(i)} + V_{(2)} + \sum_{i=1}^{m-1} \xi_{(i)} \vec{l}_{(i)} \cdot \vec{s}_{(i)} + \xi_{(2)} \vec{l}_{(2)} \cdot \vec{s}_{(2)} \\ + e^2 \sum_{i,i'=1}^{m-1} \frac{e^2}{r_{ii'}} + e^2 \sum_{i=1}^m \frac{e^2}{r_{i2}} + \sum_j \frac{P_j^2}{2m} \quad (\text{note 1})$$

Dans cet hamiltonien,  $V_{(j)}$  représente l'interaction électrostatique entre l'électron (j) et le noyau;  $\xi_{(j)} \vec{l}_{(j)} \cdot \vec{s}_{(j)}$  est le terme de couplage spin-orbite pour l'électron (j). Les termes  $\frac{e^2}{r_{jj'}}$  représentent l'interaction électrostatique entre deux électrons.

A l'intérieur d'une configuration  $l_1^{m-1} l_2$ , les positions relatives des niveaux d'énergie sont données par les valeurs propres de l'hamiltonien réduit :

$$(3) \quad \mathcal{H}'_{\text{conf.}} = \sum_i \xi_{(i)} \vec{l}_{(i)} \cdot \vec{s}_{(i)} + \xi_{(2)} \vec{l}_{(2)} \cdot \vec{s}_{(2)} + e^2 \sum_i \frac{e^2}{r_{i2}} \\ = \sum_{i=1}^{m-1} \mathcal{H}_{\text{SO}(i)} + \mathcal{H}_{\text{SO}(2)} + \mathcal{H}_E = \mathcal{H}_{\text{SO}(1)} + \mathcal{H}_{\text{SO}(2)} + \mathcal{H}_E$$

Les autres termes de  $\mathcal{H}$  déplacent en effet tous les niveaux d'une même configuration d'une quantité constante et de plus, tous leurs éléments de

.../...

---

(note 1) Nous reviendrons, au paragraphe C, sur les termes du couplage spin-orbite négligés dans cette équation.

matrices pris entre des états de deux configurations différentes sont nuls.

Le type de couplage qui permettra de retrouver au mieux la structure d'une configuration se trouve déterminé par l'importance relative des trois termes de  $\mathcal{H}'$ . Or, pour les états excités des gaz rares, tout au moins pour les niveaux très excités, on a les inégalités

$$\mathcal{H}_{SO}^{(1)} > \mathcal{H}_E > \mathcal{H}_{SO}^{(2)}$$

Les électrons de la couche incomplète sont près du noyau; ils voient un champ électrostatique important; de plus leur vitesse est élevée, de sorte que leur couplage spin-orbite est plus grand que l'interaction électrostatique avec l'électron externe, très éloigné si  $n_2$  est grand et pour lequel le couplage spin-orbite est encore plus faible.

Pour les configurations les moins excitées ( $2p^5 3s$  et  $2p^5 3p$ ), les termes  $\mathcal{H}_E$  et  $\mathcal{H}_{SO}^{(1)}$  sont d'un ordre de grandeur comparable. De nombreux auteurs utilisent pour les niveaux de la configuration  $2p^5 3s$  la notation  $^{2S+1}L_J$  qui n'a de signification que dans le cadre d'application du couplage L S.

A cause du principe de Pauli, il faut antisymétriser les fonctions d'onde par rapport aux électrons. Nous montrerons au paragraphe B que cette antisymétrisation se traduit par l'apparition de deux sortes de termes d'origine électrostatique :

- les "termes directs" indépendants des spins  $\vec{s}_{(1)}$  et  $\vec{s}_{(2)}$
- les "termes d'échange" qui dépendent du spin total  $\vec{S}$ .

.../...

Supposons un instant que les termes d'échange sont très petits par rapport aux termes directs de l'interaction électrostatique et par rapport au couplage spin-orbite  $\mathcal{H}_{SO}(1)$ . Nous allons voir que le couplage de RACAH s'introduit alors tout naturellement.

Le couplage spin-orbite de la couche incomplète couple les  $\vec{l}_{(i)}$  et les  $\vec{s}_{(i)}$  pour former  $\vec{j}_1$ .  $\mathcal{H}_{SO}(1)$  est invariant par rotation totale (des degrés de liberté orbitaux et de spin) de la couche incomplète et commute donc avec  $\vec{j}_1^2$  et  $j_{1z}$ . Simultanément, le terme direct  $\mathcal{H}_E^d$  de l'interaction électrostatique indépendant des spins couple  $\vec{l}_{(2)}$  et  $\vec{l}_{(1)}$  pour former  $\vec{L}$ . Si ce terme est très faible par rapport à  $\mathcal{H}_{SO}(1)$ ,  $\vec{j}_1$  peut alors être considéré comme un bon nombre quantique; le terme direct de l'interaction électrostatique couple alors  $\vec{l}_{(2)}$  à  $\vec{j}_1$  pour former  $\vec{K}$ .  $\mathcal{H}_{SO}(1) + \mathcal{H}_E^d$  est en effet invariant, par rotation simultanée de la couche incomplète et des degrés de liberté orbitaux de l'électron externe, et commute donc avec  $\vec{j}_1 + \vec{l}_{(2)}$ . Mais il faut remarquer que dans le cas contraire ( $\mathcal{H}_{SO}(1)$  et  $\mathcal{H}_E^d$  du même ordre de grandeur),  $\vec{K}$  reste un bon nombre quantique alors que  $\vec{j}_1$  ne l'est plus. Les termes dépendant du spin de l'électron externe -  $\mathcal{H}_{SO}(2)$  et  $\mathcal{H}_E^e$  le terme d'échange de l'interaction électrostatique - couplent alors  $\vec{K}$  et  $\vec{s}_{(2)}$  pour former  $\vec{J}$  (les valeurs de  $\vec{l}_{(2)}$  et  $\vec{s}_{(2)}$  relatives à l'électron (2) seront notées  $l_2$  et  $s_2$ ).

Le couplage de RACAH suppose donc explicitement

$$(4) \quad \mathcal{H}_{SO}(1) \gg \mathcal{H}_E^d \gg \mathcal{H}_E^e, \mathcal{H}_{SO}(2)$$

alors  $j_1$  et  $K$  peuvent être considérés comme de bons nombres quantiques. Si seulement la deuxième inégalité est conservée,  $K$  reste un bon nombre quantique mais  $j_1$  ne l'est plus.

.../...



Or dans le cas général, les termes directs et d'échange de l'interaction électrostatique ont des ordres de grandeur comparables. C'est la raison pour laquelle le couplage de RACAH n'est pas introduit pour expliquer la structure des atomes à deux électrons optiques. Bien que l'hamiltonien électrostatique soit invariant par rotation, à cause du principe de Pauli, il contient des termes d'échange qui dépendent du spin et couplent par suite  $\vec{K}$  et  $\vec{s}_{(2)}$  ce qui enlève tout intérêt au couplage de RACAH.

Par contre, pour les atomes de gaz rares, RACAH <sup>(25)</sup><sub>(26)</sub> (note 1) a développé une technique qui permet d'obtenir la relation entre les éléments de matrice d'un opérateur dans une configuration  $\mathcal{L}_1^P$  et ceux du même opérateur dans la configuration complémentaire  $\mathcal{L}_1^{m-P}$ . Grâce à cela, il a montré que les termes d'échange de l'interaction électrostatique n'affectaient les positions relatives des niveaux de la configuration que pour une seule valeur du moment cinétique total J. Pour tous les autres niveaux, les termes d'échange électrostatique sont nuls et l'interaction électrostatique globale réduite alors au terme direct ne couple plus  $\vec{K}$  et  $\vec{s}_{(2)}$ . Pour tous ces niveaux, K reste un bon nombre quantique, la deuxième inégalité de (4) étant automatiquement vérifiée.

Dans ce cas, la diagonalisation de l'hamiltonien exprimé dans la base correspondante  $| (J) \{ j_1 K \} \rangle$  est particulièrement commode et RACAH a re-

.../...

---

(note 1) Les références <sup>(25)</sup> et <sup>(26)</sup> respectivement relatives à Theory of Complex Spectra I et Theory of Complex Spectra II de RACAH seront le plus souvent rappelées par les symboles R I et R II.

trouvé ainsi tous les résultats énoncés par SHORTLEY à l'intérieur de chaque configuration (<sup>53</sup>).

c) Mélange de configurations

Le fait de ne pas tenir compte des termes d'interaction entre plusieurs configurations avec un hamiltonien formé du terme d'interaction électrostatique et du couplage spin-orbite constitue une bonne approximation pour prévoir la position relative des niveaux d'énergie à l'intérieur d'une configuration. Mais ces positions relatives sont peu sensibles aux fonctions d'ondes exactes, contrairement à certains éléments de matrice qui peuvent dépendre au premier ordre de perturbation d'un éventuel mélange entre deux configurations, par exemple la polarisabilité  $\bar{P}$  définie par (1).

Les "mélanges de configurations" entre  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$  et  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'$  sont possibles si  $\ell_2$  et  $\ell_2'$  sont de même parité. Si cette condition se trouve réalisée, chaque niveau de la configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$  est couplée à tous les niveaux de même moment cinétique total J de la configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'$ , le couplage étant dû à l'hamiltonien d'interaction électrostatique  $\mathcal{H}_E$  entre les électrons.

Pour affecter sensiblement la fonction d'onde d'un niveau, il faut que ce couplage électrostatique ne soit pas trop petit devant la distance entre les configurations. De tels effets sont donc attendus de manière privilégiée lorsque deux configurations avec une même parité pour  $\ell_2$  et  $\ell_2'$  se trouvent énergétiquement très proches l'une de l'autre. L'analyse du spectre du néon (fig. 1) montre clairement que le mélange de configuration sera sensible entre les configurations  $2p^5 4s$  et  $2p^5 3d$

.../...

et plus encore entre les configurations  $2p^5 5s$  et  $2p^5 4d$  alors qu'on peut vraisemblablement le négliger entre les configurations  $2p^5 3p$  et  $2p^5 4f$ .

De plus, l'importance relative du mélange de configurations sur la valeur des éléments de matrice d'une grandeur quelconque dont le calcul fait intervenir explicitement la fonction d'onde du niveau se trouve considérablement augmentée si la valeur prévue à partir de fonctions d'ondes obtenues en négligeant le mélange de configurations se trouve très faible ou nul.

Cet aspect est particulièrement crucial pour détecter un mélange de configurations surtout si l'on connaît relativement mal les fonctions d'ondes radiales, ce qui est une règle assez générale.

Pour le problème qui nous intéresse, la polarisabilité des états excités du néon, il convient dans chaque cas d'évaluer le résultat obtenu pour des états propres de l'hamiltonien réduit à l'intérieur d'une configuration. Si le résultat obtenu est particulièrement faible -ou en contradiction flagrante avec les résultats expérimentaux- il faut alors envisager l'effet du mélange avec une configuration proche.

d) Calculs originaux présentés dans ce chapitre

Pour résoudre ce double problème, effet du mélange de configurations sur les fonctions d'onde et calcul de la polarisabilité des états excités, il faut généraliser le formalisme tensoriel proposé par RACAH pour le calcul du spectre d'énergie à l'intérieur d'une configuration  $(^{25})(^{26})$ . Ces problèmes sont bien connus pour l'atome à deux électrons. Le principe de la méthode de RACAH consiste

.../...

à remplacer le problème posé pour l'atome de gaz rare par un problème que l'on sait résoudre simplement pour l'atome à 2 électrons. L'interaction électrostatique se présente comme le produit scalaire de deux opérateurs tensoriels  $\overline{C}_{(1)}^{(k)}$  et  $\overline{C}_{(2)}^{(k)}$  agissant respectivement sur deux électrons 1 et 2. Le résultat que nous montrerons en A-4 permet en fait de relier les éléments de matrice du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels irréductibles  $\overline{T}_{(1)}^{(k)}$  et  $\overline{T}_{(2)}^{(k)}$  pris entre deux configurations  $l_1 l_2$  et  $l_1 l'_2$  d'un atome à deux électrons aux éléments de matrice correspondant des configurations  $l_1^{m-1} l_2$  et  $l_1^{m-1} l'_2$ . (Il convient d'attirer l'attention sur le fait que ces deux configurations ne diffèrent que par l'électron externe.)

Le formalisme de RACAH permet une autre généralisation. Nous avons démontré en effet, comme nous le verrons en E, une relation entre les éléments de matrice du produit tensoriel d'ordre K (<sup>54</sup>) de deux opérateurs tensoriels irréductibles  $\overline{T}_{(1)}^{(k_1)}$  et  $\overline{T}_{(2)}^{(k_2)}$  agissant respectivement sur les électrons 1 et 2, pris entre deux configurations  $l_1 l_2$  et  $l_1 l'_2$  de l'atome à deux électrons et les éléments de matrice correspondant des configurations complémentaires  $l_1^{m-1} l_2$  et  $l_1^{m-1} l'_2$  (note 1). Ce résultat généralise en outre aux niveaux excités des gaz rares les résultats obtenus plus récemment par MATSUNOBU et TAKEBE (<sup>55</sup>) pour les atomes à deux électrons.

On peut alors en déduire les éléments de matrice de la polarisabilité  $\overline{P}$  qui s'identifie à la composante 0 du produit tensoriel d'ordre 2 de deux opérateurs

.../...

---

(note 1) Nous adopterons comme définition du produit tensoriel d'ordre K la définition donnée par MESSIAH (<sup>54</sup>), Mécanique Quantique, tome II, p. 589.

tensoriels irréductibles d'ordre 1. Nous verrons aux paragraphes E et F que la polarisabilité peut se mettre sous la forme de trois termes :

- 1 terme lié à la polarisabilité de l'électron externe. Ce terme est proportionnel à la valeur moyenne  $\langle r^2 \rangle_{n_2 \ell_2, n'_2 \ell'_2}$  de l'électron externe entre les états  $n_2 \ell_2$  et  $n'_2 \ell'_2$ .
- 1 terme lié à la polarisabilité de la couche incomplète qui se présente, au signe près, comme la polarisabilité d'un seul électron interne  $n_1 \ell_1$ . Il est proportionnel à  $\langle r^2 \rangle_{n_1 \ell_1, n_1 \ell_1}$ .
- 1 terme à deux électrons résultant dans  $\overline{\overline{P}}$  de termes du type  $3z_{(i)z_{(j)}} - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)}$  qui font intervenir un électron de la couche incomplète et un électron externe. Ce dernier terme est proportionnel à  $\langle r \rangle_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \times \langle r \rangle_{n_1 \ell_1, n'_2 \ell'_2}$  où les valeurs moyennes de  $\langle r \rangle$  sont prises d'une part entre  $n_1 \ell_1$  et  $n_2 \ell_2$ , d'autre part entre  $n_1 \ell_1$  et  $n'_2 \ell'_2$ .

e) Discussion qualitative des résultats obtenus. Condition pour que  $\langle \overline{\overline{P}} \rangle$  soit très sensible au mélange de configuration

Pour pressentir qualitativement l'importance des différents termes, il est utile de comparer les valeurs moyennes de  $r$  ou de  $r^2$  qui viennent d'être introduites.

Tout d'abord à l'intérieur d'une configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$ , la valeur moyenne de  $r^2$  liée à l'électron externe est très grande par rapport à celle de l'électron interne "équivalent" à la couche incomplète

.../...

$$\langle r^2 \rangle_{n_1 \ell_1} \ll \langle r^2 \rangle_{n_2 \ell_2}$$

D'autre part, à cause du faible recouvrement des fonctions d'ondes radiales de l'électron externe et de la couche incomplète,  $\langle r \rangle_{n_1 \ell_1}$  est très faible. Le calcul montre (§ F) que dans tous les cas

$$\left[ \langle r \rangle_{n_2 \ell_2} \right]^2 \ll \langle r^2 \rangle_{n_1 \ell_1} \ll \langle r^2 \rangle_{n_2 \ell_2}$$

Entre deux configurations  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$  et  $n_1 \ell_1^{m-1} n'_2 \ell'_2$  il faut encore évaluer  $\langle r^2 \rangle_{n'_2 \ell'_2}$ . Contrairement à ce que nous venons de voir, il s'agit alors de configurations proches et le recouvrement des fonctions d'ondes radiales peut alors être très important. Le calcul développé en F montre que  $\langle r^2 \rangle_{n'_2 \ell'_2}$  est le plus souvent de l'ordre de grandeur de  $\langle r^2 \rangle_{n_2 \ell_2}$ .

Avant de discuter de manière détaillée la dépendance de la polarisabilité vis-à-vis de la fonction d'onde angulaire, on peut montrer, en faisant usage du théorème de WIGNER-ECKART, que certains de ces termes s'annulent.

Par exemple, à l'intérieur d'une configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 s$  où  $s$  est un bon nombre quantique (pas de mélange de configurations), la contribution de l'électron externe est nulle (symétrie sphérique).

Si, de plus,  $K$  est un "bon nombre quantique", les contributions de l'électron externe et de l'électron interne équivalent à la couche incomplète sont proportionnelles à

$$\left[ 3 K_z^2 - K(K+1) \right]$$

.../...

Si  $K = 1/2$ , la contribution est nulle (les éléments de matrice d'un tenseur d'ordre 2 sont nuls à l'intérieur d'un niveau de moment cinétique  $1/2$ ) et il ne reste plus que la contribution du terme à deux électrons qui est très faible.

Or c'est bien le cas de l'état pur de RACAH qui coïncide le mieux avec l'état propre décrivant les niveaux  $3s_2$  ou  $2s_2$  pour lequel on s'attend, par suite, à une polarisabilité extrêmement faible. On conçoit désormais assez facilement qu'un mélange de configurations même relativement faible avec une configuration  $2p^5 n_2'$  puisse affecter de manière considérable la polarisabilité de ces niveaux. En fait, nous verrons qu'on trouve dans certains cas une augmentation par un facteur 180.

Par contre le même mélange de configurations affectera de manière beaucoup moins sensible d'autres paramètres pourtant dépendant linéairement des fonctions d'ondes tels que la durée de vie et les facteurs de Landé.

C'est pour ces raisons que nous avons entrepris ce travail. Nous avons retrouvé au passage les résultats obtenus par RACAH relatifs à l'interaction électrostatique entre électrons et au couplage spin-orbite à l'intérieur d'une configuration et nous avons comparé leurs expressions dans différentes représentations afin de préciser dans chaque cas l'intérêt de la représentation de RACAH.

#### f) Plan

Le paragraphe A est consacré au calcul de l'interaction électrostatique dans la représentation L S. En B sont rassemblées les expressions de cette interaction électrostatique dans les représentations  $| (J)(j_1 j_2) \rangle$  et

.../...

$| (J) \{ j_1 K \} \rangle$  (représentation de RACAH). Un troisième paragraphe (C) présente l'interaction spin-orbite dans les différentes représentations. Il suffit alors de réunir les résultats de B et C pour calculer en D les fonctions d'onde de quelques niveaux excités. Ces fonctions d'onde dépendent entre autres d'intégrales radiales qui sont théoriquement mal connues. Certaines d'entre elles peuvent être déterminées expérimentalement (<sup>50</sup>) à partir de la position des niveaux d'énergie. Dans ce paragraphe, nous faisons un large usage de ces déterminations. Nous étudions plus particulièrement les configurations  $2p^5 n p$  (§ D-1), les configurations  $2p^5 n d$  (§ D-2) et les configurations  $2p^5 n s$  (§ D-3) pour lesquelles il est très important de tenir compte de l'interaction avec des configurations  $2p^5 n d$ . Le paragraphe E qui suit est consacré au calcul des éléments de matrice de  $\overline{P}$ . Enfin, dans un dernier paragraphe, nous cherchons à évaluer quelques intégrales radiales -et tout particulièrement celles qui n'ont pas été déterminées expérimentalement- en utilisant le formalisme des fonctions radiales de SLATER (<sup>56</sup>) et des fonctions d'ondes hydrogénoïdes.

A. L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE DANS LA REPRESENTATION  $| L M_L S M_S \rangle$

---

Il s'agit de calculer, pour les niveaux excités des gaz rares, les éléments de matrice de la répulsion coulombienne entre les électrons

$$(4) \quad Q = \sum_{i > j=1}^N q(i j) = \sum_{i > j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

.../...



Le problème réel concerne les (m-1) électrons de la couche incomplète et l'électron externe -à une quantité constante près-. Nous allons tout d'abord résoudre le problème dans le cas "complémentaire", c'est-à-dire pour deux électrons (A-1). Nous exprimerons en A-1-β l'interaction électrostatique à l'aide d'opérateurs tensoriels, car c'est sous cette forme que peut s'appliquer le théorème de RACAH relatif à la relation entre les éléments de matrice d'une configuration donnée et les mêmes éléments de matrice dans la configuration complémentaire. L'énoncé de ce théorème sera rappelé en A-2. Son application conduira à l'obtention des termes d'interaction électrostatique aussi bien à l'intérieur d'une configuration (A-3) (déjà connus) qu'entre deux configurations (A-4) (non publiés à notre connaissance).

A.1 - Résultats pour l'atome à deux électrons (<sup>49</sup>)(<sup>25</sup>)(<sup>26</sup>)

La plupart des résultats rassemblés ici sont contenus dans T.A.S. (<sup>49</sup>), R I (<sup>25</sup>) et R II (<sup>26</sup>). Quelques-uns sont généralisés ici pour inclure de manière pratique l'interaction de configuration.

Pour deux électrons, l'interaction électrostatique s'écrit

$$(5) \quad Q = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \omega}}$$

où ω est l'angle entre les rayons vecteurs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  des deux électrons. On développe Q en série de polynômes de Legendre

$$(6) \quad Q = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega)$$

.../...

On exprime les fonctions propres de l'atome à un électron sous la forme suivante :

$$(7) \quad u_{n \ell m}(\vec{r}_i) = \frac{R_{n\ell}(r_i)}{r_i} Y_m^\ell(\theta_i, \phi_i)$$

qui sépare la partie radiale de la partie angulaire représentée par l'harmonique sphérique. Pour un atome à deux électrons, on sait, qu'en raison du principe de PAULI, on doit prendre des fonctions propres totalement antisymétriques

$$(8) \quad \psi(i,j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( u_{n\ell m}(\vec{r}_i) u_{n'\ell'm'}(\vec{r}_j) \pm u_{n'\ell'm'}(\vec{r}_i) u_{n\ell m}(\vec{r}_j) \right)$$

suisant que l'état est singulet (+) ou triplet (-).

Les éléments de matrice de chaque terme du développement (6) entre des états des deux configurations  $n_1 \ell_1, n_2 \ell_2$  et  $n'_1 \ell'_1, n'_2 \ell'_2$  s'expriment par deux facteurs :

a. un terme direct  $f_k F^{(k)}$  où  $f_k$  provient de la partie angulaire et où  $F^{(k)}$  est donné par l'intégrale radiale :

$$(9) \quad F^{(k)}(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2 ; n'_1 \ell'_1, n'_2 \ell'_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n_1 \ell_1}(r_1) R_{n'_1 \ell'_1}(r_1) R_{n_2 \ell_2}(r_2) R_{n'_2 \ell'_2}(r_2)$$

Ce terme direct ne dépend pas du spin total S.

b. en raison de l'échange des électrons contenu dans (8), un terme d'échange  $g_k G^{(k)}$  où  $g_k$  provient de la partie angulaire et de la dépendance par rapport au spin et où  $G^{(k)}$  est donné par l'intégrale radiale :

.../...

$$(10) \quad G^{(k)}(n_1 l_1, n_2 l_2 ; n'_1 l'_1, n'_2 l'_2) =$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathcal{R}_{n_1 l_1}(r_1) \mathcal{R}_{n'_2 l'_2}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 l_2}(r_2) \mathcal{R}_{n'_1 l'_1}(r_2)$$

Nous ne chercherons pas à évaluer pour le moment les intégrales radiales  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$ , mais nous porterons notre attention sur la dépendance angulaire.

A.1 -α) Intégration sur les angles  $\theta$  et  $\phi$  de l'interaction électrostatique entre deux électrons

Nous rappelons tout d'abord les résultats obtenus par RACAH (<sup>25</sup>) (R I) à l'intérieur d'une configuration  $l_1 l_2$  avant de les généraliser à l'interaction de configurations.

Etant donnée l'invariance par rotation de chaque terme d'ordre  $k$  de l'interaction électrostatique,  $P_k(\cos \omega)$  est diagonal en  $L$  et  $M_L$ . Il est donc intéressant d'exprimer l'interaction électrostatique dans la représentation  $| L M_L S M_S \rangle$ .

Les calculs pourraient être effectués dans des états totalement symétriques. Mais il revient au même de travailler sur des états non symétrisés et de décomposer alors l'interaction électrostatique en un terme direct

$$(l_1 l_2 m_1 m_2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega) \right| l_1 l_2, m'_1 m'_2)$$

et un terme d'échange dont le signe dépend du spin

$$\pm (l_1 l_2 m_1 m_2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega) \right| l_2 l_1 m'_2 m'_1)$$

On obtient alors les résultats :

.../...

Pour le terme direct, les coefficients  $f_k$  sont les valeurs propres de la matrice  $(l_1 l_2 m_1 m_2 | P_k(\cos \omega) | l_1 l_2 m'_1 m'_2)$  où  $P_k$  est le polynome de LEGENDRE d'ordre  $k$ . Par suite, en utilisant la notation de MESSIAH pour les coefficients de CLEBSCH-GORDAN,  $f_k(l_1 l_2 L)$  s'écrit sous la forme suivante :

$$(11) \left\{ \begin{aligned} f_k(l_1 l_2 L) &= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M_L \rangle \langle l_1 l_2 m'_1 m'_2 | L M_L \rangle \times \\ &\quad \times (l_1 l_2 m_1 m_2 | P_k(\cos \omega) | l_1 l_2 m'_1 m'_2) \\ \hline f_k(l_1 l_2 L) &= (l_1 l_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | l_1 l_2 L M_L) \end{aligned} \right.$$

Pour le terme d'échange, il est commode d'introduire la notation de DIRAC pour distinguer l'état singulet et l'état triplet

$$-\frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \begin{cases} \rightarrow +1 & \text{dans l'état singulet} \\ \rightarrow -1 & \text{dans l'état triplet} \end{cases}$$

L'utilité de cette notation apparaîtra un peu plus loin.

$$(12) \quad g_k(l_1 l_2 L S) = -\frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M_L \rangle \langle l_1 l_2 m'_1 m'_2 | L M_L \rangle \times \\ \times (l_1 l_2 m_1 m_2 | P_k(\cos \omega) | l_2 l_1 m'_2 m'_1)$$

.../...

Or, d'après Ed.3.5.14 (<sup>57</sup>) (note 1)

$$\langle \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 \mid L M_L \rangle = (-)^{\ell_1 + \ell_2 - L} \langle \ell_2 \ell_1 m_2 m_1 \mid L M_L \rangle$$

d'où il vient, pour  $g_k$ , la relation suivante

$$(13) \quad g_k(\ell_1 \ell_2 L S) = - \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} (-)^{\ell_1 + \ell_2 - L} (\ell_1 \ell_2 L M \mid P_k(\cos \omega) \mid \ell_2 \ell_1 L M)$$

Les expressions (11) et (13) ramènent le calcul de l'interaction électrostatique à l'obtention de la quantité

$$(\ell_a \ell_b L M_L \mid P_k(\cos \omega) \mid \ell_c \ell_d L M_L)$$

qui peut être faite par des raisonnements élémentaires.

En posant

$$\begin{cases} k + \ell_a + \ell_c = 2r_1 \\ k + \ell_b + \ell_d = 2r_2 \end{cases} \quad \begin{cases} \mid \ell_a - \ell_c \mid \leq k \leq \mid \ell_a + \ell_c \mid \\ \mid \ell_b - \ell_d \mid \leq k \leq \mid \ell_b + \ell_d \mid \end{cases}$$

RACAH a démontré la relation suivante :

.../...

---

(note 1) Toutes les expressions Ed.n<sub>1</sub> n<sub>2</sub> n<sub>3</sub> font référence à la formule n<sub>1</sub>.n<sub>2</sub>.n<sub>3</sub> de (<sup>57</sup>), c'est-à-dire : A.R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, 1957

$$\langle \ell_a \ell_b L M_L | P_k(\cos \omega) | \ell_c \ell_d L M_L \rangle = \frac{(-)^{r_1+r_2-k} (2r_1-2\ell_a)! (2r_2-2\ell_d)! r_1! r_2!}{(r_1-k)! (r_1-\ell_a)! (r_1-\ell_c)! (r_2-k)! (r_2-\ell_b)! (r_2-\ell_d)! (2r_1+1)! (2r_2+1)!}$$

$$\sqrt{\frac{(2\ell_a+1)(2\ell_b+1)(2\ell_c+1)(2\ell_d+1)(\ell_a+\ell_b+L+1)!(\ell_c+\ell_d+L+1)!(\ell_a+\ell_b-L)!(\ell_c+\ell_d-L)!(L+\ell_a-\ell_b)!(L+\ell_d-\ell_c)!}{(L+\ell_c-\ell_d)!(L+\ell_b-\ell_a)!}}$$

$$\sum_u (-1)^u \frac{(\ell_c+\ell_d-u)! (\ell_b-\ell_a-u)! (k+\ell_a+\ell_d-u)!}{(u+L+1)!(u-L)!(\ell_a+\ell_b-u)!(\ell_c+\ell_d-u)!(k-\ell_a-\ell_d+u)!}$$

(14)

la sommation sur  $u$  étant faite sur toutes les valeurs qui conduisent à des  $(n_i)!$  avec  $n_i \geq 0$ .

De plus, on peut vérifier que si  $\ell_a = \ell_c$ , l'élément de matrice ci-dessus est nul si  $k$  est impair.

On peut remarquer immédiatement que les formules (11) et (13) sont aisément généralisables au calcul de l'interaction électrostatique entre deux configurations  $(\ell_1, \ell_2) (\ell'_1, \ell'_2)$ .

Le terme direct s'écrit alors

$$(15) \quad f_k(\ell_1, \ell_2; \ell'_1, \ell'_2; L) = \langle \ell_1 \ell_2 L M | P_k(\cos \omega) | \ell'_1 \ell'_2 L M \rangle$$

En particulier, si  $\ell_1 = \ell'_1$ , d'après la remarque faite après l'équation (14), le terme direct de l'interaction électrostatique est nul si  $k$  est impair. Dans le dé-

.../...

veloppement de Q donné par (6), il n'y a lieu de ne tenir compte que des valeurs paires de k.

De son côté, le terme d'échange prend la forme (16)

$$(16) \quad g_k(l_1 l_2; l'_1 l'_2; L S) = (-)^{l_1+l_2-L} (-)^{\frac{1+4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{2}} (l_1 l_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | l'_1 l'_2 L M_L)$$

Application numérique

L'application des formules (11)(13) et (14) conduit aux résultats relatifs à l'interaction électrostatique entre les configurations  $n_1p n_2s$  et  $n_1p n_2'd$

$$f_k(1,0; 1,2; L) = -\frac{\sqrt{2}}{5} \delta(L, 1) \delta(k, 2)$$

$$g_k(1,0; 1,2; L S) = -\frac{1+4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{2} \frac{2\sqrt{2}}{3} \delta(L, 1) \delta(k, 1)$$

Ces résultats sont rassemblés sur le tableau 1 relatif à l'énergie d'interaction exprimée sur la base L S

ps \ pd	$^1P$	$^3P$	$^1D$	$^3D$	$^1F$	$^3F$
$^1P$	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} + \frac{2\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	0	0	0	0	0
$^3P$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} - \frac{2\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	0	0	0	0

TABLEAU 1

.../...

avec les intégrales radiales suivantes :

$$F^{(2)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^2 <}{r^3 >} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 0}(r_2) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 2}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$G^{(2)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^2 <}{r^2 >} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 0}(r_2) \mathcal{R}_{n_2 2}(r_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_2) dr_1 dr_2$$

A.1 -β) Formulation tensorielle. Terme direct et terme d'échange

On considère deux opérateurs tensoriels irréductibles de même rang  $T^{(k)}$  et  $U^{(k)}$ . On sait que la quantité  $\overline{T \cdot U}$  définie par

$$(17) \quad \overline{T \cdot U} = \sum_q (-)^q T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)}$$

dont les éléments de matrice sont les suivants :

$$\begin{aligned} (\alpha j m | \overline{T \cdot U} | \alpha' j' m') &= \\ &= \sum_{\alpha'' j''} (-)^{j-j''} (\alpha j || T^{(k)} || \alpha'' j'') (\alpha'' j'' || U^{(k)} || \alpha' j') \frac{\delta_{jj'} \delta_{mm'}}{2j+1} \end{aligned}$$

et, par suite, sont indépendants de m, est un scalaire. On a défini ainsi le produit scalaire des opérateurs  $\overline{T}$  et  $\overline{U}$ .

Or on peut montrer (T.A.S.) que  $P_k(\cos \omega)$  se présente comme le produit scalaire de deux opérateurs tensoriels d'ordre  $\sqrt{\frac{k}{2}}$  au sens défini par l'équation (17)

$$(18) \quad \boxed{P_k(\cos \omega) = \left( \begin{array}{c} \overline{C}^{(k)} \\ \overline{C}^{(1)} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \overline{C}^{(k)} \\ \overline{C}^{(2)} \end{array} \right)}$$

.../...



où  $\overline{C}_{(i)}^{(k)}$  est l'opérateur tensoriel agissant sur l'électron  $i$  et défini par la relation sur les composantes

$$(19) \quad C_q^{(k)} = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k$$

(18) est l'identité 4<sup>3</sup> (22) de T.A.S. (50).

Par suite, dans la formulation tensorielle,  $f_k$  s'obtient très simplement :

$$(20) \quad f_k(\ell_1 \ell_2; \ell'_1 \ell'_2; L) = (\ell_1 \ell_2 L M_L | \overline{C}_{(1)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)} | \ell'_1 \ell'_2 L M_L)$$

A cause de la remarque faite après l'équation (14), si  $\ell_1 = \ell'_1$ ,  $f_k$  est nul pour  $k$  impair. A l'intérieur d'une configuration ou entre deux configurations possédant un électron en commun, tous les termes directs de l'interaction électrostatique sont d'ordre pair.

Par contre,  $g_k$  s'obtient de manière plus complexe. A cause de l'échange des électrons,  $g^{(k)}$  exprimé dans (13) contient un élément de matrice  $\langle \ell_1 \ell_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | \ell'_2 \ell'_1 L M_L \rangle$  dont le calcul ne présente pas, à lui seul, de difficulté de principe et un facteur  $(-)^L$  qui, lui, dépend de  $L$ . Pour obtenir une formulation tensorielle analogue à celle qui est utilisée dans (20), il faut construire l'opérateur  $\mathcal{O}_e$  dont les  $g_k$  sont les éléments de matrice dans la représentation  $| \ell_1 \ell_2 L M_L \rangle$ ,  $\ell_1 \ell_2$  et  $\ell'_1 \ell'_2$  étant cette fois dans le même ordre

$$(21) \quad g_k(\ell_1 \ell_2; \ell'_1 \ell'_2; L S) = (\ell_1 \ell_2 L M_L | \mathcal{O}_e | \ell'_1 \ell'_2 L M_L)$$

.../...

La méthode utilisée ici pour déterminer  $\mathcal{O}_e$  est calquée sur le procédé utilisé par RACAH pour calculer le terme d'échange à l'intérieur d'une configuration (R II). Elle s'applique au produit scalaire des deux opérateurs indépendants du spin et agissant sur des électrons différents. Nous avons démontré, dans l'appendice A-I, une généralisation de la méthode applicable à toute composante standard du produit tensoriel de deux opérateurs de ce type.

Nous donnons ici la démonstration plus simple dans le cas du produit scalaire.

En utilisant la décomposition classique du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels qui commutent (Ed.7.1.6)

$$(j_1 j_2 J M_J | \begin{matrix} \overline{\overline{T}}^{(k)} \\ \overline{\overline{T}}^{(k)} \end{matrix} | j'_1 j'_2 J M_J) = (-)^{j'_1 + j_2 + J} \left\{ \begin{matrix} J & j_2 & j_1 \\ k & j'_1 & j'_2 \end{matrix} \right\}$$

(22)

$$(j_1 || \overline{\overline{T}}^{(k)} || j'_1) (j_2 || \overline{\overline{T}}^{(k)} || j'_2)$$

on obtient, pour  $g_k$ , les équations suivantes

$$(23) \quad g_k(l_1 l_2 l'_1 l'_2, LS) = (-)^{l'_1 + l'_2 - L} (-)^{\frac{1+4\vec{S}(1) \cdot \vec{S}(2)}{2}} (l_1 l_2 L M_L | \begin{matrix} \overline{\overline{C}}^{(k)} \\ \overline{\overline{C}}^{(k)} \end{matrix} | l'_2 l'_1 L M_L)$$

$$(24) \quad g_k(l_1 l_2 l'_1 l'_2, LS) = - \left( \frac{1+4\vec{S}(1) \cdot \vec{S}(2)}{2} \right) (-)^{l'_1 + l_2 + 2l'_2} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_1 & l'_2 & k \end{matrix} \right\} \times$$

$$\times (l_1 || C_{(1)}^{(k)} || l'_2) (l_2 || C_{(2)}^{(k)} || l'_1)$$

.../...

En particulier, à l'intérieur d'une configuration  $l_1 l_2$  on obtient :

$$(24') \quad g_k(l_1 l_2 L S) = -\left(\frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2}\right) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} (l_1 || C^{(k)} || l_2)^2$$

Or, en utilisant une décomposition classique des  $6j$  (Ed.6.2.11)

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_1 & l'_2 & k \end{Bmatrix} = \sum_r (-)^{r+L+k} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l'_1 & r \\ l_2 & l'_2 & k \end{Bmatrix} (2r+1)$$

on trouve pour  $g_k$

$$(25) \quad g_k(l_1 l_2 l'_1 l'_2 L S) = -\left(\frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2}\right) (l_1 || C_{(1)}^{(k)} || l'_1)(l'_2 || C_{(2)}^{(k)} || l_2) \times \\ \times \sum_r (-)^{r+L+k} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l'_1 & r \\ l_2 & l'_2 & k \end{Bmatrix} (2r+1)$$

Toute la dépendance par rapport à  $L$  est contenue dans le facteur :

$$(-)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & r \end{Bmatrix}$$

et c'est, par suite, ce facteur qu'il convient d'identifier à un élément de matrice "direct" d'un produit scalaire de deux tenseurs qui commutent.

Dans ce but, on définit l'opérateur tensoriel  $\bar{U}_{(i)}^{l_i l'_i}(r)$  agissant sur l'électron  $i$  par son élément de matrice réduit :

$$(26) \quad \begin{cases} (l || \bar{U}_{(i)}^{ff'}(r) || l') = 1 & \text{pour } l = f \text{ et } l' = f' \\ = 0 & \text{pour } l \neq f \text{ ou } l' \neq f' \end{cases}$$

.../...

De tels tenseurs ont été utilisés par OMONT.<sup>(23)</sup> pour décrire les cohérences hyperfines :

$$(27) \quad (-)^L \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell_2' & \ell_1' & r \end{Bmatrix} = (-)^{\ell_1' + \ell_2} (\ell_1 \ell_2 L M_L | \begin{Bmatrix} \ell_1 \ell_1' \\ \underline{U}(1) \\ \ell_2 \ell_2' \\ \underline{U}(2) \end{Bmatrix} | \ell_1' \ell_2' L M_L)$$

ce qui conduit bien à une expression de  $g_k$  sous la forme recherchée dans (21)

$$(28) \quad g_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1' \ell_2'; LS) = - \left( \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \right) (\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_2') (\ell_1' || C_{(2)}^{(k)} || \ell_2) \times (-)^{\ell_2 + k + \ell_1'}$$

$$\sum_r (-)^r (2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1' & r \\ \ell_2 & \ell_2' & k \end{Bmatrix} (\ell_1 \ell_2 L M_L | \begin{Bmatrix} \ell_1 \ell_1' \\ \underline{U}(1) \\ \ell_2 \ell_2' \\ \underline{U}(2) \end{Bmatrix} | \ell_1' \ell_2' L M_L)$$

On peut noter que  $k + \ell_1' + \ell_2$  et  $k + \ell_1 + \ell_2'$  sont pairs, sinon les éléments de matrice réduits  $(\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_2')$  et  $(\ell_1' || C_{(2)}^{(k)} || \ell_2)$  sont nuls.

En résumé,  $f_k$  et  $g_k$  se présentent comme les éléments de matrice directs des opérateurs  $\mathcal{O}_d$  et  $\mathcal{O}_e$  qui s'écrivent :

$$(29) \quad \mathcal{O}_{d_{1,2}} = \overline{C}_{(1)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)}$$

$$\mathcal{O}_{e_{1,2}} = - \left( \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \right) (\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_2') (\ell_1' || C_{(2)}^{(k)} || \ell_2) \times (-)^{\ell_2 + k + \ell_1'}$$

$$\sum_r (-)^r (2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1' & r \\ \ell_2 & \ell_2' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 \ell_1' \\ \underline{U}(1) \\ \ell_2 \ell_2' \\ \underline{U}(2) \end{Bmatrix}$$

.../...

Ces formules sont valables en réalité pour le produit scalaire de deux opérateurs tensoriels  $\overline{T}_{(1)}^{(k)}$  et  $\overline{T}_{(2)}^{(k)}$  qui commutent et, par suite, généralisables à d'autres éléments de matrice que ceux de l'interaction électrostatique.

Les éléments de matrice réduits de  $\overline{C}_{(i)}^{(k)}$  sont donnés par Ed.7.1.9 et Ed.7.1.10. Pour le calcul effectif des termes direct ou d'échange de l'interaction électrostatique, on peut aussi obtenir directement le produit  $(\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_1)(\ell_2 || C_{(2)}^{(k)} || \ell_2)$  ou  $(\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_2)(\ell'_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell'_2)$  par identification avec les résultats obtenus pour  $\langle P_k(\cos \omega) \rangle$  par la formule (14).

A.2 - Enoncés du théorème de RACAH relatif à la configuration complémentaire (R II)

On considère une sous-couche C qui peut contenir m électrons et à laquelle il manque ε électrons pour être complète. Les électrons de cette sous-couche entrent dans une configuration qui peut éventuellement contenir un certain nombre d'électrons supplémentaires

$$\mathbb{R}_1 = n_1 \ell_1^{m-\epsilon} n_2 \ell_2^{K_2} n_3 \ell_3^{K_3} \dots$$

On associe à  $\mathbb{R}_1$  une configuration  $\mathbb{R}_1^C$  comportant ε électrons dans la sous-couche C et les mêmes électrons supplémentaires que  $\mathbb{R}_1$

$$\mathbb{R}_1^C = n_1 \ell_1^\epsilon n_2 \ell_2^{K_2} n_3 \ell_3^{K_3} \dots$$

$\mathbb{R}_1^C$  est appelée "configuration complémentaire" de  $\mathbb{R}_1$

.../...

par exemple  $p^5 d$  et  $p d$   
 $p^4 s^2$  et  $p^2 s^2$   
 $p^4 s d$  et  $p^2 s d$  etc.

On appelle opérateur tensoriel double d'ordre (K,k) un opérateur qui se comporte en opérateur tensoriel irréductible d'ordre K par rapport aux variables de spin et en opérateur tensoriel irréductible d'ordre k par rapport aux variables orbitales.

Nous supposons, dans toute la suite, que cet opérateur agit sur un électron et un seul. Cet opérateur est appelé  $t_{(i)}^{(K),(k)}$  lorsqu'il agit sur l'électron i.

On dénotera dans toute la suite  $t_{(i) \sigma q}^{(K),(k)}$  les composantes standard de cet opérateur.

Lorsque x électrons sont équivalents, cela n'a aucun sens physique de parler du tenseur  $t_{(i)}^{(K),(k)}$ . On doit nécessairement introduire des tenseurs du type

$$(30) \quad T_{(x)}^{(K),(k)} = \sum_{i=1}^x t_{(i)}^{(K),(k)}$$

qui agissent sur le groupe des x électrons.

Le théorème de RACAH permet d'énoncer une relation entre les éléments de matrice réduits de  $T_{(m-\epsilon)}^{(K),(k)}$  pris à l'intérieur de  $\mathbb{R}_1$  et ceux de  $T_{(\epsilon)}^{(K),(k)}$  pris à l'intérieur de  $\mathbb{R}_1^C$ .

On appelle  $L_1 S_1$  le moment orbital et le spin résultant des (m-ε) électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-\epsilon}$ .  $L_2 S_2$  représente le moment résultant et le

.../...

spin résultant des autres électrons ( $n_2 \ell_2^{K_2}$ ,  $n_3 \ell_3^{K_3}$  ...).

La relation prend alors deux formes :

(31)

$$\text{si } k + K \neq 0$$

$$(\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(m-\epsilon)}^{(K)(k)} || \mathbb{R}'_1 L'_1 S'_1 L_2 S_2) = -(-)^{k+K} (\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(\epsilon)}^{(K)(k)^\dagger} || \mathbb{R}'_1 L'_1 S'_1 L_2 S_2)$$

Au contraire, le comportement du terme scalaire est différent :

(32)

$$\text{si } k = K = 0$$

$$\frac{(\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(m-\epsilon)}^{(0)(0)} || \mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2)}{m - \epsilon} = \frac{(\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(\epsilon)}^{(0)(0)} || \mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2)}{\epsilon}$$

Cette formule peut être généralisée pour inclure les éléments de matrice réduits entre deux configurations différentes  $\mathbb{R}_1$  et  $\mathbb{R}'_1$  qui possèdent en commun dans la même sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-\epsilon}$  le même nombre d'électrons équivalents

$$\mathbb{R}_1 = n_1 \ell_1^{m-\epsilon}, n_2 \ell_2^{K_2}, n_3 \ell_3^{K_3}$$

$$\mathbb{R}'_1 = n_1 \ell_1^{m-\epsilon}, n'_2 \ell'_2^{K'_2}, n'_3 \ell'_3^{K'_3}$$

On considère les composantes standard  $U_{(2) \sigma' q}^{(K')(k')}$ , d'un opérateur tensoriel  $U_{(2)}^{(K')(k')}$  qui agit sur les électrons externes (c'est-à-dire les électrons  $n_2 \ell_2^{K_2}$ ,  $n_3 \ell_3^{K_3}$  ...) mais qui n'agit pas sur les  $m-\epsilon$  électrons équivalents de la sous-

.../...

couche  $n_1 l_1^{m-\epsilon}$ . On rappelle que, par contre, l'opérateur  $T_{(m-\epsilon)}^{(K)(k)}$  n'agit que sur les électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-\epsilon}$ .

Le théorème de RACAH permet alors de relier les éléments de matrice réduits des produits de composantes standard

$$T_{(m-\epsilon)}^{(K)(k)} \sigma \ q \quad U_{(2)}^{(K')(k')}$$

pris entre  $R_1$  et  $R_1'$  à ceux du produit

$$T_{(\epsilon)}^{(K)(k)} -\sigma \ -q \quad U_{(2)}^{(K')(k')}$$

pris entre  $R_1^C$  et  $R_1'^C$ .

On obtient alors, en appliquant (31) et (32) :

si  $k + K \neq 0$

(33) 
$$\begin{aligned} & (R_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(m-\epsilon)}^{(K)(k)} U_{(2)}^{(K')(k')} || R_1' L_1' S_1' L_2' S_2') = \\ & = -(-)^{k+K} (R_1^C L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(\epsilon)}^{(K)(k)} U_{(2)}^{(K')(k')} || R_1'^C L_1' S_1' L_2' S_2') \end{aligned}$$

et par contre :

.../...



$$(34) \quad \frac{(\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(m-\epsilon)}^{(0)(0)} U_{(2)}^{(K')(k')} || \mathbb{R}'_1 L_1 S_1 L'_2 S'_2)}{m - \epsilon} = \frac{(\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || T_{(\epsilon)}^{(0)(0)\dagger} U_{(2)}^{(K')(k')} || \mathbb{R}'_1^c L_1 S_1 L'_2 S'_2)}{\epsilon}$$

Il existe une application triviale de la relation (34) : considérons un opérateur qui n'agit que sur les électrons externes. Les éléments de matrice de cet opérateur ne dépendent pas du nombre d'électrons de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-\epsilon}$  et, par suite, on peut écrire :

$$\begin{aligned} (\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || U_{(2)}^{(K)(k)} || \mathbb{R}'_1 L_1 S_1 L'_2 S'_2) &= \\ &= (\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || U_{(2)}^{(K)(k)} || \mathbb{R}'_1^c L_1 S_1 L'_2 S'_2) \end{aligned}$$

Pour que cette relation soit compatible avec (34), il faut que la norme de l'opérateur identité dépende de la configuration. En appelant  $\prod_{(i)}^{(0)(0)}$  l'opérateur identité relatif à l'électron (i), (34) s'écrit :

$$\frac{(\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || \sum_{i=1}^{m-\epsilon} \prod_{(i)}^{(0)(0)} U_{(2)}^{(K)(k)} || \mathbb{R}'_1 L_1 S_1 L'_2 S'_2)}{m - \epsilon} = \frac{(\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || \sum_{i=1}^{\epsilon} \prod_{(i)}^{(0)(0)} U_{(2)}^{(K)(k)} || \mathbb{R}'_1^c L_1 S_1 L'_2 S'_2)}{\epsilon}$$

.../...

La norme de l'opérateur identité  $\prod_{(m-\epsilon)}^{(0)(0)} = \sum_{i=1}^{m-\epsilon} \prod_{(i)}^{(0)(0)}$

est, par suite,  $m - \epsilon$ .

En conséquence, il faut écrire

(35)

$$\begin{aligned} & (\mathbb{R}_1 L_1 S_1 L_2 S_2 || U_{(2)}^{(K)(K)} || \mathbb{R}'_1 L_1 S_1 L'_2 S'_2) = \frac{1}{m - \epsilon} \\ & (\mathbb{R}_1^c L_1 S_1 L_2 S_2 || \prod_{(m-\epsilon)}^{(0)(0)} U_{(2)}^{(K)(K)} || \mathbb{R}'_1^c L_1 S_1 L'_2 S'_2) \end{aligned}$$

Le théorème de RACAH s'avère particulièrement utile pour traiter le problème des atomes possédant  $m-1$  électrons équivalents dans la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$ . Il permet d'associer à un opérateur agissant sur  $m-1$  électrons un opérateur agissant sur un seul électron.

La première conséquence de ce théorème est la suivante : le moment orbital  $L_1$  et le spin  $S_1$  des  $m-1$  électrons équivalents de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$  sont respectivement égaux à  $\ell_1$  et à  $1/2$ . De plus, pour les atomes de gaz rares qui, en plus des  $m-1$  électrons de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$ , possèdent un électron externe, on peut se ramener au cas des atomes à deux électrons pour le calcul des éléments de matrice. Le théorème de RACAH implique en particulier que les différents niveaux d'une configuration sont désignés par autant de nombres quantiques que ceux qui caractérisent la configuration complémentaire. Ceci est particulièrement intéressant pour les configurations  $f^1 3\ell_2$  où le théorème de RACAH évite la nécessité du recours à la théorie des groupes continus imposée pour le traitement des configurations  $f^3 \ell_2, f^4 \ell_2, \dots$  (<sup>58</sup>).

.../...

Il convient d'insister sur les hypothèses qui permettent d'appliquer le théorème de RACAH .

a. Les opérateurs  $t_{(i)}^{(K)(k)}$  sont des opérateurs à un seul électron.

C'est la raison qui nous a conduit à exprimer les termes d'échange de l'interaction électrostatique sous la forme d'une somme de produit d'opérateurs agissant chacun sur un électron déterminé.

b. Il est essentiel que les deux configurations  $\mathbb{R}_1$  et  $\mathbb{R}'_1$  aient le même nombre  $m-\epsilon$  d'électrons équivalents  $n_1 \ell_1^{m-\epsilon}$ .

Par exemple, pour les gaz rares, ce théorème ne s'appliquerait pas au calcul des éléments de matrice entre les configurations  $p^5s$  et  $p^4d^2$ . Il permet par contre le calcul des éléments de matrice d'un opérateur entre  $p^5s$  et  $p^5d$  en ramenant le problème au calcul des éléments de matrice d'un opérateur (différent de l'opérateur initial en général) entre les configurations  $ps$  et  $pd$  de l'atome à deux électrons.

#### Quelques exemples d'application pour les gaz rares

Nous supposons que l'opérateur tensoriel double  $t_{(i)}^{(K)(k)}$  agissant sur un des  $m-1$  électrons équivalents se factorise sous la forme du produit d'un opérateur agissant sur les variables de spin par un opérateur agissant sur les variables orbitales

$$(36) \quad t_{(i)}^{(K)(k)} = \sigma_{(i)}^{(K)} \top_{(i)}^{(k)}$$

.../...

Nous supposons qu'il en est de même pour l'opérateur  $U_{(2)}^{(K')(k')}$  agissant sur l'électron externe

$$(37) \quad U_{(2)}^{(K')(k')} = \sigma_{(2)}^{(K')} T_{(2)}^{(k')}$$

Dans ce cas, on peut définir plusieurs combinaisons linéaires de produits de composantes standard

$$t_{(i)}^{(K)(k)} \sigma_q \quad U_{(2)}^{(K')(k')} \sigma' q'$$

qui nous servirons par la suite.

On définit tout d'abord le produit scalaire des opérateurs tensoriels doubles

$$(38) \quad \prod_{S(i)(2)} = \left( t_{(i)}^{(K)(k)} \cdot U_{(2)}^{(K')(k')} \right) = \delta_{KK'} \delta_{kk'} \left( \sigma_{(i)}^{(K)} \cdot \sigma_{(2)}^{(K)} \right) \left( T_{(i)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k')} \right)$$

On définit une autre combinaison  $\prod_{t(i)(2)}^{(X)}_Q$  qui résulte du produit scalaire des opérateurs agissant sur les variables de spin et du produit tensoriel des opérateurs agissant sur les variables orbitales

$$(39) \quad \prod_{t(i)(2)}^{(X)}_Q = \delta_{KK'} \left( \sigma_{(i)}^{(K)} \cdot \sigma_{(2)}^{(K)} \right) \left[ T_{(i)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right]_Q^{(X)}$$

On peut remarquer, d'après MESSIAH (tome 2, page 315)

$$(40) \quad \prod_{S(i)(2)}^{(0)}_0 = (-)^k \sqrt{2k+1} \prod_{t(i)(2)}^{(0)}_0$$

.../...

On applique le théorème de RACAH au calcul des éléments de matrice

de

$$(41) \quad \prod_{t(m-1)(2)Q}^{(\chi)} = \sum_{i=1}^{m-1} \prod_{t(i)(2)Q}^{(\chi)}$$

entre deux configurations  $n_1 l_1^{m-1} n_2 l_2$  et  $n_1 l_1^{m-1} n'_2 l'_2$ .

En utilisant (33) et (34), on peut écrire :

$$\begin{aligned} (n_1 l_1^{m-1} n_2 l_2 || \prod_{t(m-1)(2)Q}^{(\chi)} || n_1 l_1^{m-1} n'_2 l'_2) &= \\ &= (n_1 l_1 n_2 l_2 || \prod_{t(1)(2)Q}^c^{(\chi)} || n_1 l_1 n'_2 l'_2) \end{aligned}$$

(42)

où

$$\prod_{t(1)(2)Q}^c^{(\chi)} = \delta_{KK'} \left\{ m \delta_{K+k,0} \left[ \sigma_{(1)}^{(0)\dagger} \cdot \sigma_{(2)}^{(0)} \right] \left[ T_{(1)}^{(0)\dagger} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right] \right. \\ \left. - (-)^{K+k} \left[ \sigma_{(1)}^{(K)\dagger} \cdot \sigma_{(2)}^{(K)} \right] \left[ T_{(1)}^{(K)\dagger} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right] \right\} \begin{matrix} (\chi) \\ Q \end{matrix}$$

C'est sous cette forme que nous utiliserons le théorème de RACAH dans toute la suite, aussi bien pour le calcul de l'interaction électrostatique entre l'électron externe et les électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$ , de l'interaction spin-orbite et de la polarisabilité des états excités.

.../...

A.3 - Calcul de l'interaction électrostatique à l'intérieur d'une configuration  $\ell_1^{m-1} \ell_2$ . Comparaison avec la configuration  $\ell_1 \ell_2$

On se propose maintenant de calculer les termes de l'interaction électrostatique résultant de la répulsion entre l'électron externe ( $n_2 \ell_2$ ) et chacun des  $(m-1)$  électrons de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$ . Cette interaction électrostatique est la somme des interactions de chaque paire ( $n_1 \ell_1 - n_2 \ell_2$ ) et peut donc se mettre sous forme tensorielle. On peut par conséquent utiliser le théorème de RACAH qui vient d'être rappelé.

La répulsion électrostatique entre les  $(m-1)$  électrons de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$  constitue un terme supplémentaire qui modifie d'une même quantité l'énergie de toutes les configurations et qui, par suite, n'apparaîtra jamais dans nos calculs. Nous ne chercherons donc pas à évaluer la contribution de ce terme.

L'interaction électrostatique qui retient notre attention est composée de termes directs et de termes d'échange. Il faut les examiner successivement.

A.3 -  $\alphaLe terme direct$

D'après (6) et (8), ce terme direct s'écrit :

$$(43) \quad Q_{\text{direct}} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2 \quad L M_L S M_S | \sum_{i=1}^{m-1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left( \overline{\overline{C}}_{(i)}^{(k)} \cdot \overline{\overline{C}}_{(2)}^{(k)} \right) | n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2 \quad L M_L S M_S \rangle$$

et chaque terme d'ordre  $k$  s'exprime sous la forme d'une somme de tenseurs doubles  $r_{<}^k \overline{\overline{C}}_{(i)}^{(k)}$  ou  $r_{>}^{-k-1} \overline{\overline{C}}_{(i)}^{(k)}$ . Comme  $r^k$  et  $r^{-k-1}$  sont des scalaires, ce sont des tenseurs d'ordre  $k$  par rapport aux variables orbitales et d'ordre 0 par rapport aux variables de spin.

.../...

En appliquant le théorème de RACAH, chaque terme direct d'ordre k peut alors s'écrire :

$$(44) \quad F^{(k)}(n_1 l_1 \quad n_1 l_1; n_2 l_2 \quad n_2 l_2) f_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l_2; L S)$$

où  $F^{(k)}$  est donné par (9); comme dans (20) k est pair, il faut distinguer deux cas.

Si  $k \neq 0$

$$(45) \quad \left| f_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l_2; L S) = - (-)^k f_k(l_1 l_2; l_1 l_2; L S) \right|$$

Si  $k = 0$

$$(46) \quad \left| f_0(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l_2; L S) = (m-1) f_0(l_1 l_2; l_1 l_2; L S) \right|$$

Nous avons ici la démonstration de l' "équivalence" (au signe près) entre un trou dans une sous-couche complète et un seul électron sur cette même sous-couche. Cette "équivalence" a un sens pour  $k \neq 0$  dans les termes directs. Nous allons voir qu'il n'en est rien pour les termes d'échange.

### A.3 - $\beta$ ) Les termes d'échange

D'après (6) et (29), ce terme d'échange s'écrit :

.../...

$$Q_{\text{échange}} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2; L M_L S M_S | \sum_{i=1}^{m-1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (-)^{\ell_1 + \ell_2 + k + 1}$$

$$(47) \quad \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} (\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2 \sum_r (-)^r (2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & r \\ \ell_2 & \ell_2 & k \end{Bmatrix}$$

$$\left( \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(r)} \cdot \ell_2 \ell_2 \overline{U}_{(2)}^{(r)} \right) | n_1 \ell_1^{m-1}; n_2 \ell_2; L M_L S M_S \rangle$$

$Q_{\text{échange}}$  représente ainsi le résultat de l'échange de chaque électron de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$  avec l'électron externe  $n_2 \ell_2$ . Chaque terme d'ordre  $k$  se présente sous la forme d'une somme de produits scalaires de tenseurs doubles définis par (38) et dont les tenseurs agissant sur les électrons de la sous-couche incomplète ont les formes suivantes :

d'une part

$$r_{<}^k \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(i)}^{(r)} \quad \text{ou} \quad r_{>}^{-k-1} \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(i)}^{(r)}$$

(qui sont des tenseurs d'ordre  $r$  par rapport aux variables orbitales et des tenseurs d'ordre 0 par rapport aux variables de spin) et

d'autre part

$$r_{<}^k \vec{S}_{(i)} \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(i)}^{(r)} \quad \text{ou} \quad r_{>}^{-k-1} \vec{S}_{(i)} \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(i)}^{(r)}$$

(qui sont des tenseurs d'ordre  $r$  par rapport aux variables orbitales et d'ordre 1 par rapport aux variables de spin).

.../...



Il est alors immédiat d'appliquer sous cette forme le théorème de RACAHA énoncé en (42).

En effet, en appelant

$$(48) \quad Q_{\text{échange}} = \sum_{k=0}^{\infty} Q_{\text{éch}}^{(k)},$$

la contribution de chaque ordre k s'écrit :

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} Q_{\text{éch}}^{(k)} &= \langle n_1 \ell_1^{m-1}; n_2 \ell_2; L S | \sum_{i=1}^k \frac{r_{<}^i}{r_{>}^{k+1}} \mathcal{O}_{e \ i,2} | n_1 \ell_1^{m-1}; n_2 \ell_2; L S \rangle \\ &= \langle n_1 \ell_1 \ n_2 \ell_2 \ L S | \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (-)^{\ell_1 + \ell_2 + k + 1} (\ell_1 || \overline{C}^{(k)} || \ell_2)^2 \\ &\left[ \frac{m}{2} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & 0 \\ \ell_2 & \ell_2 & k \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(0)\dagger} & \ell_2 \ell_2 \overline{U}_{(2)}^{(0)} \end{pmatrix} - \frac{1 - 4(\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)})}{2} \right. \\ &\left. \sum_r (2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & r \\ \ell_2 & \ell_2 & k \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(r)\dagger} & \ell_2 \ell_2 \overline{U}_{(2)}^{(r)} \end{pmatrix} \right] | n_1 \ell_1 \ n_2 \ell_2 \ L S \rangle \end{aligned} \right.$$

On a utilisé dans cette équation le fait que  $(\ell_1 || \overline{C}^{(k)} || \ell_2)$  est réel. De plus, comme

$$(\ell_1 || \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(S)\dagger} || \ell_1) = (\ell_1 || \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(S)} || \ell_1) (-)^{\ell_1 - \ell_1} = (\ell_1 || \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(S)} || \ell_1)$$

en utilisant la relation (27), on obtient pour le terme d'échange d'ordre k :

$$(50) \quad Q_{\text{éch}}^{(k)} = G^{(k)}(n_1 \ell_1 \ n_2 \ell_2; n_1 \ell_1 \ n_2 \ell_2) \tilde{g}_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell_2, L S)$$

où  $\tilde{g}_k$  est donné par l'expression suivante :

.../...

$$(51) \left\{ \begin{aligned} \tilde{g}_k &= (-)^{L+k} (l_1 || C^{(k)} || l_2)^2 \left[ -\frac{m}{2} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & 0 \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & L \\ l_2 & l_2 & 0 \end{Bmatrix} \right. \\ &+ \left. \delta_{S,0} \sum_{r=0}^{\infty} (2r+1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & L \\ l_2 & l_2 & r \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \right.$$

Le premier terme à l'intérieur du crochet donne une contribution indépendante de L et de S et, par suite, constante pour toute la configuration. En effet, d'après Ed.(6.3.2)

$$(-)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & L \\ l_2 & l_2 & 0 \end{Bmatrix} = \frac{(-)^{l_1+l_2}}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}}$$

Ce premier terme entraîne un changement d'énergie global de la configuration sans intérêt pour le calcul des positions relatives des niveaux à l'intérieur de la configuration.

Le deuxième terme, par contre, dépend de L et de S. L'application du théorème de RACAH a fait disparaître dans cette somme sur r le facteur  $(-)^r$ . En utilisant la relation d'orthonormalisation des coefficients { 6J }, (Ed.6.2.9), on voit que

$$\sum_r (2r+1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} = \frac{\delta_{L k}}{2k + 1}$$

et, par suite, introduit une fonction  $\delta_{L k}$  :

$$\tilde{g}_k(l_1^{m-1} l_2, L S) \quad \text{prend alors la forme :}$$

.../...

$$(52) \quad \tilde{g}_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, L S) = - \frac{m(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)} + 2 \frac{\delta_{SO} \delta_{kL}}{(2k+1)} (\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2$$

Seul le deuxième terme dépend de L et de S et peut varier par suite à l'intérieur d'une configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$ . C'est le seul qui présente un intérêt lorsqu'on ne s'intéresse pas aux positions relatives des différentes configurations.

Désormais, nous appellerons "terme d'échange électrostatique"  $g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, L S)$  cette dernière contribution. C'est dans ce sens que l'on peut dire que le terme d'échange s'annule pour tous les états triplets et pour  $L \neq k$ .

En utilisant l'expression de  $g_k(\ell_1 \ell_2, L S)$  donnée pour l'atome à 2 électrons par (24'), on peut encore écrire  $g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, L S)$  sous la forme :

$$(53) \quad g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, L S) = \frac{2 \delta_{SO} \delta_{Lk}}{(2k+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell_1 & \ell_2 & k \end{Bmatrix}} g_k(\ell_1 \ell_2, L 0)$$

La relation (53) est le pendant pour le terme d'échange des relations (45) et (46) pour le terme direct. On voit que la notion d'équivalence entre un trou dans une sous-couche complète et un seul électron de cette même sous-couche n'a aucun sens pour l'échange.

Les relations (45)(46) et(53) sont tout à fait générales.

Elles permettent d'obtenir les éléments de matrice du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre k agissant sur des électrons différents pris à l'intérieur d'une configuration de gaz rare à partir de l'élément de

.../...

matrice correspondant pris dans la configuration à deux électrons complémentaire. Elles supposent en outre que les éléments de matrice réduits sont réels.

On peut remarquer l'intérêt que présente l'introduction des opérateurs tensoriels  $i^{\lambda} i^{\lambda} U_{(j)}$  et de l'opérateur d'échange de RACAH. Ils ont permis d'obtenir une solution très rapide du problème de l'interaction électrostatique dans une configuration complémentaire d'une configuration à deux électrons. La seule complication provient, dans le terme d'échange, d'un comportement différent d'un opérateur tensoriel d'ordre (0, 0), c'est-à-dire un scalaire, vis-à-vis de celui des autres opérateurs tensoriels. Cette complication qui semble avoir été ignorée par RACAH ne conduit, à l'intérieur d'une configuration, qu'à un déplacement global des niveaux d'énergie et qui ne présente pour nous aucun intérêt pratique.

[ Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas forcément de même pour le terme correspondant de l'interaction électrostatique entre des configurations différentes. ]

Applications      pour la configuration  $p^5p$

$$g_2 (p^5p; 2 0) = 12g_2 (p p; 2 0)$$

$$g_0 (p^5p; 0 0) = 6g_0 (p p; 2 0)$$

pour la configuration  $p^5d$

$$g_1 (p^5d; 1 0) = 20g_1 (p d; 1 0)$$

$$g_3 (p^5d; 3 0) = 42g_3 (p d; 1 0)$$

.../...

pour la configuration  $p^5s$

$$g_1 (p^5s; 1 0) = 2g_1 (p s; 1 0)$$

A.4 - L'interaction de configuration  $(n_1 l_1^{m-1} n_2 l_2 \leftrightarrow n_1 l_1^{m-1} n'_2 l'_2)$ .

Comparaison avec les configurations  $(n_1 l_1 n_2 l_2 \leftrightarrow n_1 l_1 n'_2 l'_2)$

Les relations du paragraphe A-3 se généralisent sans difficulté. La méthode est en tout point identique à celle qui a été utilisée ci-dessus.

En raison du comportement particulier d'un terme scalaire dans l'application du théorème de RACAH, nous sommes conduits à distinguer deux cas :

$\alpha)$   $l_2 \neq l'_2$   $n_2$  et  $n'_2$  sont quelconques. Les deux configurations appartiennent à des séries différentes.

$\beta)$   $l_2 = l'_2$  avec  $n_2 \neq n'_2$ . Les deux configurations appartiennent à la même série.

$\alpha)$  Interaction électrostatique entre deux configurations appartenant à des séries différentes

Analysons tout d'abord le cas de l'interaction électrostatique entre deux configurations appartenant à des séries différentes.

Comme  $l_2 \neq l'_2$ ,  $l_2 l'_2 U^{(0)}$  est nul. On ne peut pas définir d'opérateur scalaire entre deux états de multiplicité différente. Il n'y a donc pas de terme scalaire dans la sommation sur  $r$  introduite dans le terme d'échange et la complication qui lui était liée disparaît. On distingue encore la contribution du terme direct et du terme d'échange.

.../...

a) Le terme direct se réduit à

$$(54) \quad Q_{\text{direct}} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2; LM_L SM_S | \sum_{j=1}^{m-1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left( \overline{C}_{(j)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)} \right) | n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'; LM_L SM_S \rangle$$

En effet, les termes résultant de la répulsion électrostatique entre les (m-1) électrons de la sous-couche  $n_1 \ell_1^{m-1}$  n'agissent pas sur l'électron externe et donnent une contribution nulle à tous les éléments de matrice pris entre  $n_2 \ell_2$  et  $n_2' \ell_2'$ . Par suite, en appliquant le théorème de RACAH sous la forme (31), chaque terme d'ordre k peut s'écrire sous la forme :

$$(55) \quad F^{(k)}(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2; n_2' \ell_2') f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2; \ell_1^{m-1} \ell_2'; L S)$$

où  $F^{(k)}$  est donné par (9) et où  $f_k$  s'écrit

$$(56) \quad f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2; \ell_1^{m-1} \ell_2'; L S) = -(-)^k f_k(\ell_1 \ell_2; \ell_1 \ell_2'; L S)$$

Comme  $\ell_2 \neq \ell_2'$ , il n'y a pas lieu de considérer le cas  $k = 0$ . Dans cette relation, k est pair et strictement positif.

Comme pour l'interaction électrostatique à l'intérieur d'une configuration, le passage de la configuration à deux électrons à la configuration à (m-1) électrons entraîne seulement un changement de signe.

#### Application

Entre les configurations  $p^5s$  et  $p^5d$ , il existe un seul terme non nul. En effet, k étant automatiquement pair, en utilisant le théorème de WIGNER-ECKART, on

.../...

on voit immédiatement que la seule valeur permise est  $k = 2$ . On obtient alors :

$$(p^5 s \ L \ M_L \ S \ M_S | \sum_{j=1}^{m-1} \left( \overline{C}_{(j)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)} \right) | p^5 d \ L \ M_L \ S \ M_S) = \frac{\sqrt{2}}{5} \delta_{L1} \delta_{k2}$$

et, bien évidemment, à cause de la parité opposée pour  $s$  et  $p$  :

$$(p^5 s \ L \ M_L \ S \ M_S | \sum_{j=1}^{m-1} \left( \overline{C}_{(j)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)} \right) | p^5 p \ L \ M_L \ S \ M_S) = 0$$

b) Le terme d'échange : cette fois encore, le résultat est très différent de ce qu'il était pour l'atome à deux électrons

$$Q_{\text{éch}} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle l_1^{m-1} l_2; L M_L S M_S | \sum_{i=1}^{m-1} \frac{r^k}{r^{k+1}} (-)^{l_1+l_2+k+1} (l_1 || C^{(k)} || l_2) (l_1 || C^{(k)} || l'_2) \rangle$$

(57)

$$\left( \frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \right) \sum_{r=0}^{\infty} (-)^r (2r+1) \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & r \\ & l_2 & l'_2 & k \end{matrix} \right\} \left( \begin{matrix} l_1 l_1 \\ U_{(1)}(r) \end{matrix} \cdot \begin{matrix} l_2 l'_2 \\ U_{(2)}(r) \end{matrix} \right) | l_1^{m-1} l'_2; L M_L S M_S \rangle$$

En appliquant alors le théorème de RACAH sous la forme (43) et en remarquant que la contribution de  $r = 0$  à la somme est nulle si  $l_2 \neq l'_2$ , chaque terme d'ordre  $k$  de  $Q_{\text{échange}}$  peut se mettre sous la forme :

$$(58) \quad G^{(k)}(n_1 l_1 \ n_2 l_2; n_1 l_1 \ n'_2 l'_2) g_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l'_2; L S)$$

où  $G^{(k)}$  est donné par (10) et où  $g_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l'_2; L S)$  vaut :

.../...

$$g_k(l_1^{m-1}l_2; l_1^{m-1}l'_2; L S) = \langle l_1 l_2 L M_L S M_S | \frac{1-4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{2} (-)^{k+L} (l_1 || C^{(k)} || l_2) (l_1 || C^{(k)} || l'_2) \sum_{r=0}^{\infty} (2r+1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l'_2 & k \end{Bmatrix} | l_1 l'_2 L M_L S M_S \rangle$$

ce qui donne, en utilisant la normalisation des coefficients { 6j } (Ed.6.2.9) :

$$\left\{ \begin{aligned} g_k(l_1^{m-1}l_2; l_1^{m-1}l'_2; L S) &= \langle l_1 l_2 L M_L S M_S | \frac{1-4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{2} \frac{\delta_{kL}}{2k+1} \\ &(l_1 || C^{(k)} || l_2) (l_1 || C^{(k)} || l'_2) | l_1 l_2 L M_L S M_S \rangle \end{aligned} \right.$$

En remarquant que, d'après (24), le terme correspondant pour l'atome à deux électrons s'écrit :

$$g_k(l_1 l_2; l_1 l'_2; L S) = \langle l_1 l_2 L M_L S M_S | (-)^{\frac{1+4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{2}} (l_1 || C^{(k)} || l_2) (l_1 || C^{(k)} || l'_2) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} | l_1 l'_2 L M_L S M_S \rangle$$

on obtient, pour le terme d'échange dans la configuration complémentaire, la relation suivante :

$$(59) \quad g_k(l_1^{m-1}l_2; l_1^{m-1}l'_2; L S) = \frac{2 \delta_{kL} \delta_{SD}}{(2k+1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}} g_k(l_1 l_2; l_1 l'_2; k, 0)$$

La formule (59) généralise (53) établie à l'intérieur d'une configuration.

.../...



Application

$$g_1(p^5s; p^5d; L S) = 2g_1(p s; p d; 1, 0) \delta_{L1} \delta_{S0}$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{3} \delta_{L1} \delta_{S0}$$

On peut en déduire le tableau complet de l'interaction de configurations  $p^5s \leftrightarrow p^5d$  (tableau 2)

$p^5s \backslash p^5d$	$1P$	$3P$	$1D$	$3D$	$1F$	$3F$
$1P$	$\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} + \frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	0	0	0	0	0
$3P$	0	$\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)}$	0	0	0	0

$\beta$ ) Interaction entre deux configurations appartenant à la même série

Le calcul des intégrales angulaires est alors formellement identique à celui que nous avons explicité à l'intérieur d'une configuration. Toutefois, dans le terme d'échange, il est indispensable de conserver  $\tilde{g}_k$  et de ne pas le remplacer par  $g_k$ .

En effet, le terme indépendant de L et de S dans (52)

$$- \frac{m(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}$$

.../...

qui n'entraînait qu'un déplacement global de l'énergie de la configuration sans intérêt tant qu'on se préoccupe uniquement des positions relatives des niveaux d'énergie à l'intérieur de la configuration, doit ici au contraire être considéré au même titre que le terme de (52) qui dépend de L et de S.

Par contre, le calcul des intégrales radiales est analogue à celui qui a été défini pour deux configurations appartenant à des séries différentes. Il y a lieu de remarquer que  $k = 0$  n'est pas exclu.

Les équations (55)(56)(58) et (60) obtenues pour l'interaction entre deux configurations appartenant à des séries différentes doivent ici être remplacées par les équations suivantes :

pour le terme direct :

$$(60) \quad F^{(k)}(n_1 l_1, n_1 l_1; n_2 l_2, n_2 l_2) f_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l_2; L S)$$

où  $F^{(k)}$  est donné par (9) et  $f_k$  par (45) et (46).

pour le terme d'échange :

$$(61) \quad G^{(k)}(n_1 l_1, n_2 l_2; n_1 l_1, n_2 l_2) \tilde{g}_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2; L S)$$

où  $G^{(k)}$  est donné par (10) et  $g_k$  par

$$(62) \quad \tilde{g}_k(l_1^{m-1} l_2; l_1^{m-1} l_2; L S) = \left[ -\frac{m}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} + \frac{2\delta_{SO} \delta_{Lk}}{(2k+1)} \right] \frac{g_k(l_1 l_2; l_1 l_2; L 0)}{\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & L \end{matrix} \right\}}$$

.../...

B. EXPRESSIONS DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE DANS LA REPRESENTATION  $| j_1 j_2 J M_j \rangle$  ET DANS LA REPRESENTATION DE RACAH

---

On peut énoncer l'application du théorème de RACAH relatif à la configuration complémentaire de la manière suivante :

Les éléments de matrice pour l'atome de gaz rare d'un produit scalaire  $\overline{C}_i^{(k)} \cdot \overline{C}_j^{(k)}$  de deux opérateurs tensoriels qui commutent sont les éléments de matrice "directs" des opérateurs  $\mathcal{O}_d^c$  et  $\mathcal{O}_e^c$  agissant sur l'atome à deux électrons et respectivement relatifs au terme direct et au terme d'échange.  $\mathcal{O}_d^c$  et  $\mathcal{O}_e^c$  sont donnés par les formules

$$(63) \quad \mathcal{O}_d^c = \left[ -(-)^k + m \delta_{k,0} \right] \left( \overline{C}_{(1)}^{(k)} \cdot \overline{C}_{(2)}^{(k)} \right)$$

$$(64) \quad \tilde{\mathcal{O}}_e^c = \mathcal{O}_e^c - \delta_{\ell_2 \ell'_2} \frac{m(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)} \quad \text{II}$$

où III est l'opérateur identité et où  $\mathcal{O}_e^e$  est donné par

$$(65) \quad \mathcal{O}_e^e = \frac{1-4(\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)})}{2} (\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2) (\ell_1 || C^{(k)} || \ell'_2)$$

$$\sum_r (2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & r \\ \ell_2 & \ell'_2 & k \end{Bmatrix} \left( \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(r)} \cdot \ell_2 \ell'_2 \overline{U}_{(2)}^{(r)} \right)$$

.../...

La formule (63) est très utile pour le calcul de  $f_k$  dans les représentations  $|(J)(j_1 j_2) \rangle$  et  $|(J) \{ j_1 K \}$ . De même, le calcul des éléments de matrice de  $\mathcal{O}_e^c - \mathcal{O}_e^c$  est immédiat dans n'importe quelle base orthonormée.

Dans la base  $|(J)(j_1 j_2) \rangle$  entre deux états  $|n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2 (J)(j_1 j_2) \rangle$  et  $|n_1 \ell_1^{m-1} n'_2 \ell'_2 (J)(j'_1 j'_2) \rangle$ , on obtient :

$$(66) \quad \tilde{g}_k - g_k = -\delta_{\ell_2 \ell'_2} \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \frac{m(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}$$

Dans la base de RACAH, entre deux états  $|n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2 (J) \{ j_1 K \} \rangle$  et  $|n_1 \ell_1^{m-1} n'_2 \ell'_2 (J) \{ j'_1 K' \} \rangle$  on obtient

$$(66 \text{ bis}) \quad \tilde{g}_k - g_k = -\delta_{\ell_2 \ell'_2} \delta_{j_1 j'_1} \delta_{KK'} \frac{m(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2)^2}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}$$

En réalité, nous avons vu que la différence  $\tilde{g}_k - g_k$  est nulle entre des états de deux configurations appartenant à des séries différentes. D'autre part, elle ne présente un intérêt physique que pour le calcul de l'interaction électrostatique entre deux configurations appartenant à la même série.

Dans le calcul du terme d'échange, nous nous limiterons en conséquence au calcul de  $g_k$  qui, seul, présente quelques difficultés et qui, d'autre part, suffit pour le calcul des positions relatives des niveaux à l'intérieur d'une configuration donnée et celui de l'interaction entre deux configurations qui appartiennent à des séries différentes.

.../...

Pour ce calcul de  $g_k$  à l'intérieur de la base  $| (J) (j_1 j_2) \rangle$  ou de la base de RACAH  $| (J) \{j_1 k\} \rangle$ , on peut utiliser directement l'équation (65). Mais il est plus simple de partir de l'expression (59) de  $g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2; \ell_1^{m-1} \ell'_2; L S)$  obtenue dans la base  $| L M_L S M_S \rangle$  et d'effectuer les changements de base correspondants.

Pour pouvoir exprimer les  $f_k$  et  $g_k$  relatifs à la configuration de gaz rare en fonction de  $f_k$  et  $g_k$  relatifs à la configuration à deux électrons complémentaire, il est commode d'utiliser les identités

$$(67) \quad (\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_1) (\ell_2 || C_{(2)}^{(k)} || \ell'_2) = \frac{(-)^{\ell_1 + \ell_2 + L} f_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1 \ell'_2; L)}{\left\{ \begin{array}{ccc} \ell_1 & \ell'_2 & L \\ \ell_2 & \ell_1 & k \end{array} \right\}}$$

$$(68) \quad (\ell_1 || C^{(k)} || \ell_2) (\ell_1 || C^{(k)} || \ell'_2) = \frac{g_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1 \ell'_2; k, 0)}{\left\{ \begin{array}{ccc} \ell_1 & \ell_2 & k \\ \ell_1 & \ell'_2 & k \end{array} \right\}}$$

### B.1 - Expression d'un tenseur d'ordre k dans la base $| j_1 j_2 J M_J \rangle$

En utilisant les expressions de l'élément de matrice réduit d'un opérateur tensoriel d'ordre k qui commute avec le spin (Ed 7.1.6) et (Ed 7.1.7), on peut montrer que le produit scalaire de deux opérateurs tensoriels d'ordre k qui commutent avec le spin et qui commutent entre eux prend la forme suivante :

.../...

$$(69) \left\{ \begin{aligned} & \left( (\ell_1 s_1) j_1 (\ell_2 s_2) j_2 J M_J \middle| \left( \overline{T}_{(1)}^{(k)} \cdot \overline{T}_{(2)}^{(k)} \right) \middle| (\ell'_1 s_1) j'_1 (\ell'_2 s_2) j'_2 J' M_{J'} \right) \\ & = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_{J'}} \left\{ \ell_1 \middle| \left| T_{(1)}^{(k)} \right| \middle| \ell'_1 \right\} \left\{ \ell_2 \middle| \left| T_{(2)}^{(k)} \right| \middle| \ell'_2 \right\} \\ & (-)^{1+\ell_1+\ell_2+J+2j'_1+j_2+j'_2} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j'_1+1)(2j'_2+1)} \\ & \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & j_1 & s_1 \\ j'_1 & \ell'_1 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & j_2 & s_2 \\ j'_2 & \ell'_2 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & j_2 & j_1 \\ k & j'_1 & j'_2 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \right.$$

Cette formule va nous permettre d'obtenir le terme direct de l'interaction électrostatique dans la base  $| (J) (j_1 j_2) \rangle$ .

B.2 - Relation entre le terme direct de l'interaction électrostatique dans la base  $| j_1 j_2 J M_J \rangle$  et  $f_k(\ell_1 \ell_2, \ell'_1 \ell'_2 L S)$ . Exemples

Le théorème de RACAH permet d'affirmer que le moment orbital résultant des  $(m-1)$  électrons de la sous-couche est  $\ell_1$  et le spin résultant  $s_1 = 1/2$ . On peut donc définir le moment cinétique total  $j_1$  des  $m-1$  électrons de la sous-couche par l'équation

$$(70) \quad \vec{j}_1 = \vec{\ell}_1 + \vec{s}_1$$

On peut donc définir pour les gaz rares la base  $| j_1 j_2 J M_J \rangle$  de la manière exprimée par les parenthèses successives de :

$$\left| \left\{ \left[ (\ell_1^{m-1}) \ell_1, (s_1^{m-1}) s_1 \right] j_1, (\ell_2, s_2) j_2 \right\} J M_J \right\rangle$$

que nous écrirons de manière condensée :

.../...

$$|(\ell_1 s_1)^{(m-1)} j_1 (\ell_2 s_2) j_2 J \rangle \quad \text{ou encore} \quad |(J) (j_1 j_2) \rangle$$

En utilisant (63), on obtient pour  $f_k$  l'expression suivante

(k étant pair) :

$$\begin{aligned} f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; (j_1 j_2)(j'_1 j'_2) J) &= \\ &= (-1+m\delta_{k,0}) \langle (\ell_1 s_1) j_1 (\ell_2 s_2) j_2 J | \bar{C}_{(1)}^{(k)} \cdot \bar{C}_{(2)}^{(k)} | (\ell_1 s_1) j'_1 (\ell'_2 s_2) j'_2 J \rangle \end{aligned}$$

L'expression du produit scalaire dans la base  $|(J)(j_1 j_2) \rangle$  donnée par

(69) permet alors d'écrire  $f_k$  sous la forme suivante :

$$(71) \left\{ \begin{aligned} f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; (j_1 j_2)(j'_1 j'_2) J) &= (1 - m \delta_{k,0}) \\ &(-)^{\ell_1 + \ell_2 + J + 2j'_1 + j_2 + j'_2} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j'_1+1)(2j'_2+1)} \\ &(\ell_1 || C_{(1)}^{(k)} || \ell_1) (\ell_2 || C_{(2)}^{(k)} || \ell'_2) \begin{Bmatrix} \ell_1 & j_1 & s_1 \\ j'_1 & \ell_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_2 & j_2 & s_2 \\ j'_2 & \ell'_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & j_2 & j_1 \\ k & j'_1 & j'_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \right.$$

La relation entre les  $f_k$  de la configuration de gaz rare et la configuration à deux électrons complémentaires est déduite de (71) en utilisant l'expression (67) pour  $(\ell_1 || C^{(k)} || \ell_1) (\ell_2 || C^{(k)} || \ell'_2)$ .

.../...

$$\begin{aligned}
 & f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; (j_1 j_2)(j'_1 j'_2) J) = (1 - m \delta_{k,0}) \times \\
 & \times (-)^{1+j_2+j'_2+J} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j'_1+1)(2j'_2+1)} \\
 & \left\{ \begin{array}{ccc} \ell_1 & j_1 & s_1 \\ j'_1 & \ell_1 & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \ell_2 & j_2 & s_2 \\ j'_2 & \ell'_2 & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J & j_2 & j_1 \\ k & j'_1 & j'_2 \end{array} \right\} \frac{f_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1 \ell'_2; L S)}{(-)^L \left\{ \begin{array}{ccc} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell'_2 & \ell_1 & k \end{array} \right\}}
 \end{aligned}
 \tag{72}$$

B.2 -  $\alphaValeurs numériques pour la configuration  $n_1 p^5 n_2 p$  ( $n_2 > n_1$ )$

Pour calculer l'expression (73) dans chaque cas particulier, il est très commode d'utiliser la table de coefficients  $\{ 6J \}$  établie par ROTENBERG <sup>(59)</sup> et dont nous reproduirons quelques pages en appendice.

Conformément à l'usage établi par CONDON et SHORTLEY (T.A.S.), on utilise la notation

$$\left\{ \begin{aligned}
 F_2 &= \frac{F^{(2)}(n_1 p \ n_2 p, \ n_1 p \ n_2 p)}{25} \\
 &= \frac{e^2}{25} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^2}{r_>^3} dr_1 dr_2 \mathcal{R}_{n_1 1}(\vec{r}_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(\vec{r}_1) \mathcal{R}_{n_2 1}(\vec{r}_2) \mathcal{R}_{n_2 1}(\vec{r}_2)
 \end{aligned} \right.
 \tag{73}$$

En remarquant que les éléments de matrice des harmoniques sphériques d'ordre 2 sont identiquement nuls à l'intérieur d'un état  $j = 1/2$ , on peut prévoir, d'après (61) et (19) que  $Q^{(2)}$  direct est nul à l'intérieur d'un état pour lequel  $j_1$  ou  $j_2$  vaut  $1/2$ . Ceci permet de rendre compte des 0 du tableau 3 qui rassemble les

.../...



éléments de matrice de  $Q_{\text{direct}}^{(2)}$  à l'intérieur de la configuration  $n_1p^5n_2p$ .

On obtient alors le tableau suivant (tableau 3)

Termes directs de l'interaction électrostatique dans les configurations  $p^5p$

J = 0

	$  (0)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$  (0)(1/2 \ 1/2) \rangle$
$  (0)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$- 5F_2$	$- 5 \sqrt{2} F_2$
$  (0)(1/2 \ 1/2) \rangle$	$-5 \sqrt{2} F_2$	0

J = 1

	$  (1)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$  (1)(3/2 \ 1/2) \rangle$	$  (1)(1/2 \ 3/2) \rangle$	$  (1)(1/2 \ 1/2) \rangle$
$  (1)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$- F_2$	$2 \sqrt{5} F_2$	$- 2 \sqrt{5} F_2$	$\sqrt{10} F_2$
$  (1)(3/2 \ 1/2) \rangle$	$2 \sqrt{5} F_2$	0	$5 F_2$	0
$  (1)(1/2 \ 3/2) \rangle$	$-2 \sqrt{5} F_2$	$5 F_2$	0	0
$  (1)(1/2 \ 1/2) \rangle$	$\sqrt{10} F_2$	0	0	0

J = 2

	$  (2)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$  (2)(3/2 \ 1/2) \rangle$	$  (2)(1/2 \ 3/2) \rangle$
$  (2)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$3F_2$	$-2F_2$	$2F_2$
$  (2)(3/2 \ 1/2) \rangle$	$-2F_2$	0	$-F_2$
$  (2)(1/2 \ 3/2) \rangle$	$2F_2$	$-F_2$	0

J = 3

	$  (3)(3/2 \ 3/2) \rangle$
$  (3)(3/2 \ 3/2) \rangle$	$-F_2$

.../...

Le signe de certains éléments non diagonaux donnés ici diffère des résultats donnés dans T.A.S. (<sup>50</sup>). CONDON et SHORTLEY ont utilisé l'ordre de couplage  $s \ \ell$  alors que nous avons spécifié par la formule (69) l'ordre  $\ell \ s$  à l'intérieur de chaque  $j$ .

B.2 -  $\beta$ ) Termes directs de l'interaction de configurations

$$\underline{n_1 p^5 n_2 s - n_1 p^5 n'_2 d}$$

Ils sont exprimés dans le tableau 4 en unité de  $F_2(n_1 p \ n_1 p; \ n_2 s \ n'_2 d)$

$$F_2 = \frac{F^{(2)}(n_1 p \ n_2 s; \ n_1 p \ n'_2 d)}{25} \quad (\text{T.A.S.})$$

où  $F^{(2)}$  est donné par la formule suivante :

$$(74) \quad F^{(2)}(n_1 p \ n_2 s; \ n_1 p \ n'_2 d) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^2}{r^3} < dr_1 \ dr_2 \ R_{n_1 1}^2(r_1) R_{n_2 0}(r_2) R_{n'_2 2}(r_2)$$

$p^5 d \backslash p^5 s$	$  (0) (1/2 \ 1/2) \rangle$	$  (1) (1/2 \ 1/2) \rangle$	$  (1) (3/2 \ 1/2) \rangle$	$  (2) (3/2 \ 1/2) \rangle$
$  (0) (3/2 \ 3/2) \rangle$	$-5 \sqrt{2} F_2$	0	0	0
$  (1) (3/2 \ 3/2) \rangle$	0	$\sqrt{10} F_2$	$2 \sqrt{5} F_2$	0
$  (1) (3/2 \ 5/2) \rangle$	0	$-2 \sqrt{10} F_2$	$\sqrt{5} F_2$	0
$  (1) (1/2 \ 3/2) \rangle$	0	0	$5 F_2$	0
$  (2) (3/2 \ 3/2) \rangle$	0	0	0	$-2 F_2$
$  (2) (3/2 \ 5/2) \rangle$	0	0	0	$\sqrt{21} F_2$
$  (2) (1/2 \ 3/2) \rangle$	0	0	0	$-1 F_2$
$  (2) (1/2 \ 5/2) \rangle$	0	0	0	$2 \sqrt{6} F_2$
$  (3) (3/2 \ 5/2) \rangle$	0	0	0	0
$  (3) (3/2 \ 3/2) \rangle$	0	0	0	0
$  (3) (1/2 \ 5/2) \rangle$	0	0	0	0
$  (4) (3/2 \ 5/2) \rangle$	0	0	0	0

Tableau 4

.../...

B.3 - Le terme d'échange dans la base  $| (J)(j_1 j_2) \rangle$  . Applications

Plutôt que d'exprimer l'échange à partir de (62), il est ici plus simple de partir du résultat obtenu dans la base  $| (\ell_1^{m-1} \ell_2) L, (s_1^{m-1} s_2) S, J M_J \rangle$  et d'utiliser la transformation qui permet de passer de cette base à la base  $| (\ell_1 s_1)^{(m-1)} j_1 (\ell_2 s_2) j_2, J M_J \rangle$ .

Cette dernière s'exprime en fonction des coefficients  $\{ 9j \}$  (Ed 6.4.16). En effet, d'après la définition même des coefficients  $\{ 9j \}$ , on a la relation (75)

$$(75) \quad | (\ell_1 s_1)^{(m-1)} j_1 (\ell_2 s_2) j_2 J M_J \rangle = \sum_{L S} \sqrt{(2L+1)(2S+1)(2j_1+1)(2j_2+1)} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ s_1 & s_2 & S \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix} | (\ell_1^{m-1} \ell_2) L (s_1^{m-1} s_2) S, J, M \rangle$$

Or, d'après (59),  $g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; L S)$  n'est différent de zéro que pour les états de singulet. Par suite, entre deux états propres  $| L S J M_J \rangle$  et  $| L' S' J M_J \rangle$ , l'échange peut s'écrire :

$$(76) \quad \left\{ \begin{array}{l} g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; (LS)(L'S') J) = \delta_{LL'} \delta_{Lk} \delta_{SS'} \delta_{SO} \delta_{Jk} \\ g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; k, 0) \end{array} \right.$$

et par suite le terme d'échange d'ordre k entre les états  $| (J)(j_1 j_2) \rangle$  et  $| (J)(j'_1 j'_2) \rangle$  s'écrit :

.../...

$$g_k \left( l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l'_2; (j_1 j_2), (j'_1 j'_2) J \right) = g_k(l_1 l_2, l_1 l'_2; k 0) \times$$

$$\times \frac{2 \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j'_1+1)(2j'_2+1)}}{\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l'_2 & k \end{Bmatrix}} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l'_2 & k \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ j'_1 & j'_2 & J \end{Bmatrix}$$

Or les coefficients  $\{ 9j \}$  contenant un zéro s'expriment simplement en fonction d'un coefficient  $\{ 6j \}$  (Ed 6.4.14). Par suite  $g_k$  prend la forme (77) dans la base  $|(J)(j_1 j_2) \rangle$

(77) 
$$g_k \left( l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l'_2; (j_1 j_2)(j'_1 j'_2) J \right) = (-)^{j_2+j'_2+1}$$

$$\frac{\sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)(2j_2+1)(2j'_2+1)}}{2k+1} \cdot \frac{\begin{Bmatrix} J & j_1 & j_2 \\ 1/2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & j'_1 & j'_2 \\ 1/2 & l'_2 & l_1 \end{Bmatrix} \delta_{k,J}}{\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}}$$

$g_k(l_1 l_2, l_1 l'_2; k, 0)$

Il faut remarquer que la formule (77) est relativement simple en raison de la transformation des coefficients  $\{ 9J \}$  en coefficients  $\{ 6j \}$ . Ceci provient du fait que dans la base  $|L S J M_J \rangle$ ,  $g_k$  n'est différent de zéro que pour les états sin-

.../...

gulets. Si on avait fait usage de la transformation (75) pour  $f_k$ , une telle simplification n'aurait pas eu lieu.

On constate que dans la base  $|(J)(j_1 j_2)\rangle$ ,  $g_k$  est proportionnel à  $\delta_{k,J}$ . Autrement dit, exception faite du cas particulier de l'interaction électrostatique entre deux configurations de la même série, où il faut rajouter à (77) l'expression (65) pour obtenir l'expression complète de l'échange, l'échange d'ordre  $k$  n'est différent de zéro que pour une seule valeur de  $J$ . C'est une propriété des atomes de gaz rares qui n'a pas son homologue dans les atomes à deux électrons optiques. Cette règle que nous appellerons désormais " $\delta_{k,J}$ " n'est valable que pour le produit scalaire de deux opérateurs tensoriels indépendant du spin et commutant entre eux. En particulier, elle ne s'étend pas au produit tensoriel d'ordre  $\chi \neq 0$ .

B.3 -  $\alpha$ ) Termes d'échange pour les configurations  $n_1 p^5 n_2 p$

$$l_1 = l_2 = l'_2 = 1$$

L'échange est identiquement nul sauf dans les cas suivants rassemblés dans le tableau 5.

Echange électrostatique dans la configuration $n_1 p^5 n_2 p$			
<u>J = 2</u>	$ (2)(3/2\ 3/2)\rangle$	$ (2)(3/2\ 1/2)\rangle$	$ (2)(1/2\ 3/2)\rangle$
$ (2)(3/2\ 3/2)\rangle$	+ 4G <sub>2</sub>	+ 4G <sub>2</sub>	- 4G <sub>2</sub>
$ (2)(3/2\ 1/2)\rangle$	+ 4G <sub>2</sub>	+ 4G <sub>2</sub>	- 4G <sub>2</sub>
$ (2)(1/2\ 3/2)\rangle$	- 4G <sub>2</sub>	- 4G <sub>2</sub>	+ 4G <sub>2</sub>
<u>J = 0</u>	$ (0)(3/2\ 3/2)\rangle$	$ (0)(1/2\ 1/2)\rangle$	
$ (0)(3/2\ 3/2)\rangle$	4G <sub>0</sub>	$2\sqrt{2}\ G_0$	
$ (0)(1/2\ 1/2)\rangle$	$2\sqrt{2}\ G_0$	2G <sub>0</sub>	

.../...

où

(78) et

$$G_2 = G^{(2)} \frac{1}{25} = \frac{e^2}{25} \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^2}{r_1^3} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_2) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_2)$$

$$G_0 = G^{(0)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{1}{r_1} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_2) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_2)$$

B.3 -  $\beta$ ) Termes d'échange de l'interaction de configurations  
entre  $n_1 p^5 n_2 s$  et  $n_1 p^5 n'_2 d$

On pose cette fois

(79)  $G^{(1)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^2}{r_1^2} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n'_2 2}(r_2) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 0}(r_2)$

Les seuls termes différents de 0 sont rassemblés dans le tableau 6

Echange électrostatique entre les configurations $n_1 p^5 n_2 s$ et $n_1 p^5 n'_2 d$		
$p^5 d$ / $p^5 s$	$  (1) (1/2 \ 1/2) \rangle$	$  (1) (3/2 \ 1/2) \rangle$
$  (1)   (3/2 \ 3/2) \rangle$	$\frac{8}{15 \sqrt{15}} G^{(1)}$	$\frac{8}{15 \sqrt{5}} G^{(1)}$
$  (1)   (3/2 \ 5/2) \rangle$	$\frac{8}{5 \sqrt{15}} G^{(1)}$	$\frac{8}{5 \sqrt{5}} G^{(1)}$
$  (1)   (1/2 \ 3/2) \rangle$	$\frac{8}{15 \sqrt{3}} G^{(1)}$	$\frac{8}{15} G^{(1)}$

.../...

En particulier, il n'y a pas de terme d'échange pour les niveaux  $J = 2$ . En effet, le seul terme d'échange dans l'interaction entre ces configurations est d'ordre  $k = 1$  et la règle " $\delta_{k J}$ " implique que l'échange n'intervient que pour  $J = 1$ .

#### B.4 - Les termes directs de l'interaction électrostatique dans la représentation de RACAH

Nous avons vu dans l'introduction la définition de la base  $| (J) \{ j_1 K \} \rangle$ . Le couplage "idéal" de RACAH suppose que  $j_1$  et  $K$  sont de "bons nombres quantiques". Nous montrerons en D que c'est effectivement le cas pour les niveaux très excités. Par contre, il ne constitue qu'une approximation pour les niveaux moins excités.

En particulier,  $j_1$  cesse très vite d'être un "bon nombre quantique" : l'interaction électrostatique entre les électrons couple très fortement  $\ell_1$  et  $\ell_2$  et par suite  $j_1$  et  $\ell_2$ . Il est intéressant de remarquer que les termes directs de l'interaction électrostatique-(indépendant du spin)- commutent avec  $\vec{K}^2$  et  $K_z$ . De surcroît, pour toutes les valeurs de J pour lesquelles les termes d'échange sont nuls, c'est l'ensemble de l'interaction électrostatique qui est diagonale par rapport à K et à  $M_K$ .

Par exemple, pour  $J = 1, 3$  de la configuration  $p^5 p$

pour  $J = 0, 2, 4$  " "  $p^5 d$

l'interaction électrostatique est diagonale par rapport à K et à  $M_K$ . Nous verrons en C, en étudiant le couplage spin-orbite, que le seul terme du hamiltonien qui ne

.../...

commute pas avec  $\vec{K}^2$  et  $K_z$  est le terme de couplage spin-orbite dû à l'électron externe. Or ce dernier est très faible.

Par contre, pour les autres valeurs de J

. J = 0, 2 pour la configuration  $p^5p$

. J = 1, 3 pour la configuration  $p^5d$ ,

l'échange qui dépend du spin total ne commute pas avec  $\vec{K}^2$  et  $K_z$  et on ne peut prévoir aucun résultat général à ce stade.

C'est l'absence de terme d'échange dans certains cas qui justifie l'introduction de ce couplage (j l) pour les atomes de gaz rare. On peut remarquer que pour les atomes à deux électrons, aucune simplification de ce type ne se produit et que, par suite, le couplage (j l) est sans intérêt.

Pour calculer l'interaction électrostatique dans cette base, nous utiliserons les résultats obtenus dans la représentation  $| (J)(j_1 j_2) \rangle$  et nous utiliserons les formules de passage de la représentation  $| (J)(j_1 j_2) \rangle$  à la représentation  $| (J) \{ j_1 K \} \rangle$  qui s'expriment par des coefficients  $\{ 6j \}$  (note 1).

En effet, par définition des coefficients  $\{ 6j \}$  (Ed 6.1.5)

.../...

---

(note 1) Etant donné que dans cette transformation, on ne se préoccupe pas de la manière dont est formé  $j_1$ , le résultat pour l'atome de gaz rare est identique à celui de l'atome à deux électrons optiques.



$$(80) \quad |j_1(\ell_2 s_2) j_2 J \rangle = \sum_K |(j_1 \ell_2) K s_2 J \rangle (-)^{j_1 + \ell_2 + s_2 + J} \\ \sqrt{2K+1} \quad \sqrt{2j_2+1} \quad \left\{ \begin{matrix} j_1 & \ell_2 & K \\ 1/2 & J & j_2 \end{matrix} \right\}$$

ou encore, avec les notations condensées définies dans l'introduction

$$(80 \text{ bis}) \quad |(J) (j_1 j_2) \rangle = \sum_K |(J) \{ j_1 K \} \rangle (-)^{j_1 + \ell_2 + s_2 + J} \sqrt{(2K+1)(2j_2+1)} \\ \left\{ \begin{matrix} j_1 & \ell_2 & K \\ 1/2 & J & j_2 \end{matrix} \right\}$$

Par suite, en utilisant (72) et (80 bis), on obtient pour  $f_k$   
l'expression suivante où on suppose  $k \neq 0$

$$f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\}; J) = \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)(2K+1)(2K'+1)} \\ \sum_{j_2 j'_2} (-)^{J+L+1+j_2+j'_2+j_1 j'_1 + \ell_2 + \ell'_2} \times \\ \frac{\left\{ \begin{matrix} \ell_1 & j_1 & s_1 \\ j'_1 & \ell_1 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & j_2 & s_2 \\ j'_2 & \ell'_2 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & j_2 & j_1 \\ k & j'_1 & j'_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & \ell_2 & K \\ s_2 & J & j_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & \ell'_2 & K' \\ s_2 & J & j'_2 \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell'_2 & \ell_1 & k \end{matrix} \right\}} \\ \times f_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1 \ell'_2; L S)$$

ce qui donne, en utilisant les relations de contraction des produits de  $\{6j\}$

(Ed 6.2.9 et 6.2.12) et en remarquant que  $j_1$  est 1/2 entier impair :

.../...

$$\begin{aligned}
 & f_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l'_2; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\}; J) = [1 - m \delta_{k,0}] \times \\
 (81) \quad & \times \delta_{KK'} (-)^{3/2-K} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)} \begin{Bmatrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & l_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & j_1 & K \\ j'_1 & l'_2 & k \end{Bmatrix} \times \\
 & \times \frac{f_k(l_1 l_2; l_1 l'_2; L S)}{(-)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l_1 & k \end{Bmatrix}}
 \end{aligned}$$

Le deuxième membre de cette équation ne contient pas explicitement J; d'autre part, il montre bien que  $f_k$  est diagonal par rapport à  $\vec{K}^2$  et  $K_z$ . Le terme direct de l'interaction électrostatique en effet ne dépend pas de  $\vec{S}_2$ , le spin de l'électron externe.

Cette formule généralise l'expression donnée par RACAH <sup>(24)</sup><sup>(26)</sup> pour les termes diagonaux de l'interaction électrostatique directe dans la représentation  $|(J) \{j_1 K\} >$  à l'intérieur d'une configuration.

B.4 - α) Termes directs de l'interaction électrostatique à l'intérieur de la configuration  $n_1 p^5 n_2 p$

La relation (81) donne ici

$$(82) \quad f_2(p^5 p p^5 p; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\}; J) = -\delta_{KK'} \frac{6}{5} \begin{Bmatrix} 1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & j_1 & K \\ j'_1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)}$$

.../...

ce qui conduit au tableau 7 relatif à l'interaction électrostatique directe en unité de  $F_2 = \frac{F^{(2)}(n_1p, n_2p; n_1p, n_2p)}{25}$  donné par (73)

Tableau 7

K = 1/2	$ (J)\{1/2\ 1/2\}\rangle$	$ (J)\{3/2\ 1/2\}\rangle$
$ (J)\{1/2\ 1/2\}\rangle$	0	$-5\sqrt{2} F_2$
$ (J)\{3/2\ 1/2\}\rangle$	$-5\sqrt{2} F_2$	$-5 F_2$
K = 3/2	$ (J)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$ (J)\{3/2\ 3/2\}\rangle$
$ (J)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	0	$\sqrt{5} F_2$
$ (J)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	$\sqrt{5} F_2$	$4 F_2$
K = 5/2	$ (J)\{3/2\ 5/2\}\rangle$	
$ (J)\{3/2\ 5/2\}\rangle$	$-F_2$	

B.4 -  $\beta$ ) Termes directs de l'interaction électrostatique à l'intérieur de la configuration  $n_1p^5 n_2d$

On utilise ici la notation (<sup>50</sup>) (T.A.S., p. 180)

$$(83) \quad F_2 = \frac{F^{(2)}}{35} = \frac{e^2}{35} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^2}{r^3} dr_1 dr_2 \mathcal{R}_{n_1 1}^2(r_1) \mathcal{R}_{n_2 2}^2(r_2)$$

La relation (81) conduit au tableau 8 exprimé à partir de  $F_2$  donné par (73)

.../...

Tableau 8

K = 1/2		$ (J)\{3/2\ 1/2\} >$
$ (J)\{3/2\ 1/2\} >$	-7 F <sub>2</sub>	
K = 3/2	$ (J)\{1/2\ 3/2\} >$	$ (J)\{3/2\ 3/2\} >$
$ (J)\{1/2\ 3/2\} >$	0	-7 F <sub>2</sub>
$ (J)\{3/2\ 3/2\} >$	-7 F <sub>2</sub>	0
K = 5/2	$ (J)\{1/2\ 5/2\} >$	$ (J)\{3/2\ 5/2\} >$
$ (J)\{1/2\ 5/2\} >$	0	$\sqrt{14} F_2$
$ (J)\{3/2\ 5/2\} >$	$\sqrt{14} F_2$	5 F <sub>2</sub>
K = 7/2		$ (J)\{3/2\ 7/2\} >$
$ (J)\{3/2\ 7/2\} >$		-2 F <sub>2</sub>

B.4 - γ) Termes directs de l'interaction électrostatique entre les configurations n<sub>1</sub>p<sup>5</sup> n<sub>2</sub>s et n<sub>1</sub>p<sup>5</sup> n'<sub>2</sub>d

La formule (81) conduit ici à l'expression suivante :

$$f_2(p^5s, p^5d; \{j_1K\}, \{j'_1K'\} J) = \delta_{KK'} (-)^{1/2-j_1} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)}$$

$$(84) \quad \frac{\begin{Bmatrix} 1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 0 & j_1 & j_1 \\ j'_1 & 2 & 2 \end{Bmatrix}}{\begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{Bmatrix}} f_2(10, 12; 10)$$

.../...

L'interaction électrostatique directe s'exprime uniquement en fonction de  $j_1$  (moment cinétique du "coeur" de la configuration  $p^5s$ ) et de  $j'_1$  (moment cinétique du "coeur" de la configuration  $p^5d$ ). Elle est donc rassemblée entièrement dans le tableau 9, exprimée à partir de  $F^{(2)}(n_1p n_1p; n_2s n'_2d)$  donné par la formule (74)

$j_1 \backslash j'_1$	1/2	3/2
1/2	0	$\frac{F^{(2)}}{5}$
3/2	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)}$	$\frac{F^{(2)}}{5}$

Tableau 9

La formule (84) mérite la remarque suivante : En raison du facteur  $\delta_{KK'}$ , l'interaction de configuration ne couple qu'un petit nombre d'états.

Dans la notation de PASCHEN, on utilise les notations  $n s_i$  pour caractériser les niveaux des configurations  $2p^5(n+2) s$ . En première approximation, on peut faire l'assimilation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} n s_2 \approx | 2p^5 (n+2) s (1) \{ 1/2 1/2 \} > \\ n s_3 \approx | 2p^5 (n+2) s (0) \{ 1/2 1/2 \} > \\ n s_4 \approx | 2p^5 (n+2) s (1) \{ 3/2 3/2 \} > \\ n s_5 \approx | 2p^5 (n+2) s (2) \{ 3/2 3/2 \} > \end{array} \right.$$

Par suite, le terme direct de l'interaction électrostatique ne couple les états  $n s_2$   $n s_3$  qu'au seul état  $| 2p^5 n'd (J)\{3/2 1/2\} >$ . Par contre, les états

.../...

$n s_4$  et  $n s_5$  sont couplés aux deux états

$$|2p^5 n'd (J)\{3/2 3/2\} > \quad \text{et} \quad |2p^5 n'd (J)\{1/2 3/2\} >$$

B.5 - Expression de  $g_k$  dans la représentation de RACAH

L'expression de  $g_k$  dans la représentation de RACAH est la suivante,

en utilisant (77) et (80 bis)

$$g_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l'_2; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\} J) = \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)(2K+1)(2K'+1)} \frac{\delta_{k,J}}{2k+1}$$

$$\sum_{j_2 j'_2} (-)^{j_2+j'_2+j_1+j'_1+l_2+l'_2} (2j_2+1)(2j'_2+1) \times$$

$$\times \frac{\begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ 1/2 & J & j_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j'_1 & l'_2 & K' \\ 1/2 & J & j'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & j_1 & j_2 \\ 1/2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & j'_1 & j'_2 \\ 1/2 & l'_2 & l_1 \end{Bmatrix}}{\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l'_2 & k \end{Bmatrix}} g_k(l_1 l_2, l_1 l'_2; k, 0)$$

qui donne, en utilisant les relations de contraction des produits de coefficients  $\{6j\}$  (Ed 6.2.9) la formule suivante dans laquelle la contribution de chaque état  $|(J)\{j_1 K\} >$  et  $|(J)\{j'_1 K'\} >$  apparaît dans un seul facteur

.../...

$$\begin{aligned}
 g_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell'_2; \{j_1 K\}, \{j'_1 K'\}; J) &= \frac{\delta_{kJ}}{2K+1} \cdot \frac{g_k(\ell_1 \ell_2 \ell_1 \ell'_2; k 0)}{\begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & k \\ \ell_1 & \ell'_2 & k \end{Bmatrix}} \times \\
 (85) \quad &\left[ (-)^{j_1 + \ell_2 - K} \sqrt{(2j_1 + 1)(2K + 1)} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & J \\ K & 1/2 & j_1 \end{Bmatrix} \right] \times \\
 &\left[ (-)^{j'_1 + \ell'_2 - K'} \sqrt{(2j'_1 + 1)(2K' + 1)} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell'_2 & J \\ K' & 1/2 & j'_1 \end{Bmatrix} \right]
 \end{aligned}$$

Cette factorisation simplifie beaucoup l'établissement des tableaux numériques qui suivent.

B.5 -  $\alphaTermes d'échange de l'interaction électrostatique à l'intérieur de la configuration  $n_1 p^5 n_2 p$$

La formule (85) conduit dans ce cas à :

$$\begin{aligned}
 g_k(p^5 p, p^5 p; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\} J) &= \frac{6 \delta_{J12}}{25} \\
 (86) \quad &\left[ (-)^{j_1 - K} \sqrt{(2j_1 + 1)(2K + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ K & 1/2 & j_1 \end{Bmatrix} \right] \left[ (-)^{j'_1 - K'} \sqrt{(2j'_1 + 1)(2K' + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ K' & 1/2 & j'_1 \end{Bmatrix} \right]
 \end{aligned}$$

et par suite le terme d'échange exprimé à partir de  $G_2$  où

$$(87) \quad G_2(n_1 p n_2 p; n_1 p n_2 p) = \frac{G^{(2)}}{25} = \frac{e^2}{25} \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^2}{r_1^3} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_2) \mathcal{R}_{n_2 1}(r_2)$$

est explicitée dans le tableau 10.

.../...

Les seuls termes non nuls correspondent au niveau J = 2

$J = 2$	$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$  (2) \{ 3/2 \ 5/2 \} >$	$  (2) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$
$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$4/5 G_2$	$12/5 G_2$	$-4/\sqrt{5} G_2$
$  (2) \{ 3/2 \ 5/2 \} >$	$12/5 G_2$	$36/5 G_2$	$-12/\sqrt{5} G_2$
$  (2) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$	$-4/\sqrt{5} G_2$	$-12/\sqrt{5} G_2$	$4 G_2$

Tableau 10

Le terme d'échange, lui, n'est pas diagonal en K comme l'était le terme direct.

B.5 -  $\beta$ ) Termes d'échange de l'interaction électrostatique d'ordre 1 à l'intérieur de la configuration  $n_1 p^5 n_2 d$

La formule (85) conduit ici à :

$$g_1(p^5 d, p^5 d; \{j_1 K\} \{j_1' K'\}; J) = \frac{2 \delta_{J 1}}{3}$$

$$(88) \quad \left[ (-)^{j_1 - K} \sqrt{(2j_1 + 1)(2K + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ K & 1/2 & j_1 \end{Bmatrix} \right] \left[ (-)^{j_1' - K'} \sqrt{(2j_1' + 1)(2K' + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ K' & 1/2 & j_1' \end{Bmatrix} \right]$$

et, par suite, l'échange électrostatique exprimé en unité de  $G_1$  où

$$(89) \quad G_1(n_1 p \ n_2 d; n_1 p \ n_2 d) = \frac{G^{(2)}}{15} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1}{r_2^2} \mathcal{R}_{n_1 1}(r_1) \mathcal{R}_{n_2 2}(r_1) \mathcal{R}_{n_1 1}(r_2) \mathcal{R}_{n_2 2}(r_2) dr_1 dr_2$$

est rassemblé dans le tableau suivant :

.../...



(J = 1)	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} >$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} >$	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} >$
$  (1) \{3/2 \ 1/2\} >$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} >$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$
$  (1) \{1/2 \ 3/2\} >$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$	$20/3 G_1$

Tableau 11

Les termes d'échange d'ordre 1 (k=1) sont nuls pour les autres valeurs du moment cinétique total. Il faut signaler qu'il existe des termes d'échange d'ordre 3 qui ne sont différents de zéro que pour les états J = 3. Comme nous ne serons pas amenés à les étudier de manière systématique, nous avons omis d'en dresser le tableau.

B.5 -  $\gamma$ ) Ensemble de l'interaction électrostatique à l'intérieur des configurations  $n_1 p^5 n_2 d$  pour les niveaux J = 1

Le hamiltonien contient tout d'abord une série de termes d'origine électrostatique qui déplacent en bloc tous les états d'une même configuration et qui n'introduisent pas d'interaction entre 2 configurations

- les termes d'attraction avec le noyau
- les termes de répulsion avec les sous-couches complètes  $1s^2 2s^2 \dots$
- les termes de répulsion entre les 5 électrons de la sous-couche  $n_1 p^5$
- le terme d'ordre 0 de l'interaction électrostatique directe entre l'électron externe et les 5 électrons de la sous-couche  $n_1 p^5$ .
- le terme constant  $G^{(k)} (\tilde{g}_k - g_k)$  dû à l'échange électrostatique entre l'électron externe  $n_2 d$  et les 5 électrons de la sous-couche  $n_1 p^5$ .

.../...

Les seuls termes qui dépendent des états à l'intérieur de la configuration ou qui sont susceptibles d'introduire un terme d'interaction entre deux configurations appartenant à des séries différentes sont du type :

$$F^{(k)} f_k \text{ pour } k \neq 0$$

ou encore  $G^{(k)} g_k$  pour toute valeur de  $k$ .

Si on cherche à diagonaliser l'interaction électrostatique à l'intérieur d'une configuration, ce sont les seuls termes à considérer.

En rassemblant les résultats des tableaux 8 et 11, on obtient le tableau 12

J = 1	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$
$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$-7F_2 + \frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1$
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$\frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1 - 7F_2$
$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$\frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1 - 7F_2$	$\frac{20}{3} G_1$

Tableau 12

On peut prévoir un résultat simple pour la diagonalisation complète de cette matrice. Elle est de la forme :

$$\begin{pmatrix} a & b & b \\ b & b & a \\ b & a & b \end{pmatrix} \quad \text{avec } a = -7F_2 + \frac{20}{3} G_1$$

$$b = \frac{20}{3} G_1$$

.../...

les valeurs propres s'écrivent :

$$\begin{cases} x_1 = b - a \\ x_2 = a - b \\ x_3 = a + 2b \end{cases}$$

et

$$(90) \quad \begin{cases} \{ \psi_1 \} = \frac{1}{\sqrt{2}} | (1) \{ 3/2, 3/2 \} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} | (1) \{ 1/2, 3/2 \} \rangle \\ \{ \psi_2 \} = \frac{2}{\sqrt{6}} | (1) \{ 3/2, 1/2 \} \rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} | (1) \{ 3/2, 3/2 \} \rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} | (1) \{ 1/2, 3/2 \} \rangle \\ \{ \psi_3 \} = \frac{1}{\sqrt{3}} | (1) \{ 3/2, 1/2 \} \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} | (1) \{ 3/2, 3/2 \} \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} | (1) \{ 1/2, 3/2 \} \rangle \end{cases}$$

et dans cette nouvelle base l'interaction électrostatique est diagonale

	$\{ \psi_1 \}$	$\{ \psi_2 \}$	$\{ \psi_3 \}$
$\{ \psi_1 \}$	$7 F_2$	0	0
$\{ \psi_2 \}$	0	$- 7 F_2$	0
$\{ \psi_3 \}$	0	0	$- 7 F_2 + 20 G_1$

En réalité, l'existence du couplage L S enlève beaucoup d'intérêt à cette résolution dès que la constante  $\xi_1$  du couplage L S liée à la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$  et définie par

$$\xi_1 = \sum_{i=1}^{m-1} \left\langle \frac{a_0^3}{r_i^3} \right\rangle_{2p}$$

est grande par rapport à l'interaction électrostatique.

.../...

B.5 -  $\delta$ ) Termes d'échange de l'interaction électrostatique  
entre les configurations  $n_1 p^5 n_2 s$  et  $n_1 p^5 n'_2 d$

La formule (85) donne ici

$$(91) \quad \left\{ \begin{aligned} &g_1(p^5 s, p^5 d; \{j_1 K\} \{j'_1 K'\}; J) = \delta_{J,1} \frac{g_1(1 0, 1 2; 1, 0)}{\begin{Bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix}} \\ &\left[ (-)^{j_1 - K} \sqrt{(2j_1 + 1)(2K + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ K & 1/2 & j \end{Bmatrix} \right] \times \\ &\left[ (-)^{j'_1 - K'} \sqrt{(2j'_1 + 1)(2K' + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ K' & 1/2 & j'_1 \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \right.$$

qui permet de dresser le tableau 13 qui contient tous les termes différents de zéro et où  $G^{(1)}$  est défini par l'équation (79)

$p^5 d \backslash p^5 s$	$ (1)\{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$ (1)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$
$ (1)\{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$-\frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$+\frac{8}{3} G^{(1)}$
$ (1)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$+\frac{8}{3} G^{(1)}$
$ (1)\{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$+\frac{8}{3} G^{(1)}$

Tableau 13

.../...

En rassemblant les résultats contenus dans les tableaux 9 et 13, on obtient la forme complète de l'interaction entre les configurations  $p^5s$  et  $p^5d$ . On trouve ainsi le tableau 14 dans lequel  $F^{(2)}$  et  $G^{(2)}$  sont respectivement déterminés par les équations (74) et (79)

<u>J = 1</u>	$p^5d$	$p^5s$	$  (1) \{ 1/2 \ 1/2 \} >$	$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	
			$  (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} >$	$-\frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$\frac{8 G^{(1)}}{3}$
			$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} - \frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$\frac{F^{(2)}}{5} + \frac{8 G^{(1)}}{3}$
			$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} - \frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)}$	$\frac{F^{(2)}}{5} + \frac{8 G^{(2)}}{3}$
<u>J = 0</u>	$p^5d$	$p^5s$	$  (0) \{ 1/2 \ 1/2 \} >$		
			$  (0) \{ 3/2 \ 1/2 \} >$	$-\frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)}$	
<u>J = 2</u>	$p^5d$	$p^5s$	$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$		
			$  (2) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$	$\frac{F^{(2)}}{5}$	
			$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$\frac{F^{(2)}}{5}$	
			$  (2) \{ 1/2 \ 5/2 \} >$	0	
			$  (2) \{ 1/2 \ 5/2 \} >$	0	

Tableau 14 - Interaction de configuration entre  $p^5s$  et  $p^5d$

.../...

B.6 - Rassemblement des résultats

Nous rassemblons ici les résultats obtenus pour l'interaction électrostatique dans différentes représentations.

a) dans la représentation  $| L M_L, S M_S \rangle$   
-----

$$(56) \quad f_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; L S) = - [1 - m \delta_{k,0}] f_k(l_1 l_2; l_1 l_2' L S)$$

$$(62) \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{g}_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2', L S) &= \\ &= \left[ - \frac{m \delta_{l_2 l_2'}}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} + \frac{2\delta_{S,0} \delta_{L,k}}{2k+1} \right] \frac{g_k(l_1 l_2; l_1 l_2'; L 0)}{\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2' & k \end{Bmatrix}} \end{aligned} \right.$$

Cette représentation ne permet pas en général de décrire commodément les niveaux d'énergie réels, mais les expressions de l'interaction électrostatique dans cette représentation sont utiles comme intermédiaires de calcul.

b) dans la représentation  $| j_1 j_2, J, M_J \rangle$   
-----

$$(72) \quad f_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; (j_1 j_2); (j_1' j_2') J) = (1 - m \delta_{k,0}) (-)^{1+j_2+j_2'+J} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_1'+1)(2j_2'+1)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{Bmatrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1' & l_1 & k \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} l_2 & j_2 & 1/2 \\ j_1' & l_2' & k \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} J & j_2 & j_1 \\ k & j_1' & j_2' \end{Bmatrix} \end{array} \right\} \cdot \frac{f_k(l_1 l_2, l_1 l_2'; L S)}{(-)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2' & l_1 & k \end{Bmatrix}}$$

.../...

$$\tilde{g}_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; \{j_1 j_2\} \{j_1' j_2'\}; J) = \frac{g_k(l_1 l_2, l_1 l_2'; k, 0)}{\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2' & k \end{Bmatrix}}$$

$$\left\{ \frac{\delta_{J k}}{2k+1} \left[ (-)^{1/2+j_2} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)} \begin{Bmatrix} J & j_1 & j_2 \\ 1/2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \right] \times \right.$$

(77 bis)

$$\left. \left[ (-)^{1/2+j_2'} \sqrt{(2j_1'+1)(2j_2'+1)} \begin{Bmatrix} J & j_1' & j_2' \\ 1/2 & l_2' & l_1 \end{Bmatrix} \right] - \frac{m \delta_{l_2 l_2'} \delta_{j_1 j_1'} \delta_{j_2 j_2'}}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right\}$$

Cette représentation a été utilisée par CONDON et SHORTLEY. Les formules (72) et (77 bis) peuvent donc être vérifiées par comparaison avec leurs résultats. De plus, pour les configurations très excitées, elle permet de décrire assez commodément les niveaux d'énergie. Son principal avantage provient de la simplicité avec laquelle on peut y écrire l'effet du couplage  $\sum_j \vec{l}_{(j)} \cdot \vec{s}_{(j)}$  comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

c) dans la représentation de RACAH  $| (j_1 l_2) K, J, M_J \rangle$

$$\begin{aligned} & f_k(l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; \{j_1 K\} \{j_1' K'\}; J) = \left[ 1 - m \delta_{k,0} \right] \times \\ & \times \delta_{KK'} (-)^{3/2-K} \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)} \begin{Bmatrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1' & l_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & j_1 & K \\ j_1' & l_2' & k \end{Bmatrix} \times \\ & \times \frac{f_k(l_1 l_2; l_1 l_2'; L, S)}{(-)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2' & l_1 & k \end{Bmatrix}} \end{aligned}$$

(81)

.../...

$$\tilde{g}_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell_2'; \{j_1 K\} \{j_1' K'\}; J) = \frac{g_k(\ell_1 \ell_2, \ell_1 \ell_2'; k, 0)}{\left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & k \\ \ell_1 & \ell_2' & k \end{matrix} \right\}}$$

(85 bis)  $\left\{ \frac{\delta_{Jk}}{2k+1} \left[ (-)^{j_1+\ell_2-K} \sqrt{(2j_1+1)(2K+1)} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & J \\ K & 1/2 & j_1 \end{matrix} \right\} \right] \right\}$

$$\left[ (-)^{j_1'+\ell_2'-K'} \sqrt{(2j_1'+1)(2K'+1)} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2' & J \\ K' & 1/2 & j_1' \end{matrix} \right\} \right] - \frac{m \delta_{\ell_2 \ell_2'} \delta_{j_1 j_1'} \delta_{KK'}}{2(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)} \left. \right\}$$

C'est en fait cette dernière représentation qui permet le mieux de représenter les niveaux d'énergie réels des gaz rares et c'est la raison pour laquelle nous chercherons à exprimer les fonctions d'ondes dans cette représentation.

Dans cette représentation, la contribution du terme d'ordre k est la suivante (en incluant l'intégrale radiale) :

(92)  $\left\{ \begin{aligned} Q_{\text{direct}}^{(k)} \left[ n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2, n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'; \{j_1 K\}; \{j_1' K'\}, J \right] = \\ f_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell_2'; \{j_1 K\}; \{j_1' K'\}, J) F^{(k)}(n_1 \ell_1 n_2 \ell_2; n_1 \ell_1 n_2' \ell_2') \end{aligned} \right.$

(93)  $\left\{ \begin{aligned} \tilde{Q}_{\text{échange}}^{(k)} \left[ n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2, n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'; \{j_1 K\}, \{j_1' K'\}, J \right] = \\ \tilde{g}_k(\ell_1^{m-1} \ell_2, \ell_1^{m-1} \ell_2'; \{j_1 K\} \{j_1' K'\}; J) G^{(k)}(n_1 \ell_1 n_2 \ell_2; n_1 \ell_1 n_2' \ell_2') \end{aligned} \right.$

.../...



### C. L'INTERACTION SPIN-ORBITE

---

A l'intérieur d'une configuration, il faut tenir compte des termes d'interaction spin-orbite. Tant que les électrons sont soumis à un potentiel central, le moment orbital de chaque électron est une constante du mouvement. L'interaction spin-orbite se présente sous la forme d'une somme sur tous les électrons :

$$(94) \quad \mathcal{H}_{SO} = \mathcal{H}_{SO}^{(1)} + \mathcal{H}_{SO}^{(2)} = \sum_{i=1}^{m-1} \xi(r_i) \vec{l}_{(i)} \cdot \vec{S}_{(i)} + \xi(r_2) \vec{l}_{(2)} \cdot \vec{S}_{(2)}$$

Ceci revient à négliger les termes de couplage entre les moments angulaires et les spins d'électron différents. Ces termes sont en réalité très faibles par rapport à ceux considérés dans (94). L'erreur ainsi commise est du même ordre de grandeur que celle que nous allons commettre maintenant en négligeant de surcroît les termes dus à l'échange des électrons dans (94) par rapport aux termes directs.

Nous ne chercherons pas à tenir compte de l'effet de l'interaction entre configurations sur les éléments de matrice du couplage spin-orbite. Le terme le plus important est celui qui résulte de l'interaction spin-orbite des  $m-1$  électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$  et ce terme n'est pas sensible à l'interaction de configurations.

Etant donné que nous pouvons négliger la contribution des termes d'échange, le théorème de RACAH peut être appliqué de manière très simple à l'opérateur tensoriel  $\vec{l}_i \cdot \vec{S}_i$  d'ordre  $K = 1$  par rapport aux variables de spin et d'ordre  $k = 1$  par rapport aux variables orbitales.

.../...

Pour deux électrons,  $\ell_1 s_1 j_1$  et  $\ell_2 s_2 j_2$ , l'interaction spin-orbite s'écrit dans la représentation  $|(J)(j_1 j_2) \rangle$

$$(95) \quad \left\{ \begin{aligned} & \langle n_1(\ell_1 s_1) j_1, n_2(\ell_2 s_2) j_2; J | \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_{so}^{(i)} | n_1(\ell_1 s_1) j'_1, n_2(\ell_2 s_2) j'_2; J \rangle = \\ & = \sum_{i=1}^2 \xi_{n_i \ell_i} \left\{ \frac{j_i(j_i+1) - \ell_i(\ell_i+1) - s_i(s_i+1)}{2} \right\} \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \end{aligned} \right.$$

et, par suite, pour la représentation complémentaire

$$(96) \quad \left\{ \begin{aligned} & \langle n_1(\ell_1 s_1)^{m-1} j_1; n_2(\ell_2 s_2) j_2, J | \sum_{i=1}^m \mathcal{H}_{so}^{(i)} | n_1(\ell_1 s_1)^{m-1} j'_1; n_2(\ell_2 s_2) j'_2; J \rangle \\ & = -\delta_{j_1 j'_1} \xi_{n_1 \ell_1} \frac{j_1(j_1+1) - \ell_1(\ell_1+1) - s_1(s_1+1)}{2} \delta_{j_2 j'_2} \\ & \quad + \delta_{j_1 j'_1} \xi_{n_2 \ell_2} \frac{j_2(j_2+1) - \ell_2(\ell_2+1) - s_2(s_2+1)}{2} \delta_{j_2 j'_2} \end{aligned} \right.$$

où le signe du terme en  $\xi_{n_1 \ell_1}$  est changé entre les relations (95) et (96), celui du terme en  $\xi_{n_2 \ell_2}$  étant au contraire conservé.

Dans la représentation de RACAH  $|(J) \{j_1 K\} \rangle$ , le premier terme est diagonal. Par contre, le second ne l'est pas.

En remarquant que

$$\frac{j_2(j_2+1) - (\ell_2+1)\ell_2 - s_2(s_2+1)}{2} = (-)^{j_2+\ell_2+s_2}$$

$$\sqrt{\ell_2(\ell_2+1)(2\ell_2+1) s_2(s_2+1)(2s_2+1)} \begin{Bmatrix} j_2 & \ell_2 & s_2 \\ 1 & s_2 & \ell_2 \end{Bmatrix}$$

.../...

et en appliquant la règle de somme Ed(6.2.12), on trouve

$$(97) \left\{ \begin{aligned}
 & \langle \{j_1 k\}(J) | \sum_{i=1}^m \mathcal{A}_i(J) \{j_1 K\} \rangle = -\delta_{j_1 j'_1} \left[ \xi_{n_1 l_1} \frac{j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - s_1(s_1+1)}{2} \delta_K \right. \\
 & + (-)^{s_2 - j_1 - K - K' + l_2 + J} \begin{Bmatrix} 1 & l_2 & l_2 \\ j & K' & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1/2 & 1/2 \\ J & K' & K \end{Bmatrix} \times \\
 & \left. \sqrt{(2K+1)(2K'+1)l_2(l_2+1)(2l_2+1)s_2(s_2+1)(2s_2+1)} \xi_{n_2 l_2} \right]
 \end{aligned} \right.$$

Nous allons rassembler les valeurs expérimentales de  $\xi_{n_1 l_1}$  et  $\xi_{n_2 l_2}$  données par CONDON et SHORTLEY (<sup>50</sup>) (T.A.S. p. 312 et 314)

configuration  $2p^5 n_2 p$  en  $\text{cm}^{-1}$

$n_2$	3	5	6	7
$\xi_{2,p}$	403,0	528,6	520,2	521,0
$\xi_{n_2,p}$	40,0	8,1	5,4	13,2

$\xi_{2,p}$  dépend de  $n_2$  car la fonction d'onde radiale de l'électron  $2p$  dépend aussi de  $n_2$  comme on peut s'en convaincre aisément en utilisant la méthode de HARTREE-FOCK.

.../...

configuration  $2p^5n_2d$   
 -----

n	3	4	5	6	7	8	9
$\xi_{2p}$	530	522	520	519	519	520	520
$\xi_{n_2d}$	1,17	0,002	0,14	0,47	0,064	0,043	0,00

Ces tableaux montrent que  $\xi_{n_2l_2} \ll \xi_{n_1p}$ . Ainsi, le seul terme qui ne commute pas avec  $K_z$  et  $\vec{K}^2$  est le plus souvent très faible, puisqu'il est proportionnel à  $\xi_{n_2l_2}$ .

Il convient de souligner son intérêt physique pour tous les états pour lesquels le terme d'échange électrostatique est nul. Pour de tels états, c'est le seul terme capable de coupler entre eux des états de K différents.

Par exemple, dans les configurations  $n_1p^5n_2p$ , pour l'ensemble des états de  $J = 1$ , ceux pour lesquels  $K = 1/2$  et  $K = 3/2$  ne sont couplés entre eux que par l'interaction spin-orbite due à l'électron externe. Nous verrons en E que l'existence de la polarisabilité des états pour lesquels  $K = 1/2$  est due à ce couplage.

Exemple d'application -1- : l'interaction spin-orbite dans les configurations  
 =====

$$n_1p^5n_2p$$

$$\text{Nous poserons } \begin{cases} \xi_{n_1p} = \xi_1 \\ \xi_{n_2p} = \xi_2 \end{cases}$$

Les éléments de matrice du couplage spin-orbite sont donnés par le tableau 15.

.../...

Tableau 15

J = 0	$ (0)\{1/2, 1/2\}\rangle$	$ (0)\{3/2, 1/2\}\rangle$
$ (0)\{1/2, 1/2\}\rangle$	$\xi_1 - \xi_2$	0
$ (0)\{3/2, 1/2\}\rangle$	0	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{2}$

J = 1	$ (1)\{1/2, 1/2\}\rangle$	$ (1)\{1/2, 3/2\}\rangle$	$ (1)\{3/2, 1/2\}\rangle$	$ (1)\{3/2, 3/2\}\rangle$
$ (1)\{1/2, 1/2\}\rangle$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	0	0
$ (1)\{1/2, 3/2\}\rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	$\xi_1 - \frac{5\xi_2}{6}$	0	0
$ (1)\{3/2, 1/2\}\rangle$	0	0	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{6}$	$\frac{\sqrt{5} \xi_2}{3}$
$ (1)\{3/2, 3/2\}\rangle$	0	0	$\frac{\sqrt{5} \xi_2}{3}$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{3}$

J = 2	$ (2)\{1/2, 3/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2, 3/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2, 5/2\}\rangle$
$ (2)\{1/2, 3/2\}\rangle$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{2}$	0	0
$ (2)\{3/2, 3/2\}\rangle$	0	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{5}$	$+\frac{3\xi_2}{5}$
$ (2)\{3/2, 5/2\}\rangle$	0	$\frac{3\xi_2}{5}$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{7\xi_2}{10}$

J = 3	$ (3)\{3/2, 5/2\}\rangle$
$ (3)\{3/2, 5/2\}\rangle$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{2}$

Exemple d'application -2- : l'interaction spin-orbite dans les niveaux de moment orbital J = 1 et J = 2 des configurations  $n_1p^5n_2d$ .

.../...

Nous posons ici encore  $\xi_{n_1p} = \xi_1$   
 $\xi_{n_2d} = \xi_2$

Les éléments de matrice du couplage spin-orbite sont donnés par le tableau 16.

Tableau 16

J = 1	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$
$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$\xi_1 - \frac{3\xi_2}{2}$	0	0
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0	$-\frac{\xi_1}{2} - \xi_2$	$\xi_2$
$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	0	$\xi_2$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{2}$

J = 2	$  (2) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{1/2 \ 5/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 5/2\} \rangle$
$  (2) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$\xi_1 + \frac{9\xi_2}{10}$	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	0	0
$  (2) \{1/2 \ 5/2\} \rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	$\xi_1 - \frac{14}{10} \xi_2$	0	0
$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0	0	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{6}{10} \xi_2$	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$
$  (2) \{3/2 \ 5/2\} \rangle$	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{11}{10} \xi_2$

D. LES FONCTIONS D'ONDE DE QUELQUES NIVEAUX EXCITES DU NEON

---

En rassemblant les résultats des paragraphes B et C, il est possible d'exprimer le hamiltonien total à l'intérieur d'une configuration et rajouter, le

.../...

cas échéant, l'interaction d'origine électrostatique avec d'autres configurations, soit dans la base  $| (J) \{j_1 j_2\} \rangle$ , soit dans la base  $| (J) \{j_1 K\} \rangle$ , c'est-à-dire la base de RACAH.

Nous nous limiterons à l'expression dans cette deuxième base pour deux raisons :

- E.U. CONDON et G.H. SHORTLEY ont donné ces expressions dans la première base pour un grand nombre de configurations (<sup>50</sup>).
- La base de RACAH se révèle particulièrement commode dans de très nombreux cas, car de nombreux niveaux s'identifient à des états purs de cette base.

Le but de ce calcul est de trouver des fonctions d'onde de quelques niveaux excités des configurations  $2p^5 n_2 s$  et  $2p^5 3p$  pour interpréter des mesures de section efficace de collision. La configuration  $2p^5 3p$  est très éloignée des configurations  $2p^5 n_2 f$  avec lesquelles il pourrait se produire des interactions de configuration. En conséquence, nous négligerons leur influence et nous nous contenterons d'utiliser le hamiltonien à l'intérieur de la configuration (§ D.1).

Les configurations  $2p^5 4s$  et  $2p^5 5s$  sont par contre relativement proches des configurations  $2p^5 3d$  et  $2p^5 4d$ . Il est par suite intéressant de rechercher l'influence de l'interaction de configuration correspondante sur les fonctions d'onde des niveaux des configurations  $2p^5 4s$  et  $2p^5 5s$ . Nous nous limiterons ici à l'effet du premier ordre de cette interaction de configurations, ce qui nous conduit aux deux étapes :

- détermination des fonctions d'onde dans les configurations  $2p^5 n d$  en négligeant l'interaction de configuration (§ D.2).

.../...

- calcul du mélange induit par l'interaction de configuration dans chaque niveau des configurations  $2p^5 n_2 s$  (§ D.3).

La valeur des intégrales radiales  $F^{(k)}$ ,  $G^{(k)}$  et  $\xi_i$  peut être déduite des mesures de la position des niveaux à l'intérieur de la configuration en négligeant les interactions entre configurations (<sup>50</sup>). Il est légitime d'en faire usage pour tous nos calculs puisque nous nous limitons à l'effet au 1er ordre de l'interaction de configuration et que la position des niveaux n'en dépend qu'au 2ème ordre. Seules les quantités  $F^{(2)}$  ( $2p^5 n_2 s - 2p^5 n'_2 d$ ) et  $G^{(1)}$  ( $2p^5 n_2 s - 2p^5 n'_2 d$ ) n'ont pas été déterminées expérimentalement. Nous les laisserons ici sous la forme d'un paramètre et nous verrons au paragraphe F comment on peut les évaluer.

Nous chercherons le plus souvent à ramener le problème à la diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$  réelle représentant le hamiltonien  $A_{(r)}$  sur une base  $\{ r \}$  :

$$\begin{aligned}
 (98) \quad & \left\{ \begin{aligned} A_{(r)} &= \begin{pmatrix} a_{(r)} & c_{(r)} \\ c_{(r)} & b_{(r)} \end{pmatrix} = \frac{a_{(r)} + b_{(r)}}{2} \mathbb{I}_r + \frac{a_{(r)} - b_{(r)}}{2} V_{(r)} \\ \text{où} & \quad V_{(r)} = \begin{pmatrix} 1 & t_{(r)} \\ t_{(r)} & -1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad t_{(r)} = \frac{2 c_{(r)}}{a_{(r)} - b_{(r)}} \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

On sait qu'alors les valeurs propres sont données par les relations

$$(99) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{(r)} &= \frac{a_{(r)} + b_{(r)}}{2} + \frac{a_{(r)} - b_{(r)}}{2} \sqrt{1 + t_{(r)}^2} \\ E'_{(r)} &= \frac{a_{(r)} + b_{(r)}}{2} - \frac{a_{(r)} - b_{(r)}}{2} \sqrt{1 + t_{(r)}^2} \end{aligned} \right.$$

.../...



et les fonctions propres par :

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{(r)} = \alpha_{(r)} \{ 1 \} + \beta_{(r)} \{ 2 \} \\ \psi'_{(r)} = -\beta_{(r)} \{ 1 \} + \alpha_{(r)} \{ 2 \} \end{array} \right.$$

avec les relations :

$$(101) \quad \beta_{(r)} = \frac{\sqrt{1 + t_{(r)}^2} - 1}{t_{(r)}} \alpha_{(r)} ; \quad \alpha_{(r)}^2 + \beta_{(r)}^2 = 1 ; \alpha_{(r)} > 0$$

On peut enfin remarquer, si  $|t_{(r)}| \ll 1$ , que l'on retrouve bien l'effet du premier ordre de la théorie des perturbations indépendantes du temps.

En effet

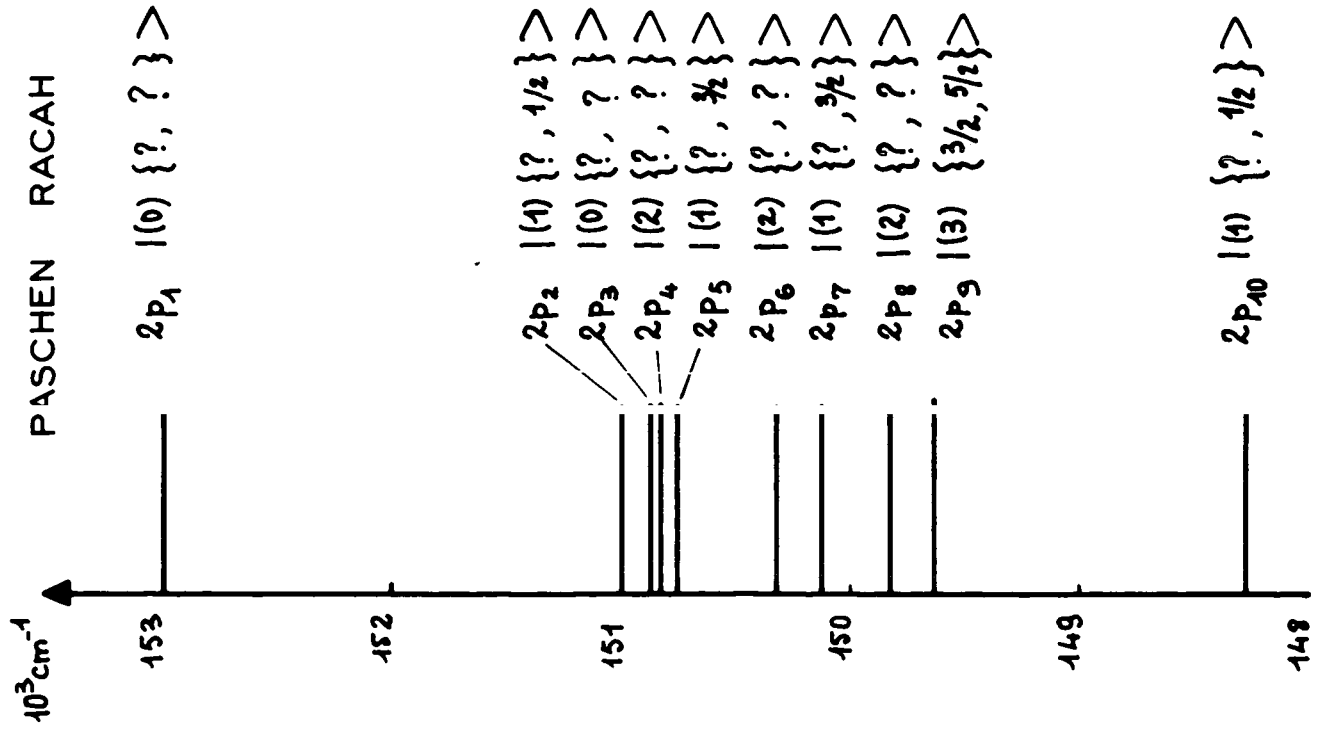
$$\alpha_{(r)} \approx 1 \quad \beta_{(r)} \approx \frac{t_r}{2}$$

$$(102) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{(r)} \approx \{ 1 \} + \frac{c_{(r)}}{a_{(r)} - b_{(r)}} \{ 2 \} = \{ 1 \} + \frac{\langle \{ 1 \} | H_I | \{ 2 \} \rangle}{E_{\{ 1 \}} - E_{\{ 2 \}}} \{ 2 \} \\ \psi'_{(r)} \approx \{ 2 \} + \frac{c_{(r)}}{b_{(r)} - a_{(r)}} \{ 1 \} = \{ 2 \} + \frac{\langle \{ 1 \} | H_I | \{ 2 \} \rangle}{E_{\{ 2 \}} - E_{\{ 1 \}}} \{ 1 \} \end{array} \right.$$

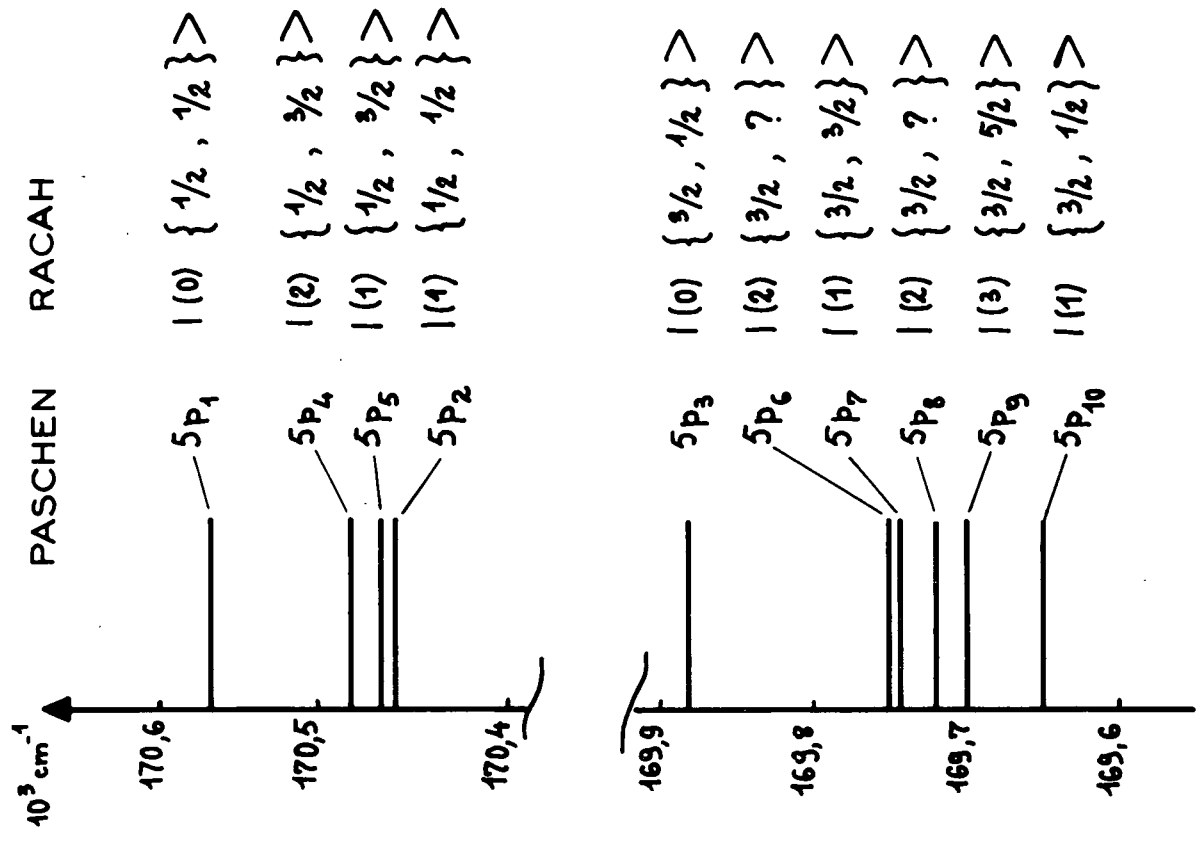
#### D.1 - Les configurations $2p^5 n p$

PASCHEN (<sup>47</sup>) a introduit la notation  $mp_i$  pour les niveaux de ces configurations. En réalité,  $m = n - 1$ . Par exemple, les niveaux de la configuration  $2p^5 3p$  sont notés  $2p_i$  par PASCHEN. L'indice  $i$  varie de 1 à 10. Il a été choisi de manière à

.../...



CONFIGURATION  $2p^5 3p$



CONFIGURATION  $2p^5 6p$

Fig. 2 II

coïncider avec l'ordre en énergie décroissante dans lequel se présentent les niveaux pour la configuration  $2p^5 3p$ .

Dans cette configuration, les niveaux  $2p_1$  et  $2p_3$  ont un moment cinétique  $J = 0$ ,  $2p_2$ ,  $2p_5$ ,  $2p_7$  et  $2p_{10}$ , un moment cinétique  $J = 1$ ,  $2p_4$ ,  $2p_6$  et  $2p_8$ , un moment cinétique  $J = 2$  et  $2p_9$  un moment cinétique  $J = 3$ .

Seul le niveau  $2p_9$  est facile à identifier comme un état  $| (J) \{ j_1 K \} \rangle$

$$| 2p_9 \rangle \equiv | 2p^5 3p (3) \{ 3/2 5/2 \} \rangle$$

et de manière plus générale, pour  $m$  quelconque

$$(103) \quad | m p_9 \rangle \equiv | 2p^5 (m+1) p (3) \{ 3/2 5/2 \} \rangle$$

Pour les autres niveaux, il faut rechercher la diagonalisation de chaque hamiltonien pour une valeur déterminée du moment cinétique. Nous nous bornerons ici à l'étude des niveaux de  $J = 1$  et de  $J = 2$ , celle des niveaux de  $J = 0$  est dépourvue d'intérêt, la polarisabilité étant nulle à l'intérieur de  $J = 0$ .

#### D.1 - $\alpha$ ) Les niveaux $J = 1$ des configurations $2p^5 np$

(autrement dit, les niveaux  $(n-1) p_2$ ,  $(n-1) p_5$ ,  $(n-1) p_7$  et  $(n-1) p_{10}$ )

Le hamiltonien total (somme de l'interaction électrostatique et du couplage spin-orbite) s'écrit, en négligeant une partie diagonale qui conduirait, à un déplacement global d'énergie près :

.../...

Tableau 17

	$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$
$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{3} - F_0$	$- 5 \sqrt{2} F_2$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	0
$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$- 5 \sqrt{2} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{6} - 5F_2 - F_0$	0	$\frac{\sqrt{5}}{3} \xi_2$
$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	0	$\xi_1 - \frac{5\xi_2}{6} - F_0$	$\sqrt{5} F_2$
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0	$\frac{\sqrt{5}}{3} \xi_2$	$\sqrt{5} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{3} + 4F_2 - F_0$

On voit sur le tableau 17 que les seuls termes qui couplent des états de valeurs de K différentes sont proportionnels à  $\xi_2$ , qui caractérise le couplage spin-orbite de l'électron externe. Or, ce dernier est toujours petit par rapport à  $\xi_1$ , qui caractérise le couplage spin-orbite résultant des m-1 électrons équivalents et par rapport au terme direct de l'interaction électrostatique caractérisé par  $F_2 = \frac{F^{(2)}}{25}$  (éq.74). Il est par suite normal de diagonaliser chaque sous-matrice (2 x 2) pour une valeur de K donnée et d'effectuer le changement de base correspondant en utilisant le formalisme mis au point par les formules (98) à (102). Ici l'indice (r) s'identifie à (K). Avec ce changement de base, le hamiltonien s'écrit :

.../...

	$ \psi_{(1/2)}\rangle \equiv  p_2^*\rangle$	$ \psi'_{(1/2)}\rangle \equiv  p_{10}^*\rangle$	$ \psi_{(3/2)}\rangle \equiv  p_5^*\rangle$	$ \psi'_{(3/2)}\rangle \equiv  p_7^*\rangle$
$ \psi_{(1/2)}\rangle$	$E_{(1/2)}$	0	$\frac{\xi_2}{3} \left[ \alpha_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ -\alpha_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$
$ \psi'_{(1/2)}\rangle$	0	$E'_{(1/2)}$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ -\beta_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{2} + \alpha_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ \beta_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{2} + \alpha_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$
$ \psi_{(3/2)}\rangle$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ \alpha_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ -\beta_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{2} + \alpha_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	$E_{(3/2)}$	0
$ \psi'_{(3/2)}\rangle$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ -\alpha_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	$\frac{\xi_2}{3} \left[ \beta_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{2} + \alpha_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{5} \right]$	0	$E'_{(3/2)}$

Tableau 18

La nouvelle base est alors constituée par les  $|p_i^*\rangle$ . Les seuls éléments non diagonaux restants couplent alors  $K \neq K'$  et, proportionnels à  $\xi_2$ , sont faibles.

En utilisant les valeurs de  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$  proposées par CONDON et SHORTLEY, on peut calculer les  $E_{(K)}$ ,  $E'_{(K)}$ ,  $\alpha_{(K)}$  et  $\beta_{(K)}$  du tableau ci-dessus.

.../...

Or les valeurs relatives des  $E_{(K)}$  et  $E'_{(K)}$  correspondent sensiblement aux positions relatives des différents niveaux d'énergie, ce qui montre la faible influence du terme de couplage spin-orbite dû à l'électron externe sur les niveaux d'énergie.

On peut alors, dans une première approximation, identifier les niveaux d'énergie aux valeurs propres des états  $p_i^*$  qui se caractérisent de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_2^* \text{ et } p_{10}^* \text{ sont des états propres de } \vec{K} \text{ pour } K = 1/2. \\ p_5^* \text{ et } p_7^* \text{ " de } \vec{K} \text{ pour } K = 3/2. \end{array} \right.$$

Par contre, ce ne sont pas des états propres de  $\vec{j}_1$ .

Toutefois, dès que le couplage spin-orbite des  $m-1$  électrons équivalents  $2p^5$  est grand devant l'interaction électrostatique,  $p_2^*$  et  $p_5^*$  tendent vers des états propres de  $\vec{j}_1$  avec  $j_1 = 1/2$  et, d'autre part,  $p_{10}^*$  et  $p_7^*$  tendent vers des états propres de  $\vec{j}_1$  avec  $j_1 = 3/2$ .

On voit apparaître ici clairement le domaine d'application du couplage de RACAH

(104)

$$\xi_1 \gg F_2 \gg \xi_2$$

dans ces conditions

(105)  $| p_2 \rangle \approx | p_2^* \rangle \approx | (1) \{ 1/2 \ 1/2 \} \rangle$

(106)  $| p_{10} \rangle \approx | p_{10}^* \rangle \approx | (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} \rangle$

(107)  $| p_5 \rangle \approx | p_7^* \rangle \approx | (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$

(108)  $| p_7 \rangle \approx | p_7^* \rangle \approx | (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$

.../...

Pour obtenir le vecteur d'état du niveau  $mp_i$ , nous en considérons le terme de couplage spin-orbite  $\xi_2$  comme une perturbation et nous donnons le développement de  $|mp_i\rangle$  seulement au 1er ordre en  $\xi_2$ .

$$(109) \quad |mp_i\rangle = |mp_i^*\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle mp_i^* | \xi_2 \vec{l}_2 \cdot \vec{S}_2 | mp_j^* \rangle}{E_i - E_j} |mp_j^*\rangle$$

soit, par exemple

$$(110) \quad |mp_2\rangle = |mp_2^*\rangle + \frac{\xi_2}{3(E_{1/2} - E_{3/2})} (\alpha_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{5}) |mp_5^*\rangle + \frac{\xi_2}{3(E_{1/2} - E'_{3/2})} (-\alpha_{(1/2)} \beta_{(3/2)} \sqrt{2} + \beta_{(1/2)} \alpha_{(3/2)} \sqrt{5}) |mp_7^*\rangle$$

### Application numérique

Nous rassemblons ci-dessous les valeurs obtenues pour  $\alpha_{(K)}$   $\beta_{(K)}$   $E_{(K)}$  et  $E'_{(K)}$  pour quatre configurations  $2p^5 n_2 p$ . Toutes les énergies sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Les coefficients  $\alpha_{(K)}$  et  $\beta_{(K)}$  sont, par contre, sans dimension.

$n_2$	$F_0$	$F_2$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\alpha_{(1/2)}$	$\beta_{(1/2)}$	$\alpha_{(3/2)}$	$\beta_{(3/2)}$	$E_{(1/2)}$	$E'_{(1/2)}$	$E_{(3/2)}$	$E'_{(3/2)}$
3	-1737	157,7	403	40	0,902	-0,417	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	2757	137	2484	1776
5	-385,8	31,0	528,6	8,1	0,97	-0,23	0,99	0,10	977	-93	940	212
6	-314,7	10,4	520,2	5,4	1,00	-0,08	1,00	0,03	835	3	842	84
7	-291,9	18,3	521,0	13,2	0,99	-0,13	1,00	0,05	839	-63	821	81

Tableau 19

.../...

On peut constater que sauf pour la configuration  $2p^5 3p$ ,  $\beta_{(K)}^2 < 0,05$ . En particulier, comme le montre la figure 2, les états correspondant à  $j_1 = 1/2$  sont bien séparés des états correspondant à  $j_1 = 3/2$ . L'absence du terme d'échange électrostatique permet alors d'assimiler chaque état propre du hamiltonien à mieux de 95% près à un état pur de la représentation de RACAH, mis à part pour le calcul d'éléments de matrice diagonaux bien particulier dont nous verrons un exemple avec la polarisabilité des états  $np_2$  et  $np_{10}$ .

Par contre, pour la configuration  $2p^5 3p$ , ce n'est pas le cas et il est intéressant d'écrire la matrice de passage de la représentation de RACAH aux fonctions propres du hamiltonien. On obtient ainsi le tableau 20

	$  2p_2 >$	$  2p_{10} >$	$  2p_5 >$	$  2p_7 >$
$  (1)\{1/2 1/2\} >$	0,902	0,417	-0,007	0,023
$  (1)\{3/2 1/2\} >$	-0,417	0,902	0,015	-0,002
$  (1)\{1/2 3/2\} >$	0,023	-0,002	0,707	-0,707
$  (1)\{3/2 3/2\} >$	-0,006	-0,013	0,707	0,707

Tableau 20

Dans ce cas,  $j_1$  n'est pas un "bon nombre quantique". La figure 2 montre bien que pour cette configuration les états correspondant à  $j_1 = 1/2$  d'une

.../...



part et à  $j_1 = 3/2$  d'autre part sont mélangés. Par contre, les mélanges entre valeurs de K différentes sont très faibles.

D.1 -  $\beta$ ) Les niveaux J = 2 des configurations  $2p^5 n_2p$

En rassemblant les résultats des tableaux 7, 10 et 15, le hamiltonien prend la forme décrite par le tableau 21

J = 2 $2p^5 n_2p$	$ (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2\ 5/2\}\rangle$
$ (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{2} + 4G_2 - F_0$	$-\frac{4G_2}{\sqrt{5}} + \sqrt{5} F_2$	$-\frac{12G_2}{\sqrt{5}}$
$ (2)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	$-\frac{4G_2}{5} + \sqrt{5} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{5} + \frac{4}{5} G_2 + 4F_2 - F_0$	$+\frac{3\xi_2}{5} + \frac{12}{5} G_2$
$ (2)\{3/2\ 5/2\}\rangle$	$-\frac{12G_2}{\sqrt{5}}$	$\frac{3\xi_2}{5} + \frac{12}{5} G_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{7\xi_2}{10} + \frac{36}{5} G_2 - F_2 - F_0$

Tableau 21

Cette fois, les états de K différents sont couplés à la fois par le terme de couplage spin-orbite de l'électron externe, comme c'était le cas pour J = 1, mais également par le terme d'échange électrostatique qui n'est pas nul. La règle " $\delta_{JK}$ " n'apporte ici aucune simplification.

.../...

On est amené dans ce cas à traiter de manière différente la configuration  $2p^5 3p$  où l'interaction électrostatique et le couplage spin-orbite des électrons  $2p^5$  ont des ordres de grandeur comparables et les autres configurations pour lesquelles  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  (qui décroissent avec  $n_2$ ) sont nettement plus faibles que  $\xi_1$ .

Pour  $n_2 \geq 5$ ,  $\xi_1 \gg F_2, G_2$  et  $\xi_2$

Il est par suite indiqué de diagonaliser la sous-matrice de l'hamiltonien restreint entre les deux états  $j_1 = 3/2$ . En utilisant le formalisme des équations (98) à (102) et utilisant pour indice (r) le symbole (3/2) relatif à  $j_1$ , on obtient une nouvelle base

$$|(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle \quad |\psi_{(3/2)}\rangle \quad \text{et} \quad |\psi'_{(3/2)}\rangle$$

sur laquelle le hamiltonien prend la forme suivante (tableau 22) :

$$|(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle \equiv |p_4^*\rangle \quad |\psi_{(3/2)}\rangle \equiv |p_6^*\rangle \quad |\psi'_{(3/2)}\rangle \equiv |p_8^*\rangle$$

$ (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{2}$ $+ 4G_2 - F_0$	$\alpha_{(3/2)} \left[ \sqrt{5} F_2 - \frac{4G_2}{\sqrt{5}} \right]$ $-\beta_{(3/2)} \frac{12}{\sqrt{5}} G_2$	$-\beta_{(3/2)} \left[ \sqrt{5} F_2 - \frac{4G_2}{\sqrt{5}} \right]$ $-\alpha_{(3/2)} \frac{12}{\sqrt{5}} G_2$
$ \psi_{(3/2)}\rangle$	$\alpha_{(3/2)} \left[ \sqrt{5} F_2 - \frac{4G_2}{\sqrt{5}} \right]$ $-\beta_{(3/2)} \frac{12}{\sqrt{5}} G_2$	$E_{3/2}$	0
$ \psi'_{(3/2)}\rangle$	$-\beta_{(3/2)} \left[ \sqrt{5} F_2 - \frac{4G_2}{\sqrt{5}} \right]$ $-\alpha_{(3/2)} \frac{12}{\sqrt{5}} G_2$	0	$E'_{3/2}$

.../...

On constate sur le tableau ci-dessous que les éléments non diagonaux sont faibles par rapport aux différences entre les éléments diagonaux pour  $n \geq 5$  (Tableau 23).

$n_2$	$F_2$	$G_2$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\alpha_{(3/2)}$	$\beta_{(3/2)}$	$E_{p_4^*} - E_{p_6^*}$	$E_{p_4^*} - E_{p_8^*}$	$\langle p_4^*   H   p_6^* \rangle$	$\langle p_4^*   H   p_8^* \rangle$
3	157,7	44,8	403	40,0	0,95	0,24	106	656	209	-297
5	31,0	1,9	528,6	8,1	0,92	0,38	579	785	54	- 34
6	10,4	3,0	520,2	5,4	0,90	0,46	735	799	9	- 26
7	18,3	-1,7	521,0	13,2	1,00	0,04	716	830	38	- 9

Tableau 23

Et par suite pour  $n \geq 5$ , le développement au 1er ordre sur la base des états  $| p_i^* \rangle$  constitue une bonne approximation pour les vecteurs d'état de ces niveaux.

L'état  $| p_4^* \rangle$  est un état pur de la représentation de RACAH

$$| p_4^* \rangle \equiv | (2)\{1/2 \ 3/2\} \rangle$$

Par contre les états  $| p_6^* \rangle$  et  $| p_8^* \rangle$  sont des états purs de  $j_1 = 3/2$  mais ne sont pas des états propres de  $\vec{K}$  en général. Cependant, on constate que les termes non diagonaux dans cette représentation (termes d'échange électrostatique et couplage spin-orbite de l'électron externe) sont relativement faibles devant la différence d'énergie  $E_{p_6^*} - E_{p_8^*}$ . Alors, en première approximation, on peut écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} | p_6^* \rangle \approx | (2)\{3/2 \ 3/2\} \rangle \\ | p_8^* \rangle \approx | (2)\{3/2 \ 5/2\} \rangle \end{array} \right.$$

.../...

Pour pouvoir identifier les états réels à des états purs de RACAH, il faudrait en réalité que soient vérifiées les inégalités suivantes :

$$(111) \quad \xi_1 \gg F_2 \gg G_2 \text{ et } \xi_2$$

Les valeurs indiquées sur le tableau 23 montrent que pour  $n \geq 5$ , la première inégalité est très bien vérifiée. La seconde est en général moins bien vérifiée.

En résumé, pour  $n \geq 5$ , on peut encore identifier les états  $np_1$ , de moment cinétique  $J = 2$ , de la manière suivante :

$$(112) \quad | p_4 \rangle \approx | p_4^* \rangle = | (2)\{1/2 \ 3/2\} \rangle$$

$$(113) \quad | p_6 \rangle \approx | p_6^* \rangle \approx | (2)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$$

$$(114) \quad | p_8 \rangle \approx | p_8^* \rangle \approx | (2)\{3/2 \ 5/2\} \rangle$$

Par contre, pour  $n = 3$ , la méthode d'identification proposée ici ne convient pas du tout. La figure 2 montre bien que les distances  $2p_4 - 2p_6$  et  $2p_6 - 2p_8$  sont du même ordre de grandeur. Il est alors nécessaire de faire la diagonalisation par une méthode numérique qui conduit à la matrice de changement de base rassemblée dans le tableau 24 ci-dessous

	$  2p_4 \rangle$	$  2p_6 \rangle$	$  2p_8 \rangle$
$  (2)\{1/2 \ 3/2\} \rangle$	0,82	-0,46	0,37
$  (2)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0,57	0,77	-0,30
$  (2)\{3/2 \ 5/2\} \rangle$	-0,14	0,46	+0,88

Tableau 24

.../...

Cette matrice est calculée à partir des valeurs expérimentales de  $F_2$ ,  $G_2$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$  obtenues par INGLIS et GINSBURG (<sup>51</sup>) et rassemblées dans le tableau 23.

D.1 -  $\gamma$ ) Rassemblement des résultats relatifs à la configuration  $2p^5 n_2 p$

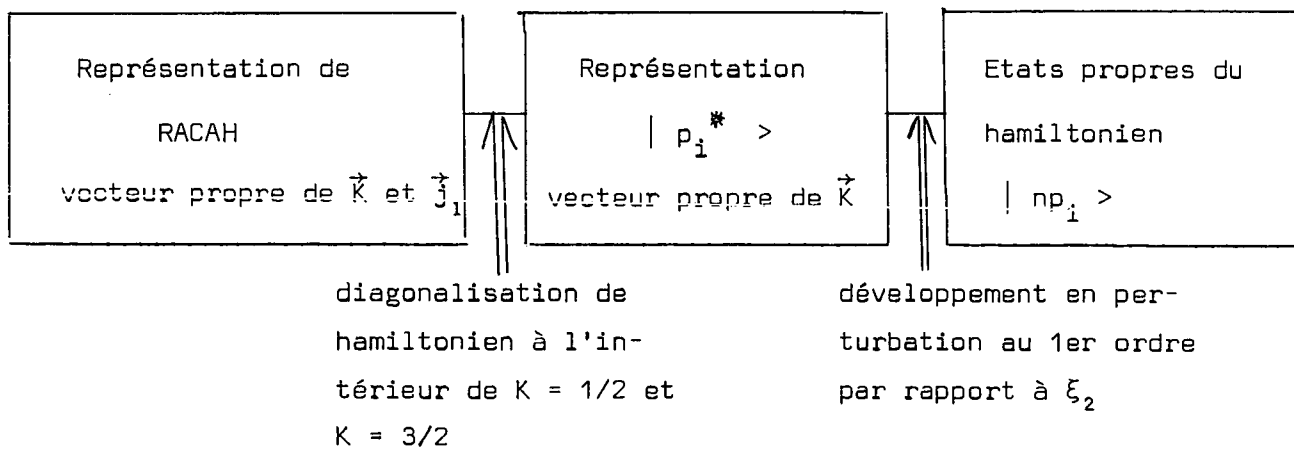
On a délibérément négligé toute interaction avec les configurations du type  $2p^5 n'_2 f$ . En limitant le hamiltonien aux termes de l'interaction électrostatique et au couplage spin-orbite à l'intérieur de la configuration, la recherche des fonctions d'ondes relatives à chacun des niveaux se fait de la manière suivante.

a) Les états dénommés par PASCHEN  $np_9$ , de moment cinétique  $J = 3$ , sont des états purs dans n'importe quelle représentation, puisqu'il n'y en a qu'un par configuration.

Dans la représentation de RACAH, l'état  $| np_9 \rangle$  est le suivant :

$$| np_9 \rangle = | (n+1) p; (3)\{3/2 \ 5/2\} \rangle$$

b) Les quatre états de moment cinétique  $J = 1$  sont dénommés par PASCHEN  $np_2$ ,  $np_5$ ,  $np_7$  et  $np_{10}$ . Pour obtenir les fonctions d'ondes correspondantes, on suit la démarche suivante :



.../...

La méthode est applicable à toutes les configurations  $2p^5(n+1)p$ . En raison de l'absence du terme d'échange électrostatique, les états  $|p_i^* \rangle$  obtenus après la diagonalisation indiquée comme première étape ne sont couplés entre eux que par le terme de couplage spin-orbite dû à l'électron externe. La faible valeur de ce dernier justifie le développement en perturbation indiqué comme deuxième étape et  $|np_i^* \rangle \approx |np_i \rangle$  quel que soit  $n$ . De plus, si  $n+1 \geq 5$ , la première étape conduit à des vecteurs propres peu différents des vecteurs de base de RACAH. Les états propres du hamiltonien  $|np_i \rangle$  s'identifient donc à des vecteurs des bases de la représentation de RACAH

$$(105) \quad |np_2 \rangle \approx |np_2^* \rangle \approx |(n+1)p(1)\{1/2\ 1/2\} \rangle$$

$$(106) \quad |np_{10} \rangle \approx |np_{10}^* \rangle \approx |(n+1)p(1)\{3/2\ 1/2\} \rangle$$

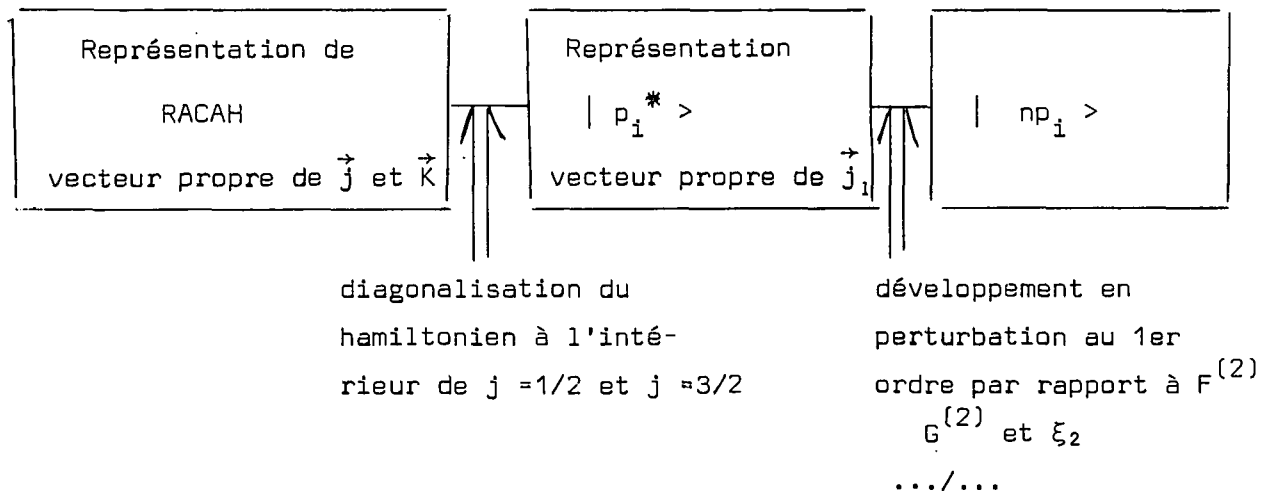
$$(107) \quad |np_5 \rangle \approx |np_5^* \rangle \approx |(n+1)p(1)\{1/2\ 3/2\} \rangle$$

$$(108) \quad |np_7 \rangle = |np_7^* \rangle \approx |(n+1)p(1)\{3/2\ 3/2\} \rangle \quad \text{mais}$$

$$|3p_i \rangle \approx |3p_i^* \rangle \neq |3p(1)\{j_1 K\} \rangle$$

c) Les trois états de moment cinétique  $J = 2$  sont dénommés par PASCHEN  $np_4, np_6, np_8$ .

Pour obtenir les vecteurs d'état correspondants, on suit la démarche suivante :



La méthode n'est applicable que pour  $n \geq 4$ .

En effet, pour que le développement en perturbation soit légitime, il faut que  $F^{(2)}, G^{(2)} \ll \xi_1$ . Comme de plus on constate que  $F^{(2)} > G^{(2)}$ , on peut, en première approximation, identifier les états propres du hamiltonien à des vecteurs de base de la représentation de RACAH

$$(112) \quad | np_4 \rangle \approx | np_4^* \rangle \equiv | (n+1) p^{(2)} \{1/2 \ 3/2\} \rangle \quad (n \geq 4)$$

$$(113) \quad | np_6 \rangle \approx | np_6^* \rangle \approx | (n+1) p^{(2)} \{3/2 \ 3/2\} \rangle$$

$$(114) \quad | np_8 \rangle \approx | np_8^* \rangle \approx | (n+1) p^{(2)} \{3/2 \ 5/2\} \rangle$$

Par contre, pour  $n = 2$  ( $n_2 = 3$ ), il est nécessaire de faire la diagonalisation globale du hamiltonien pour obtenir les états propres et les états  $| 2p_4 \rangle, | 2p_6 \rangle, | 2p_8 \rangle$  sont des combinaisons linéaires quelconques de vecteurs de la base de RACAH.

#### D.2 - Les configurations $2p^5 n_2 d$

Notre but est, en réalité, de trouver des fonctions d'onde pour les niveaux de  $J \neq 0$  des configurations  $2p^5 n_2^1 s$ . La proximité de ces configurations avec les configurations  $2p^5 n_2 d$  nous incite à rechercher l'effet au premier ordre de l'interaction de configuration.

La première étape de ce calcul consiste à obtenir, pour les configurations  $2p^5 n_2 d$  des fonctions d'onde qui tiennent compte du hamiltonien à l'intérieur de la configuration, mais qui négligent les interactions de configuration.

.../...

C'est ce calcul qui fait l'objet du présent paragraphe et qui doit nous permettre, en outre, d'identifier les différents niveaux proposés avec la nomenclature de PASCHEN.

Les configurations  $2p^5 n_2 d$  se présentent sous la forme de deux groupes de niveaux séparés par un intervalle d'énergie important qui provient de l'interaction spin-orbite dans la sous-couche  $2p^5$  (figure 3).

Le groupe le plus excité est caractérisé par  $j_1 = 1/2$ . Il contient quatre niveaux dénommés par PASCHEN  $n_2 s'_1$ ,  $n_2 s''_1$ ,  $n_2 s'''_1$  <sup>et  $n_2 s''''_1$</sup>  ainsi classés dans l'ordre d'énergie décroissante dans la configuration  $2p^5 3d$ . Les valeurs du moment cinétique total sont respectivement égales à 1, 2, 3 et 2. Nous verrons plus loin comment on peut caractériser chacun de ces états propres du hamiltonien en les assimilant à des états propres de RACAH.

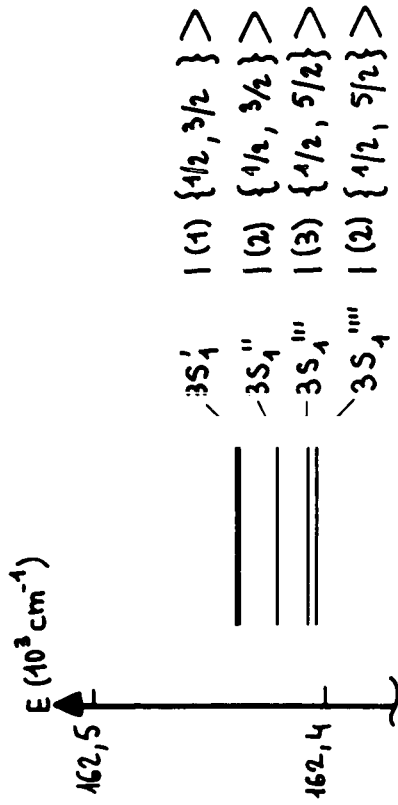
Le groupe d'énergie la plus basse est caractérisé par  $j_1 = 3/2$ . Il contient 8 niveaux classés par PASCHEN par ordre d'énergie décroissante dans la configuration  $3d$ . On trouve successivement

- un groupe de deux niveaux d'énergie très proches (leur intervalle est de l'ordre de  $1$  ou  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans toutes les configurations) dénommés  $n_2 d'_1$  et  $n_2 d''_1$  et de moments cinétiques respectifs 2 et 3.
- un niveau  $n_2 d_2$  de moment cinétique  $J = 1$
- un niveau  $n_2 d_3$  de moment cinétique  $J = 2$
- un deuxième groupe de deux niveaux très proches l'un de l'autre dénommés  $n_2 d'_4$  et  $n_2 d''_4$  et de moments cinétiques respectifs 4 et 3.

.../...

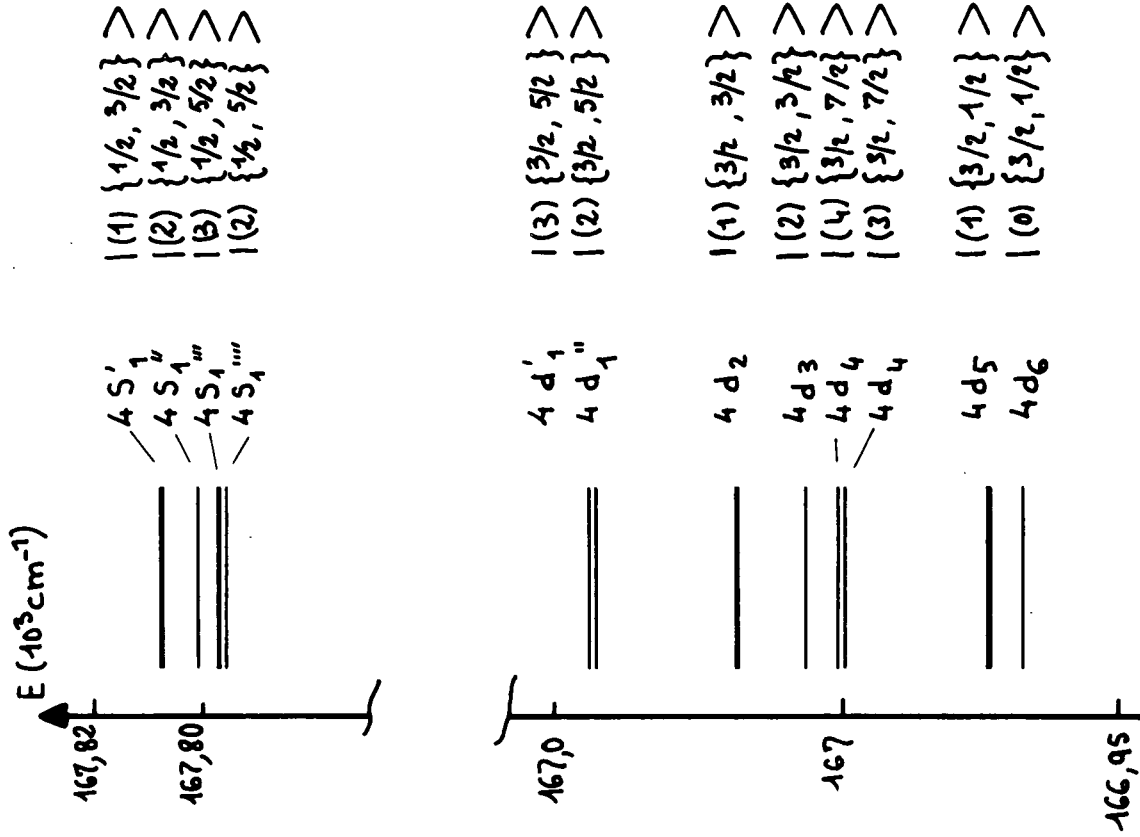


PASCHEN RACAH



CONFUGURATION  $2p^5 3d$

PASCHEN RACAH



CONFIGURATION  $2p^5 4d$

Fig. 3 II

- un niveau  $n_2d_5$  de moment cinétique  $J = 1$
- un niveau  $n_2d_6$  de moment cinétique  $J = 0$

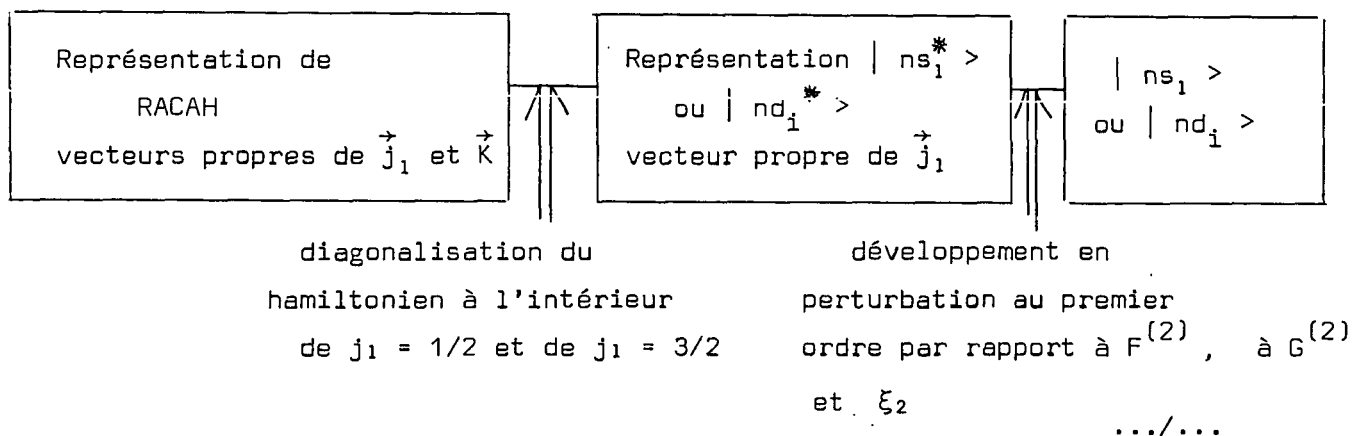
Dans toutes les configurations, l'ordre respectif dans les 2 groupes de deux niveaux dépend des configurations, mais l'ordre des niveaux bien séparés et des groupes reste toujours le même. Nous verrons plus loin que chacun de ces états peut être assimilé à un état pur de la représentation de RACAH.

Nous nous bornerons ici à exposer en détail la méthode employée pour les niveaux  $J = 1$  et pour les niveaux  $J = 2$  dont la connaissance des fonctions d'onde est nécessaire pour calculer l'effet du mélange de configurations sur les niveaux des configurations  $2p^5n'_2s$ . Mais nous donnerons les résultats de l'identification à des états purs de RACAH pour toutes les valeurs de  $J$ .

D.2 - α) Les niveaux  $J = 1$  de la configuration  $2p^5nd$

L'interaction électrostatique contient des termes d'échange et, par suite  $K$  n'est pas un bon nombre quantique. Toutefois, comme le couplage spin-orbite de la sous-couche  $2p^5$  constitue, pour toute valeur de  $n$ , le terme prépondérant du hamiltonien, nous pouvons utiliser la méthode employée en D.1-β).

Elle peut être schématisée de la manière suivante :



En effet, l'interaction spin-orbite étant donnée par (97) et les termes électrostatiques rassemblés par les tableaux 8 et 11, le hamiltonien s'écrit dans la base de RACAH sous la forme décrite par le tableau 25.

$H_1 (J = 1)$	$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$	$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$  (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} >$
$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} >$	$\xi_1 - \frac{3}{2} \xi_2 + \frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1 - 7 F_2$	$\frac{20}{3} G_1$
$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$	$\frac{20}{3} G_1 - 7 F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \xi_2 + \frac{20}{3} G_1$	$\xi_2 + \frac{20}{3} G_1$
$  (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} >$	$\frac{20}{3} G_1$	$\xi_2 + \frac{20}{3} G_1$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{2} - 7 F_2 + \frac{20}{3} G_1$

Tableau 25

On commence par diagonaliser la sous-matrice définie sur la base des deux états  $| (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} >$  et  $| (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} >$ .

Avec le formalisme des équations (98) à (102), l'indice (r) désignant ici  $(j_1)$ , le hamiltonien s'écrit dans la nouvelle base :

.../...

$H_1$	$ S'_1 \rangle \equiv$ $  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$ \psi_{(3/2)} \rangle \equiv   d_2^* \rangle$	$ \psi'_{(3/2)} \rangle \equiv   d_5^* \rangle$
$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$\xi_1 - \frac{3}{2} \xi_2$ $+ \frac{20}{3} G_1$	$\frac{20}{3} G_1 (\alpha_{(3/2)} + \beta_{(3/2)})$ $- 7 F_2 \alpha_{(3/2)}$	$\frac{20}{3} G_1 (\alpha_{(3/2)} - \beta_{(3/2)})$ $+ 7 F_2 \beta_{(3/2)}$
$ \psi_{(3/2)} \rangle$	$\frac{20}{3} G_1 (\alpha_{(3/2)} + \beta_{(3/2)})$ $- 7 F_2 \alpha_{(3/2)}$	$E_{3/2}$	0
$ \psi'_{(3/2)} \rangle$	$\frac{20}{3} G_1 (\alpha_{(3/2)} - \beta_{(3/2)})$ $+ 7 F_2 \beta_{(3/2)}$	0	$E'_{3/2}$

Tableau 26

et, à partir des valeurs suivantes (<sup>50</sup>) (T.A.S.)

n	$\xi_1$	$\xi_2$	$F_2$	$G_1$
3	530,11	1,178	15,507	2,98
4	521,62	0,002	6,595	1,70
5	520,40	0,141	3,620	1,04
6	519,10	0,476	2,008	0,64
7	519,49	0,064	1,433	0,47
8	520,24	0,043	0,900	0,29
9	520,20	0,000	0,615	0,20
10	520,35	0,044	0,467	0,16

Tableau 27

.../...

on obtient :

n	$\alpha_{(3/2)}$	$\beta_{(3/2)}$	$E_{d_2^*}$	$E_{d_5^*}$	$E_{s_1^*}$	$\langle s_1^*   H   d_2^* \rangle$	$\langle s_1^*   H   d_5^* \rangle$
3	0,98	0,19	-244	-354	549	-83	37
4	0,97	0,25	-247	-297	533	-31	26
5	0,96	0,26	-251	-279	527	-16	11
6	0,95	0,30	-255	-271	526	-10	6
7	0,96	0,28	-253	-271	522	- 5	5
8	0,96	0,28	-256	-266	522	- 5	4
9	0,96	0,28	-257	-265	521	- 3	3
10	0,95	0,29	-258	-264	521	- 3	2

Tableau 28

L'état  $| n s_1^* \rangle$  est identique à l'état pur de RACAH  $| (1)\{1/2\ 3/2\} \rangle$ . Il est très peu couplé aux deux autres états  $| nd_2^* \rangle$  et  $| nd_5^* \rangle$  caractérisés l'un et l'autre par  $j_1 = 3/2$ . Par suite, on obtient simplement  $| ns_1^* \rangle$  à partir de  $| ns_1^* \rangle$  en appliquant la théorie des perturbations au premier ordre (102).

Par contre, comme l'écart entre les énergies correspondant aux états purs  $| (1)\{3/2\ 3/2\} \rangle$  et  $| (1)\{3/2\ 1/2\} \rangle$  n'est pas très grand par rapport aux termes non diagonaux qui contiennent en particulier la contribution du terme d'échange électrostatique, les deux états  $| nd_2^* \rangle$  et  $| nd_5^* \rangle$  ne sont pas des états purs de RACAH. Le mélange peut être caractérisé par les valeurs de  $\beta_{(3/2)}$  contenues dans le tableau 28. On peut constater que ce mélange reste toujours relativement faible

.../...

(ceci provient du fait que  $F_2 > G_1$ ) mais qu'il ne tend pas vers 0 pour n grand.

Ces faibles valeurs de  $\beta_{(3/2)}$  permettent toutefois en première approximation d'identifier  $|nd_2^* \rangle$  et  $|nd_5^* \rangle$  à des états purs de RACAH.

Cette fois encore pour passer de  $|nd_2^* \rangle$  à  $|nd_2 \rangle$  et de  $|nd_5^* \rangle$  à  $|nd_5 \rangle$ , il suffit d'appliquer la théorie des perturbations au 1er ordre qui se trouve alors parfaitement justifiée.

En résumé, on peut identifier de la sorte les niveaux de moment cinétique  $J = 1$  (figure 3)

$$(115) \quad |ns'_1 \rangle \approx |ns'_1{}^* \rangle \equiv |2p^5ns (1)\{1/2 \ 3/2\} \rangle$$

$$(116) \quad |nd_2 \rangle \approx |nd_2^* \rangle \equiv |2p^5ns (1)\{3/2 \ ?\} \rangle \approx |2p^5ns (1)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$$

$$(117) \quad |nd_5 \rangle \approx |nd_5^* \rangle \equiv |2p^5ns (1)\{3/2 \ ?\} \rangle \approx |2p^5ns (1)\{3/2 \ 1/2\} \rangle$$

De manière plus précise

$$(118) \quad |n\ell_1 \rangle = \sum_{j_1 K} n_f^{(\ell_1)} | (1)\{j \ K\} \rangle$$

et les tableaux des  $n_f^{(\ell_1)}$  sont donnés ci-dessous pour  $n = 3, 4$

.../...

n = 3	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$
$  3s'_1 \rangle$	1	- 0,11	0,02
$  3d_2 \rangle$	0,11	0,98	0,19
$  3d_5 \rangle$	0,05	- 0,18	0,98

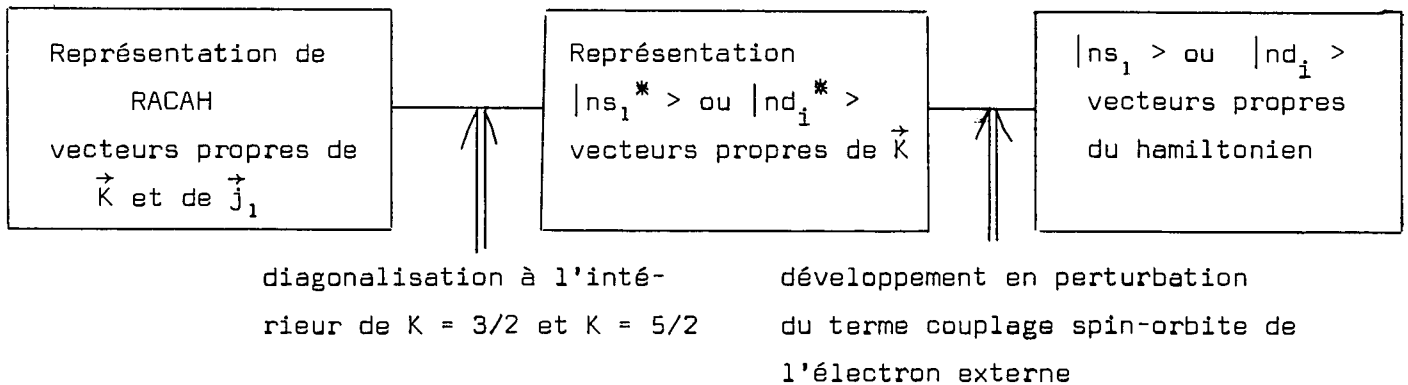
  

n = 4	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$
$  4s'_1 \rangle$	1	- 0,05	- 0,01
$  4d_2 \rangle$	0,05	0,97	0,25
$  4d_5 \rangle$	0,02	- 0,25	0,97

Tableau 29

D.2 -  $\beta$ ) Les niveaux J = 2 de la configuration  $2p^5 n_2 d$

L'absence de termes d'échange électrostatique nous conduit au contraire à utiliser une méthode analogue à celle employée en D.1- $\alpha$ ). On peut schématiser le plan de la sorte :



Il se présente toutefois une difficulté résultant d'une dégénérescence accidentelle de plusieurs états  $| n \ell_j^* \rangle$  provenant de  $K$  différents. Il con-

.../...

vient par suite de faire une discussion précise de chaque cas avant d'appliquer la méthode des perturbations pour le traitement du couplage spin-orbite lié à l'électron externe.

A un déplacement global d'énergie près, le hamiltonien s'écrit, dans la représentation de RACAH sous la forme décrite par le tableau 30 ci-dessous

	$ (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	$ (2)\{1/2\ 5/2\}\rangle$	$ (2)\{3/2\ 5/2\}\rangle$
$ (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	$\xi_1 + \frac{9}{10} \xi_2$	$-7 F_2$	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	0
$ (2)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	$-7 F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{6}{10} \xi_2$	0	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$
$ (2)\{1/2\ 5/2\}\rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	0	$\xi_1 - \frac{14}{10} \xi_2$	$\sqrt{14} F_2$
$ (2)\{3/2\ 5/2\}\rangle$	0	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$	$\sqrt{14} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} + 5 F_2$ $-\frac{11}{10} \xi_2$

Tableau 30

L'interaction spin-orbite due à l'électron externe est très faible par rapport à l'interaction spin-orbite dans la sous-couche  $2p^5$  et faible par rapport à l'interaction électrostatique. Il est donc normal de commencer par diagonaliser les deux sous-matrices  $\{ 2 \times 2 \}$  correspondant à  $K = 3/2$  d'une part et  $K = 5/2$  d'autre part.

On utilise le formalisme des équations (98) à (102). Ici l'indice (r) est relatif à (K).

.../...



La diagonalisation de ces matrices conduit aux énergies

$$(119) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{(3/2)} = \frac{\xi_1}{4} + \frac{3\xi_2}{4} + \left(\frac{3\xi_1}{4} + \frac{3\xi_2}{20}\right) \sqrt{1 + t_{(3/2)}^2} \\ E'_{(3/2)} = \frac{\xi_1}{4} + \frac{3\xi_2}{4} - \left(\frac{3\xi_1}{4} + \frac{3\xi_2}{20}\right) \sqrt{1 + t_{(3/2)}^2} \\ E'_{(5/2)} = \frac{\xi_1}{4} - \frac{5\xi_2}{4} + \frac{5F_2}{2} + \left(\frac{3\xi_1}{4} - \frac{3\xi_2}{20} - \frac{5F_2}{2}\right) \sqrt{1 + t_{(5/2)}^2} \\ E_{(5/2)} = \frac{\xi_1}{4} - \frac{5\xi_2}{4} + \frac{5F_2}{2} - \left(\frac{3\xi_1}{4} - \frac{3\xi_2}{20} - \frac{5F_2}{2}\right) \sqrt{1 + t_{(5/2)}^2} \end{array} \right.$$

Or  $t_{(3/2)}$  et  $t_{(5/2)}$  sont toujours faibles devant l'unité et par suite, on peut admettre le développement suivant :

$$(120) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{(3/2)} = \xi_1 + \frac{9}{10} \xi_2 + \frac{3\xi_1}{8} t_{(3/2)}^2 \\ E_{(5/2)} = \xi_1 - \frac{14}{10} \xi_2 + \left(\frac{3}{8} \xi_1 - \frac{5}{4} F_2\right) t_{(5/2)}^2 \end{array} \right.$$

$$(121) \quad \left\{ \begin{array}{l} E'_{(3/2)} = -\frac{\xi_1}{2} + \frac{6}{10} \xi_2 - \frac{3\xi_1}{8} t_{(3/2)}^2 \\ E'_{(5/2)} = -\frac{\xi_1}{2} - \frac{11}{10} \xi_2 - \left(\frac{3\xi_1}{8} - \frac{5}{4} F_2\right) t_{(5/2)}^2 + 5F_2 \end{array} \right.$$

D'autre part  $\alpha_{(K)} = 1$  et  $\beta_{(K)} = \frac{t_{(K)}}{2}$

Dans la nouvelle base ainsi définie, en négligeant les termes en  $t_{(K)} \xi_2$  devant  $\xi_2$ , le hamiltonien s'écrit :

.../...

	$ \psi_{(3/2)}\rangle \equiv  s_1^{**}\rangle$	$ \psi'_{(3/2)}\rangle \equiv  d_1^{**}\rangle$	$ \psi_{(5/2)}\rangle \equiv  s_1^{***}\rangle$	$ \psi'_{(5/2)}\rangle \equiv  d_3^{**}\rangle$
$ \psi_{(3/2)}\rangle$	$E_{3/2}$	0	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	0
$ \psi'_{(3/2)}\rangle$	0	$E'_{3/2}$	0	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$
$ \psi_{(5/2)}\rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{5} \xi_2$	0	$E_{5/2}$	0
$ \psi'_{(5/2)}\rangle$	0	$\frac{\sqrt{21}}{5} \xi_2$	0	$E'_{5/2}$

Tableau 31

Or, il y a lieu de remarquer que les différences d'énergie  $E_{(3/2)} - E_{(5/2)}$  et  $E'_{(3/2)} - E'_{(5/2)}$  sont faibles. Aussi pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations au 1er ordre, il faut pour chaque valeur de n comparer ces différences aux éléments non diagonaux dans la nouvelle base. En pratique, on vérifie numériquement que ces éléments non diagonaux restent toujours suffisamment faibles pour qu'on puisse remplacer le vecteur propre véritable par son développement au 1er ordre.

$$(122) \quad |n\lambda_j^*\rangle = \sum_{j_1 K} f_{j_1 K}^{(\lambda_j)} |(2)\{j_1 K\}\rangle$$

En négligeant les termes en  $\xi_2$ , sauf devant la différence  $E_{(3/2)} - E_{(5/2)}$ , on obtient une très bonne approximation (à mieux de 1%) des fonctions d'onde :

.../...

$$(123) \left\{ \begin{array}{l} |ns''_1\rangle \equiv |\psi_{(3/2)}\rangle + \frac{\sqrt{6}}{5} \alpha_{(5/2)} \frac{\xi_2}{E_{(3/2)} - E_{(5/2)}} |\psi_{(5/2)}\rangle \\ |ns'''_1\rangle \equiv |\psi_{(5/2)}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{5} \alpha_{(5/2)} \frac{\xi_2}{E_{(3/2)} - E_{(5/2)}} |\psi_{(3/2)}\rangle \\ |nd_{3_1}\rangle \equiv |\psi'_{(3/2)}\rangle \\ |nd''_1\rangle \equiv |\psi'_{(5/2)}\rangle \end{array} \right.$$

Exemple numérique

=====

Développement complet de  $|ns''_1\rangle$ ,  $|ns'''_1\rangle$  et  $|nd_{3_1}\rangle$  pour  $n = 3$  et  $n = 4$

n	$\xi_1$	$\xi_2$	F	$t_{(3/2)}$	$\alpha_{(3/2)}$	$\beta_{(3/2)}$	$E_{(3/2)} - E_{(5/2)}$
3	530	1,178	15,507	-0,26	0,99	-0,13	10,5
4	522	0,002	6,595	-0,11	1,00	-0,06	3,0

n	$\frac{\sqrt{6} \alpha_{(5/2)} \xi_2}{5(E_{(3/2)} - E_{(5/2)})}$	$t_{(5/2)}$	$\alpha_{(5/2)}$	$\beta_{(5/2)}$
3	0,05	0,16	1	0,08
4	0,00	0,08	1	0,04

Tableau 32

et, par suite

$$(124) \left\{ \begin{array}{l} |4s''_1\rangle = |(2)\{1/2\ 5/2\}\rangle + 0,04 |(2)\{3/2\ 5/2\}\rangle \approx |(2)\{1/2\ 5/2\}\rangle \\ |4s'''_1\rangle = |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle - 0,06 |(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle \approx |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle \\ |4d_{3_1}\rangle = 0,06 |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle + |(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle \approx |(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle \end{array} \right.$$

Ces états sont pratiquement des états purs  $|(2)\{j_1 K\}\rangle$ .

.../...

Par contre, la pureté n'est pas tout à fait aussi bonne dans la configuration 3d

$$\begin{aligned}
 |3s''_1\rangle &= -0,05 |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle + |(2)\{1/2\ 5/2\}\rangle + 0,08 |(2)\{3/2\ 5/2\}\rangle \\
 (125) \quad |3s''_1\rangle &= 0,99 |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle - 0,13 |(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle + 0,05 |(2)\{1/2\ 5/2\}\rangle \\
 |3d_3\rangle &= 0,13 |(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle + 0,99 |(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle
 \end{aligned}$$

mais à mieux de 98% près, on peut néanmoins identifier les niveaux de cette configuration à des états purs  $|(2)\{j,K\}\rangle$ .

D.2 -  $\gamma$  Identification des niveaux des configurations  $2p^5nd$

(Tableau 33) (figure 3)

$  \left\{ \begin{aligned}   ns''_1\rangle &\approx  (2)\{1/2\ 3/2\}\rangle \\   ns''_1\rangle &\approx  (2)\{1/2\ 5/2\}\rangle \\   nd''_1\rangle &\approx  (2)\{3/2\ 5/2\}\rangle \\   nd_3\rangle &\approx  (2)\{3/2\ 3/2\}\rangle  \end{aligned} \right.  $	$  \left\{ \begin{aligned}   ns'''_1\rangle &\approx  (3)\{1/2\ 5/2\}\rangle \\   nd'_1\rangle &\approx  (3)\{3/2\ 5/2\}\rangle \\   nd_4\rangle &\approx  (3)\{3/2\ 7/2\}\rangle  \end{aligned} \right.  $
$  \left\{ \begin{aligned}   ns'_1\rangle &\approx  (1)\{1/2\ 3/2\}\rangle \\   nd_2\rangle &\approx  (1)\{3/2\ 3/2\}\rangle \\   nd_5\rangle &\approx  (1)\{3/2\ 1/2\}\rangle  \end{aligned} \right.  $	$  \left\{ \begin{aligned}   nd'_4\rangle &\equiv  (4)\{3/2\ 7/2\}\rangle  \end{aligned} \right.  $

Tableau 33

.../...

D.3 - Les configurations  $2p^5n_2s$

A l'intérieur de ces configurations, la relation  $l_2 = 0$  entraîne l'équivalence de la représentation  $j_1 j_2$  et de la représentation de RACAH

$$|(\ell_1 s_1) j_1, (0, s_2) j_2 = s_2; J > \equiv | \left\{ (\ell_1 s_1) j_1, 0 \right\} j_1, s_2; J >$$

Nous utiliserons encore toutefois formellement la représentation de RACAH à cause du mélange avec les configurations  $2p^5n'd$  exprimées plus commodément dans cette base.

Il convient de noter que la notation de PASCHEN  $ns_i$  se réfère à la configuration  $2p^5(n+2) s$ . L'indice  $i$  varie de 2 à 5.  $ns_2$  et  $ns_4$  sont des niveaux de moment cinétique  $J = 1$ ,  $ns_3$  de moment cinétique  $J = 0$  et  $ns_5$  de moment cinétique  $J = 2$ . Il ne faut pas les confondre avec les  $ns_1$  relatifs à des niveaux des configurations  $p^5d$ .

D.3 -  $\alphaDétermination à partir de l'interaction électrostatique et du couplage spin-orbite à l'intérieur de la configuration$

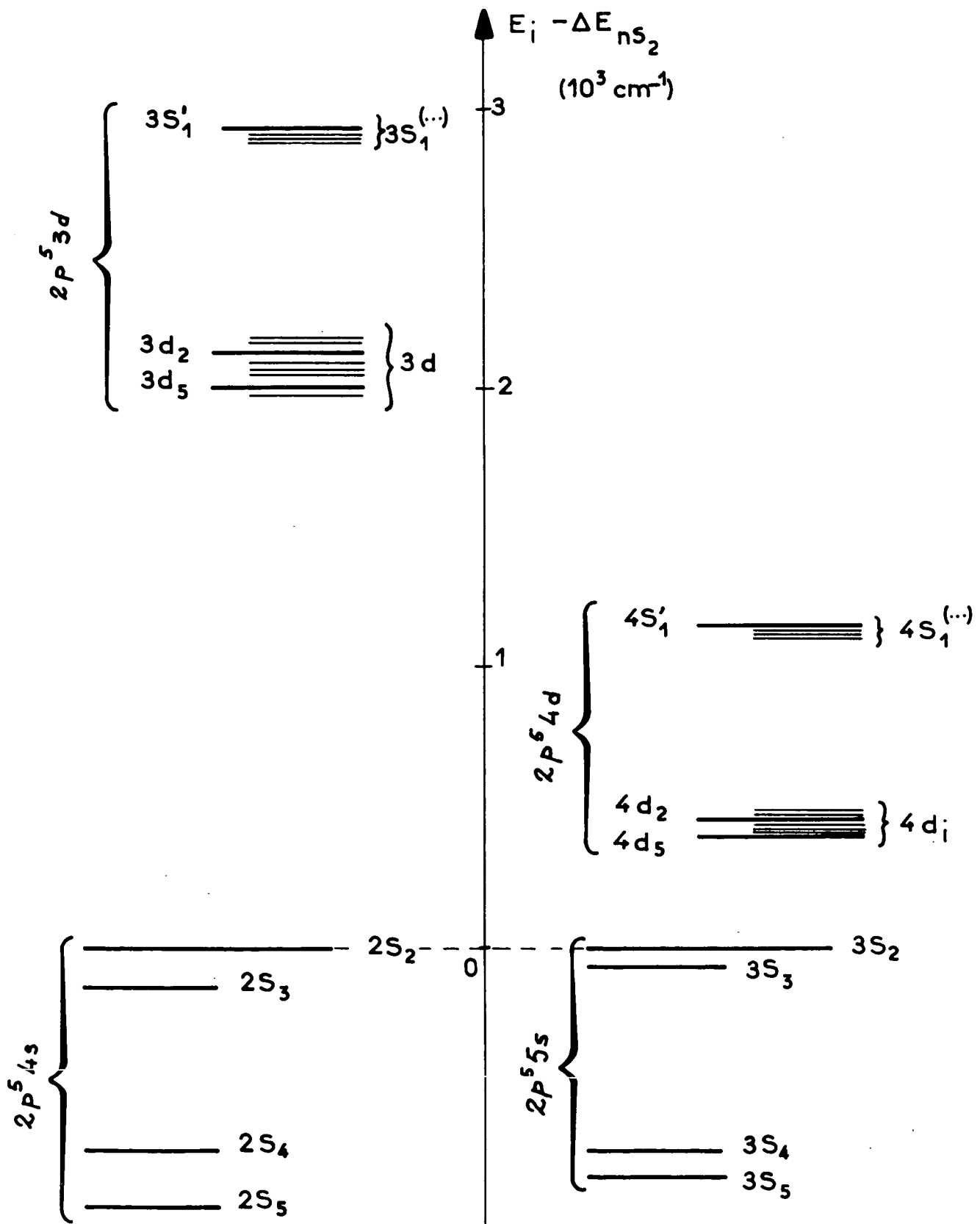
Nous ne tenons pas compte provisoirement de l'interaction avec les configurations  $2p^5n'd$ .

On définit, pour la configuration  $2p^5ns$ , le paramètre  $G_S^{(1)}$

$$(126) \quad G_S^{(1)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1 < r_2}{r_1^2 r_2} R_{2-1}^{(1)}(r_1) R_{n0}^{(1)}(r_1) R_{n0}^{(1)}(r_2) R_{2-1}^{(1)}(r_2) dr_1 dr_2$$

CONDON et SHORTLEY (<sup>50</sup>) utilisent le paramètre  $G_0 = \frac{2}{3} G_S^{(1)}$  qu'il vaut mieux éviter puisqu'il s'agit de termes d'échange d'ordre 1 et non d'ordre 0.

.../...



POSITIONS RELATIVES DES CONFIGURATIONS

$2p^5 n s_2$  et  $2p^5 (n-1) d$

Fig. 4 II

Le hamiltonien s'écrit :

	$  (0) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$
$  (0) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$- F_0 + \xi_1$	0	0	0
$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	0	$-F_0 - \frac{4}{9} G_s^{(1)} + \xi_1$	$\frac{4\sqrt{2}}{9} G_s^{(1)}$	0
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0	$\frac{4\sqrt{2}}{9} G_s^{(1)}$	$-F_0 - \frac{8}{9} G_s^{(1)} - \xi_1/2$	0
$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	0	0	0	$-F_0 - \frac{\xi_1}{2}$

Tableau 34

Dans cette représentation, il n'y a que la sous-matrice définie sur les 2 états ( $J = 1$ ) qui reste à diagonaliser. Ceci se fait sans difficulté avec la méthode indiquée dans les équations (98 - 102).

Le paramètre  $t_{(S)}$  vaut ici

$$(127) \quad t_{(S)} = \frac{G_s^{(1)}}{\frac{27\xi_1}{16\sqrt{2}} + \frac{G_s^{(1)}}{2\sqrt{2}}} = \frac{2\sqrt{2}}{3\chi + 1}$$

en posant  $\chi = \frac{3\xi_1}{4G_0}$  (T.A.S.). Ce paramètre est utilisé par CONDON et SHORTLEY pour évaluer l'importance relative du couplage L S et du couplage j j. Par exemple, si  $\chi$  est très faible, la configuration s'exprime commodément dans la base L S. Au contraire,

.../...

pour  $\chi \gg 1$ , on utilisera la base  $j j$ .  $\chi$  a été calculé numériquement à partir de la position relative des niveaux pour les configurations  $2p^5 3s$ ,  $2p^5 4s$  et  $2p^5 5s$ .

Nous rassemblons ici les valeurs de  $\chi$ ,  $t_{(S)}$ ,  $\alpha_{(S)}^n$  et  $\beta_{(S)}^n$  dans le tableau 35

$n_2$	$\chi$	$t_{(S)}$	$\alpha_{(S)}^n$	$\beta_{(S)}^n$	$n$ Paschen
3	0,53	1,09	0,91	0,41	1
4	2,22	0,283	0,99	0,14	2
5	5,95	0,151	1,00	0,08	3

Tableau 35

La configuration  $(1s_n)$  est le plus souvent exprimée dans la base  $L S$ , ce qui permet de distinguer le "vrai" niveau de résonance  $^1P_1 \equiv 1s_2 \approx | (J=1)\{1/2 1/2\} >$  du faux niveau de résonance  $^3P_1 \equiv 1s_4 \approx | (J=1)\{3/2 3/2\} >$ .

Cette distinction n'a plus de sens pour les configurations  $2s_i$  et  $3s_i$ . Par exemple, pour la configuration  $2p^5 5s$  ( $3s_n$ ), on obtient les résultats suivants :

$$(128) \quad \left\{ \begin{array}{l} 3s_2^* \equiv 2p^5 5s (J=1) \equiv 3s' [1/2] = | (1)\{1/2 1/2\} > + 0,08 | (1)\{3/2 3/2\} > \\ 3s_3^* \equiv 2p^5 5s (J=0) \equiv 3s' [1/2] = | (0)\{1/2 1/2\} > \\ 3s_4^* \equiv 2p^5 5s (J=1) \equiv 3s [1^1/2] = -0,08 | (1)\{1/2 1/2\} > + | (1)\{3/2 3/2\} > \\ 3s_5^* \equiv 2p^5 5s (J=2) \equiv 3s [1^1/2] = | (2)\{3/2 3/2\} > \end{array} \right.$$

où nous symbolisons par  $ns_i^*$  la fonction d'onde obtenue sans la contribution de l'électron  $d$ , due à des interactions entre configurations.

.../...



D.3 -  $\beta$ ) Effet de l'interaction électrostatique entre la configuration  $2p^5n_2s$  et  $2p^5n_2'd$

Nous supposerons applicable la méthode de perturbation au 1er ordre pour la fonction d'onde. Ceci implique que l'interaction électrostatique entre les configurations est faible devant l'écart d'énergie entre les configurations. Cette hypothèse est certainement valable pour le cas de l'interaction  $2p^54s - 2p^53d$ . Elle l'est probablement beaucoup moins pour le cas de l'interaction  $2p^55s - 2p^54d$ .

Dans ces conditions, en appelant

$$(129) \quad \left\{ \begin{array}{l} |ns_i^* \rangle = \sum_{j_1 K} |n_2s(J)\{j_1 K\} \rangle_{n_f}^{(s_i)} \quad \text{où } n_2 = n+2 \\ |n'\ell_i^* \rangle = \sum_{j_1' K'} |n_2'd(J')\{j_1' K'\} \rangle_{n_f}^{(\ell_i)}, \quad \text{où } n_2' = n' \end{array} \right.$$

et  $\frac{nn'}{j_1 K j_1' K'} V_{j_1' K'}^{(J)}$  l'élément de matrice de l'interaction électrostatique de configuration entre l'état  $|n_2'd(J)\{j_1' K'\} \rangle$  de la configuration  $2p^5n_2'd$  et l'état  $|n_2s(J)\{j_1 K\} \rangle$  de la configuration  $2p^5n_2s$  on peut écrire sous forme générale :

$$(130) \quad |ns_i \rangle = |ns_i^* \rangle - \sum_{n'\ell_i} \frac{\sum_{j_1 K} \sum_{j_1' K'} \frac{nn' V_{j_1' K'}^{(J)} n_f^{(\ell_i)} n_f^{(s_i)}}{E_{n'\ell_i} - E_{ns_i}} |n'\ell_i^* \rangle$$

ce qui peut encore s'écrire :

.../...

$$|ns_i\rangle = \sum_{j_1 K} n_i a_{\{j_1 K\}}^{(J)} |n_2 s^{(J)}\{j_1 K\}\rangle + \sum_{n', j_1' K'} n_i b_{\{j_1' K'\}}^{(J)} |n' d^{(J)}\{j_1' K'\}\rangle$$

$$(131) \quad \begin{aligned} n_i a_{\{j_1 K\}}^{(J)} &= f_{j_1 K}^{(s_i)} \\ n_i b_{\{j_1' K'\}}^{(J)} &= - \sum_{\ell_i} \frac{\sum_{j_1 K} \sum_{j_1'' K''} n_{j_1 K}^{(J)} V_{j_1 K}^{(J)} n_{j_1'' K''}^{(\ell_i)} n_{j_1 K}^{(s_i)}}{E_{n', \ell_i} - E_{ns_i}} \cdot n_{j_1' K'}^{(\ell_i)} \end{aligned}$$

Il est commode d'écrire

$$(132) \quad n_i b_{\{j_1' K'\}}^{(J)} = + \frac{4\sqrt{2}}{3} G^{(1)} n_i \beta_{\{j_1' K'\}}^{(J)} + \frac{\sqrt{2}}{5} F^{(2)} n_i \alpha_{\{j_1' K'\}}^{(J)}$$

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi définis sont calculés numériquement à partir des fonctions rassemblées dans les tableaux

D.3 -  $\gamma$ ) Exemples d'applications

a) Fonction d'onde des niveaux ...  $n, s_2$  ( $J = 1$ ) (PASCHEN)

On peut obtenir le tableau 36 en unité  $10^{-3}$  cm

$n, n'$	3, 4	2, 3	1, 3
$n_i \alpha_{\{1/2\ 3/2\}}^{(1)}$	0,28	0,09	0,004
$n_i \alpha_{\{3/2\ 3/2\}}^{(1)}$	2,55	0,41	0,022
$n_i \alpha_{\{3/2\ 1/2\}}^{(1)}$	2,45	0,44	0,023

$n, n'$	3, 4	2, 3	1, 3
$n_i \beta_{\{1/2\ 3/2\}}^{(1)}$	1,04	0,37	0,015
$n_i \beta_{\{3/2\ 3/2\}}^{(1)}$	2,48	0,39	0,012
$n_i \beta_{\{3/2\ 1/2\}}^{(1)}$	2,88	0,46	0,012

Tableau 36

.../...

! Nous ne tenons compte que de l'interaction avec la configuration la plus proche n'. Les fonctions d'onde s'écrivent alors

$$\begin{aligned}
 |ns_2 \rangle &= \alpha_{(s)}^n |2p^5 n_2 s, (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle + \beta_{(s)}^n |2p^5 n_2 s, (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle \\
 &+ \left\{ \frac{4\sqrt{2}}{3} G_{nn'}^{(1)} \beta_{s_2}^{(1)} \{1/2 \ 3/2\} + \frac{\sqrt{2}}{5} F_{nn'}^{(2)} \alpha_{s_2}^{(1)} \{1/2 \ 3/2\} \right\} |2p^5 n' d (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle \\
 (133) \quad &+ \left\{ \frac{4\sqrt{2}}{3} G_{nn'}^{(1)} \beta_{s_2}^{(1)} \{3/2 \ 3/2\} + \frac{\sqrt{2}}{5} F_{nn'}^{(2)} \alpha_{s_2}^{(1)} \{3/2 \ 3/2\} \right\} |2p^5 n' d (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle \\
 &+ \left\{ \frac{4\sqrt{2}}{3} G_{nn'}^{(1)} \beta_{s_2}^{(1)} \{3/2 \ 1/2\} + \frac{\sqrt{2}}{5} F_{nn'}^{(2)} \alpha_{s_2}^{(1)} \{3/2 \ 1/2\} \right\} |2p^5 n' d (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle
 \end{aligned}$$

Les coefficients  $\alpha_{(s)}^n$  et  $\beta_{(s)}^n$  sont contenus dans le tableau 36 et nous discuterons, au paragraphe F les valeurs que l'on peut prendre pour  $G_{nn'}^{(1)}$  et  $F_{nn'}^{(1)}$ .

b) Fonction d'onde du niveau  $1s_5$  (J = 2) (PASCHEN)

Etant donné que les états  $2p^5 3d$  (J = 2) sont pratiquement des états purs dans la représentation de RACAH, le résultat de l'interaction de configuration prend une forme particulièrement simple :

$$\begin{aligned}
 |1s_5 \rangle &= |2p^5 3s (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle + \frac{F^{(2)}}{5} \frac{1}{E_{1s_5} - E_{3s_1''}} |2p^5 3d (2) \{1/2 \ 3/2\} \rangle \\
 (134) \quad &+ \frac{F^{(2)}}{5} \frac{1}{E_{1s_5} - E_{3d_3}} |2p^5 3d (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle
 \end{aligned}$$

.../...

E. EVALUATION DE  $(\sum_{ij} (3z_{(i)}z_{(j)} - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)}))$  POUR UNE CONFIGURATION  
DE GAZ RARE  $(\ell_1^{m-1}\ell_2)$ . GENERALISATION AU MELANGE DE CONFIGURATIONS

---

E.1 - Formalisme général pour un atome à deux électrons

Il s'agit d'évaluer les éléments de matrice du type

$$(\ell_1 \ell_2 L M | 3 \sum_{ij} z_{(i)} z_{(j)} - \sum_{ij} \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)} | \ell'_1 \ell'_2 L' M')$$

On peut distinguer deux contributions dont le traitement est très différent

① Termes agissant sur 1 électron :  $3 \sum_i (z_{(i)}^2 - \frac{\vec{r}_{(i)}^2}{3})$

② Termes agissant sur 2 électrons :  $3z_{(1)} z_{(2)} - \vec{r}_{(1)} \cdot \vec{r}_{(2)}$

Nous allons traiter successivement les deux cas.

E.1 -α) Termes agissant sur 1 électron

L'indice 1 (ou 2) est relatif à l'électron 1 (ou 2). On peut remarquer tout d'abord que

$$(135) \quad 3z^2 - r^2 = r^2 \cdot \frac{4\sqrt{\pi}}{\sqrt{5}} Y_0^2$$

où  $Y_0^2$  est l'harmonique sphérique traditionnelle.

.../...

Par suite, en prenant par exemple l'électron 1, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \langle n_1 \ell_1 m_1 | 3z_1^2 - r_1^2 | n'_1 \ell'_1 m'_1 \rangle &= \int_0^\infty R_{n_1 \ell_1}(r_1) R_{n'_1 \ell'_1}(r_1) r_1^2 dr_1 \times \\
 \frac{4\sqrt{\pi}}{\sqrt{5}} \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi Y_{m_1}^{*\ell_1}(\theta_1, \phi_1) Y_0^2(\theta_1, \phi_1) Y_{m'_1}^{\ell'_1}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 \\
 &= \langle r^2 \rangle \begin{matrix} n_1 \ell_1 \\ n'_1 \ell'_1 \end{matrix} \begin{matrix} m_1 \\ (-) \end{matrix} \frac{1}{2 \sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell'_1+1)}} \begin{pmatrix} \ell_1 & 2 & \ell'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & 2 & \ell'_1 \\ -m_1 & 0 & m'_1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

(136)

que l'on peut encore écrire, en introduisant l'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel correspondant

$$= (-)^{\ell_1 - m_1} \begin{pmatrix} \ell_1 & 2 & \ell'_1 \\ -m_1 & 0 & m_1 \end{pmatrix} \langle n_1 \ell_1 || T_{(1)}^{(2)} || n'_1 \ell'_1 \rangle$$

En identifiant les deux dernières expressions

$$\langle n_1 \ell_1 || T_{(1)}^{(2)} || n'_1 \ell'_1 \rangle = 2 \sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell'_1+1)} (-)^{\ell_1} \begin{pmatrix} \ell_1 & 2 & \ell'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle r^2 \rangle \begin{matrix} n_1 \ell_1 \\ n'_1 \ell'_1 \end{matrix}$$

(137)

ur l'électron 1 ou 2, l'élément de matrice réduit se met donc sous la forme :

$$(138) \quad \langle n_i \ell_i || T_{(i)}^{(2)} || n'_i \ell'_i \rangle = \alpha_{\ell_i \ell'_i} \langle r^2 \rangle \begin{matrix} n_i \ell_i \\ n'_i \ell'_i \end{matrix}$$

Exemples : On peut remarquer que si  $\ell_i + \ell'_i$  est impair, le coefficient  $\alpha_{\ell_i \ell'_i}$  est nul.

.../...

Il prend les valeurs suivantes dans les autres cas :

$\ell_1, \ell'_1$	s, s	s, d	p, p	d, d
$\alpha_{\ell_1 \ell'_1}$	0	2	$-12/\sqrt{30}$	$-2\sqrt{10}/\sqrt{7}$

L'utilisation systématique du théorème relatif à l'élément de matrice réduit d'un opérateur tensoriel d'ordre k agissant sur un seul moment cinétique (Ed.7.1.7) suivant lequel

$$(139) \quad (\gamma' j'_1 j_2 J' || T_{(1)}^{(k)} || \gamma j_1 j_2 J) = (-)^{j'_1+j_2+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} j'_1 & J' & j_2 \\ J & j_1 & k \end{Bmatrix}$$

$$(\gamma' j'_1 || T_{(1)}^{(k)} || \gamma j_1)$$

nous permet d'écrire successivement les relations :

$$\left( n_1(\ell_1 s_1) j_1 || T_{(1)}^{(2)} || n'_1(\ell'_1 s'_1) j'_1 \right) = (-)^{\ell_1+j'_1+1/2} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)} \times$$

$$\begin{Bmatrix} \ell_1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & \ell'_1 & 2 \end{Bmatrix} (n_1 \ell_1 || T_{(1)}^{(2)} || n'_1 \ell'_1)$$

et  
(140)

$$\left( n_1(\ell_1 s_1) j_1, n_2(\ell_2 s_2) j_2, J || T_{(1)}^{(2)} || n'_1(\ell'_1 s'_1) j'_1, n'_2(\ell'_2 s'_2) j'_2, J \right) = \delta_{n_2 n'_2} \delta_{\ell_2 \ell'_2} \delta_{j_2 j'_2} (-)^{\ell_1+j'_1+1/2+j_1+j'_2+J'} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)(2J+1)(2J'+1)}$$

$$\begin{Bmatrix} j_1 & J & j'_2 \\ J' & j'_1 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & \ell'_1 & 2 \end{Bmatrix} (n_1 \ell_1 || T_{(1)}^{(2)} || n'_1 \ell'_1)$$

.../...

En supposant que les électrons  $n_1 \ell_1$  et  $n_2 \ell_2$  ne sont pas des électrons équivalents, on obtient les formules générales en ajoutant les contributions des 2 électrons 1 et 2 :

$$\begin{aligned}
 & \left( n_1(\ell_1 s_1) j_1; n_2(\ell_2 s_2) j_2 \quad J \quad M \mid \sum_1^2 (3z^2 - \vec{r}_1^2) \mid n'_1(\ell'_1 s_1) j'_1; n'_2(\ell'_2 s_2) j'_2 \quad J \quad M \right) \\
 (141) \quad & = (-)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \left( n_1(\ell_1 s_1) j_1 \quad n_2(\ell_2 s_2) j_2 \parallel T_{(1)}^{(2)} + T_{(2)}^{(2)} \parallel n'_1(\ell'_1 s_1) j'_1 \quad n'_2(\ell'_2 s_2) j'_2 \right)
 \end{aligned}$$

où l'élément de matrice réduit s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \left( n_1(\ell_1 s_1) j_1; n_2(\ell_2 s_2) j_2; J \parallel T_{(1)}^{(2)} + T_{(2)}^{(2)} \parallel n'_1(\ell'_1 s_1) j'_1; n'_2(\ell'_2 s_2) j'_2; J \right) = \\
 & = (-)^{j'_1+j'_2+J+1/2} \begin{matrix} (2J+1) \\ \left[ (-)^{j_1+\ell_1} \delta_{j_2 j'_2} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{\ell_2 \ell'_2} \sqrt{(2j_1+1)(2j'_1+1)} \right. \\ \left. \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & J & j'_2 \\ J & j'_1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & j_1 & 1/2 \\ j'_1 & \ell'_1 & 2 \end{matrix} \right\} \alpha_{\ell_1 \ell'_1} < r^2 > \begin{matrix} n_1 \ell_1 \\ n'_1 \ell'_1 \end{matrix} + (-)^{j'_2+\ell_2} \delta_{n_1 n'_1} \delta_{\ell_1 \ell'_1} \delta_{j_1 j'_1} \\ \sqrt{(2j_2+1)(2j'_2+2)} \left\{ \begin{matrix} j_2 & J & j'_1 \\ J & j'_2 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & j_2 & 1/2 \\ j'_2 & \ell'_2 & 2 \end{matrix} \right\} \alpha_{\ell_2 \ell'_2} < r^2 > \begin{matrix} n_2 \ell_2 \\ n'_2 \ell'_2 \end{matrix} \right] \end{matrix}
 \end{aligned}$$

(142)

On peut vérifier en particulier que l'élément de matrice réduit est identiquement nul, sauf si un des électrons au moins se trouve dans un même état  $n_i \ell_i$  pour les deux configurations. Aussi tous les termes croisés

.../...

$\left( (n_1 l_1) (n_2 l_2) \middle| \left| T_{(1)}^{(2)} + T_{(2)}^{(2)} \right| \right| (n_2 l_2) (n_1 l_1) \right)$  sont identiquement nuls sauf si  $n_1 = n_2$  et  $l_1 = l_2$ , c'est-à-dire si les électrons sont équivalents, ce qui est contraire à l'hypothèse initiale.

Par suite, seuls les termes directs sont différents de zéro.

E.1 -β) Termes agissant sur deux électrons

Il est facile de vérifier l'identité suivante, en utilisant (19)

$$(143) \quad \overline{\overline{3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \vec{r}_2}} = 2r_1 r_2 \left[ \overline{\overline{C}}_{(1) 0}^{(1)} \overline{\overline{C}}_{(2) 0}^{(1)} + \frac{1}{2} \overline{\overline{C}}_{(1) 1}^{(1)} \overline{\overline{C}}_{(2) -1}^{(1)} + \frac{1}{2} \overline{\overline{C}}_{(1) -1}^{(1)} \overline{\overline{C}}_{(2) 1}^{(1)} \right]$$

où le second membre est proportionnel à la composante 0 du produit tensoriel d'ordre 2 des deux opérateurs  $\overline{\overline{C}}_{(1)}^{(1)}$  et  $\overline{\overline{C}}_{(2)}^{(1)}$ . En effet, d'après MESSIAH (t. 2, p. 925) <sup>(54)</sup>, le produit tensoriel d'ordre (K) :

$$(144) \quad \overline{\overline{V}}^{(K)} = \left[ \overline{\overline{T}}_{(1)}^{(k_1)} \otimes \overline{\overline{T}}_{(2)}^{(k_2)} \right]^{(K)}$$

a pour composantes

$$(145) \quad \overline{\overline{V}}_Q^{(K)} = \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 \mid K Q \rangle \overline{\overline{T}}_{(1) q_1}^{(k_1)} \overline{\overline{T}}_{(2) q_2}^{(k_2)}$$

et, par suite, en définissant

$$\overline{\overline{V}}^{(2)} = \left[ \overline{\overline{C}}_{(1)}^{(1)} \otimes \overline{\overline{C}}_{(2)}^{(1)} \right]^{(2)}$$

$$(146) \quad \boxed{\overline{\overline{3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \vec{r}_2}} = \sqrt{6} r_1 r_2 \overline{\overline{V}}_0^{(2)}}$$

Nous nous proposons tout d'abord de calculer l'élément de matrice réduit de  $\overline{\overline{C}}^{(1)}$  et d'analyser les conditions nécessaires pour que cet élément de matrice ne soit pas nul.

.../...



Nous en chercherons l'expression sous forme de tenseurs doubles pour pouvoir appliquer le théorème de RACAH.

a) Les éléments de matrice réduits de  $\overline{\overline{C}}^{(1)}$

(d'après Ed. 5.4.6)

$$(147) \quad (\ell_1 || \overline{\overline{C}}^{(1)} || \ell'_1) = (-)^{\ell_1} \frac{1}{\sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell'_1+1)}} \begin{pmatrix} \ell_1 & 1 & \ell'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On sait que le coefficient  $(3j)$  de cette formule s'annule si  $\ell_1 + \ell'_1$  est pair. L'élément de matrice est nul entre deux électrons de même parité

$$(s || \overline{\overline{C}}^{(1)} || s) = (p || \overline{\overline{C}}^{(1)} || p) = (d || \overline{\overline{C}}^{(1)} || d) = (s || \overline{\overline{C}}^{(1)} || d) = 0$$

Or pour tous les atomes à deux électrons optiques, l'interaction de configuration ne couple que des états de même parité et, par suite, on peut représenter n'importe quel vecteur propre du hamiltonien sous la forme :

$$(148) \quad |\ell_1 + \sum_{e_1} \alpha_{e_1} (\ell_1 + 2e_1); \ell_2 + \sum_{e_2} \alpha_{e_2} (\ell_2 + 2e_2) \rangle$$

où  $e_1$  et  $e_2$  sont entiers. Tous les éléments de matrice directs de  $\overline{\overline{C}}^{(1)}$  entre deux états de la forme (148) avec  $\ell_1$  et  $\ell_2$  fixés sont donc nuls. Et, par suite,  $3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \vec{r}_2$  n'a d'élément de matrice non nul qu'à cause de l'échange des électrons. Il faut, de surcroît, que  $\ell_1$  et  $\ell_2$  soient de parité opposée.

Ces termes existent dans une configuration ps ou une configuration pd. Ils sont nuls par contre pour une configuration pp.

.../...

b) Les éléments de matrice de  $3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$  entre deux états  $l_1 l_2$  et  $l_1 l_2'$

On a vu en A la méthode proposée par RACAH pour exprimer la contribution des termes d'échange du produit scalaire de deux opérateurs indépendants du spin et agissant sur des électrons différents sous la forme d'un terme direct.

On peut généraliser cette méthode au produit tensoriel d'ordre  $\chi$  de deux opérateurs  $\overline{T}^{(k)}$  et  $\overline{T}^{(k')}$  indépendants du spin et agissant sur des électrons différents. La démonstration est donnée dans l'appendice I.

Le terme dû à l'échange des électrons est défini comme suit :

$$(149) \quad \mathcal{M} = \langle (l_1 l_2) L M_L S M_S | \left[ \overline{T}_{(1)}^{(k)} \otimes \overline{T}_{(2)}^{(k')} \right]_Q^{(\chi)} | (l_1 l_2') L M_L S M_S \rangle_{\text{éch}}$$

est l'élément de matrice direct d'un opérateur  $\overline{O}_{\text{éch } 1,2, Q}^{(\chi)}$

$$(150) \quad \mathcal{M} = \langle (l_1 l_2) L M_L S M_S | \overline{O}_{\text{éch } 1,2, Q}^{(\chi)} | (l_1 l_2') L M_L S M_S \rangle_{\text{direct}}$$

où l'opérateur  $\overline{O}_{\text{éch } 1,2, Q}^{(\chi)}$  est donné par (A.I.9)

$$(151) \quad \left\{ \begin{aligned} & \overline{O}_{\text{éch } 1,2, Q}^{(\chi)} = - \frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} (l_1 || \overline{T}_{(1)}^{(k)} || l_2') (l_2 || \overline{T}_{(2)}^{(k')} || l_1) \\ & \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (2s+1)(2r+1) (-)^{s+\chi+k+l_1+l_2} \left[ l_1 l_1 \overline{U}_{(1)}^{(s)} \otimes l_2 l_2' \overline{U}_{(2)}^{(r)} \right]_Q^{(\chi)} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k' \\ l_1 & l_2' & k \\ s & r & \chi \end{Bmatrix} \quad \text{où } \begin{matrix} l_1 l_1 \\ \overline{U}_{(i)} \end{matrix}^{(k)} \text{ est défini par (26),} \\ & \dots/\dots \end{aligned} \right.$$

et par suite, dans le cas présent, en utilisant (146), (147) et (151)

$$\begin{aligned}
 \overline{\overline{(3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)}}_{\text{éch } 1,2} &= -\sqrt{6} (2\ell_1 + 1) \sqrt{(2\ell_2 + 1)(2\ell'_2 + 1)} \langle r \rangle_{\substack{n_1 \ell_1 \\ n_2 \ell_2}} \langle r \rangle_{\substack{n_1 \ell_1 \\ n'_2 \ell'_2}} \\
 (152) \quad \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & 1 & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & 1 & \ell'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} & \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-)^{s+1} (2s+1)(2r+1) \\
 \left[ \begin{matrix} \ell_1 \ell_1 \bar{U}_{(s)} \\ \ell_1 \ell_1 \bar{U}_{(1)} \end{matrix} \right] \otimes \left[ \begin{matrix} \ell_2 \ell'_2 \bar{U}_{(r)} \\ \ell_2 \ell'_2 \bar{U}_{(2)} \end{matrix} \right] & \begin{matrix} (2) \\ 0 \end{matrix} \quad \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & 1 \\ \ell_1 & \ell'_2 & 1 \\ s & r & 2 \end{matrix} \right\}
 \end{aligned}$$

Nous avons obtenu l'expression de  $(3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)_{\text{éch}}$  sous forme de tenseurs doubles sous laquelle il est très facile désormais d'utiliser le théorème de RACAH relatif aux configurations complémentaires pour obtenir ses éléments dans les configurations des gaz rares.

Remarque. L'opérateur  $(3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)$  est défini entre deux configurations  $\ell_1 \ell_2$  et  $\ell_1 \ell'_2$ , ayant en commun l'électron  $\ell_1$ . Ceci est tout à fait suffisant pour l'application aux configurations des gaz rares  $\ell_1^{m-1} \ell_2$  et  $\ell_1^{m-1} \ell'_2$  qui ont en commun  $\ell_1^{m-1}$ .

Toutefois, pour les atomes à deux électrons, il peut être intéressant d'avoir une formule plus générale entre deux configurations  $\ell_1 \ell_2$  et  $\ell'_1 \ell'_2$ . La relation (151) est généralisable à condition que l'ordre  $k$  des tenseurs  $\bar{T}_{(1)}^{(k)}$  et  $\bar{T}_{(2)}^{(k)}$  soit le même.

.../...

On obtient alors pour généraliser (152)

$$(153) \left\{ \begin{aligned} & \overline{(3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)}_{\text{éch } 1,2} = -\sqrt{6} \sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell_1'+1)(2\ell_2+1)(2\ell_2'+1)} \langle r \rangle_{n_2 \ell_2}^{n_1' \ell_1'} \langle r \rangle_{n_2' \ell_2'}^{n_1 \ell_1} \\ & \begin{pmatrix} \ell_2 & 1 & \ell_1' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & 1 & \ell_2' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-)^{s+1} (2s+1)(2r+1) \\ & \left[ \begin{matrix} \ell_1 \ell_1' \bar{U}(s) \\ \bar{U}(1) \end{matrix} \otimes \begin{matrix} \ell_2 \ell_2' \bar{U}(r) \\ \bar{U}(2) \end{matrix} \right] \begin{matrix} (2) \\ 0 \end{matrix} \begin{Bmatrix} \ell_1' & \ell_2 & 1 \\ \ell_1 & \ell_2' & 1 \\ s & r & 2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \right.$$

E.2 - Formalisme général pour les états excités des gaz rares

Il est nécessaire de faire encore la distinction entre les termes agissant sur un seul électron ( $3z_1^2 - r_1^2$ ) et les termes agissant sur les deux électrons  $3z_1 z_2 - \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ .

E.2 -α) Termes agissant sur un seul électron

Nous retirons deux conclusions de l'analyse précédente relative à l'atome à deux électrons :

- a) les termes d'échange sont identiquement nuls
- b) les termes directs s'identifient à un opérateur tensoriel d'ordre 2.

Par suite, en appliquant le théorème de RACAH relatif à la configuration complémentaire, on doit multiplier par un facteur  $-(-)^2$  c'est-à-dire  $-1$  la contribution de l'électron interne. Par contre, la contribution de l'électron externe est inchangée.

.../...

Dans la représentation  $j j$ , l'élément de matrice de  $\overline{P}_{\text{direct}}$  s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 & (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1, (n_2 \ell_2) j_2, J M_J | e^2 \sum_1^2 (3z_{(i)}^2 - r_{(i)}^2) | (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1', (n_2 \ell_2') j_2', J M_J \\
 & = (-)^{J-M} \frac{(J J M_J - M_J | 2 0)}{\sqrt{5}} \left( (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1 (n_2 \ell_2) j_2 J || e^2 \sum_1^2 (3z_{(i)}^2 - r_{(i)}^2) || (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1' \right. \\
 & \left. (n_2 \ell_2') j_2' J \right)
 \end{aligned}
 \tag{154}$$

en posant pour l'élément de matrice réduit la forme :

$$\begin{aligned}
 & \left[ (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1, (n_2 \ell_2) j_2 J || e^2 \sum_1^2 (3z_{(i)}^2 - r_{(i)}^2) || (n_1 \ell_1^{m-1}) j_1' (n_2 \ell_2') j_2' J \right] = \\
 & e^2 (-1)^{j_1' + j_2' + J + 1/2} (2J+1) \times \\
 & \left[ (-)^{j_1 + \ell_1 + 1} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{n_2 n_2'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & J & j_2' \\ J & j_1' & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1' & \ell_1 & 2 \end{Bmatrix} \alpha_{\ell_1 \ell_1' < r^2 >} \begin{matrix} n_1 \ell_1 \\ n_1 \ell_1 \end{matrix} \right. \\
 & \left. + (-)^{j_2' + \ell_2} \delta_{j_1 j_1'} \sqrt{(2j_2+1)(2j_2'+1)} \begin{Bmatrix} j_2 & J & j_1' \\ J & j_2' & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_2 & j_2 & 1/2 \\ j_2' & \ell_2 & 2 \end{Bmatrix} \alpha_{\ell_2 \ell_2' < r^2 >} \begin{matrix} n_2 \ell_2 \\ n_2 \ell_2' \end{matrix} \right]
 \end{aligned}
 \tag{155}$$

Il est commode d'introduire la notation

$$U_{j_i j_i'}^{\ell_i \ell_i'} = \sqrt{(2j_i+1)(2j_i'+1)} \begin{Bmatrix} \ell_i & j_i & 1/2 \\ j_i' & \ell_i & 2 \end{Bmatrix} (-)^{j_i' + j_i} \alpha_{\ell_i \ell_i'}
 \tag{156}$$

l'élément de matrice réduit prend alors la forme plus simple :

.../...



On sait que la représentation de RACAH  $| (J) \{j_1 K\} \rangle$  est bien adaptée au traitement des gaz rares. Ces éléments de matrice s'écrivent encore de manière relativement simple.

En effet, en utilisant les relations (6.2.12) de Edmonds pour la partie correspondant à  $n_1 l_1^{m-1}$ , (6.4.3) et (6.4.8) pour la partie liée à l'électron externe, on trouve pour l'élément de matrice réduit dans la représentation de RACAH la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 & \left[ (l_1 s_1)^{m-1} j_1 l_2 K, J \middle| \sum_1^2 (3z_{(i)}^2 - r_{(i)}^2) \middle| (l_1 s_1)^{m-1} j_1' l_2' K' J \right] = \\
 & P_{\text{direct}} (l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; \{j_1 K\} \{j_1' K'\} J) = \\
 & e^2 (-)^J \begin{Bmatrix} 2 & J & J \\ 1/2 & K & K' \end{Bmatrix} (2J+1) \times \\
 & \left[ (-)^{K+K'} \frac{1}{\sqrt{(2K+1)(2K'+1)}} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ l_2 & j_1' & j_1 \end{Bmatrix} U_{j_1 j_1'}^{l_1 l_1} \langle r^2 \rangle \frac{n_1 l_1}{n_1 l_1} \delta_{n_2 n_2'} \delta_{l_2 l_2'} \right. \\
 & \left. + (-)^{l_2' - 1/2 + j_1'} \frac{1}{\sqrt{(2K+1)(2K'+1)}} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ j_1 & l_2' & l_2 \end{Bmatrix} \langle r^2 \rangle \frac{n_2 l_2}{n_2' l_2'} \alpha_{l_2 l_2'} \delta_{j_1 j_1'} \right] \\
 & (158)
 \end{aligned}$$

En remarquant que  $\begin{Bmatrix} 2 & J & J \\ 1/2 & K & K' \end{Bmatrix}$  est nul pour  $K = K' = 1/2$ , on vérifie que ces éléments de matrice sont nuls à l'intérieur de la configuration  $K = 1/2$ , ce qui constitue une conséquence du théorème de WIGNER-ECKART.

.../...

On peut maintenant dresser les tableaux donnant les éléments de matrice réduits de  $e^2 \sum_i (3z_{(i)}^2 - r_{(i)}^2)$ . On utilise les notations :

$$(159) \quad \left\{ \begin{array}{l} \langle r^2 \rangle_{n_1 l_1}^{n_1 l_1} = \langle r_1^2 \rangle = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{n_1 l_1}^2(r_1) \\ \langle r^2 \rangle_{n_2 l_2}^{n_2 l_2} = \langle r_2^2 \rangle = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n_2 l_2}^2(r_2) \\ \langle r^2 \rangle_{n_2' l_2'}^{n_2 l_2} = \langle r^2 \rangle_{l_2 l_2'} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n_2 l_2}(r_2) R_{n_2' l_2'}(r_2) \end{array} \right.$$

ces intégrales seront évaluées au paragraphe F.

On se limitera aux niveaux de moment cinétique  $J = 1$  et  $J = 2$  des configurations  $p^5s$ ,  $p^5p$  et  $p^5d$  et aux mélanges  $p^5s - p^5d$ .

Les tableaux 38 à 44 rassemblent les valeurs de  $\overline{P} / e^2$ .

a) configuration  $p^5p$

	$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$
$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	0	$-\frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	<del></del>
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	<del></del>
$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	<del></del>	<del></del>	$\frac{\sqrt{70}}{5} \langle r_1^2 \rangle$

Tableau 38

.../...



L'électron externe étant un électron s, il n'y a pas de terme proportionnel à  $\langle r_2^2 \rangle$ . De plus, pour l'état  $| (1)\{1/2\ 1/2\} \rangle$  l'élément de matrice réduit est identiquement nul. Nous l'avons déjà prévu dans l'introduction, comme une conséquence du théorème de WIGNER-ECKART

b) mélange de configurations  $p^5s$  et  $p^5d$

<u>J = 1</u> <u>====</u> $p^5s$	$p^5d$	$  (1)\{1/2\ 3/2\} \rangle$	$  (1)\{3/2\ 3/2\} \rangle$	$  (1)\{3/2\ 1/2\} \rangle$
	$  (1)\{1/2\ 1/2\} \rangle$		$-\frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r^2 \rangle_{sd}$	0
$  (1)\{3/2\ 3/2\} \rangle$		0	$\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r^2 \rangle_{sd}$	0

Tableau 39

<u>J = 2</u> <u>====</u> $p^5s$	$p^5d$	$  (2)\{1/2\ 3/2\} \rangle$	$  (2)\{3/2\ 3/2\} \rangle$	$  (2)\{1/2\ 5/2\} \rangle$	$  (2)\{3/2\ 5/2\} \rangle$
	$  (2)\{3/2\ 3/2\} \rangle$		0	$\frac{\sqrt{70}}{5} \langle r^2 \rangle_{sd}$	0

Tableau 40

.../...

c) configuration  $p^5p$

$p^5p$ J = 1	$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$
$  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle$	0	$-\frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	0	$+\frac{2\sqrt{3}}{5} \langle r_1^2 \rangle$
$  (1) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	$-\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	$+\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{6}}{5} \langle r_1^2 \rangle$
$  (1) \{3/2 \ 1/2\} \rangle$	0	$+\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	0	$-\frac{2\sqrt{6}}{5} \langle r_1^2 \rangle + \frac{\sqrt{6}}{5} \langle r_2^2 \rangle$
$  (1) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$\frac{2\sqrt{3}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{6}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{6}}{5} \langle r_1^2 \rangle + \frac{\sqrt{6}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	$+\frac{\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle + \frac{4\sqrt{30}}{25} \langle r_2^2 \rangle$

Tableau 41

L'élément de matrice réduit est identiquement nul à l'intérieur des états caractérisés par  $K = 1/2$

$p^5p$ J = 2	$  (2) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$  (2) \{3/2 \ 5/2\} \rangle$
$  (2) \{1/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{\sqrt{70}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{14}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{\sqrt{14}}{5} \langle r_1^2 \rangle$
$  (2) \{3/2 \ 3/2\} \rangle$	$-\frac{2\sqrt{14}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle + \frac{4\sqrt{70}}{25} \langle r_2^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle - \frac{3\sqrt{70}}{25} \langle r_2^2 \rangle$
$  (2) \{3/2 \ 5/2\} \rangle$	$-\frac{\sqrt{14}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{4\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle - \frac{4\sqrt{70}}{25} \langle r_2^2 \rangle$

Tableau 42

.../...

d) configuration  $p^5d$

$p^5d$ $J = 1$	$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$	$  (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} \rangle$
$  (1) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$-\frac{\sqrt{30}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	$-\frac{4\sqrt{15}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle$
$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$	$-\frac{4\sqrt{15}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{3\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle + 0$	$\frac{2\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle - \frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_2^2 \rangle$
$  (1) \{ 3/2 \ 1/2 \} \rangle$	$-\frac{\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{2\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle - \frac{2\sqrt{15}}{5} \langle r_2^2 \rangle$	0

Tableau 43

$p^5d$ $J = 2$	$  (2) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$	$  (2) \{ 1/2 \ 5/2 \} \rangle$	$  (2) \{ 3/2 \ 5/2 \} \rangle$
$  (2) \{ 1/2 \ 3/2 \} \rangle$	$-\frac{\sqrt{70}}{5} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{2\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{\sqrt{30}}{7} \langle r_2^2 \rangle$	$\frac{4\sqrt{105}}{25} \langle r_1^2 \rangle$
$  (2) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$	$\frac{2\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{3\sqrt{70}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$\frac{2\sqrt{105}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle$ $-\frac{\sqrt{30}}{7} \langle r_2^2 \rangle$
$  (2) \{ 1/2 \ 5/2 \} \rangle$	$\frac{\sqrt{30}}{7} \langle r_2^2 \rangle$	$\frac{2\sqrt{105}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{8\sqrt{70}}{35} \langle r_2^2 \rangle$	$\frac{16\sqrt{5}}{25} \langle r_1^2 \rangle$
$  (2) \{ 3/2 \ 5/2 \} \rangle$	$\frac{4\sqrt{105}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{2\sqrt{30}}{25} \langle r_1^2 \rangle$ $-\frac{\sqrt{30}}{7} \langle r_2^2 \rangle$	$\frac{16\sqrt{5}}{25} \langle r_1^2 \rangle$	$-\frac{4\sqrt{70}}{49} \langle r_2^2 \rangle$

Tableau 44

.../...

E.2 - β) Termes agissant simultanément sur deux électrons

Il s'agit de calculer les éléments de matrice de l'opérateur

$$(160) \quad \sum_{i \neq j} 3z_{(i)} z_{(j)} - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)}$$

où la sommation doit être faite sur tous les couples d'électrons de l'ensemble formé par les  $m-1$  électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$  et par l'électron externe.

Pour un couple d'électrons, on sait que la contribution provient uniquement de l'échange des électrons. Si les deux électrons d'un couple appartiennent à la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$ , la contribution de ce couple à la somme (160) est nulle. En effet, pour que le terme d'échange ne soit pas nul, il faut que les moments orbitaux des deux électrons du couple soient de parité opposée. Un des deux électrons des couples à considérer est donc nécessairement l'électron externe repéré par l'indice (2). La sommation sur deux indices (160) se ramène en fait à une sommation sur un indice représentant les électrons de la sous-couche  $n_1 l_1^{m-1}$

$$(161) \quad \sum_{i=1}^{m-1} 3z_{(i)} z_{(2)} - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(2)}$$

En utilisant la relation (152), on obtient un opérateur dont les éléments de matrice directs sont identiques à ceux de (161) résultant de l'échange des électrons. C'est une triple somme d'opérateurs du type  $\prod_{(m-1)}^{(\chi)} (2), Q$  définis par (41), c'est-à-dire d'opérateurs sur lesquels on peut appliquer le théorème de RACAH sous la forme (42). Le détail des calculs est donné dans l'appendice I.

.../...

La relation (A.I.11) permet de ramener le calcul des éléments de matrice réduits dans les configurations des gaz rares à ceux d'un opérateur  $\mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(2) c}$  dans les configurations à deux électrons.

$$(162) \quad \left\{ \begin{aligned} & \langle (\ell_1 s_1)^{m-1} (\ell_2 s_2) L S || \overline{\left[ \sum_{i=1}^{m-1} 3z_{(i)} z_{(2)} - \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(2)} \right]}_{\text{éch}} || (\ell_1 s_1)^{m-1} (\ell_2 s_2) L' S \rangle \\ & = \langle (\ell_1 s_1) (\ell_2 s_2) L S || \overline{\mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(2) c}} || (\ell_1 s_1) (\ell_2 s_2) L' S \rangle = \overline{P}_{\text{éch}} \end{aligned} \right.$$

où  $\mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(2) c}$  s'écrit

$$(163) \quad \left\{ \begin{aligned} & \mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(2) c} = \sqrt{6} (2\ell_1 + 1) \sqrt{(2\ell_2 + 1)(2\ell_2' + 1)} \langle r \rangle_{n_1 \ell_1}^{n_2 \ell_2} \langle r \rangle_{n_2 \ell_2'}^{n_1 \ell_1} \\ & \begin{pmatrix} \ell_2 & 1 & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & 1 & \ell_2' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[ \frac{5m}{2} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & 1 \\ \ell_1 & \ell_2' & 1 \\ 0 & 2 & 2 \end{pmatrix} \right] \left[ \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(0)} \otimes \ell_2 \ell_2' \overline{U}_{(2)}^{(2)} \right]^{(2)} \\ & - \frac{1 - 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} (2s+1)(2r+1) \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & 1 \\ \ell_1 & \ell_2' & 1 \\ s & r & 2 \end{pmatrix} \left[ \ell_1 \ell_1 \overline{U}_{(1)}^{(s)} \otimes \ell_2 \ell_2' \overline{U}_{(2)}^{(r)} \right]^{(2)} \end{aligned} \right.$$

Nous avons calculé, dans l'appendice I, les éléments de matrice réduits de (163) dans la représentation de RACAH entre les niveaux  $|(J)\{j_1 K\}\rangle$  de la configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2 \ell_2$  et  $|(J)\{j_1' K'\}\rangle$  de la configuration  $n_1 \ell_1^{m-1} n_2' \ell_2'$ . On trouve explicitement

.../...

$$P_{\text{éch}}(|l_1^{m-1} l_2, l_1^{m-1} l_2'; \{j_1 K\}; \{j_1' K'\}, J\rangle) = e^2 \langle r \rangle_{n_2 l_2}^{n_1 l_1} \langle r \rangle_{n_2' l_2'}^{n_1 l_1}$$

$$\sqrt{30} (2l_1+1) \sqrt{(2l_2+1)(2l_2'+1)} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(164)

$$\left[ \frac{1}{3} \delta_{J,1} \left\{ (-)^{j_1+K} \sqrt{(2K+1)(2j_1+1)} \begin{Bmatrix} 1 & l_1 & l_2 \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right\} \right.$$

$$\left. \left\{ (-)^{j_1'+K'} \sqrt{(2K'+1)(2j_1'+1)} \begin{Bmatrix} 1 & l_1 & l_2' \\ j_1' & K' & 1/2 \end{Bmatrix} \right\} \right]$$

$$+ (-)^{l_1+1} \frac{m}{2(2l_1+1)} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ l_1 & l_2 & l_2' \end{Bmatrix} \times (-)^J (2J+1) \sqrt{(2K+1)(2K'+1)} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ 1/2 & J & J \end{Bmatrix}$$

$$\times (-)^{3/2-j_1} \delta_{j_1 j_1'} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ j_1 & l_2 & l_2' \end{Bmatrix} \left. \right]$$

Application : Termes d'échange de la configuration  $n_1 p^5 n_2 s$

Nous verrons, au paragraphe F, que les intégrales radiales schématisées par les symboles  $\langle r \rangle_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$  sont le plus souvent très petites par rapport aux intégrales qui interviennent dans le calcul des termes directs  $\left[ \langle r^2 \rangle_{n_2 l_2}^{n_2 l_2} \right]^{1/2}$  et  $\left[ \langle r^2 \rangle_{n_1 l_1}^{n_1 l_1} \right]^{1/2}$ . En conséquence, il n'y a lieu de s'intéresser à la contribution des termes d'échange que lorsque la contribution des termes directs s'annule. Ceci se produit pour quelques états  $| (J) \{j_1 K\} \rangle$  des configurations  $n_1 p^5 n_2 p$ , mais alors la contribution des termes d'échange est nulle également

.../...

Ceci se produit aussi dans certains états des configurations  $n_1 p^5 n_2 s$ . Dans ce cas, la contribution des termes d'échange est  $\neq 0$ .

Dans ce cas, à cause de la nullité du coefficient  $\begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$

$\mathbb{P}_{\text{éch}}$  se réduit à l'expression :

$$(165) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{P}_{\text{éch}} = e^2 \left[ \begin{array}{c} n_1 p \\ \langle r \rangle \\ n_2 s \end{array} \right]^2 \frac{\sqrt{30} \delta_{J,1}}{3} \\ \left( (-)^{j_1+K} \frac{1}{\sqrt{(2K+1)(2j_1+1)}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right) \\ \left( (-)^{j'_1+K'} \frac{1}{\sqrt{(2K+1)(2j'_1+1)}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ j'_1 & K' & 1/2 \end{Bmatrix} \right) \end{array} \right\}$$

La contribution de  $\mathbb{P}_{\text{éch}}$  est nulle pour  $J = 0$  et  $J = 2$ . Pour les 2 niveaux de  $J = 1$ , on obtient le tableau suivant :

$n_1 p^5 n_2 s$	$  (1) \{ 1/2 \ 1/2 \} \rangle$	$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$
$  (1) \{ 1/2 \ 1/2 \} \rangle$	$\frac{2\sqrt{30}}{9} \left[ \begin{array}{c} n_1 p \\ \langle r \rangle \\ n_2 s \end{array} \right]^2 e^2$	$-\frac{4\sqrt{15}}{9} \left[ \begin{array}{c} n_1 p \\ \langle r \rangle \\ n_2 s \end{array} \right]^2 e^2$
$  (1) \{ 3/2 \ 3/2 \} \rangle$	$-\frac{4\sqrt{15}}{9} \left[ \begin{array}{c} n_1 p \\ \langle r \rangle \\ n_2 s \end{array} \right]^2 e^2$	$\frac{4\sqrt{30}}{9} \left[ \begin{array}{c} n_1 p \\ \langle r \rangle \\ n_2 s \end{array} \right]^2 e^2$

Tableau 45

.../...

E.3 - L'application du théorème de WIGNER-ECKART

On sait que le théorème de WIGNER-ECKART permet d'écrire pour tout niveau de moment cinétique J

$$(166) \quad 3 e^2 \sum_{i,j} z_{(i)} z_{(j)} - e^2 \sum_{i,j} \vec{r}_{(i)} \cdot \vec{r}_{(j)} = \bar{K} (3J_z^2 - J^2)$$

où  $\bar{K}$  est une constante.

Si  $\mathbb{P} = \mathbb{P}_{\text{direct}} + \mathbb{P}_{\text{éch}}$  est l'élément de matrice réduit de cet opérateur, il est facile de vérifier la relation suivante :

$$(167) \quad \bar{K} = \frac{\mathbb{P}}{J(2J-1)} \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ J & -J & 0 \end{pmatrix} = \frac{\mathbb{P}}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)}}$$

Pour les états purs  $| (J) \{j_1, K\} \rangle$ ,  $\mathbb{P}$  est la somme des termes directs et des termes d'échange respectivement donnés par les équations (158) et (164).

L'extension aux états propres  $| n \ell_i \rangle$  du hamiltonien est immédiate.

F. EVALUATION DES INTEGRALES RADIALES

---

Il ne reste plus désormais qu'à évaluer les quantités  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  qui caractérisent les interactions entre configurations et, d'autre part, les valeurs moyennes  $\langle r \rangle$  et  $\langle r^2 \rangle$  qui interviennent dans l'expression de la polarisabilité des états excités. Comme ces grandeurs se calculent à l'aide des fonctions

.../...



d'onde d'un électron, nous commencerons tout d'abord par donner l'expression de ces fonctions d'onde dans le cadre de plusieurs approximations. Nous utiliserons deux types de fonctions d'onde : les fonctions d'onde de SLATER <sup>(56)</sup> qui conduisent à des calculs très simples mais dont l'utilisation doit être limitée au calcul des  $\langle r^k \rangle$  pour  $k > 0$  à l'intérieur d'un même état électronique, puis les fonctions d'onde hydrogénoïdes pour lesquelles nous ajustons la charge effective vue par l'électron à l'aide des valeurs expérimentales des  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  définies à l'intérieur des configurations. Il ne restera plus alors qu'à dresser le tableau des valeurs recherchées. Nous terminerons en calculant alors la polarisabilité de quelques états excités.

F. 1 - Les fonctions d'onde de SLATER

Ces fonctions ont été introduites par SLATER pour prévoir la taille des atomes et ajustées de manière à obtenir une valeur correcte du maximum de densité de chaque électron.

Elles sont définies par l'expression analytique

$$(168) \quad R_{nl}^{(S)} = \left( \frac{2Z^*}{n^*} \right)^{n^* + \frac{1}{2}} \frac{1}{[\Gamma(2n^* + 1) a_0]^{1/2}} \rho_{(S)}^{n^*} e^{-Z^* \rho_{(S)} / n^*}$$

(note 1)

.../...

(note 1) : Nous noterons  $\Gamma(x)$  la fonction gamma de x

où  $\rho(S) = \frac{r}{a_0}$  en appelant  $a_0$  le rayon de l'orbite de Bohr et où les constantes

$n^*$  et  $Z^*$  sont définies comme suit :

a -  $n^*$  est une fonction de la couche  $n$  de l'électron considéré. SLATER propose pour  $n^*(n)$  la relation exprimée dans le tableau ci-dessous

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

b -  $Z^*$  est une fonction de  $n$ ,  $l$  et  $Z$  la charge du noyau. On pose en général

$Z^* = Z - S$  où  $S$  est la constante d'écran .  $S$  se présente sous la forme d'une

somme étendue sur tous les électrons et pondérée par les coefficients suivants :

- 0 pour tous les électrons au-delà de la couche  $n$  de l'électron  $n, l$
- 0,35 pour tous les autres électrons de la couche  $n \geq 2$
- 0,30 pour la couche  $1s$
- si l'électron est  $s$  ou  $p$ , 0,85 pour tous les électrons de la couche immédiatement inférieure et 1 pour les électrons plus internes
- si l'électron est  $d, f \dots$ , 1 pour tous les électrons plus internes

ce qui correspond, pour les différents électrons de l'atome de néon, aux valeurs suivantes :

.../...

Tableau 46

	électron	$n^*$	$Z^*$
pour l'atome de néon dans l'état fondamental	1s	1	9,70
	2s	2	5,85
	2p	2	5,85
pour l'atome de néon dans un état excité quelconque	1s	1	9,70
	2s	2	6,20
	2p	2	6,20
	3s, 3p	3	2,05
	3d	3	1,0
	4s, 4p, 4d	3,7	1
	5s, 5p, 5d	4,0	1
6s, 6p, 6d	4,2	1	

Il y a lieu de remarquer que les valeurs de  $Z^*$  associées aux électrons 2s ou aux électrons 2p dépendent légèrement de l'état d'excitation de l'atome. D'autre part, à partir de l'état 3d,  $Z^*$  est égal à 1. L'écran présenté par les 9 électrons internes est total.

Ces fonctions d'onde qui sont ainsi ajustées de manière à retrouver la position du maximum de densité sont bien adaptées au calcul de  $\langle r^k \rangle_{n\ell}^{n\ell}$  pour un électron de  $n$  et de  $\ell$  déterminé et pour  $k$  positif. Par contre, elles sont susceptibles de donner des résultats très erronés si l'une des deux conditions n'est pas réalisée.

.../...

Il convient de remarquer en effet que les fonctions d'onde de SLATER de même  $Z^*$  mais de  $n$  différents ne sont pas orthogonales; par exemple, si  $Z^*$  est le même pour les deux configurations  $\int_0^{\infty} R_{3d}^{(S)} R_{5d}^{(S)} = 0,91$  au lieu de 0. De plus, ces fonctions décrivent très mal la densité de probabilité pour des valeurs de  $r$  comprises entre l'origine et la position du maximum de densité. En particulier, les fonctions d'onde réelles présentent des zéros ou des "noeuds" dont le nombre et les positions dépendent de  $n$  et de  $\ell$ , alors que les fonctions de SLATER n'en présentent pas.

Or la valeur moyenne de  $\langle r^k \rangle_{n,\ell}^{n\ell}$ , est le plus souvent sensible à la position relative des noeuds de la fonction d'onde correspondant à l'électron  $n\ell$  vis-à-vis de ceux de la fonction d'onde correspondant à l'électron  $n'\ell'$ . Les résultats des calculs avec les fonctions de SLATER ne peuvent évidemment pas traduire cette dépendance et on ne peut pas suite leur faire confiance. Lorsque la contribution des faibles valeurs de  $r$  est importante -par exemple pour  $\langle r^k \rangle$ , pour  $k < 0$  ou pour  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  - la forme de la fonction d'onde au voisinage de l'origine joue un rôle important dans le résultat. Là encore, on ne peut utiliser les fonctions de SLATER.

En conséquence, nous limiterons l'emploi des fonctions de SLATER au calcul de  $\langle r^k \rangle_{n,\ell}^{n\ell}$  pour  $k > 0$

$$(169) \quad \langle r^k \rangle_{n,\ell}^{n\ell} = \left( \frac{n^*}{2Z^*} \right)^k \prod_{i=1}^k (2n^* + 1) a_0^k$$

qui se réduit en particulier aux expressions

.../...

$$(170) \quad \langle r \rangle_{n\ell}^{n\ell} = \frac{n^*}{Z^*} \left( n^* + \frac{1}{2} \right) a_0$$

$$(171) \quad \langle r^2 \rangle_{n\ell}^{n\ell} = \left( \frac{n^*}{Z^*} \right)^2 \left( n^* + \frac{1}{2} \right) (n^* + 1) a_0^2$$

F. 2 - Les fonctions d'onde hydrogéoïdes

Pour calculer  $\langle r^2 \rangle_{n_2 \ell_2}^{n_2 \ell_2}$  entre deux électrons différents  $n_2 \ell_2$  et  $n_1 \ell_1$ , pour calculer  $\langle r \rangle_{n_2 \ell_2}^{n_1 \ell_1}$  qui intervient dans les termes d'échange de la polarisabilité de certains niveaux excités et pour calculer les constantes  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  de l'interaction électrostatique, il est bien préférable d'utiliser les fonctions d'ondes hydrogéoïdes <sup>(50)</sup> qui présentent le même nombre de noeuds que les fonctions d'onde réelles.

Elles se présentent analytiquement sous la forme suivante :

$$(172) \quad R_{n\ell}^{(H)}(r) = \sqrt{\frac{Z'_{n\ell} (n-\ell-1)!}{n^2 a_0 [(n+\ell)!]}} \rho_H^{\ell+1} e^{-\rho_H/2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho_H) \quad \text{avec } \rho_H = \frac{2Z'_{n\ell} r}{n a_0}$$

où  $Z'_{n\ell}$  est la charge effective vue par l'électron et où  $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$  est le polynome de LAGUERRE avec la définition de MESSIAH <sup>(54)</sup>. (Mécanique Quantique, tome 1, p. 410).

On rappelle que  $L_p^k(Z)$  donné par :

$$(173) \quad L_p^k = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{[(p+k)!]^2}{(p-s)! (k+s)! s!} Z^s$$

est un polynome qui possède p zéros entre 0 et  $+\infty$ . Avec la définition ci-dessus si  $Z'$  est le même pour  $n\ell$  et  $n'\ell$  :

.../...

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^{(H)}(r) R_{n'l}^{(H)}(r) dr = \delta_{nn'}$$

Il est intéressant de noter les relations

$$(174) \left\{ \begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{nl}^{nl} &= \frac{n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]}{2Z'_{nl}{}^2} \\ \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{nl} &= \frac{Z'_{nl}{}^3}{n^3 (l+1) (l + \frac{1}{2}) l} \end{aligned} \right.$$

Ces fonctions d'onde possèdent un paramètre ajustable  $Z'_{nl}$  représentant la charge effective vue par l'électron. Une première approximation consiste à prendre  $Z'_{nl} = Z^*_{nl}$  où  $Z^*_{nl}$  est la charge effective que nous avons définie pour les fonctions de SLATER. En particulier, pour tous les états excités tels que  $n \geq 4$  on adoptera dans toute la suite  $Z'_{nl} = 1$ . Pour tous les autres états électroniques qui nous intéressent (c'est-à-dire les états 2p et 3l), nous avons cherché les valeurs de  $Z'_{nl}$  qui permettent de retrouver au mieux l'ensemble des constantes électrostatiques  $F^{(k)}$  et  $G^{(k)}$  définies à l'intérieur des configurations et déterminées expérimentalement à partir de leur spectre d'énergie.

En effet, les intégrales

$$(175) \begin{aligned} F_{(H)}^{(k)}(2p \ nl; \ 2p \ nl) &= \int_0^{\infty} R_{2p}^{(H)2}(r) r^k dr \int_r^{\infty} x^{-k-1} R_{nl}^{(H)2}(x) dx \\ &+ \int_0^{\infty} R_{nl}^{(H)2}(r) r^k dr \int_r^{\infty} x^{-k-1} R_{2p}^{(H)2}(x) dx \\ &\dots/\dots \end{aligned}$$

et

$$(176) \quad G_{(H)}^{(k)}(2p \ n\ell; 2p \ n\ell) = 2 \int_0^\infty R_{2p}^{(H)}(r) R_n^{(H)}(r) r^k dr \int_r^\infty x^{-k-1} R_{2p}^{(H)}(x) R_{n\ell}^{(H)}(x) dx$$

dépendent de  $Z_{2p}$  et de  $Z_{n\ell}$  et leur confrontation avec les valeurs expérimentales permet de déterminer ces paramètres. De plus, comme l'ensemble de relations

$$F_{(H)}^{(k)} = F_{exp}^{(k)} \quad \text{et} \quad G_{(H)}^{(k)} = G_{exp}^{(k)}$$

comporte le plus souvent plus d'équations que d'inconnues, il est possible de tester la validité de la méthode.

De manière précise, nous avons procédé de la sorte :

- a) on détermine tout d'abord  $Z'_{2p}$  à partir des valeurs de  $F^{(2)}$  dans les configurations  $2p^5 n_2 \ell_2$  très excitées ( $n \geq 4$ ) en supposant que pour ces configurations  $Z'_{n_2 \ell_2} = 1$ . A mieux de 20% près, on retrouve l'ensemble des valeurs expérimentales en adoptant

$$(177) \quad \underline{Z'_{2p} = 5,8}$$

pour les configurations  $2p^5 5p$ ,  $2p^5 4d$ ,  $2p^5 5d$  et  $2p^5 6d$  pour lesquelles on peut faire largement confiance aux déterminations expérimentales.

- b) à partir de cette valeur, nous avons vérifié que l'on retrouve à mieux de 20% près les valeurs expérimentales de  $G^{(1)}$  pour les configurations  $2p^5 4d$  et  $2p^5 5d$

.../...

d'une part,  $2p^5 4s$  et  $2p^5 5s$  d'autre part.

Ces nouvelles coïncidences justifient les valeurs adoptées depuis le début pour  $Z'_{n_2 \ell_2}$

$$Z'_{4s} = Z'_{5s} = Z'_{4d} = Z'_{5d} = 1$$

c) Pour les configurations moins excitées ( $n_2 = 3$ ), nous cherchons la valeur de  $Z'_{3\ell_2}$  qui permet d'ajuster au mieux les grandeurs électrostatiques  $G^{(k)}$  et  $F^{(k)}$  en adoptant pour  $Z'_{2p}$  la valeur donnée par (177).

Dans la configuration  $2p^5 3d$ ,  $G_{(H)}^{(1)}$  et  $F_{(H)}^{(2)}$  coïncident à mieux de 3% près avec les valeurs expérimentales en prenant

$$Z'_{3d} = 1,12 \approx \frac{9}{8}$$

Dans la configuration  $2p^5 3p$ , l'accord n'est pas aussi bon. Toutefois,  $G_{(H)}^{(2)}$  et  $F_{(H)}^{(2)}$  coïncident à mieux de 10% près avec les valeurs expérimentales en prenant

$$Z'_{3p} = 1,95$$

Pour la configuration  $2p^5 3s$ , nous n'avons qu'une seule grandeur électrostatique  $G^{(1)}$  à notre disposition. La confrontation avec la valeur expérimentale conduit à prendre

$$Z'_{3s} = 1,87$$

Pour cette configuration, il convient de signaler que GOLD et KNOX (60) ont proposé, à partir de la méthode de HARTREE-FOCK, une résolution numérique

.../...



complète de la fonction d'onde et qui a permis de retrouver à la fois la constante électrostatique et la force d'oscillateur d'un des niveaux de résonance de cette configuration. Ces auteurs ne proposent pas de solution analytique approchée. VELDRE, LYASH et RABIK (<sup>61</sup>) s'appuient sur cette résolution numérique pour proposer pour les électrons 2p et 3s des fonctions d'onde hydrogénéoïdes avec  $Z'_{2p} = 5,88$  et  $Z'_{3s} = 2,56$ . Si la valeur qu'ils proposent pour  $Z'_{2p}$  confirme bien la valeur proposée en (177), la valeur indiquée pour  $Z'_{3s}$  nous paraît contestable car elle conduit à une estimation de  $G^{(1)}$  sensiblement deux fois trop grande. Nous nous en tiendrons donc à la valeur  $Z'_{3s} \approx 2$ .

En résumé, nous utiliserons des fonctions d'onde hydrogénéoïdes en adoptant comme valeur  $Z'_{nl}$  de la charge effective ce qui suit :

Tableau 47

$Z'_{2p}$	=	5,8	≈	6				
$Z'_{3p}$	≈	$Z'_{3s}$	≈	2				
$Z'_{3d}$	=	$\frac{9}{8}$						
$Z'_{4d}$	=	$Z'_{5d}$	=	$Z'_{4s}$	=	$Z'_{5s}$	=	1

F. 3 - Les résultats

Nous ne reportons dans ce paragraphe que les résultats qui nous seront effectivement utiles dans la suite. Dans chacun des cas, nous donnons les résultats obtenus avec les fonctions de SLATER et avec les fonctions hydrogénéoïdes, mais il faut

.../...

insister sur le fait que, mis à part pour  $\langle r^2 \rangle_{nl}^{nl}$ , il convient de ne faire aucune confiance au résultat obtenu à partir des fonctions de SLATER.

a) les interactions électrostatiques entre les configurations  $2p^5 n_2 s$  et  $2p^5 n'_2 d$

$F_{n_2 n'_2}^{(2)}$  et  $G_{n_2 n'_2}^{(1)}$  se présentent sous la forme suivante :

$$(178) \quad \left\{ \begin{aligned} F_{n_2 n'_2}^{(2)} &= \int_0^\infty R_{2p}^2(r) r^2 dr \int_r^\infty x^{-3} R_{n_2 s}(x) R_{n'_2 d}(x) dx + \\ &+ \int_0^\infty R_{n_2 s}(r) R_{n'_2 d}(r) r^2 dr \int_r^\infty x^{-3} R_{2p}^2(x) dx \end{aligned} \right.$$

$$(179) \quad \left\{ \begin{aligned} G_{n_2 n'_2}^{(1)} &= \int_0^\infty R_{2p}(r) R_{n_2 s}(r) r dr \int_r^\infty R_{2p}(x) R_{n'_2 d}(x) x^{-2} dx + \\ &+ \int_0^\infty R_{2p}(r) R_{n'_2 d}(r) r dr \int_r^\infty R_{2p}(x) R_{n_2 s}(x) x^{-2} dx \end{aligned} \right.$$

Avec les fonctions d'onde de SLATER ou les fonctions d'ondes hydrogénoïdes, ces intégrales sont entièrement calculables par des méthodes élémentaires en utilisant l'identité

$$(180) \quad \int x^n e^{-ax} dx = e^{-ax} \left[ \frac{x^n}{a} + \frac{nx^{n-1}}{a^2} + \frac{n(n-1)x^{n-2}}{a^3} + \dots + \frac{n! x}{a^n} + \frac{n!}{a^{n+1}} \right]$$

valable pour tout n entier.

.../...

On obtient ainsi les résultats suivants

Tableau 48

	(H)	(SLATER)
$F^{(2)}$ (2p 3s; 2p 3d)	379 $\text{cm}^{-1}$	1230 $\text{cm}^{-1}$
$F^{(2)}$ (2p 4s; 2p 3d)	54 $\text{cm}^{-1}$	430 $\text{cm}^{-1}$
$F^{(2)}$ (2p 5s; 2p 4d)	29 $\text{cm}^{-1}$	102 $\text{cm}^{-1}$
$G^{(1)}$ (2p 4s; 2p 3d)	69 $\text{cm}^{-1}$	2 $\text{cm}^{-1}$
$G^{(1)}$ (2p 5s; 2p 4d)	15 $\text{cm}^{-1}$	0,14 $\text{cm}^{-1}$

La confrontation des deux colonnes montre bien que les fonctions d'onde de SLATER ne donnent même pas l'ordre de grandeur des grandeurs électrostatiques. On peut noter d'autre part que les valeurs de  $G_{(H)}^{(1)}$  sont beaucoup plus sensibles que  $F_{(H)}^{(2)}$  aux valeurs adoptées pour les paramètres  $Z'_{n_2 l_2}$  et  $Z'_{n_2 l_2'}$ .

b) valeurs moyennes  $\langle r \rangle$  et  $\langle r^2 \rangle$

On obtient les résultats suivants pour  $\langle r \rangle_{n_2 s}^{2p}$

.../...

Tableau 49

$\langle r \rangle_{n_2 s}^{2p}$	Hydrogénoïde	SLATER
$n_2 = 3$	$-1,2 \cdot 10^{-1} a_0$	$+ 1,6 \cdot 10^{-1} a_0$
$n_2 = 4$	$4,6 \cdot 10^{-2} a_0$	$4,7 \cdot 10^{-3} a_0$
$n_2 = 5$	$2,6 \cdot 10^{-2} a_0$	$1,6 \cdot 10^{-3} a_0$

et d'autre part, pour  $\langle r^2 \rangle_{n'l}^{nl}$ , où

Tableau 50

	Hydrogénoïde	SLATER	
$\langle r_1^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_{2p}^{2p}$	$0,75 a_0^2$	$0,88 a_0^2$	
$\langle r_2^2 \rangle$	$\langle r^2 \rangle_{3p}^{3p}$	$45 a_0^2$	$30 a_0^2$
	$\langle r^2 \rangle_{3d}^{3d}$	$99 a_0^2$	$126 a_0^2$
	$\langle r^2 \rangle_{4d}^{4d}$	$504 a_0^2$	$271 a_0^2$
$\langle r_{mn}^2 \rangle$	$\langle r^2 \rangle_{3d}^{3s}$	$58 a_0^2$	$35 a_0^2$
	$\langle r^2 \rangle_{3d}^{4s}$	$-21 a_0^2$	$177 a_0^2$
	$\langle r^2 \rangle_{4d}^{5s}$	$-180 a_0^2$	$305 a_0^2$

.../...

Nous utiliserons, dans toute la suite, les résultats obtenus à partir des fonctions d'onde hydrogénoïdes. Les valeurs indiquées ci-dessus confirment les résultats annoncés dans l'introduction générale.

$$(181) \quad \left[ \langle r \rangle_{n_2s}^{2p} \right]^2 \ll \langle r_1^2 \rangle \ll \langle r_2^2 \rangle.$$

De plus, on constate effectivement que les éléments de matrice  $\langle r^2 \rangle_{n_2s}^{n_2d}$  sont du même ordre de grandeur que  $\langle r_2^2 \rangle$ . Il convient de remarquer que ces éléments de matrice ne sont pas toujours positifs.

#### F. 4 - La polarisabilité de quelques niveaux excités

Nous nous proposons de rassembler maintenant les résultats du calcul de la polarisabilité de quelques niveaux excités en insistant le cas échéant sur l'origine physique de cette polarisabilité.

##### F.4 - $\alpha$ ) Les niveaux de la configuration $2p^5 3p$

Nous avons obtenu, au paragraphe D.1, l'expression des fonctions d'ondes des différents niveaux de cette configuration en négligeant toute interaction avec d'autres configurations. Les conclusions sont très différentes pour les niveaux de moment cinétique total  $J = 1$  et pour ceux de moment cinétique  $J = 2$ , en raison du comportement différent du terme d'échange de l'interaction électrostatique dans les deux cas.

##### a) Les niveaux de moment cinétique $J = 1$

Nous avons montré en B.3 (éq. 77) que le terme d'échange de l'interaction électrostatique est identiquement nul pour ces niveaux. En conséquence, comme

.../...

nous l'avons annoncé dans l'introduction générale,  $\vec{K}^2$  et  $K_z$  commutent avec l'ensemble de l'hamiltonien d'interaction électrostatique entre les électrons et avec l'hamiltonien de couplage spin-orbite lié à la couche incomplète. Les états de K différents ne sont donc couplés entre eux que par le terme de couplage spin-orbite de l'électron externe et ce dernier est très petit devant les autres termes de l'hamiltonien.

En conséquence, les états  $2p_i$  de moment cinétique  $J = 1$ , dont la décomposition sur la base de RACAH est la suivante

$$|2p_i\rangle = b_1(i) |(1)\{1/2\ 1/2}\rangle + b_2(i) |(1)\{3/2\ 1/2}\rangle + b_3(i) |(1)\{1/2\ 3/2}\rangle + b_4(i) |(1)\{3/2\ 3/2}\rangle,$$

en réservant les indices 1 et 2 aux composantes des états de  $K = 1/2$  et les indices 3 et 4 aux composantes des états de  $K = 3/2$ , se répartissent en deux groupes :

- les états  $2p_2$  et  $2p_{10}$  qui sont pratiquement des états propres de  $\vec{K}^2$  et  $K_z$  pour la valeur  $K = 1/2$  (ce qui implique  $b_1, b_2 \gg b_3, b_4$ )
- les états  $2p_5$  et  $2p_7$  qui sont pratiquement des états propres de  $\vec{K}^2$  et de  $K_z$  pour la valeur  $K = 3/2$  (ce qui implique  $b_3, b_4 \gg b_1, b_2$ ).

Ces conclusions sont très bien vérifiées par les valeurs de  $b_i$  rassemblées dans le tableau 20 et calculées en tenant compte de la perturbation produite par le couplage spin-orbite de l'électron externe.

La polarisabilité des états  $2p_2$  et  $2p_{10}$  est intéressante.

Nous avons vu, au paragraphe E, que la polarisabilité se décomposait en termes à 1 électron (ou termes directs) représentant la polarisabilité de chaque électron et

.../...

en termes à 2 électrons (provenant de l'échange des électrons). Ces derniers sont identiquement nuls pour les configurations  $2p^5np$ , l'échange des électrons ne conduisant à une contribution non nulle que si la parité n'est pas la même pour les deux électrons que l'on échange.

En conséquence, on montre aisément que la polarisabilité serait identiquement nulle si  $K = 1/2$  était un bon nombre quantique (les éléments de matrice d'un tenseur d'ordre 2 dans un niveau de moment cinétique  $1/2$  sont nuls). En pratique, comme  $b_3(i)$  et  $b_4(i)$  ne sont pas rigoureusement nuls, il reste une polarisabilité résiduelle qui prend la forme suivante, en utilisant les résultats du tableau 41 donnant les éléments de matrice réduits de la polarisabilité sur la base de RACAH

$$(182) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbb{P}_{2P_2, 2P_{10}} &= \langle r_2^2 \rangle e^2 \left[ \frac{\sqrt{30}}{5} \left( -2\sqrt{2} b_1(i) b_3(i) + \frac{2}{\sqrt{5}} b_2(i) b_4(i) \right) \right] \\ &+ \langle r_1^2 \rangle e^2 \left[ \frac{\sqrt{30}}{5} \left( \frac{4}{\sqrt{10}} b_1(i) b_4(i) + 2b_2(i) b_3(i) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{4\sqrt{5}}{5} b_2(i) b_4(i) \right) \right] \end{aligned} \right.$$

où nous avons négligé la contribution des termes  $b_3^2$ ,  $b_4^2$  ou  $b_3 b_4$  contenant la contribution du second ordre de perturbation du couplage spin-orbite de l'électron externe devant les termes ci-dessus qui contiennent tous la contribution du premier ordre (on vérifie immédiatement que la polarisabilité est nulle si  $b_3 = b_4 = 0$ ).

En pratique, en utilisant les valeurs numériques de  $\langle r_1^2 \rangle$  et  $\langle r_2^2 \rangle$  obtenues dans le tableau 50 à partir des fonctions d'onde hydrogénoïdes, on obtient :

.../...

$$(183) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{P} (2p_2)_{=e^2} [-0,061 \langle r_2^2 \rangle - 0,029 \langle r_1^2 \rangle] = -2,5 a_0^2 e^2 \\ \mathbb{P} (2p_{10})_{=e^2} [-0,009 \langle r_2^2 \rangle + 0,013 \langle r_1^2 \rangle] = -0,4 a_0^2 e^2 \end{array} \right.$$

L'effet de la polarisabilité de l'électron externe (proportionnel à  $\langle r_2^2 \rangle$ ) est prépondérant.

b) Les niveaux de moment cinétique J = 2

Contrairement à ce que nous venons de voir pour les niveaux de moment cinétique J = 1, le terme d'échange de l'interaction électrostatique n'est pas nul. C'est le cas où le couplage de RACAH ne présente aucun intérêt pratique. K n'est pas un bon nombre quantique. De plus, comme l'interaction spin-orbite de la couche incomplète n'est pas très grande devant l'interaction électrostatique, le moment cinétique  $j_1$  associé à la couche incomplète n'est pas, lui non plus, un bon nombre quantique.

Chaque niveau se présente comme une superposition linéaire des états de RACAH avec des coefficients  $a_j(i)$  :

$$|np_i \rangle = a_1(i) |(2)\{1/2 \ 3/2\} \rangle + a_2(i) |(2)\{3/2 \ 3/2\} \rangle + a_3(i) |(2)\{3/2 \ 5/2\} \rangle$$

et les coefficients  $a_j(i)$  sont rassemblés dans le tableau 24 . En utilisant les valeurs du tableau 42 , on obtient pour la polarisation  $\mathbb{P}$  du niveau  $np_i$

$$(184) \quad \mathbb{P} = - \langle r_2^2 \rangle e^2 \left[ \frac{\sqrt{70}}{25} \left( 5a_1^2(i) + 4a_3^2(i) - 4a_2^2(i) + 6a_1(i) a_3(i) \right) \right] \\ + \langle r_1^2 \rangle e^2 \left[ \frac{\sqrt{70}}{25} \left( a_2^2(i) + 4a_3^2(i) - 4\sqrt{5} a_1(i) a_2(i) - 2\sqrt{5} a_1(i) a_3(i) \right. \right. \\ \left. \left. - 4a_2(i) a_3(i) \right) \right] \\ \dots/\dots$$



ce qui donne explicitement les résultats suivants :

$$(185) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{P} (2p_4) = e^2 [0,53 \langle r_2^2 \rangle - 0,94 \langle r_1^2 \rangle] \approx - 25 a_0^2 e^2 \\ \mathbb{P} (2p_6) = e^2 [0,53 \langle r_2^2 \rangle + 1,24 \langle r_1^2 \rangle] \approx + 25 a_0^2 e^2 \\ \mathbb{P} (2p_8) = e^2 [-1,81 \langle r_2^2 \rangle + 1,31 \langle r_1^2 \rangle] \approx -80 a_0^2 e^2 \end{array} \right.$$

en utilisant les valeurs de  $\langle r^2 \rangle$  déterminées par les fonctions d'onde hydrogénoïdes. La polarisabilité de ces niveaux est encore essentiellement due à l'électron externe.

Ces valeurs sont sensiblement différentes de celles que l'on obtiendrait pour l'état pur de RACAH correspondant au niveau  $2p_i$  dans le cas du couplage  $j_1 \ell_2$  total, comme le montre le tableau suivant

Tableau 51

	$\mathbb{P} (2p_i)$	$\mathbb{P} ( (2)\{j_1 K\} \rangle)$
$2p_4$	$-25 a_0^2 e^2$	$-75 a_0^2 e^2$
$2p_6$	$+25 a_0^2 e^2$	$60 a_0^2 e^2$
$2p_8$	$-80 a_0^2 e^2$	$-59 a_0^2 e^2$

F.4 -  $\beta$ ) Les niveaux  $ns_2$  des configurations  $2p^5(n+2) s$

Nous savons qu'en première approximation, on peut associer les états  $| ns_2 \rangle$  à des états purs de RACAH du type  $| 2p^5 (n+2) s; (1)\{1/2 1/2\} \rangle$ . L'échange

.../...

électrostatique entre les électrons couple cet état avec  $| 2p^5(n+2) s; (1)\{3/2\ 3/2\} >$ .

On obtient ainsi un vecteur d'état  $| ns_2^* >$  défini à l'intérieur de la configuration et donné par

$$| ns_2^* > = \alpha_{(S)}^n | 2p^5(n+2) s; (1)\{1/2\ 1/2\} > + \beta_{(S)}^n | 2p^5(n+2) s; (1)\{3/2\ 3/2\} >$$

les coefficients  $\alpha_{(S)}^n$  et  $\beta_{(S)}^n$  étant rassemblés dans le tableau 35 .

Enfin, les interactions électrostatiques entre les configurations  $| 2p^5(n+2) s >$  et  $| 2p^5n'd >$  couplent ce vecteur  $| ns_2^* >$  aux vecteurs propres de RACAH associés à la configuration  $| 2p^5n'd >$ . Si on ne tient compte dans chaque cas que de l'interaction avec une seule configuration, les vecteurs propres du hamiltonien  $| ns_2 >$  sont donnés par la formule (133). Nous calculons successivement la polarisabilité associée à ces trois types de vecteurs d'état.

a) Etats\_purs\_de\_RACAH  $| (1)\{1/2\ 1/2\} >$ .

Pour un état pur de RACAH correspondant à la valeur  $K = 1/2$ , la contribution des termes à un électron est nulle par application du terme de WIGNER-ECKART. Ceci signifie que non seulement la polarisabilité associée à l'électron externe  $s$  est nulle -ce qui est évident en raison de la symétrie sphérique d'un état  $s-$ , mais encore la contribution à la polarisabilité de la couche incomplète est également nulle. Ceci ne serait plus vrai pour l'état pur de RACAH  $| (1)\{3/2\ 3/2\} >$  qui décrit en première approximation les niveaux  $ns_4$ .

Par conséquent, la polarisabilité provient uniquement du terme à deux électrons (ou terme d'échange). En utilisant le résultat du tableau 45 , on obtient :

.../...

$$(186) \quad \mathbb{P} (|2p^5(n+2) s; (1)\{1/2 \ 1/2\}\rangle) = \frac{2\sqrt{30}}{9} \left[ \langle r \rangle_{(n+2)s}^{2p} \right]^2 e^2$$

c'est-à-dire :

n+2	3	4	5
$\frac{\mathbb{P}  (1)\{1/2 \ 1/2\}\rangle}{a_0^2 e^2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$

Cette polarisabilité est très faible. C'est la conséquence du faible recouvrement des fonctions d'onde radiales associé à l'électron  $n_2s$  et à l'électron  $2p$  de la couche incomplète.

b) Etats  $|ns_2^*\rangle$  définis à l'intérieur de la configuration  $2p^5(n+2)s$

Le couplage électrostatique à l'intérieur de la configuration  $2p^5n_2s$  mélange par un terme d'échange les deux états purs de RACA  $| (1)\{1/2 \ 1/2\} \rangle$  et  $| (1)\{3/2 \ 3/2\} \rangle$  pour former les états  $| n_2s_2^* \rangle$  et  $| n_2s_4^* \rangle$ . En raison de ce mélange,  $K$  n'est plus un bon nombre quantique et la contribution des termes à un électron à la polarisabilité n'est plus nulle. On obtient explicitement :

$$(187) \quad \mathbb{P} (ns_2^*) = \frac{\sqrt{30}}{5} \beta_{(S)}^n \left( \beta_{(S)}^n - 2\sqrt{2} \alpha_{(S)}^n \right) \langle r^2 \rangle_{2p} e^2$$

$$+ \frac{2\sqrt{30}}{9} e^2 \left[ (\alpha_{(S)}^n)^2 + 2 (\beta_{(S)}^n)^2 - 4\sqrt{2} \alpha_{(S)}^n \beta_{(S)}^n \right] \left[ \langle r \rangle_{n+2s}^{2p} \right]^2$$

Cette formule conduit aux résultats suivants :

n+2	3	4	5
$\frac{\mathbb{P} (ns_2^*)}{a_0^2 e^2}$	$-5,0 \cdot 10^{-1}$	$-1,5 \cdot 10^{-1}$	$-8,2 \cdot 10^{-2}$
			.../...

Dans chaque cas,  $P(ns_2^*) \gg P(|2p^5(n+2) s; (1)\{1/2\ 1/2\} \rangle)$  : la contribution du terme "à deux électrons" est négligeable devant le terme lié à l'électron interne "équivalent" à la couche  $2p^5$ .

La polarisabilité ainsi obtenue reste très faible pour deux raisons :

a) elle est entièrement due à la polarisabilité de l'électron interne.

Or on sait que  $\langle r_1^2 \rangle \ll \langle r_2^2 \rangle$

b) elle est entièrement due au terme d'échange électrostatique (qui couple les états de K différents). Or ce dernier décroît fortement avec n et devient très vite (n=2) très petit devant le couplage spin-orbite lié à la couche incomplète. En conséquence, la polarisabilité de l'état  $|ns_2^* \rangle$  décroît sensiblement avec n. En particulier

$$P(3s_2^*) = 0,54 P(2s_2^*)$$

On peut également interpréter cette diminution de la polarisabilité quand n croît en la reliant à l'augmentation de la validité du couplage de RACAH.

c) Etats  $|ns_2 \rangle$  en tenant compte au 1er ordre de perturbation de l'interaction avec la configuration  $2p^5 n'd$  la plus proche

Nous ne tiendrons plus compte désormais de la contribution toujours faible des termes à deux électrons. Aussi, en se limitant aux termes du 1er ordre par rapport à  $G^{(1)}(2p(n+2) s; 2p n'd)$  et  $F^{(2)}(2p(n+2) s; 2p n'd)$ , on obtient :

.../...

$$\begin{aligned}
 (188) \quad & \left\{ \begin{aligned}
 & \mathbb{P}(ns_2) = -\frac{\sqrt{30}}{5} e^2 \beta_{(S)}^n \left[ 2\sqrt{2} \alpha_{(S)}^n - \beta_{(S)}^n \right] \langle r^2 \rangle_{2p} \\
 & + \frac{\sqrt{30}}{5} e^2 \left\{ G^{(1)}(2p(n+2)s; 2p n'd) \left[ -\frac{16}{3} \alpha_{(S)}^n \quad \begin{matrix} n & n' \\ s_2 & \beta_{\{1/2 \ 3/2\}}^{(1)} \end{matrix} \right] + \right. \\
 & \left. + \frac{8\sqrt{2}}{3} \beta_{(S)}^n \quad \begin{matrix} n & n' \\ s_2 & \beta_{\{3/2 \ 3/2\}}^{(1)} \end{matrix} \right\} + F^{(2)}(2p(n+2)s, 2p n'd) \\
 & \left. \left[ -\frac{4}{5} \alpha_{(S)}^{n+2} \quad \begin{matrix} n & n' \\ s_2 & \alpha_{\{1/2 \ 3/2\}}^{(1)} \end{matrix} + \frac{2\sqrt{2}}{5} \beta_{(S)}^n \quad \begin{matrix} n & n' \\ s_2 & \alpha_{\{3/2 \ 3/2\}}^{(1)} \end{matrix} \right] \right\} \times \langle r^2 \rangle_{\substack{n+2 \ s \\ n'd}}
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

Cette fois, on introduit un terme proportionnel à  $\langle r^2 \rangle_{\substack{n_2s \\ n'd}}$  et cette dernière valeur moyenne est relativement grande (comme les configurations  $n_2s$  et  $n'd$  sont voisines, le recouvrement des fonctions d'ondes radiales est important). La polarisabilité ainsi obtenue est considérablement augmentée.

Il est intéressant de comparer les valeurs de la polarisabilité trouvées pour ces états.

Tableau

n+2	3	4	5
$\frac{\mathbb{P}( (1)\{1/2 \ 1/2\}\rangle)}{a_0^2 e^2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
$\mathbb{P}(ns_2^*) / a_0^2 e^2$	$-5,0 \cdot 10^{-1}$	$-1,5 \cdot 10^{-1}$	$-8,2 \cdot 10^{-2}$
$\mathbb{P}(ns_2) / a_0^2 e^2$	-2,5	+2,7	+14,7

.../...

On constate que l'effet du mélange de configuration sur la polarisabilité est considérable. Pour le niveau  $3s_2$  la polarisabilité est multipliée par un facteur 180 ! D'autre part, la polarisabilité n'est plus une fonction décroissante de  $n$ . On remarque en particulier

$$P(3s_2) \approx 5,4 P(2s_2)$$

#### F.4 - $\gamma$ ) Le niveau $1s_5$ de la configuration $2p^5 3s$

Les récentes mesures de SCHEARER (<sup>62</sup>) relatives aux sections efficaces de collision He-Ne<sup>\*</sup> et Ne-Ne<sup>\*</sup> sur le niveau  $1s_5$  présentent des difficultés d'interprétation sur lesquelles nous reviendrons plus loin et qui nécessitent la connaissance préalable de la polarisabilité du niveau  $1s_5$ .

En notant pour simplifier l'écriture  $F_{33}^{(2)} = F^{(2)}(2p\ 3s; 2p\ 3s)$  et en utilisant la relation (134) qui donne le vecteur d'état  $|1s_5\rangle$  compte tenu de l'interaction de configuration avec la configuration  $3d$ , on obtient pour

$$P(1s_5)$$

$$(189) \quad P(1s_5) = \frac{\sqrt{70} e^2}{5} \left[ \langle r^2 \rangle_{2p} + \frac{2F_{33}^{(2)}}{5(E_{1s_5} - E_{3d})} \langle r^2 \rangle_{3d} \right]$$

en négligeant le terme contenant  $\langle r \rangle_{3s} \cdot \langle r \rangle_{3d}$  qui est proportionnel à

$F_{33}^{(2)} / (E_{1s_5} - E_{3d})$  et, par suite, négligeable, devient le 2ème terme de cette somme.

En utilisant la valeur de  $F_{33}^{(2)}$  donnée par le tableau 48 et celles de  $\langle r^2 \rangle_{2p}$  et  $\langle r^2 \rangle_{3d}$ , on obtient successivement

.../...

$$(190) \quad \mathbb{P}(1s_5) = \frac{\sqrt{70} e^2}{5} \left[ \langle r^2 \rangle_{2p}^{2p} - 5,6 \cdot 10^{-3} \langle r^2 \rangle_{3d}^{3s} \right] =$$
$$= \frac{\sqrt{70} e^2}{5} (0,75 - 0,32) a_0^2 e^2$$

Le terme correctif issu de l'interaction de configuration, tout en restant plus faible que le terme issu de la seule configuration  $1s_1$  est tout de même d'un ordre de grandeur comparable et tend à diminuer la polarisabilité globale de l'état  $1s_5$ .

En réalité, pour obtenir la polarisabilité de l'état  $1s_5$ , il faudrait tenir compte des interactions avec les autres configurations n'd. Toutefois, il apparaît clairement que la polarisabilité n'est pas uniquement due à celle de la sous-couche  $2p^5$ . La contribution de l'électron externe est en effet, à cause du mélange de configuration, d'un ordre de grandeur comparable.

.../...

C H A P I T R E I I I

LE CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE COLLISIONS

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de calculer l'effet des collisions avec des atomes de néon ou d'hélium dans l'état fondamental sur la relaxation de plusieurs niveaux excités du néon. Le problème général de la relaxation par collision des états excités d'un atome ayant fait l'objet de très nombreuses publications, il ne s'agit ici que d'adapter à quelques cas particuliers les résultats d'analyses plus complètes et, en particulier, les résultats d'OMONT <sup>(22)</sup><sub>(23)</sub>.

Nous allons voir toutefois que l'application des résultats généraux exige une discussion approfondie et, pour la clarté de l'exposé, il nous a paru nécessaire de rassembler les hypothèses généralement adoptées pour traiter le problème de la relaxation d'un état excité ainsi que la ligne de calcul et les principaux résultats. Le lecteur familier avec cette théorie est invité à sauter les pages qui suivent jusqu'au paragraphe B.

.../...



## A. ANALYSE DE LA RELAXATION PAR COLLISION DES ETATS EXCITES D'UN ATOME

---

### A.1 - Introduction et définition du problème

Il est commode de distinguer deux types de collisions : les "collisions quasi-élastiques" qui n'introduisent des transferts qu'entre niveaux dont la différence d'énergie est faible; en pratique, les sous-niveaux Zeeman ou hyperfin d'un même niveau excité. Les techniques de la spectroscopie hertzienne sont bien adaptées à leur étude. Ces collisions, à longue portée, ont permis jusqu'à présent de rendre compte de très nombreux phénomènes de relaxation (relaxation de l'orientation, relaxation de l'alignement d'un niveau excité).

Toutefois, il existe aussi des collisions non-élastiques qui arrachent les atomes de l'ensemble des sous-niveaux étudiés et qui influent par suite sur leur relaxation. Ce sont des collisions de quenching qui se traduisent par une relaxation de la population globale de l'ensemble des sous-niveaux étudiés. La théorie de leur mécanisme est en général complexe et fait intervenir des interactions à très courte portée. Nous ne chercherons pas ici à en faire l'étude. Nous nous attacherons uniquement à rechercher l'influence de collisions de quenching, présentées de manière phénoménologique, sur la relaxation de l'orientation ou de l'alignement du niveau excité.

Depuis le travaux de HOLTSMARK (1925), de WEISSKOPF (1933) (<sup>63</sup>) et de FURSSOV et WLASSOV (<sup>64</sup>) (1936), de très nombreux auteurs ont étudié les collisions

.../...

"quasi-élastiques". Leurs effets sur l'élargissement des raies de résonance magnétique d'un état excité ont été dégagés par BYRON et FOLEY (<sup>65</sup>) en 1964 qui ont explicité un certain nombre de caractéristiques du modèle de collision. Avec des hypothèses analogues, OMONT (<sup>22</sup>)(<sup>23</sup>) d'une part, DYAKONOV et PEREL (<sup>66</sup>) d'autre part, ont généralisé la théorie à la relaxation d'une observable quelconque d'un état excité. Ces auteurs ont adopté un certain nombre d'approximations que l'on peut rassembler en trois rubriques : l'approximation d' "impact", l'approximation "adiabatique" et la validité d'une trajectoire classique pour le mouvement des noyaux atomiques. Nous allons préciser ces trois approximations.

A.2 - L'approximation d' "impact" consiste à admettre que l'on peut représenter les collisions entre les atomes par une série d'interactions à deux corps bien séparées dans le temps. A la suite des travaux de ANDERSON (<sup>67</sup>), OMONT (<sup>22</sup>) a précisé les conditions de validité de cette approximation et montré qu'elle était très bien justifiée pour les collisions entre atome excité-atome non excité dans la gamme des pressions utilisées (quelques dizaines de torr au maximum). Grâce à cette approximation, le processus de la collision est déterminé par la forme de l'interaction. Nous le précisons au paragraphe suivant, A.3.

A.3 - L' approximation "adiabatique", dans le sens que lui donne MESSIAH (<sup>54</sup>) (Mécanique Quantique, tome II, p. 669), est bien justifiée pour ces collisions. Ceci permet de décrire l'interaction par un potentiel  $V(\vec{R})$  déterminé par la distance  $\vec{R}$  entre les noyaux. Ceci implique que l'interaction n'est pas liée à la position des électrons mais uniquement à celle des noyaux.

.../...

Le potentiel prépondérant dans les collisions de ce type est le potentiel électrostatique dipole-dipole. Si on appelle  $\vec{D}_e(1)$  et  $\vec{D}_e(2)$  les opérateurs dipolaires électriques des atomes 1 et 2 entrant en collision et  $u$  le vecteur unitaire joignant les atomes 1 et 2, ce potentiel s'écrit

$$(1) \quad V(\vec{R}) = \frac{1}{R^3} \left[ 3 (\vec{D}_e(1) \cdot \vec{u}) (\vec{D}_e(2) \cdot \vec{u}) - \vec{D}_e(1) \cdot \vec{D}_e(2) \right]$$

Les effets de ce potentiel d'interaction sur l'état interne des atomes qui entrent en collision sont calculés par un développement de perturbation en puissances successives de ce potentiel.

Les "collisions résonnantes" s'identifient à l'effet du premier ordre de ce potentiel. Elles correspondent au transfert résonnant de l'excitation entre les atomes 1 et 2. Ce processus n'existe a priori qu'entre un atome excité dans un niveau de résonance et un atome non excité de même nature. Son effet varie en  $R^{-3}$  et sa portée est, en général, beaucoup plus grande que les effets que nous allons décrire maintenant.

On réserve par contre l'appellation "collision non résonnante", qui résulte également de l'interaction électrostatique dipole-dipole, à l'effet des ordres supérieurs du potentiel  $V(R)$ . Dans la pratique, on se limite à l'effet du second ordre de ce potentiel. C'est ce que l'on appelle couramment l' "interaction de dispersion" ( $\sim R^{-6}$ ) qui est aussi responsable des forces de VAN DER WAALS (note 1). Ce

.../...

---

(note 1) . On l'appelle encore interaction électrostatique dipole induit-dipole induit.

terme ne correspond plus à un transfert d'excitation entre les atomes en collision; après la collision, l'atome initialement dans l'état fondamental reste dans l'état fondamental, l'atome de l'état excité reste dans l'un des sous-niveaux de l'état excité. Cet effet du deuxième ordre peut être schématisé par le passage virtuel de chaque atome dans tout état intermédiaire qui peut être atteint à partir de l'état initial par une transition dipolaire électrique. Dans la contribution de chaque processus de ce type s'introduit un dénominateur d'énergie égal à la différence d'énergie entre l'état initial (énergie de l'atome excité + énergie de l'atome non excité) et la somme des énergies des deux atomes dans l'état intermédiaire. L'effet global du second ordre s'obtient par une sommation sur tous les états intermédiaires possibles. Son calcul rigoureux suppose la connaissance préalable des éléments de matrice de  $V(R)$ . Or ces probabilités ne sont pas connues pour la plupart des transitions, exception faite des transitions de résonance. On est par suite conduit à rechercher une évaluation globale de ce terme. BYRON et FOLEY (<sup>65</sup>), puis OMONT (<sup>22</sup>) ont utilisé une approximation qui, bien qu'assez grossière, conduit le plus souvent à l'obtention d'un ordre de grandeur convenable : elle consiste à remplacer tous les dénominateurs d'énergie par une "valeur moyenne  $\Delta E$ ", pour tous les états intermédiaires. La relation de fermeture permet alors d'assimiler la sommation sur tous les états intermédiaires au calcul de l'élément de matrice de  $V^2$  à l'intérieur de l'état initial (un atome dans le niveau excité + un atome dans l'état fondamental). On peut remarquer que cette méthode affecte un poids relatif trop important aux processus qui correspondent à des différences d'énergie supérieures à la valeur moyenne  $\Delta E$ . Il est possible de corriger qualitativement ce défaut, comme nous le verrons au paragraphe C à l'occasion de la discussion de quelques cas particuliers.

.../...

La dépendance en  $R^{-6}$  de cet effet non résonnant lui confère une portée relativement courte qui est parfois comparable à celle du potentiel répulsif à très courte distance pour laquelle l'approximation adiabatique est certainement moins bien vérifiée que pour le potentiel électrostatique dipole induit-dipole induit. Pour justifier l'intérêt de cette notion de collision non résonnante, il est nécessaire de comparer l'importance de ces deux effets. Nous ne le ferons ici que de manière qualitative (note 2).

Pour fixer les idées, prenons une observable particulière, par exemple l'orientation. Sous l'effet du potentiel électrostatique dipole induit-dipole induit, la probabilité de destruction de l'orientation est une fonction de la distance minimale des atomes au cours de la collision. Dans le cas où l'on peut considérer que les trajectoires des atomes ne sont pratiquement pas affectées par la collision, ces trajectoires sont rectilignes et cette distance minimale s'identifie alors au paramètre d'impact  $b$ . On peut même préciser que cette probabilité de destruction est une fonction grossièrement croissante lorsque  $b$  décroît. Pour les petites valeurs de  $b$ , cette probabilité est en réalité une fonction oscillante, mais en moyenne correspond à la destruction totale. Soit  $b_0$  la valeur du paramètre d'impact pour laquelle la probabilité de destruction vaut 1. En dessous de cette valeur, on peut admettre que toutes les collisions détruisent complètement l'orientation. Si la portée du potentiel ré-

.../...

---

(note 2) Une discussion très complète est présentée dans la thèse de J.P. FAROUX (<sup>68</sup>) : "Etude théorique et expérimentale de la relaxation d'un niveau atomique par collisions non résonnantes. Application au niveau  $6^3P_1$  du mercure".

pulsif est inférieure à  $b_0$ , ce dernier n'a aucun effet sur la destruction de l'orientation puisque cette dernière est déjà totale dans tous les cas où le potentiel répulsif peut agir. Il faut noter que cette valeur  $b_0$  peut dépendre de l'observable envisagée et que, par suite, la validité de l'approximation consistant à négliger l'effet du potentiel répulsif doit être envisagée dans chaque cas particulier.

Pour les niveaux excités qui ne sont pas des niveaux de résonance, nous ne tiendrons compte, dans l'approche théorique, que de l'interaction de dispersion (collisions non-résonnantes). OMONT <sup>(22)</sup>, puis FAROUX <sup>(68)</sup> ont présenté une analyse très complète du phénomène. Nous nous sommes contentés de généraliser quelques résultats pour des niveaux de moment cinétique  $J$  quelconque <sup>(69)</sup> et de chercher l'effet de collisions de quenching sur les sections efficaces de destruction de l'orientation et de l'alignement.

Pour les niveaux de résonance, les deux processus "collisions résonnantes" et "collisions non-résonnantes" sont à considérer. Il existe <sup>(65)(66)(22)</sup> <sup>(23)(68)</sup> des analyses très complètes dans le cas où l'un des deux processus est prépondérant. Nous nous sommes attachés à analyser l'effet simultané des deux processus quel que soit leur ordre de grandeur respectif.

#### A.4 - Le mouvement des noyaux

Pour le traitement du mouvement du noyau, on peut faire trois approximations successives :

.../...

$\alpha$ ) le traitement classique du mouvement des deux noyaux qui conduit à la détermination d'une trajectoire définie pour les atomes en collision.

$\beta$ ) l'indépendance du mouvement du noyau vis-à-vis des modifications électroniques produites par la collision. Les trajectoires pour les différents états internes intervenant dans le problème sont très voisines. Cette approximation peut apparaître toutefois comme assez grossière, car elle revient au non-respect de la conservation du moment cinétique au cours d'une collision modifiant le moment cinétique interne d'un des atomes. Le mouvement des noyaux est alors régi par un potentiel isotrope (potentiel central dans un repère lié au centre de masse) et la trajectoire est plane. On peut donner l'image suivante pour mieux comprendre la nature de cette approximation : au lieu de traiter le problème de collisions entre une sphère (schématisant l'atome non excité) et un ellipsoïde (pour l'atome excité) qui ne conduit pas à des trajectoires planes, on le remplace par les collisions de deux sphères. Cette approximation est justifiée par la faible ellipticité qui caractérise l'atome excité.

$\gamma$ ) On peut enfin supposer que la trajectoire des deux atomes n'est pas affectée par la collision. C'est l'approximation des trajectoires rectilignes. Pour les "collisions résonnantes" qui conduisent fréquemment à des sections efficaces nettement plus grandes que les sections efficaces cinétiques, cette approximation est bien justifiée. BYRON et FOLEY (<sup>65</sup>), OMONT (<sup>22</sup>)(<sup>23</sup>), DYAKONOV et PEREL (<sup>66</sup>) ont utilisé systématiquement cette approximation qui conduit à des calculs plus simples. Toutefois, de nombreux résultats d'OMONT restent valables dans le cadre des approximations  $\alpha$  et  $\beta$ .

Pour les collisions "non-résonnantes", FAROUX (<sup>68</sup>) a abandonné l'hypothèse de la trajectoire rectiligne (tout en conservant l'hypothèse  $\beta$ ) pour interpré-

.../...

ter des mesures précises (à 1%) de rapports entre les sections efficaces d'orientation et d'alignement ou encore pour comprendre la variation des temps de relaxation de ces grandeurs en fonction de la température dans des collisions (mercure excité) - (gaz rare dans l'état fondamental). Il a même été amené à abandonner le traitement classique des collisions dans certains cas ( $\text{Hg}^* - \text{He}$ ). Toutefois l'approximation de la trajectoire rectiligne (hypothèse  $\gamma$ ) qui seule permet d'obtenir des résultats sans l'usage d'une calculatrice est suffisante pour obtenir l'ordre de grandeur de la valeur absolue d'une section efficace d'orientation ou d'alignement, les incertitudes provenant de la détermination très grossière de la somme sur tous les processus virtuels du deuxième ordre de perturbation constituant toujours la principale source d'erreur. Comme notre but ici est de rendre compte de la valeur absolue des sections efficaces d'alignement mesurées sur certains niveaux, nous nous sommes limités à faire les calculs dans le cadre de l'approximation des trajectoires rectilignes.

#### B. EXTENSION DE QUELQUES RESULTATS DE LA THEORIE D'OMONT

---

Nous nous bornerons ici à présenter les résultats dont nous aurons à faire usage par la suite tout en montrant le principe général de la méthode proposée par OMONT pour le calcul des sections efficaces totales de destruction de l'alignement ou de l'orientation d'un niveau excité sous l'effet de collisions avec des atomes dans l'état fondamental.

Il existe un traitement complet du problème dans 2 représentations différentes, celle des niveaux d'énergie (<sup>65</sup>) et celle des opérateurs tensoriels irréduc-

.../...



tibles <sup>(70)</sup><sup>(71)</sup>. Il est très commode d'utiliser successivement les deux types de représentation comme nous allons le voir tout d'abord (B.1) et (B.2).

Nous donnerons dans un troisième alinéa (B.3) l'expression des éléments de matrice du potentiel d'interaction relatif aux collisions résonnantes (1er ordre ou interaction dipole-dipole) et du potentiel d'interaction relatif aux collisions non-résonnantes (2e ordre ou interaction dipole induit-dipole induit).

Un quatrième alinéa (B.4) sera consacré à la description de l'effet global d'une collision dans lequel nous discuterons les approximations que l'on peut faire pour calculer l'effet des collisions rapprochées.

Nous décrirons dans (B.5) l'effet du moyennage sur les paramètres d'impact avant d'obtenir, dans (B.6), les valeurs des sections efficaces à confronter avec les mesures.

#### B.1 - Les propriétés générales de la solution

OMONT <sup>(23)</sup> a supposé que l'on pouvait valablement décrire tous les signaux expérimentaux par une matrice densité fonction seulement de l'état atomique interne et indépendante de la position et de la vitesse des atomes. Une telle matrice densité obéit à une équation pilote généralisant les équations de BLOCH pour un spin 1/2

$$(2) \quad \frac{d\rho}{dt} = -i [\mathcal{H}, \rho] - i \langle \mathcal{M} \rangle \rho + \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_p$$

où  $\mathcal{H}$  est l'hamiltonien atomique,  $\langle \mathcal{M} \rangle$  une matrice de relaxation agissant dans l'espace de LIOUVILLE <sup>(35)</sup> et où  $\left( \frac{d\rho}{dt} \right)_p$  représente l'action d'une pompe

.../...

extérieure n'introduisant pas globalement de "cohérence optique" avec un autre niveau.

Avant de présenter de manière détaillée quelques résultats relatifs à la matrice de relaxation  $\langle \mathcal{M} \rangle$  qui décrit l'effet sur  $\rho$  des diverses causes de relaxation, il faut discuter la validité de la théorie dans le cas d'un pompage optique en lumière cohérente. En effet, les trois hypothèses de base :

- .  $h_1$  indépendance de la position
- .  $h_2$  indépendance de la vitesse
- .  $h_3$  pas de "cohérence optique" macroscopique

ne sont pas vérifiées pour le terme de pompage  $(\frac{d\rho}{dt})_p$  dans une expérience de pompage optique avec un faisceau laser. De plus, pour décrire l'effet du pompage sous la forme  $(\frac{d\rho}{dt})_p$ , il faut supposer (?) que l'interaction entre l'atome et la lumière de pompage dure un temps très court devant toutes les constantes de temps décrivant l'évolution de la matrice densité. Cette hypothèse ( $h_4$ ) n'est manifestement pas vérifiée puisqu'au contraire, l'interaction atome-lumière laser dure tout le temps que l'atome passe dans le niveau supérieur ou le niveau inférieur de la transition.

Toutefois, nous avons montré (<sup>8</sup>) que l'on pouvait décrire l'interaction entre les atomes et le faisceau laser par un développement en perturbation qui revient formellement à traiter l'interaction globale comme une suite d'interactions discontinues. Au premier ordre de perturbation (1er et 2e ordre du développement de la matrice densité), tout se passe comme si l'interaction n'avait lieu qu'une seule fois. Or, à cet ordre de perturbation, les effets sont indépendants de la position et la cohérence optique macroscopique ne se manifeste encore par aucun effet de saturation. Or ce sont ces effets de saturation qui seraient susceptibles de mélanger les contributions de la

.../...

relaxation sur les deux niveaux en interaction directe avec le laser. En limitant l'observation au cas où ces effets de saturation sont éliminés, tout se passe comme si les hypothèses  $h_1$ ,  $h_3$  et  $h_4$  étaient satisfaites. Tous les effets de saturation se trouvent automatiquement éliminés par la méthode d'extrapolation aux intensités évanescences que nous avons systématiquement employée pour obtenir des résultats interprétables <sup>(10)</sup><sup>(12)</sup><sup>(13)</sup>.

Par contre, la monochromaticité de chaque mode de l'onde laser impose des conditions de vitesse qui ne sont pas du tout éliminées par l'extrapolation aux intensités de laser évanescences. L'interaction de chaque mode du laser dépend de manière critique de la composante  $v_z$  de la vitesse de l'atome sur l'axe de propagation du laser. L'équation de BLOCH généralisée ci-dessus peut être écrite pour des atomes de  $v_z$  donnés, mais l'intégration sur les vitesses ne va pas conduire à un résultat qui possède la symétrie sphérique et les propriétés générales de la matrice de relaxation  $\langle \mathcal{M} \rangle$  déduites par OMONT ne sont plus nécessairement vérifiées.

Avant de poursuivre l'analyse des conséquences de cette dépendance vis-à-vis de la vitesse, nous allons expliciter les conclusions d'OMONT dans le cas où les hypothèses  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  et  $h_4$  sont bien vérifiées.

La matrice de relaxation  $\langle \mathcal{M} \rangle$  a une forme très complexe si on adopte comme représentation la base habituelle des états d'énergie sur laquelle s'écrit

$$(3) \quad \rho = \sum_{\substack{\tau F m \\ \sigma G n}} \rho_{\tau, F, m; \sigma, G, n} | \tau F m \rangle \langle \sigma G n |$$

.../...

où les vecteurs  $|\tau F m\rangle$  constituent une base standard de l'espace des états atomiques.

Dans le cas où la relaxation possède la symétrie sphérique, il est tout indiqué d'utiliser une base standard irréductible par rotation qui est la base des opérateurs tensoriels irréductibles, c'est-à-dire précisément

$$(4) \quad T_{\tau\sigma}^{FG(k)} = \sum_m (-)^{G-n} \langle F G m -n | k q \rangle | \tau F m \rangle \langle \sigma G n |$$

où  $\langle F G m -n | k q \rangle$  est un coefficient de CLEBSCH-GORDAN. Il nous sera utile d'avoir une autre expression de certains de ces opérateurs que nous donnons ici pour  $F = G = J$

$$(5) \quad T_0^{J(0)} = \frac{1}{\sqrt{2J+1}}$$

$$(6) \quad T_0^{J(1)} = \sqrt{\frac{3(J-1)!}{(2J+1)!}} J_z$$

$$(7) \quad T_{\pm 1}^{J(1)} = \pm \sqrt{\frac{3(J-1)!}{2(2J+1)!}} J_{\pm}$$

$$(8) \quad T_0^{J(2)} = \sqrt{\frac{20(2J-2)!}{(2J+3)!}} (3J_z^2 - J^2)$$

$$(9) \quad T_{\pm 1}^{J(2)} = \pm \sqrt{\frac{30(2J-2)!}{(2J+3)!}} (J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z)$$

$$(10) \quad T_{\pm 2}^{J(2)} = \sqrt{\frac{30(2J-2)!}{(2J+3)!}} (J_{\pm}^2)$$

.../...

Dans cette base,  $\langle \mathcal{M} \rangle$  est un scalaire dans l'espace de LIQUVILLE qui conserve donc  $k$  et  $q$ . A l'intérieur d'un niveau donné, la relaxation des composantes de la matrice densité dans la base des opérateurs tensoriels irréductibles qui représentent la valeur moyenne des différents moments multipolaires de la vapeur ( $k = 1$  l'orientation,  $k = 2$  l'alignement, ...) est décrite par une seule constante qui ne dépend que de  $k$ .

Si la relaxation possède seulement la symétrie axiale,  $\langle \mathcal{M} \rangle$  conserve  $q$  mais ne conserve plus  $k$ . La relaxation est donc susceptible de coupler les composantes de même  $q$  et de  $k$  différents, par exemple l'alignement longitudinal  $\rho_0^2$  et la population  $\rho_0^0$ . Par contre, pour un niveau de moment cinétique  $J$  égal à 1, l'alignement transversal  $\rho_{\pm 2}^2$  n'est pas couplé à une autre composante par la relaxation qui se trouve entièrement caractérisée par une seule constante de temps.

Lorsque la relaxation possède la symétrie sphérique, elle affecte de manière identique l'alignement longitudinal et l'alignement transversal; ce n'est plus le cas si la symétrie est seulement axiale. Ceci constitue le principe de la vérification expérimentale de la validité de l'application des théorèmes généraux d'OMONT au cas où le milieu atomique observé est pompé optiquement par un laser. En effet, la dépendance du terme de pompage vis-à-vis de la composante de la vitesse sur l'axe de propagation est équivalente à la destruction de la symétrie sphérique du processus de relaxation; dans le repère du laboratoire, les atomes perturbateurs ont des vitesses quelconques, mais les atomes perturbés ont eux des vitesses qui obéissent à une condition bien précise. La relaxation conserve toutefois une symétrie axiale autour de l'axe de propagation du laser qui est bien l'axe de quantification choisi pour le

.../...

traitement de l'interaction entre les atomes et le laser.

Peut-on néanmoins appliquer les résultats démontrés dans le cas de la symétrie sphérique ? La concordance des différentes mesures du taux d'anisotropie en champ nul (<sup>13</sup>) obtenues pour différents couples de raies d'irradiation et de raies de fluorescence n'est possible que si la relaxation (et, en outre, les processus de diffusion multiple cohérente) affectent de la même manière l'alignement longitudinal et l'alignement transversal. Il en est de même de la concordance de ces mesures avec celles du rapport des intensités sur différentes raies de fluorescence conduisant à la définition de  $F(\alpha, \beta, \beta')$  (I-25). Or, comme nous le rappelons au chapitre IV, cette concordance a été parfaitement vérifiée dans les expériences décrites dans le présent travail. Il convient de noter que nous avons toujours utilisé des lasers oscillant simultanément sur un grand nombre de modes et, par suite, en interaction simultanée avec des atomes de vitesses très variées. On peut interpréter la validité des résultats démontrés dans le cas où la symétrie sphérique de la relaxation est vérifiée, par le fait que l'ensemble des modes agit globalement sur une distribution quasi isotrope des vitesses des atomes. Cette remarque fait apparaître l'intérêt que présente la reprise de ces expériences avec un laser monomode et stabilisé en fréquence qui, par suite, ne peut interagir qu'avec des atomes de  $v_z$  bien déterminé afin de voir si la concordance des taux d'anisotropie reste vérifiée dans ce cas.

Dans toute la suite, nous admettrons la validité des résultats obtenus avec l'hypothèse de la symétrie sphérique des processus de relaxation.

Dans ces conditions, à l'intérieur d'un niveau, on peut écrire :

.../...

$$(11) \quad \left( \frac{d\rho_q^k}{dt} \right)_{\text{coll}} = - \Gamma(k) \rho_q^k$$

Le traitement du problème de la relaxation est alors ramené au calcul des constantes  $\Gamma(k)$  qui peut être décomposé de la façon suivante :

- α. effet de l'interaction à un instant donné  $t$  entre deux atomes.
- β. effet global d'une collision caractérisée par les paramètres géométriques de la collision (paramètre d'impact  $\vec{b}$  et vitesse relative  $\vec{v}$ ).
- γ. les moyennes angulaires.
- δ. les intégrations sur  $\vec{b}$ , puis sur  $\vec{v}$ .
- ε. l'intégration sur tous les atomes perturbateurs.

Pour les deux premiers points, il est commode d'utiliser le formalisme de la "matrice S de collision" qui se définit plus simplement sur les fonctions d'onde. C'est la raison pour laquelle il est commode d'abandonner provisoirement la représentation utilisant la base des opérateurs tensoriels irréductibles pour une autre représentation que nous allons définir.

## B.2 - Résultats dans l'hypothèse de l'indépendance du mouvement des noyaux vis-à-vis des modifications électroniques

On se limite désormais au cas où l'on peut faire l'approximation d'impact et l'approximation adiabatique. On restreint de plus le problème au cas où l'état fondamental des atomes étudiés (atome perturbateur et atome perturbé) est un état  $^1S_0$ . L'atome excité 1 est dans un état de moment cinétique  $J$  et d'énergie  $k_0$ . Si ce niveau est un

.../...

niveau de résonance,  $J$  est nécessairement égal à 1. Si, de plus, l'atome perturbateur possède un niveau de résonance de même énergie  $k_0$ , le sous-espace d'énergie  $k_0$  a  $2(2J+1) = 6$  dimensions. Dans tous les autres cas (le niveau excité n'est pas un niveau de résonance ou bien l'atome perturbateur n'a pas de niveau de résonance d'énergie  $k_0$ ) le sous-espace d'énergie  $k_0$  a  $(2J+1)$  dimensions. Il convient de remarquer dès à présent qu'il n'y a pratiquement pas de coïncidence énergétique entre des niveaux de résonance d'atomes d'espèces chimiques différentes. En particulier, les coïncidences respectives entre les niveaux  $2^1S$  et  $2^3S$  de l'hélium et les niveaux  $3s_2$  ( $1s_2^2, 2s_2^2, 2p^5, 5s$ ) et  $2s_2$  ( $1s_2^2, 2s^2, 2p^5, 4s$ ) du néon, bien connues en raison du rôle qu'elles jouent dans le fonctionnement des lasers à gaz He-Ne ne font pas partie de cette catégorie puisque les niveaux de l'hélium ne sont pas des niveaux de résonance. Toutes les collisions entre atomes d'hélium et de néon sont par suite de nature non-résonnante.

Appelons  $A_i(t)$  le vecteur dont les composantes sont les amplitudes de probabilité pour que l'atome  $i$  soit dans le sous-niveau Zeeman  $m$ . Si le potentiel d'interaction entre les deux atomes dépend explicitement du temps, on peut toujours représenter l'interaction par un système de la forme

$$(12) \quad \begin{cases} i\dot{A}_1(t) = V_{11}(t) A_1(t) + V_{12}(t) A_2(t) \\ i\dot{A}_2(t) = V_{21}(t) A_1(t) + V_{22}(t) A_2(t) \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A_1(-\infty) = 1 \\ A_2(-\infty) = 0 \end{cases}$$

En réalité, l'approximation adiabatique donne au potentiel d'interaction une dépendance vis-à-vis de la distance  $\vec{R}$  des noyaux. Une condition suffisante

.../...



pour pouvoir écrire le système (12) consiste à traiter classiquement le mouvement des noyaux et à supposer de plus que ce mouvement est régi par un potentiel indépendant de l'état électronique, soit en pratique un potentiel central (approximation  $\beta$  du paragraphe A-1-c).

Pour fixer les idées, dans le cas des collisions résonnantes et des collisions non résonnantes (définies en A-1-b)

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{12}(t) = V_{21}(t) = V \\ V_{11} = V_{22} = \frac{V^2}{\Delta E} \end{array} \right.$$

La résolution du système (12) dans un repère lié à la collision  $(\xi, \eta, \zeta)$  permet de définir la matrice de collision S

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1(\infty) = S_1 A_1(-\infty) \\ A_2(\infty) = S_2 A_1(-\infty) \end{array} \right.$$

On décompose alors la matrice  $S_i$  sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles dans ce repère  $(\xi, \eta, \zeta)$

$$S_i(\xi, \eta, \zeta) = \sum_{\sigma} A_{(i)\sigma}^{\chi} T_{\sigma}^{(\chi)}$$

soit, par définition

$$(15) \quad \boxed{A_{(i)\sigma}^{\chi} = \text{Tr} \left[ S_i(\xi, \eta, \zeta) T_{\sigma}^{(\chi)\dagger} \right]}$$

$S_i(\xi, \eta, \zeta)$  dépend en outre des autres paramètres de la collision (distance minimum d'approche, vitesse relative ...) que nous désignerons globalement par  $s$ .

.../...

Avec ce formalisme, OMONT a montré que l'on pouvait obtenir le moyennage sur les angles  $(\xi, \eta, \zeta)$  de manière remarquablement simple. En effet, si on appelle  $\overline{\Delta\rho}$  la modification de la matrice densité sous l'effet de collisions définies par le système (12) après les moyennes angulaires

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\rho} &= \overline{\rho(\infty)} - \rho(-\infty) = C_i(s) \rho(-\infty) \\ &= \text{moyenne sur les } \{ S_i \rho(-\infty) S_i^\dagger \} - \rho(-\infty) \\ &\quad \text{angles} \end{aligned}$$

L'invariance par rotation de  $C_i(s)$  permet d'écrire

$$(16) \quad C_i(s) T_q^{(k)} = -P_i^{(k)}(s) T_q^{(k)}$$

où  $P_i^{(k)}$  est un scalaire indépendant de  $q$  qui s'écrit explicitement

$$(17) \quad P_i^{(k)} = \delta_{i,1} - \sum_{\chi\sigma} (-)^{k+\chi+2J} |A_{(i)\sigma}^{\chi}|^2 \begin{Bmatrix} J & J & k \\ J & J & \chi \end{Bmatrix}$$

La signification physique des  $P_i^{(k)}$  est extrêmement simple. En effet  $P_{(1)}^k(s)$  représente la probabilité de disparition de la population ( $k = 0$ ), de l'orientation ( $k = 1$ ) ou de l'alignement ( $k = 2$ ) de l'atome 1 sous l'effet d'une collision définie par les paramètres  $s$ .

D'autre part,  $P_{(2)}^{(k)}(s)$  représente la probabilité de transfert de l'atome 1 à l'atome 2 de la population, de l'orientation ou de l'alignement au cours de cette même collision. Bien que toutes ces grandeurs soient individuellement observables <sup>(22)</sup><sup>(23)</sup>, nous nous limiterons ici au cas où l'observation ne distingue pas

.../...

les atomes (1) et (2). Dans ces conditions, la probabilité de disparition globale s'écrit :

$$\begin{aligned}
 P^{(k)} &= P_1^{(k)} + P_2^{(k)} \\
 (18) \quad P^{(k)} &= 1 - \sum_{\chi\sigma} (-)^{k+\chi+2J} \left( |A_{(1)\sigma}^{\chi}|^2 + |A_{(2)\sigma}^{\chi}|^2 \right) \times \left\{ \begin{matrix} J & J & k \\ J & J & \chi \end{matrix} \right\}
 \end{aligned}$$

La formule (18) montre que les deux processus (destruction directe et transfert) contribuent sans interférer à la destruction globale de l'observable.

Cette formulation des probabilités de destruction permet de décrire l'effet des collisions par  $(2J+1)$  paramètres  $a_n$  qui contiennent toutes les informations sur le potentiel d'interaction. En effet

$$(19) \quad P^{(k)} = 1 - \sum_{n=0}^{2J} a_n \left\{ \begin{matrix} J & J & k \\ J & J & n \end{matrix} \right\}$$

en posant

$$(20) \quad a_n = (-)^{k+\chi+2J} \sum_{\sigma} \left( |A_{(1)\sigma}^n|^2 + |A_{(2)\sigma}^n|^2 \right)$$

Il est intéressant d'envisager le cas où l'on peut prévoir que deux paramètres seulement sont différents de zéro :  $a_0$  et  $a_2$ . Nous en verrons plusieurs exemples par la suite. Dans ce cas, comme il n'y a pas de quenching,  $P^{(0)} = 0$ . En utilisant (19), on obtient alors

$$P^{(0)} = 1 - \frac{a_0 + a_2}{2J + 1} = 0,$$

ce qui donne une relation entre  $a_0$  et  $a_2$ .

.../...

$P^{(k)}$  s'écrit alors en fonction d'un seul paramètre

$$(21) \quad P^{(k)} = a_2 \left[ \frac{1}{2J+1} + (-)^{k+2J+1} \left\{ \begin{matrix} J & J & k \\ J & J & 2 \end{matrix} \right\} \right]$$

En utilisant les relations

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} (-)^{2J} \left\{ \begin{matrix} J & J & 0 \\ J & J & 2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2J+1} \\ (-)^{2J+1} \left\{ \begin{matrix} J & J & 1 \\ J & J & 2 \end{matrix} \right\} = \frac{(J^2+J-3)}{J(2J+1)(J+1)} \\ (-)^{2J+2} \left\{ \begin{matrix} J & J & 2 \\ J & J & 2 \end{matrix} \right\} = \frac{4J^4 + 8J^3 - 35J^2 - 39J + 63}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)(2J+1)} \end{array} \right.$$

déduites de la dernière formule de la table 5 de EDMONDS (<sup>57</sup>). On trouve alors explicitement pour  $P^{(1)}$  et  $P^{(2)}$  les formules :

$$(23-a) \quad \left\{ \begin{array}{l} P^{(1)} = \frac{a_2}{2J+1} \left[ \frac{3}{J(J+1)} \right] \end{array} \right.$$

$$(23-b) \quad \left\{ \begin{array}{l} P^{(2)} = \frac{a_2}{2J+1} \left[ \frac{36J^2 + 36J - 63}{J(J+1)(4J^2+4J-3)} \right] \end{array} \right.$$

Il est alors aisé de constater que le rapport entre la probabilité de destruction de l'orientation et de l'alignement est indépendant du potentiel d'interaction. En effet

$$(24) \quad \frac{P^{(1)}}{P^{(2)}} = \frac{4J^2+4J-3}{3(4J^2+4J-7)} = \frac{(2J+3)(2J-1)}{3(4J^2+4J-7)}$$

.../...

Il convient de noter la généralité de la relation (24) qui ne fait intervenir que deux hypothèses :

- le quenching est très faible
- le potentiel d'interaction n'introduit que deux coefficients non nuls  $a_0$  et  $a_2$ . Nous verrons que c'est bien le cas à grande distance pour le terme résonnant et pour le terme non-résonnant des collisions envisagées ici.

### B.3 - Les éléments de matrice du potentiel d'interaction

Nous ne considérons désormais que l'effet résonnant et l'effet non-résonnant du potentiel d'interaction dipole-dipole. Si on prend comme axe de quantification le vecteur joignant les deux noyaux, OMONT (<sup>22</sup>) a établi les identités formelles suivantes :

. Pour l'effet résonnant

$$(25) \quad V \equiv \frac{9}{4} \frac{\Gamma}{k_0^3 R^3} (J_u^2 - \frac{2}{3} \mathbb{I})$$

où  $\Gamma$  est la probabilité de transition de la raie de résonance et  $\mathbb{I}$  l'opérateur identité.  $J$  vaut nécessairement 1 dans le cas où les éléments de matrice ne sont pas identiquement nuls.

. Pour l'effet non-résonnant

$$(26) \quad V^2 \equiv \frac{1}{3} \frac{P^2}{R^6} \left[ \overline{P} + 2 \mathcal{P}^2 \right]$$

où  $P^2$  est la valeur moyenne de l'opérateur  $P^2 = e^2 \left( \sum_i r_i \right)^2$  dans l'état fondamental

.../...

de l'atome perturbateur et  $\mathcal{P}^2$  le même opérateur défini dans l'état excité de l'atome perturbé.  $\overline{\mathcal{P}}$  est déjà défini dans (II, 1).

Le potentiel peut être décomposé en une partie isotrope que nous écrivons :

$$V_{\text{isot.}}^2 = \frac{\alpha \text{ III}}{R^6}$$

et une partie anisotrope à trace nulle

$$V_{\text{anis.}}^2 = \frac{1}{3} \frac{p^2}{R^6} \overline{\mathcal{P}}$$

L'application du théorème de WIGNER-ECKART permet d'écrire

$$(27) \quad \overline{\mathcal{P}} = e^2 \left[ 3 \left( \sum_i r_{iz} \right)^2 - \left( \sum_i \vec{r}_i \right)^2 \right] = K (3J_z^2 - \vec{J}^2)$$

où K est une constante. Nous avons développé au chapitre précédent une méthode générale pour calculer ces coefficients dans de nombreux états excités du néon.

$$(28) \quad \text{Dans ces conditions } \vec{J} \text{ } \begin{matrix} \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \\ V_{\text{anis.}}^2 = \frac{\beta \left( J_{uz}^2 - \frac{u}{3} \right)}{R^6}$$

avec

$$(29) \quad \boxed{\beta = K p^2} = \frac{p^2 \mathcal{P}}{\sqrt{J(2J-1)(2J+1)(J+1)(2J+3)}}$$

où  $\mathcal{P}$  est l'élément de matrice réduit de la polarisabilité dans l'état excité.

.../...

Nous discuterons au paragraphe C les valeurs de  $\beta$  pour chaque cas particulier.

Le repère de coordonnées utilisé jusqu'à présent dépend du temps par l'intermédiaire de  $\vec{R}$ . Avant de passer à un repère fixe pour la collision, il faut préciser le mouvement des noyaux. OMONT a adopté l'approximation du mouvement rectiligne uniforme (approximation A.1- c  $\gamma$ ) qui seule conduit à des calculs simples. Nous l'adoptons ici également (<sup>68</sup>). Dans ces conditions, il est commode d'écrire

$$(30) \quad \vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t$$

où  $\vec{b}$  est le paramètre d'impact de la collision et  $\vec{v}$  la vitesse relative des deux atomes;  $\vec{b}$  et  $\vec{v}$  étant perpendiculaires, on prend pour origine des temps l'instant où la distance entre les atomes est minimale. Alors  $J_u^2$  s'écrit

$$(31) \quad J_u^2 = \left[ \frac{b}{R(t)} J_b + \frac{vt}{R(t)} J_v \right]^2$$

Le calcul de l'effet global de la collision est effectué dans ce nouveau repère. Il est commode de prendre le nouvel axe de quantification parallèle à  $b$

$$Oz // \vec{b}$$

$$Ox // \vec{v}$$

FAROUX a montré l'intérêt qu'il y a à abandonner l'approximation A.1- c  $\gamma$  dans le cas où les collisions non-résonnantes conduisent à des sections efficaces de destruction de l'alignement ou de l'orientation qui ne sont pas très grandes devant les sections efficaces cinétiques. Nous n'entrerons pas ici dans ces complications.

.../...

#### B.4 - Effet global d'une collision; moyennes angulaires

Comme  $\vec{J}_D$  et  $\vec{J}_V$  ne commutent pas,  $V(t')$  et  $V(t'')$  ne commutent pas non plus. La solution du système (12) est différente de la solution scalaire (c'est-à-dire la solution du système en négligeant les commutateurs) et sa résolution nécessite une méthode numérique.

La solution scalaire est néanmoins intéressante à plusieurs titres :

- c'est la seule qui permette d'éviter une résolution par calculatrice
- la confrontation des résultats entre la solution scalaire et la résolution numérique correcte montre des différences très importantes pour l'effet global d'une collision, surtout pour les faibles paramètres d'impact. Toutefois, après moyennage sur les paramètres d'impact, les résultats sont similaires comme l'a montré OMONT pour les effets des collisions résonnantes sur l'alignement et sur l'orientation.

Avant de présenter les résultats détaillés de cette confrontation, il est utile de faire un calcul complet dans deux cas particuliers. Il s'agit d'abord du cas où les collisions résonnantes et les collisions non résonnantes sont du même ordre de grandeur et pour lequel nous présenterons la solution scalaire complète et la solution asymptotique pour les grands paramètres d'impact; ensuite, nous verrons une généralisation de cette solution asymptotique pour des valeurs quelconques de  $J$  pour les seuls effets non-résonnants. Ces résultats ne sont pas explicitement contenus dans les travaux d'OMONT et correspondent par contre parfaitement à certains niveaux excités du néon.

.../...



B.4 - α) Effets simultanés du potentiel résonnant et du potentiel non résonnant. Solution scalaire et solution asymptotique

Il s'agit de résoudre le système

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{A}_1 = -iV A_2 - i \frac{V^2}{\Delta E} A_1 \\ \dot{A}_2 = -iV A_1 - i \frac{V^2}{\Delta E} A_2 \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} A_1(-\infty) = 1 \\ A_2(-\infty) = 0 \end{array} \quad (12 \text{ bis})$$

En négligeant tous les commutateurs de l'ensemble  $\left\{ V(t') V(t''), V(t'') V(t'') \right\}$ , on obtient très simplement la solution scalaire :

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1(t) + A_2(t) = \left\{ \exp - i \int_{-\infty}^t dt' \left( V(t') + \frac{V^2(t')}{\Delta E} \right) \right\} A_1(-\infty) \\ A_1(t) - A_2(t) = \left\{ \exp - i \int_{-\infty}^t dt' \left( -V(t') + \frac{V^2(t')}{\Delta E} \right) \right\} A_1(-\infty) \end{array} \right.$$

On peut encore écrire

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1(\infty) = \exp -i W_2 \cdot \cos W_1 A_1(-\infty) \\ A_2(\infty) = -i \exp -i W_2 \cdot \sin W_1 A_2(-\infty) \end{array} \right.$$

en utilisant les notations suivantes :

Pour l'effet résonnant tout d'abord :

$$(34) \quad W_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} V(t') dt' = - \frac{3 \Gamma}{2k_0^3 v} \frac{1}{b^2} \left[ 2\vec{J}_b^2 + \vec{J}_v^2 - 2 \text{III} \right]$$

.../...

c'est-à-dire comme  $J = 1$

$$(35) \quad W_1 = - \frac{3\Gamma}{2k_0^3 v} \frac{1}{b^2} \left[ \frac{\sqrt{6}}{2} T_0^{(2)} + \frac{1}{2} T_2^{(2)} + \frac{1}{2} T_{-2}^{(2)} \right]$$

$$(35 \text{ bis}) \quad \boxed{W_1 = - \frac{\eta}{b^2} \left[ \frac{\sqrt{6}}{2} T_0^{(2)} + \frac{1}{2} T_2^{(2)} + \frac{1}{2} T_{-2}^{(2)} \right]}$$

en notant

$$(36) \quad \eta = \frac{3\Gamma}{2k_0^3 v} \quad \text{et} \quad y = \frac{\eta}{2b^2}$$

D'autre part, pour l'effet non-résonnant, on a :

$$(37) \quad W_2 = \alpha' \text{III} + \int_{-\infty}^{\infty} V_{\text{anis.}}^2(t') dt' \frac{1}{\Delta E} = \alpha' \text{III} + W'_2$$

$$(38) \quad W'_2 = \frac{\pi}{16} \frac{\beta}{v \Delta E} \frac{1}{b^5} (5\vec{J}_b^2 + \vec{J}_v^2 - 4\text{III})$$

qui est bien à trace nulle

$$(39) \quad \boxed{W'_2 = \frac{\pi}{16} \frac{\beta}{v \Delta E} \frac{1}{b^5} \left( \frac{3\sqrt{6}}{2} T_0^{(2)} + \frac{1}{2} T_2^{(2)} + \frac{1}{2} T_{-2}^{(2)} \right)}$$

On utilise les notations

$$(40) \quad \delta = \frac{\pi}{16} \frac{\beta}{v \Delta E} \quad \text{et} \quad x = \frac{\delta}{2b^5}$$

La formule (38) est valable pour une valeur du moment cinétique  $J$  quelconque. Par contre, dans (39),  $J$  est égal à 1. Nous verrons au paragraphe suivant une généralisation de (39) pour  $J$  quelconque.

.../...

Il faut remarquer que le terme isotrope  $\alpha'$  III de (37) n'introduit dans  $A_1(\infty)$  et  $A_2(\infty)$  qu'un déphasage dont il n'est pas nécessaire de tenir compte puisque les  $A_i$  n'interviennent que sous la forme  $|A_i|^2$ . Ceci s'interprète de façon très simple : la partie isotrope de  $V^2$  est sans effet sur la destruction de l'alignement ou de l'orientation. Il est normal que le terme dû au potentiel isotrope s'élimine dans le calcul. Nous remplacerons systématiquement dans toute la suite  $W_2$  par  $W'_2$

$$(33 \text{ bis}) \quad \begin{cases} S_1 = \exp -i W'_2 \cos W_1 \\ S_2 = -i \exp -i W'_2 \sin W_1 \end{cases}$$

A partir de (35) (36) (39) et (40), on peut écrire

$$W_1 + W'_2 = \begin{pmatrix} 3x-y & 0 & x-y \\ 0 & -2(3x-y) & 0 \\ x-y & 0 & 3x-y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_+ & 0 & b_+ \\ & -2a_+ & 0 \\ b_+ & 0 & a_+ \end{pmatrix} \quad (41-a)$$

et de même

$$-W_1 + W'_2 = \begin{pmatrix} 3x+y & 0 & x+y \\ 0 & -2(3x+y) & 0 \\ x+y & 0 & 3x+y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_- & 0 & b_- \\ 0 & -2a_- & 0 \\ b_- & 0 & a_- \end{pmatrix} \quad (41-b)$$

Il est facile de vérifier l'identité suivante pour une matrice  $2 \times 2$  de la forme (en utilisant les notations de PAULI) :

.../...

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} M = a \text{II} + b \sigma_x \\ e^{-iM} = e^{-ia} ( \text{II} \cos b - i \sigma_x \sin b ) \end{array} \right.$$

et, par suite

$$e^{-i(W'_2 \pm W_1)} = \left( \begin{array}{cccc} e^{-ia_{\pm}} \cos b_{\pm} & 0 & -ie^{-ia_{\pm}} \sin b_{\pm} & \\ & e^{2ia_{\pm}} & & \\ & 0 & & 0 \\ -ie^{-ia_{\pm}} \sin b_{\pm} & 0 & e^{-ia_{\pm}} \cos b_{\pm} & \end{array} \right)$$

d'où l'on déduit avec ces notations  $S_1$  et  $S_2$

$$S_1 = \frac{1}{2} \left( \begin{array}{ccc} (e^{-ia_+} \cos b_+ + e^{-ia_-} \cos b_-) & 0 & -i(e^{-ia_+} \sin b_+ + e^{-ia_-} \sin b_-) \\ 0 & e^{2ia_+} + e^{2ia_-} & 0 \\ -i(e^{-ia_+} \sin b_+ + e^{-ia_-} \sin b_-) & 0 & (e^{-ia_+} \cos b_+ + e^{-ia_-} \cos b_-) \end{array} \right) \quad (43-a)$$

$$S_2 = -\frac{1}{2} \left( \begin{array}{ccc} (e^{-ia_+} \cos b_+ - e^{-ia_-} \cos b_-) & 0 & -i(e^{-ia_+} \sin b_+ - e^{-ia_-} \sin b_-) \\ 0 & e^{2ia_+} - e^{2ia_-} & 0 \\ -i(e^{-ia_+} \sin b_+ - e^{-ia_-} \sin b_-) & 0 & (e^{-ia_+} \cos b_+ - e^{-ia_-} \cos b_-) \end{array} \right) \quad (43-b)$$

On en déduit alors très simplement les  $A_{(i)\sigma}^X$ . Les zéros des matrices  $S_1$  et  $S_2$  montrent que tous les termes  $A_{(i)\sigma}^1$  sont nuls et, par suite, dans le développement de  $P^{(k)}$  donné par la formule (19), seuls  $a_0$  et  $a_2$  sont différents de 0. Nous avons montré que, dans ces conditions, il suffisait de calculer  $a_2$

.../...

$$(44) \quad a_2 = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^2 |A_{(i)\sigma}|^2 = \frac{2}{3} \left[ (1+\sin^2 b_+) + (1+\sin^2 b_-) - \cos b_+ \cos 3a_+ - \cos b_- \cos 3a_- \right]$$

qui peut s'écrire, après quelques manipulations trigonométriques

$$(45) \quad a_2 = \frac{4}{3} \left[ (\sin^2 x + \sin^2 5x + \sin^2 4x) + (2 \sin^2 y + \sin^2 2y) - 2 (\sin^2 x \sin^2 y + \sin^2 5x \sin^2 2y + \sin^2 4x \sin^2 y) \right]$$

$a_2$  se présente sous la forme d'une somme de trois termes. Ceci permet de décomposer  $P^{(k)}$  sous la forme suivante :

$$(46) \quad {}_s P^{(k)} = {}_s P_R^{(k)} + {}_s P_{NR}^{(k)} - 2 {}_s P_{int}^{(k)}$$

où on reconnaît successivement trois effets.

Tout d'abord,  ${}_s P_R^{(k)}$  représente l'effet du potentiel résonnant. Il dépend du paramètre d'impact sous la forme  $b^{-2}$ .

$$(47) \quad {}_s P_R^{(k)} = \frac{4}{3} \left[ \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right] \left[ \sin^2 \frac{\eta}{b^2} + 2 \sin^2 \frac{\eta}{2b^2} \right]$$

Ensuite,  ${}_s P_{NR}^{(k)}$  représente l'effet du potentiel non-résonnant. Il dépend du paramètre d'impact sous la forme  $b^{-5}$ .

$$(48) \quad {}_s P_{NR}^{(k)} = \frac{4}{3} \left[ \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right] \left[ \sin^2 \frac{\delta}{2b^5} + \sin^2 \frac{5\delta}{2b^5} + \sin^2 \frac{2\delta}{b^5} \right]$$

.../...

Enfin un terme d'interférence dépend du paramètre d'impact à la fois sous la forme  $b^{-2}$  et sous la forme  $b^{-5}$

$$(49) \quad P_{\text{int}}^{(k)} = \frac{4}{3} \left[ \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right] \times$$

$$\times \left[ \sin^2 \frac{\eta}{2b^2} \sin^2 \frac{\delta}{2b^5} + \sin^2 \frac{\eta}{b^2} \sin^2 \frac{5\delta}{2b^5} + \sin^2 \frac{\eta}{2b^2} \sin^2 \frac{2\delta}{b^2} \right]$$

Pour avoir le comportement de  $P^{(k)}$  pour les grandes valeurs du paramètre d'impact, nous faisons un développement en puissance croissante de  $xy$ . Le premier ordre non nul constitue la solution asymptotique :

$$P_{\text{asy}}^{(k)} = \frac{4}{3} \left[ \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right] \left[ 42x^2 + 6y^2 \right] = a_{2\text{asy}} \left( \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right)$$

$$(50) \quad \boxed{P_{\text{asy}}^{(k)} = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{3} + (-)^{k+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \right] \left\{ 42 \frac{\delta^2}{b^{10}} + 6 \frac{\eta^2}{b^4} \right\}}$$

Sous cette forme, les effets résonnants et non-résonnants s'ajoutent sans interférence.

Pour obtenir la formule (50), il n'est nullement nécessaire de faire le calcul de la solution scalaire complète. Il suffit de faire un développement des  $\exp(-iW_1)$  et  $\exp(-iW_2)$  en puissance croissante de  $W_1$  et de  $W_2$ .  $a_{2\text{asy}}$  est obtenu avec les termes du premier ordre.

.../...

Ce développement asymptotique est intéressant car il permet de définir une approximation utilisée en particulier par ANDERSON et que nous appellerons dans toute la suite "approximation d'ANDERSON".

Dans cette approximation, on admet que la valeur asymptotique est valable pour tous les paramètres d'impact supérieurs au paramètre d'impact limite  $b_0^{(k)}$  défini par la relation

$$(51) \quad P_{asy}^{(k)}(b_0^{(k)}) = 1$$

Alors l'approximation d'ANDERSON consiste à écrire :

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{ll} a P_a^{(k)}(b) = P_{asy}^{(k)}(b) & \text{pour } b > b_0^{(k)} \\ a P_a^{(k)}(b) = 1 & \text{pour } b < b_0^{(k)} \end{array} \right.$$

On remarque tout d'abord que ce paramètre d'impact limite défini par l'équation (51) dépend de l'observable considéré. De plus, pour  $b < \inf b_0^{(1)}, b_0^{(2)}$ , le rapport des probabilités  $P^{(1)}$  et  $P^{(2)}$  est égal à 1

$$\frac{a P_a^{(1)}}{a P_a^{(2)}} = 1 \neq \frac{4J^2+4J-3}{3(4J^2+4J-7)} \quad \text{donné par (24)}$$

Ceci entraîne que le coefficient  $a_1$  du développement (20) n'est pas nul, contrairement à ce qui se passe pour les grands paramètres d'impact. Or le calcul correct <sup>(23)</sup> <sup>(68)</sup> qui tient compte des commutateurs conduit lui aussi à un coefficient  $a_1$  non nul aussi bien pour l'effet résonnant que pour l'effet non-résonnant.

.../...

On peut prévoir que cette approximation d'ANDERSON, quoique très grossière, a des chances d'être meilleure que l'approximation scalaire pour les faibles paramètres d'impact, surtout en ce qui concerne la destruction de l'alignement. En effet, quand le paramètre d'impact tend vers 0, il est vraisemblable d'admettre que la collision détruit entièrement l'alignement et l'orientation. C'est bien ce que prévoit l'approximation d'ANDERSON. Par contre, dans l'approximation scalaire, ce n'est pas vérifié pour l'alignement; en effet :

$$\overline{P}_{s' b \rightarrow 0}^{(1)} = 1 \qquad \overline{P}_{s' b \rightarrow 0}^{(2)} = \frac{3}{5}$$

L'intégration scalaire sur le paramètre d'impact nous confirmera un peu plus loin que les résultats obtenus par la méthode d'approximation d'ANDERSON se rapprochent davantage de la résolution correcte que les résultats obtenus par la solution scalaire complète. C'est la raison pour laquelle nous nous limitons, dans l'alinéa suivant, à l'approximation d'ANDERSON qui permet un calcul beaucoup plus simple.

B.4 -  $\beta$ ) Effet du potentiel non-résonnant pour une valeur de J quelconque. Solution asymptotique

A partir des formules (8), (10) et (38), le potentiel non-résonnant effectif  $W'_2$  dans la collision prend la forme :

$$(53) \quad W'_2(J) = \frac{\pi}{16} \frac{\beta}{\sqrt{\Delta E}} \frac{1}{b^5} \sqrt{\frac{(2J+3)!}{20(2J-2)!}} \left[ \frac{3}{2} T_0^{(2)} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)} \right) \right]$$

Le développement au premier ordre de  $S_1$  donne

$$S_1 = 1 - i W'_2$$

.../...



et par suite

$$a_2 = \sum_{\sigma} |A_{\sigma}^{(2)}|^2 = \frac{(2J+3)!}{20(2J-2)!} \left( \frac{\pi \beta}{16 v \Delta E b^5} \right)^2 \left( \frac{9}{4} + \frac{1}{24} + \frac{1}{24} \right)$$

(54)

$a_2 = \frac{7 \delta^2}{3 b^{10}} \frac{(2J+3)!}{20(2J-2)!}$
---

L'application de la formule (21) donne alors immédiatement les probabilités de destruction. En négligeant l'effet de collisions de quenching, on obtient explicitement, à partir des formules (23-a) et (23-b)

$$(55) \quad P_{asy}^{(1)}(J) = \frac{7(2J+3)(2J-1)}{5} \frac{\delta^2}{b^{10}}$$

$$(56) \quad P_{asy}^{(2)}(J) = \frac{21(4J+4J-7)}{5} \frac{\delta^2}{b^{10}}$$

La formule (56) permet de retrouver les valeurs obtenues par LECLUSE (69) pour la destruction de l'alignement dans le cas où J = 1, 2 et 3.

#### B.5 - Le moyennage sur les paramètres d'impact

Pour une vitesse relative donnée, l'effet global des collisions pour les divers paramètres d'impact est caractérisé par les sections efficaces  $\sigma^{(k)}(v)$  définies par la relation suivante

$$(57) \quad \sigma^{(k)}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} P^{(k)}(b, v) b db$$

.../...

Il faut bien remarquer que cette section efficace est définie pour une vitesse relative donnée et ne correspond pas directement aux grandeurs immédiatement obtenues à partir des expériences et que nous discuterons au paragraphe suivant.

Notre but ici est de rassembler les valeurs de  $\sigma^{(k)}(v)$  obtenues dans différentes hypothèses et approximations. Nous chercherons tout d'abord l'expression de  $\sigma^{(k)}(v)$  pour un niveau de résonance sans faire aucune hypothèse sur l'importance relative des termes résonnants et non-résonnants. Nous verrons ensuite l'effet de collisions de quenching sur les sections efficaces  $\sigma^{(1)}(v)$  et  $\sigma^{(2)}(v)$  en admettant la validité de l'approximation d'ANDERSON.

Le problème se ramène ici à un calcul d'intégrale parfois fastidieux mais toujours très simple. Le détail des calculs est présenté dans l'appendice A-III

#### B.5 - $\alpha$ ) Effet simultané des termes résonnants et non-résonnants

Nous allons calculer successivement les sections efficaces  $\sigma_s^{(k)}(v)$  et  $\sigma_a^{(k)}(v)$  définies respectivement à partir de la solution scalaire et de la solution d'ANDERSON de  $P^{(k)}$ .

##### (a) la solution "scalaire"

Les sections efficaces de destruction de l'alignement et de l'orientation se présentent sous la forme d'une somme de trois termes correspondant respectivement à l'effet résonnant seul, à l'effet non-résonnant seul et à l'effet d'interférence.

.../...

A partir de (46) et de (47), on écrit en effet :

$$(58) \quad \sigma_{R+NR}^{(k)}(v) = \sigma_R^{(k)} + \sigma_{NR}^{(k)} - 2\sigma_{int}^{(k)}$$

On peut tout d'abord remarquer, à partir de la relation entre la section efficace de destruction de l'alignement et de l'orientation

$$(59) \quad \sigma_{R+NR}^{(2)}(v) = \frac{3}{5} \sigma_{R+NR}^{(1)}(v)$$

Il suffit par suite d'exprimer le résultat pour l'alignement.

Les deux premiers termes correspondent bien sûr aux résultats de la solution scalaire donnée par OMONT (22)

$$(60) \quad \sigma_{NR}^{(2)}(v) = \frac{4\pi^2 (1 + 4^{2/5} + 5^{2/5})}{40 \sin \frac{\pi}{5} \Gamma(\frac{2}{5})} \delta^{2/5} = 1,85 \left( \frac{\beta}{v \Delta E} \right)^{2/5}$$

$$(61) \quad \sigma_R^{(2)}(v) = \frac{2\pi^2}{5} \eta = \frac{3\pi^2}{5} \frac{\Gamma}{k_0^3 v}$$

Il est clair, sur la formule (58), qu'en raison du terme d'interférence, la section efficace totale n'est pas la somme de la section efficace résonnante (due au potentiel résonnant seul) et de la section efficace non-résonnante (due au potentiel non-résonnant seul). L'effet simultané conduit à une section efficace qui est toujours inférieure à cette somme

$$(62) \quad \sigma_{R+NR}^{(k)}(v) < \sigma_R^{(k)}(v) + \sigma_{NR}^{(k)}(v)$$

.../...

Il est intéressant de comparer la section efficace  $\sigma_{R+NR}^{(k)}$  résultant de l'effet simultané à la plus grande des deux sections efficaces  $\sigma_R^{(k)}$  (v) et  $\sigma_{NR}^{(k)}$  (v) qui résultent respectivement de l'effet résonnant seul et de l'effet non-résonnant seul.

Le principe de cette comparaison est général et peut être appliqué aussi bien au cas de la solution asymptotique que de la solution scalaire. C'est pourquoi nous allons omettre ci-dessous l'indice s qui réfère à la solution scalaire.

On dénote  $\sigma_{>}^{(k)}$  la plus grande des deux valeurs  $\sigma_R^{(k)}$  et  $\sigma_{NR}^{(k)}$  et  $\sigma_{<}^{(k)}$  la plus petite.

On définit alors le rapport

$$(63) \quad X^{(k)} = \frac{\sigma_{<}^{(k)}}{\sigma_{>}^{(k)}}$$

et on construit les fonctions

$$(64) \quad \begin{aligned} f_{NR}^{(k)}(X^{(k)}) &= \frac{\sigma_{R+NR}^{(k)} - \sigma_{NR}^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}} && \text{pour } \sigma_{NR}^{(k)} > \sigma_R^{(k)} \\ f_R^{(k)}(X^{(k)}) &= \frac{\sigma_{R+NR}^{(k)} - \sigma_R^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}} && \text{pour } \sigma_R^{(k)} > \sigma_{NR}^{(k)} \end{aligned}$$

f représente physiquement la modification relative entraînée sur la section efficace résultant de l'effet prépondérant par la contribution de l'effet le plus faible.

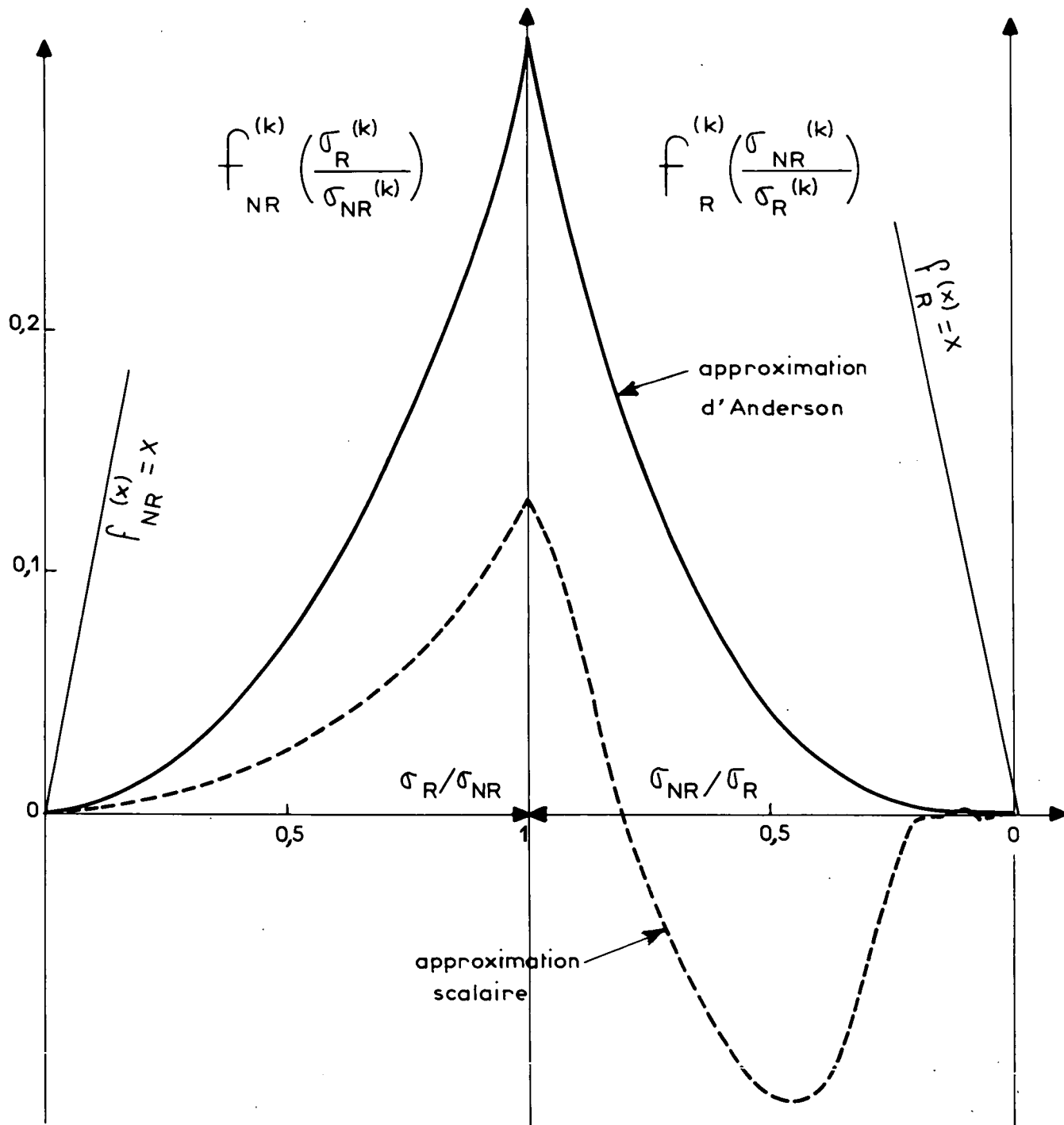


Fig. 1 - III

Si les effets étaient purement additifs, on aurait

$$f^{(k)}(X^{(k)}) = X^{(k)}$$

Revenons maintenant à la "solution scalaire".

Les valeurs de  ${}_s f^{(k)}({}_s X^{(k)})$ , établies de manière détaillée dans l'appendice A-III, sont représentées sur la figure 1-III par la courbe en tirets. On peut remarquer qu'en raison de la proportionnalité entre  ${}_s P^{(1)}$  et  ${}_s P^{(2)}$ , les courbes sont les mêmes pour l'orientation et pour l'alignement.

Dans l'hypothèse de la validité de la solution scalaire, la section efficace diffère peu (13% au maximum lorsque  $\sigma_R^{(k)} = \sigma_{NR}^{(k)}$ ) de la section efficace obtenue en ne tenant compte que de l'effet prépondérant.

Il convient de noter que  ${}_s f^{(k)}({}_s X^{(k)})$  n'est pas toujours positif. L'effet d'interférence peut conduire à une diminution de la section efficace par rapport à la valeur qui serait obtenue pour l'effet prépondérant seul.

(b) la solution asymptotique

Ces résultats, obtenus en faisant l'hypothèse de la validité de l'approximation scalaire, méritent d'être confrontés avec ceux obtenus en faisant l'approximation d'ANDERSON. Rappelons tout d'abord les résultats donnés par OMONT (22) pour l'effet résonnant seul, puis pour l'effet non-résonnant seul. Dans le cadre de cette approximation

$$(65) \quad a \sigma_R^{(1)} = 3 \pi \frac{\Gamma}{k_0^3 v}$$

.../...

$$(66) \quad a \sigma_R^{(2)} = 3 \pi \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\Gamma}{k_0^3 v}$$

$$(67) \quad a \sigma_{NR}^{(1)} = 1,25 \pi (7)^{1/5} \delta^{2/5} = 1,25 \pi \left(\frac{7\pi^2}{256}\right)^{1/5} \left(\frac{\beta}{v E}\right)^{2/5} = 3,05 \left(\frac{\beta}{v \Delta E}\right)^{2/5}$$

$$(68) \quad a \sigma_{NR}^{(2)} = 1,25 \pi \left(\frac{21}{5}\right)^{1/5} \delta^{2/5} = 1,25 \pi \left(\frac{21\pi^2}{1280}\right)^{1/5} \left(\frac{\beta}{v \Delta E}\right)^{2/5} = 2,72 \left(\frac{\beta}{v \Delta E}\right)^{2/5}$$

Dans le cas général

$$a \sigma_{NR+R}^{(k)} < a \sigma_R^{(k)} + a \sigma_{NR}^{(k)}$$

La correction relative qu'il faut faire sur l'effet prépondérant pour obtenir la section efficace  $a \sigma_{R+NR}^{(k)}$  est calculée dans l'appendice A-III et schématisée sur la figure 1-III par la courbe en traits pleins.

En pratique, si l'approximation d'ANDERSON est valable, la section efficace  $a \sigma^{(k)}$  ne diffère appréciablement de celle qui est obtenue à partir du seul effet prépondérant que si les deux contributions conduisent à des sections efficaces très comparables.

Lorsque les sections efficaces  $a \sigma_R^{(k)}$  et  $a \sigma_{NR}^{(k)}$  sont très différentes, on peut utiliser l'un des développements asymptotiques suivants :

. Pour  $a \sigma_{NR}^{(k)} \ll a \sigma_R^{(k)}$

$$(69) \quad \frac{a \sigma_{R+NR}^{(k)} - a \sigma_R^{(k)}}{a \sigma_R^{(k)}} \approx \frac{1}{8} \left(\frac{8}{5}\right)^5 \left(\frac{a \sigma_{NR}^{(k)}}{a \sigma_R^{(k)}}\right)^5$$

.../...

Ceci montre que les collisions non-résonnantes n'affectent pratiquement pas la section efficace totale tant qu'elles sont minoritaires (la correction relative varie comme la puissance cinquième du rapport  $\sigma_{NR} / \sigma_R$ ).

. Pour  $\sigma_R^{(k)} \ll \sigma_{NR}^{(k)}$

$$(70) \quad \frac{\frac{\sigma_{R+NR}^{(k)} - \sigma_{NR}^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}}}{\sigma_{NR}^{(k)}} = \frac{5}{16} \left( \frac{\sigma_R^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}} \right)^2$$

Là encore, les collisions résonnantes affectent très peu la section efficace totale tant qu'elles sont minoritaires. La correction relative varie cette fois comme le carré du rapport  $\sigma_R / \sigma_{NR}$ .

Bien que très grossière dans son principe, l'approximation d'ANDERSON conduit à des résultats très proches de ceux obtenus par le calcul complet -et très bien vérifiés par les expériences- pour le cas où l'effet résonnant est prépondérant. L'approximation scalaire conduit à des résultats beaucoup moins précis, surtout pour l'alignement.

Nous nous attacherons donc essentiellement à confronter les résultats expérimentaux à ceux que l'on obtient par l'approximation d'ANDERSON.

#### B.5 - $\beta$ ) Effet des collisions de quenching

Nous supposons désormais la validité de l'approximation d'ANDERSON. De plus, pour simplifier la présentation des résultats, nous nous limiterons à l'examen des cas où est prépondérant l'effet résonnant ou bien l'effet non-résonnant. Nous savons, d'après l'analyse précédente, que cette analyse recouvre pratiquement tous les

.../...



cas, exception faite de ceux où le potentiel conduit à des sections efficaces  $\sigma_R$  et  $\sigma_{NR}$  très voisines.

On suppose qu'au cours de la collision, il existe une certaine probabilité de quenching que l'on peut toujours écrire, sous réserve de la validité de l'hypothèse de l'indépendance de la trajectoire classique vis-à-vis des collisions électroniques sous la forme

$$(71) \quad P^{(0)} = a_2(b) \frac{K_0(b)}{2J + 1}$$

où  $a_2(b)$  est défini par le potentiel responsable des collisions quasi-statiques, ce qui revient simplement à définir  $K_0$ .  $K_0$  est une fonction a priori inconnue de  $b$  et de  $v$ .

On a alors  $P_Q^{(k)}$  indépendant de  $k$  et égal à  $P^{(0)}$ . Nous avons vu, en étudiant l'effet simultané des collisions résonnantes et des collisions non-résonnantes que dans le développement asymptotique les probabilités de destruction de l'alignement et de l'orientation s'ajoutent simplement sans interférence.

En effet, la relation (50) peut s'écrire

$$(50 \text{ bis}) \quad P_{R+NR}^{(k)}(asy) = P_R^{(k)}(asy) + P_{NR}^{(k)}(asy)$$

Nous supposons qu'il est légitime d'adopter la même règle de composition en présence de collisions de quenching

$$(72) \quad \begin{array}{l} P_R^{(k)} \\ \text{ou NR} \end{array} + Q(asy) = \begin{array}{l} P_R^{(k)} \\ \text{ou NR} \end{array} (asy) + P_Q^{(k)}(asy)$$

.../...

Cette approximation permet de généraliser la formule (21)

$$(73) \quad P_{R \text{ ou NR}}^{(k)} + Q_{(asy)} = a_2(b) \left[ \frac{1 + k(b)}{2J+1} + (-)^{k+2J+1} \left\{ \begin{matrix} J & J & k \\ J & J & 2 \end{matrix} \right\} \right]$$

et où le coefficient  $a_2$  se calcule comme si les collisions de quenching n'existaient pas.

Nous nous proposons maintenant d'examiner les résultats que l'on peut attendre pour  $\sigma_a^{(k)}(v)$  en faisant plusieurs hypothèses sur la forme de  $K_0(b)$  et en utilisant systématiquement l'approximation d'ANDERSON.

Il est commode pour cela d'introduire la notion de portée du potentiel de quenching. Quantitativement, on pourra choisir comme définition de la portée le paramètre d'impact  $b_Q$  tel que  $P^{(0)}(b_Q) = \frac{1}{2}$  (figure 2)

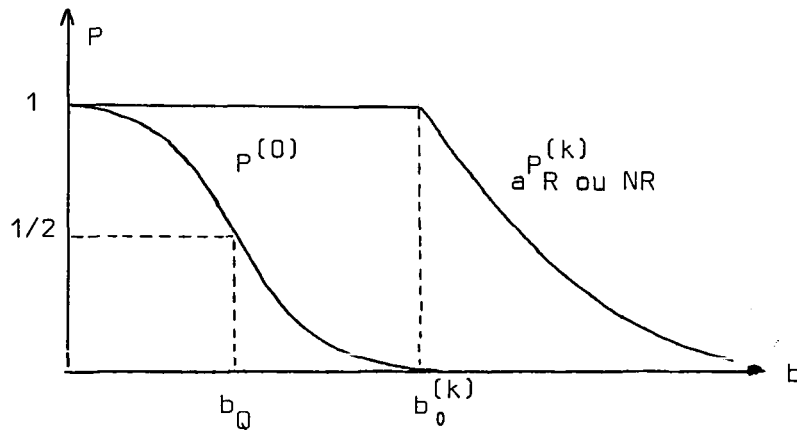


FIGURE 2

.../...

Si  $b_Q \ll b_0^{(k)}$  (comme c'est le cas sur la figure), il est bien certain que  $K \approx 0$  pour  $b > b_0^{(k)}$  et, en conséquence  $P_R^{(k)} + Q \equiv P_R^{(k)}$  pour toute valeur de  $b$ .  
ou NR ou NR

La section efficace totale est identique à celle que l'on calcule en tenant compte des collisions quasi-élastiques si la portée du potentiel de quenching est nettement inférieure (par un facteur 2 ou 3) au paramètre d'impact limite  $b_0$  d'ANDERSON défini pour le potentiel des collisions quasi-élastiques.

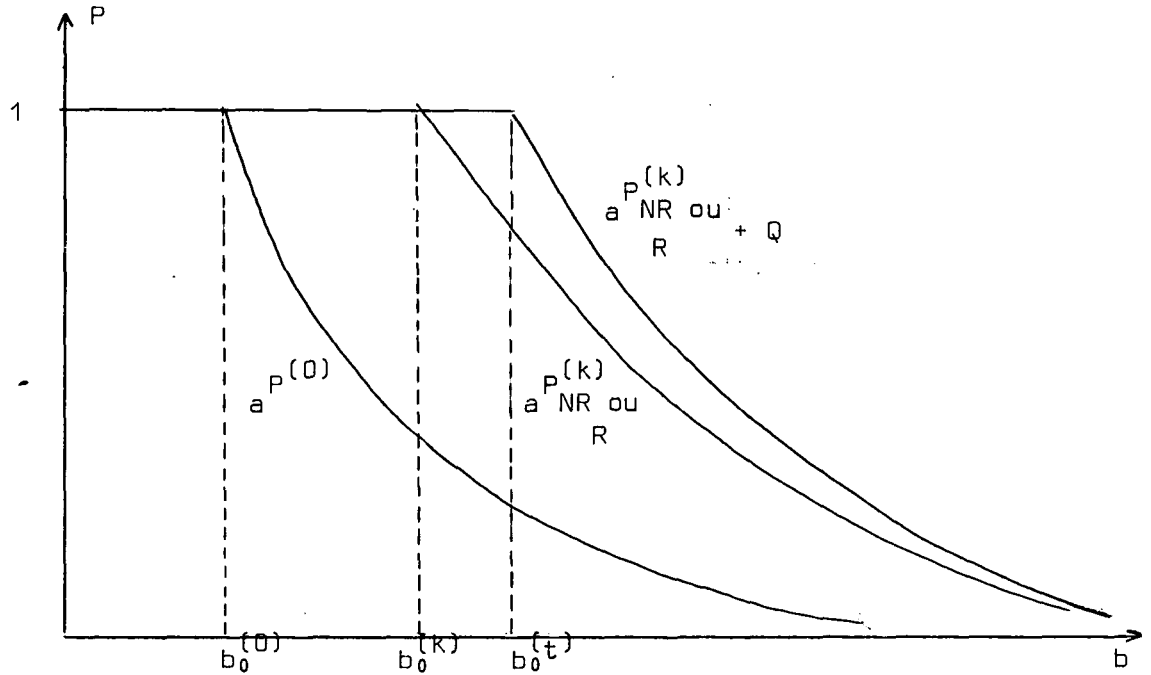
Or cette hypothèse correspond au cas le plus courant. Aussi, dans la pratique, si l'on mesure pour un niveau l'ensemble des sections efficaces  $\sigma^{(0)}$ ,  $\sigma^{(1)}$  et  $\sigma^{(2)}$ , on peut comparer directement les valeurs  $\sigma^{(1)}$  et  $\sigma^{(2)}$  mesurées aux valeurs théoriques calculées à partir des seules collisions quasi-élastiques, en ignorant complètement l'existence des collisions de quenching.

Cette confrontation utilisant la notion de paramètre d'impact présente néanmoins un aspect qualitatif que l'on peut préciser en majorant l'effet des collisions de quenching sur la section efficace totale. On suppose que la forme asymptotique de  $P^{(0)}$  est proportionnelle à  $P_{asy}^{(k)}$ , autrement dit que  $K_0$  est constant (figure 3) pour  $b > b_0^{(0)}$  paramètre d'impact limite des collisions de quenching.

Ceci constitue effectivement une majoration de la contribution des collisions de quenching dans la mesure où la décroissance de  $P^{(0)}$  en fonction de  $b$  est probablement plus rapide que celle de  $P_{NR}^{(k)}$ .  
ou R

.../...

FIGURE 3



de manière précise, on suppose

$$(74) \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} a_{NR \text{ ou } R}^{(k)} = a_2(asy) \left[ \frac{1}{2J+1} + (-)^{k+1} \left\{ \begin{array}{l} J \ J \ k \\ J \ J \ 2 \end{array} \right\} \right] \\ a_{NR \text{ ou } R}^{(k)} = 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{pour } b \geq b_0^{(k)} \\ \text{pour } b < b_0^{(k)} \end{array} \\ \\ \left\{ \begin{array}{l} a_{P^{(0)}} = a_2(asy) \frac{K_0}{(2J+1)} \\ a_{P^{(0)}} = 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{pour } b \geq b_0^{(0)} \\ \text{pour } b < b_0^{(0)} \end{array} \\ \\ \left\{ \begin{array}{l} a_{R \text{ ou } NR+Q}^{(k)} = a_2(asy) \left[ \frac{1+K_0}{2J+1} + (-)^{k+1} \left\{ \begin{array}{l} J \ J \ k \\ J \ J \ 2 \end{array} \right\} \right] \\ a_{R \text{ ou } NR+Q}^{(k)} = 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{pour } b \geq b_0^{(t)} \\ \text{pour } b < b_0^{(t)} \end{array} \end{array} \right.$$

.../...

Pour les collisions résonnantes, si  $a P^{(0)}$  est proportionnel à  $a P_R^{(k)}$ , on peut montrer très simplement la relation pour  $k \neq 0$  :

$$(75) \quad \left[ a \sigma_{R+Q}^{(k)} \right]^2 = \left[ a \sigma_R^{(k)} \right]^2 + \left[ a \sigma_Q^{(0)} \right]^2$$

Dans le cas où les collisions quasi-élastiques sont dues à un effet résonnant, si les développements asymptotiques des probabilités de destruction de la population et de l'alignement (ou de l'orientation) sont proportionnels, le carré de la section efficace totale est égal à la somme des carrés des sections efficaces de quenching seul et de destruction de l'alignement (ou de l'orientation) due aux seules collisions quasi-élastiques.

Cette propriété est due à la dépendance en  $b^{-4}$  des probabilités de destruction considérées. Elle correspond à une majoration certainement un peu forte de la contribution du quenching.

Dans le cas des collisions non résonnantes, si  $a P^{(0)}$  est proportionnel à  $a P_{NR}^{(k)}$ , on obtient la relation :

$$(76) \quad a \sigma^{(i)}(v) = 1,25 \pi b_0^{(i)2}$$

où les paramètres d'impact limite  $b_0^{(i)}$  ont les valeurs suivantes :

$$(77-a) \quad b_0^{(0)2} = \left[ \frac{7(J+1) J(2J+3) (2J-1)}{15} \right]^{1/5} K_0^{1/5} \delta^{2/5}$$

$$(77-b) \quad b_0^{(1)2} = \left[ \frac{7(2J+3) (2J-1)}{5} \right]^{1/5} \delta^{2/5}$$

.../...

$$(77-c) \quad b_0^{(2)^2} = \left[ \frac{21(4J^2+4J-7)}{5} \right]^{1/5} \delta^{2/5}$$

$$(77-d) \quad b_0^{(t,1)^2} = \left[ \frac{7(2J+3)(2J-1)}{5} \right]^{1/5} \left[ 1 + \frac{J(J+1) K_0}{3} \right]^{1/5} \delta^{2/5}$$

$$(77-e) \quad b_0^{(t,2)^2} = \left[ \frac{7(2J+3)(2J-1)}{5} \right]^{1/5} \left[ \frac{3(4J^2+4J-7)}{(2J+3)(2J-1)} + \frac{J(J+1) K_0}{3} \right]^{1/5} \delta^{2/5}$$

On obtient cette fois la relation (78) entre les sections efficaces

$$(78) \quad \left[ a \sigma_{NR+Q}^{(k)}(v) \right]^5 = \left[ a \sigma_{NR}^{(k)}(v) \right]^5 + \left[ a \sigma_Q^{(0)}(v) \right]^5$$

Dans le cas où les collisions quasi-élastiques sont dues à un effet non-résonnant, si les développements asymptotiques des probabilités de quenching et de destruction de l'alignement (ou de l'orientation) sont proportionnels, la puissance cinquième de la section efficace totale est égale à la somme des puissances cinquièmes des sections efficaces de quenching et de destruction de l'alignement (ou de l'orientation).

Comme dans la pratique  $a \sigma_{NR}^{(k)}(v) \gg a \sigma_Q^{(0)}(v)$ , l'effet des collisions de quenching sur la section efficace totale est le plus souvent complètement négligeable. Par exemple pour  $a \sigma_Q^{(0)} / a \sigma_{NR+Q}^{(k)} < 1/2$ , la correction relative est inférieure à 1%. Ce modèle phénoménologique des collisions de quenching qui implique une décroissance rapide des effets avec le paramètre d'impact ( $P_{asy}^{(0)} \propto b^{-10}$ ) est probablement plus vraisemblable que celui qui a été adopté pour les collisions résonnantes ( $P_{asy}^{(0)} \propto b^{-4}$ ).

.../...

Si on admet la dépendance en  $b^{-10}$  pour  $P_{asy}^{(0)}$ , on peut obtenir aisément l'effet des collisions de quenching sur les sections efficaces correspondant au cas résonnant à partir de l'analyse déjà faite ci-dessus pour le cas où les effets résonnants et non-résonnants sont simultanés.

En effet, si  $P_{asy}^{(0)} \propto b^{-10}$

$$(79) \quad \frac{a \sigma_{R+Q}^{(k)} - a \sigma_R^{(k)}}{\sigma_R^{(k)}} = a f_R^{(k)} \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_R^{(k)}} \right)$$

Or, on a vu que  $a f_R^{(k)}$  est une fonction qui décroît très rapidement avec  $\frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_R^{(k)}}$  (figure 1-III).

En particulier, si  $a \sigma_Q^{(0)} \ll a \sigma_R^{(k)}$

$$(80) \quad \frac{a \sigma_{R+Q}^{(k)} - a \sigma_R^{(k)}}{a \sigma_R^{(k)}} \approx \frac{8^4}{5^5} \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_R^{(k)}} \right) \approx 1,3 \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_R^{(k)}} \right)^5$$

alors qu'avec la même dépendance de  $P_{asy}^{(0)}$  en fonction de  $b$ , on déduit de (78)

$$(81) \quad \frac{a \sigma_{NR+Q}^{(k)} - a \sigma_{NR}^{(k)}}{a \sigma_{NR}^{(k)}} \approx \frac{1}{5} \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_{NR}^{(k)}} \right)^5$$

Avec cette même dépendance en  $b^{-10}$  pour  $P^{(0)}$ , on peut encore traiter le cas où les trois effets (effet résonnant, effet non-résonnant, quenching) agissent simultanément. En effet, on peut montrer les relations suivantes :

.../...

$$(82) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{a \sigma_{R+NR+Q}^{(k)} - a \sigma_{NR+Q}^{(k)}}{a \sigma_{NR+Q}^{(k)}} = a f_{NR+Q}^{(k)} \left( \frac{a \sigma_R^{(k)}}{a \sigma_{NR+Q}^{(k)}} \right) \quad \text{pour } a \sigma_{NR+Q}^{(k)} > a \sigma_R^{(k)} \\ \frac{a \sigma_{R+NR+Q}^{(k)} - a \sigma_R^{(k)}}{a \sigma_R^{(k)}} = a f_R^{(k)} \left( \frac{a \sigma_{NR+Q}^{(k)}}{a \sigma_R^{(k)}} \right) \quad \text{pour } a \sigma_{NR+Q}^{(k)} < a \sigma_R^{(k)} \end{array} \right.$$

$\sigma_{NR+Q}^{(k)}$  dépend de  $\sigma_Q^{(0)}$  par la relation (77). Là encore, il est facile de vérifier que si  $\sigma_Q^{(0)} / \sigma_{NR}^{(k)} < 1/2$ , l'effet des collisions de quenching se manifeste par une modification de la section efficace inférieure à 1%.

En conclusion, on peut dire que lorsque plusieurs effets contribuent simultanément à la destruction de l'alignement et de l'orientation, il suffit pratiquement pour obtenir la section efficace totale de ne tenir compte que de l'effet prépondérant. Les analyses détaillées de ce paragraphe ne sont nécessaires que si deux de ces effets diffèrent par un facteur compris entre 0,5 et 2.

Mais, même dans ce cas, la section efficace obtenue est très inférieure à la somme algébrique des sections efficaces prévues pour chaque effet individuel.

Physiquement, cela traduit le fait que lorsqu'un effet a déjà détruit une grandeur, l'existence d'autres effets ne peut rien faire de plus et ne modifie donc pas l'efficacité de l'ensemble.

Pour terminer, toujours dans l'hypothèse où la dépendance asymptotique, de la destruction de la population est en  $b^{-10}$ , on peut calculer le rapport des sections efficaces d'alignement et d'orientation pour les collisions non-résonnantes en présence de quenching :

.../...



$$(83) \quad \frac{a \sigma_{NR+Q}^{(2)}}{a \sigma_{NR+Q}^{(1)}} = \left( \frac{\frac{3(4J^2+4J-7)}{(2J+3)(2J-1)} + \frac{J(J+1) K_0}{3}}{1 + \frac{J(J+1) K_0}{3}} \right)^{1/5} \quad \text{c'est-à-dire}$$

$$\frac{a \sigma_{NR+Q}^{(2)}}{a \sigma_{NR+Q}^{(1)}} = \frac{a \sigma_{NR}^{(2)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \left( \frac{1 + \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_{NR}^{(2)}} \right)^5}{1 + \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \right)^5} \right)$$

et si  $\sigma_Q^{(0)} < \sigma_{NR}^{(k)}$ , on obtient la relation

$$(83 \text{ bis}) \quad \frac{a \sigma_{NR+Q}^{(2)}}{a \sigma_{NR+Q}^{(1)}} \approx \frac{a \sigma_{NR}^{(2)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \cdot \left( 1 + \left( \frac{a \sigma_Q^{(0)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \right)^5 \left[ \frac{1}{\left( \frac{a \sigma_{NR}^{(2)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \right)^5} - \frac{1}{\left( \frac{a \sigma_{NR}^{(1)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} \right)^5} \right] \right)$$

Si l'effet du quenching est négligeable, on obtient la relation :

$$(84) \quad \frac{a \sigma_{NR}^{(2)}}{a \sigma_{NR}^{(1)}} = \left[ \frac{3(4J^2+4J-7)}{4J^2+4J-3} \right]^{1/5}$$

Soit, le tableau suivant :

.../...

J	$a^P_{asy}^{(2)} / a^P_{asy}^{(1)}$	$a^{\sigma}_{NR}^{(2)} / a^{\sigma}_{NR}^{(1)}$
1	3/5	0,902
3/2	2	1,149
2	17/7	1,189
5/2	21/8	1,213
3	41/15	1,222
$\infty$	3	1,246

B.6 - La moyenne sur les vitesses

Comme OMONT l'a explicité de manière détaillée <sup>(22)</sup><sup>(23)</sup>, les expériences conduisent généralement à la détermination de l'effet des collisions sur le temps de relaxation de l'observable considéré (population, alignement ou orientation)

$$(85) \quad \frac{1}{T(k)} = \left[ \frac{1}{T(k)} \right]_{\text{collisions}} + \frac{1}{T'(k)}$$

où 1/T'(k) représente globalement l'effet des autres facteurs (durée de vie, diffusion multiple ...). En modifiant le nombre d'atomes perturbateurs (variation de la pression),

.../...

on peut obtenir l'effet des collisions  $\left( \frac{1}{\tau^{(k)}} \right)_{\text{coll}}$  à condition, bien entendu, que les effets de diffusion multiple cohérente ne changent pas dans l'intervalle de variation correspondant. Nous en verrons plusieurs exemples au chapitre IV.

Or si N est la densité des atomes perturbateurs  $\left( \tau^{(k)} \right)_{\text{coll}}$  obéit à la relation

$$(86) \quad \left( \frac{1}{\tau^{(k)}} \right)_{\text{coll}} = g^{(k)} = N \langle v \sigma^{(k)}(v) \rangle$$

On a coutume de définir la "section efficace"  $\sum^{(k)}$  indépendante de v par la relation

$$(87) \quad g^{(k)} = N \langle v \rangle \sum^{(k)}$$

ce qui revient à écrire, en comparant (86) et (87)

$$(88) \quad \sum^{(k)} = \frac{\langle v \sigma^{(k)}(v) \rangle}{\langle v \rangle}$$

et cette grandeur est, en général, différente de  $\langle \sigma^{(k)}(v) \rangle$ . Il convient de noter que cette définition de la section efficace diffère de celle donnée par MITCHELL et ZEMANSKY (72) qui définissent  $\sigma^2$

$$(89) \quad \sum^{(k)} = \pi \sigma^{2(k)}$$

Il est souvent commode de définir l'élargissement relatif dû aux collisions par rapport à la largeur naturelle  $\gamma$  par unité de pression

.../...

$$(90) \quad a^{(k)} = \frac{g^{(k)}}{\gamma P_{\text{torr}}} = \frac{N \langle v \sigma^{(k)}(v) \rangle}{\gamma P_{\text{torr}}}$$

C'est cette grandeur que l'on déduit immédiatement des expériences

Pour effectuer les moyennes, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la distribution des vitesses des atomes perturbateurs et perturbés. S'il est souvent légitime d'adopter une distribution maxwellienne des vitesses pour les atomes dans l'état fondamental (atomes perturbateurs), c'est en général discutable pour l'état excité (atomes perturbés). Nous adopterons néanmoins une distribution maxwellienne avec la même température pour les deux atomes dans tous les cas où cette précision s'avèrera nécessaire.

Il est alors facile de montrer que la fonction de distribution  $W(v)$  de la vitesse relative de 2 atomes de masses atomiques respectives  $M_1$  et  $M_2$  est donnée par la relation

$$(91) \quad \left\{ \begin{array}{l} W(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{u^3} v^2 \exp(-v^2/u^2) \\ \text{avec } u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad \text{et } u_i = \sqrt{\frac{2RT}{M_i}} \end{array} \right.$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue caractéristique de la distribution maxwellienne. On obtient les valeurs numériques suivantes :

.../...

$u(10^4 \text{ cm/s})$	Néon-Néon	Hélium-Néon
$T = 250^\circ\text{K}$	6,45	15,10
$T = 300^\circ\text{K}$	7,06	16,55
$T = 350^\circ\text{K}$	7,58	17,90

Cette fonction de distribution conduit aux valeurs moyennes qui suivent et qui nous servirons par la suite :

(91 bis) {

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} u & \langle v^{-1} \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} u^{-1} \\ \langle v^{3/5} \rangle &= \frac{2 \Gamma(9/5)}{\sqrt{\pi}} u^{3/5} & \langle v^{-2/5} \rangle &= \frac{2 \Gamma(13/10)}{\sqrt{\pi}} u^{-2/5} \quad \text{(note 1)} \end{aligned}$$

Nous allons maintenant discuter l'effet de cette moyenne dans les différents cas envisagés jusqu'à présent :

- effet résonnant
- effet non-résonnant
- superposition de plusieurs effets.

#### B.6 - a) Effet résonnant

Avec les deux méthodes d'approximation présentées en détail ci-dessus  
.../...

(note 1) Il s'agit dans ces formules de la fonction Gamma (x) notée ici  $\Gamma(x)$  pour la distinguer de la probabilité de transition  $\Gamma$  de la raie de résonance.

(approximation scalaire et approximation d'ANDERSON), la dépendance de  $\sigma_R^{(k)}(v)$  en fonction de  $v$  est en  $v^{-1}$ . Par suite,  $v \sigma_R^{(k)}(v)$  est indépendant de  $v$ .  $g_R^{(k)}$  et  $\alpha_R^{(k)}$  peuvent être calculés sans faire aucune hypothèse sur la fonction de distribution des vitesses.

On trouve, en utilisant (86) et (61), pour l'approximation scalaire

$$(92) \quad s_{g_R}^{(1)} = \frac{N\Gamma}{k_0^3} \pi^2 \quad s_{g_R}^{(2)} = \frac{N\Gamma}{k_0^3} \frac{3\pi^2}{5}$$

et en utilisant (86), (65) et (66), on trouve pour l'approximation d'ANDERSON :

$$(93) \quad a_{g_R}^{(1)} = \frac{N\Gamma}{k_0^3} 3\pi \quad a_{g_R}^{(2)} = \frac{N\Gamma}{k_0^3} 3\pi \sqrt{\frac{3}{5}}$$

où l'on peut voir que  $\alpha_{g_R}^{(k)}$  défini par l'approximation  $\alpha$  s'exprime sous la forme :

$$(94) \quad \alpha_{g_R}^{(k)} = \frac{N\Gamma}{k_0^3} \cdot \alpha_{h_R}^{(k)}$$

Il est intéressant de comparer les valeurs de  $\alpha_{h_R}^{(k)}$  déduites des approximations ci-dessus à celles obtenues par OMONT par un calcul tenant compte des commutateurs

$\alpha_{h_R}^{(k)}$	scal.	And.	calcul correct
k = 1	9,9	9,5	8,7
k = 2	5,9	7,4	7,3

.../...

C'est ce tableau qui montre la très grande similitude (mieux de 10%) entre les résultats du calcul correct et ceux obtenus en faisant l'approximation d'ANDERSON. L'approximation scalaire se trouve particulièrement mauvaise pour l'aligment. Il est commode d'utiliser la relation suivante déduite sans difficulté de (90) et de (94)

$$(95) \quad \alpha_R^{(k)} = 3,54 \cdot 10^{16} \cdot \left( \frac{T_0}{T} \right) \left( \frac{\lambda_0}{2\pi} \right)^3_{\text{cm}^3} \Lambda \alpha_R^{(k)}$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de la raie de résonance,  $\Lambda = \frac{\Gamma}{\gamma}$  le rapport de branchement de cette raie et  $T_0 = 273^\circ\text{K}$ .

On peut remarquer qu'à pression constante, l'élargissement relatif est alors inversement proportionnel à la température. Pour calculer  $\sum_R^{(k)}$ , il faut faire une hypothèse sur la distribution des vitesses. On obtient ici

$$(96) \quad \alpha \sum_R^{(k)} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma}{2u k_0^3} \alpha_R^{(k)}$$

où  $\Gamma$  est exprimé en (seconde)<sup>-1</sup> et non en mégahertz.

#### B.6 - $\beta$ ) Effet non-résonnant

$\langle v \sigma(v) \rangle$  dépend cette fois de la distribution des vitesses. En effet, en utilisant (76), (40), (86) et (91), on obtient successivement

$$\begin{aligned} a_{NR}^{(2)} &= \left[ \frac{3(4J^2+4J-7)}{(2J+3)(2J-1)} \right]^{1/5} a_{NR}^{(1)} \\ &= 1,25 \pi \left[ \frac{21(4J^2+4J-7)}{5} \right]^{1/5} \left( \frac{\pi}{16} \right)^{2/5} \left( \frac{\pi}{\Delta E} \right)^{2/5} \langle v^{3/5} \rangle N \end{aligned}$$

.../...

$$(97) \quad \sigma_{NR}^{(2)} = 2,86 \left[ \mathcal{F}(J) \right]^{1/5} \left( \frac{\beta}{\Delta E} \right)^{2/5} u^{3/5} N$$

où  $\mathcal{F}(J) = 4J^2 + 4J - 7$  (cette notation est due à LECLUSE<sup>(69)</sup>). A pression constante, l'élargissement relatif est proportionnel à  $T^{-7/10}$ , ce qui confère donc un effet légèrement différent du cas résonnant.

Il est intéressant de comparer dans ce cas  $\sum_{NR}^{(k)}$  et  $\langle \sigma_{NR}(v) \rangle$ . On obtient

$$\frac{\sum_{NR}^{(k)}}{\langle \sigma_{NR}(v) \rangle} = \frac{\langle v^{3/5} \rangle / \langle v \rangle}{\langle 1/v^{2/5} \rangle} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(9/5)}{2 \Gamma(13/10)} = 0,945$$

ce qui montre que dans ce cas la "section efficace" est très voisine de la valeur moyenne de  $\sigma_{NR}(v)$ . Ce résultat n'est pas général comme on peut s'en convaincre en faisant le même calcul dans le cas résonnant.

$$\frac{\sum_R^{(k)}}{\langle \sigma_R^{(k)}(v) \rangle} = \frac{\pi}{4} = 0,785$$

#### B.6 - $\gamma$ ) Superposition de plusieurs effets

Nous avons vu qu'il était possible d'expliciter  $\sigma_{A+B}^{(k)}(v)$  sous forme d'une fonction de  $\sigma_A(v)$  et de  $\sigma_B(v)$ . Lorsque la dépendance vis-à-vis de  $v$ , de  $\sigma_A(v)$  et  $\sigma_B(v)$  est la même, le moyennage est très simplement résolu.

Par exemple, pour l'effet simultané de collisions non résonnantes et de collisions de quenching variant en  $b^{-10}$ , tous les résultats démontrés sur  $\sigma_{NR+Q}^{(k)}(v)$

.../...



sont valables pour  $\sum_{NR+Q}^{(k)}$ . En particulier

$$(98) \quad \left( \sum_{NR+Q}^{(k)} \right)^5 = \left( \sum_{NR}^{(k)} \right)^5 + \left( \sum_Q^{(0)} \right)^5$$

ou

$$(98 \text{ bis}) \quad \left( \sum_{NR+Q}^{g(k)} \right)^5 = \left( \sum_{NR}^{g(k)} \right)^5 + \left( \sum_Q^{g(0)} \right)^5$$

Si, par contre, la dépendance vis-à-vis de la vitesse de  $\sigma_A(v)$  et  $\sigma_B(v)$  n'est pas la même, le problème est plus complexe. Or, c'est bien ce qui se passe lors de la superposition des effets résonnants et des effets non résonnants.

Nous nous bornerons ici à présenter les résultats dans le cadre de l'approximation d'ANDERSON.

A partir de (93) et (97), on déduit la relation suivante :

$$(99) \quad \frac{\sum_{NR}^{g(k)}}{\sum_{NR}^{(k)}} = \frac{\sum_{NR}^{(k)}}{\sum_{NR}^{(k)}} = \frac{v^{3/5}}{\langle v^{3/5} \rangle} \cdot \frac{\sum_{NR}^{\sigma(k)}(v)}{\sum_{NR}^{\sigma(k)}(v)}$$

Comme nous l'avons fait pour  $\sigma_{R+NR}$ , nous nous proposons de rechercher la modification relative entraînée sur la section efficace totale  $\sum_a$  ou sur l'élargissement  $\sum_a g$  résultant de l'effet prépondérant par la contribution de l'effet le plus faible.

Pour cela, nous poserons :

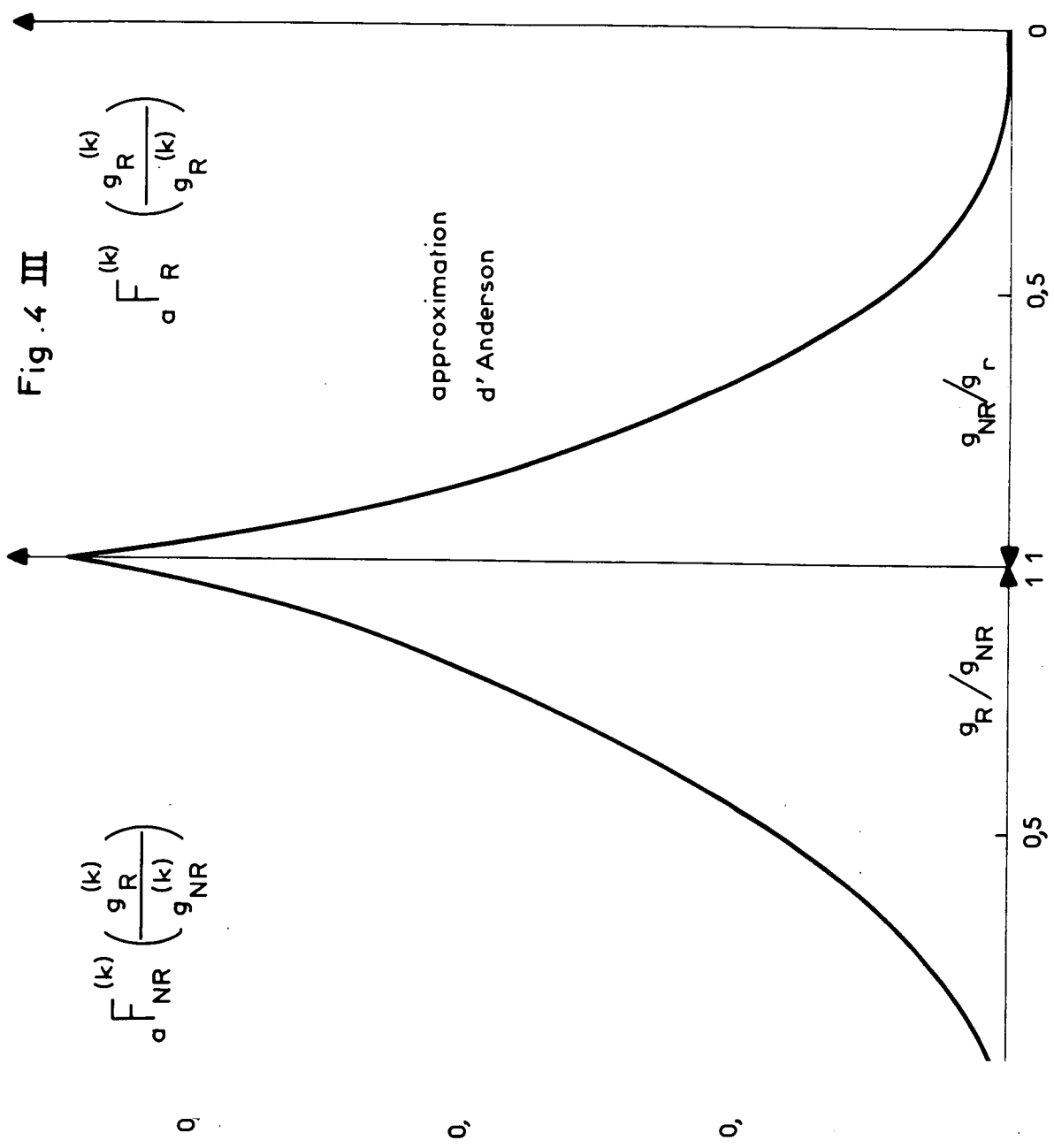
.../...

Fig. 4 III

$$F_{\sigma R}^{(k)} \left( \frac{g_R^{(k)}}{g_R^{(k)}} \right)$$

$$F_{\sigma NR}^{(k)} \left( \frac{g_R^{(k)}}{g_{NR}^{(k)}} \right)$$

approximation  
d'Anderson



• pour  $a_{R}^{g(k)} > a_{NR}^{g(k)}$

$$a_{R}^{F(k)} \left( \frac{g_{NR}}{g_R} \right) = \frac{a_{R+NR}^{g(k)} - a_{R}^{g(k)}}{a_{R}^{g(k)}} = \frac{a_{R+NR}^{(k)} - a_{R}^{(k)}}{a_{R}^{(k)}}$$

et

• pour  $a_{NR}^{g(k)} > a_{R}^{g(k)}$

$$a_{NR}^{F(k)} \left( \frac{g_{NR}}{g_R} \right) = \frac{a_{R+NR}^{g(k)} - a_{NR}^{g(k)}}{a_{NR}^{g(k)}} = \frac{a_{R+NR}^{(k)} - a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}}$$

(100)

Ces fonctions  $a_{R}^{F(k)}$  et  $a_{NR}^{F(k)}$  peuvent être calculées simplement à partir de  $a_{R}^{f}$  et  $a_{NR}^{f}$  comme nous le montrons dans l'appendice A-III. Leurs valeurs sont représentées dans la figure 4.

L'allure de  $a_{R}^{F}$  est voisine de celle de  $a_{R}^{f}$ .

La figure 4 montre bien qu'il n'y a lieu de tenir compte des deux effets simultanés que si  $0,5 < g_{NR} / g_R < 2$ . Sinon, l'ensemble des résultats peut être interprété par l'effet prépondérant à lui seul.

Dans l'intervalle de variation du rapport  $g_{NR} / g_R$  qui nécessite de tenir compte des deux effets, la section efficace totale  $a_{R+NR}^{(k)}$  ou l'élargissement  $g_{R+NR}^{(k)}$  est bien inférieure à la somme des contributions de chacun des effets.

On peut enfin remarquer que dans le cas où les effets non-résonnants et résonnants <sup>se</sup> superposent à des collisions de quenching, on peut encore écrire la relation :

.../...

$$(101) \quad \frac{a_{R+NR+Q}^g - a_{NR+Q}^g}{a_{NR+Q}^g} = a_{NR+Q}^F(k) \left( \frac{q_R}{g_{NR+Q}} \right)$$

Cette formule nous sera utile pour l'interprétation des résultats obtenus sur le niveau  $3s_2$ .

### C. CALCUL PRATIQUE DE L'EFFET NON-RESONNANT DANS QUELQUES NIVEAUX DU NEON

---

#### C.1 - Remarques sur l'évaluation de $p^2$ et de $\Delta E$

Il est difficile d'évaluer la précision à attendre du calcul de l'effet non-résonnant en raison de l'approximation grossière qui consiste à remplacer la sommation de tous les processus du 2e ordre sur les états intermédiaires par un terme  $V^2/\Delta E$ . Nous nous proposons ici de discuter la validité de cette approximation afin d'en déduire quelques règles pratiques pour calculer  $p^2$  défini dans l'état fondamental par la somme  $e^2 (\sum r_i)$  et l'écart d'énergie moyen  $\Delta E$ .

Exprimée dans la base des états d'énergie des atomes 1 et 2 (pas nécessairement d'espèces chimiques identiques)  $|1(E_i) 2(E_j) \rangle$ , la sommation se présente sous la forme

$$(102) \quad \sum_{ij} \frac{\langle 1(E_e) 2(E_f) | V | 1(E_{e'}) 2(E_{e''}) \rangle \langle 1(E_{e'}) 2(E_{e''}) | V | 1(E_e) 2(E_f) \rangle}{E_{e'} + E_{e''} - E_e - E_f}$$

Pour que le remplacement de cette sommation par  $V^2/\Delta E$  ait un sens, il faut que pour les différents états intermédiaires  $e'e''$ , le dénominateur d'énergie varie peu.

.../...

Pour les collisions entre atomes de gaz rare, cette condition est assez bien vérifiée, tout au moins lorsque l'atome perturbé n'est pas dans un niveau de résonance. Le spectre I des gaz rares (spectre discontinu de l'atome excité non ionisé) est constitué en effet par un ensemble de niveaux compris dans une faible gamme d'énergie (3 à 4 eV) séparé de l'état fondamental par un écart beaucoup plus important (15 à 20 eV)

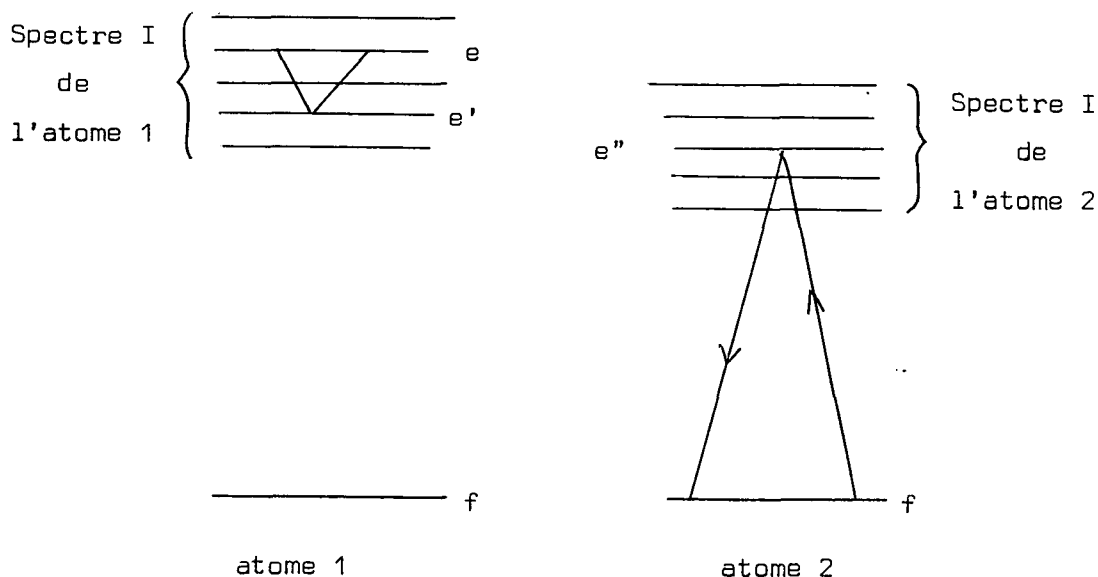


FIGURE 5-III

Il est clair sur cette figure que le dénominateur d'énergie dépend peu du couple de niveau  $e'e''$  et est pratiquement égal à l'écart compris entre l'état fondamental et le spectre I de l'atome perturbateur.

Mais ceci suppose qu'on limite la sommation aux niveaux discrets du spectre I des deux atomes. En d'autres termes, on néglige l'effet de transitions

.../...

vers le spectre continu. Ceci est légitime dans la mesure où le dénominateur d'énergie qui pondère leur contribution est très supérieur à  $\Delta E$ , mais il importe alors de ne pas surévaluer leur contribution en les introduisant de manière détournée dans  $p^2$ .

On commence donc par calculer la polarisabilité  $p^2$  de l'état fondamental :

Formellement, en effet,  $p^2$  est défini par la valeur moyenne dans l'état fondamental de  $e^2 (\sum_i \vec{r}_i)^2$  où la somme est étendue à tous les électrons. Si on faisait ainsi la sommation sur tous les électrons, on donnerait le même poids aux processus dans lesquels un électron d'une couche interne de l'atome perturbateur effectue une transition et à ceux pour lesquels c'est un électron externe qui effectue une transition alors que le dénominateur d'énergie correspondant à ces deux types de transition est très différent.

En limitant la sommation aux seuls électrons externes, on convient de négliger les processus engageant la transition d'un électron interne; ceci est légitime dans la mesure où les configurations correspondant à l'excitation d'un électron interne sont très éloignées de celles qui résultent de l'excitation d'un électron externe.

Nous conviendrons de poser

$$(103) \quad p^2 = e^2 \left( \sum_{\substack{\text{électrons} \\ \text{externes}}} r_i \right)^2 = e^2 \sum_{\substack{\text{électrons} \\ \text{externes}}} r_i^2$$

si les électrons externes sont tous identiques.

Comment s'applique cette règle sur des cas précis ?

.../...

Pour l'hélium, les deux électrons de la configuration  $1s^2$  participent effectivement à la sommation.

Aussi, en utilisant les fonctions d'ondes radiales de SLATER, on trouve (d'après II-36)

$$(104) \quad \text{SLATER} \quad p_{\text{He}}^2 = 2e^2 \langle r^2 \rangle_{1,2; 1,2} = 1,5 e^2 a_0^2$$

Cette valeur est à comparer avec les résultats obtenus par HARTREE - FOCK (<sup>73</sup>), PEKERIS (<sup>74</sup>) et la détermination expérimentale déduite de la mesure de la constante de VERDET (<sup>73</sup>)

$p_{\text{He}}^2 / e^2 a_0^2$	SLATER	HARTREE FOCK	PEKERIS	Constante de VERDET
	1,5	2,370	2,25749	2,279

Nous admettons dans toute la suite

(105)

$$p_{\text{He}}^2 = 2,3 e^2 a_0^2$$

Pour le néon, la configuration de l'état fondamental est  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Il est certain que les six électrons p sont inclus dans la sommation ( $p_{\text{inf}}^2$ ). On peut alors également tenir compte des deux électrons 2s dont l'excitation conduit à des configurations assez proches ( $p_{\text{max}}^2$ ). Par contre, l'excitation des deux électrons 1s du coeur correspond à des configurations très éloignées et doit être négligée.

On obtient donc, en utilisant les fonctions d'ondes de SLATER :

.../...

$$6 e^2 < r^2 >_{2p} > < p_{Ne}^2 < 8 e^2 < r^2 >_{2p}$$

soit encore :

$$(106) \quad 5,3 < p_{Ne} \text{ (SLATER)} < 7,0$$

Il est intéressant de confronter cette détermination avec celle obtenue théoriquement par la méthode de HARTREE-FOCK et celle déduite des mesures de la constante de VERDET (<sup>73</sup>)

$p_{Ne}^2 / e^2 a_0^2$	SLATER	HARTREE-FOCK	Constante de VERDET
	6,15	6,082	5,776

L'accord est ici très bon entre les différentes déterminations. Nous admettrons par la suite

(107)

$$p_{Ne}^2 = 6 e^2 a_0^2$$

En utilisant la règle énoncée ci-dessus pour l'évaluation de  $\Delta E$  et la formule (102) pour  $g_{NR}^{(k)}$ , on peut calculer le rapport des élargissements par effet non-résonnant dipole induit-dipole induit sur n'importe quel niveau excité d'un atome X de masse atome M, respectivement induits par le néon et l'hélium

.../...



$$(108) \quad \frac{a_{NR}^{(k)}(X^*, Ne)}{a_{NR}^{(k)}(X^*, He)} = \left( \frac{(\Delta E)_{He}}{(\Delta E)_{Ne}} \right)^{2/5} \left( \frac{p_{Ne}^2}{p_{He}^2} \right)^{2/5} \left( \frac{M+20}{10(M+10)} \right)^{3/10}$$

en prenant  $M_{Ne} = 20$  et  $M_{He} = 2$ ; ou encore en utilisant la formule (88), on trouve pour le rapport des sections efficaces de collision

$$(109) \quad \frac{\sum_{NR}^{(k)}(X^*, Ne)}{\sum_{NR}^{(k)}(X^*, He)} = \left( \frac{(\Delta E)_{He}}{(\Delta E)_{Ne}} \right)^{2/5} \left( \frac{p_{Ne}^2}{p_{He}^2} \right)^{2/5} \left( \frac{10(M+2)}{M+20} \right)^{1/5}$$

Cette dernière relation conduit, dans le cas du mercure par exemple, aux résultats suivants :

$$(110) \quad \frac{\sum_{NR}^{(k)}(Hg^*, Ne)}{\sum_{NR}^{(k)}(Hg^*, He)} = 2,4$$

On peut également calculer par la même technique le rapport des sections efficaces  $Hg^* - Ne$  et  $Hg^* - A$ . On obtient, en utilisant pour  $p_A^2$  la valeur proposée par DALGARNO et KINGSTON (<sup>73</sup>), la relation

$$(111) \quad \frac{\sum_{NR}^{(k)}(Hg^*, Ne)}{\sum_{NR}^{(k)}(Hg^*, A)} = 0,46$$

Ces valeurs méritent d'être confrontées avec les résultats expérimentaux :

	$6^3P_1$ (a)	$6^3P_1$ (b)	$6^3P_1$ (c)	$6^1P_1$ (d)	$6^3P_2$ (e)	$6^3P_2$ (f)
(Ne) / (He)	1,08	1,15±0,08	1,235±0,060	0,77±0,15	1,26±0,20	1,14±0,14
(Ne) / (Ar)	0,46	0,56±0,05	0,575±0,060	0,38±0,08	0,52±0,10	0,52±0,10

.../...

- (a) F. GROSSETÊTE (<sup>75</sup>)
- (b) J.P. BARRAT, D. CASALDA, J.L. COJAN et J. HAMEL (<sup>76</sup>)
- (c) J.P. FAROUX, J. BROSEL (<sup>77</sup>)
- (d) P. JEAN, M. MARTIN, D. LECLER (<sup>78</sup>)
- (e) D. CASALTA, M. BARRAT (<sup>79</sup>)
- (f) TITTEL (<sup>80</sup>)

On voit sur ce tableau que si on interprète relativement bien le rapport des sections efficaces avec le néon et avec l'argon, il y a contradiction très nette entre les valeurs expérimentales et la valeur proposée ici (110) pour le rapport entre l'effet du néon et l'effet de l'hélium.

On peut signaler que BYRON et FOLEY (<sup>65</sup>) ont proposé pour ce rapport des sections efficaces de collision sur l'hélium et sur le néon la valeur 1,18 qui est beaucoup plus proche des résultats expérimentaux. Toutefois, il semble qu'ils ne fassent intervenir dans le calcul de  $p^2$  que deux électrons (aussi bien pour le néon que pour l'hélium) ce qui, à notre avis, ne repose sur aucune justification.

J.P. FAROUX (<sup>68</sup>) propose de rejeter le modèle de l'interaction dipole induit-dipole induit pour les collisions du mercure aussi bien avec le néon qu'avec l'hélium. En tenant compte d'un terme répulsif en  $R^{-12}$ , on peut comprendre au moins qualitativement les résultats expérimentaux. Toutefois, J.P. FAROUX a montré que le modèle de l'interaction dipole induit-dipole induit s'appliquait bien aux gaz rares plus lourds et en particulier à l'argon. L'accord relativement bon entre les rapports théoriques et expérimentaux des effets de l'argon et du néon nous conduisent à

.../...

penser que cette méthode permet toutefois de prévoir un ordre de grandeur raisonnable des sections efficaces avec le néon. Les résultats théoriques avec l'hélium doivent par contre être multipliés par un facteur de l'ordre de 2.

Pour les niveaux excités du néon, l'application des relations (108) et (109) conduit à prévoir cette fois

$$(112) \quad \frac{a_{NR}^{g(k)}(\text{Ne}^* - \text{Ne})}{a_{NR}^{g(k)}(\text{Ne}^* - \text{He})} = 1,10$$

$$(113) \quad \frac{\sum_{NR}^{(k)}(\text{Ne}^* - \text{Ne})}{\sum_{NR}^{(k)}(\text{Ne}^* - \text{He})} = 2,55$$

Ces rapports seront confrontés avec les résultats expérimentaux au chapitre IV.

C.2 - Calcul explicite de  $g_{NR}^{(k)}$  et  $\sum_{NR}^{(k)}$  dans quelques cas particuliers

Pour la polarisabilité de l'état excité, on ne rencontre pas en général la difficulté soulevée par la sommation sur tous les électrons dans  $p^2$ . En effet, seuls les électrons externes sont susceptibles de présenter une anisotropie et de contribuer à la polarisabilité. On prendra donc légitimement les valeurs de  $\overline{P}$  déterminées en II-F-4. En utilisant les valeurs suivantes :

$$p_{\text{Ne}}^2 = 6,082 a_0^2 . e^2 \qquad \Delta E_{\text{Ne}} = 17 \text{ eV}$$

la relation (97) conduit à l'expression :

.../...

$$(114) \quad a_{NR}^{(2)}(Ne^*.Ne) = 1,20 \cdot 10^7 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{7/10} \left( \frac{P}{e^2 a_0^2} \right)^{2/5} P_{\text{torr}} \left[ \frac{4J^2 + 4J - 7}{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/5}$$

dans laquelle  $P$  est l'élément de matrice réduit de la polarisabilité à l'intérieur de l'état excité.

On obtient de la même manière :

$$(115) \quad \sum_{NR}^{(2)}(Ne^*.Ne) = 4,45 \cdot 10^{-15} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/5} \left( \frac{P}{e^2 a_0^2} \right)^{2/5} \left[ \frac{4J^2 + 4J - 7}{J(2J-1)(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/5}$$

Les valeurs de  $a_{NR}^{(2)}(Ne^*-He)$  et  $\sum_{NR}^{(2)}(Ne^*-He)$  se déduisent alors en utilisant les formules (112) et (113).

Les résultats qui suivent sont donnés pour  $T = 300^\circ K$ .

.../...

Etats	$\frac{a_{NR}^{(2)}(Ne^*-Ne)}{P_{torr}}$ ( $10^6 s^{-1}$ )	$a_{NR}^{(2)}(Ne^*-Ne)$ ( $10^{-16} cm^2$ )	$\frac{a_{NR}^{(2)}(Ne^*-He)}{P_{torr}}$ ( $10^{-6} s^{-1}$ )	$a_{NR}^{(2)}(Ne^*-He)$
$ 2p^5 3p(2)\{1/2\ 3/2\}\rangle$	30	120	27	47
$ 2p_4 \rangle$	<u>19,6</u>	<u>77</u>	<u>17,8</u>	<u>30</u>
$ 2p^5 3p(2)\{3/2\ 3/2\}\rangle$	28	109	25	43
$ 2p_2^* \rangle$	0	0	0	0
$ 2p_2 \rangle$	<u>8,1</u>	<u>32</u>	<u>7,4</u>	<u>12</u>
$ 2p_{10}^* \rangle$	0	0	0	0
$ 2p_{10} \rangle$	3,8	15	3,4	6
$ 2p^5 5s(1)\{1/2\ 1/2\}\rangle$	0,33	1,3	0,3	0,5
$ 3s_2^* \rangle$	2,0	7,8	1,7	3,1
$ 3s_2 \rangle$	<u>16</u>	<u>63</u>	<u>14</u>	<u>25</u>
$ 2p^5 4s(1)\{1/2\ 1/2\}\rangle$	0,58	2,3	0,53	0,9
$ 2s_2^* \rangle$	2,5	10	2,2	4
$ 2s_2 \rangle$	<u>7,6</u>	<u>30</u>	<u>6,9</u>	<u>12</u>
$ 1s_5^* \rangle$	5,8	23	5,3	9
$ 1s_5 \rangle$	4,5	<u>18</u>	4,1	<u>7</u>

Les valeurs soulignées sont calculées à partir des vecteurs d'état proposés pour les niveaux à la fin du chapitre II. Ce sont ces valeurs que nous aurons à comparer avec les valeurs expérimentales.

.../...

C H A P I T R E I V

Partie Expérimentale

---

UTILISATION D'UN LASER A GAZ POUR  
L'ÉTUDE DES INTERACTIONS RESPONSABLES DE LA RELAXATION DE  
CERTAINS NIVEAUX EXCITÉS DU NÉON. APPLICATIONS.

A. INTRODUCTION. LE MONTAGE EXPERIMENTAL

---

Le but de ces expériences a été exposé dans l'introduction générale. Il s'agit tout d'abord de vérifier les conclusions de l'analyse théorique de l'effet d'une irradiation laser résonnante sur des atomes excités (<sup>8</sup>), analyse dont nous avons rappelé le principe et les conclusions au chapitre I. Plus précisément, il faut montrer que l'on peut déduire effectivement les temps de relaxation de la population et de l'alignement à partir des mesures effectuées sur la lumière de fluorescence émise par des atomes excités. L'un des principes essentiels de cette vérification repose sur la confrontation d'expériences effectuées sur un même milieu atomique en utilisant des

.../...

dispositifs d'excitation différents (irradiation directe d'un même niveau par des raies laser différentes, transfert d'excitation par émission spontanée (<sup>14</sup>)(<sup>17</sup>) à partir d'un niveau en interaction directe avec une raie laser), ou des méthodes de détection différentes (observation de la lumière de fluorescence émise par le niveau étudié sur plusieurs raies de fluorescence, comparaison entre les résultats des mesures de R et de F).

Une fois définie la méthode d'obtention pratique de ces temps de relaxation -ce qui fera l'objet du paragraphe B-, nous pourrons envisager l'étude pratique des interactions responsables de la relaxation (diffusion multiple cohérente de raies de fluorescence, collisions avec les atomes de l'état fondamental, effets de la décharge) en étudiant la dépendance des temps de relaxation vis-à-vis des paramètres qui caractérisent le milieu atomique.

La réalisation de ce programme a nécessité la mise en place d'un montage expérimental dans lequel il est commode de distinguer le dispositif d'excitation, c'est-à-dire le laser hélium-néon, du système de détection destiné à analyser les modifications induites par le laser sur la lumière de fluorescence émise par les atomes excités.

#### A.1 - Dispositif d'excitation : le laser hélium-néon

Le choix du laser Hélium-Néon, suggéré au départ de nos travaux par ses avantages technologiques (relative facilité de réalisation) et économiques par rapport aux lasers à gaz ionisés par exemple, s'est révélé tout à fait satisfaisant pour deux raisons essentielles.

.../...

- a) le laser Hélium-Néon présente un gain assez fort sur de nombreuses raies du néon pour que l'oscillation laser puisse avoir lieu sur ces raies, ce qui permet d'étudier plusieurs niveaux du néon et de confronter dans chaque cas les effets de plusieurs méthodes d'excitation.
- b) bien que l'intensité des raies émises par ces lasers He-Ne soit en général faible (quelques milliwatts), la densité d'énergie est suffisante pour induire de manière appréciable des modifications de population et d'alignement dans certains niveaux excités à condition de placer les atomes de néon que l'on se propose d'étudier à l'intérieur de la cavité laser.

Le dispositif expérimental déjà décrit à plusieurs reprises <sup>(10)</sup><sup>(12)</sup><sup>(13)</sup><sup>(14)</sup><sup>(17)</sup> se présente alors de la manière suivante (fig. 1 et 2) :

Entre deux miroirs à multicouches diélectriques, nous disposons une cellule C de longueur 5 cm et un tube amplificateur L de longueur 115 cm.

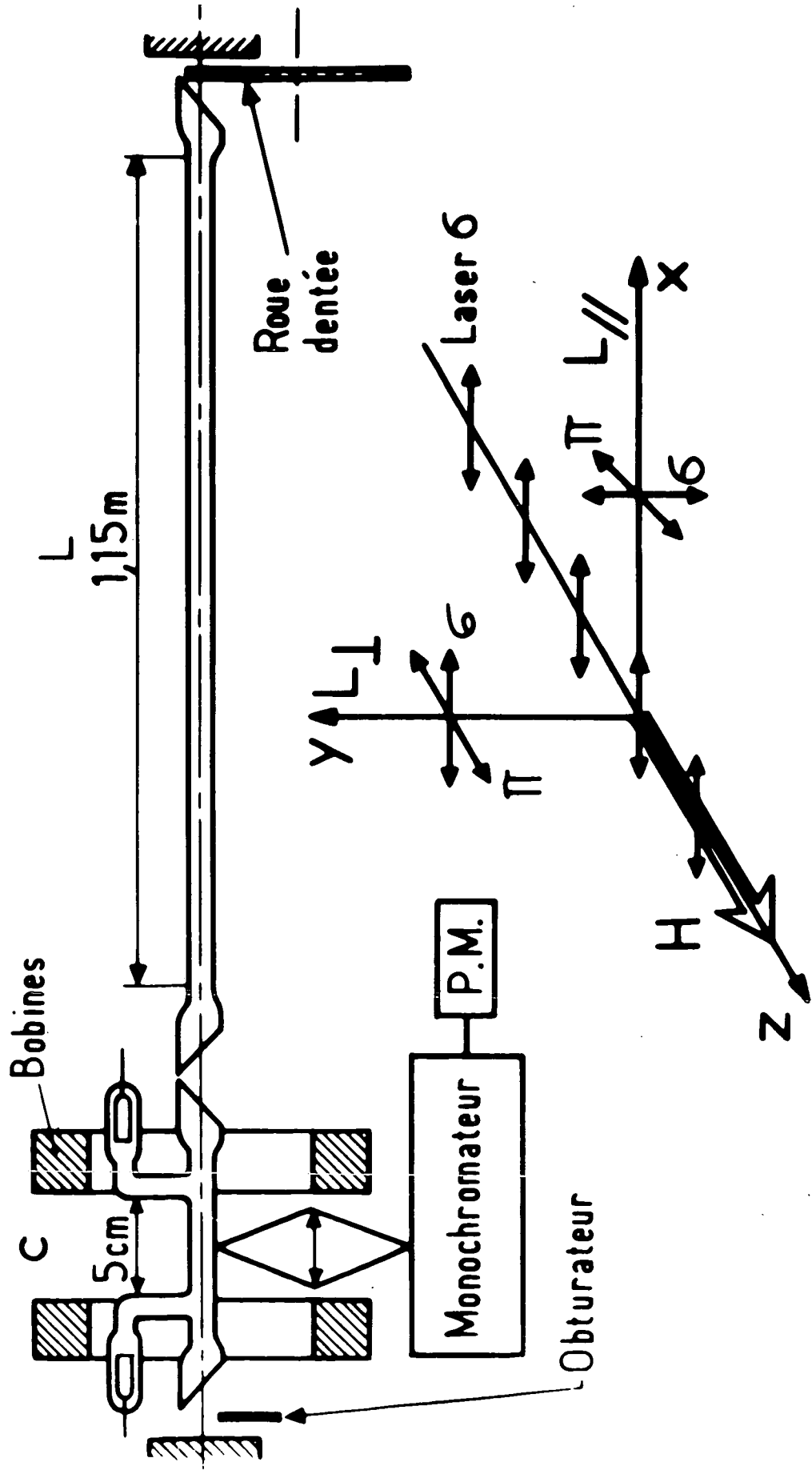
La cellule C contient les atomes étudiés. Elle est remplie d'un mélange d'hélium et de néon en proportions variables qui est excité par une décharge continue d'intensité réglable. Deux bobines en position de Helmholtz permettent d'appliquer sur C un champ magnétique axial que l'on peut varier de manière continue de -150 à +150 gauss. Ces bobines sont de petites dimensions (diamètre moyen de 18 cm) de façon à appliquer sur L un champ relativement faible. En contrepartie, l'homogénéité du champ magnétique est seulement de 1% sur toute la longueur de C. Ce champ magnétique est étalonné à 5‰ près avec un gaussmètre Bell. En réalité, comme nous l'avons signalé dans l'introduction générale, l'importance de cet étalonnage ne joue qu'un rôle négligeable dans la plupart de nos mesures. Une deuxième paire de bobines permet de

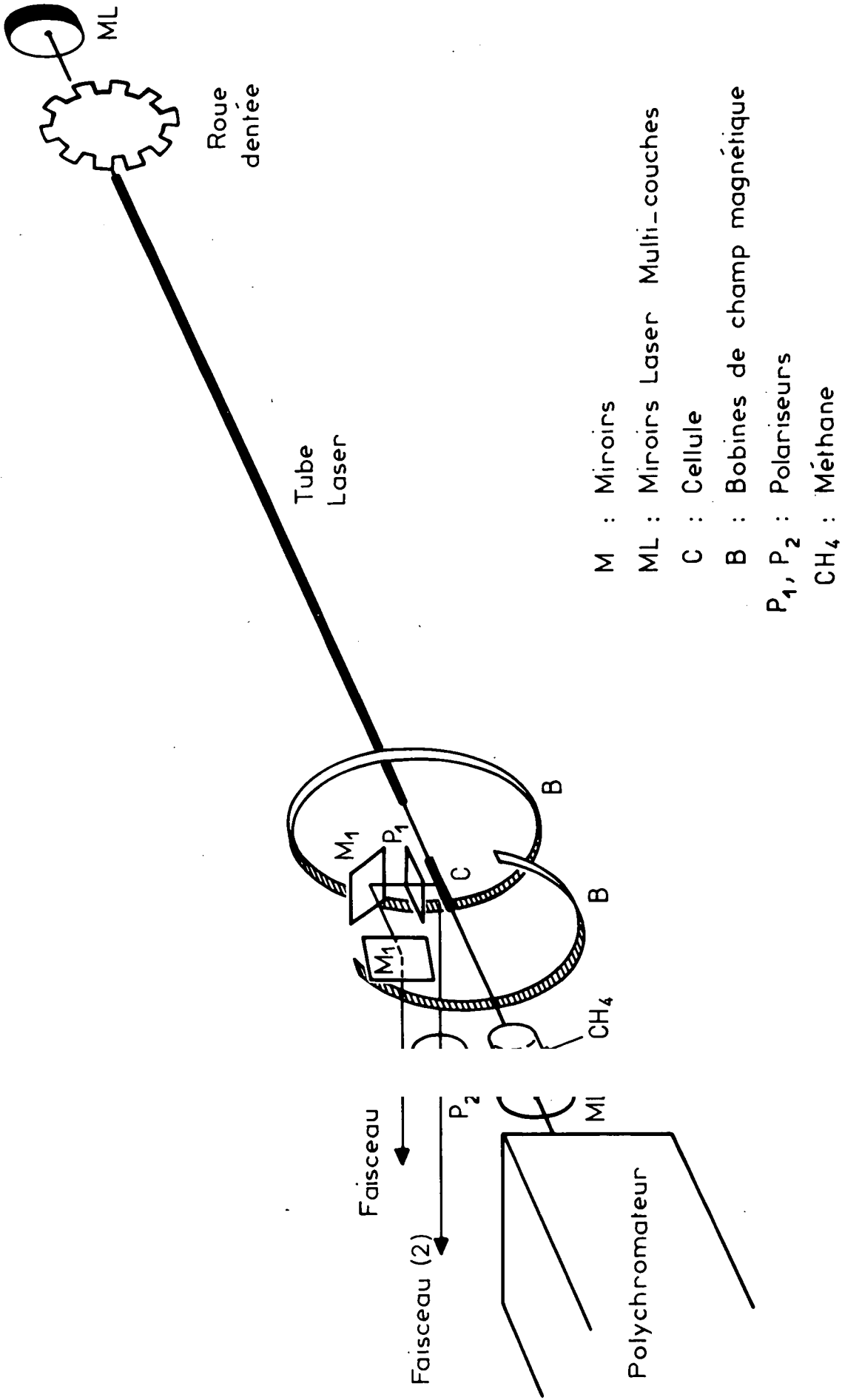
.../...



Fig. 1-IV

Montage expérimental





MONTAGE

Fig. 2-IV

compenser la composante du champ magnétique terrestre perpendiculaire à l'axe du laser.

L'oscillation laser est assurée par le tube L, beaucoup plus long que C, dans lequel la nature du mélange Hélium-Néon et les conditions de décharge sont ajustées pour assurer le maximum d'intensité lumineuse. En général, L est alors amplificateur pour plusieurs raies du néon.

Le choix de la longueur d'onde d'oscillation (fig. 3) est assuré le plus souvent par des miroirs sphériques à multicouches diélectriques dont le coefficient de réflexion n'est proche de 1 que pour faible gamme de longueurs d'onde (note 1).

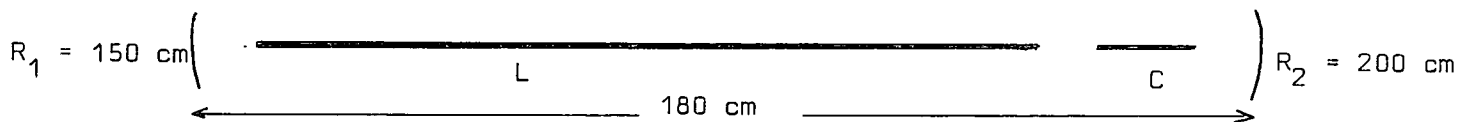
.../...

---

(note 1) En réalité, on utilise les mêmes multicouches diélectriques pour obtenir l'oscillation sur la raie 6328 Å ( $3s_2-2p_4$ ) et sur la raie 6401 Å ( $3s_2-2p_2$ ). La longueur d'onde est alors déterminée par la courbure des miroirs.

Quand deux raies issues d'un même niveau sont en compétition, l'oscillation se produit pratiquement de manière unique sur celle qui présente le gain le plus fort. Or, quel que soit le mélange Hélium-Néon choisi, le milieu présente un gain plus fort pour la raie 6328 Å ( $3s_2-2p_4$ ). Conformément à ces prévisions, l'oscillation laser se produit effectivement sur la raie 6328 Å ( $3s_2-2p_4$ ) pour toutes les configurations de miroirs recommandées par FOX et LI (<sup>81</sup>) pour obtenir le maximum d'intensité laser.

Par contre, lorsque la configuration des miroirs est trop convergente comme sur la figure ci-dessous, l'oscillation se produit sur la raie 6401 Å ( $3s_2-2p_2$ )



Pour interpréter cette anomalie, BURLAMACCHI et T. DI FRANCIA d'une part,<sup>(82)</sup> TOBIAS et STROUSE<sup>(83)</sup> d'autre part, ont invoqué le rôle de lentille divergente joué par le milieu atomique pour la raie 6401 Å en raison de la dispersion anormale présentée par le milieu pour cette longueur d'onde. Cette hypothèse est très bien confirmée par les travaux de SCHLIE et VERDEVEN<sup>(84)</sup>. Cette longueur d'onde est en effet proche de celle de la raie 6402 Å ( $2p_3-1s_5$ ) qui tombe sur un niveau métastable très peuplé et par suite capable d'induire cette dispersion anormale. De plus, comme les métastables sont détruits sur les parois, il existe un gradient de densité qui est responsable de l'effet de lentille pour tout le tube.

Pour que nos expériences soient interprétables, il faut éliminer complètement l'oscillation sur tout autre raie que celle qui a été choisie. Or, quel que soit le choix des miroirs, l'oscillation peut se produire sur la longueur d'onde  $\lambda = 3,39 \mu$  ( $3s_2-3p_4$ ), mais l'oscillation est bloquée et le laser oscille alors uniquement sur une des autres transitions possibles si l'on met du méthane dans les intervalles libres de la cavité. Il est essentiel de mettre du méthane aussi bien entre le tube L et la cellule C que près des miroirs multicouches, car la raie  $3,39 \mu$  oscille très facilement et, par cascades radiatives, elle peut perturber tous les niveaux inférieurs.

Le contrôle de l'unicité des longueurs d'onde d'oscillation est très facile dans le domaine visible. Il suffit d'interposer un réseau sur le faisceau émis par le laser et d'analyser à l'oeil le rayonnement émis. Pour le domaine infrarouge, nous avons disposé à l'extérieur de la cavité un polychromateur. A l'intérieur de ce polychromateur, la séparation des raies est obtenue par un réseau Jarrell-Ash 300 traits/mm. L'intensité des raies susceptibles d'osciller sur le montage  $\left\{ \begin{array}{l} 3,39 \mu (3s_2-3p_4); \\ 1,52 \mu (2s_2-2p_1); \\ 1,15 \mu (2s_2-2p_4) \end{array} \right\}$  est mesurée simultanément par trois détecteurs photorésistants Kodak placés convenablement.

En plus de l'oscillation sur  $3,39 \mu$ , nous avons assuré dans ces conditions l'oscillation laser sur les raies rassemblées dans le tableau ci-dessous (voir fig. 3) qui contient en outre les conditions de mélanges les plus favorables

.../...

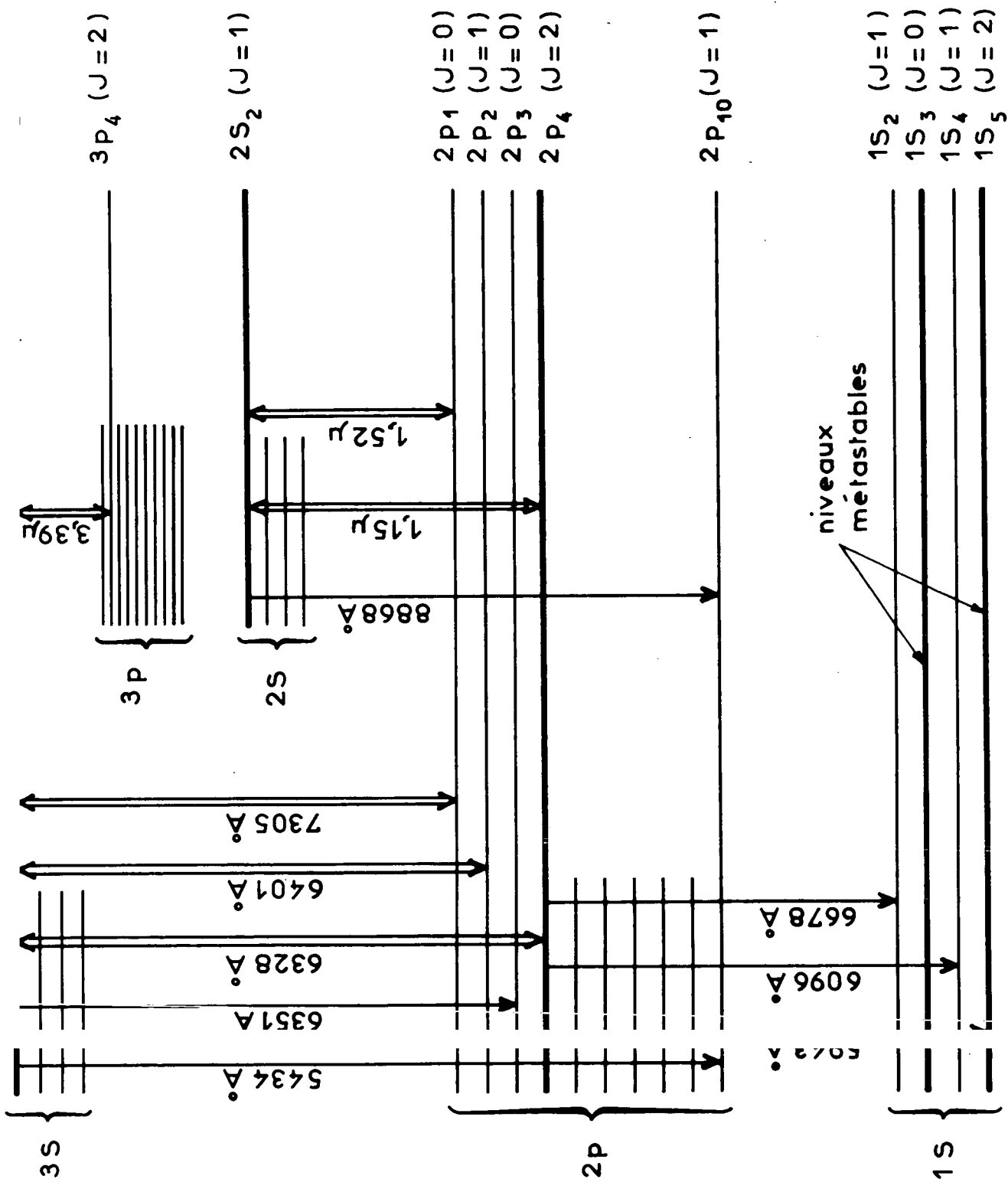


Schéma des niveaux d'énergie

Fig. 3-IV

Longueur d'onde	% Ne	P <sub>totale</sub> (torr)
0,6328 Å <sup>o</sup>	20%	1,4 - 1,6
0,7305 Å <sup>o</sup>	15%	1,1 - 1,2
0,6401 Å <sup>o</sup>	15%	1,2 - 1,3
1,15 μ	10%	1,5 - 2,0
1,52 μ	10%	2,5 - 3,0

L'oscillation laser se produit alors sur une série de modes répartis autour de la fréquence  $\omega_0$  de la transition atomique envisagée. Ces modes sont très monochromatiques et leur position précise est définie par la configuration de la cavité (ici, sa longueur) et l'indice du milieu atomique. Ici, ils sont en pratique répartis régulièrement dans le profil Doppler de la raie et leur nombre, déterminé par le milieu atomique et le niveau des pertes de la cavité et sa longueur, est souvent de l'ordre de la dizaine. Nous nous sommes limités le plus souvent à la mesure de l'intensité globale émise par le laser à l'extérieur de la cavité. La stabilité de fonctionnement ou son indépendance vis-à-vis de paramètres externes au laser ne font références qu'à cette intensité globale et non pas à l'intensité et à la position de chaque mode. Pour faire varier l'intensité du laser, on utilise un diaphragme placé entre le tube L et le miroir qui en est le plus proche. Ce diaphragme obture partiellement le faisceau laser. Une telle opération modifie assez peu la fraction de la cellule irradiée par le faisceau laser.

.../...

Le tube L et la cellule C étant fermés aux deux extrémités par des fenêtres de Brewster qui assurent un minimum de pertes pour la cavité, l'oscillation laser est de polarisation rectiligne et "σ cohérente" en raison de la direction du champ magnétique appliqué.

Le tube L et la cellule C sont reliés à un banc de pompage destiné à assurer leur remplissage et comportant à cet effet plusieurs ampoules de gaz remplies de mélanges d'hélium et de néon naturels dont les proportions sont données par le fournisseur (l'Air Liquide) et contenant respectivement les proportions suivantes de néon : 100%, 20%, 10%, 1%, 0%. Un système de sas permet de réaliser des mélanges de composition intermédiaire à partir des mélanges précédents. La pression totale dans C est mesurée par une jauge de MacLeod. Pour la pression de L, en général moins cruciale, on se contente de la mesure fournie par une jauge de Pirani, calibrée périodiquement par comparaison avec une jauge de MacLeod.

L'introduction de la cellule C à l'intérieur de la cavité est intéressante à plusieurs titres :

- a - la cellule C, placée à l'intérieur de la cavité, est soumise à une irradiation de 100 à 1000 fois plus intense que si C était placée à l'extérieur. Alors qu'on a environ  $10^4$  photons par mode et par  $\text{cm}^3$  à l'extérieur, on en a de  $10^6$  à  $10^7$  à l'intérieur. Les effets de l'irradiation sont par suite bien plus importants que si C se trouvait à l'extérieur de la cavité.
- b - cependant, les caractéristiques du rayonnement laser sont pratiquement indépendantes des caractéristiques du milieu atomique de C, ce qui entraîne deux conséquences.

.../...

- tout d'abord, cette méthode nécessite seulement l'existence dans C d'une différence de populations entre le niveau supérieur et le niveau inférieur de la transition laser. Le milieu atomique de C peut être absorbant puisque c'est L qui assure l'oscillation laser. La gamme de pressions et de mélanges qu'il est possible d'étudier est très étendue et n'est limitée en pratique que par la possibilité d'obtenir une décharge stable dans C.

- d'autre part, le champ magnétique appliqué sur C n'affecte pas le fonctionnement du laser. A cause de la petite taille des bobines génératrices du champ magnétique, l'ensemble du tube amplificateur reste dans un champ trop faible pour que son gain soit modifié quand C est soumis à un champ de plusieurs dizaines de gauss. Il est facile de s'en assurer en mesurant l'intensité émise par le laser lorsque la cellule n'est pas excitée par une décharge. L'existence d'une décharge dans C perturbe assez peu l'intensité émise. Cet effet est de l'ordre de quelques % et ne dépasse qu'exceptionnellement 10%. Mais l'influence du champ magnétique sur cette perturbation reste nettement plus faible et dans la pratique, il est inférieur aux dérives de fonctionnement (au moins 1%). C'est cette indépendance du fonctionnement du laser vis-à-vis du champ magnétique qui justifie la description du faisceau laser par un ensemble de champs électriques de fréquences et d'amplitudes données, alors que dans des expériences comparables effectuées avec un seul tube laser soumis à un champ magnétique sur toute sa longueur, il est nécessaire de tenir compte, dans l'interprétation des résultats de la réaction du champ sur l'oscillation laser.

#### A.2 - Le système de détection

On observe la lumière de fluorescence émise par C perpendiculairement à l'axe du laser simultanément dans deux directions respectivement parallèles et per-

.../...



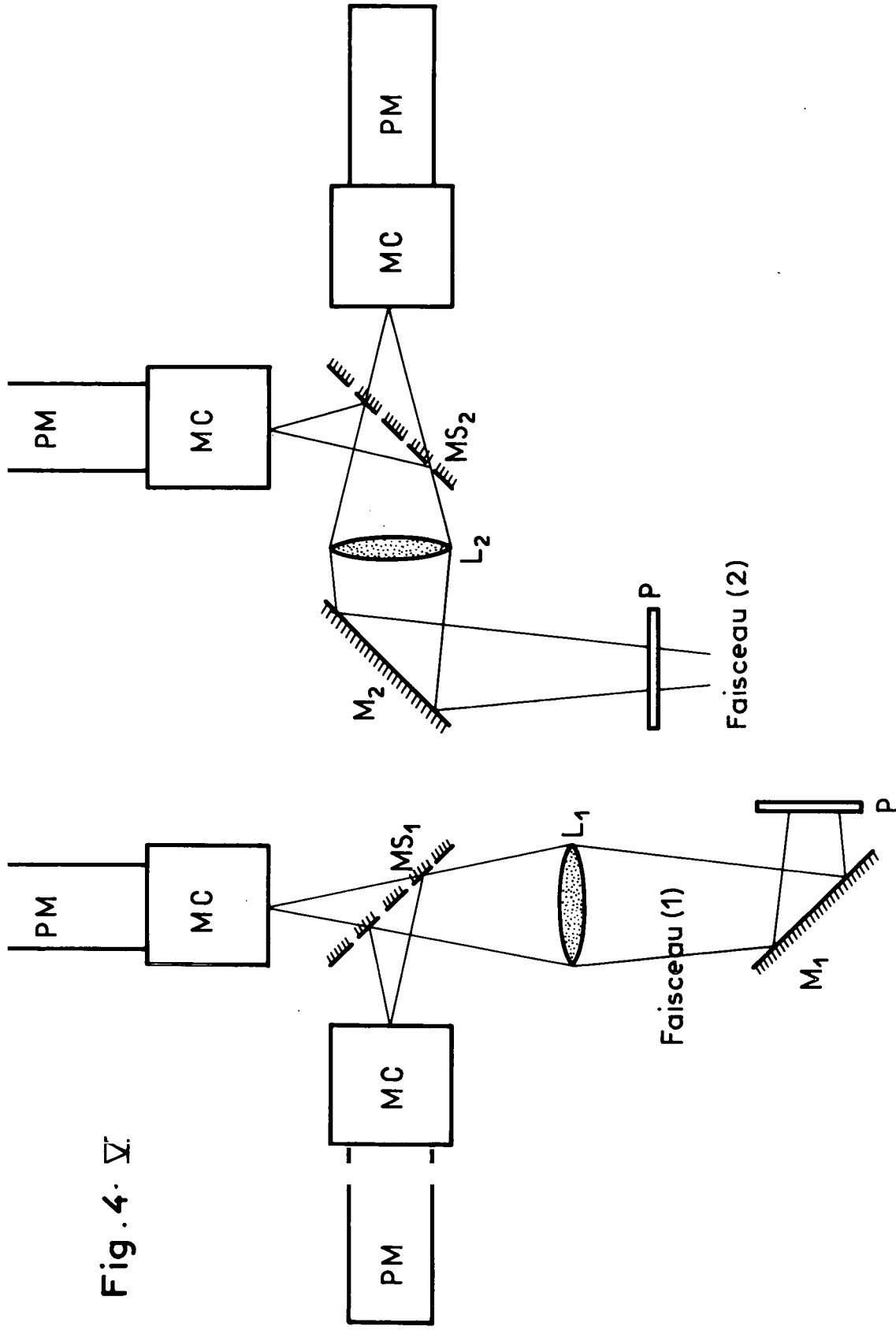
pendiculaires à la direction de polarisation du laser.

Le principe du montage est le suivant : dans chaque direction d'observation, le faisceau lumineux traverse un polariseur ( $\pi$  ou  $\sigma$ ) et les différentes raies sont isolées par un monochromateur suivi d'un photomultiplicateur. L'adjonction à ce montage d'une lame semi-transparente et d'un deuxième monochromateur dans chaque direction d'observation permet l'étude simultanée de deux raies de fluorescence (fig. 4).

Etant donnée la forme très allongée de la cellule, il y a intérêt à former l'image de la cellule sur la fente d'entrée du monochromateur. Nous avons utilisé deux types de monochromateurs dont les performances (pouvoir séparateur, ouverture) se sont révélées sensiblement équivalentes. Les monochromateurs Bausch et Lomb de focale 50 cm munis de réseaux à 600 traits/mm blazés à  $3000 \text{ \AA}$  et travaillant au 2ème ordre dans la région où nous les avons le plus souvent utilisés (c'est-à-dire entre  $5000$  et  $6000 \text{ \AA}$ ) ont un pouvoir de résolution très inférieur au pouvoir de résolution théorique en raison d'aberrations géométriques consécutives à l'emploi d'un miroir sphérique dans une position très éloignée de l'axe. Aussi, à moins de réduire considérablement la hauteur des fentes, ce qui diminue l'intensité lumineuse de manière le plus souvent inacceptable, on ne peut séparer totalement deux raies que si leur écart est d'au moins  $10 \text{ \AA}$ . Les monochromateurs Jarrell-Ash M 25 de focale 25 cm ont dans la pratique un pouvoir de résolution équivalent. Leur ouverture est légèrement plus faible (0,25 au lieu de 0,3 pour les Bausch et Lomb), mais ils sont beaucoup plus maniables que les précédents (taille réduite, fonctionnement dans n'importe quelle position). Aussi en avons-nous fait un large usage.

.../...

Fig. 4. V.



MC Monochromateurs  
 PM Photomultiplicateurs  
 P Polariseurs

M<sub>1,2</sub> Miroirs  
 MS<sub>1,2</sub> Miroirs semi transparents  
 L<sub>1,2</sub> Lentilles

Système de détection optique

Pour la détection des raies du domaine visible, nous avons utilisé des photomultiplicateurs EMI 9258 QB et RCA 7265 équipés de la couche trialcaline S 20 qui est particulièrement indiquée dans le rouge.

Pour les raies infrarouges (entre 0,8  $\mu$  et 1,2  $\mu$ ), nous avons utilisé des photomultiplicateurs Radiotechnique 150 CVP équipés d'une couche S1. Ces photomultiplicateurs infrarouges présentent un courant d'obscurité très fort et, par ce fait même, un bruit important. Pour diminuer ce courant d'obscurité, ils ont été refroidis par un courant d'azote commandé par un système de régulation de température : la sensibilité des photomultiplicateurs 150 CVP varie en effet de façon appréciable avec la température (c'est ce qui nous a imposé une régulation de température). La température de fonctionnement de l'ordre de  $-30^{\circ}$  est maintenue constante à 2 ou 3° près. Cette régulation s'est alors révélée tout à fait suffisante.

Suivant les cas, nous avons utilisé deux techniques expérimentales pour enregistrer les variations des courants photoélectriques ainsi obtenus.

a) observation directe : les signaux continus émis par les photomultiplicateurs sont directement envoyés sur les enregistreurs. Un obturateur placé dans la cavité laser permet d'interrompre le faisceau laser et de discerner ainsi la modification de la lumière de fluorescence due à l'irradiation laser.

b) modulation du faisceau laser (fig. 2) : pour beaucoup de mesures, seule la modification de la lumière de fluorescence due à l'irradiation laser a de l'importance; il est alors intéressant de l'atteindre directement par une modulation du faisceau laser. Une roue dentée, entraînée par un moteur synchrone et placée dans

.../...

la cavité, permet d'obturer périodiquement le faisceau laser à une fréquence de 130 cycles/seconde. L'intensité d'irradiation est modulée en créneaux, sensiblement carrés, de durée  $\tau = 3,8$  ms. Etant donnée la section du faisceau laser, les temps de descente et de montée des créneaux sont de l'ordre de  $\tau/20$ . La durée des créneaux est très supérieure aux constantes de temps du système : durée de vie des atomes de  $10^{-8}$  s et temps de construction de l'onde laser de  $10^{-6}$  s (si on suppose qu'il faut 1000 allers et retours de l'onde dans la cavité pour arriver à un régime stationnaire). La théorie, faite dans le cas d'un régime stationnaire, est donc encore valable.

Dans ces conditions, les raies de fluorescence, issues des niveaux de la transition laser ou des niveaux alimentés par cascade ou par collisions, sont modulées en créneaux. A l'aide de détections synchrones, on mesure, dans chaque direction d'observation, l'amplitude de modulation du courant photoélectrique; la référence étant fournie par le signal émis par un détecteur mesurant directement l'intensité du laser. Lorsqu'elle est applicable, cette technique présente l'avantage d'améliorer sensiblement le rapport signal sur bruit : le bruit de la décharge à très basse fréquence (fluctuations) étant particulièrement important et parfois comparable à la modification d'intensité lumineuse induite par le laser, se trouve en effet automatiquement éliminé, et l'expérience montre que le bruit à la fréquence de 130 c/s est beaucoup plus faible.

.../...

## B. L'OBTENTION DES TEMPS DE RELAXATION DE LA POPULATION ET DE L'ALIGNEMENT

---

---

Nous avons vu au chapitre I que l'on pouvait déduire de la "réponse linéaire" des atomes à l'irradiation laser (effets du second ordre) les temps de relaxation  $1/\Gamma(0)$  et  $1/\Gamma(2)$  de la population et de l'alignement. Dans ce but, nous avons défini trois grandeurs sur la lumière de fluorescence émise par un ensemble d'atomes soumis à une irradiation uniforme,

- . la largeur  $\Delta H$  de l'effet Hanle
- . l'anisotropie en champ nul  $R$  de la lumière  $\sigma$
- . le rapport des intensités  $F$  de la lumière  $\pi$  émise simultanément sur deux raies de fluorescence.

Il s'agit tout d'abord de définir des grandeurs analogues  $\Delta H'$ ,  $R'$  et  $F'$  sur les enregistrements des courants photoélectriques (directs ou modulés) que nous venons de définir alors que les atomes de C ne sont pas soumis en général à une irradiation uniforme et de montrer que  $\Delta H'$ ,  $R'$  et  $F'$  tendent effectivement vers  $\Delta H^{(1)}$ ,  $R^{(1)}$  et  $F^{(1)}$  pour les intensités de laser évanescentes.

Nous exposerons ensuite les vérifications de la théorie du chapitre I qui permettent de justifier cette méthode de mesure des temps de relaxation.

.../...

B.1 - Définition de  $\Delta H'$ , R' et F' sur les enregistrements

Il y a deux raisons qui interdisent la détermination directe de  $\Delta H$ , R et F définis au chapitre I.

- a) l'intensité de l'irradiation laser n'est pas uniforme dans toute la région de C dont on observe les raies de fluorescence.
- b) la mesure de R est basée sur la comparaison de l'intensité lumineuse émise dans 2 directions, tandis que celle de F est basée sur la comparaison de l'intensité lumineuse émise sur deux raies de fluorescence. Dans les deux cas, il se pose donc aussi un problème d'équilibre entre les deux bancs de mesure. De même, pour déterminer  $\Delta H$  avec précision, on est amené à opposer les signaux émis dans deux directions; ceci introduit encore un problème d'équilibrage.

Le courant photoélectrique I donné par un banc de mesure est proportionnel à la somme des contributions des volumes élémentaires vus par le système de détection (d)

$$(1) \quad I_d = s_d \int_{V_d^{obs}} L_d d^3 r$$

$s_d$  caractérise la sensibilité du système de mesure (d).

L'intensité lumineuse L est donnée par les équations (I-26) et (I-27).

Nous poserons également :

$$(2) \quad {}^{(0)} I_d = s_d \int_{V_d} {}^{(0)} L_d d^3 r$$

.../...

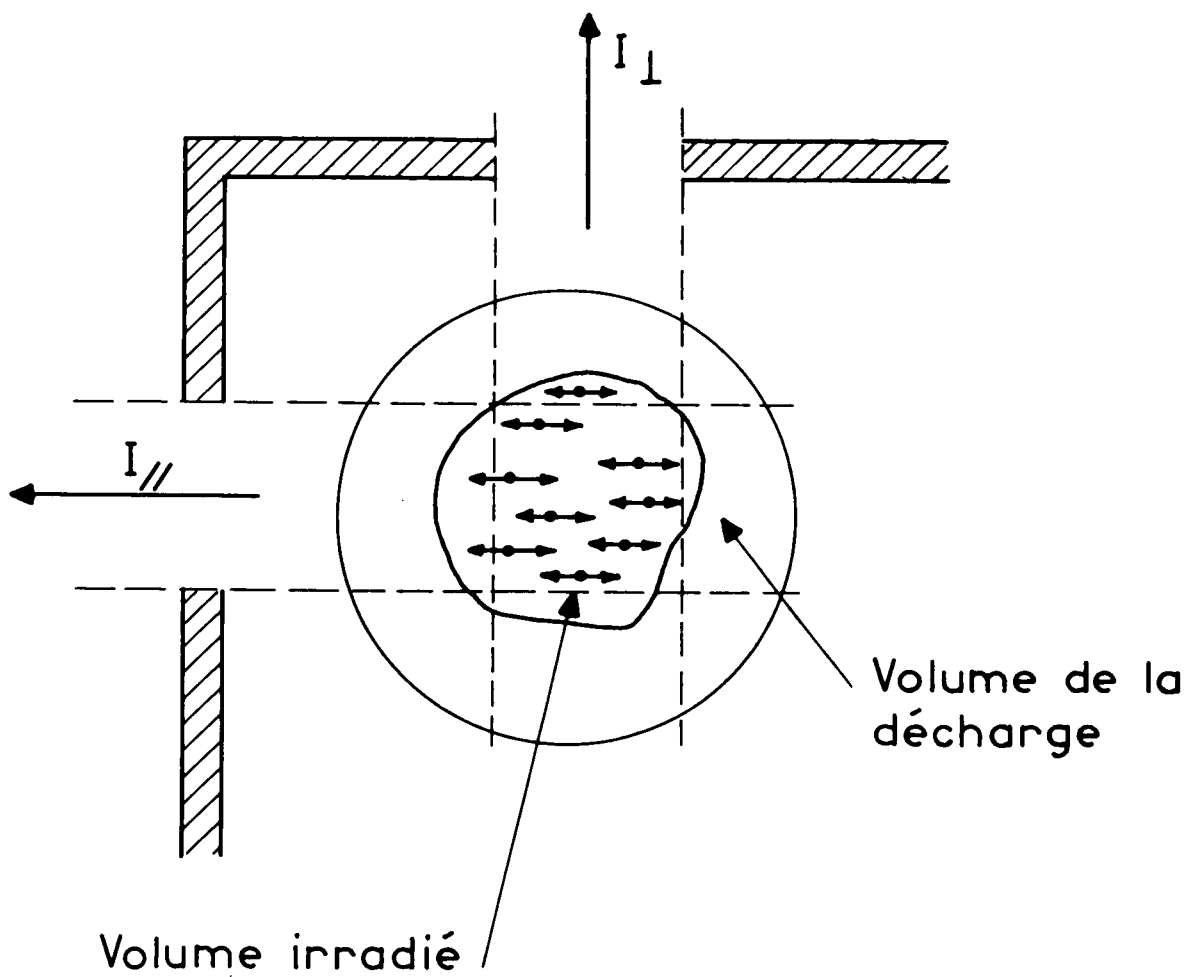


Fig. 5-IV

$$(3) \quad \Delta I_d = s_d \int_{V_d} \left( {}^{(2)}L_d + {}^{(4)}L_d + \dots \right) d^3 r$$

où les symboles  ${}^{(0)}L$ ,  ${}^{(2)}L$ ,  ${}^{(4)}L$  définis au chapitre I par l'équation (I-26 bis) représentent l'effet des ordres successifs de l'interaction avec le laser.

Comme on observe également la lumière émise par des atomes qui n'interagissent pas avec le faisceau laser (fig. 5), la modification relative macroscopique de l'intensité de fluorescence définie par

$$(4) \quad M_d = \frac{\Delta I_d}{{}^{(0)}I_d} = \frac{\int_{V_d} \Delta L_d d^3 r}{\int_{V_d} {}^{(0)}L d^3 r}$$

n'a pas de signification physique précise : son ordre de grandeur constitue une borne inférieure de la modification microscopique  $\Delta L / {}^{(0)}L$  dans la région irradiée.

En champ fort, nous savons que le rayonnement émis est isotrope (note 1), cependant les valeurs mesurées  $M_{||}$  et  $M_{\perp}$  (dans les directions  $\phi = 0$  et  $\phi = \pi/2$ ) sont sensiblement différentes car les volumes observés  $V_{||}$  et  $V_{\perp}$  sont différents.

.../...

(note 1) Nous entendons ici par champ fort un champ magnétique suffisant pour séparer les sous-niveaux Zeeman par un écart grand par rapport à leur largeur naturelle. Les phénomènes d'anisotropie liés à la diffusion multiple en champ fort <sup>(19)</sup><sup>(22)</sup> ne se produisent qu'à des champs suffisant pour séparer les profils Doppler des composantes polarisés et par suite beaucoup plus intenses que ceux considérés dans ce travail.



En remplaçant dans (3)  $^{(2)} L_d$  par son expression donnée en I-27, on obtient :

$$(5) \quad \Delta I_d = s_d \lambda_d(H) \int_{V_d} D d^3 r + s_d \int_{V_d} \left( ^{(4)} L_d + \dots \right) d^3 r$$

où  $D$  ne dépend pas du système de détection  $d$ ; et, dans la mesure où tous les écarts Zeeman sont faibles devant la largeur Doppler  $\Delta$  (ce qui est très bien vérifié dans la pratique),  $D$  ne dépend pas du champ magnétique.

Lorsque l'intensité  $i_L$  du laser tend vers 0, la contribution du second terme de (5) disparaît et

$$(6) \quad \Delta I_d \approx \lambda_d(H) s_d \int_{V_d} D d^3 r \quad \text{pour } i_L \rightarrow 0$$

Il convient de noter qu'en champ nul, pour une transition laser du type  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  ou  $1 \rightarrow 1$ , on peut écrire, en utilisant l'équation I-27 bis, une relation analogue à (6) mais valable pour toute valeur de l'intensité d'irradiation  $i_L$

$$(7) \quad \Delta I_d^*(0) = \lambda_d(0) s_d \int_{V_d} G (\dots E_\mu \dots) d^3 r; \quad \forall i_L$$

où  $G (\dots E_\mu \dots)$  est également indépendant du système de détection.

Les grandeurs  $\Delta H^{(1)}$ ,  $R^{(1)}$  et  $F^{(1)}$  qui doivent nous permettre d'atteindre les temps de relaxation sont définies à partir des  $\lambda_d$  et, dans le cas général, nécessitent la comparaison des  $\lambda_d$  dans deux systèmes de détection. Par exemple

.../...

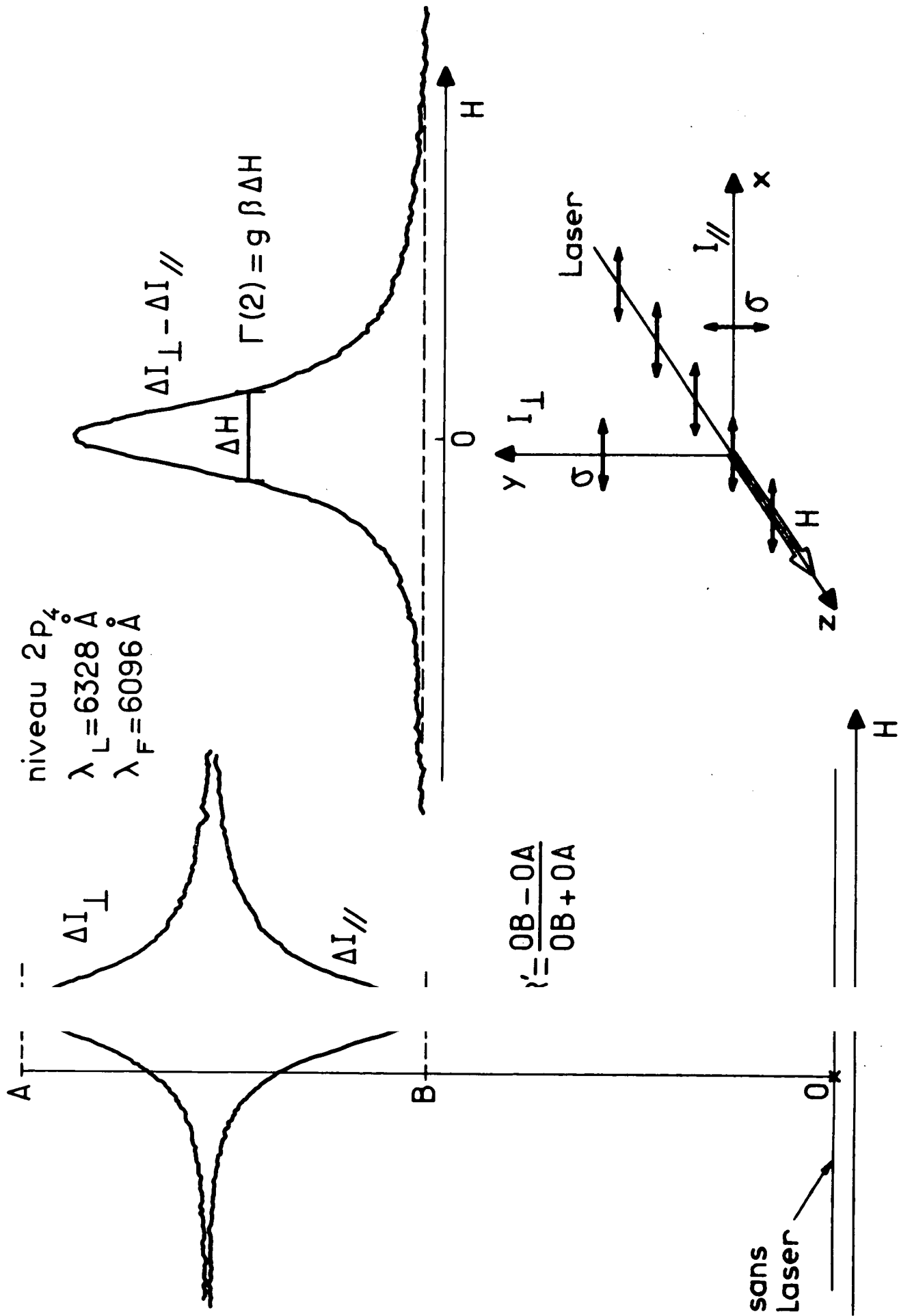


Fig. 6-IV

$$(8) \quad R^{(1)} = \frac{\ell_{||}^{\sigma}(0) - \ell_{\perp}^{\sigma}(0)}{\ell_{||}^{\sigma}(0) + \ell_{\perp}^{\sigma}(0)} = \frac{\ell_{||}^{\sigma}(0)}{\ell_{||}^{\sigma}(\infty)} - 1 = - \frac{\ell_{\perp}^{\sigma}(0)}{\ell_{\perp}^{\sigma}(\infty)} + 1$$

Dans les relations (6) et (7), la relation de proportionnalité entre  $\Delta I_d$  et  $\ell_d$  ou  $\Delta I_d^*(0)$  et  $\ell_d(0)$  dépend en fait du système de détection. On est donc amené à construire des grandeurs intermédiaires à partir des enregistrements obtenus par chaque système de détection de façon à éliminer cette constante de proportionnalité.

#### B.1 - $\alpha$ ) Construction de R' et de $\Delta H'$

Les enregistrements de  $\Delta I_{||}^{\sigma}$  et  $\Delta I_{\perp}^{\sigma}$  en fonction du champ magnétique se présentent sous la forme indiquée dans la figure 6, sur laquelle on a réglé électroniquement l'égalité en "champ fort". En pratique, pour cet équilibrage, le champ appliqué est au moins égal à  $4\Delta H$ . Dans toute la suite, le champ fort sera symbolisé par  $H(\infty)$  ou  $(\infty)$ .

L'équilibrage en champ fort se traduit par la condition

$$(9) \quad \boxed{\Delta I_{||}^{\sigma}(\infty) = \Delta I_{\perp}^{\sigma}(\infty)}$$

Il n'est pas strictement nécessaire d'effectuer cet équilibrage pour obtenir  $R^{(1)}$ .

On peut en effet procéder comme suit :

Sur chacun des deux enregistrements  $\Delta I_{||}^{\sigma}(H)$  et  $\Delta I_{\perp}^{\sigma}(H)$ , on définit respectivement :

.../...

$$(10) \quad R_{||} = \frac{\Delta I_{||}^{\sigma}(0)}{\Delta I_{||}^{\sigma}(\infty)} - 1 \quad \text{et} \quad R_{\perp} = \frac{\Delta I_{\perp}^{\sigma}(0)}{\Delta I_{\perp}^{\sigma}(\infty)} - 1$$

En utilisant (5) et (6), on vérifie très simplement

$$\lim_{i_L \rightarrow 0} R_{||} = \frac{\ell_{||}^{\sigma}(0) s_{||} \int_{V_{||}} D d^3 r}{\ell_{||}^{\sigma}(\infty) s_{||} \int_{V_{||}} D d^3 r} - 1 = \frac{\ell_{||}^{\sigma}(0)}{\ell_{||}^{\sigma}(\infty)} - 1$$

et en utilisant (8), on obtient

$$(11) \quad \boxed{\lim_{i_L \rightarrow 0} R_{||} = R^{(1)} ; \quad \text{de même} \quad \lim_{i_L \rightarrow 0} R_{\perp} = -R^{(1)}}$$

$R_{||}$  et  $R_{\perp}$  dépendent de l'intensité d'irradiation. Mais en extrapolant aux intensités de laser évanescentes, on peut en déduire  $R^{(1)}$  (fig. 7).

Cette extrapolation est le plus souvent peu précise car  $R_{||}$  et  $R_{\perp}$  sont en fait très sensibles à l'intensité d'irradiation. Il est plus commode de construire, à partir des 2 enregistrements, la quantité  $R'$  définie par :

$$(12) \quad R' = \frac{R_{||} - R_{\perp}}{R_{||} + R_{\perp} + 2}$$

Si la condition d'équilibre (9) est réalisée,  $R'$  est alors donné par

$$(13) \quad R' = \frac{\Delta I_{||}^{\sigma}(0) - \Delta I_{\perp}^{\sigma}(0)}{\Delta I_{||}^{\sigma}(0) + \Delta I_{\perp}^{\sigma}(0)}$$

$R'$  représente l'anisotropie en champ nul détectée par les courants photoélectriques.

.../...

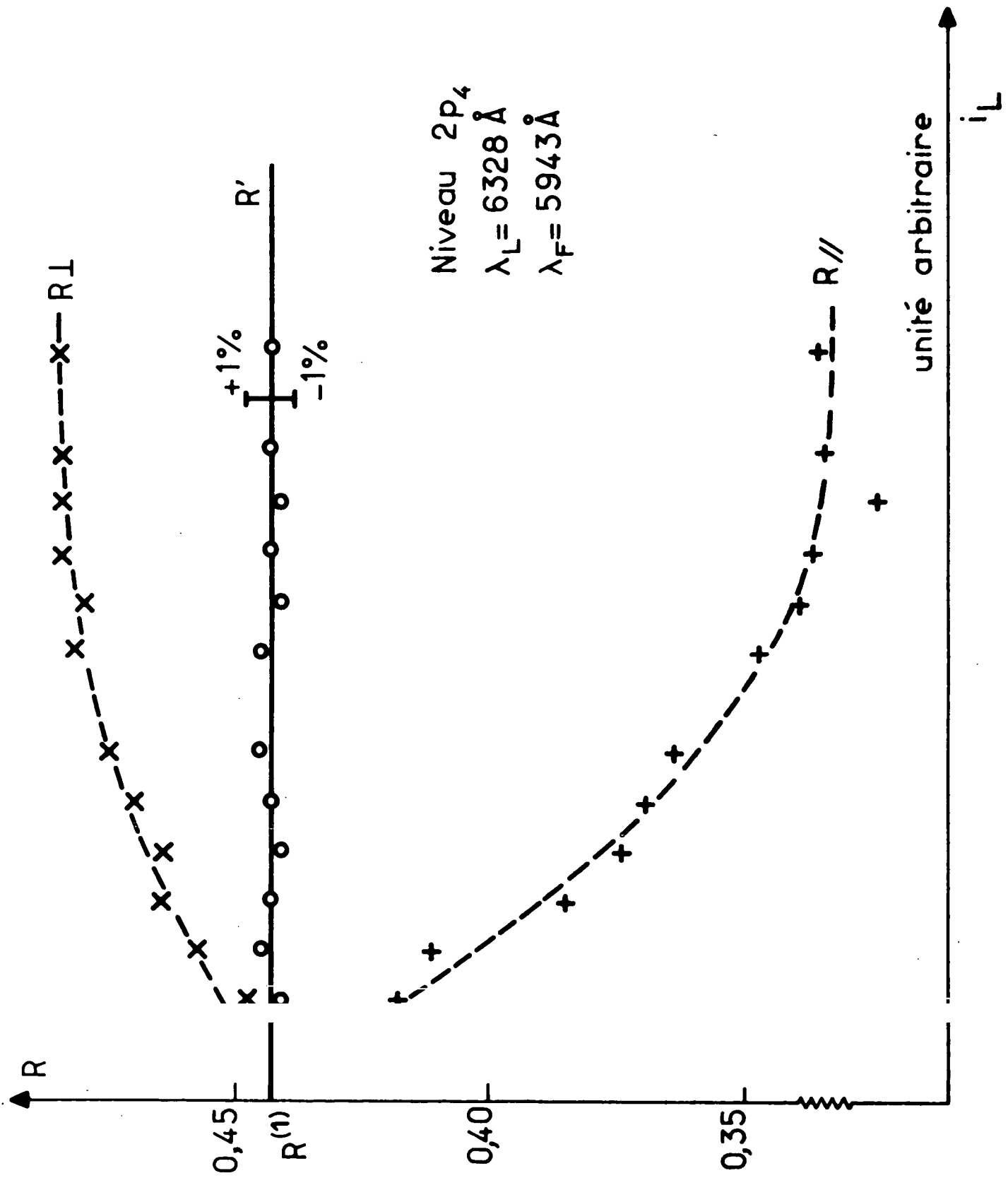


Fig. 7-IV

On vérifie immédiatement à partir de (11) que

$$(14) \quad \lim_{I_L \rightarrow 0} R' = R^{(1)}$$

Expérimentalement, la construction de  $R'$  est très commode : en effet  $R'$  dépend le plus souvent assez peu de l'intensité d'irradiation, ce qui rend l'extrapolation beaucoup plus simple. Ceci est particulièrement sensible sur l'exemple présenté dans la figure 7 où, dans nos expériences,  $R'$  est pratiquement indépendant de l'intensité d'irradiation. En plus de cet avantage expérimental, on est en droit de se poser la question suivante : Existe-t-il une relation simple entre cette anisotropie en champ nul  $R'$  détectée par les courants photoélectriques et l'anisotropie en champ nul  $R$  définie sur le rayonnement de fluorescence d'atomes soumis à une irradiation homogène ? Ceci revient à aborder le problème de l'interprétation des mesures faites aux fortes intensités d'irradiation.

Dans le cas général, il n'existe pas de relation simple entre  $R$  et  $R'$  et par suite seule la valeur de  $R'$  extrapolée aux intensités évanescents, c'est-à-dire  $R^{(1)}$ , présente une signification physique. Toutefois, si les volumes  $V_{||}$  et  $V_{\perp}$  observés respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire sont peu différents, c'est-à-dire si

$$(15) \quad V_{||} - V_{\perp} \ll V_{||} \approx V_{\perp} \approx V$$

on peut montrer, à la suite d'un calcul fastidieux mais très simple dans son principe, que  $R'$  peut s'écrire sous la forme :

.../...

$$(16) \quad R' = \frac{\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}(0)} - \overline{\Delta L_{\perp}^{\sigma}(0)} (1 + \alpha(i_L))}{\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}(0)} + \overline{\Delta L_{\perp}^{\sigma}(0)} (1 + \alpha(i_L))}$$

en posant

$$(17) \quad \overline{\Delta L_d(H)} = \frac{1}{V} \int_V \Delta L_d(H) d^3 r$$

et

$$(18) \quad \alpha(i_L) = \frac{1}{V} \int_{V_{\perp} - V_{||}} d^3 r \left( \frac{\Delta L_{||}(0) + \Delta L_{\perp}(0)}{\overline{\Delta L_{||}(0) + \Delta L_{\perp}(0)}} - \frac{\Delta L_{||}^{\sigma}(\infty) + \Delta L_{\perp}^{\sigma}(\infty)}{\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}(\infty) + \Delta L_{\perp}^{\sigma}(\infty)}} \right)$$

Ce terme,  $\alpha(i_L)$ , est identiquement nul dans deux cas particuliers

a) l'intensité d'irradiation est uniforme dans le volume irradié. En effet  $\overline{\Delta L_d(H)} = \Delta L_d(H)$  et le facteur intégrant est identiquement nul. Dans ce cas

$$R' = R$$

On peut remarquer que, dans ce cas, la condition (15) n'est même pas nécessaire.

Mais l'hypothèse d'une irradiation uniforme n'est probablement pas très réaliste.

b) un cas plus intéressant est celui où l'on peut dire que tous les atomes irradiés vus par une voie de détection sont également vus dans l'autre.

$R'$  s'écrit alors

$$(19) \quad R' = \frac{\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}(0)} - \overline{\Delta L_{\perp}^{\sigma}(0)}}{\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}(0)} + \overline{\Delta L_{\perp}^{\sigma}(0)}} = \text{"}(\bar{R})\text{"}$$

c'est sous cette forme que l'on peut dire que  $R'$  est la "valeur moyenne" de  $R$ .

.../...

Si la transition laser est une transition du type  $1 \leftrightarrow 0$  ou  $1 \leftrightarrow 1$ ,

on peut écrire, en appliquant (7)

$$\overline{\Delta L_{||}^{\sigma}}(0) = \chi_{||}^{\sigma}(0) \frac{1}{V} \int_V G d^3 r$$

$$\overline{\Delta L_{\perp}^{\sigma}}(0) = \chi_{\perp}^{\sigma}(0) \frac{1}{V} \int_V G d^3 r$$

Il vient alors, quelle que soit l'intensité d'irradiation

$$R' = \frac{\chi_{||}^{\sigma}(0) - \chi_{\perp}^{\sigma}(0)}{\chi_{||}^{\sigma}(0) + \chi_{\perp}^{\sigma}(0)} = R^{(1)}$$

Dans le cas général,  $\alpha(i_{\perp})$  n'est pas nul, mais sa contribution est très faible (on peut majorer sa contribution par  $2 \cdot 10^{-3}$  dès que  $V_{||} - V_{\perp} < \frac{V}{10}$ ).

Etant donné qu'il est difficile de mesurer  $R'$  en valeur absolue à mieux de  $5 \cdot 10^{-3}$  près, cet effet correctif lié à la mauvaise coïncidence des domaines observés dans les deux voies ne peut pas être mis en évidence. Par suite, la relation (19) est tout à fait générale et l'anisotropie en champ nul détectée sur les courants photoélectriques peut être toujours considérée comme une "moyenne" de l'anisotropie en champ nul du rayonnement d'un atome irradié. En particulier, pour une transition laser  $1 \leftrightarrow 0$  ou  $1 \leftrightarrow 1$ ,  $R'$  doit être indépendant de l'intensité d'irradiation. Nous verrons en B-2 que ce point est très bien vérifié.

La condition d'équilibrage (9) est essentielle pour donner un sens à la mesure de l'anisotropie en champ nul. En opposant électroniquement les courants

.../...



photoélectriques équilibrés en champ de cette manière, on obtient la courbe de droite de la figure 6 sur laquelle on mesure la largeur à mi-hauteur  $\Delta H'$ .

Si l'intensité du laser est assez faible pour rendre négligeables les termes en  ${}^{(4)}L$ ,  ${}^{(6)}L$ , ..., en utilisant l'équation (6), on obtient :

$$(20) \quad \Delta I_{||}^{\sigma} - \Delta I_{\perp}^{\sigma} \propto \chi_{||}^{\sigma}(H) - \chi_{\perp}^{\sigma}(H)$$

Par exemple, si le niveau observé est le niveau supérieur d'une transition laser, si l'intensité du laser est assez faible,  $\Delta I_{||}^{\sigma} - \Delta I_{\perp}^{\sigma}$  varie en fonction du champ magnétique en suivant une forme de Lorentz d'absorption, de largeur

$$(21) \quad \Delta H^{(1)} = \frac{\Gamma(2)}{g\beta}$$

En réalité, même pour les fortes intensités d'irradiation,  $\Delta I_{||}^{\sigma} - \Delta I_{\perp}^{\sigma}$  conserve dans nos expériences une forme de Lorentz. La largeur  $\Delta H'$  dépend par contre sensiblement de l'intensité d'irradiation (fig. 8). Cette conservation de la forme de Lorentz pour toute valeur de l'intensité d'irradiation entraîne la conclusion suivante : l'effet du laser sur des atomes excités dans le niveau supérieur b de la transition ne peut pas se distinguer expérimentalement d'une relaxation exponentielle et on peut affecter au niveau b un temps de relaxation  $\Gamma_b^{(i_L)}(2)$  pour l'alignement qui dépend de l'intensité du laser. Ceci n'est, bien sûr, qu'une description phénoménologique, mais cette description permet d'interpréter les phénomènes de transfert par émission spontanée sans nécessiter l'extrapolation des résultats à intensité du laser évanescence. Cette simplification a été utilisée systématiquement par M. DUCLOY <sup>(14)</sup> et E. FOURNIER <sup>(17)</sup><sup>(85)</sup>.

Déterminations de  $\Gamma_b(2)$   
 néon 100%  $P_f = 1,5 \text{ torr}$   $i_c = 4 \text{ mA}$

$\lambda_i$	6328	6401	7305
$\lambda_F$			
6351	○	●	+
5434	△	▲	×
6328		■	

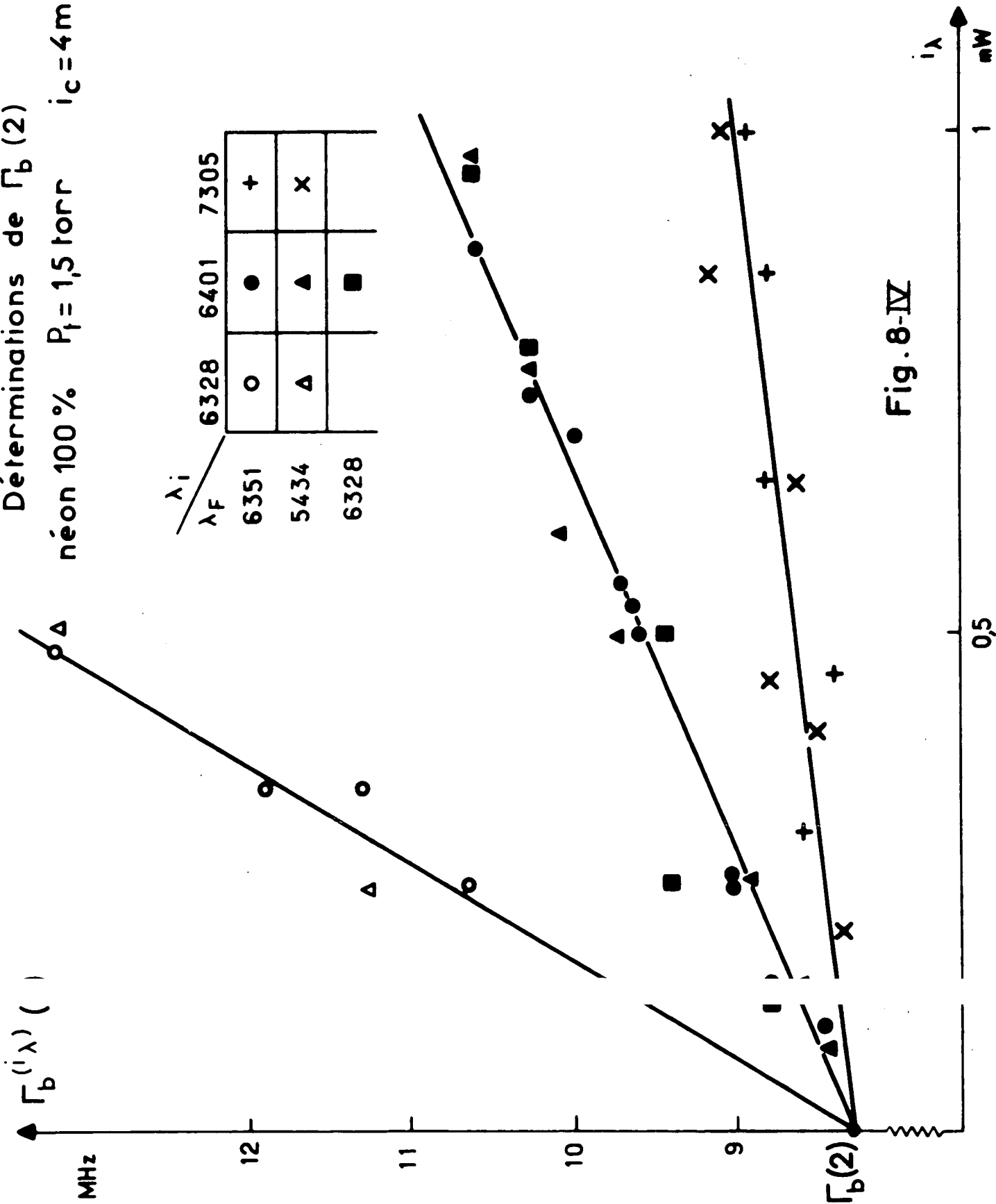


Fig. 8-IV

Pour le niveau supérieur de la transition laser ,  $\Delta H^{(1)}$  se présente comme la limite aux intensités d'irradiation évanescentes de la largeur à mi-hauteur  $\Delta H'$ .

B.1 -  $\beta$ ) Construction de F'

$F^{(1)}$  défini à partir des équations (I-38) ou (I-45) se présente comme la limite, aux intensités laser  $i_L$  nulles, de la quantité

$$(22) \quad F(\alpha, \beta, \beta') = \frac{\Delta L_{\alpha \beta}^{\pi}}{\Delta L_{\alpha \beta'}^{\pi}} \cdot \frac{{}^{(0)}L_{\alpha \beta'}^{\pi}}{{}^{(0)}L_{\alpha \beta}^{\pi}}$$

définie à partir des intensités en lumière  $\pi$  émises sur deux raies de fluorescence  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\alpha \rightarrow \beta'$  issues du niveau  $\alpha$ . Il est essentiel de comparer les raies de fluorescence émises par la même région de C et, par suite, observées dans la même direction, avec la même géométrie. Pour cela, on opère de la manière suivante : après la traversée d'un polariseur qui isole la composante  $\pi$ , la lumière est séparée en deux faisceaux par une lame semi-réfléchissante. Sur chacun des faisceaux, un monochromateur permet d'isoler les raies. Grâce à l'interrupteur placé dans la cavité laser, on mesure les quantités  ${}^{(0)}I_{\pi}$  et  $\Delta I_{\pi}$  simultanément sur les deux raies  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\alpha \rightarrow \beta'$ . On forme alors la quantité

$$(23) \quad F' = \frac{\Delta I_{\alpha \beta}^{\pi}}{\Delta I_{\alpha \beta'}^{\pi}} \cdot \frac{{}^{(0)}I_{\alpha \beta'}^{\pi}}{{}^{(0)}I_{\alpha \beta}^{\pi}} = \frac{M_{\alpha \beta}^{\pi}}{M_{\alpha \beta'}^{\pi}} \quad \text{d'après (4)}$$

En réglant les deux monochromateurs sur la même raie, on vérifie que ce rapport est très peu sensible aux réglages optiques et reste égal à 1 à mieux de 1%. Ceci montre

.../...

que, dans ces conditions, les régions de C observées par les deux voies de détection sont bien identiques.

On vérifie également que F' est bien indépendant de la direction d'observation en effectuant simultanément ces mesures dans les directions respectivement parallèles et perpendiculaires à la polarisation du laser. Les résultats obtenus sont identiques à mieux de 1% près alors que  $M_{||}^{\pi} \alpha\beta$  et  $M_{\perp}^{\pi} \alpha\beta$  eux peuvent différer de quelques %.

Là encore, F' n'est pas égal à F : pour qu'ils soient égaux, il faudrait que l'intensité du laser soit uniforme sur tout le volume irradié. Cependant, à partir de (6), il est très facile de vérifier que

$$(24) \quad \lim_{(i_L \rightarrow 0)} F' = \frac{\rho_{\alpha\beta}^{\pi}}{\rho_{\alpha\beta}^{\pi}} \cdot \frac{{}^{(0)}L_{\alpha\beta}}{{}^{(0)}L_{\alpha\beta}^{\pi}} \equiv F^{(1)}$$

Dans le cas général, F' dépend de l'intensité d'irradiation  $i_L$ . La figure 9 montre un exemple de variation de F' avec  $i_L$  pour le niveau  $2p_4$  du néon irradié par la raie laser  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  et observé sur les raies  $\lambda = 6096 \text{ \AA}$  ( $2p_4-1s_4$ ) et  $5943 \text{ \AA}$  ( $2p_4-1s_5$ ). Sur le même graphique, nous avons porté F' (H = 0) et F' (H =  $\infty$ ). Il apparaît que lorsque  $i_L \rightarrow 0$ , les deux déterminations ont bien la même limite. De plus, F' (H = 0) est sensiblement indépendant de  $i_L$ . Ceci est général à mieux de 1% près pour toutes les mesures faites sur ce niveau  $2p_4$ .

.../...

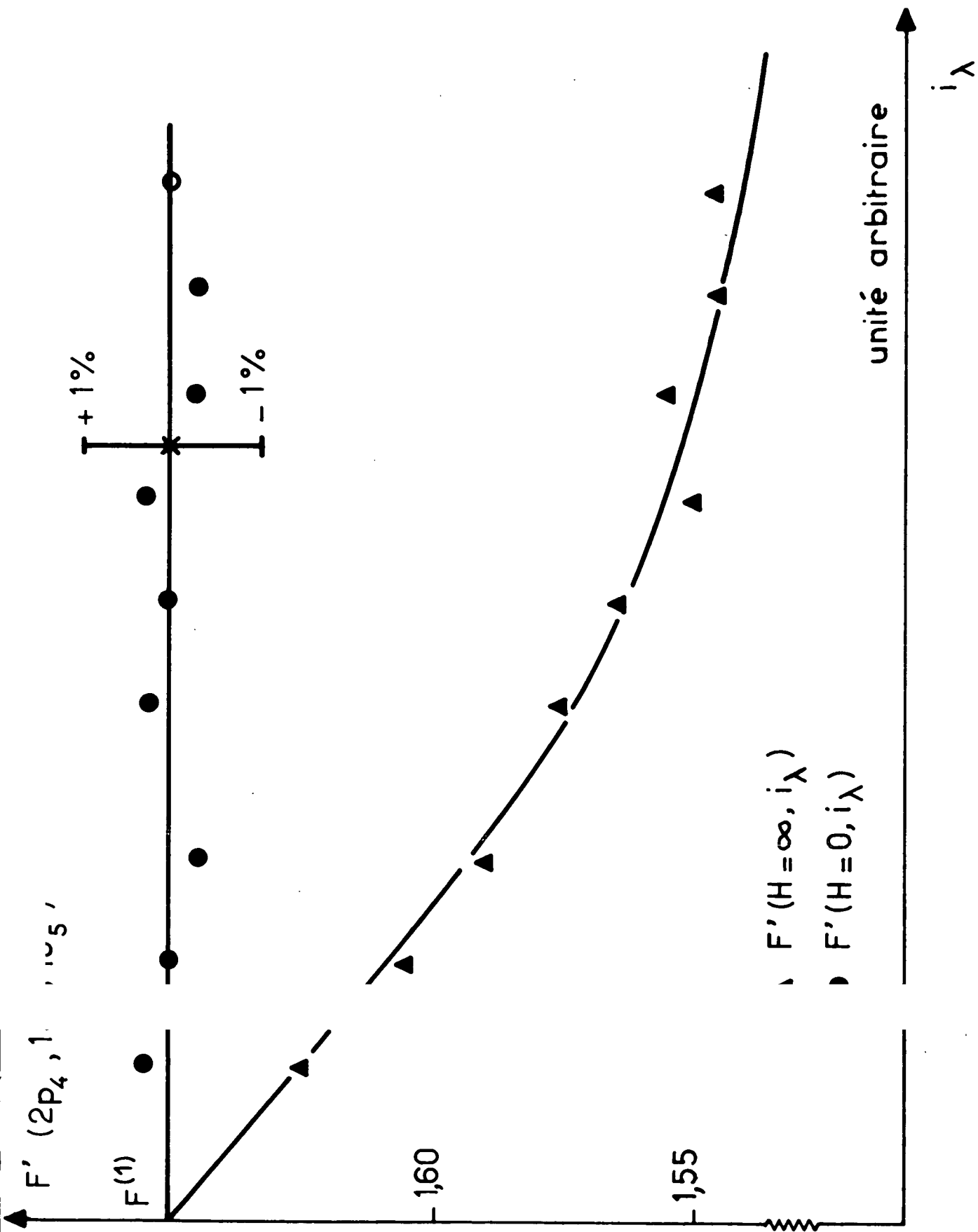


Fig. 9-IV

## B.2 - Les vérifications de la théorie du chapitre I

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par cette méthode <sup>(12)</sup>  
<sup>(13)</sup><sup>(14)</sup><sup>(17)</sup> peut être interprété à partir de la théorie développée au chapitre I. La  
vérification repose donc sur cet ensemble de mesures. Il convient toutefois de rappor-  
ter ici quelques vérifications essentielles :

- la valeur du temps de relaxation  $1/\Gamma(2)$  déduite des largeurs des  
courbes d'effet Hanle ne dépend pas de la raie laser pompante.
- le rapport  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  déduit des différentes déterminations de  $R^{(1)}$   
ne dépend ni de la raie d'irradiation ni de la raie de fluorescence.
- il y a coïncidence entre les valeurs déduites de  $R^{(1)}$  et de  $F^{(1)}$ .

Nous allons préciser successivement ces trois points.

### B.2 - $\alpha$ ) Détermination pratique de $\Gamma(2)$

Nous avons déjà souligné que l'effet Hanle observé sur les raies de  
fluorescence émises par le niveau supérieur b de la transition laser s'interprète de  
manière particulièrement simple.

Aux intensités de laser évanescences, sa forme et son amplitude sont  
entièrement caractérisées par les temps de relaxation  $1/\Gamma_b(0)$  et  $1/\Gamma_b(2)$  de ce niveau  
b (contrairement à l'effet Hanle du niveau inférieur a de la transition laser ou d'un  
niveau g excité par cascade à partir de b qui font intervenir simultanément les temps  
de relaxation de plusieurs niveaux). Il est donc tout indiqué de commencer par faire  
l'étude d'un niveau supérieur b.

.../...

Dans ce but, nous avons fait l'étude du niveau 3s<sub>2</sub> du néon en utilisant successivement les trois raies laser suivantes pour l'irradiation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_L = 7305 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_1) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 0 \\ \lambda_L = 6401 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_2) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 1 \\ \lambda_L = 6328 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_4) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2 \end{array} \right.$$

Pour la détection, nous avons utilisé alternativement les raies de fluorescence qui suivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_F = 6351 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_3) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_f = 0 \\ \lambda_F = 5434 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_{10}) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_f = 1 \\ \lambda_F = 6328 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_4) \quad J_b = 1 \leftrightarrow J_f = 2 \end{array} \right.$$

Cet ensemble permet de rechercher l'effet Hanle en utilisant toutes les combinaisons possibles de moments cinétiques  $J_a$  et  $J_f$ .

Nous avons déjà signalé que dans ce cas,  $\Delta I_{||}^\sigma - \Delta I_{\perp}^\sigma$  présente un profil de Lorentz dont la largeur  $\Gamma_b^{(i_L)}$  (2) dépend sensiblement de l'intensité d'irradiation.

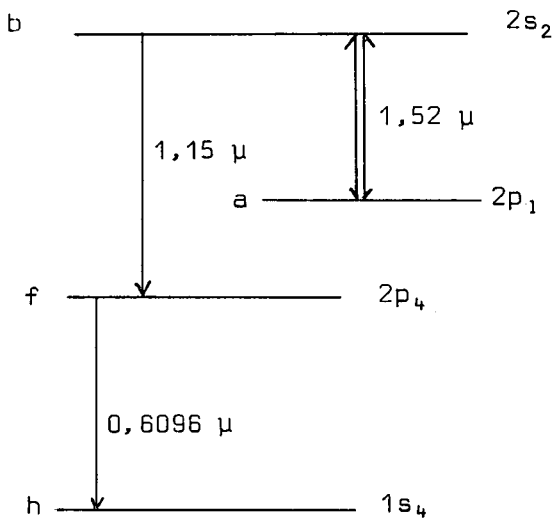
La figure 8 montre un exemple typique de cet effet d'élargissement avec l'intensité laser : pour chaque raie d'irradiation  $\lambda_L$ , la largeur  $\Gamma_b^{(i_L)}$  (2) ne dépend pas de la raie de fluorescence observée. Elle varie par contre avec  $i_L$  et cette variation est linéaire pour les faibles intensités d'irradiation. La valeur extrapolée aux intensités  $i_L$  d'irradiations évanescences ne dépend pas de la raie laser  $\lambda_L$ . C'est la coïncidence des déterminations des valeurs extrapolées sur les trois raies d'irradiation qui justifie la méthode de mesure. Cette extrapolation élimine en outre les

.../...

couplages provoqués par l'émission induite entre le niveau b (3s<sub>2</sub>) et le niveau inférieur de la transition.

Par suite, pour le niveau supérieur de la transition laser

$$(25) \quad \Gamma_b(2) = \lim_{i_L \rightarrow 0} \Gamma_b^{(i_L)}(2)$$



L'effet de cascade "pur"

observé sur les raies de fluorescence f → h d'un niveau f sans interaction directe avec le laser présente une forme particulière que DUCLOY a prévue théoriquement et vérifiée expérimentalement de manière détaillée sur le niveau 2p<sub>4</sub> du néon lorsque

la cellule est irradiée par la raie λ<sub>L</sub> = 1,52 μ (2s<sub>2</sub> - 2p<sub>1</sub>).

La forme de courbe conduit alors à la détermination du paramètre α

$$(26) \quad \alpha = \frac{\Gamma_f(2)}{\Gamma_h^{(i_L)}(2)} \cdot \frac{g_b}{g_f}$$

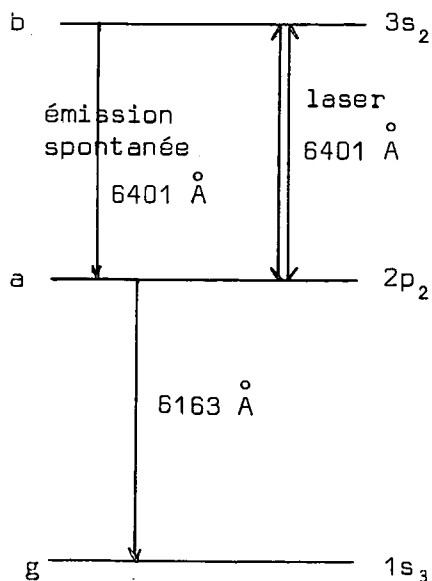
et, par suite, pour obtenir Γ<sub>f</sub>(2) à partir de α, il faut mesurer simultanément Γ<sub>b</sub><sup>(i<sub>L</sub>)</sup>(2) en observant l'effet Hanle direct du niveau supérieur b de la transition laser. Le laser b ↔ a étant sans interaction directe avec le niveau f ne peut pas élargir ce dernier, comme DUCLOY l'a vérifié en détail : en utilisant des intensités d'irradiation très

.../...



différentes, on peut obtenir une variation de  $\Gamma_b^{(i_L)}$  (2) de 15% environ; par contre, les déterminations de  $\Gamma_f(2)$  obtenues dans ces conditions coïncident toutes à mieux de 1% près et coïncident en outre avec la détermination qui provient de l'interprétation de l'effet Hanle observé sur ce même niveau  $2p_4$  lorsque ce dernier se trouve en interaction directe avec un laser  $6328 \text{ \AA}$  ( $3s_2 - 2p_4$ ) mais en tant que niveau inférieur de la transition laser.

Pour le niveau inférieur a de la transition laser, l'interprétation des mesures est plus délicate : en effet, le transfert d'alignement dû à l'émission spontanée produit un couplage avec le niveau supérieur que n'élimine pas l'extrapolation aux intensités de laser évanescents. La forme de courbe n'est plus strictement Lorentzienne et son interprétation nécessite la connaissance préalable de  $\Gamma_b(2)$  et  $\gamma_{ba}$ . Cette correction par rapport à la forme de Lorentz est proportionnelle au coefficient  $\mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)}$  donné par (I-32).



E. FOURNIER (17)(85) a pu mettre en évidence cette déviation par rapport à la forme de Lorentz dans un cas particulièrement favorable (transition  $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 1$ ) où  $|\mathcal{A}_{1 \rightarrow 1}^{(2)}| = 1/2$ . Il s'agit de l'étude du niveau  $2p_2$  en interaction avec la raie laser  $\lambda_L = 6401 \text{ \AA}$  ( $3s_2 - 2p_2$ ). Cet effet reste néanmoins très faible et il est, par suite, légitime de négliger complètement sa contribution dans le cas où

.../...

$A_{b \rightarrow a}^{(2)}$  est nettement plus petit, par exemple pour une transition  $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2$   
 où  $|A_{1 \rightarrow 2}^{(2)}| = 1/10$ .

$\Gamma_a^{(2)}$  est alors donné, comme pour un niveau supérieur de la transition laser, par la limite pour  $i_L \rightarrow 0$  de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_a^{(i_L)}(2)$ , mesurée sur n'importe quelle raie de fluorescence  $a \rightarrow g$ , mais il convient dans chaque cas de bien vérifier que l'on peut négliger l'effet du transfert d'alignement.

Ceci permet de simplifier considérablement l'interprétation des mesures effectuées sur les raies de fluorescence à partir du niveau  $2p_4$  lorsque ce dernier est irradié directement par l'une des 2 raies suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \lambda_L = 6328 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_4) & J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2 \\ \lambda_L = 1,15 \text{ \mu} (2s_2 - 2p_4) & J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2 \end{array} \right.$$

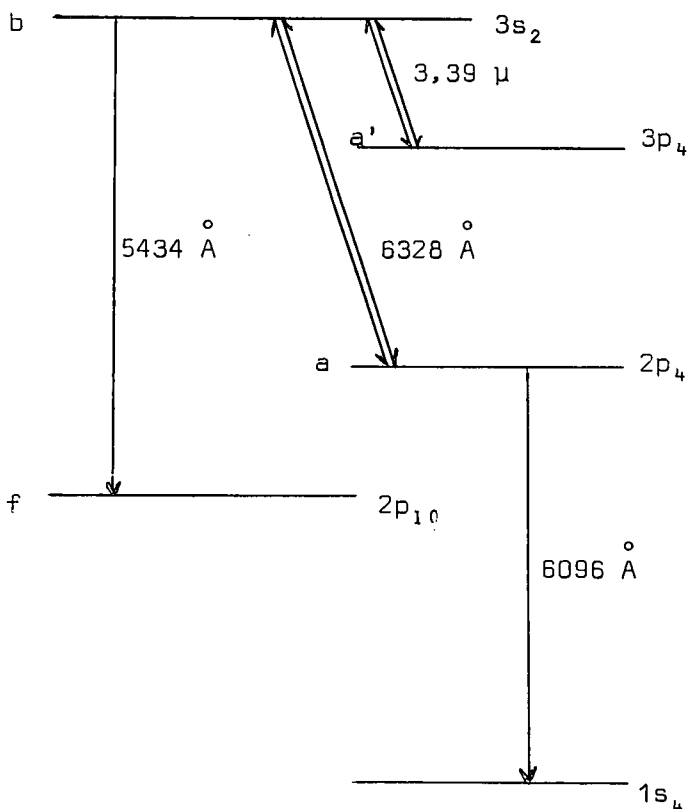
La preuve du fait que l'on peut négliger l'effet du transfert d'alignement par émission spontanée  $b \rightarrow a$  dans la mesure de  $\Gamma_a^{(2)}$  pour le niveau  $2p_4$  provient des constatations suivantes :

- a) aucune distorsion par rapport à la forme de Lorentz n'a pu être mise en évidence sur  $I_{||}^{\sigma} - I_{\perp}^{\sigma}$  ( $i_L$ )
- b) Les largeurs à mi-hauteur  $\Gamma_a^{(i_L)}(2)$  de ces raies Lorentziennes dépendent de l'intensité d'irradiation. Mais les valeurs limites obtenues respectivement lors de l'irradiation successive par les deux raies laser  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  et  $\lambda_L = 1,15 \text{ \mu}$  sont identiques (fig. 10). Pourtant, nous verrons plus loin que le transfert par émission spontanée est sensiblement plus important à partir du niveau  $2s_2$  qu'à partir du

.../...

niveau  $3s_2$  et, par suite, si le transfert d'alignement avait un effet, il affecterait de manière différente ces deux limites. Ces deux constatations montrent bien que l'effet du transfert d'alignement sur la détermination de  $\Gamma_a(2)$  est négligeable dans le cas présent du niveau  $2p_4$ .

c) on peut montrer de plus que l'alignement transféré par émission spontanée sur la raie  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  ( $3s_2-2p_4$ ) lorsque le niveau  $3s_2$  est excité par une raie du type  $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2$  est non seulement trop faible pour perturber la mesure de  $\Gamma_a(2)$  mais, de plus, trop faible pour être détecté par toute autre méthode.



Pour cela, il convient d'induire dans le niveau  $3s_2$  la même modification de population et le même alignement que ceux qui sont créés par l'irradiation  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$ . Ceci est possible en utilisant avec une intensité convenable la raie  $\lambda_L = 3,39 \mu$  qui est aussi une raie du type  $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2$  et qui crée donc la même proportion d'alignement et de population que la raie  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$ . Cette raie  $\lambda_L = 3,39 \mu$  est par contre sans effet direct sur le niveau  $2p_4$  et les modifications observées alors sur les raies de fluorescence émises à

.../...

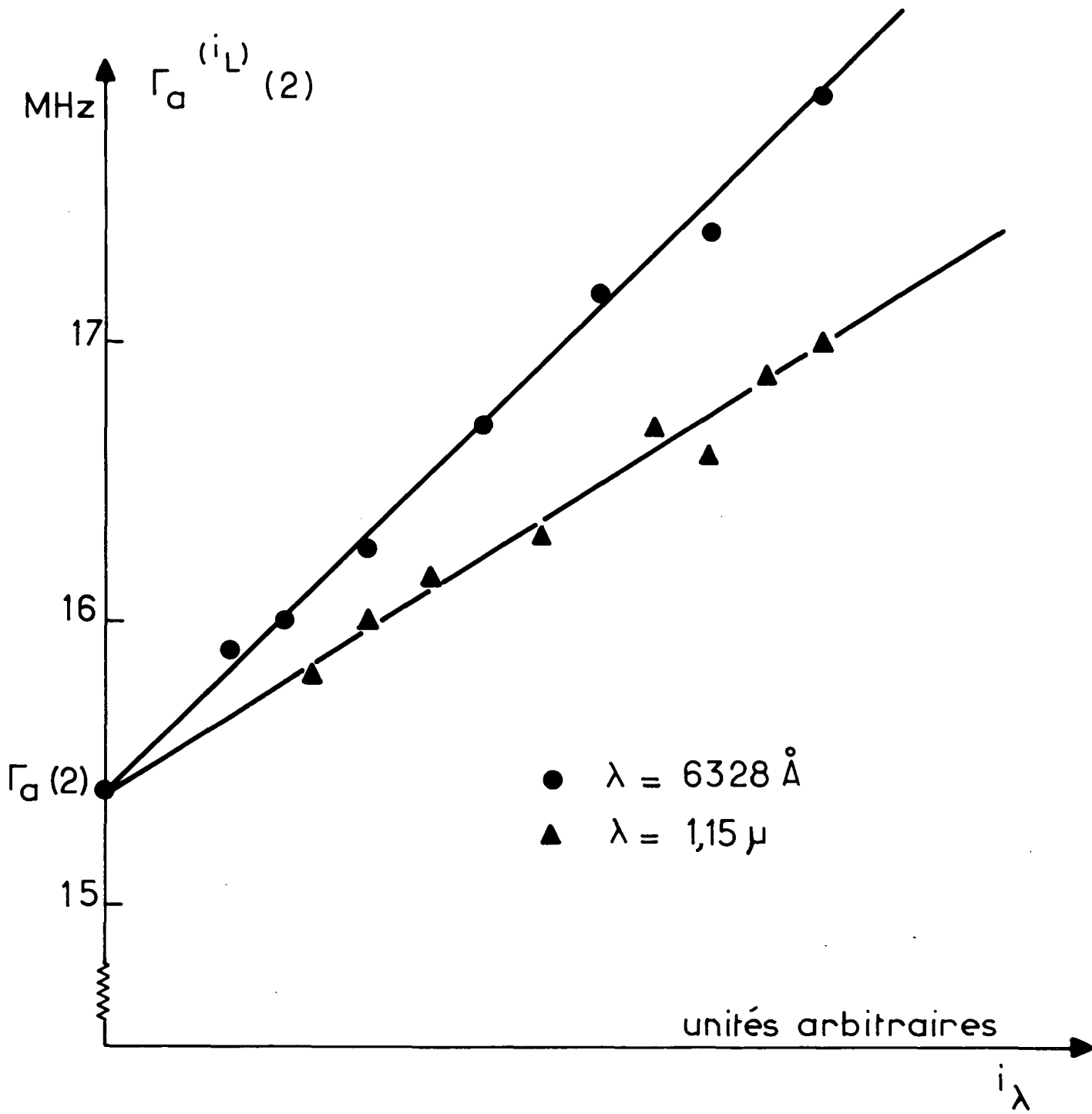


Fig.10 IV

niveau  $2p_4$ .  $P_t = 1,2 \text{ torr}$   $i_c = 20 \text{ mA}$

partir du niveau  $2p_4$ , sont entièrement dues aux effets de transfert par émission spontanée  $3s_2-2p_4$ . Dans ces conditions, aucun effet Hanle n'est détectable sur le niveau  $2p_4$ .

Il est donc certain que l'effet Hanle observé sur les raies de fluorescence issues du niveau  $2p_4$  irradié par les raies  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  et  $\lambda_L = 1,15 \text{ \mu}$  est caractérisé par la seule grandeur  $\Gamma_{2p_4}(2)$ .

### B.2 - $\beta$ ) Déterminations de $\Gamma(2) / \Gamma(0)$

La méthode de mesure ne se présente de manière simple que pour le niveau supérieur de la transition laser. Nous commencerons donc par présenter les résultats obtenus dans ce cas sur le niveau  $3s_2$ , successivement soumis à l'irradiation par les trois raies laser

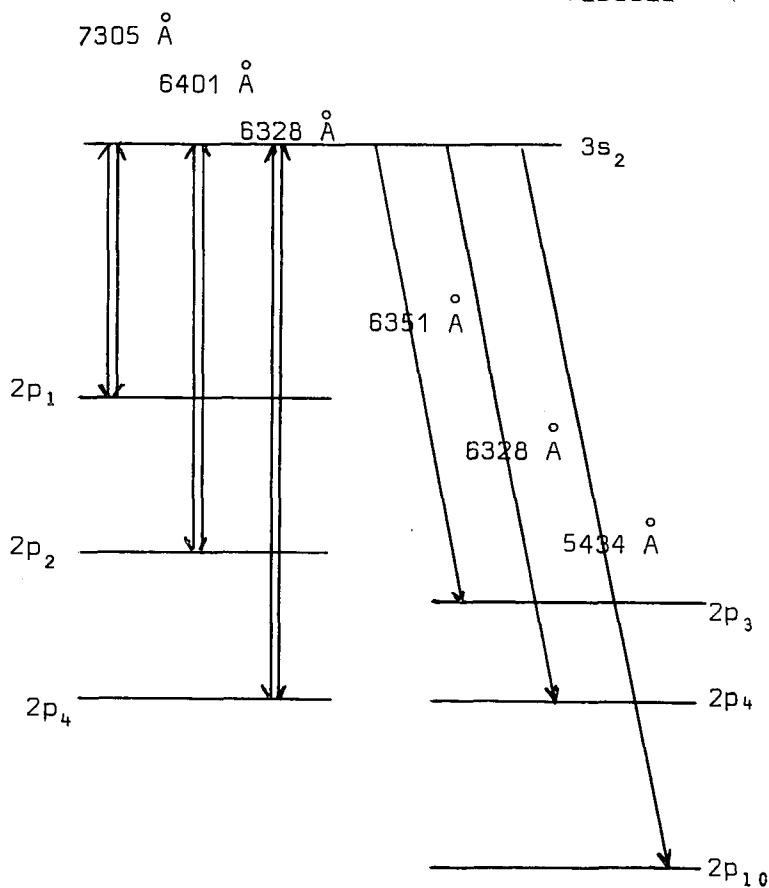
$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_L = 7305 \text{ \AA} \quad (3s_2-2p_1) \\ \lambda_L = 6401 \text{ \AA} \quad (3s_2-2p_2) \\ \lambda_L = 6328 \text{ \AA} \quad (3s_2-2p_4) \end{array} \right.$$

Nous avons vu que si l'intensité laser est assez faible, l'anisotropie en champ nul  $R'$  tend vers  $R^{(1)}$  défini par (I-38). Or  $|R^{(1)}|$  est une fonction décroissante de  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$ . Il est facile de vérifier que  $\frac{\Gamma(2)}{\Gamma(0)} \geq 1$  (tout phénomène qui détruit la population détruit automatiquement l'alignement). Par suite  $|R^{(1)}|$  est maximum pour  $\Gamma(2) / \Gamma(0) = 1$ . Le tableau suivant donne les valeurs de  $R^{(1)}$  pour  $\frac{\Gamma(2)}{\Gamma(0)} = 1$ .

.../...

$\lambda_F \backslash \lambda_L$	7305 Å $3s_2 \rightarrow 2p_1$	6401 Å $3s_2 \rightarrow 2p_2$	6328 Å $3s_2 \rightarrow 2p_4$
6351 Å $3s_2 \rightarrow 2p$	1	-1	1/7
5434 Å $3s_2 \rightarrow 2p_{10}$	-1	1/3	-1/13
6328 Å $3s_2 \rightarrow 2p_4$	1/7	-1/13	1/67

Tableau 1



Comme le rapport signal sur bruit de l'effet Hanle est une fonction croissante de  $|R^{(1)}|$ , ce tableau montre immédiatement l'intérêt de l'irradiation avec des raies laser  $\lambda_L = 7305 \text{ Å}$  ( $J_b=1 \leftrightarrow J_a=0$ ) et  $\lambda_L = 6401 \text{ Å}$  ( $J_b=1 \leftrightarrow J_a=1$ ) ainsi que celui de l'observation des raies de fluorescence  $\lambda_F = 6351 \text{ Å}$  ( $J_b=1 \leftrightarrow J_f=0$ ) et  $\lambda_F = 5434 \text{ Å}$  ( $J_b=1 \leftrightarrow J_f=1$ ). La raie  $\lambda = 6328 \text{ Å}$  est, par contre,

.../...

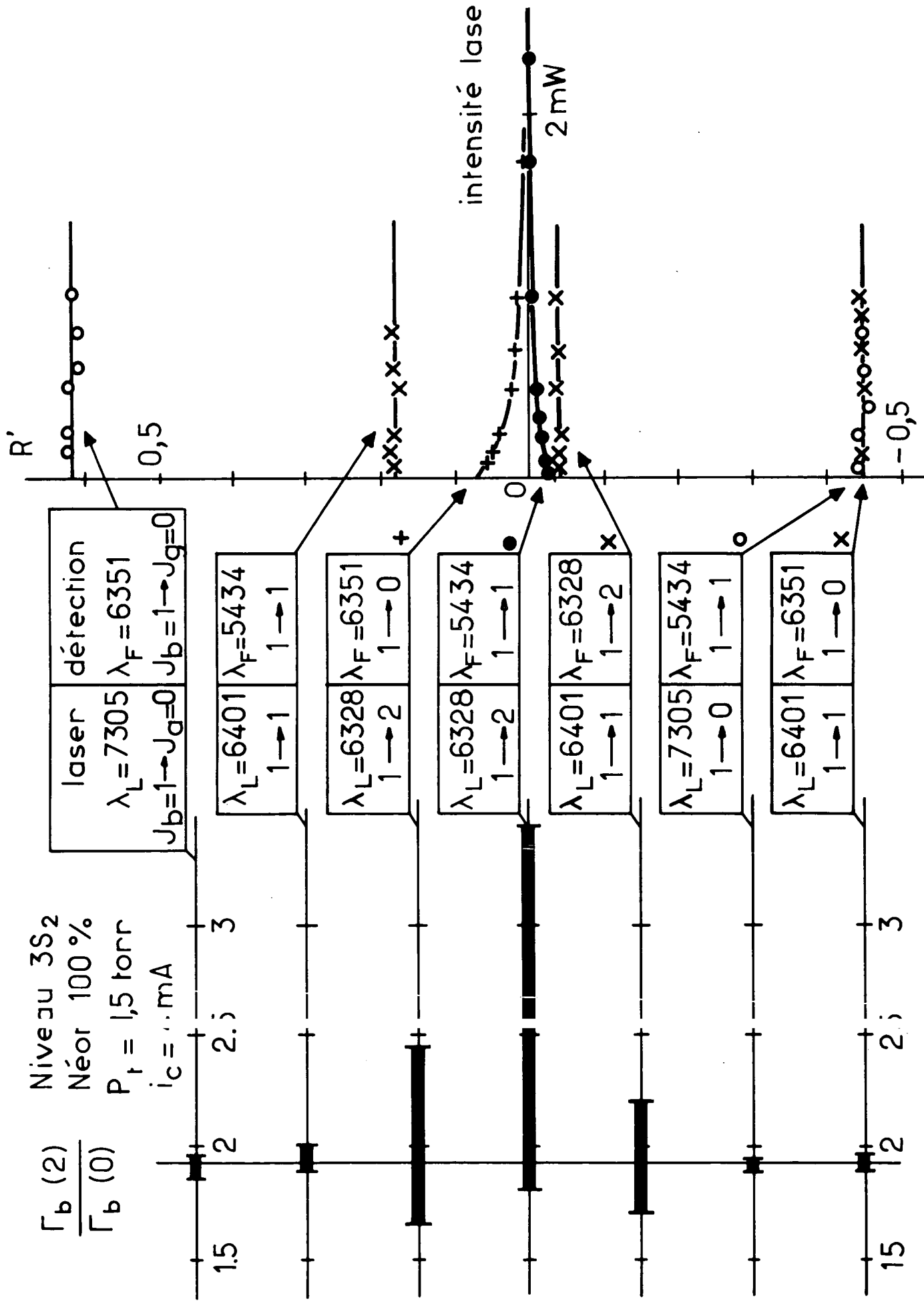


Fig . 11-IV

difficilement utilisable tant en ce qui concerne l'irradiation que la détection.

La figure 11 donne un exemple des résultats obtenus.

Nous avons prévu que si la transition laser utilisée est du type  $1 \leftrightarrow 0$  ou  $1 \leftrightarrow 1$ ,  $R'$  doit être indépendant de  $i_L$ . Ceci est très bien vérifié (partie droite de la figure 11) aussi bien pour  $\lambda_L = 7305 \text{ \AA}$  ( $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 0$ ) que pour  $\lambda_L = 6401 \text{ \AA}$  ( $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 1$ ). Dans ce cas  $R'(i_L) = R^{(1)}$  et, par suite, on peut déduire le rapport  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  conformément à la formule (I-38) de la mesure de l'anisotropie en champ nul effectuée à une intensité laser  $i_L$  quelconque.

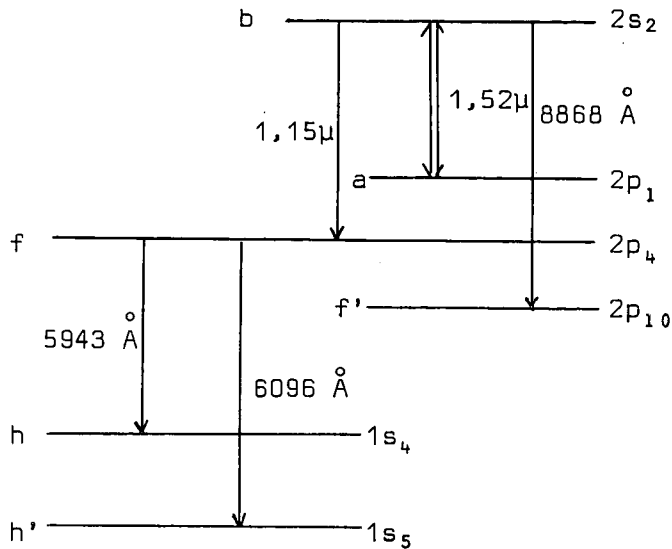
Par contre, pour  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  ( $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 2$ ),  $R'$  varie avec  $i_L$  et tend vers 0 pour une intensité d'irradiation suffisante. Dans ce dernier cas, seule la valeur extrapolée pour  $i_L \rightarrow 0$  peut être utilisée pour déterminer  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$ .

L'ensemble des déterminations de  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  ainsi obtenues sont reportées sur la partie gauche de la figure 11 sur laquelle nous avons défini les barres d'erreur. L'accord entre toutes ces déterminations est complet et prouve que cette méthode permet effectivement de mesurer  $\Gamma_b(0)$  lorsqu'on a mesuré au préalable  $\Gamma_b(2)$ .

Il convient d'insister sur le fait que la méthode n'est valable que s'il s'agit du niveau supérieur de la transition laser.

.../...





Pour un niveau de fluorescence  $f$  sans interaction directe avec le laser et excité par cascade à partir d'un niveau  $b$ , la méthode se généralise sans difficultés à condition de mesurer simultanément l'anisotropie en champ nul sur une raie de fluorescence issue du niveau  $b$  et sur une raie de fluorescence issue du niveau  $f$ . En utilisant

successivement plusieurs raies de fluorescence issues du niveau  $f$ , on obtient plusieurs déterminations indépendantes de  $\Gamma_f(2) / \Gamma_f(0)$ . DUCLOY (<sup>14</sup>) a vérifié la concordance de ces déterminations sur le niveau  $2p_4$  du néon excité par cascade radiative à partir du niveau  $2s_2$  irradié par la raie  $\lambda_L = 1,52 \mu$  ( $2s_2 - 2p_1$ ). De plus, il a retrouvé de cette manière le rapport  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  obtenu à partir d'expériences dans lesquelles le niveau  $2p_4$  est en interaction résonnante avec la raie laser  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  ( $3s_2 - 2p_4$ ), mais cette fois en tant que niveau inférieur de la transition.

Dans ce cas en effet, l'interprétation est beaucoup plus délicate en raison de la superposition des effets de l'interaction directe avec le laser et de l'effet de cascade radiative à partir du niveau supérieur de la transition laser.

$R^{(1)}$  permet de mesurer alors non pas directement  $\frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)}$  mais :

.../...

$$(27) \quad \left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^* = \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \frac{1 - \gamma_{ba} / \Gamma_b(0)}{1 - \gamma_{ba} \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} / \Gamma_b(2)}$$

L'étude de  $\frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)}$  suppose donc la connaissance préalable de  $\Gamma_b(2)$  et de  $\Gamma_b(0)$  dans le niveau supérieur. Mais cette connaissance ne suffit pas; il faut, en outre, déterminer la probabilité de transition sur la raie laser  $\gamma_{ba}$ . Nous verrons plus loin (§ C-3) comment on peut déduire de nos expériences la valeur de  $\gamma_{ba}$ , mais nous proposons de montrer d'abord que la confrontation des mesures de  $R^{(1)}$  à partir de diverses combinaisons de raies d'irradiation et de raies de fluorescence permet à elle seule de montrer que l'on ne mesure pas directement alors  $\frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)}$ .

Pour un milieu atomique déterminé, on prévoit en effet les résultats suivants :

a) pour une raie d'excitation laser donnée,  $\lambda_L$ , les valeurs de  $R^{(1)}$  obtenues sur différentes raies de fluorescence  $\lambda_F$  sont concordantes c'est-à-dire s'interprètent par un rapport  $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*$  unique.

b) par contre, pour deux raies laser différentes, interagissant avec le même niveau inférieur a, les valeurs de  $R^{(1)}$  ne concordent pas. En effet les valeurs  $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*_{(b)}$   $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*_{(b')}$  doivent seulement vérifier la relation :

$$(28) \quad \left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*_{(b)} = \left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*_{(b')} \frac{1 - \gamma_{ba} \Gamma_b(0)}{1 - \gamma_{b'a} \Gamma_{b'}(0)} \cdot \frac{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2)}{1 - \mathcal{A}_{b \rightarrow a}^{(2)} \gamma_{ba} / \Gamma_b(2)}$$

.../...

où les paramètres  $\gamma_{ba}, \Gamma_b(0)$  et  $\Gamma_b(2)$  diffèrent en général des grandeurs correspondantes  $\gamma_{b'a'}, \Gamma_{b'}(0)$  et  $\Gamma_{b'}(2)$ .

Ces deux points sont clairement mis en évidence sur la figure 12 relative au niveau  $2p_4$ , successivement soumis à l'irradiation des raies laser

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_L = 6328 \text{ \AA} (3s_2 - 2p_4) \\ \lambda_L = 1,15 \text{ \mu} (2s_2 - 2p_4) \end{array} \right.$$

et obtenus pour différentes pressions de néon (mesures faites lorsque  $i_L \rightarrow 0$ ).

Les valeurs de  $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]_{(b)}$  \* obtenues pour une même pression ne dépendent pas de la raie de fluorescence observée, mais dépendent fortement du laser. Ce résultat est très différent de celui obtenu sur le niveau supérieur  $3s_2$  où la concordance de tous les résultats était très bien vérifiée.

On peut enfin remarquer que l'ordonnée de certains points est inférieure à 1, ce qui prouve bien que l'on n'obtient pas directement  $\Gamma_a(2) / \Gamma_a(0)$  qui lui est toujours supérieur ou égal à 1. C'est en réalité cette remarque qui nous a révélé, pour la première fois, l'importance du transfert d'excitation par émission spontanée <sup>(13)</sup>.

#### B.2 - $\gamma$ ) Concordance des résultats déduits des mesures de $R^{(1)}$ et de $F^{(1)}$

Il convient tout d'abord de remarquer que le spectre du néon étant très riche en raies, il n'est pas possible, dans la plupart des cas, d'isoler complètement une raie de son spectre avec les monochromateurs que nous avons utilisés. Tant qu'on ne s'intéresse qu'aux modifications  $\Delta I^\sigma$  ou  $\Delta I^\pi$  de la lumière de fluorescence émise sur une raie

.../...

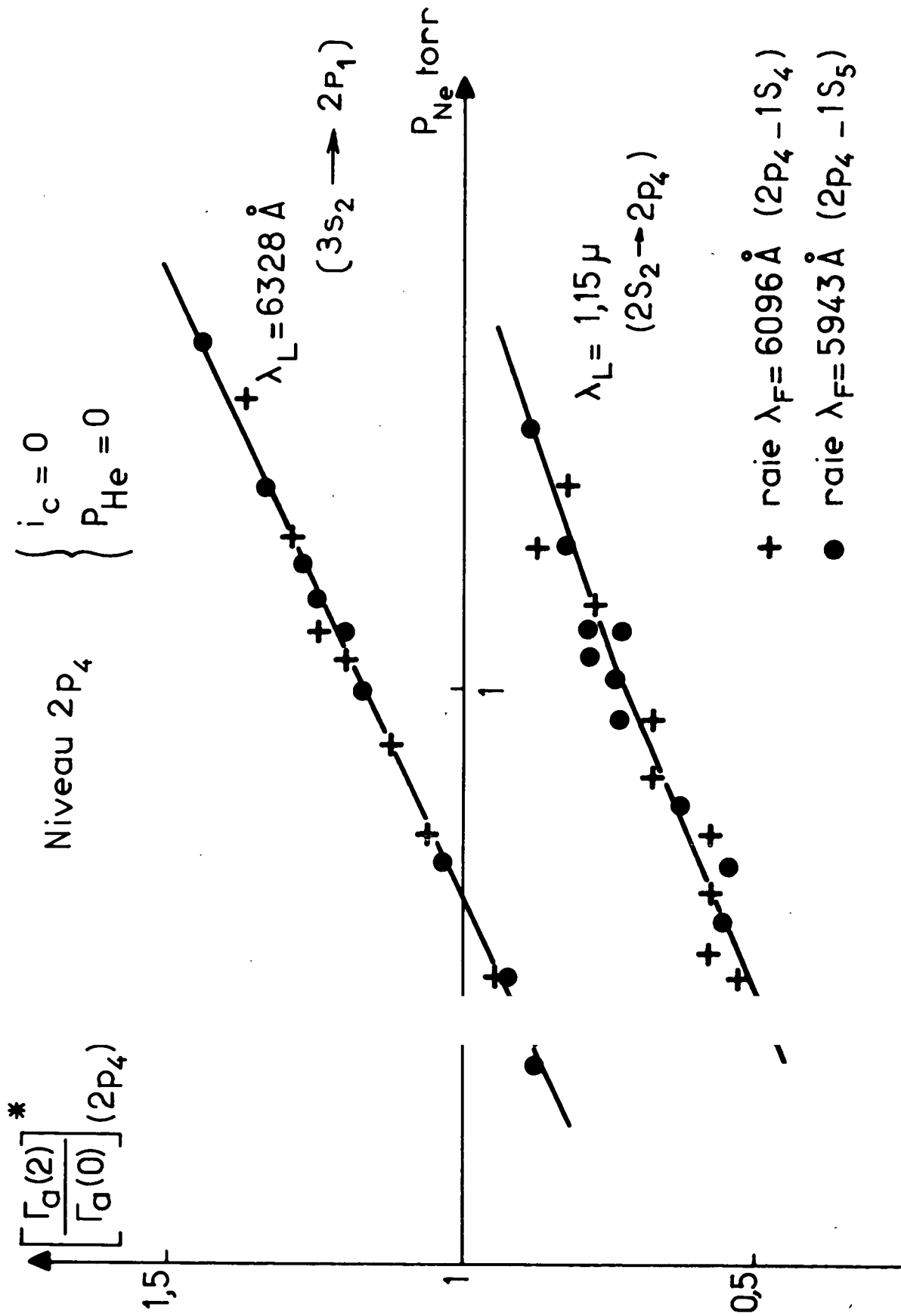


Fig. 12-IV

$\lambda_F$ , il suffit d'isoler cette raie des seules autres raies dont l'intensité est affectée par l'irradiation laser, c'est-à-dire une petite fraction du spectre du néon; les monochromateurs utilisés sont alors tout à fait suffisants pour cela.

La détermination de  $F^{(1)}$  implique par contre la mesure de  $I^{(0)}$  sur deux raies  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\alpha \rightarrow \beta'$  issues du niveau  $\alpha$  et aboutissant à deux niveaux de moments cinétiques  $J_\beta$  et  $J_{\beta'}$ , différents.

Dans notre montage, cette mesure n'est possible que sur le niveau  $2p_4$ . Nous avons déterminé  $F^{(1)}(2p_4, 1s_4, 1s_5)$  de manière systématique. Ces mesures permettent d'obtenir une nouvelle détermination de  $\left[ \frac{\Gamma_a^{(2)}}{\Gamma_a^{(0)}} \right]_{(b)}^*$  indépendante de celles déduites de  $R^{(1)}$ .

Il y a concordance complète entre ces deux déterminations. Or  $F^{(1)}$  s'exprime uniquement en fonction de l'alignement longitudinal et de la population alors que  $R^{(1)}$  s'exprime en fonction de la population, de l'alignement longitudinal, mais aussi de l'alignement transversal. La concordance des déterminations de  $R^{(1)}$  et de  $F^{(1)}$  implique en particulier que la relaxation affecte de la même manière l'alignement longitudinal et l'alignement transversal (relaxation isotrope) (cf. fig. 30 et 31).

C'est donc ce résultat qui nous permet d'appliquer la théorie du chapitre III pour le calcul des sections efficaces de collision.

### B.3 - Conclusion

Nous avons donc une méthode qui permet de mesurer les temps de relaxation de l'alignement et de la population, et cela à coup sûr pour le niveau supérieur d'une transition laser ou pour tout niveau excité par cascade radiative à partir de ce dernier.

.../...

Pour entreprendre l'étude de la relaxation, il suffit désormais de faire varier les paramètres qui définissent le milieu, c'est-à-dire :

- les pressions partielles de néon  $P_{Ne}$  et d'hélium  $P_{He}$  contenus dans la cellule C.
- l'intensité de la décharge excitatrice  $i_c$ .

On est donc conduit à deux sortes d'études :

a) à pressions partielles fixes, la variation de  $\Gamma(2)$  et de  $\Gamma(0)$  avec le courant de décharge  $i_c$  permet d'aborder l'étude des effets de la relaxation liés à la décharge. Nous donnerons quelques résultats au paragraphe D. L'interprétation des résultats suppose la connaissance de  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  lorsque  $i_c \rightarrow 0$ .

b) les valeurs de  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$ , extrapolées à courant de décharge nulle, ne dépendent plus alors que des pressions partielles des gaz contenus dans la cellule. Si le niveau étudié est un niveau de résonance, c'est-à-dire s'il existe une transition dipolaire électrique entre ce niveau et le fondamental, cette dépendance est, a priori, complexe car elle doit traduire deux effets :

- . l'effet des collisions avec les atomes de néon et d'hélium dans l'état fondamental. Cet effet subsiste également si le niveau étudié n'est pas un niveau de résonance.
- . l'effet de réabsorption de la raie de résonance qui ne dépend bien entendu que de la pression partielle de néon.

Nous allons montrer, au paragraphe C, que ces effets ont été mis en évidence et mesurés dans un certain nombre de niveaux excités du néon.

c) On peut alors interpréter, dans certains cas, les variations de  $\Gamma(2)$  et de  $\Gamma(0)$  liées à la décharge. Nous verrons en particulier au paragraphe D-2

.../...

le rôle joué par les atomes des niveaux métastables dans la réabsorption des raies de fluorescence émises par les niveaux  $2p_n$ .

### C. LA RELAXATION DES ETATS EXCITES PAR LES ATOMES DE L'ETAT FONDAMENTAL

---

Nous nous proposons de présenter ici les résultats de l'analyse de la dépendance de  $\Gamma(2)$  et de  $\Gamma(0)$  en fonction des pressions partielles  $P_{Ne}$  et  $P_{He}$  sur trois niveaux excités du néon, les niveaux  $3s_2$ ,  $2s_2$  et  $2p_4$ . Les deux premiers sont des niveaux de "résonance" couplés au fondamental par des raies intenses tombant dans l'ultraviolet lointain (respectivement  $600 \text{ \AA}$  et  $627 \text{ \AA}$ ). Pour ces niveaux, se superposent les effets des collisions et de la diffusion multiple cohérente de la raie de résonance. Après avoir exposé, dans un premier paragraphe (C-1), la méthode qui permet de séparer les effets de ces deux mécanismes sur la relaxation, nous présenterons en C-2 la vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente qui a pu être faite sur le niveau  $3s_2$ .

Le niveau  $2p_4$  ( $J = 2$ ), par contre, n'est pas un niveau de résonance; la relaxation est entièrement due aux collisions et la dépendance de  $\Gamma(2)$  et de  $\Gamma(0)$  vis-à-vis de la pression est alors très simple. Nous verrons en C-3 comment ceci nous permet de déterminer les probabilités de transition des raies laser dont le niveau  $2p_4$  est le niveau inférieur et d'en déduire  $\Gamma(0)$ .

.../...

Dans un dernier paragraphe, nous avons rassemblé les effets d'élargissement dus aux collisions dans différents niveaux et confronté les résultats aux prévisions théoriques du chapitre III.

C.1 - Séparation de l'effet des collisions et de l'effet de la diffusion multiple des raies de résonance sur  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$

On appelle  $\gamma_b$  la largeur naturelle du niveau de résonance et  $\Gamma = \Lambda \gamma_b$  la probabilité de transition de la raie de résonance correspondante :  $\Lambda$  représente physiquement le rapport de branchement de cette raie, c'est-à-dire le rapport entre la probabilité de transition sur cette raie et la probabilité totale de transition radiative sur toutes les raies de fluorescence issues du niveau b (il y en a 19 à partir du niveau  $3s_2$  et 10 à partir du niveau  $2s_2$ ). En utilisant les équations (48) et (51) du chapitre I, on sait que  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  prennent la forme suivante :

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_b(0) = \gamma_b - \Lambda \gamma_b x + (b_{Ne} P_{Ne} + b_{He} P_{He}) \gamma_b \\ \Gamma_b(2) = \gamma_b - \alpha \Lambda \gamma_b x + (a_{Ne} P_{Ne} + a_{He} P_{He}) \gamma_b \end{array} \right.$$

Les deux derniers termes de cette somme représentent les effets des collisions avec les atomes de néon et d'hélium. Aux pressions utilisées (quelques torrs), il est légitime de prévoir que ces effets de collisions sont des fonctions linéaires des pressions partielles  $P_{Ne}$  et  $P_{He}$ .

L'effet de la diffusion multiple cohérente est décrit par le deuxième terme de cette somme. Il dépend linéairement du coefficient  $x$  relatif à la raie de résonance dans la cellule. Nous avons vu, au chapitre I, l'expression de  $x$  à partir

.../...



du paramètre  $\chi_L$  qui dépend linéairement de la pression partielle de néon  $P_{Ne}$ .

Aussi la relation (I-50) du chapitre I entraîne

$$(30) \quad x = f(d, P_{Ne})$$

où  $d$  est une constante.  $x$  tend asymptotiquement vers 1 dès que  $\chi_L$  prend des valeurs de quelques unités. Autrement dit, à partir d'une certaine pression partielle de néon, la raie de résonance étant entièrement absorbée, la diffusion multiple est dite saturée et le coefficient  $x$  est constant et égal à 1.

Dans ces conditions,  $\Gamma_b(0)$  et  $\Gamma_b(2)$  prennent les valeurs asymptotiques suivantes :

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_b(0)_{asy} = \gamma_b (1 - \Lambda) + (b_{Ne} P_{Ne} + b_{He} P_{He}) \gamma_b \\ \Gamma_b(2)_{asy} = \gamma_b (1 - \alpha\Lambda) + (a_{Ne} P_{Ne} + a_{He} P_{He}) \gamma_b \end{array} \right.$$

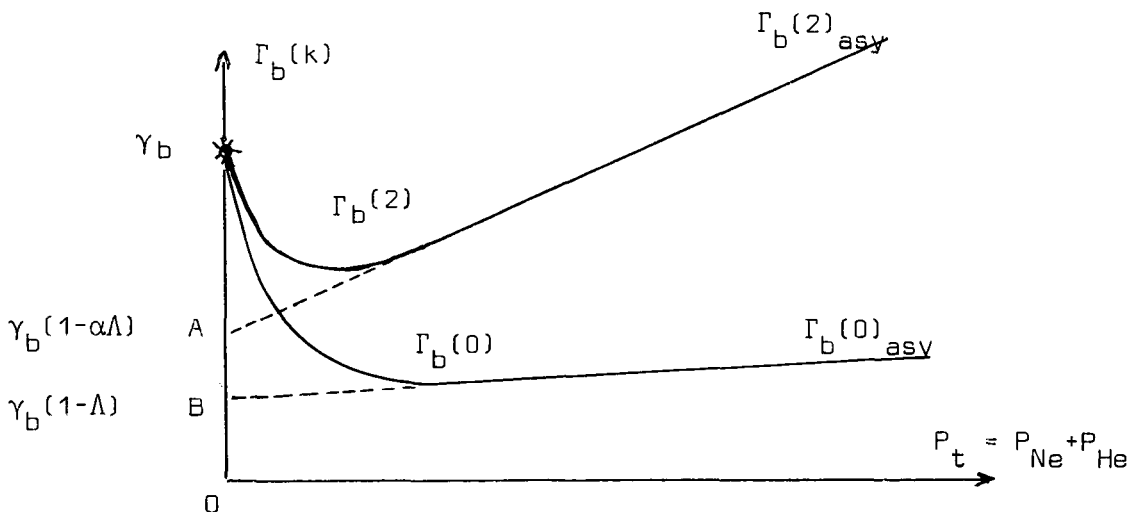
Pour un "vrai" niveau de résonance, c'est-à-dire pour un niveau qui ne possède pas d'autre raie de fluorescence que la raie de résonance  $\Lambda = 1$ , ce qui implique

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_b(0)_{asy} = 0 + \gamma_b (b_{Ne} P_{Ne} + b_{He} P_{He}) \\ \Gamma_b(2)_{asy} = \gamma_b (1 - \alpha) + \gamma_b (a_{Ne} P_{Ne} + a_{He} P_{He}) \end{array} \right.$$

Le coefficient  $\alpha^{(2)}$  donné par (I-52) est toujours inférieur à 1 (par exemple, il vaut 7/10 pour les niveaux  $3s_2$  et  $2s_2$ ). Par suite, la durée de vie de la population devient très grande alors que la durée de vie de l'alignement reste finie (en toute rigueur,

tant que les collisions de quenching caractérisées par  $\gamma_b (b_{Ne} P_{Ne} + b_{He} P_{He})$  ne deviennent pas trop importantes, ce qui est bien vérifié en général). Or, il est facile de vérifier que  $R^{(1)} \rightarrow 0$  quand  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0) \rightarrow \infty$ . Si  $\Lambda = 1$  ("vrai" niveau de résonance), il n'est pas possible d'obtenir un signal dans nos expériences lorsque la diffusion multiple est saturée. Au contraire, si  $\Lambda < 1$ ,  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$  reste fini,  $R^{(1)}$  n'est pas nul et on peut obtenir un signal même lorsque la raie de résonance est totalement réabsorbée. SALOMAN et HAPPER (<sup>20</sup>) ont, les premiers, utilisé ce phénomène dans l'étude du niveau  $^3P_1^{(0)}$  du plomb.

Dès que la diffusion multiple est saturée,  $\Gamma_b(0)$  et  $\Gamma_b(2)$  varient linéairement avec les pressions partielles de néon et d'hélium et, par suite, en fonction de la pression totale  $P_t$  lorsqu'on opère avec des mélanges en proportions fixes d'hélium et de néon. Cette linéarité disparaît dès que la diffusion multiple n'est plus saturée en raison de la relation complexe entre  $x$  et  $P_{Ne}$  (équation 27). Dans le cas général, l'allure attendue est la suivante (en pression nulle,  $\Gamma_b(k)$  tend vers  $\gamma_b$ )



Que peut-on déduire de la détermination des asymptotes ?

On appelle A et B les ordonnées à l'origine des asymptotes  $\Gamma_b^{(2)}_{asy}$  et  $\Gamma_b^{(0)}_{asy}$  et on pose  $r = \frac{OA}{OB}$ .

En utilisant les équations (31) dans lesquelles on a remplacé  $\alpha$  par sa valeur 7/10, on vérifie très simplement les relations suivantes :

$$(33) \quad \Lambda = \frac{r - 1}{r - \frac{7}{10}}$$

$$(34) \quad \gamma_b = OA \cdot \frac{10r - 7}{3r} = OB \cdot \frac{10r - 7}{3}$$

De plus, les pentes des asymptotes permettent de déterminer les coefficients d'élargissement  $a_{Ne}$ ,  $a_{He}$ ,  $b_{Ne}$  et  $b_{He}$  (en toute rigueur, il faut deux séries de mélanges de compositions différentes pour obtenir tous ces coefficients).

En conclusion, si la théorie de la diffusion multiple est applicable dans une expérience de pompage optique utilisant une source laser, la seule détermination des asymptotes suffit pour obtenir, dans le cas d'un niveau de résonance :

- . la largeur naturelle du niveau,
- . la probabilité de transition de la raie de résonance,
- . toutes les sections efficaces de collision.

Il se pose donc le problème de la validité de la théorie de la diffusion multiple cohérente dans le cas présent. Or cette dernière a été vérifiée expérimentalement lorsque l'excitation par le faisceau de pompage et les processus de

.../...

relaxation ou de diffusion multiple cohérente sont totalement découplés (pompage optique avec une source classique). Ce découplage est une hypothèse essentielle de la théorie et cette hypothèse n'est certainement pas vérifiée avec une source laser du fait que l'interaction entre les atomes et la lumière excitatrice dure tout le temps que l'atome "passe dans le niveau excité".

Il convient donc de chercher, dans une première étape, si on peut néanmoins accepter la validité des résultats de cette théorie et, en particulier, la forme des équations (29). Le principe de cette vérification repose sur la détermination expérimentale de  $x(P_{Ne})$  et l'analyse de la dépendance de  $x$  vis-à-vis de  $P_{Ne}$ . Dans ce but, il convient d'interpréter les résultats des mesures de  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  dans la partie de la courbe où la diffusion multiple n'est pas saturée.

A partir de (29) et de (31), on obtient

$$(35) \quad \begin{cases} \Gamma_b(2) - \Gamma_b(2)_{asy} = 0,7 \Lambda \gamma_b \left[ 1 - x(P_{Ne}) \right] \\ \Gamma_b(0) - \Gamma_b(0)_{asy} = \Lambda \gamma_b \left[ 1 - x(P_{Ne}) \right] \end{cases}$$

qui permettent d'obtenir deux déterminations indépendantes de  $x(P_{Ne})$  :

$$(36) \quad x(P_{Ne}) = 1 - \frac{[\Gamma(2) - \Gamma(2)_{asy}]}{0,7 \Lambda \gamma_b} = 1 - \frac{[\Gamma(0) - \Gamma(0)_{asy}]}{\Lambda \gamma_b}$$

Si les conclusions de la théorie de la diffusion multiple sont applicables, ces deux déterminations doivent coïncider. De plus, en appelant  $f^{-1}$  la fonction inverse de  $x = f(\chi L)$ , on peut déduire de (36) :

.../...

$$(37) \quad \chi_L = f^{-1} \left[ 1 - \frac{[\Gamma(2) - \Gamma(2)_{asy}]}{0,7 \Lambda \gamma_b} \right] = f^{-1} \left[ 1 - \frac{[\Gamma(2) - \Gamma(2)_{asy}]}{\Lambda \gamma_b} \right]$$

et obtenir ainsi  $\chi_L(P_{Ne})$ . Le test de la validité de la théorie de la diffusion multiple repose alors sur la forme de cette dépendance. On sait en effet que  $\chi_L$  est théoriquement proportionnel à  $P_{Ne}$ .

C.2 - Les résultats des mesures. Vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente. Applications

Les expériences conduisant à la vérification de la théorie de la diffusion multiple cohérente ont été réalisées sur le niveau  $3s_2$  du néon. Il est essentiel de faire varier la pression de néon dans une large gamme. Une partie des expériences a été faite sur du néon pur (entre 0,3 et 30 torrs). Afin de réduire la pression de néon à des valeurs nettement plus faibles (jusqu'à 2  $\mu$ ), tout en obtenant commodément une décharge dans la cellule, nous avons fait également des mesures sur des mélanges d'hélium et de néon. Pour chaque série d'expériences, nous avons utilisé une série de mélanges en proportions fixes de manière à nous mettre dans le cadre des prévisions théoriques de C-1.

C.2 -  $\alphaRésultats des mesures de  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  sur le niveau  $3s_2$$

La figure 13 montre les résultats obtenus pour  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  sur le néon seul en fonction de la pression. On constate la linéarité quasi-parfaite des points expérimentaux. On a donc immédiatement les asymptotes  $\Gamma_b(2)_{asy}$  et  $\Gamma_b(0)_{asy}$ . A partir de (33) et (34), on obtient les résultats suivants :

.../...

Tableau 2

Niveau  $3s_2$

38 a	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_b = (8,35 \pm 0,35) \text{ MHz} \\ \gamma_b = (52,5 \pm 2,3) 10^6 \text{ s}^{-1} \\ \tau = (19,1 \pm 1,0) 10^{-9} \text{ s} \end{array} \right.$
38 b	
38 c	
39 a	$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda = 0,706 \pm 0,015 \\ \Gamma = (37,0 \pm 2,3) 10^6 \text{ s}^{-1} \end{array} \right.$
39 b	
40 a	$\left\{ \begin{array}{l} a_{\text{Ne}} = 0,283 \pm 0,015 \\ g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)} / P_{\text{Ne}} = (14,8 \pm 1,0) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \\ \sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)} = (57,5 \pm 4,0) 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \underline{**} \end{array} \right.$
40 b	
40 c	
41 a	$\left\{ \begin{array}{l} b_{\text{Ne}} = 0,112 \pm 0,015 \\ g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)} / P_{\text{Ne}} = (5,9 \pm 1,0) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \\ \sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)} = (23,0 \pm 4,0) 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \underline{**} \end{array} \right.$
41 b	
41 c	

La valeur donnée ici pour la probabilité de transition de la raie de résonance  $\lambda = 600 \text{ \AA}$  ( $3s_2$  - état fondamental  $^1S_0$ ) est probablement originale. A notre connaissance, seuls LAWRENCE et LISZT (<sup>86</sup>) ont proposé une valeur pour  $\Gamma$  à partir de

.../...

---

\*\* Pour évaluer ces sections efficaces, on suppose que la température du milieu est égale à 300°K aussi bien pour les atomes de néon excités que pour les atomes perturbateurs.

leur détermination expérimentale de  $\gamma_b$ . Pour obtenir  $\Gamma$  à partir de  $\gamma_b$ , ces auteurs utilisent une estimation théorique des autres processus de relaxation par émission spontanée en utilisant le modèle de l'approximation coulombienne de BATES et DAMGAARD (<sup>87</sup>). Cette estimation est d'ailleurs en bon accord avec celle qui résulte de nos mesures. En effet, nous obtenons pour les processus radiatifs autres que celui de la raie résonance la probabilité

$$(42) \quad \gamma_b (1 - \Lambda) = (15,6 \pm 1) 10^6 \text{ s}^{-1}$$

alors que la valeur proposée par LAWRENCE et LISZT est de  $17 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Il est également intéressant de noter que la durée de vie du niveau  $3s_2$  est relativement courte et, en particulier, d'un ordre de grandeur comparable à celles des niveaux des configurations  $2p^5 3p$  (<sup>88</sup>) ou  $2p^5 4p$  (<sup>89</sup>). Il n'est donc pas correct d'invoquer des différences de durée de vie radiative entre le niveau  $3s_2$  et les niveaux de ces configurations pour rendre compte de l'existence des nombreuses raies laser issues du niveau  $3s_2$ .

Les valeurs des sections efficaces de collisions seront discutées plus loin au paragraphe C-4.

L'étude des asymptotes de  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  en fonction de la pression de néon nous a donc permis d'obtenir la durée de vie, la probabilité de transition de la raie de résonance et les sections efficaces de collisions détruisant l'alignement et la population.

.../...

Par contre, même aux plus faibles pressions, on ne peut obtenir un écart significatif entre les points expérimentaux et les asymptotes. La diffusion multiple est toujours "saturée" dans ces expériences. Il est difficile d'obtenir une décharge pour des pressions plus basses dans la cellule, car la chute de potentiel à la cathode, qui varie en  $1/P_t$ , devient très grande.

C'est pourquoi nous avons utilisé des mélanges d'hélium et de néon. Les résultats des mesures sont reportés sur les figures 14 à 19. Sur chaque courbe, nous avons reporté  $\gamma_b$ . On voit que pour une gamme appréciable de pression, la largeur est plus fine que la largeur naturelle.

Analysons tout d'abord les résultats relatifs à la relaxation de l'alig-  
nement. Nous avons rassemblé sur la figure 14 les résultats de  $\gamma_b(2)$  obtenus avec le néon seul (100% Ne) et les mélanges suivants :

80% Ne - 20% He

40% Ne - 60% He

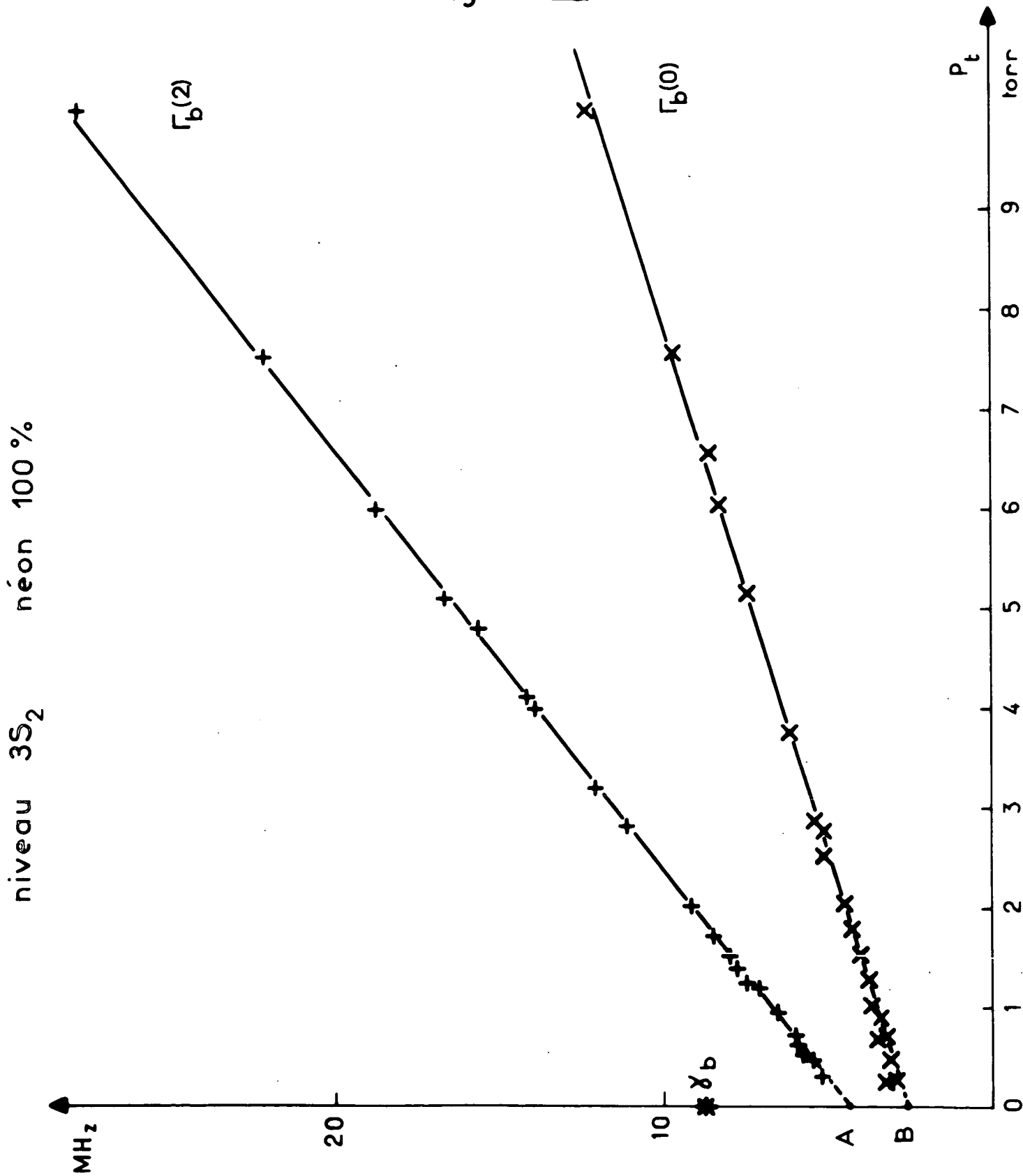
La linéarité de  $\Gamma_b(2)$  avec la pression totale  $P_t$  est bien vérifiée et la diffusion multiple est toujours saturée. La pente des droites varie par contre avec la composition du mélange. On peut en déduire une première détermination du coefficient  $a_{He}$  caractérisant l'élargissement de  $\Gamma_b(2)$  avec la pression partielle d'hélium  $P_{He}$ .

Pour les mélanges contenant 20% de néon et, plus encore, 10% de néon (fig. 15), les écarts avec la loi linéaire sont sensibles aux faibles pressions et permettent de déceler que la diffusion multiple n'est plus toujours saturée dans cette région.

.../...



Fig. 13-IV



Niveau 3S<sub>2</sub>

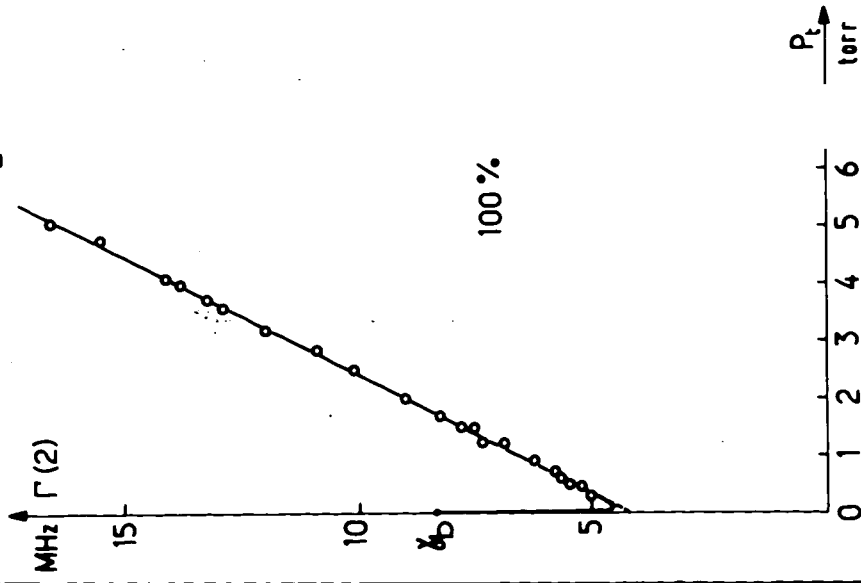


Fig. 14 a-I

Niveau 3S<sub>2</sub>

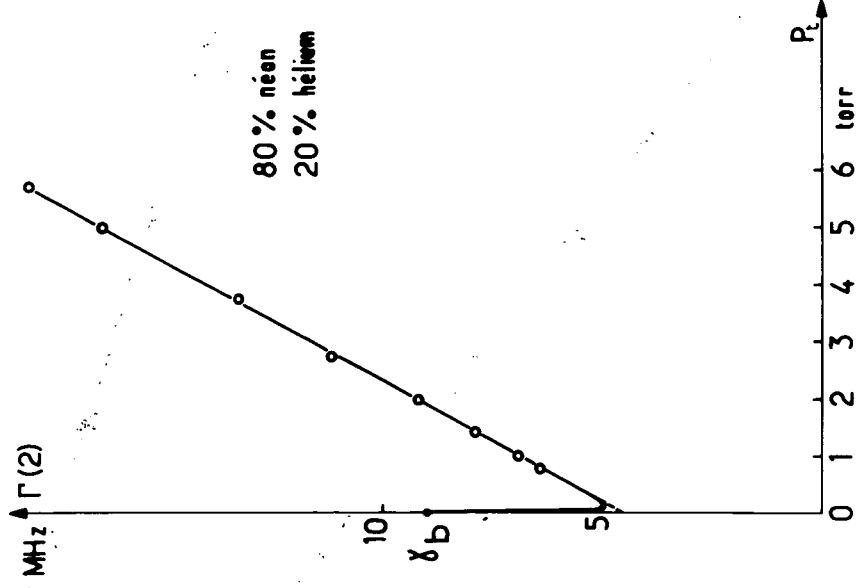


Fig. 14 b-IV

Niveau 3S<sub>2</sub>

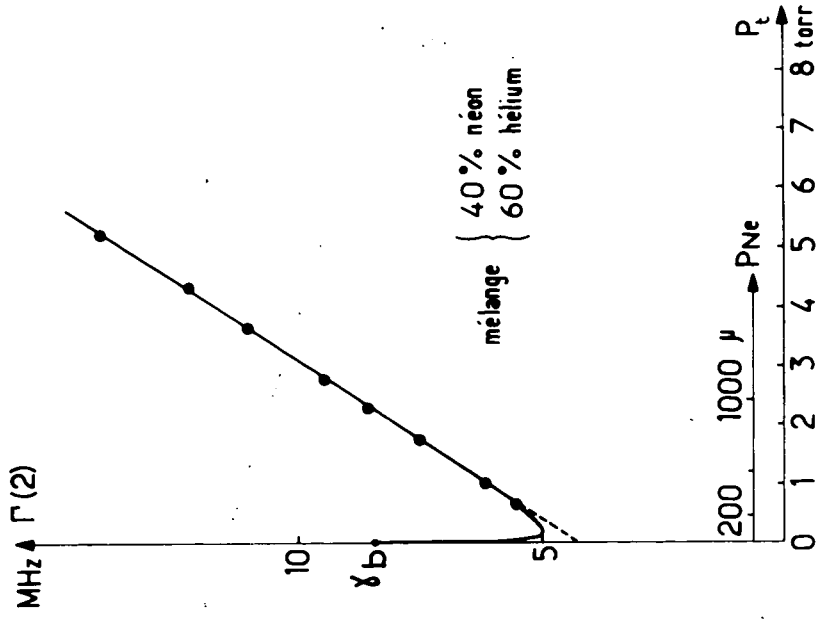


Fig. 14 c-IV

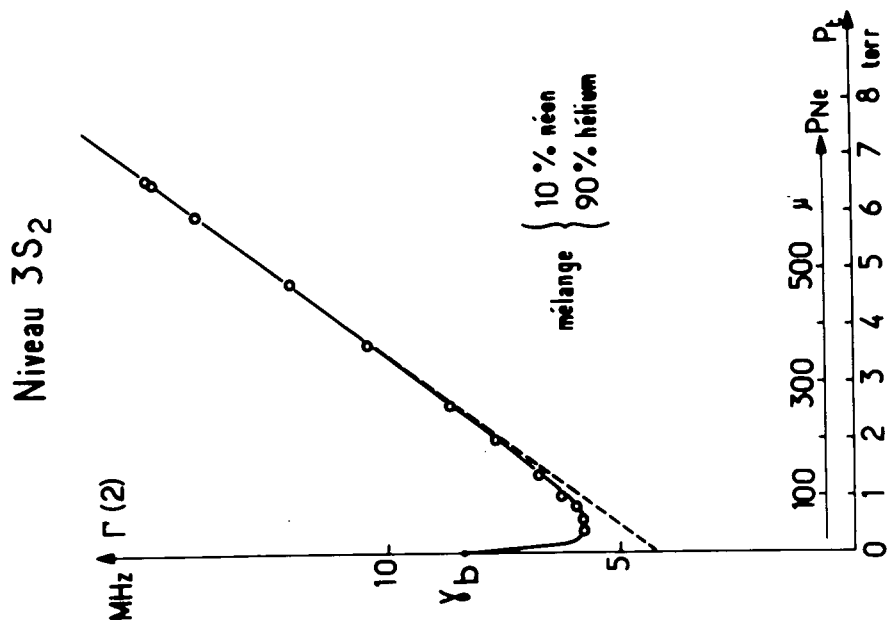


Fig. 15 b-IV

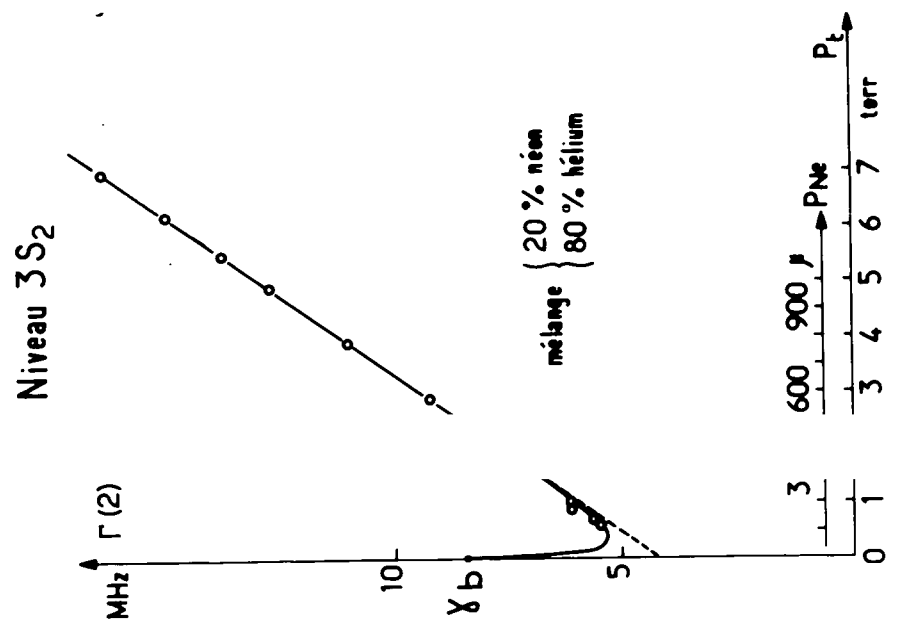


Fig. 15 a-IV

Niveau 3S2

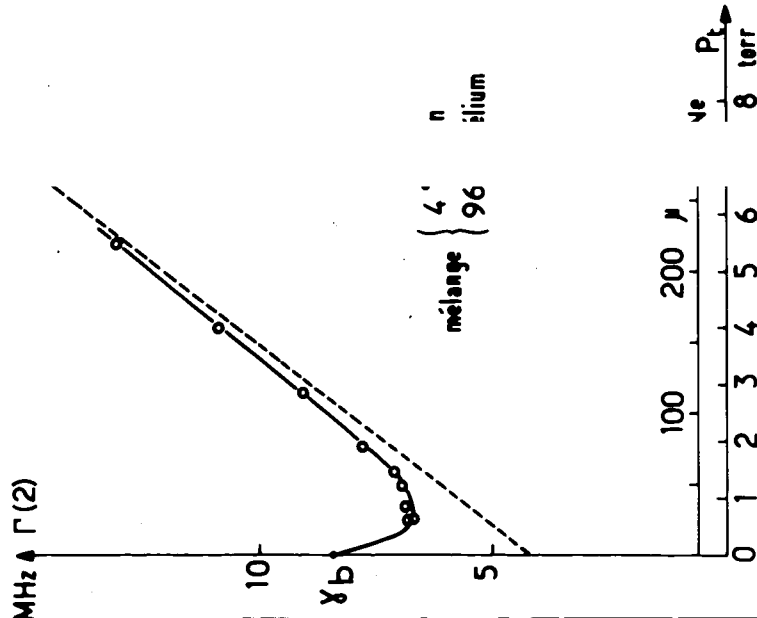


Fig. 16 a

Niveau 3S2

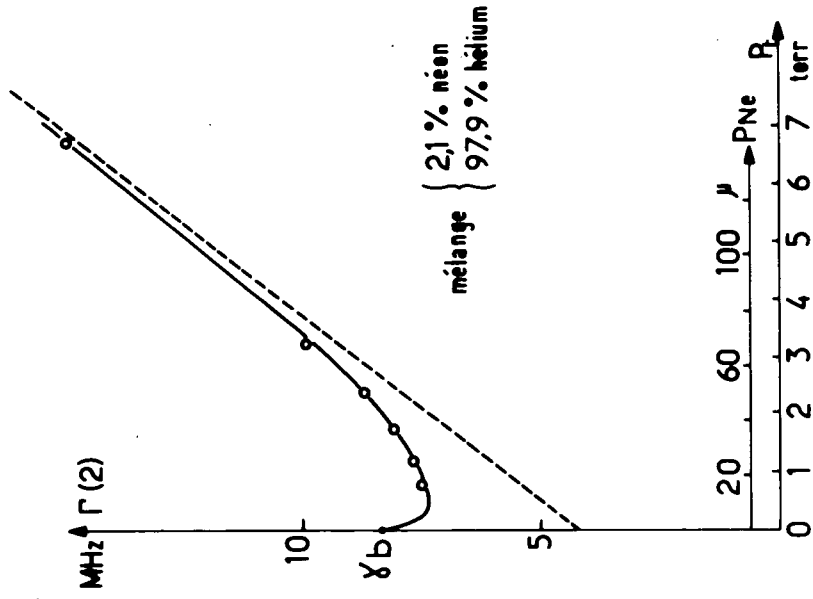


Fig. 16 b-IV

Niveau 3S2

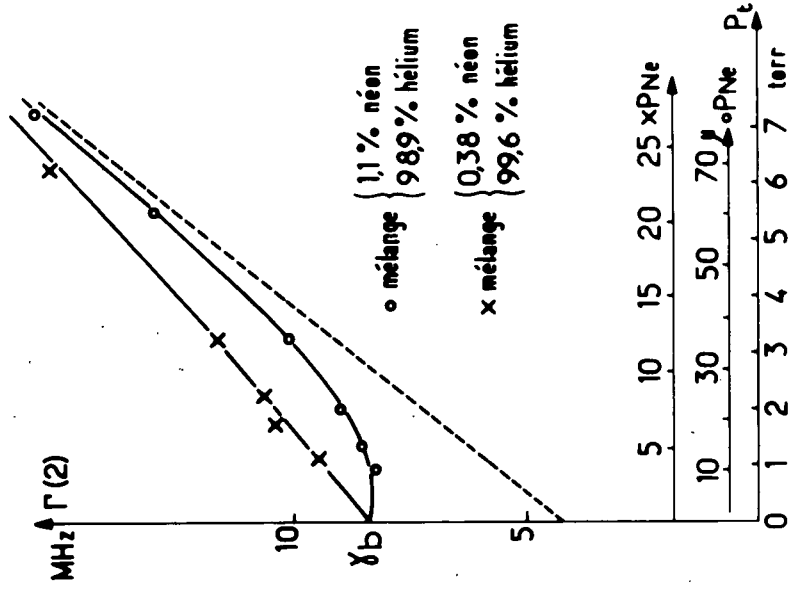


Fig. 16 c-IV

Les expériences ainsi rapportées sur le néon seul et sur ces quatre mélanges permettent de déterminer avec précision les cinq asymptotes correspondantes. On vérifie que les ordonnées à l'origine de ces asymptotes sont les mêmes à 3% près comme le prévoient les équations (31), ce qui justifie l'hypothèse suivant laquelle la diffusion multiple est saturée dans le domaine de variation linéaire de  $\Gamma_b(2)$ . D'autre part, les pentes des asymptotes varient linéairement en fonction de  $P_{Ne}$  et de  $P_{He}$ . Elles confirment la valeur de  $a_{Ne}$  donnée par le tableau 3 et conduisent aux résultats suivants :

Tableau 3

43 a	{	$a_{He} = 0,180 \pm 0,020$
43 b		$g_{He-Ne}^{(2)*} = 9,5 \pm 1,0 \cdot 10^6 \text{ s}$
43 c		$\sum_{He-Ne}^{(2)*} = 16,2 \pm 1,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

Ces valeurs seront discutées ci-après au paragraphe C-4

Il est alors possible de calculer  $\Gamma_b(2)_{asy}$  pour n'importe quel mélange. Ces asymptotes sont représentées en tirets sur la figure 16 alors que les points correspondent aux largeurs obtenues expérimentalement pour les mélanges à 4%, 2,1% et 0,38% de néon. Les écarts  $\Gamma(2) - \Gamma(2)_{asy}$  sont de plus en plus accusés et vont permettre une détermination précise de  $x(P_{Ne})$ , comme nous le verrons en C-2-β.

Les résultats relatifs à la relaxation de la population sont rassemblés sur les figures 17 à 19. Sur la figure 17, on a reporté les mesures de  $\Gamma(0)$  obtenues

.../...

d'une part sur le néon seul et d'autre part sur le mélange contenant 80% de néon et 20% d'hélium. La linéarité de  $\Gamma(0)$  avec  $P_t$  est bien vérifiée, ce qui montre que la diffusion multiple est saturée, sauf peut-être aux plus faibles valeurs de  $P_t$  ( $P_t < 1$  torr). La pente des droites varie avec la proportion de néon, mais l'ordonnée à l'origine est bien la même.

Pour le mélange à 20% de néon et, plus encore, pour celui à 10% de néon, (fig. 18), il est difficile de définir directement les asymptotes à partir des valeurs expérimentales. Leurs positions sont par suite calculées à partir des mesures sur le néon seul et sur le mélange à 80% de néon en admettant que l'élargissement dû aux collisions est une fonction linéaire des pressions partielles. On obtient ainsi les résultats suivants :

Tableau 4

(44-a)

$$b_{\text{He}} = 0,038 \pm 0,015$$

(44-b)

$$g_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)} = 2,0 \pm 0,8 \cdot 10^6 / \text{s}$$

(44-c)

$$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)} = 3,4 \pm 1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$$

On peut dès lors mesurer les écarts  $\Gamma_b(0) - \Gamma_b(0)_{\text{asy}}$ . Pour les mélanges contenant 0,65% de néon et 0,54% de néon (fig. 19), les écarts  $\Gamma_b(0) - \Gamma_b(0)_{\text{asy}}$  sont considérables. Les asymptotes en pointillé sont calculées à partir des valeurs (41-a) et (44-a).

Il est intéressant de reporter la pente des asymptotes obtenues pour différents mélanges. Sur la figure 20, nous avons reporté à cet effet les valeurs de :

.../...

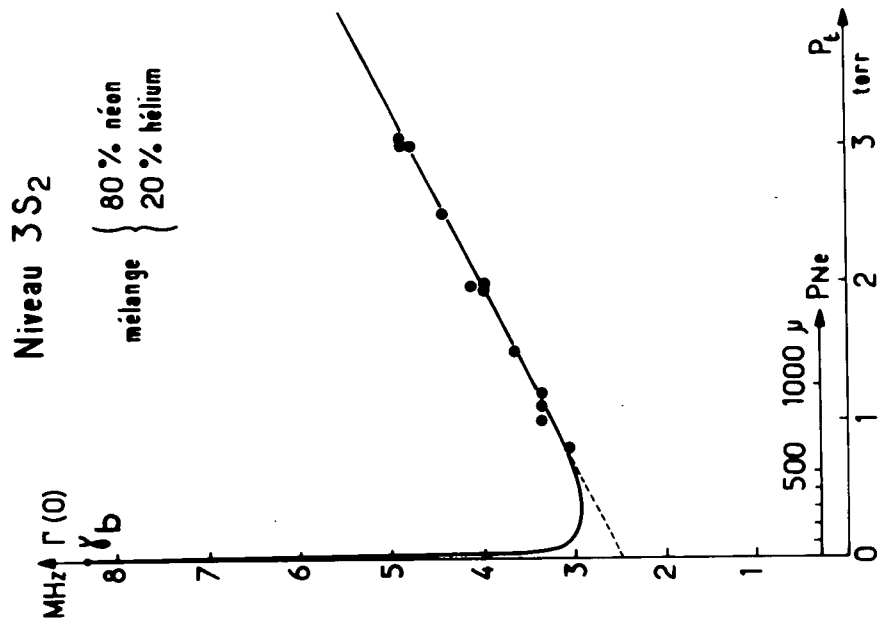


Fig. 17 b-IV

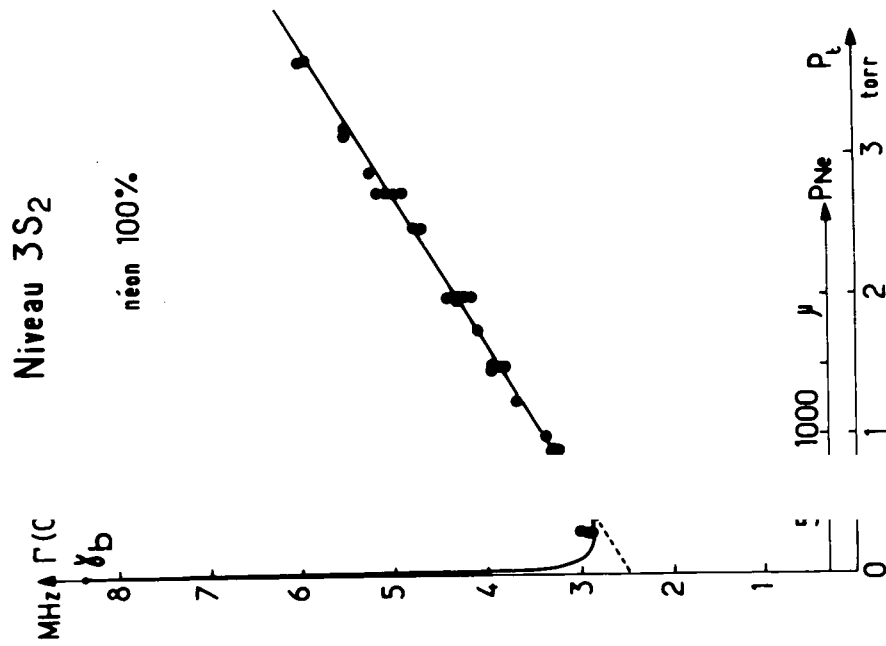


Fig. 17 a-IV

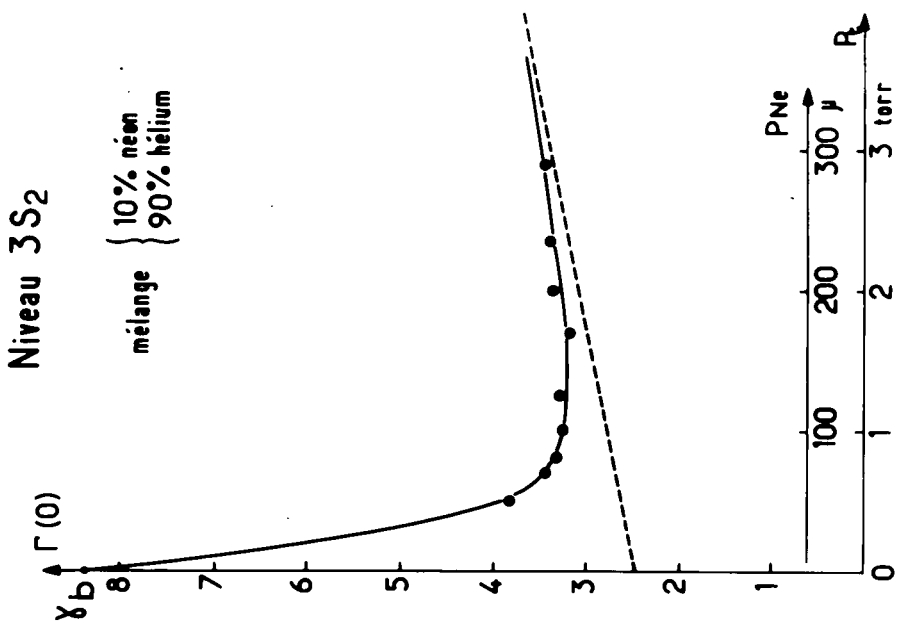


Fig. 18 b -IV

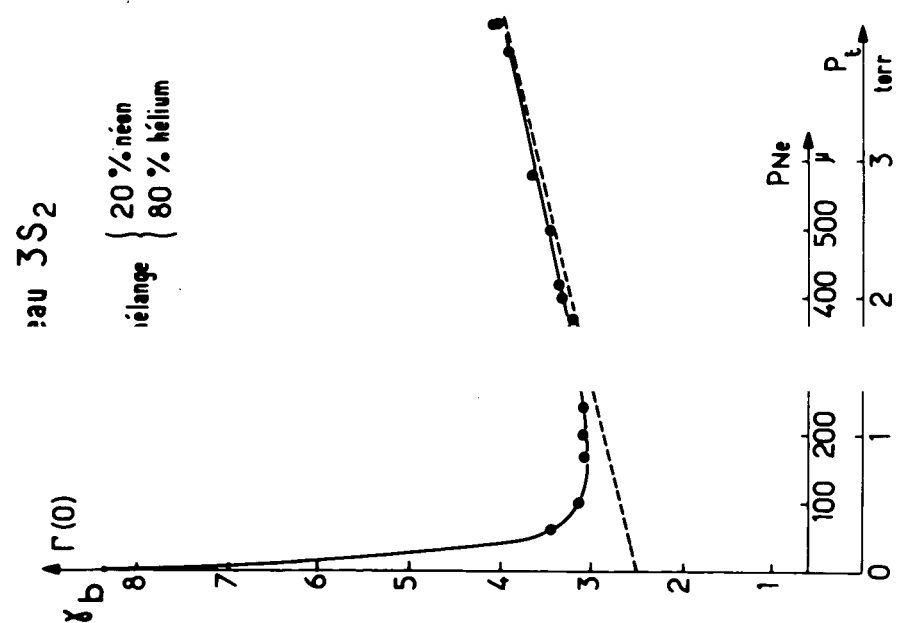


Fig. 18 a -IV



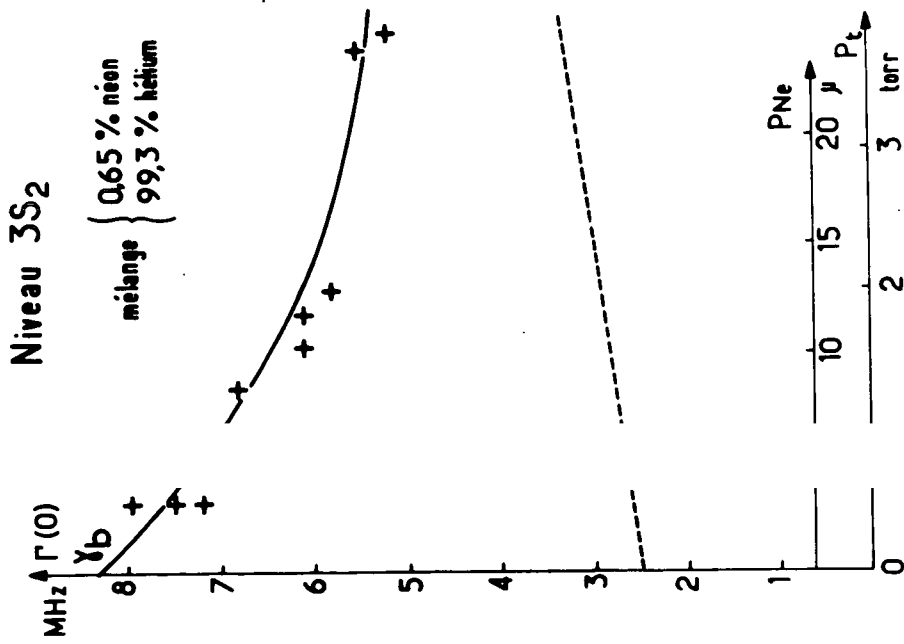


Fig. 19 a-IV

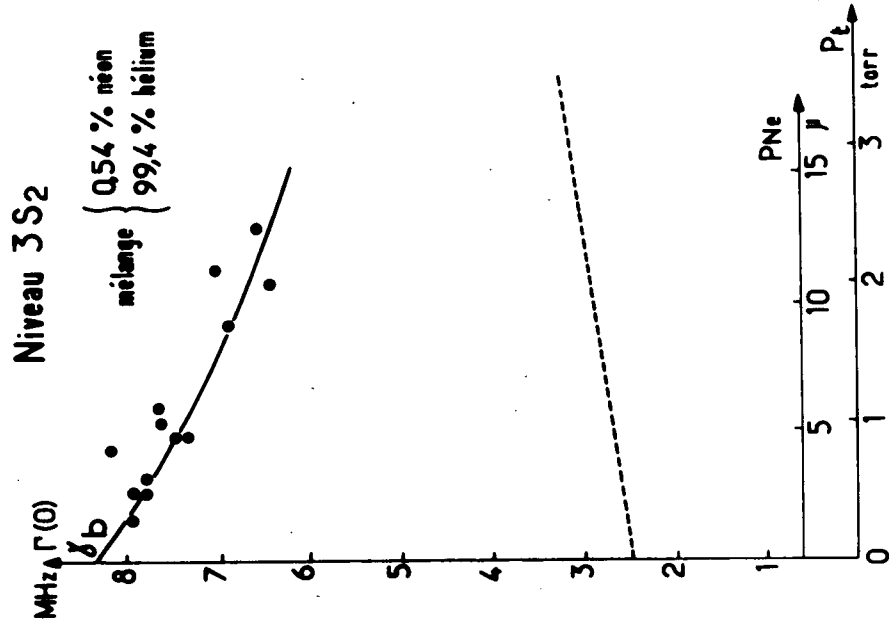


Fig. 19 b-IV

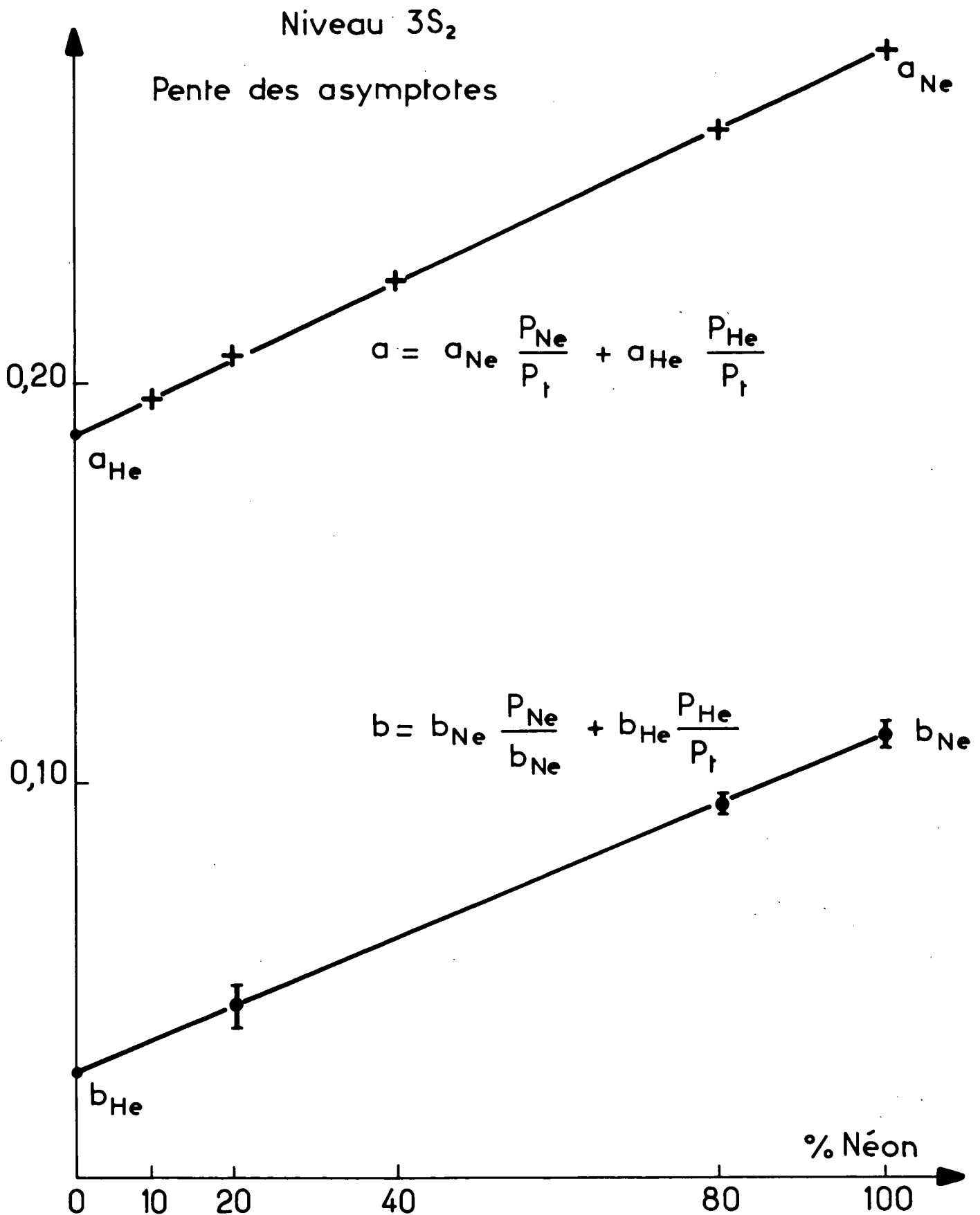


Fig. 20-IV

$$(45) \quad a = a_{\text{Ne}} \frac{P_{\text{Ne}}}{P_t} + a_{\text{He}} \frac{P_{\text{He}}}{P_t} = \frac{g^{(2)}}{P_t \gamma_b}$$

et de

$$(46) \quad b = b_{\text{Ne}} \frac{P_{\text{Ne}}}{P_t} + b_{\text{He}} \frac{P_{\text{He}}}{P_t} = \frac{g^{(0)}}{P_t \gamma_b}$$

Cette figure montre bien que les pentes de toutes les asymptotes dépendent linéairement de la composition du mélange.

### C.2 - β) Etude de la relation $x = x(P_{\text{Ne}})$

Les résultats précédents permettent une confrontation précise de la relation  $x = f(\chi L)$  tabulée par OMONT (<sup>19</sup>) entre le coefficient  $x$  et le coefficient d'absorption  $\chi$ .

Nous avons reporté sur les figures 21 et 22 les écarts  $\left( \Gamma_b^{(2)} - \Gamma_b^{(2)}_{\text{asy}} \right)$  et  $\left( \Gamma_b^{(0)} - \Gamma_b^{(0)}_{\text{asy}} \right)$  obtenus par la méthode décrite en C-2-α en fonction de la pression partielle de néon.

Or la théorie de la diffusion multiple permet de prévoir l'allure des courbes représentatives  $C_2$  et  $C_0$  correspondantes. En effet, le coefficient d'absorption  $\chi$  étant proportionnel à  $P_{\text{Ne}}$ , la fonction

$$\chi L = L \chi (P_{\text{Ne}})$$

est complètement déterminée par la valeur qu'elle prend pour une pression partielle  $P_{\text{Ne}}$  donnée et  $x$  l'est aussi à partir de la relation  $x = f(\chi L)$ .

Comme  $\gamma_b$  et  $\Lambda$  sont déjà déterminés (équations (33) et (34)), il suffit de choisir un seul point de  $C_2$  ou de  $C_0$  pour déterminer le coefficient de proportion-

.../...

nalité entre  $\chi_L$  et  $P_{Ne}$  et, par suite, pour connaître simultanément l'ensemble des deux courbes  $C_2$  et  $C_0$  qui sont tracées en traits pleins sur les figures 21 et 22 (sur la figure 22, l'échelle est dilatée par un facteur 10 pour les faibles valeurs de  $P_{Ne}$ ). De plus, toutes les courbes en traits pleins des figures 14 à 19 ont été tracées à partir de cette seule détermination.

- On vérifie tout d'abord que les points expérimentaux obtenus avec des mélanges de compositions très différentes ne dépendent que de  $P_{Ne}$ .

- L'accord général avec les prévisions théoriques est excellent. En particulier, pour les mesures déduites de la relaxation de l'alignement, les écarts avec la courbe théorique  $C_2$  sont toujours inférieurs à  $\frac{\Gamma_b(2)}{30}$ , ce qui est l'optimum de ce que l'on est en droit d'espérer étant donné le rapport signal sur bruit des courbes d'effet Hanle obtenues et les deux extrapolations successives ( $i_L \rightarrow 0$  et  $i_c \rightarrow 0$ ) nécessaires.

- En utilisant les équations (36) et (37), chaque valeur expérimentale de  $(\Gamma_b(2) - \Gamma_b(2)_{asy})$  ou de  $(\Gamma_b(0) - \Gamma_b(0)_{asy})$  permet de calculer successivement  $x$ ,  $\chi_L$  et  $\chi_L/P_{Ne}$ . Les déterminations expérimentales de  $\chi_L/P_{Ne}$  ainsi obtenues sont reportées sur la figure 23.

Les "croix" sont calculées à partir de  $(\Gamma_b(2) - \Gamma_b(2)_{asy})$

$$(47) \quad \frac{\chi_L}{P_{Ne}} (+) = \frac{1}{P_{Ne}} f^{-1} \left[ 1 - \frac{(\Gamma_b(2) - \Gamma_b(2)_{asy})}{0,7 \Lambda \gamma_b} \right]$$

Leur dispersion est importante, mais tant que  $x$  ne dépasse pas 0,9, la droite "moyenne" correspondant au nuage des points expérimentaux est sensiblement horizontale. De manière plus précise, la droite moyenne obtenue par la méthode des moindres carrés est la suivante :

.../...

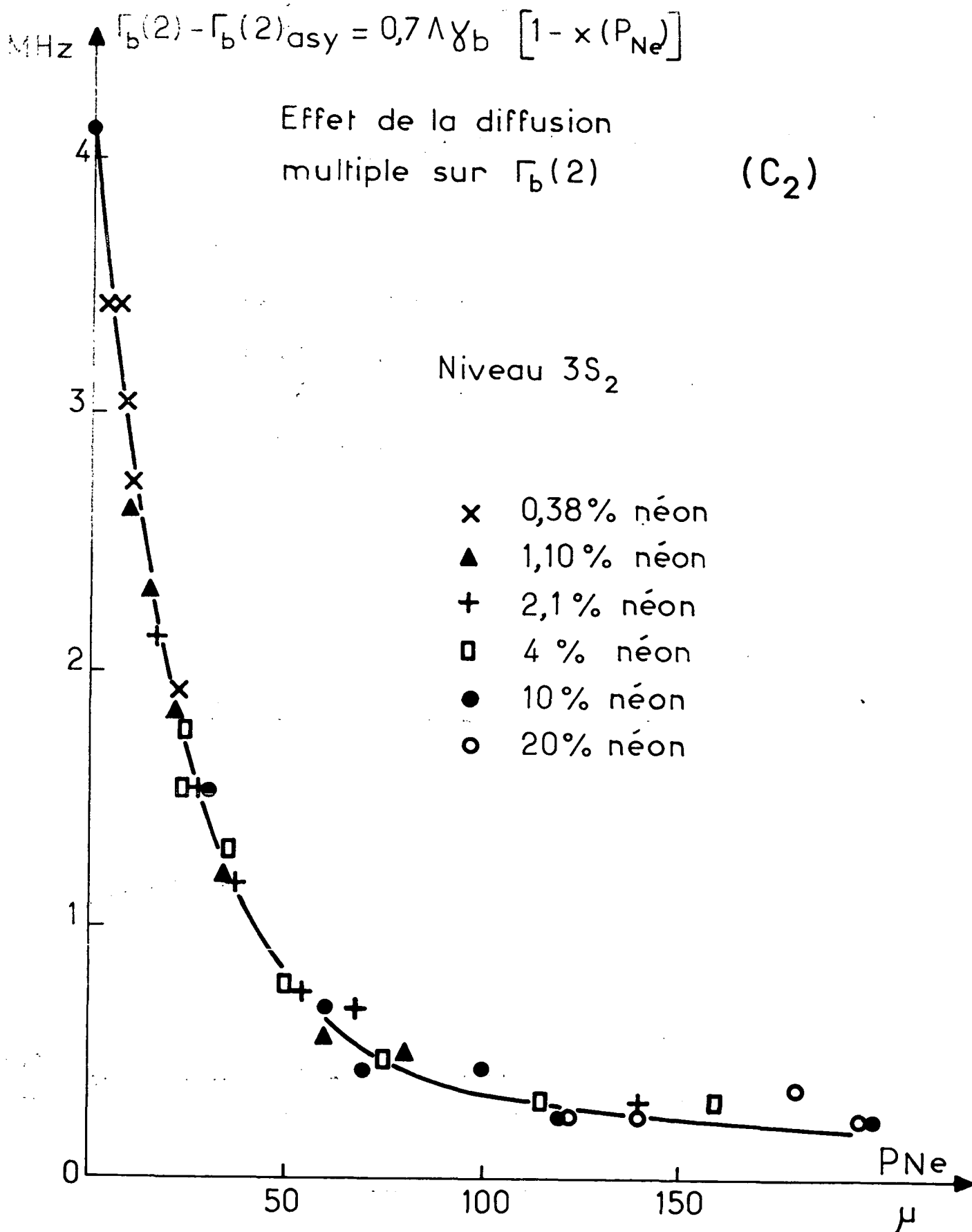


Fig. 21-IV

Effet de la diffusion multiple sur  $\Gamma_b(0)$   $(C_0)$

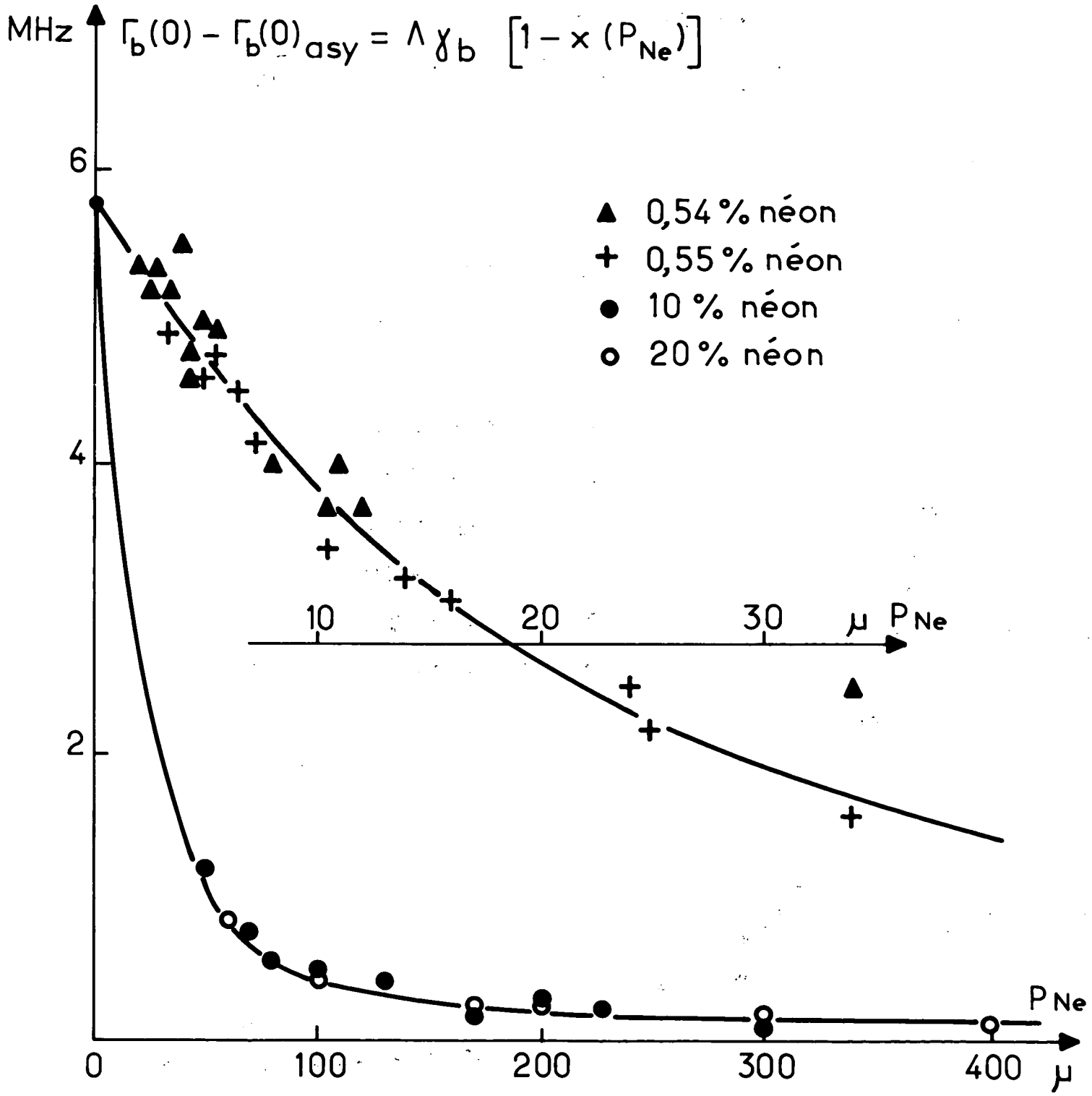


Fig. 22-IV

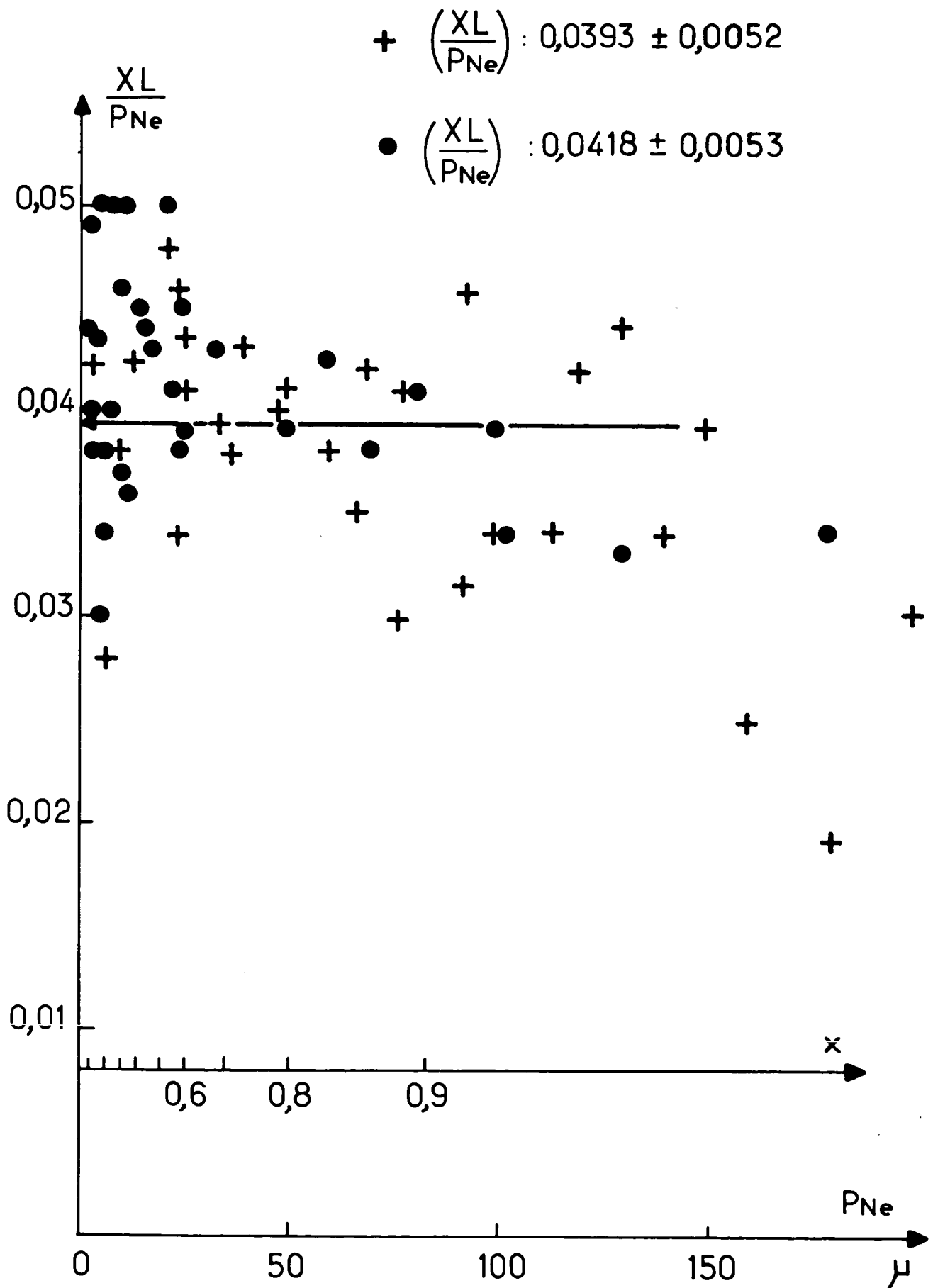


Fig. 23-IV

$$(48) \quad \frac{\chi L}{P_{Ne}} (+) = (0,0405 \pm 0,0055) + (-0,00002 \pm 0,00005) P_{Ne} (\mu)$$

où la pression  $P_{Ne} (\mu)$  est exprimée en microns de mercure. Ceci constitue une vérification très précise de la proportionnalité entre  $\chi L$  et  $P_{Ne}$  et, par suite, une vérification de la forme de la fonction  $x = f(\chi L)$ .

Les "ronds pleins" de la figure 23 sont calculés à partir de

$$(49) \quad \frac{\chi L}{P_{Ne}} (\bullet) = \frac{1}{P_{Ne}} f^{-1} \left[ 1 - \frac{(\Gamma(0) - \Gamma(0)_{asy})}{\Lambda \gamma_b} \right]$$

Dans le même domaine de variation de  $x$  ( $0 < x < 0,9$ ), les valeurs de  $\frac{\chi L}{P_{Ne}} (\bullet)$  sont encore indépendantes de  $P_{Ne}$

$$(50) \quad \frac{\chi L}{P_{Ne}} (\bullet) = (0,0423 \pm 0,0060) + (-0,00002 \pm 0,00006) P_{Ne} (\mu)$$

Ainsi, les valeurs moyennes déduites de l'alignement et de la population sont légèrement différentes, mais leur écart est inférieur à l'écart quadratique moyen de chaque détermination.

Par contre, pour des pressions partielles de néon qui correspondraient à des valeurs de  $x$  très voisines de 1,  $(\frac{\chi L}{P_{Ne}})$  a tendance à décroître. Ceci signifie que le coefficient réel d'absorption globale  $x$  est plus faible que le coefficient prévu. On peut interpréter cet écart au calcul théorique de DYAKONOV (<sup>36</sup>) et d'OMONT (<sup>19</sup>) par l'absorption du milieu sur les ailes du profil Doppler. Il en résulte que la saturation de la réabsorption de la raie de résonance se produit, en réalité, seulement

.../...



pour des pressions plus fortes que ne permet de le prévoir la théorie lorsque la proportionnalité entre  $\chi L$  et  $P_{Ne}$  est ajustée aux faibles valeurs de  $P_{Ne}$ .

- On peut enfin remarquer, en adoptant la valeur

$$(51) \quad \frac{\chi L}{P_{Ne}} = (4,1 \pm 0,5) 10^{-2}$$

que ce résultat conduit, en réalité, à la détermination de la dimension standard  $L$  de la cellule puisque  $\chi / P_{Ne}$  est entièrement calculable par la formule (I-50).

En remplaçant  $N$  et  $k_0$  par leurs valeurs, on obtient :

$$\chi = 1,59 10^{-8} P_{Ne} \text{ (torr)} \Lambda \gamma_D$$

Compte tenu de la valeur trouvée ci-dessus pour  $\Lambda \gamma_D$ , on trouve, à partir de (51),  $L = 2,8$  mm, ce qui est en bon accord avec la dimension réelle du tube contenant la décharge (diamètre intérieur, 3 mm).

L'ensemble des résultats constitue donc une vérification très précise de la validité de la théorie de la diffusion multiple cohérente dans le cas d'un pompage optique laser.

Il confirme les valeurs obtenues pour  $\gamma_D$ ,  $\Lambda$ , et les coefficients d'élargissement dus aux collisions à partir de la seule détermination des asymptotes  $\Gamma_b(2)_{asy}$  et  $\Gamma_b(0)_{asy}$ .

#### C.2 - $\gamma$ ) Application à l'étude du niveau $2s_2$ du néon

Ces résultats justifient la méthode de mesure des durées de vie, probabilité de transition de la raie de résonance et effets d'élargissement par les collisions à partir des seules asymptotes dans des cas similaires où il n'est pas possible

.../...

de vérifier directement les effets de la diffusion multiple cohérente.

C'est en particulier le cas du niveau  $2s_2$  du néon irradié par la raie  $\lambda_L = 1,52 \mu$  ( $2s_2-2p_1$ ) (transition  $J_b = 1 \leftrightarrow J_a = 0$ ) sur lequel on a mesuré  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  en utilisant la raie de fluorescence  $\lambda_F = 8868 \text{ \AA}$  ( $2s_2-2p_{10}$ ) (transition  $J_b = 1 \leftrightarrow J_f = 1$ ). Il se trouve que l'on n'obtient de signal mesurable qu'en présence d'une pression partielle de néon suffisamment forte pour saturer complètement la diffusion multiple.

Les résultats des mesures sont reportés sur les figures 24 à 27.

On a reporté sur la figure 24 les mesures de  $\Gamma_b(2)$  obtenues sur le néon en fonction de la pression  $P_t = P_{Ne}$ .  $\Gamma_b(2)$  dépend linéairement de la pression, ce qui indique que la diffusion multiple de la raie de résonance est toujours saturée. Les résultats des mesures de  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$  sont reportés sur la figure 25. Les résultats des mesures de  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$  présentent une dispersion importante comme on peut le constater sur la figure 25. Ces résultats sont néanmoins assez précis pour déceler l'existence de collisions de quenching. En effet, s'il n'existait pas de collision de quenching,  $\Gamma_b(0)$  serait constant dès que la diffusion multiple est saturée et, par suite,  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$  dépendrait linéairement de la pression. Ceci est manifestement en contradiction avec les résultats des expériences, ce qui montre bien l'existence de collisions de quenching. (note 1) . En remplaçant  $\Gamma_b(2)$  par les  
.../...

---

(note 1) Le même phénomène est bien sûr observable sur le niveau  $3s_2$  mais comme la dispersion des résultats est beaucoup plus faible, il n'est pas nécessaire de reporter les valeurs de  $\Gamma_b(2) / \Gamma_b(0)$  pour montrer l'existence des collisions de quenching.

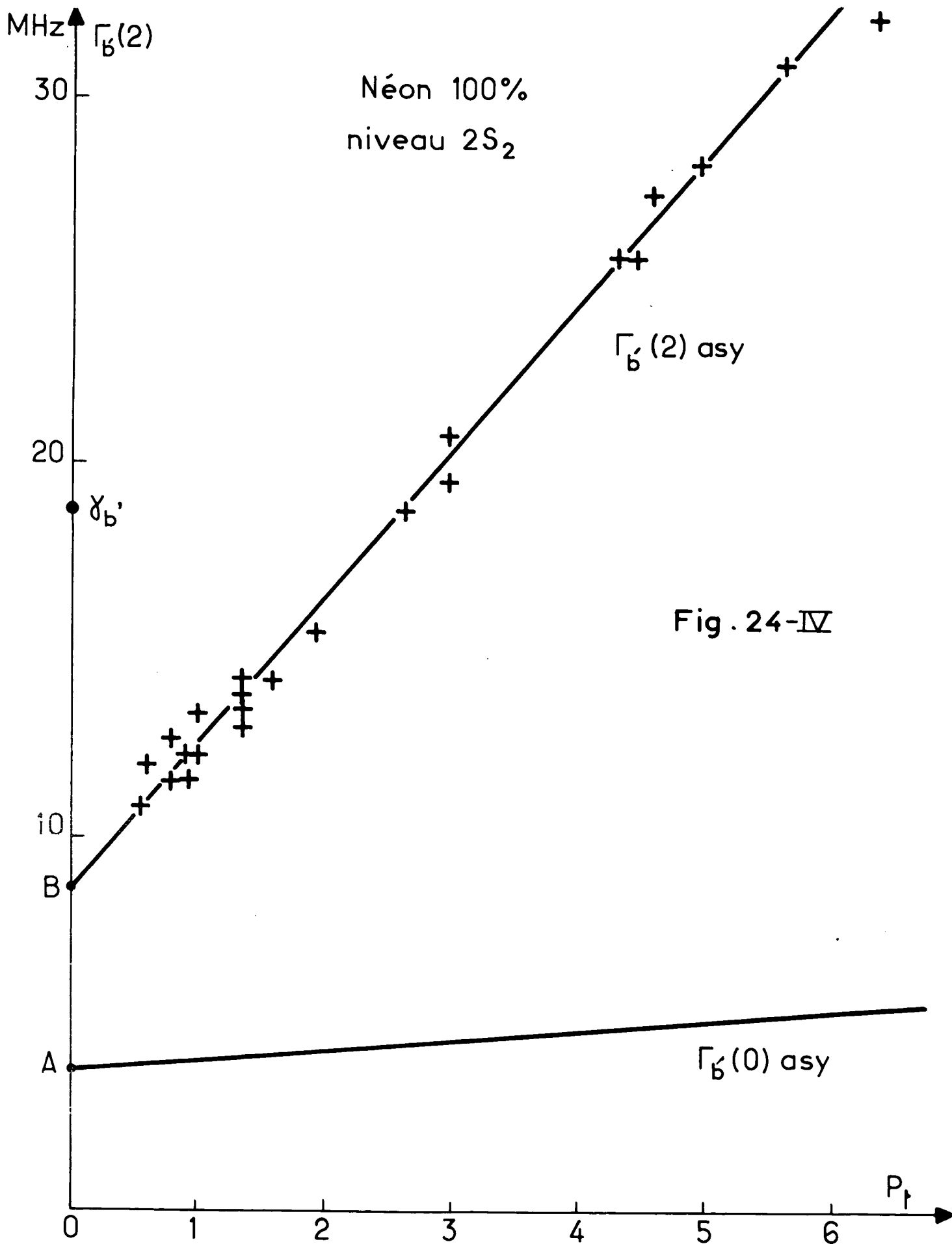
valeurs données par la droite moyenne représentée sur la figure 24, on déduit  $\Gamma_{b,(0)}$  des résultats précédents. Leurs valeurs sont reportées sur la figure 26 en fonction de la pression. En dépit d'une certaine dispersion des résultats, on constate alors que  $\Gamma_{b,(0)}$  dépend bien linéairement de la pression, ce qui confirme la conclusion précédemment avancée relative à la saturation de la diffusion multiple cohérente dans tout le domaine de pression  $P_{Ne}$  utilisé.

Cette étude de  $\Gamma_{b,(2)}$  et de  $\Gamma_{b,(0)}$  en fonction de la pression sur le néon seul nous permet donc de déterminer  $\Gamma_{b,(2)asy}$  et  $\Gamma_{b,(0)asy}$  et, par suite, d'obtenir les valeurs de la durée de vie, de la probabilité de transition de la raie de résonance et les élargissements par collision. On trouve ainsi pour le niveau  $2s_2$  les résultats contenus dans le tableau suivant :

Tableau 5  
niveau  $2s_2$

(52-a)	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{b,} = (18,7 \pm 2,0) \text{ MHz} \\ \gamma_{b,} = (117 \pm 13) 10^6 / \text{s} \\ \tau = (8,5 \pm 1,0) 10^{-9} \text{ s} \end{array} \right.$
(52-b)	
(52-c)	
(53-a)	$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda' = 0,79 \pm 0,03 \\ \Gamma' = \Lambda' \gamma_{b,} = (91 \pm 15) 10^6 / \text{s} \end{array} \right.$
(53-b)	
(54-a)	$\left\{ \begin{array}{l} a'_{Ne} = 0,207 \pm 0,012 \\ g_{Ne^*-Ne}^{(2)} / P_{Ne} = (24 \pm 4) 10^6 / \text{s. torr} \\ \sum_{Ne^*-Ne}^{(2)} = (94 \pm 15) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{array} \right.$
(54-b)	
(54-c)	
(55-a)	$\left\{ \begin{array}{l} b'_{Ne} = 0,012 \pm 0,004 \\ g_{Ne^*-Ne}^{(0)} / P_{Ne} = (1,4 \pm 0,5) 10^6 / \text{s. torr} \\ \sum_{Ne^*-Ne}^{(0)} = (5,5 \pm 2) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{array} \right.$
(55-b)	
(55-c)	

.../...



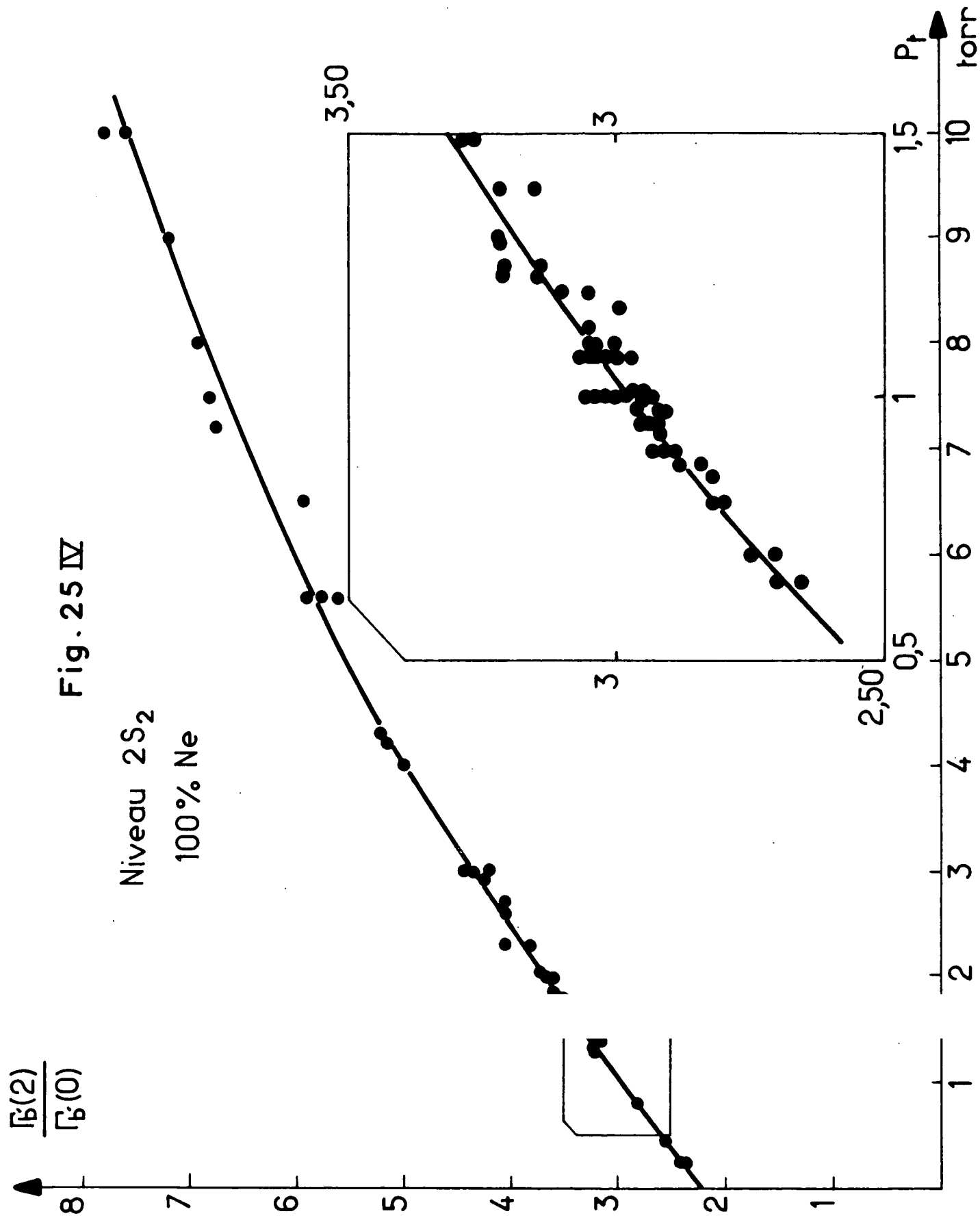


Fig. 26 IV

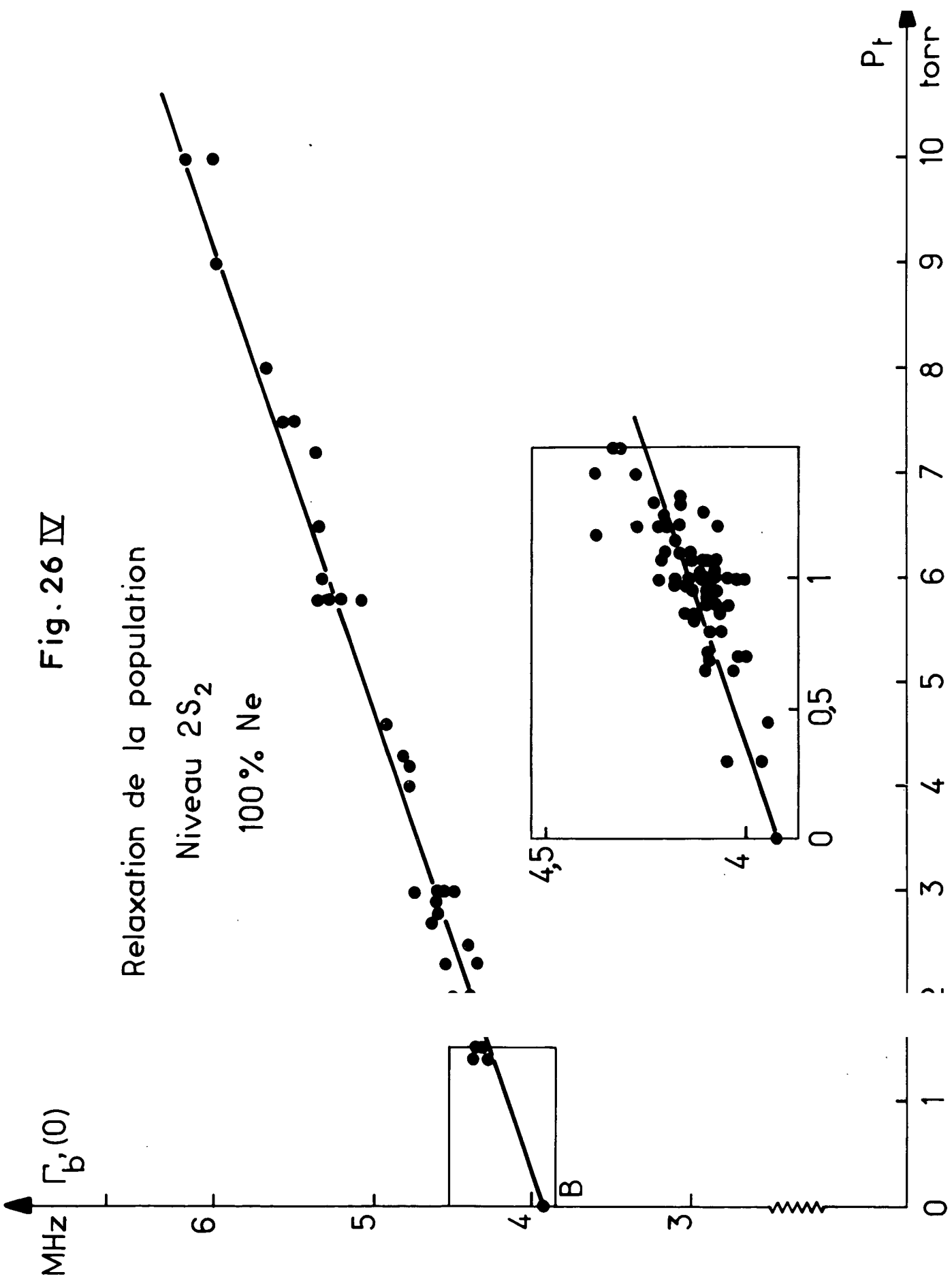
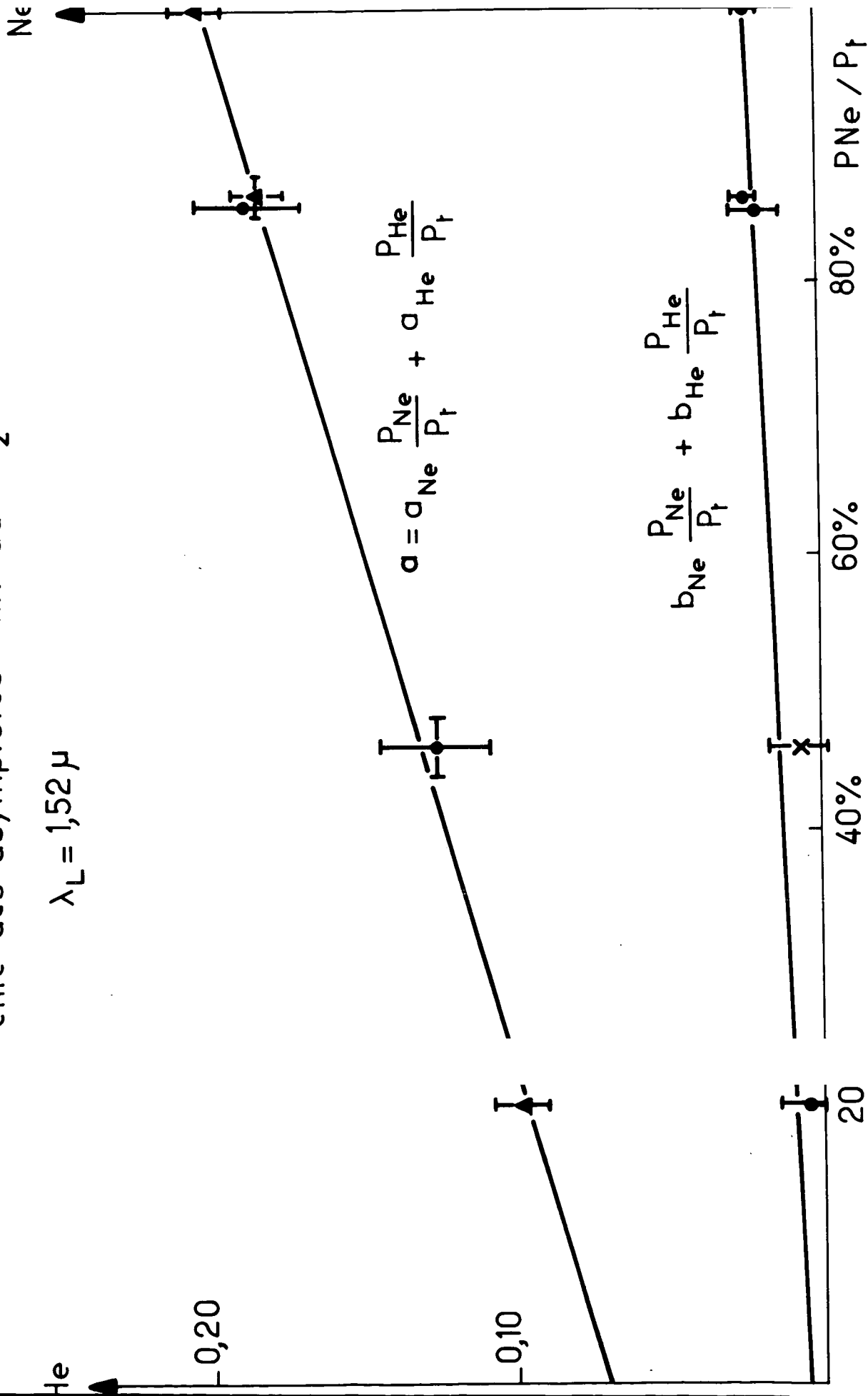


Fig. 27 IV

pende des asymptotes niveau  $2S_2$

$$\lambda_L = 1,52 \mu$$



La valeur rapportée ici pour la durée de vie est confirmée par la récente mesure de LAWRENCE et LISZT (<sup>89</sup>) qui proposent pour le niveau  $2s_2$  la valeur

$$\tau = (7,78 \pm 0,80) 10^{-9} \text{ s}$$

qui est en accord avec (49-c).

Par contre, l'estimation qu'ils proposent pour rendre compte des processus radiatifs sur les raies de fluorescence autres que la raie de résonance est assez différente de celle qui ressort de nos mesures.

En effet, ici nous trouvons pour la probabilité de ces processus la valeur :

$$(56) \quad (1 - \Lambda') \gamma_b = (25 \pm 4) 10^6 / \text{s}$$

alors que leur estimation théorique est de  $55 10^6 / \text{s}$ . Il n'y a pas lieu de s'étonner d'une telle divergence, car les estimations de rapport de branchement basées sur le modèle coulombien sont très imprécises.

Nous discuterons au paragraphe C-4 les valeurs trouvées ici pour les sections efficaces de collision.

Les mesures effectuées en présence d'hélium dans la cellule ont confirmé les résultats rassemblés dans le tableau 3. Les élargissements relatifs sont reportés sur la figure 27 pour les mélanges étudiés. Ceci permet de définir les coefficients  $a'_{\text{He}}$  et  $b'_{\text{He}}$ . On obtient ainsi :

.../...



Tableau 6

niveau  $2s_2$

(57-a)	{	$a'_{\text{He}} = 0,067 \pm 0,015$
(57-b)		$g_{\text{He-Ne}^*}^{(2)}/P_{\text{He}} = (7,8 \pm 1,8) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$
(57-c)		$\sum_{\text{He-Ne}^*}^{(2)} = (13,5 \pm 4) 10^{-16} \text{ cm}^2$
(58-a)	{	$b'_{\text{He}} < 0,005$
(58-b)		$g_{\text{He-Ne}^*}^{(0)}/P_{\text{He}} < 0,6 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$
(58-c)		$\sum_{\text{He-Ne}^*}^{(0)} < 10^{-16} \text{ cm}^2$

La précision des mesures n'est pas suffisante pour déterminer l'effet de quenching de l'hélium. Elle permet seulement d'obtenir une borne supérieure. Nous discuterons au paragraphe C-4 les sections efficaces de collisions rassemblées ci-dessus.

### C.3 - Interprétation des résultats obtenus sur le niveau inférieur d'une transition laser

Nous nous proposons de dégager la méthode qui conduit à l'obtention de  $\Gamma_a^{(2)}$ ,  $\Gamma_a^{(0)}$  et  $\gamma_{ba}$  lorsque le niveau étudié est le niveau inférieur d'une transition laser en s'appuyant sur les résultats obtenus pour le niveau  $2p_4$  du néon successivement irradié par les raies  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  ( $3s_2-2p_4$ ) et  $\lambda_L = 1,15 \text{ \AA}$  ( $2s_2-2p_4$ ). Les mesures ont été effectuées sur les raies de fluorescence  $\lambda_F = 6096 \text{ \AA}$  ( $2p_4-1s_4$ ) et  $\lambda_F = 5096 \text{ \AA}$  ( $2p_4-1s_5$ ). Le niveau  $2p_4$  n'est pas un niveau de résonance. Il n'y a donc plus ici

.../...

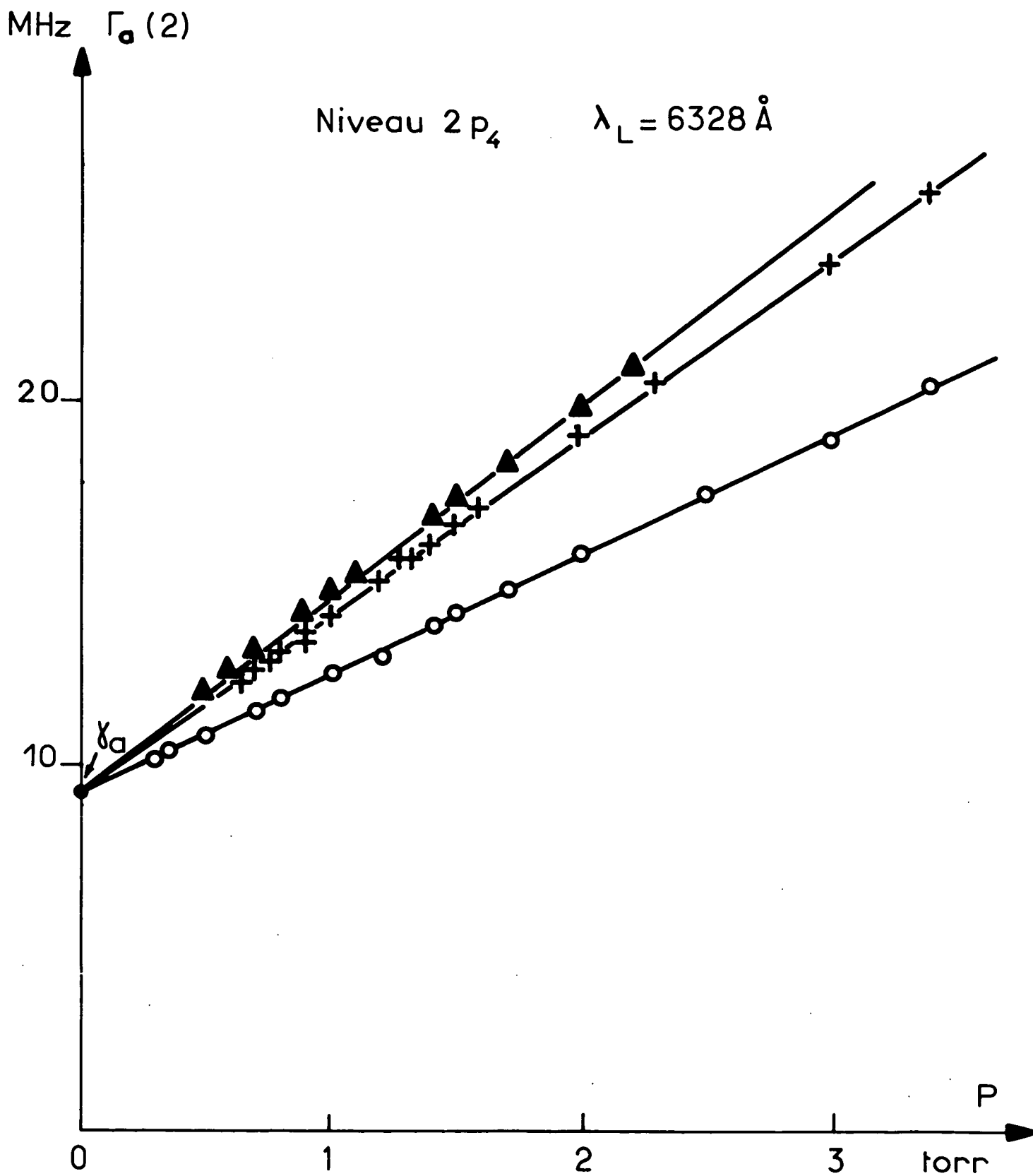


Fig. 28 IV

Elargissement avec la pression

$$a = a_{Ne} \frac{P_{Ne}}{P_t} + a_{He} \frac{P_{He}}{P_t}$$

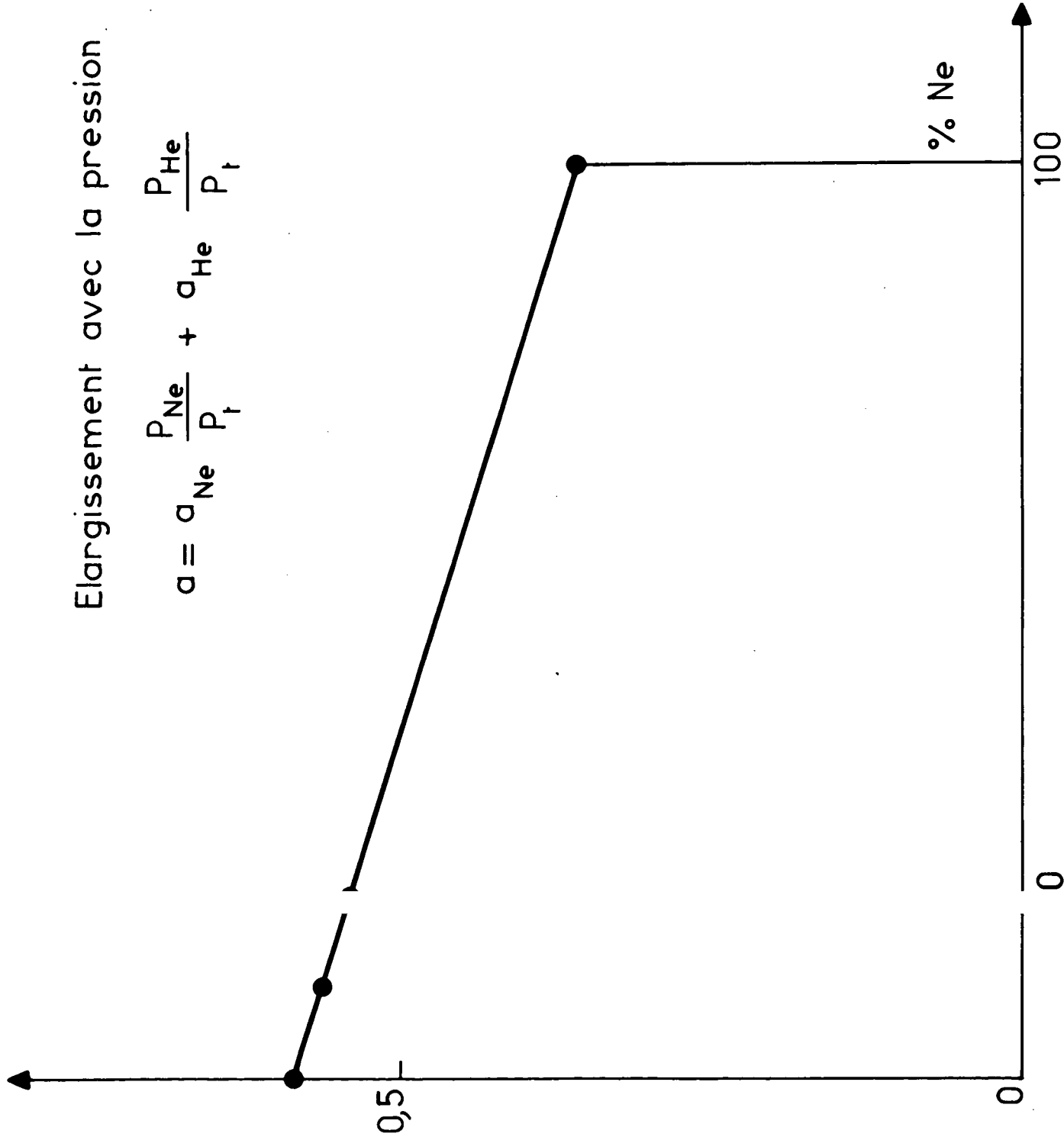


Fig. 29 IV

d'effet de diffusion multiple dus aux atomes de néon dans l'état fondamental.

C.3 -  $\alphaLa relaxation de l'alignement$

Nous avons déjà montré, pour ce niveau  $2p_4$ , que l'effet du transfert d'alignement par émission spontanée ne pouvait perturber de manière appréciable la largeur de l'effet Hanle. On obtient donc  $\Gamma_a^{(2)}$  par la même méthode que celle utilisée pour le niveau supérieur (c'est-à-dire après extrapolation à intensité laser nulle et à courant de décharge nul). Les résultats des mesures, lors de l'irradiation avec  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$ , sont reportés sur les figures 28 et 29. Ils conduisent aux déterminations suivantes :

Tableau 7

Niveau  $2p_4$

(59-a)	}	$\gamma_a = (9,35 \pm 0,15) \text{ MHz}$
(59-b)		$\gamma_a = (58,5 \pm 1,5) 10^6 \text{ s}^{-1}$
(59-c)		$\tau = (17,0 \pm 0,5) 10^{-9} \text{ s}$
(60-a)	}	$a_{\text{Ne}} = 0,360 \pm 0,005$
(60-b)		$g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}/P_{\text{Ne}} = (21 \pm 1) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$
(60-c)		$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)} = (82 \pm 4) 10^{-16} \text{ cm}^2$
(61-a)	}	$a_{\text{He}} = 0,580$
(61-b)		$g_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}/P_{\text{He}} = (34 \pm 1) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$
(61-c)		$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)} = (58 \pm 4) 10^{-16} \text{ cm}^2$

.../...

La valeur donnée ici pour la durée de vie radiative du niveau  $2p_4$  est en léger désaccord avec la valeur obtenue par BENNET et KINDLMANN <sup>(88)</sup> ( $\tau = 1,91 \pm 0,06$ ). Nous verrons au §-D une tentative d'explication de cette différence.

La valeur de  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}$  rapportée ici est en désaccord complet avec la détermination de HANSCH, ODENWALD et TOSCHEK  $[(157 \pm 12) \text{ \AA}^2]$  <sup>(90)</sup>. Par contre, pour  $\sum_{\text{He}^*-\text{He}}^{(2)}$ , leur détermination,  $(63 \pm 7)$ , est en bon accord avec celle que nous présentons ici. La divergence des mesures sur le néon peut s'interpréter -au moins en partie- par la réabsorption des raies de fluorescence par les atomes de néon métastables dans une décharge. Or ces auteurs ne semblent pas avoir extrapolé leurs résultats à courant de décharge nulle.

D'autres mesures ont été faites avec la raie laser  $\lambda_L = 1,15 \mu$  sur une cellule contenant seulement du néon. Les résultats confirment les valeurs de  $\gamma_a$  et de  $a_{\text{Ne}}$  données ci-dessus.

### C.3 - β) La relaxation de la population

Les mesures de  $R'$  et de  $F'$  après extrapolation à intensité laser nulle et à courant de décharge nul permettent de calculer  $\left[ \frac{\Gamma_a^{(2)}}{\Gamma_a^{(0)}} \right]^*$ . On ne peut en déduire  $\Gamma_a^{(0)}$  tant qu'on ne connaît pas la probabilité de transition sur la raie laser  $\gamma_{ba}$ .

Les résultats des mesures obtenues en irradiant la cellule avec la raie  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  sont rassemblés sur les figures 30 et 31. On peut tout d'abord constater le bon accord entre les déterminations issues des mesures de  $R^{(1)}$  et celles provenant des mesures de  $F^{(1)}$ .

.../...

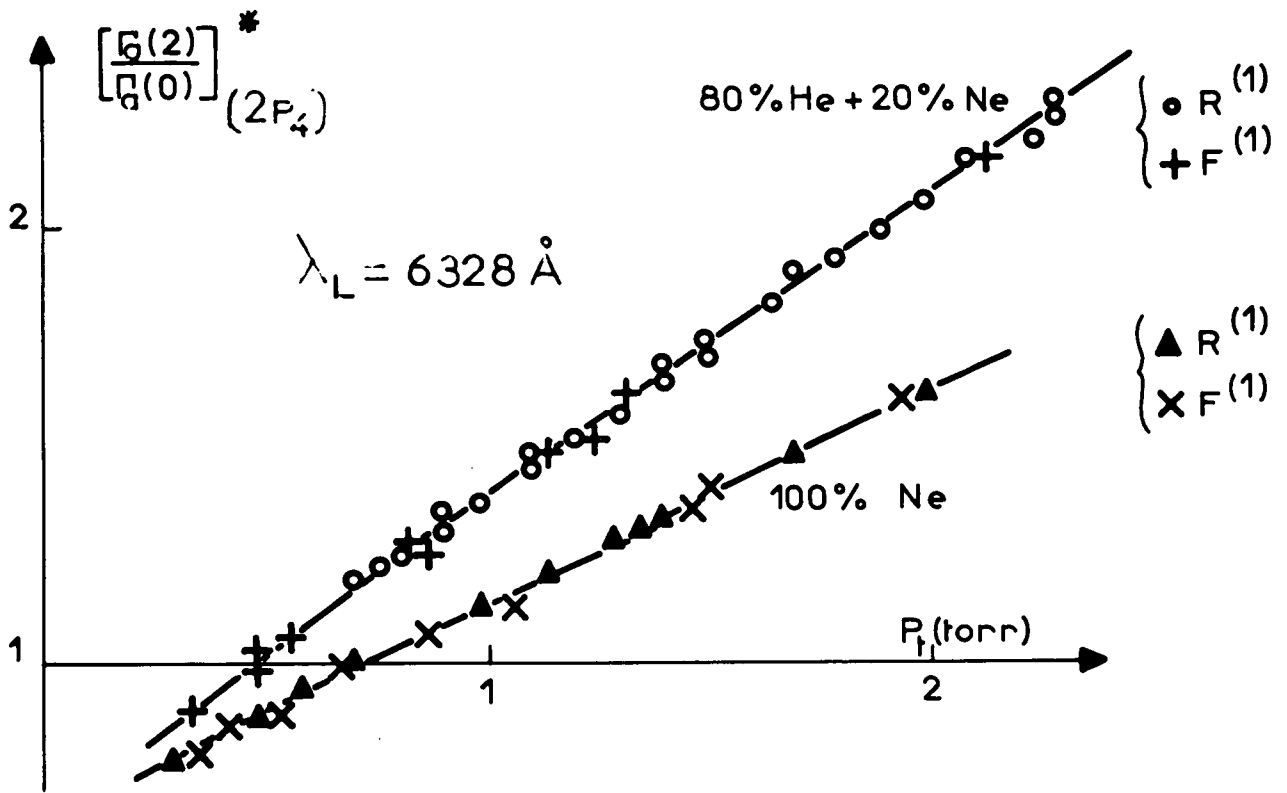


Fig. 30

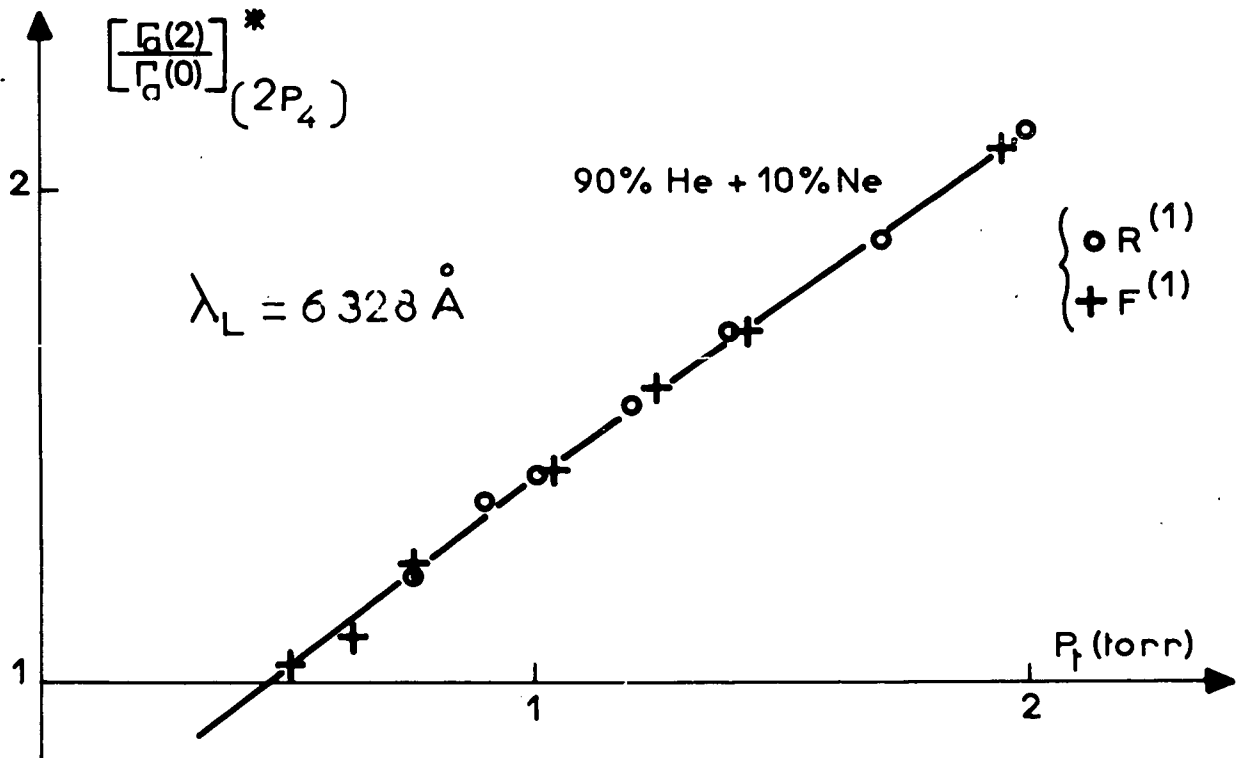


Fig. 31 IV

On constate dans tous les cas que lorsque la pression décroît et tend vers 0,  $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*$  ne tend manifestement pas vers 1, comme doit le faire  $\frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)}$  (puisque en l'absence de perturbation toutes les observables d'un même niveau relaxent avec la même constante de temps  $\tau_a = 2\pi/\gamma_a$ , c'est-à-dire la durée de vie radiative du niveau). Nous avons bien vérifié ce point sur le niveau  $3s_2$  (niveau supérieur de la transition laser) lorsque les pressions partielles d'hélium et de néon sont assez faibles pour rendre négligeables les effets des collisions et ceux de la diffusion multiple cohérente de la raie de résonance. La situation est ici différente, l'état  $2p_4$  étant alimenté par émission spontanée à partir du niveau supérieur (l'effet joue sur  $\Gamma(0)$ , alors qu'il ne joue pratiquement aucun rôle sur  $\Gamma(2)$  comme nous l'avons vu plus haut).

Cette remarque doit nous permettre de déterminer  $\gamma_{ba}$  et par suite d'en déduire  $\Gamma_a(0)$ . On procède de la manière suivante. La détermination de  $R^{(1)}$  ou de  $F^{(1)}$  permet en réalité de mesurer  $\left[ \frac{\Gamma_a(2)}{\Gamma_a(0)} \right]^*$  donné par l'équation (27).

On calcule, pour différentes valeurs d'un paramètre  $K$ , la fonction

$$(62) \quad t(K, P_t) = \left[ \frac{\Gamma_a(0)}{\Gamma_a(2)} (P_t) \right]^* \frac{1 + \frac{1}{10} \frac{K \gamma_{ba}}{\Gamma_b(2)}}{1 - \frac{K \gamma_{ba}}{\Gamma_b(0)}} \cdot \frac{\Gamma_a(2)}{\gamma_a}$$

à partir des valeurs expérimentales de  $\left[ \frac{\Gamma_b(2)}{\Gamma_b(0)} \right]^*$  comme celles qui sont rassemblées sur les figures 30 et 31 et des valeurs de  $\Gamma_b(2)$  et  $\Gamma_b(0)$  déterminées précédemment par l'étude du niveau  $3s_2$ .

.../...

L'égalité des temps de relaxation de l'alignement et de la population pour  $P_t = 0$  se traduit par la condition :

$$(63) \quad t \left( \frac{\gamma_{ba}}{\gamma_b}, 0 \right) = 1$$

On procède graphiquement comme le montre l'exemple de la figure 32 en reportant les valeurs de  $t(K, P_t)$  pour différentes valeurs de  $K$ .

On détermine les droites moyennes pour chaque valeur du paramètre  $K$ .

Sur l'exemple donné sur la figure 32, on obtient

$$t(0,05; P_t) = 1,043 + 0,056 P_t$$

$$t(0,06; P_t) = 1,006 + 0,058 P_t$$

$$t(0,07; P_t) = 0,969 + 0,060 P_t$$

$$t(0,08; P_t) = 0,931 + 0,062 P_t$$

Par suite, la condition (55) entraîne pour le mélange contenant 20% de néon

$$\left\{ \begin{array}{l} K = \frac{\gamma_{ba}}{\gamma_b} = 0,062 \\ \Gamma_a(0) = \gamma_a (1 + 0,058 P_t) \end{array} \right.$$

Ceci a été repris pour chaque série de mélanges; les résultats sont rassemblés sur le tableau ci-dessous

% Ne	$\frac{\gamma_{ba}}{\gamma_b}$	$\frac{\Gamma_a(0) - \gamma_a}{P_t \gamma_a}$
100%	0,062	0,067
20%	0,062	0,058
10%	0,058	0,058
1%	0,064	0,055

.../...



Principe de la détermination graphique de  $\delta_{ba}$  et  $\Gamma_b(0)$

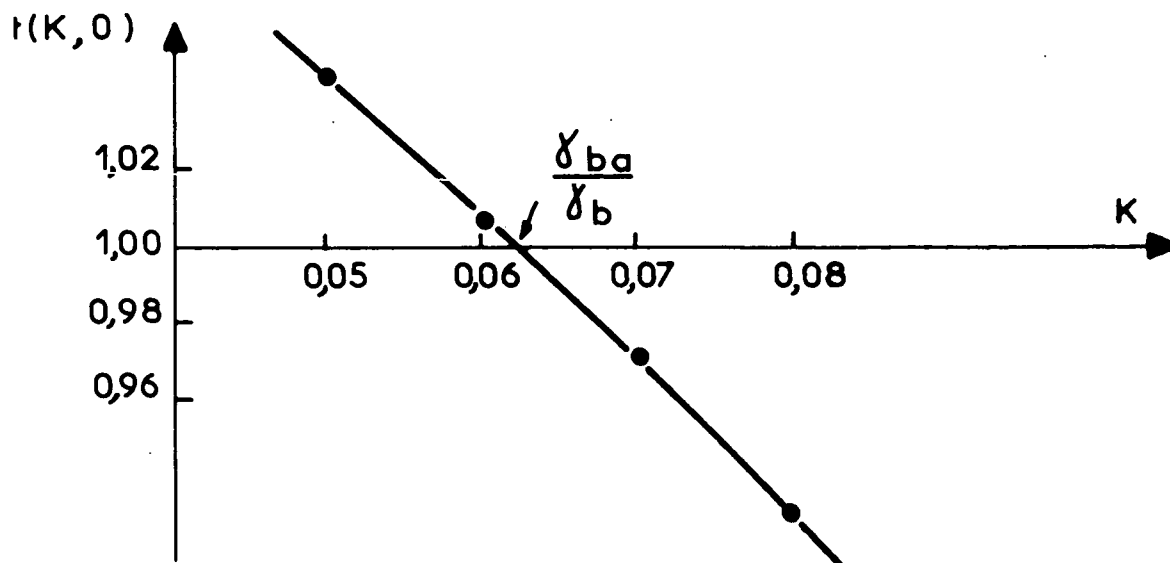
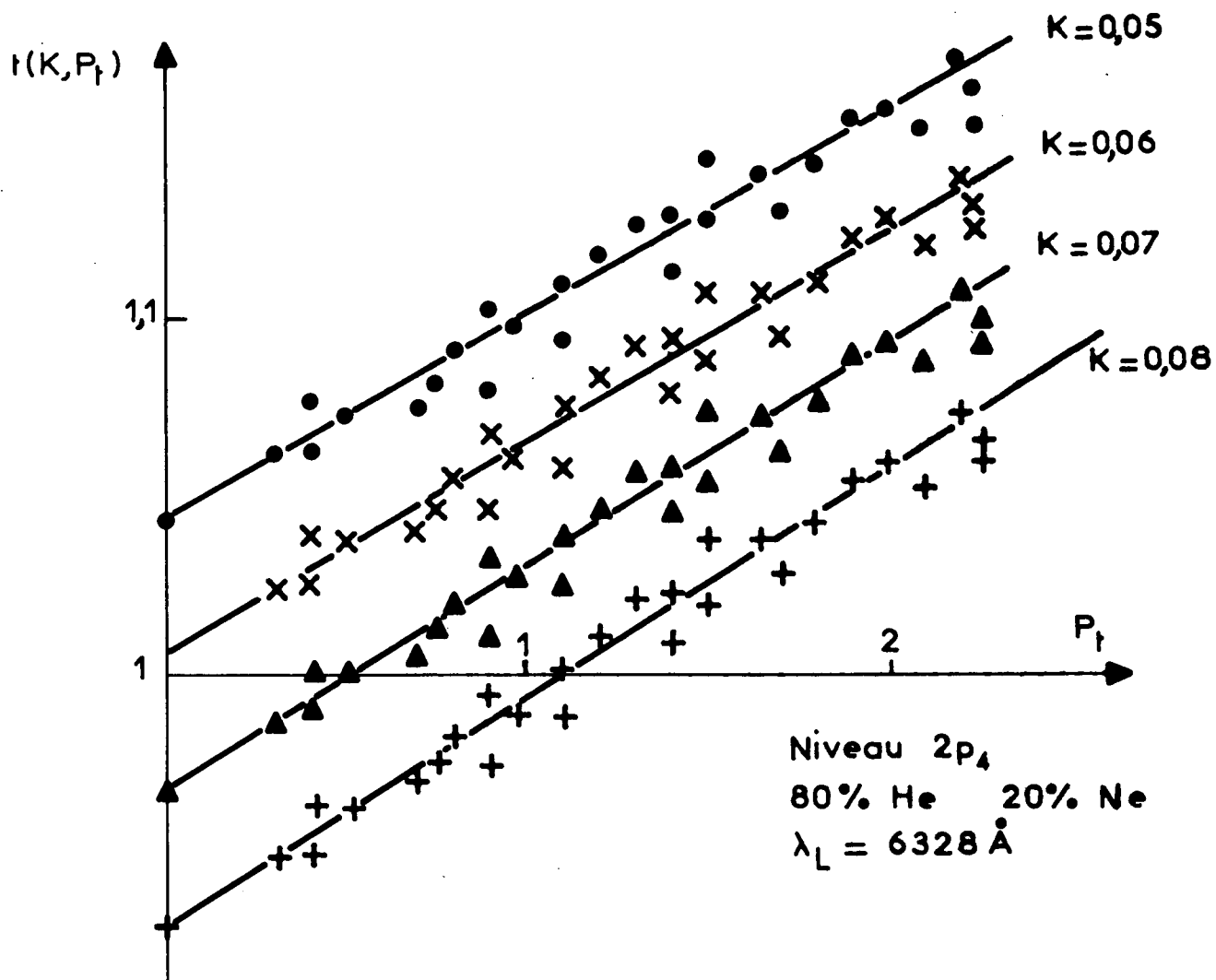


Fig. 32 IV

Le très bon accord entre les différentes déterminations du rapport

$\gamma_{ba}/\gamma_b$  prouve la validité de la méthode utilisée. On admet

(64)	$\begin{aligned} \gamma_{3s_2 \rightarrow 2p_4} &= 0,06 \gamma_{3s_2} = (0,515 \pm 0,080) \text{ MHz} \\ &= (3,2 \pm 0,5) 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
------	--

On obtient alors sans difficulté l'effet des collisions de quenching

Tableau 8

(65-a)	$\left\{ \begin{array}{l} b_{\text{Ne}} = 0,067 \pm 0,008 \\ g_{\text{Ne-Ne}^*}^{(0)}/P_{\text{Ne}} = (3,9 \pm 1,0) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \\ \sum_{\text{Ne-Ne}^*}^{(0)} = (15 \pm 5) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{array} \right.$
(65-b)	
(65-c)	
(66-a)	$\left\{ \begin{array}{l} b_{\text{He}} = 0,056 \pm 0,008 \\ g_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)}/P_{\text{He}} = (3,3 \pm 1,0) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \\ \sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)} = (5,6 \pm 2,0) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{array} \right.$
(66-b)	
(66-c)	

Les mesures analogues effectuées sur le néon seul avec la raie  $1,15 \mu$  ( $2s_2-2p_4$ ) confirment la détermination (57) de  $b_{\text{Ne}}$  et permettent en outre de déterminer  $\gamma_{b,a}$ . On trouve alors :

(66)	$\begin{aligned} \gamma_{2s_2 \rightarrow 2p_4} &= 0,08 \gamma_{2s_2} = (1,53 \pm 0,35) \text{ MHz} \\ &= (9,6 \pm 2,2) 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
------	--

.../...

L'ensemble de ces résultats pour le niveau  $2p_4$  aussi bien en ce qui concerne la relaxation de la population que celle de l'alignement est confirmé en outre par les mesures faites par DUCLOY<sup>(14)(16)</sup> dans lesquelles le niveau  $2p_4$  est excité uniquement par effet de cascade à partir du niveau  $2s_2$ . On sait qu'alors l'interprétation des résultats ne pose aucune difficulté de principe.

On peut enfin remarquer que l'obtention de  $\gamma_a$  et de  $\gamma_b$  nous permet de déduire le paramètre

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{2} (\gamma_a + \gamma_b)$$

défini par LAMB<sup>(5)</sup> dans la théorie du maser optique pour représenter la largeur naturelle de la raie  $b \rightarrow a$ .

Pour la raie  $\lambda_L = 1,15 \mu$  ( $2s_2-2p_4$ ), nous obtenons

$$\gamma_{1,15 \mu} = (14,0 \pm 1,1) \text{ MHz}$$

Cette valeur diffère très légèrement de la détermination de SZÖKE et JAVAN<sup>(91)</sup> obtenue à partir de l'étude du Lamb-dip.

Pour la raie  $\lambda_L = 6328 \text{ \AA}$  ( $3s_2-2p_4$ ), nous obtenons

$$\gamma_{6328 \text{ \AA}} = (8,92 \pm 0,23) \text{ MHz}$$

En conclusion, on voit donc que l'on peut déduire de nos mesures le temps de relaxation de la population du niveau inférieur d'une transition laser ainsi que la probabilité de transition de la raie laser. Mais ces mesures supposent, bien entendu, la connaissance préalable de la relaxation du niveau supérieur de la transition laser.

.../...

C.4 - Les sections efficaces de collisions. Confrontation avec les prévisions théoriques.

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, de confronter les résultats expérimentaux relatifs aux sections efficaces de collisions détruisant l'alignement  $\sum^{(2)}$  (ou aux élargissements  $g^{(2)}$ ) avec les prévisions théoriques obtenues dans le cadre de l'approximation d'ANDERSON développée au chapitre III et rassemblées page 283.

Nous allons interpréter ainsi les résultats de nos mesures sur les niveaux  $3s_2$ ,  $2s_2$  et  $2p_4$  ainsi que celles d'E. FOURNIER et al. sur le niveau  $2p_2$  (<sup>85</sup>).

Les valeurs de  $g^{(k)}/P_k$  ont été exprimées en unité de  $10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ . Pour obtenir, à partir de leurs valeurs, les sections efficaces correspondantes  $\sum^{(k)}$ , il faut déterminer la température. En effet, à partir de (III-87) :

$$(67) \quad \sum^{(k)} = \frac{g^{(k)}}{N \langle v \rangle} = \left( \frac{g^{(k)}}{P_{\text{torr}}} \right) \frac{T \sqrt{\pi}}{3,54 \cdot 10^{16} T_0 \cdot 2u(T)}$$

La dépendance de  $u$  vis-à-vis de la température est donnée au chapitre III (p. 268) pour les collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  et  $\text{Ne}^*-\text{He}$ . Or, les mesures discutées ici ont été faites lorsque le courant de la décharge dans la cellule C tend vers 0. C'est pourquoi il est légitime de prendre comme température T du milieu atomique la température ambiante, soit 300°K. Dans ces conditions :

$$(68) \quad \sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)} (10^{-16} \text{ cm}^2) = 3,91 \left( \frac{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)}}{P_{\text{Ne}}} \right) (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1})$$

.../...

$$(69) \quad \sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(k)} (10^{-16} \text{ cm}^2) = 1,71 \left( \frac{g_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(k)}}{P_{\text{He}}} \right) (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1})$$

L'ensemble des résultats mentionnés ci-dessus a été obtenu à partir de cette température.

Le principe de la confrontation est différent pour les niveaux de résonance  $2s_2$  et  $3s_2$  où trois processus interviennent dans la destruction de l'alignement (collisions non-résonnantes, collisions résonnantes, collisions de quenching) et les autres niveaux ( $2p_2$  et  $2p_4$ ) où le processus "collisions résonnantes" ne peut jouer. Comme leur étude est plus simple, nous commencerons par ces derniers.

C.4 - α) Résultats des niveaux  $2p_2$  et  $2p_4$

Les résultats sont les suivants.

Pour les élargissements  $g^{(k)}$  (en unité de  $10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ )

Tableau 9

niveau	$\frac{(2)(\text{exp})}{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}}{P_{\text{Ne}}}$	$\frac{(2)(\text{th})}{a_{\text{NR}}^{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}}}{P_{\text{Ne}}}$	$\frac{(0)(\text{exp})}{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}}{P_{\text{Ne}}}$	$\frac{(2)(\text{exp})}{g_{\text{Ne}^*-\text{He}}}{P_{\text{He}}}$	$\frac{(2)(\text{th})}{a_{\text{NR}}^{g_{\text{Ne}^*-\text{He}}}}{P_{\text{He}}}$	$\frac{(0)(\text{exp})}{g_{\text{Ne}^*-\text{He}}}{P_{\text{He}}}$
$2p_4$	$21,1 \pm 1$	19,6	3,9	$34,0 \pm 2$	17,8	3,3
$2p_2$	$7,3 \pm 1$	8,1	< 1,5	$7,8 \pm 0,5$	7,4	non mesuré

Pour les sections efficaces (en unité de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ )

Tableau 9 bis

niveau	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})$	$a \sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}}^{(2)}(\text{th})$	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)}(\text{exp})$	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}(\text{exp})$	$a \sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{He}}}^{(2)}(\text{th})$	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)}(\text{exp})$
$2p_4$	$82 \pm 4$	77	$15 \pm 5$	$58 \pm 4$	34	$5,6 \pm 2,0$
$2p_2$	$29 \pm 4$	32	< 3	$13,5 \pm 2$	12,5	non mesuré

Dans tous les cas, l'effet des collisions sur la relaxation de la population est faible par rapport à leur effet sur la relaxation de l'alignement. Ceci est tout à fait normal; de plus, en s'appuyant sur l'analyse du chapitre III, cette remarque nous permet de confronter directement les valeurs expérimentales de  $g^{(2)}$  aux valeurs théoriques calculées à partir de l'effet non résonnant seul.

Pour le néon, l'accord est excellent, aussi bien pour le niveau  $2p_4$  que pour le niveau  $2p_2$ . Il est intéressant de comparer les effets sur les deux niveaux car leur rapport est directement relié à celui des polarisabilités et élimine du même coup les incertitudes sur  $\Delta E$  et  $p^2$ . Or, on prévoit théoriquement

$$(70) \quad \frac{\sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)}(\text{th}) (2p_4)}^{(k)}(\text{th})}{\sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)}(\text{th}) (2p_2)}^{(k)}(\text{th})} = \frac{a \sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)}(\text{th}) (2p_4)}^{(k)}(\text{th})}{a \sum_{\text{NR}_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(k)}(\text{th}) (2p_2)}^{(k)}(\text{th})} = \left[ \frac{P (2p_4)}{P (2p_2)} \right]^{2/5} = 2,4$$

.../...

Cette valeur est en accord avec le résultat expérimental

$$(71) \quad \frac{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_4}}{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_2}} = \frac{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_4}}{g_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_2}} = 2,9 \pm 0,6$$

Ceci constitue une bonne vérification des calculs de polarisabilité du chapitre II.

Par contre, pour les collisions avec l'hélium, l'accord est moins bon,

Pour le niveau  $2p_4$ , l'effet observé est sensiblement égal au double de l'effet prévu (ce qui rejoint d'ailleurs les résultats expérimentaux (<sup>75</sup> à <sup>80</sup>) cités au chapitre III). On sait bien en effet que la description de l'effet non-résonnant par un potentiel en  $1/r^6$  dans le cas des collisions avec l'hélium ne permet pas d'obtenir avec précision la section efficace de collision et donne seulement son ordre de grandeur (<sup>68</sup>).

Pour chaque niveau, il est intéressant de comparer les effets de l'hélium et du néon :

$$(72) \quad \frac{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_4}}{\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_4}} = 1,40 \pm 0,20 ; \quad \frac{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_2}}{\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}(\text{exp})_{2p_2}} = 2,15 \pm 0,45$$

alors que le rapport théorique donné par (III-113) est de 2,55. Ce désaccord entre les valeurs théorique et expérimentale constitue une autre manière de mettre en évidence l'inadaptation de l'analyse théorique du chapitre III pour les collisions avec l'hélium.

Par contre, le bon accord obtenu pour les collisions avec le néon montre qu'au contraire, dans ce cas, l'analyse théorique du chapitre III s'applique très bien

.../...

pour le calcul de l'effet non-résonnant.

C.4 - β) Les résultats sur les niveaux 3s<sub>2</sub> et 2s<sub>2</sub>

Dans une première étape, nous allons nous attacher à l'interprétation des résultats des collisions avec le néon. Nous utiliserons les résultats avec l'hélium pour vérifier l'ordre de grandeur de l'effet non-résonnant.

Rassemblons tout d'abord les résultats théoriques et expérimentaux relatifs aux sections efficaces de collision (en unité de 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>) avec le néon

Tableau 10

Résultats expérimentaux		Prévisions théoriques				
$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)}$	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}$	$\sum_{\text{R}}^{(2)}$	$\sum_{\text{aNR}}^{(2)}( (1)\{1/2\ 1/2\}\rangle)$	$\sum_{\text{aNR}}^{(2)}(\text{ns}_2^*)$	$\sum_{\text{aNR}}^{(2)}(\text{ns}_2)$	
3s <sub>2</sub>	23 ± 4	57,5 ± 4	30 ± 2	1,3	7,8	63
2s <sub>2</sub>	5,5 ± 2	94 ± 15	83,5 ± 13,0	2,3	10	30

Pour calculer  $\sum_{\text{R}}^{(2)}$ , nous avons utilisé les déterminations (39-b) et (53-b) des probabilités de transition  $\Gamma$  des raies de résonance et la valeur  $\alpha_{\text{h}}^{(2)}$  donnée par OMONT (22). Nous avons admis de plus que toute l'incertitude provenait de celle contenue dans la détermination de  $\Gamma$ .

Nous allons discuter successivement les résultats obtenus sur ces deux niveaux :

Pour le niveau 3s<sub>2</sub>, tout d'abord, on peut faire deux remarques :

.../...



a) La valeur expérimentale de  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}$  est très différente de la valeur calculée pour l'effet résonnant seul

$$(73) \quad \frac{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}}{\sum_R^{(2)}} = 1,92 \pm 0,26$$

L'effet résonnant à lui seul ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux.

Il est donc nécessaire de préciser l'effet du quenching et l'effet non résonnant.

b) La valeur expérimentale de  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)}$  est très importante et, jusqu'à présent aucune explication satisfaisante n'a pu être trouvée pour interpréter cette section efficace. Il convient de noter que le niveau  $3s_2$  se trouve situé à une distance très proche du niveau  $3s_3$  (à  $50 \text{ cm}^{-1}$ ), mais cette proximité ne permet pas toutefois de rendre compte de la valeur obtenue.

$\sum_R^{(2)}$  et  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)}$  sont du même ordre de grandeur. Il est donc nécessaire d'utiliser les résultats de l'analyse du chapitre III pour calculer l'effet simultané du quenching et des collisions résonnantes.

En appliquant (III-100), on obtient alors

$$(74) \quad \sum_{R+Q}^{(2)} = \sum_R^{(2)} \left[ 1 + a_R^{(2)} \left( \frac{\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(0)}}{\sum_R^{(2)}} \right) \right] = 35 \pm 5$$

Cette valeur est en désaccord avec la détermination expérimentale de  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)}$ . L'effet résonnant et le quenching ne suffisent pas pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Pour comprendre le résultat observé, il est donc nécessaire d'introduire la contribution de l'effet non-résonnant. Nous nous proposons de déduire, à partir des

.../...

résultats expérimentaux et des règles de composition entre les différents effets résonnant, non-résonnant et de quenching établies au chapitre III, la contribution de l'effet non-résonnant  $\sum_{NR}^{(2)}(exp)$  à la section efficace  $\sum_{Ne^*-Ne}^{(2)}$  observée.

Nous comparerons ensuite cette contribution de l'effet non-résonnant tirée des résultats expérimentaux aux prévisions théoriques calculées à partir de la polarisabilité et reportées dans les 3 dernières colonnes du tableau 10 ci-dessus.

Dans ce but, nous allons tout d'abord déduire de la comparaison entre  $\sum_{Ne^*-Ne}^{(2)}$  observé et  $\sum_R^{(2)}$  calculé par OMONT le résultat de l'effet simultané du quenching et de l'effet non-résonnant. En effet, à partir de (III-100), on obtient :

$$(75) \quad \sum_{NR+Q+R}^{(2)} = \sum_{Ne^*-Ne}^{(2)} = \sum_{NR+Q}^{(2)} \left[ 1 + a_{NR+Q}^{(2)} \left( \frac{\sum_R^{(2)}}{\sum_{NR+Q}^{(2)}} \right) \right]$$

La résolution de cette équation en  $\sum_{NR+Q}^{(2)}(exp)$  se fait de manière graphique à partir de la figure 4-III. On obtient, pour l'effet simultané du quenching et du potentiel non-résonnant, la valeur :

$$(76) \quad \sum_{NR+Q}^{(2)}(exp) = 53 \pm 6$$

Or  $\sum_{NR+Q}^{(2)}(exp)$  provient de la contribution de l'effet non-résonnant (l'inconnue) et du quenching (connue).  $\sum_{NR+Q}^{(2)}(exp)$  s'exprime simplement en fonction de  $\sum_{NR}^{(2)}(exp)$  et  $\sum_{Ne^*-Ne}^{(0)}$  en utilisant (III-98). On peut donc en déduire la contribution de l'effet non-résonnant :

$$(77) \quad \sum_{NR}^{(2)}(exp) = \left[ \left( \sum_{NR+Q}^{(2)}(exp) \right)^5 - \left( \sum_{Ne^*-Ne}^{(0)} \right)^5 \right]^{1/5} = 52 \pm 6$$

.../...

Cette valeur mérite d'être comparée aux prévisions théoriques rassemblées dans le tableau 10. On constate qu'il y a désaccord complet avec les résultats obtenus en négligeant les effets d'interaction de configuration.

La section efficace  $\sum_{a \in NR} |(1)\{1/2\ 1/2\} \rangle$  correspondant à l'état de RACA H pur est 40 fois trop faible; celle qui correspond à l'état  $|3s_2^* \rangle$  défini à l'intérieur de la configuration  $2p^5 5s$  en tenant compte du mélange à l'état  $|((1)\{3/2\ 3/2\} \rangle$  de la même configuration est sensiblement 7 fois trop faible, c'est-à-dire que sa polarisabilité est 130 fois trop faible pour rendre compte de la section efficace observée. C'est cet écart qui nous a conduit à rechercher l'effet du mélange de configurations sur la polarisabilité de l'état excité développé au chapitre II.

Le résultat obtenu alors en tenant compte de l'interaction entre les configurations  $2p^5 5s$  et  $2p^5 4d$  est en très bon accord avec la détermination (77).

On voit que la mesure de la section efficace de collision du niveau  $3s_2$  nous a conduit à mettre en évidence le mélange entre les configurations  $2p^5 5s$  et  $2p^5 4d$ . De plus, l'analyse quantitative de l'effet de ce mélange rend très bien compte du résultat observé.

Pour le niveau  $3s_2$ , l'effet non-résonnant est prépondérant et, à lui seul, rend pratiquement compte de la totalité de la section efficace observée.

Pour le niveau  $2s_2$ , la différence entre la section efficace observée et la prévision théorique de l'effet résonnant  $\sum_R^{(2)}$  est trop faible pour permettre une détermination de l'effet non-résonnant. Par contre, on peut montrer que la section

.../...

efficace prévue pour l'effet non-résonnant est en bon accord avec les résultats expérimentaux en utilisant les règles de composition démontrées au chapitre III.

En effet, en utilisant la relation (III-98), on obtient :

$$(78) \quad a \sum_{NR+Q}^{(2)} = \left[ \left( a \sum_{NR}^{(2)} (2s_2) \right)^5 + \left( \sum_{Ne^*-Ne}^{(0)} (2s_2) \right)^5 \right]^{1/5} \approx 30$$

On compose alors ces effets avec l'effet résonnant en utilisant l'équation (III-100)

$$(79) \quad a \sum_{NR+Q+R}^{(2)} = a \sum_R^{(2)} \left[ 1 + a F_R^{(2)} \left( \frac{a \sum_{NR+Q}^{(2)}}{a \sum_R^{(2)}} \right) \right] \approx 1,03 a \sum_R^{(2)}$$

$$= 86 \pm 13$$

qui est bien en accord avec la détermination expérimentale.

Contrairement au résultat obtenu pour le niveau  $3s_2$ , c'est ici l'effet résonnant qui est prépondérant et qui permet d'interpréter pratiquement à lui seul la section efficace observée.

On peut constater que la section efficace de quenching est ici faible devant la section efficace de destruction de l'alignement. Cette valeur est néanmoins relativement grande et est sensiblement deux fois plus forte que la section efficace  $\sum_{2s_2 \rightarrow 2s_3}$  mesurée par JAVAN et PARKS (<sup>92</sup>). On est donc conduit à penser que le quenching peut conduire à d'autres niveaux plus éloignés du niveau  $2s_2$ .

Les résultats des mesures de sections efficaces avec l'hélium sont probablement moins utilisables que ceux obtenus avec le néon, mais ils méritent néanmoins quelques commentaires.

.../...

Reprenons tout d'abord les résultats

Tableau 11 (unité  $10^{-16} \text{ cm}^2$ )

	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(0)}$	$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}$	$\sum_{\text{NR}}^{(2)} (  (1) \{1/2 \ 1/2\} \rangle)$	$\sum_{\text{NR}}^{(2)} (ns_2^*)$	$\sum_{\text{NR}}^{(2)} (ns_2)$
$3s_2$	$3,4 \pm 1,4$	$16,2 \pm 1,7$	0,5	3,1	25
$2s_2$	$< 10^{-16}$	$13,5 \pm 4$	0,4	4	12

Les sections efficaces de quenching sont relativement faibles par rapport aux sections efficaces de destruction de l'alignement. Par suite, on doit donc confronter directement  $\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)}$  aux prévisions théoriques.

L'accord est relativement bon avec les valeurs calculées en tenant compte de l'effet de mélange entre les configurations  $2p^5 n_2 s$  et  $2p^5 (n_2 - 1) d$ . Ceci est particulièrement important pour le niveau  $2s_2$  où l'on peut ainsi obtenir une justification quantitative du mélange de configuration.

Toutefois, le manque de fiabilité (note 1) de l'interprétation des  
.../...

(note 1) Le comportement très particulier de l'hélium dans les collisions  $\text{Ne}^*-\text{He}$  est bien mis en évidence par les sections efficaces de destruction de l'alignement publiées par SCHEARER (<sup>62</sup>) pour le niveau métastable  $1s_5$ .

En effet, il obtient d'une part pour les collisions avec le néon la valeur

$$\sum_{\text{Ne}^*-\text{Ne}}^{(2)} = (16,6 \pm 0,8) 10^{-16} \text{ cm}^2$$

en très bon accord avec nos prévisions théoriques ( $18 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) qui tiennent compte du mélange de configurations  $2p^5 3s$  et  $2p^5 3d$ , et d'autre part pour les collisions avec l'hélium la valeur

$$\sum_{\text{Ne}^*-\text{He}}^{(2)} = (0,430 \pm 0,022)$$

qui diffère par un facteur 1/16 de notre prévision théorique ( $7 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Il est bien certain que pour ces collisions  $\text{Ne}^*-\text{He}$ , la description classique du mouvement des noyaux, et, à plus forte raison, l'approximation des trajectoires rectilignes sont à rejeter.

mesures avec l'hélium (il y a souvent un écart d'un facteur 2 avec les résultats expérimentaux) nous incite à rester prudent. Il serait, par suite, extrêmement intéressant de reprendre ces mesures avec des gaz rares plus lourds (Ar, Kr ou Xe) pour lesquels FAROUX (<sup>68</sup>) a bien montré que l'effet non-résonnant s'interprétait correctement par un potentiel en  $1/r^6$ . De telles mesures permettraient sans doute d'obtenir une estimation plus précise de la polarisabilité des états  $ns_2$  et justifierait alors un calcul plus rigoureux de l'effet de mélange entre les configurations en utilisant la méthode mise au point récemment par KLAPISCH (<sup>93</sup>).

#### D. LES EFFETS DE LA DECHARGE

---

Comme nous l'avons vu dans la plupart des expériences, on constate que les élargissements  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  dépendent du courant d'excitation de la cellule  $i_c$ . Nous avons systématiquement mesuré ces variations avec le courant de décharge. Les résultats obtenus sont très différents pour les niveaux  $3s_2$  et  $2s_2$  d'une part et pour les niveaux  $2p_n$  d'autre part.

Nous décrivons successivement les effets observés sur ces deux types de niveaux.

##### D.1 - Effets de la décharge sur la relaxation des niveaux $3s_2$ et $2s_2$ du néon

On mesure les grandeurs suivantes :

.../...

$$(80) \quad (\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}} = \Gamma(0) (P_t ; i_c) - \Gamma(0) (P_t ; 0)$$

$$(81) \quad (\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}} = \Gamma(2) (P_t ; i_c) - \Gamma(2) (P_t ; 0)$$

Les valeurs de  $(\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}}$  et  $(\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}}$  pour les niveaux  $3s_2$  et  $2s_2$  présentent les caractéristiques suivantes :

a) ces grandeurs sont toujours positives : la décharge augmente la relaxation.

b)  $(\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}}$  et  $(\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}}$  à pression constante varient linéairement avec le courant de décharge lorsque ce dernier varie dans un intervalle de 1 ou 2 mA à 10 ou 15 mA.

c) à courant constant,  $(\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}}$  et  $(\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}}$  dépendent de la pression. Cette dépendance est sensiblement linéaire. Cette dernière loi est seulement approximative mais reste vérifiée à 20% près entre 0,5 et 6 torrs pour tous les mélanges d'hélium et de néon étudiés.

$$(82) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{On peut donc écrire} \\ (\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}} = K^{(0)} P_t i_c \\ (\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}} = K^{(2)} P_t i_c \end{array} \right.$$

d) les coefficients  $K^{(0)}$  et  $K^{(2)}$  définis ci-dessus dépendent de la composition du mélange étudié comme le montre la figure 33 relative aux effets de la décharge sur le niveau  $3s_2$ .

Bien que l'écart ne soit pas toujours significatif en raison du manque de précision de ces mesures, il est intéressant de constater que  $K^{(0)}$  et  $K^{(2)}$  sont le

.../...

Effet de la décharge  
niveau  $3S_2$

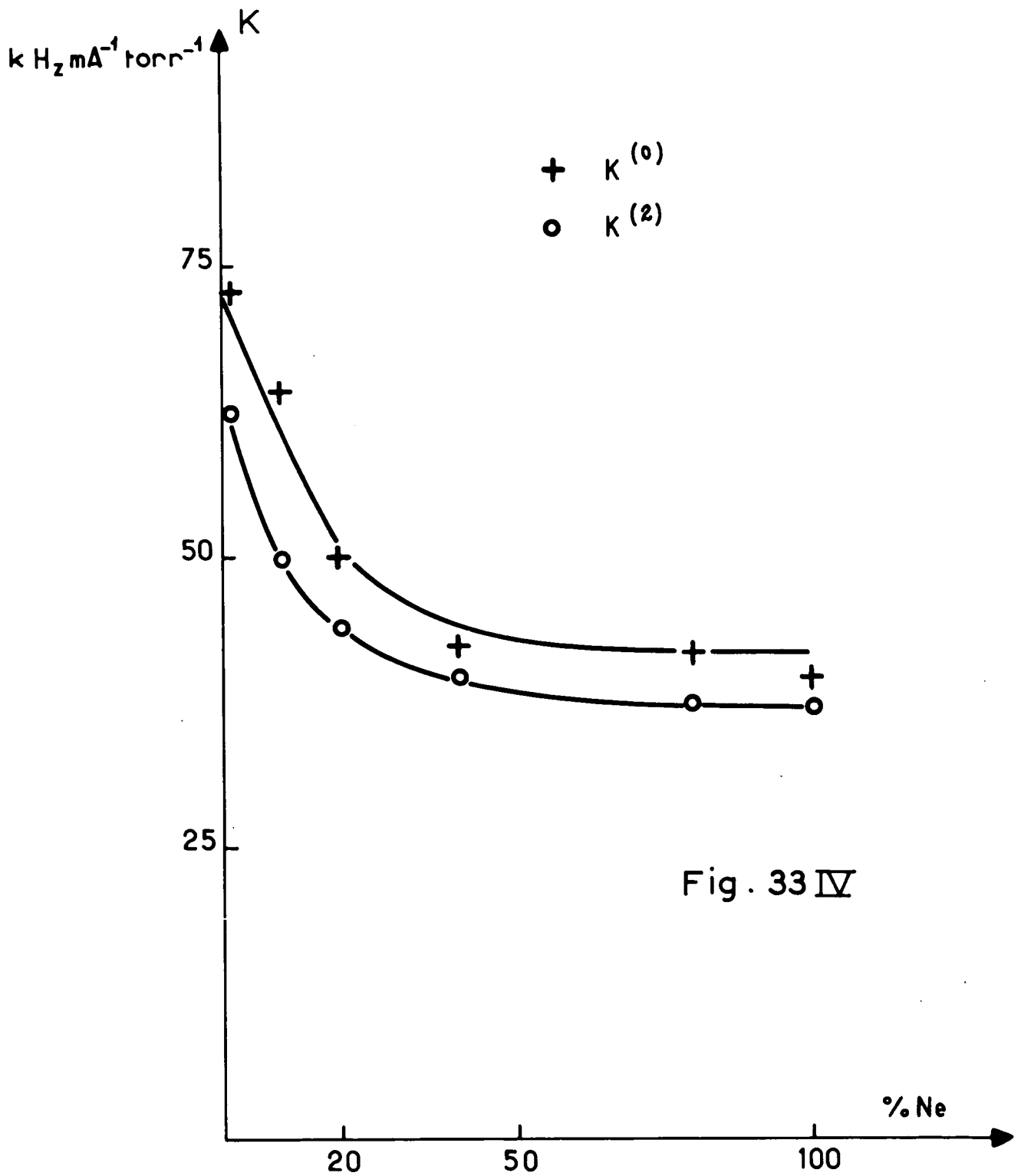


Fig. 33 IV



plus souvent différents. De plus, dans tous les cas

$$(83) \quad \boxed{K^{(0)} > K^{(2)}} \quad :$$

une augmentation du courant de décharge augmente davantage la relaxation de la population que celle de l'alignement. Qualitativement, cette constatation est également valable pour le niveau  $2s_2$ , bien que la précision des mesures faites dans ce cas soit insuffisante pour la rendre quantitative.

e) nous retiendrons, à titre de comparaison avec les résultats obtenus pour le niveau  $2p_4$ , la valeur numérique suivante :

pour une pression de 1 torr et un courant de 1 milliampère, l'effet d'élargissement par la décharge est de l'ordre de 40 KHz.

L'interprétation de ces résultats n'est pas simple : nous montrerons dans l'appendice A-IV que les points a, b et c s'interprètent par les collisions électroniques qui constituent, à coup sûr, l'effet prépondérant. Toutefois, pour rendre compte du point d, nous serons amenés à invoquer l'effet thermique et l'électrophorèse qui modifient les densités des atomes d'hélium et de néon dans le volume observé de la cellule C et à fixer une borne inférieure de son importance.

#### D.2 - Effets de la réabsorption des raies de fluorescence par les atomes excités des niveaux $1s_n$ sur la relaxation des niveaux $2p_n$

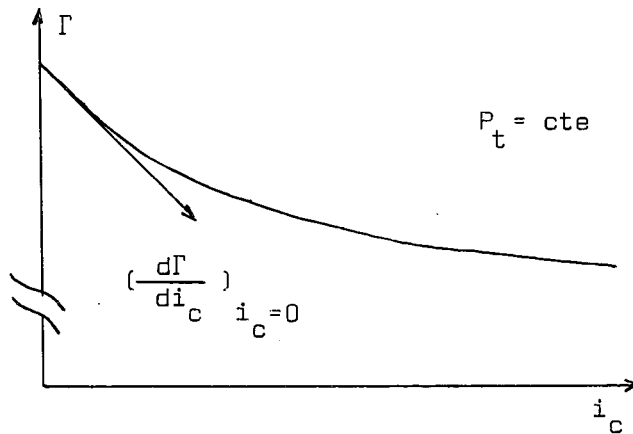
Cette étude et son interprétation ont déjà été exposées par ailleurs (<sup>13</sup>) (<sup>17</sup>). Mais nous voudrions insister ici sur le comportement très différent de  $(\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}}$  et  $(\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}}$  sur le niveau  $2p_4$  par exemple par rapport à celui que nous venons de décrire pour les niveaux  $3s_2$  et  $2s_2$ .

.../...

En effet, les variations  $(\Delta\Gamma(2))_{\text{déch.}}$  et  $(\Delta\Gamma(0))_{\text{déch.}}$  obéissent cette fois aux règles suivantes :

a) Ces grandeurs sont toujours negatives : une augmentation de  $i_c$  diminue la relaxation. Les variations sur les niveaux  $2p_4$  et sur les niveaux  $ns_2$  sont donc de signes contraires.

b) A pression constante, pour les faibles valeurs de  $i_c$ , cette décroissance de  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  est sensiblement linéaire. Lorsque  $i_c$  croît, cet effet a tendance à se saturer et aux fortes valeurs du courant  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  deviennent indépendants de  $i_c$ , comme le montre le schéma ci-dessous



Nous nous sommes intéressés essentiellement aux pentes à l'origine  $\left( \frac{d\Gamma(2)}{di_c} \right)_{i_c=0}$  et  $\left( \frac{d(\Gamma(2)/\Gamma(0))}{di_c} \right)_{i_c=0}$  respectivement déduites des <sup>(mesures de)</sup>  $\Gamma(2)$  d'une part et de  $R^{(1)}$  d'autre part.

Pour le néon seul, cet effet sur  $\Gamma(2)$  est de l'ordre de 80 KHz par mA à 1 torr.

.../...

c) On constate que  $\frac{d(\Gamma(2) / \Gamma(0))}{di_c}$  est cette fois positif, ce qui veut dire que la décharge diminue davantage la relaxation de la population que celle de l'alignement.

Cette triple constatation ne peut pas s'interpréter par un effet thermique entraînant une modification du nombre des collisions avec les atomes de l'état fondamental. Un tel effet, au contraire, diminuerait davantage la relaxation de l'alignement que celle de la population, les sections efficaces de quenching étant notablement plus faibles que les sections efficaces de destruction de l'alignement.

Elle ne peut pas non plus être interprétée par un effet de collision électronique qui aurait pour effet d'augmenter la relaxation de l'alignement contrairement à ce qui est observé.

Enfin, dans le néon seul, pour une pression de 0,3 torr et une intensité de décharge de 50 mA, on a mesuré une largeur  $\Gamma(2)$  inférieure à la largeur naturelle  $\gamma_a$  du niveau  $2p_4$ , ce qui correspond à une durée de vie apparente supérieure à la durée de vie radiative de l'atome isolé.

Cet ensemble de constatations nous a amenés à faire l'hypothèse de l'existence d'un phénomène de diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence émises à partir du niveau  $2p_4$ , lié à la présence d'un niveau métastable  $1s_5$  et de deux niveaux  $1s_2$  et  $1s_4$ , très peuplés par suite de l'emprisonnement des raies de résonance aux pressions de néon où nous opérons. Il est en effet à prévoir que la population de ces niveaux et, par voie de conséquence, les coefficients de réabsorption globale des raies de fluorescence augmentent avec  $i_c$ .

.../...

Cette discussion qualitative peut être prolongée par une analyse quantitative en appliquant la théorie de la diffusion multiple cohérente dont nous avons vérifié la validité par ailleurs. On sait, d'après (I-51), que

$$\left( \frac{d\Gamma(k)}{di_c} \right)_{i_c=0} = - \sum_g \alpha(k, J_a, J_g) \gamma_{ag} x_{ag}$$

où g représente les différents niveaux d'arrivée des raies de fluorescence.

Il se trouve que, dans ce cas particulier, les trois coefficients  $\alpha(2, J_a=2; J_g=1,2)$  sont tous égaux à 49/200. Il est par suite intéressant de poser :

$$(84) \quad x = \sum_g x_{ag} \gamma_{ag} / \gamma_a$$

La variation de x en fonction de  $i_c$  n'a pas de raison d'être simple. Pour cela, nous nous limiterons à l'étude de la variation des grandeurs observables pour les faibles valeurs de  $i_c$  (pente à l'origine).

On obtient ainsi :

$$(85) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d\Gamma(2)}{di_c} \right)_{i_c=0} = -\alpha \gamma_a \frac{dx}{di_c} \\ \left( \frac{d(\Gamma(2) / \Gamma(0))}{di_c} \right)_{i_c=0} = \frac{\gamma_a}{\Gamma(0)} \left[ -\alpha + \frac{\Gamma(2)}{\Gamma(0)} \right] \frac{dx}{di_c} \end{array} \right.$$

Comme  $\Gamma(2)$ ,  $\Gamma(0)$  et  $\gamma_a$  sont connus en fonction de la pression par l'étude décrite en C-3, on peut calculer, à partir de la détermination expérimentale de

$$\left( \frac{d\Gamma(2)}{di_c} \right)_{i_c=0} \text{ et de } \left( \frac{d(\Gamma(2) / \Gamma(0))}{di_c} \right)_{i_c=0}, \text{ différentes déterminations indépendantes}$$

.../...

dantes de  $\frac{dx}{di_c}$  .

Les calculs sont faits à partir de trois types de mesures :

a)  $\Gamma(2)$

b)  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  obtenu à partir de  $R^{(1)}$  mesuré sur la raie  $\lambda_F = 5943 \text{ \AA}$

c)  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  obtenu à partir de  $R^{(1)}$  mesuré sur la raie  $\lambda_F = 6096 \text{ \AA}$ .

Les déterminations b) et c) coïncident, dans tous les cas. Par contre, il n'y a pas coïncidence avec la détermination a). Par exemple, le rapport  $\left( \frac{dx}{di_c} \right)_{a)} / \left( \frac{dx}{di_c} \right)_{b) \text{ ou } c)}$  est de l'ordre de 1,3 pour le néon 100%, 1,8 pour le mélange contenant 20% de néon, 2,5 pour le mélange contenant 10% de néon.

Il faut donc admettre que la diffusion multiple n'explique pas, à elle seule, tous les résultats observés. En particulier, les mesures faites sur un mélange contenant 1% de néon sont en contradiction totale avec un effet de diffusion multiple cohérente : en effet, on observe toujours une diminution de  $\Gamma(2)$  avec la décharge. Par contre  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  croît avec  $i_c$ . Les résultats de cette expérience sont alors interprétables par l'effet thermique déjà signalé pour les niveaux  $3s_2$  et  $2s_2$ . Si on admet que l'effet de la diffusion multiple cohérente est négligeable dans ce cas, il est possible de mesurer la modification relative  $\Delta\Gamma(2)$  et  $\Delta\Gamma(0)$  provoquées par l'effet thermique, à chaque valeur de la pression.

En admettant que cette modification relative est à peu près indépendante du pourcentage de néon (ce qui est vraisemblable pour les mélanges à 10% et 20% de néon), on peut calculer la correction entraînée par cet effet thermique sur  $\frac{d\Gamma(2)}{di_c}$  et  $\frac{d(\Gamma(2) / \Gamma(0))}{di_c}$  .

.../...

Lorsque les valeurs expérimentales sont ainsi corrigées, les déterminations a), b) et c) de  $dx/di_c$  coïncident à mieux de 20% près pour chacun des deux mélanges contenant 10% et 20% de néon (fig. 34).

On constate alors que  $dx/di_c$  varie linéairement avec  $P_t$ . De plus, pour ces mélanges,  $dx/di_c$  est proportionnel à la pression partielle de néon (les pentes sont dans un rapport 2).

Remarquons enfin qu'en l'absence d'irradiation laser, le rapport des intensités des raies de fluorescence  $\lambda_F = 5943 \text{ \AA}$  et  $\lambda_F = 6096 \text{ \AA}$  s'écrit :

$$(86) \quad \frac{(0) I_{5943 \text{ \AA}}^{\pi}}{(0) I_{6096 \text{ \AA}}^{\pi}} = \frac{(0) I_{5943 \text{ \AA}}^{\pi} (i_c \rightarrow 0) (1 - x_{5943 \text{ \AA}})}{(0) I_{6096 \text{ \AA}}^{\pi} (i_c \rightarrow 0) (1 - x_{6096 \text{ \AA}})}$$

L'étude expérimentale de ce rapport permet donc de séparer les contributions des différentes raies. Si on fait l'hypothèse que seule la raie  $5943 \text{ \AA}$  est absorbée

$$x_{6096 \text{ \AA}} = x_{6678 \text{ \AA}} = 0 \quad x_{5943 \text{ \AA}} = x$$

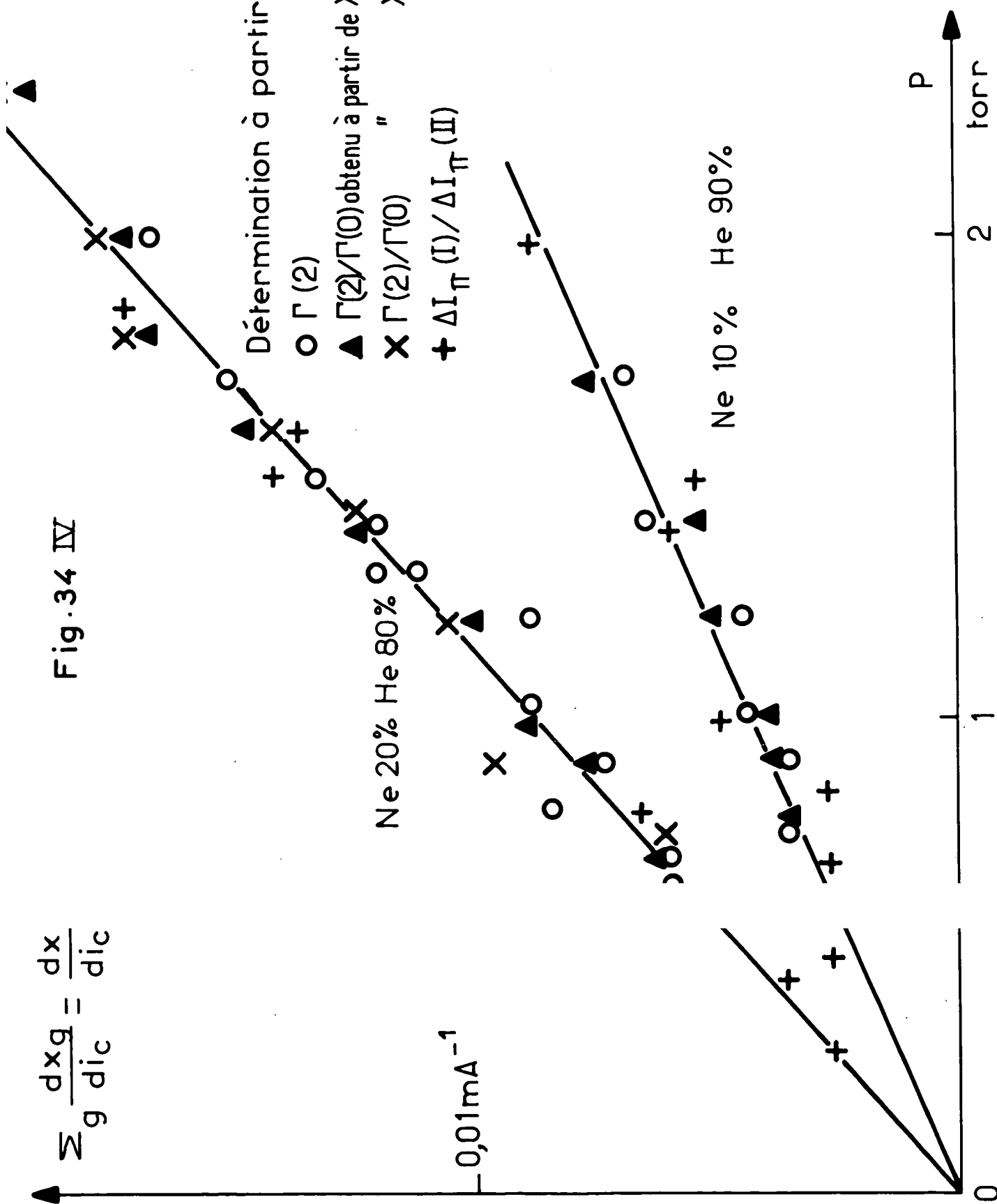
On peut déduire de la variation de  $\frac{I_{5943 \text{ \AA}}^{\pi}}{I_{6096 \text{ \AA}}^{\pi}}$  une dernière estimation de  $x$ . Les points

expérimentaux ainsi obtenus coïncident bien avec les autres mesures. On peut donc en conclure que le phénomène de diffusion multiple cohérente se produit essentiellement sur la transition  $\lambda_F = 5943 \text{ \AA}$  ( $2p_4 - 1s_5$ ). Ceci est facile à comprendre : le niveau  $1s_5$  est un niveau métastable et, par suite, beaucoup plus peuplé que les niveaux  $1s_4$  et  $1s_2$  qui sont des niveaux de résonance.

.../...

$$\sum_g \frac{dx_g}{dic} = \frac{dx}{dic}$$

Fig. 34 IV



Les expériences effectuées sur le néon montrent que la diffusion multiple se sature à partir d'une intensité de décharge suffisante (par exemple à une dizaine de mA à 2 torrs). Etant donnée l'estimation de la dimension standard  $L$  de la cellule, on peut en déduire une estimation du coefficient de réabsorption linéaire  $\chi$  du milieu et, par suite, de la population du niveau métastable.

On obtient ainsi une évaluation comprise entre 0,2 et 1  $\mu$ , ce qui correspond à peu près à une population du métastable de l'ordre de  $10^{-4}$  de la population de l'état fondamental, ce qui est un ordre de grandeur tout à fait raisonnable et qui, de plus, montre qu'il est tout à fait légitime de négliger l'effet des collisions avec les atomes métastables.

Par contre, par l'intermédiaire de la diffusion multiple cohérente des raies de fluorescence, ces atomes métastables modifient considérablement les résultats des mesures de  $\Gamma(2)$  ou de  $\Gamma(2) / \Gamma(0)$  et faussent complètement les résultats des mesures de durée de vie ou de sections efficaces de collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  si on n'élimine soigneusement leur effet en extrapolant tous les résultats à courant de décharge nul. Nous pensons que c'est là l'origine des divergences observées entre les résultats donnés dans ce travail et les déterminations rapportées par ailleurs (<sup>88</sup>)(<sup>90</sup>).

Dans une étude analogue faite sur le niveau  $2p_2$ , E. FOURNIER (<sup>17</sup>) a montré l'existence de ce même effet de diffusion multiple. Comme le niveau  $2p_2$  est relié à la fois aux deux niveaux métastables  $1s_3$  et  $1s_5$  par des transitions optiques, l'interprétation des mesures est plus complexe. Elle a permis toutefois de mettre en évidence l'effet de diffusion multiple cohérente sur les deux transition  $\lambda = 6163 \text{ \AA} (2p_2-1s_3)$  et  $\lambda = 5881 \text{ \AA} (2p_2-1s_5)$ .

.../...



C O N C L U S I O N

Nous résumons en conclusion les résultats essentiels que nous avons obtenus et les prolongements auxquels ils peuvent donner lieu :

L'analyse de la lumière de fluorescence d'atomes en interaction résonnante avec un laser multimode permet de mesurer effectivement les temps de relaxation des différentes grandeurs (population, alignement, ...) d'une série de niveaux excités. En plaçant les atomes à étudier à l'intérieur même de la cavité, nous nous sommes limités à l'observation de l'alignement et de la population qui sont les seules grandeurs que peut induire un laser de polarisation plane. Pour compléter cette étude en mesurant également la relaxation de l'orientation, il est nécessaire de réaliser un pompage laser en lumière circulaire et la solution technique la plus simple consiste alors à placer les atomes à étudier à l'extérieur de la cavité où il est toujours possible de convertir la lumière de polarisation plane émise par le laser en lumière de polarisation circulaire. C'est la recherche qu'achève en ce moment M. DUMONT.

Nous avons mis en évidence le rôle important du transfert d'excitation par émission spontanée sur la raie laser elle-même. Cet effet de cascade radiative complique l'interprétation des mesures effectuées sur le niveau inférieur d'une transition laser. En contrepartie, on peut déduire de ces mesures, en plus des temps de relaxation de l'alignement et de la population du niveau inférieur de la transition la probabilité de transition de la raie laser.

.../...

Les expériences ont pu être faites dans une large gamme de pressions et, par suite, ont permis d'obtenir plusieurs sections efficaces de collisions. Nous sommes loin d'avoir épuisé sur notre montage expérimental les possibilités d'obtention de nouvelles sections efficaces sur les niveaux excités du néon.

De plus, l'analyse des résultats obtenus pour les sections efficaces de collisions s'est révélée une méthode spectroscopique intéressante pour tester la validité des fonctions d'ondes. Elle a permis de mettre en évidence plusieurs mélanges de configurations. Comme nous l'avons indiqué au passage, il y a intérêt à reprendre ces mesures avec des gaz rares plus lourds que ceux utilisés dans le présent travail (hélium et néon) et à étendre ces mesures à d'autres niveaux.

Si nous avons dû parfois tenir compte de manière phénoménologique des effets d'ordre supérieur de l'interaction "atome-laser", nous nous sommes strictement limités à l'interprétation de la "réponse linéaire" des atomes à l'excitation du laser. Ceci exclut la possibilité d'atteindre la relaxation du dipole électrique macroscopique, les relaxations des composantes  $\rho_q^k$  d'ordre supérieur à 2 et tous les problèmes connexes (collisions de "vitesse" de JAVAN par exemple (91)).

C'est donc uniquement dans le cadre de la "réponse linéaire" que nous pouvons prétendre avoir vérifié expérimentalement la validité, dans une expérience de pompage optique avec un laser, de la théorie de la diffusion multiple cohérente. Cette vérification donne en outre le moyen de mesurer en valeur absolue la probabilité de transition de la raie de résonance de plusieurs niveaux.

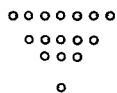
La technique expérimentale décrite ici a déjà permis d'aborder plusieurs de ces problèmes liés à la saturation du milieu par le faisceau laser (11)(94) et laisse espérer un large développement dans ce domaine.

.../...

Le faisceau laser utilisé dans ce travail oscille le plus souvent sur un grand nombre de modes et, par suite, interagit avec des atomes dont la composante du vecteur vitesse sur l'axe de l'irradiation peut prendre des valeurs très diverses. C'est la raison pour laquelle les conclusions de l'analyse théorique faite dans l'approximation d'une distribution isotrope des vitesses ont pu être vérifiées. Par contre, avec un laser monomode, on est en droit d'espérer voir apparaître les effets liés à l'anisotropie de la distribution des vitesses. De tels effets présenteraient un grand intérêt théorique car ils pourraient donner des informations sur le potentiel d'interaction au cours de la collision.

Enfin, la méthode que nous avons utilisée ici permet d'étudier les phénomènes de relaxation dans une décharge et permet de mesurer l'effet de cette décharge sur la relaxation. L'interprétation des résultats est restée jusqu'à présent le plus souvent qualitative mais il y a bon espoir, dans certains cas, d'obtenir des renseignements quantitatifs sur les collisions électroniques.

Elle a permis en outre de souligner l'importance de la population des niveaux métastables dans l'interprétation des mesures de relaxation des niveaux des configurations  $2p^5n_2p$  (liée à la diffusion multiple cohérente de raies de fluorescence tombant sur ces niveaux métastables).



A P P E N D I C E A - I

---

EFFET DE L'ECHANGE DES ELECTRONS SUR LES ELEMENTS DE MATRICE DU PRODUIT TENSORIEL D'ORDRE  $\chi$  DE DEUX OPERATEURS TENSORIELS  $T^{(k)}$  ET  $T^{(k')}$  INDEPENDANT DU SPIN ET AGISSANT SUR DES ELECTRONS DIFFERENTS.

---

Nous allons tout d'abord chercher l'élément de matrice pour un atome à deux électrons optiques repérés par les indices 1 et 2. Puis, nous exprimerons l'élément de matrice correspondant pour l'atome de gaz rare complémentaire.

1. Expression tensorielle de l'effet de l'échange des électrons dans un atome à deux électrons.

Soient deux vecteurs propres dénommés respectivement

$$| \ell_1 \ell_2 L M_L S M_S \rangle \quad \text{et} \quad | \ell_1 \ell_2' L' M'_L S M'_S \rangle$$

On se propose de rechercher la contribution due à l'échange des électrons imposé par le principe de PAULI à l'élément de matrice  $\mathcal{M}$  défini par

$${}^{(1)}\mathcal{M} = \langle (\ell_1 \ell_2) L M_L S M_S | \left[ T^{(k)}_{(1)} \otimes T^{(k')}_{(2)} \right]^{(\chi)}_{(Q)} | (\ell_1 \ell_2') L' M'_L S M'_S \rangle_{\text{éch}}$$

.../...

et pour cela nous allons construire l'opérateur  $\mathcal{O}_e^{(\chi)}$  dont les éléments de matrice directs sont égaux à  $\mathcal{ME}$ . Comme  $T_{(1)}^{(k)}$  et  $T_{(2)}^{(k')}$  sont supposés indépendants du spin,  $S = S'$ , sinon l'élément de matrice est nul. Or la contribution de l'échange prend une expression très simple vis-à-vis du spin total quand ce dernier est défini. On peut écrire que  $\mathcal{ME}$  est proportionnel à  $(-)^S$ , mais il vaut mieux utiliser l'expression de l'échange donnée par DIRAC qui explicite le spin de chaque électron. On écrit

$$(-)^S = - \frac{1 + 4 \vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \begin{cases} +1 \text{ pour } S = 0 & (\text{singulet}) \\ -1 \text{ pour } S = 1 & (\text{triplet}) \end{cases}$$

Nous conviendrons par conséquent d'utiliser la forme ci-dessus qui a l'avantage de permettre l'écriture du terme d'échange sous la forme d'un opérateur tensoriel double.

L'expression du terme d'échange est très simple dans la base

$|\ell_1 m_1 \ell_2 m_2\rangle$ . Elle vaut simplement

$$- \frac{1 + 4 \vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \left[ T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right]_Q^{(\chi)} | \ell'_2 m'_2 \ell_1 m'_1 \rangle$$

Par suite, dans la base  $|L M_L S M_S\rangle$

$$\mathcal{ME} = - \frac{1 + 4 \vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} \langle \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 | L M \rangle \langle \ell_1 \ell'_2 m'_1 m'_2 | L' M' \rangle$$

(2)

$$\langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \left[ T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right]_Q^{(\chi)} | \ell'_2 m'_2 \ell_1 m'_1 \rangle$$

où  $\langle \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 | L M_L \rangle$  et  $\langle \ell_1 \ell'_2 m'_1 m'_2 | L' M'_L \rangle$  sont les coefficients de

.../...

CLEBSCH-GORDAN définis par MESSIAH (<sup>54</sup>). Or d'après (Ed. 3.5.14)

$$\langle \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 \mid L M \rangle = (-)^{\ell_1 + \ell_2 - L} \langle \ell_2 \ell_1 m_2 m_1 \mid L M \rangle$$

et, par suite

$$(3) \quad \mathcal{M} = - \frac{1 + 4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} (-)^{\ell_1 + \ell_2 - L'} \langle \ell_1 \ell_2 L M_L \mid \left[ T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right]_{\mathcal{Q}}^{(\chi)} \mid \ell_2' \ell_1' L' M'_{L'} \rangle$$

A cause de l'échange des électrons, les opérateurs  $T_{(1)}^{(k)}$  et  $T_{(2)}^{(k')}$

agissent alors entre les deux électrons (1) et (2). Nous nous proposons de montrer que

$\mathcal{M}$  est en fait l'élément de matrice d'une certaine somme de produits tensoriels d'opérateurs  $U_{(1)}^{(s)}$  et  $U_{(2)}^{(r)}$  qui agissent respectivement sur les électrons (1) et (2). La méthode proposée ici généralise le résultat obtenu par RACAH pour le terme d'échange de l'interaction électrostatique entre deux électrons.

Il est commode d'utiliser les éléments de matrice réduits. En utilisant

Ed.(7.1.5), on trouve

$$\langle \ell_1 \ell_2 L \mid \left[ T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')} \right]^{(\chi)} \mid \ell_2' \ell_1' L' \rangle = (\ell_1 \mid \mid T_{(1)}^{(k)} \mid \mid \ell_2) (\ell_2 \mid \mid T_{(2)}^{(k')} \mid \mid \ell_1)$$

(4)

$$\sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2\chi+1)} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & k \\ \ell_2 & \ell_1 & k' \\ L & L' & \chi \end{Bmatrix}$$

Or en utilisant la décomposition classique des coefficients  $\{ 9j \}$  (Ed.6.4.7), on obtient :

.../...

$$(\ell_1 \ell_2 L || [T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')}]^{(\chi)} || \ell'_2 \ell_1 L') = (\ell_1 || T_{(1)}^{(k)} || \ell'_2) (\ell_2 || T_{(2)}^{(k')} || \ell_1)$$

$$\sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2\chi+1)} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-)^{2\ell'_2+r+L-k'} (2r+1)(2s+1)$$

$$\begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell'_2 & k \\ \ell_1 & \ell_2 & k' \\ s & r & \chi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & s \\ \ell_2 & \ell'_2 & r \\ L & L' & \chi \end{Bmatrix}$$

où s et r prennent toutes les valeurs entières de 0 à l'infini. Il est intéressant de transformer cette expression de manière à obtenir, dans la sommation, un facteur  $(-)^S$  et non pas  $(-)^r$ . L'intérêt de ce changement apparaîtra clairement pour l'expression de l'échange dans les atomes de gaz rares. Ceci se fait très simplement en intervertissant les deux premières lignes dans le premier coefficient  $\{9j\}$ . On sait qu'alors (Ed.6.4.5), le coefficient  $\{9j\}$  est multiplié par  $(-)^{\sum}$  où  $\sum$  représente la somme des 9 valeurs de j.

Il vient alors

$$(5) \left\{ \begin{array}{l} (\ell_1 \ell_2 L || [T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')}]^{(\chi)} || \ell'_2 \ell_1 L') = (\ell_1 || T_{(1)}^{(k)} || \ell'_2) (\ell_2 || T_{(2)}^{(k')} || \ell_1) \\ \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2\chi+1)} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-)^{s+\chi+k+L'+\ell_2+\ell'_2} (2s+1)(2r+1) \\ \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & k' \\ \ell_1 & \ell'_2 & k \\ s & r & \chi \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & s \\ \ell_2 & \ell'_2 & r \\ L & L' & \chi \end{Bmatrix} \end{array} \right.$$

où toute la dépendance vis-à-vis de L et de L' est contenue dans le facteur :

$$(6) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2\chi+1)} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_1 & s \\ \ell_2 & \ell'_2 & r \\ L & L' & \chi \end{Bmatrix} (-)^{L'}$$

.../...

On définit alors deux séries d'opérateurs tensoriels d'ordre (s) et (r) :

$$l_1 l_1' U^{(s)} \quad \text{et} \quad l_2 l_2' U^{(r)}$$

par leurs éléments de matrice réduits

$$(7) \quad (l \parallel l_1 l_1' U^{(k)} \parallel l') = \delta_{ll_1} \delta_{l'l_1'} = (-)^{l'-l} (l \parallel l_1 l_1' U^{(k)\dagger} \parallel l')$$

dans ces conditions, d'après Ed (7.1.5), (6) peut s'identifier à l'élément de matrice réduit suivant

$$(l_1 l_2 L \parallel \left[ \begin{matrix} l_1 l_1' U^{(s)} \\ U^{(1)} \otimes l_2 l_2' U^{(r)} \\ U^{(2)} \end{matrix} \right] (\chi) \parallel l_1 l_2' L') (-)^{L'}$$

et par suite

$$(8) \quad \mathcal{M} = \langle l_1 l_2 L M_L S M_S \mid \Theta_{\text{échange } 1,2}^{(\chi)} \mid l_1 l_2' L' M'_L S M'_S \rangle$$

où l'opérateur  $\Theta_{\text{éch}}^{(\chi)}$  est défini par :

$$(9) \quad \Theta_{\text{éch } 1,2}^{(\chi)} = - \frac{1+4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} (l_1 \parallel T_{(1)}^{(k)} \parallel l_2') (l_2 \parallel T_{(2)}^{(k')} \parallel l_1)$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (2s+1)(2r+1) (-)^{s+\chi+k+l_1+l_2} \left[ \begin{matrix} l_1 l_1' U^{(s)} \\ U^{(1)} \otimes l_2 l_2' U^{(r)} \\ U^{(2)} \end{matrix} \right] (\chi) \quad Q$$

$$\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k' \\ l_1 & l_2' & k \\ s & r & \chi \end{matrix} \right\}$$

ce qui est bien la forme cherchée.



2. Eléments de matrice correspondant pour l'atome de gaz rares

Nous nous proposons maintenant d'explicitier l'opérateur  $\mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)C}$  agissant sur deux électrons et dont les éléments de matrice sont identiques à l'effet de l'échange entre l'électron externe et chacun des  $m-1$  électrons de la sous-couche incomplète  $\ell_1^{m-1}$  de l'atome "complémentaire".

Il convient d'insister ici sur le fait que nous ne traitons pas ici l'effet de l'échange des électrons à l'intérieur de la sous-couche  $\ell_1^{m-1}$ .

En d'autres termes, en réservant l'indice  $i$  aux électrons de la sous-couche  $\ell_1^{m-1}$  et l'indice 2 à l'électron externe  $\mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)C}$  est défini par

$$(10) \quad (\ell_1^{m-1} \ell_2 LS | \sum_{i=1}^{m-1} \mathcal{O}_{\text{éch } i,2}^{(\chi)} | \ell_1^{m-1} \ell_2' L' S) = (\ell_1 \ell_2 LS | \mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(\chi)C} | \ell_1 \ell_2' L' S)$$

On applique cette fois encore le théorème de RACAH en tenant compte du comportement différent des termes d'ordre (0,0) vis-à-vis des autres tenseurs doubles. Il vient alors

$$(11) \quad \mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(\chi)C} = (\ell_1 || T_{(1)}^{(k)} || \ell_2') * (\ell_2 || T_{(2)}^{(k')} || \ell_1) (-)^{\chi+k+\ell_2+\ell_1}$$

$$\left[ (-) \frac{m(2\chi+1)}{2} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & k' \\ \ell_1 & \ell_2' & k \\ 0 & \chi & \chi \end{Bmatrix} \left[ \ell_1 \ell_1 U_{(1)}^{(0)\dagger} \otimes \ell_2 \ell_2' U_{(2)}^{(\chi)} \right] \begin{matrix} (\chi) \\ Q \end{matrix} \right]$$

$$+ \frac{1-4\vec{S}_{(1)} \cdot \vec{S}_{(2)}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} (2s+1)(2r+1) \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & k' \\ \ell_1 & \ell_2' & k \\ s & r & \chi \end{Bmatrix} \left[ \ell_1 \ell_1 U_{(1)}^{(s)\dagger} \otimes \ell_2 \ell_2' U_{(2)}^{(\chi)} \right] \begin{matrix} (\chi) \\ Q \end{matrix} \right]$$

.../...

Il est intéressant d'expliciter les éléments de matrice réduits

$$(\ell_1 \ell_2 L S \parallel \mathcal{O}_{\text{éch } 1,2}^{(\chi)^c} \parallel \ell_1 \ell_2' L' S)$$

pour obtenir les propriétés de ce produit tensoriel d'ordre  $\chi$  dans la configuration complémentaire.

Il est commode de traiter séparément le terme proportionnel à  $m$  et le terme contenant l'opérateur d'échange de DIRAC. On posera

$$(12) \quad \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^c} = \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^{(0)}} + \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^{(t)}}$$

où  $\mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^{(0)}$  contient le 1er terme du crochet de (11) et  $\mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^{(t)}$  le deuxième terme de ce crochet.

L'élément de matrice réduit du premier terme, indépendant du spin, est le suivant, en utilisant successivement les relations (7.1.5) (6.4.14) et (7.1.7) de EDMONDS

$$(13) \quad (\ell_1 \ell_2 L S J \parallel \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)^{(0)}} \parallel \ell_1 \ell_2' L' S' J') =$$

$$\frac{m}{2} (\ell_1 \parallel T_{(1)}^{(k)} \parallel \ell_2')^* (\ell_2 \parallel T_{(2)}^{(k)} \parallel \ell_1) \gamma_{SS'} \frac{\sqrt{(2\chi+1)(2L+1)(2L'+1)(2J+1)(2J'+1)}}{2\ell_1 + 1}$$

$$(-)^{k+k'+\ell_2+\ell_1+S+1+J'} \begin{Bmatrix} k & \ell_2' & \ell_1 \\ \ell_2 & k' & \chi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L' & \ell_2' & \ell_1 \\ \ell_2 & L & \chi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & \chi & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix}$$

Il est intéressant d'obtenir la valeur de l'élément de matrice réduit dans la représentation de RACAH. En utilisant successivement les relations (6.4.16)(6.1.5)(6.4.5) et (6.4.8) la matrice de passage direct entre les deux représentations prend une forme particulière-

.../...

ment simple :

$$(14) \quad | [(\ell_1 s_1) j_1, \ell_2] K, s_2; J \rangle = (-)^{2K+j_1+\ell_2+s_2+J} \sum_{L S} \frac{\sqrt{(2L+1)(2S+1)(2j_1+1)(2K+1)}}{\left\{ \begin{matrix} L & \ell_1 & \ell_2 \\ j_1 & K & s_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & s_1 & s_2 \\ K & J & L \end{matrix} \right\}} | (\ell_1 \ell_2) L (s_1 s_2) S J \rangle$$

matrice

Le calcul de l'élément de  $\sqrt{\text{réduit}}$  est alors assez fastidieux, mais ne présente aucune difficulté pratique. Nous nous contenterons ici de donner les étapes de ce calcul :

Cet élément de matrice réduit se présente sous la forme d'une triple somme sur S, L' et L. On fait d'abord la sommation sur S qui est contenue dans 3 coefficients { 6J }. Cette sommation, en utilisant l'identité (6.2.12) de EDMONDS réduit alors ces 3 coefficients { 6J } à 2 coefficients { 6J } ne contenant pas S. Il reste alors 3 coefficients { 6J } qui contiennent L. La sommation sur L les ramène à 2 coefficients { 6J } ne contenant pas L. Il reste alors deux coefficients { 6J } contenant L'. La sommation sur L' en utilisant (6.2.9) de EDMONDS conduit au facteur  $\delta_{j_1 j_1'}$ . On trouve alors

$$(15) \quad (\ell_1 \ell_2 j_1 K J || \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(X)(0)} || \ell_1' \ell_2' j_1' K' J') = (-)^{3/2-j_1+J'+\ell_2} \frac{m}{2} (\ell_1 || T_{(1)}^{(K)} || \ell_2') * (\ell_2 || T_{(2)}^{(K')} || \ell_1) \delta_{j_1 j_1'}$$

$$\sqrt{(2X+1)(2J+1)(2J'+1)(2K+1)(2K'+1)} \times \frac{1}{2\ell_1 + 1}$$

$$\left\{ \begin{matrix} X & K & K' \\ \ell_1 & \ell_2 & \ell_2' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} X & K & K' \\ 1/2 & J' & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} X & K & K' \\ j_1 & \ell_2' & \ell_2 \end{matrix} \right\}$$

Le terme contenant l'opérateur d'échange de DIRAC se traite de manière plus simple. En effet, dans le couplage L S, ce terme est nul pour les états de triplet.

Pour les états de singulet, on utilise la relation Ed (7.1.5) pour expliciter l'élément de matrice réduit du produit tensoriel

$$\left[ \begin{matrix} l_1 l_1 \\ U_{(1)}^{(s)} \end{matrix} \otimes \begin{matrix} l_2 l_2' \\ U_{(2)}^{(r)} \end{matrix} \right] \begin{matrix} (X) \\ Q \end{matrix}$$

Ensuite, avec la relation Ed (6.4.6) de EDMONDS qui est applicable ici puisque le facteur  $(-)^S$  a disparu dans l'atome complémentaire, on obtient le résultat cherché dans la représentation  $|L, S, J\rangle$

$$\begin{aligned} (16) \quad & (l_1 l_2 L, S, J || \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(X)(t)} || l_1 l_2' L', S', J') = \\ & 2(l_1 || T_{(1)}^{(k)} || l_2')^* (l_2 || T_{(2)}^{(k')} || l_1) \times \delta_{S0} \delta_{S'0} \delta_{Lk'} \delta_{L'k} \delta_{Jk'} \delta_{J'k} \times \\ & (-)^{X+k+l_2+l_1} \frac{\sqrt{2X+1}}{\sqrt{(2k+1)(2k'+1)}} \end{aligned}$$

Pour avoir l'expression de l'élément de matrice dans la représentation de RACAH, la sommation sur L, S, L', S' se réduit à un seul terme; en utilisant (14), on trouve :

$$\begin{aligned} (17) \quad & (l_1 l_2 j_1, K, J || \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(X)(t)} || l_1 l_2' j_1' K', J) = \delta_{JK'} \delta_{J'K} \\ & (-)^{X+k+j_1+j_1'+K+K'} \sqrt{\frac{(2X+1)(2K+1)(2K'+1)(2j_1+1)(2j_1'+1)}{(2k+1)(2k'+1)}} (-)^{l_1+l_2} \\ & \left\{ \begin{matrix} k' & l_1 & l_2 \\ j & K & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & l_1 & l_2' \\ j' & K' & 1/2 \end{matrix} \right\} (l_1 || T_{(1)}^{(k)} || l_2')^* (l_2 || T_{(2)}^{(k')} || l_1) \end{aligned}$$

.../...

Si  $T_{(2)}^{(k')}$  est un opérateur hermitique et si, de plus, son élément de matrice réduit est réel, on sait que

$$(\ell_2 || T^{(k')} || \ell_1)^* = (\ell_1 || T^{(k')} || \ell_2) (-)^{\ell_1 - \ell_2} \quad (\text{Ed. 5.5.4})$$

On peut alors poser

$$(18) \quad \mathcal{F}_{\ell_1 \ell_2; k}^{(J)\{j_1 K\}} = (-)^{K+j_1} \delta_{kJ} (\ell_1 || T^{(k)} || \ell_2) \begin{Bmatrix} J & \ell_1 & \ell_2 \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \sqrt{\frac{(2K+1)(2j_1+1)}{2k+1}}$$

Alors (17) prend une forme plus simple

$$(19) \quad (\ell_1 \ell_2 j_1 K J || \mathcal{O}_{\text{éch}}^{(\chi)(s)} || \ell_1' \ell_2' j_1' K' J') = (-)^{\chi+k} \frac{1}{\sqrt{2\chi+1}} \mathcal{F}_{\ell_1 \ell_2; k}^{(J)\{j_1 K\}} \mathcal{F}_{\ell_1' \ell_2'; k}^{(J')\{j_1' K'\}}$$

En rassemblant les résultats obtenus dans (15) et (17), on obtient de manière générale

$$(20) \quad (\ell_1^{m-1} \ell_2 j_1 K J || \sum_{i=1}^{m-1} [T_{(i)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k')}]_{\text{éch}}^{(\chi)} || \ell_1^{m-1} \ell_2' j_1' K' J') =$$

$$(\ell_1 || T_{(1)}^{(k)} || \ell_2) (\ell_2' || T_{(2)}^{(k')} || \ell_1) \left[ (-)^{\ell_2} \frac{m \sqrt{2\chi+1}}{2(2\ell_1+1)} \begin{Bmatrix} \chi & k & k' \\ \ell_1 & \ell_2 & \ell_2' \end{Bmatrix} \right.$$

$$\times \delta_{j_1 j_1'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2K+1)(2K'+1)} (-)^{3/2-j_1+J'} \begin{Bmatrix} \chi & K & K' \\ 1/2 & J' & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \chi & K & K' \\ j_1 & \ell_2' & \ell_2 \end{Bmatrix} +$$

$$\left. (-)^{\ell_1+\ell_2+k+\chi} \frac{1}{\sqrt{2\chi+1}} \left[ \delta_{Jk} (-)^{j_1+K} \sqrt{\frac{(2K+1)(2j_1+1)}{2k'+1}} \begin{Bmatrix} k' & \ell_1 & \ell_2 \\ j & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right] \times \right.$$

$$\left. \left[ \delta_{J'k'} (-)^{j_1'+K'} \sqrt{\frac{(2K'+1)(2j_1'+1)}{2k+1}} \begin{Bmatrix} k & \ell_1 & \ell_2' \\ j_1' & K' & 1/2 \end{Bmatrix} \right] \right]$$

.../...

3. Applications du calcul de l'effet de l'échange des électrons

α) Eléments de matrice du produit scalaire de deux opérateurs  $T_{(j)}^{(k)}$  et  
 $T_{(2)}^{(k')}$

Rappelons que le produit scalaire est proportionnel, mais non égal au produit tensoriel d'ordre 0 (MESSIAH, tome II, p. 925)

$$(21) \quad (T_{(1)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k')}) = \delta_{kk'} (-)^k \sqrt{2k+1} [T_{(1)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k)}]^{(0)}$$

$$\text{D'autre part } \langle \tau J | (T_{(1)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k)}) | \tau J' M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \frac{\langle \tau J | (T_{(1)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k)}) | \tau J \rangle}{\sqrt{2J+1}}$$

On en déduit donc la relation

$$(22) \quad \begin{aligned} & (\ell_1^{m-1} \ell_2 j_1 K J | \sum_{i=1}^{m-1} (T_{(i)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k)}) \text{éch} | \ell_1^{m-1} \ell_2' j_1' K' J') = \\ & (-)^k \delta_{JJ'} (\ell_1^{m-1} \ell_2 j_1 K J | \sum_{i=1}^{m-1} [T_{(i)}^{(k)} \otimes T_{(2)}^{(k)}]^{(0)} \text{éch} | \ell_1^{m-1} \ell_2 j_1' K' J') \sqrt{\frac{2k+1}{2J+1}} \end{aligned}$$

et, par suite, si  $T_{(i)}^{(k)}$  et  $T_{(2)}^{(k)}$  sont des opérateurs hermitiques dont les éléments de matrice réduits sont réels, on obtient

$$(23) \quad \begin{aligned} & (\ell_1^{m-1} \ell_2 j_1 K J | \sum_{i=1}^{m-1} (T_{(i)}^{(k)} \cdot T_{(2)}^{(k)}) \text{éch} | \ell_1^{m-1} \ell_2' j_1' K' J) = \\ & (\ell_1 || T_{(i)}^{(k)} || \ell_2') (\ell_1 || T_{(2)}^{(k)} || \ell_2) \left[ - \frac{m}{2} \frac{\delta_{\ell_2 \ell_2'} \delta_{j_1 j_1'} \delta_{KK'}}{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)} \right. \\ & \left. + \delta_{JK} \left\{ (-)^{j_1+K} \frac{(2K+1)(2j_1+1)}{2k+1} \begin{Bmatrix} k & \ell_1 & \ell_2 \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right\} \times \right. \\ & \left. \left\{ (-)^{j_1'+K'} \frac{(2K'+1)(2j_1'+1)}{2k+1} \begin{Bmatrix} k & \ell_1 & \ell_2' \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right\} \right] \dots/\dots \end{aligned}$$

On peut remarquer qu'en dehors d'un facteur constant pour une configuration déterminée, le résultat exprimé en (23) se factorise en deux termes qui ne dépendent chacun que d'un niveau. Il faut remarquer que lorsque  $T_{(1)}^{(k)}$  et  $T_{(2)}^{(k)}$  sont différents,  $T_{(1)}^{(k)}$  s'applique à  $l_1 l_2'$  et  $T_{(2)}^{(k)}$  à  $l_1 l_2$ .

β) Élément de matrice réduit de la polarisabilité  $\bar{P}$

On sait que la contribution de l'échange à la polarisabilité provient de la composante d'ordre 2, du produit tensoriel de deux opérateurs de rang 1.

On prend dans (20)  $\chi = 2, k = k' = 1$ .

Les éléments de matrice réduits des opérateurs hermitiques  $Y_{(j)}^{(i)}$  sont

réels

$$\begin{aligned}
 & (l_1^{m-1} l_2 \ j, K, J \parallel \sum_{i=1}^{m-1} \left[ Y_{(i)}^{(1)} \otimes Y_{(2)}^{(1)} \right]_0^{(2)} \parallel l_1^{m-1} l_2' \ j', K', J) = \\
 (24) \quad & (l_1 \parallel Y_{(1)}^{(1)} \parallel l_2') (l_1 \parallel Y_{(2)}^{(1)} \parallel l_2) \left[ (-)^{l_1} \frac{m \sqrt{5}}{2(2l_1+1)} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ l_1 & l_2 & l_2' \end{Bmatrix} \right. \\
 & \times (-)^J (2J+1) \sqrt{(2K+1)(2K'+1)} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ 1/2 & J & J \end{Bmatrix} \times (-)^{3/2-j_1} \delta_{j_1 j_1'} \begin{Bmatrix} 2 & K & K' \\ j_1 & l_2' & l_2 \end{Bmatrix} \\
 & + (-)^K \frac{\sqrt{5}}{3} \delta_{J,1} \left( (-)^{j_1+K} \sqrt{(2K+1)(2j_1+1)} \begin{Bmatrix} 1 & l_1 & l_2 \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right) \times \\
 & \left. \left( (-)^{j_1+K'} \sqrt{(2K'+1)(2j_1'+1)} \begin{Bmatrix} 1 & l_1 & l_2' \\ j_1 & K & 1/2 \end{Bmatrix} \right) \right]
 \end{aligned}$$

.../...

A P P E N D I C E    A I I

---

---

EXTRAIT DE LA TABLE DE COEFFICIENTS { 6J } (59)

---

---

Nous reproduisons quelques pages de la table de coefficients { 6J } établie par ROTENBERG, BIVINS, METROPOLIS et WOOTEN. Ces pages contiennent la plupart des coefficients { 6J } qui sont utiles pour retrouver les applications des formules du chapitre II ou du chapitre III.

Nous rappelons les règles d'emploi de la table.

- .a. le carré de chaque coefficient { 6J } est une fraction rationnelle irréductible dont on décompose le numérateur et le dénominateur en facteurs premiers.
- .b. les facteurs premiers du dénominateur sont soulignés; ceux du numérateur ne le sont pas.
- .c. le résultat se présente sous la forme d'une suite de nombres (au maximum 11) éventuellement précédée d'une astérisque et suivie d'un nombre entre parenthèses élevée au carré

$$(1) \quad | \alpha \beta \gamma \delta \eta \zeta |^* \lambda_1 \underline{\lambda_2} \lambda_3 \underline{\lambda_4} \underline{\lambda_5} \dots \lambda_{11} (\lambda_{12})^2$$

$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_{11}$  représente la puissance des nombres premiers successifs 2, 3, 5, 7, 11, 13, 17, 19, 23, 29, 31 entrant dans la fraction rationnelle de  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \beta \gamma \\ \delta \eta \zeta \end{array} \right\}^2$ .

.../...



S'il y a une astérisque, le coefficient  $\{ 6j \}$  est négatif; s'il n'y en a pas, il est positif.  $\lambda_{12}$  représente la contribution de facteurs premiers plus grands que 31. Alors la notation (1) ci-dessus signifie

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} \alpha & \beta & \gamma \\ \delta & \eta & \zeta \end{array} \right\} = - \frac{2^{\lambda_{1/2}} \quad 5^{\lambda_{3/2}} \quad 31^{\lambda_{11/2}}}{3^{\lambda_{2/2}} \quad 7^{\lambda_{4/2}} \quad 11^{\lambda_{5/2}}} \times \lambda_{12}$$

d. Les 0 que l'on peut prévoir par des raisonnements géométriques sont omis. Les 0 accidentels sont représentés par un seul 0.

.../...

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$			$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
1/2	1/2	0	0	0	1/2	*1		2	3/2	3/2	3/2	1	1	*112
1/2	1/2	0	1/2	1/2	0	*2		2	3/2	3/2	2	1/2	3/2	*202
1	1/2	1/2	0	1/2	1/2	2		2	3/2	3/2	2	3/2	1/2	*202
1	1/2	1/2	1	1/2	1/2	22		2	3/2	3/2	2	3/2	3/2	422
1	1	0	0	0	1	01		2	2	0	0	0	2	001
1	1	0	1/2	1/2	1/2	11		2	2	0	1/2	1/2	3/2	101
1	1	0	1	1	0	02		2	2	0	1	1	1	011
1	1	0	1	1	1	*02		2	2	0	1	1	2	*011
1	1	1	1/2	1/2	1/2	*02		2	2	0	3/2	3/2	1/2	201
1	1	1	1	0	1	*02		2	2	0	3/2	3/2	3/2	*201
1	1	1	1	1	0	*02		2	2	0	2	2	0	002
1	1	1	1	1	1	22		2	2	0	2	2	1	*002
3/2	1	1/2	0	1/2	1	*11		2	2	0	2	2	2	002
3/2	1	1/2	1/2	1	1/2	*02		2	2	1	1/2	1/2	3/2	*201
3/2	1	1/2	1	1/2	1	*22		2	2	1	1	0	2	*011
3/2	1	1/2	3/2	1	1/2	*42		2	2	1	1	1	1	*201
3/2	3/2	0	0	0	3/2	*2		2	2	1	1	1	2	221
3/2	3/2	0	1/2	1/2	1	*3		2	2	1	3/2	1/2	3/2	*301
3/2	3/2	0	1	1	1/2	*21		2	2	1	3/2	3/2	1/2	*322
3/2	3/2	0	1	1	3/2	21		2	2	1	3/2	3/2	3/2	102
3/2	3/2	0	3/2	3/2	0	*4		2	2	1	2	1	1	*202
3/2	3/2	0	3/2	3/2	1	4		2	2	1	2	1	2	2121,
3/2	3/2	1	1/2	1/2	1	321		2	2	1	2	2	0	*002
3/2	3/2	1	1	0	3/2	21		2	2	1	2	2	1	22
3/2	3/2	1	1	1	1/2	321		2	2	1	2	2	2	*202
3/2	3/2	1	1	1	3/2	*121		2	2	2	1	1	1	2121,
3/2	3/2	1	3/2	1/2	1	22		2	2	2	1	1	2	2121,
3/2	3/2	1	3/2	3/2	0	4		2	2	2	3/2	1/2	3/2	3021,
3/2	3/2	1	3/2	3/2	1	*4220,2		2	2	2	3/2	3/2	1/2	3021,
2	1	1	0	1	1	02		2	2	2	3/2	3/2	3/2	0
2	1	1	1	1	1	22		2	2	2	2	0	2	002
2	1	1	2	1	1	222		2	2	2	2	1	1	2121,
2	3/2	1/2	0	1/2	3/2	3		2	2	2	2	1	2	*202
2	3/2	1/2	1/2	1	1	21		2	2	2	2	2	0	002
2	3/2	1/2	1	1/2	3/2	301		2	2	2	2	2	1	*202
2	3/2	1/2	1	3/2	1/2	4		2	2	2	2	2	2	*2222,
2	3/2	1/2	1	3/2	3/2	*201		5/2	3/2	1	0	1	3/2	*21
2	3/2	1/2	3/2	1	1	311		5/2	3/2	1	1/2	3/2	1	*4
2	3/2	1/2	2	3/2	1/2	402		5/2	3/2	1	1	1	3/2	*301
2	3/2	1/2	2	3/2	3/2	*202		5/2	3/2	1	3/2	3/2	1	*202
2	3/2	3/2	0	3/2	3/2	*4		5/2	3/2	1	2	1	3/2	*312
2	3/2	3/2	1/2	1	1	*31		5/2	3/2	1	5/2	3/2	1	*422
2	3/2	3/2	1	1/2	3/2	*201		5/2	2	1/2	0	1/2	2	*101
2	3/2	3/2	1	3/2	1/2	*201		5/2	2	1/2	1/2	1	3/2	*011
2	3/2	3/2	1	3/2	3/2	402		5/2	2	1/2	1	1/2	2	*021

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}$$

$\{j_1, j_2, j_3\}^2$   
 $\{l_1, l_2, l_3\}$

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$				$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
5/2	2	1/2	1	3/2	1	*201			5/2	5/2	1	2	2	1/2	0221,
5/2	2	1/2	1	3/2	2	2211,			5/2	5/2	1	2	2	3/2	*2221,2
5/2	2	1/2	3/2	1	3/2	*311			5/2	5/2	1	2	2	5/2	0021,
5/2	2	1/2	3/2	2	1/2	*002			5/2	5/2	1	5/2	3/2	1	022
5/2	2	1/2	3/2	2	3/2	3021,			5/2	5/2	1	5/2	3/2	2	*1021,
5/2	2	1/2	2	3/2	1	*212			5/2	5/2	1	5/2	5/2	0	22
5/2	2	1/2	2	3/2	2	202			5/2	5/2	1	5/2	5/2	1	*2222,0000,002
5/2	2	1/2	5/2	2	1/2	*222			5/2	5/2	1	5/2	5/2	2	2222,0000,2
5/2	2	1/2	5/2	2	3/2	022			5/2	5/2	2	1	1	3/2	*1221,
5/2	2	3/2	0	3/2	2	201			5/2	5/2	2	1	1	5/2	*5221,
5/2	2	3/2	1/2	1	3/2	4111,			5/2	5/2	2	3/2	1/2	2	*112
5/2	2	3/2	1/2	2	3/2	422			5/2	5/2	2	3/2	3/2	1	*2121,
5/2	2	3/2	1	1/2	2	2211,			5/2	5/2	2	3/2	3/2	2	*2121,
5/2	2	3/2	1	3/2	1	3021,			5/2	5/2	2	2	0	5/2	*111
5/2	2	3/2	1	3/2	2	*322			5/2	5/2	2	2	1	3/2	*102
5/2	2	3/2	3/2	1	3/2	2121,			5/2	5/2	2	2	1	5/2	0021,
5/2	2	3/2	3/2	2	1/2	3021,			5/2	5/2	2	2	2	1/2	*112
5/2	2	3/2	3/2	2	3/2	*202			5/2	5/2	2	2	2	3/2	1102,
5/2	2	3/2	2	1/2	2	202			5/2	5/2	2	2	2	5/2	1102,
5/2	2	3/2	2	3/2	1	3121,			5/2	5/2	2	5/2	1/2	2	*202
5/2	2	3/2	2	3/2	2	*3001,			5/2	5/2	2	5/2	3/2	1	*1021,
5/2	2	3/2	5/2	1	3/2	402			5/2	5/2	2	5/2	3/2	2	4022,
5/2	2	3/2	5/2	2	1/2	022			5/2	5/2	2	5/2	5/2	0	*22
5/2	2	3/2	5/2	2	3/2	*4222, (47) <sup>2</sup>			5/2	5/2	2	5/2	5/2	1	2222,0000,2
5/2	5/2	0	0	0	5/2	*11			5/2	5/2	2	5/2	5/2	2	*422
5/2	5/2	0	1/2	1/2	2	*21			3	3/2	3/2	0	3/2	3/2	4
5/2	5/2	0	1	1	3/2	*12			3	3/2	3/2	1	3/2	3/2	422
5/2	5/2	0	1	1	5/2	12			3	3/2	3/2	2	3/2	3/2	402
5/2	5/2	0	3/2	3/2	1	*31			3	3/2	3/2	3	3/2	3/2	4022,
5/2	5/2	0	3/2	3/2	2	31			3	2	1	0	1	2	011
5/2	5/2	0	2	2	1/2	*111			3	2	1	1/2	3/2	3/2	201
5/2	5/2	0	2	2	3/2	111			3	2	1	1	1	2	021
5/2	5/2	0	2	2	5/2	*111			3	2	1	1	2	1	002
5/2	5/2	0	5/2	5/2	0	*22			3	2	1	1	2	2	*112
5/2	5/2	0	5/2	5/2	1	22			3	2	1	3/2	3/2	3/2	202
5/2	5/2	0	5/2	5/2	2	*22			3	2	1	2	1	2	0121,
5/2	5/2	1	1/2	1/2	2	2211,			3	2	1	2	2	1	022
5/2	5/2	1	1	0	5/2	12			3	2	1	2	2	2	*1021,
5/2	5/2	1	1	1	3/2	2211,			3	2	1	5/2	3/2	3/2	2121,
5/2	5/2	1	1	1	5/2	*0211,			3	2	1	3	2	1	0222,
5/2	5/2	1	3/2	1/2	2	021			3	2	1	3	2	2	*0022,
5/2	5/2	1	3/2	3/2	1	3021,			3	2	2	0	2	2	*002
5/2	5/2	1	3/2	3/2	2	*3221,02			3	2	2	1/2	3/2	3/2	*102
5/2	5/2	1	2	1	3/2	202			3	2	2	1	1	2	*112
5/2	5/2	1	2	1	5/2	*5221,			3	2	2	1	2	1	*112

$\{j_1, j_2, j_3\}$   
 $\{l_1, l_2, l_3\}$ 

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$		$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
3	3	0	3	3	2	000 <u>2</u> ,	3	3	2	3	2	1	<u>1112</u> ,
3	3	0	3	3	3	*000 <u>2</u> ,	3	3	2	3	2	2	* <u>202</u>
3	3	1	1/2	1/2	5/2	* <u>1201</u> ,	3	3	2	3	2	3	<u>2112</u> ,
3	3	1	1	0	3	* <u>0101</u> ,	3	3	2	3	3	0	000 <u>2</u> ,
3	3	1	1	1	2	* <u>1201</u> ,	3	3	2	3	3	1	* <u>4202</u> ,
3	3	1	1	1	3	<u>3201</u> ,	3	3	2	3	3	2	<u>4222</u> ,000 <u>2</u> ,
3	3	1	3/2	1/2	5/2	* <u>2211</u> ,	3	3	2	3	3	3	<u>2202</u> ,
3	3	1	3/2	3/2	3/2	* <u>0011</u> ,	3	3	3	3/2	3/2	3/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	3/2	3/2	5/2	<u>4211</u> ,	3	3	3	3/2	3/2	5/2	* <u>3312</u> ,
3	3	1	2	1	2	* <u>0111</u> ,	3	3	3	2	1	2	* <u>0112</u> ,
3	3	1	2	1	3	<u>3001</u> ,	3	3	3	2	1	3	* <u>1002</u> ,
3	3	1	2	2	1	* <u>3211</u> ,	3	3	3	2	2	1	* <u>0112</u> ,
3	3	1	2	2	2	<u>1011</u> ,	3	3	3	2	2	2	* <u>2112</u> ,
3	3	1	2	2	3	* <u>3011</u> ,	3	3	3	2	2	3	<u>2112</u> ,
3	3	1	5/2	3/2	3/2	* <u>1111</u> ,	3	3	3	5/2	1/2	5/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	5/2	3/2	5/2	<u>3111</u> ,	3	3	3	5/2	3/2	3/2	* <u>3312</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	1/2	* <u>1212</u> ,	3	3	3	5/2	3/2	5/2	<u>3112</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	3/2	<u>3212</u> ,000 <u>2</u>	3	3	3	5/2	5/2	1/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	5/2	* <u>1012</u> ,	3	3	3	5/2	5/2	3/2	<u>3112</u> ,
3	3	1	3	2	1	* <u>0202</u> ,	3	3	3	5/2	5/2	5/2	<u>3312</u> ,000 <u>2</u>
3	3	1	3	2	2	<u>1112</u> ,	3	3	3	3	0	3	* <u>0002</u> ,
3	3	1	3	2	3	* <u>1002</u> ,	3	3	3	3	1	2	* <u>1002</u> ,
3	3	1	3	3	0	* <u>0002</u> ,	3	3	3	3	1	3	<u>2002</u> ,
3	3	1	3	3	1	<u>4202</u> , <u>2</u>	3	3	3	3	2	1	* <u>1002</u> ,
3	3	1	3	3	2	* <u>4202</u> ,	3	3	3	3	2	2	<u>2112</u> ,
3	3	1	3	3	3	<u>2002</u> ,	3	3	3	3	2	3	<u>2202</u> ,
3	3	2	1	1	2	<u>1021</u> ,	3	3	3	3	3	0	* <u>0002</u> ,
3	3	2	1	1	3	<u>3001</u> ,	3	3	3	3	3	1	<u>2002</u> ,
3	3	2	3/2	1/2	5/2	<u>2111</u> ,	3	3	3	3	3	2	<u>2202</u> ,
3	3	2	3/2	3/2	3/2	<u>0121</u> ,	3	3	3	3	3	3	* <u>2002</u> ,
3	3	2	3/2	3/2	5/2	<u>4121</u> ,	7/2	2	3/2	0	3/2	2	* <u>201</u>
3	3	2	2	0	3	<u>0011</u> ,	7/2	2	3/2	1/2	2	3/2	* <u>002</u>
3	3	2	2	1	2	<u>0121</u> ,	7/2	2	3/2	1	3/2	2	* <u>102</u>
3	3	2	2	1	3	* <u>3011</u> ,	7/2	2	3/2	3/2	2	3/2	* <u>202</u>
3	3	2	2	2	1	<u>3122</u> ,	7/2	2	3/2	2	3/2	2	* <u>1021</u> ,
3	3	2	2	2	2	* <u>1122</u> ,	7/2	2	3/2	5/2	2	3/2	* <u>0022</u> ,
3	3	2	2	2	3	* <u>3122</u> , <u>2</u>	7/2	2	3/2	3	3/2	2	* <u>3022</u> ,
3	3	2	5/2	1/2	5/2	<u>0111</u> ,	7/2	2	3/2	7/2	2	3/2	* <u>6022</u> ,
3	3	2	5/2	3/2	3/2	<u>1322</u> ,	7/2	5/2	1	0	1	5/2	* <u>12</u>
3	3	2	5/2	3/2	5/2	* <u>3122</u> ,000 <u>2</u>	7/2	5/2	1	1/2	3/2	2	* <u>31</u>
3	3	2	5/2	5/2	1/2	000 <u>2</u> ,	7/2	5/2	1	1	1	5/2	* <u>2211</u> ,
3	3	2	5/2	5/2	3/2	* <u>4022</u> , <u>2</u>	7/2	5/2	1	1	2	3/2	* <u>111</u>
3	3	2	5/2	5/2	5/2	* <u>2222</u> ,	7/2	5/2	1	1	2	5/2	<u>2111</u> ,
3	3	2	3	1	2	<u>2022</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	3/2	2	* <u>0111</u> ,
3	3	2	3	1	3	* <u>1002</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	5/2	1	* <u>22</u>

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$			$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
3	2	2	1	2	2	0		3	5/2	3/2	5/2	2	1	*6222,
3	2	2	3/2	3/2	3/2	*102		3	5/2	3/2	5/2	2	2	2122,02
3	2	2	2	1	2	*1021,		3	5/2	3/2	3	3/2	3/2	*0022,
3	2	2	2	2	1	*1021,		3	5/2	3/2	3	3/2	5/2	4422,
3	2	2	2	2	2	4022,		3	5/2	3/2	3	5/2	1/2	*0202,
3	2	2	5/2	3/2	3/2	*1222,		3	5/2	3/2	3	5/2	3/2	6222, (71) <sup>a</sup>
3	2	2	3	1	2	*0022,		3	5/2	3/2	3	5/2	5/2	*202
3	2	2	3	2	1	*0022,		3	5/2	5/2	0	5/2	5/2	22
3	2	2	3	2	2	2002,		3	5/2	5/2	1/2	2	2	102
3	5/2	1/2	0	1/2	5/2	21		3	5/2	5/2	1	3/2	3/2	202
3	5/2	1/2	1/2	1	2	12		3	5/2	5/2	1	3/2	5/2	0121,
3	5/2	1/2	1	1/2	5/2	2211,		3	5/2	5/2	1	5/2	3/2	0121,
3	5/2	1/2	1	3/2	3/2	31		3	5/2	5/2	1	5/2	5/2	*2222,2
3	5/2	1/2	1	3/2	5/2	*1201,		3	5/2	5/2	3/2	1	2	0121,
3	5/2	1/2	3/2	1	2	1201,		3	5/2	5/2	3/2	2	1	0121,
3	5/2	1/2	3/2	2	1	111		3	5/2	5/2	3/2	2	2	1022,
3	5/2	1/2	3/2	2	2	*0011,		3	5/2	5/2	2	1/2	5/2	2111,
3	5/2	1/2	2	3/2	3/2	3011,		3	5/2	5/2	2	3/2	3/2	2422,
3	5/2	1/2	2	3/2	5/2	*0111,		3	5/2	5/2	2	3/2	5/2	*1122,
3	5/2	1/2	2	5/2	1/2	22		3	5/2	5/2	2	5/2	1/2	2111,
3	5/2	1/2	2	5/2	3/2	*3211,		3	5/2	5/2	2	5/2	3/2	*1122,
3	5/2	1/2	2	5/2	5/2	2111,		3	5/2	5/2	2	5/2	5/2	*4222,0000,02
3	5/2	1/2	5/2	2	1	1211,		3	5/2	5/2	5/2	1	2	1322,
3	5/2	1/2	5/2	2	2	*1111,		3	5/2	5/2	5/2	2	1	1322,
3	5/2	1/2	3	5/2	1/2	2202,		3	5/2	5/2	5/2	2	2	*3422,
3	5/2	1/2	3	5/2	3/2	*0202,		3	5/2	5/2	3	1/2	5/2	2002,
3	5/2	1/2	3	5/2	5/2	2002,		3	5/2	5/2	3	3/2	3/2	4422,
3	5/2	3/2	0	3/2	5/2	*31		3	5/2	5/2	3	3/2	5/2	*202
3	5/2	3/2	1/2	1	2	*021		3	5/2	5/2	3	5/2	1/2	2002,
3	5/2	3/2	1/2	2	2	*102		3	5/2	5/2	3	5/2	3/2	*202
3	5/2	3/2	1	1/2	5/2	*1201,		3	5/2	5/2	3	5/2	5/2	4422, (79) <sup>a</sup>
3	5/2	3/2	1	3/2	3/2	*112		3	3	0	0	0	3	0001,
3	5/2	3/2	1	3/2	5/2	3221,		3	3	0	1/2	1/2	5/2	1001,
3	5/2	3/2	1	5/2	3/2	*202		3	3	0	1	1	2	0101,
3	5/2	3/2	1	5/2	5/2	0121,		3	3	0	1	1	3	*0101,
3	5/2	3/2	3/2	1	2	*5221,		3	3	0	3/2	3/2	3/2	2001,
3	5/2	3/2	3/2	2	1	*112		3	3	0	3/2	3/2	5/2	*2001,
3	5/2	3/2	3/2	2	2	0021,		3	3	0	2	2	1	0011,
3	5/2	3/2	2	1/2	5/2	*0111,		3	3	0	2	2	2	*0011,
3	5/2	3/2	2	3/2	3/2	*1021,		3	3	0	2	2	3	0011,
3	5/2	3/2	2	3/2	5/2	4121,2		3	3	0	5/2	5/2	1/2	1101,
3	5/2	3/2	2	5/2	1/2	*3211,		3	3	0	5/2	5/2	3/2	*1101,
3	5/2	3/2	2	5/2	3/2	2222,0000,2		3	3	0	5/2	5/2	5/2	1101,
3	5/2	3/2	2	5/2	5/2	*1122,		3	3	0	3	3	0	0002,
3	5/2	3/2	5/2	1	2	*1021,		3	3	0	3	3	1	*0002,

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix}$

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$		$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
7/2	5/2	1	3/2	5/2	2	<u>2111</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	2	3/2	* <u>4011</u> ,
7/2	5/2	1	2	1	5/2	* <u>3201</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	2	5/2	<u>1111</u> ,
7/2	5/2	1	2	2	3/2	* <u>1111</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	3	1/2	* <u>0002</u> ,
7/2	5/2	1	2	2	5/2	<u>3111</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	3	3/2	<u>4112</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	3/2	2	* <u>4111</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	3	5/2	* <u>1112</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	5/2	1	* <u>0202</u> ,	7/2	3	1/2	3	5/2	1	* <u>3102</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	5/2	2	<u>1112</u> ,	7/2	3	1/2	3	5/2	2	<u>3002</u> ,
7/2	5/2	1	3	2	3/2	* <u>3112</u> ,	7/2	3	1/2	3	5/2	3	* <u>2002</u> ,
7/2	5/2	1	3	2	5/2	<u>2012</u> ,	7/2	3	1/2	7/2	3	1/2	* <u>6002</u> ,
7/2	5/2	1	7/2	5/2	1	* <u>6202</u> ,	7/2	3	1/2	7/2	3	3/2	<u>4002</u> ,
7/2	5/2	1	7/2	5/2	2	<u>6002</u> ,	7/2	3	1/2	7/2	3	5/2	* <u>6202</u> ,
7/2	5/2	2	0	2	5/2	<u>111</u>	7/2	3	3/2	0	3/2	3	<u>2001</u> ,
7/2	5/2	2	1/2	3/2	2	<u>312</u>	7/2	3	3/2	1/2	1	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	1/2	5/2	2	<u>222</u>	7/2	3	3/2	1/2	2	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	1	1	5/2	<u>2111</u> ,	7/2	3	3/2	1	1/2	3	<u>4101</u> ,
7/2	5/2	2	1	2	3/2	<u>102</u>	7/2	3	3/2	1	3/2	2	<u>2111</u> ,
7/2	5/2	2	1	2	5/2	<u>2221</u> ,	7/2	3	3/2	1	3/2	3	0
7/2	5/2	2	3/2	3/2	2	<u>0121</u> ,	7/2	3	3/2	1	5/2	2	<u>0111</u> ,
7/2	5/2	2	3/2	5/2	1	<u>2111</u> ,	7/2	3	3/2	1	5/2	3	* <u>4111</u> ,
7/2	5/2	2	3/2	5/2	2	* <u>2222</u> , 2	7/2	3	3/2	3/2	1	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	2	1	5/2	<u>3111</u> ,	7/2	3	3/2	3/2	2	3/2	<u>2111</u> ,
7/2	5/2	2	2	2	3/2	<u>1322</u> ,	7/2	3	3/2	3/2	2	5/2	* <u>3011</u> ,
7/2	5/2	2	2	2	5/2	* <u>3122</u> , 002	7/2	3	3/2	3/2	3	3/2	<u>2002</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	3/2	2	<u>4422</u> ,	7/2	3	3/2	3/2	3	5/2	* <u>1002</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	5/2	1	<u>1112</u> ,	7/2	3	3/2	2	1/2	3	<u>4001</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	5/2	2	* <u>202</u>	7/2	3	3/2	2	3/2	2	<u>3111</u> ,
7/2	5/2	2	3	1	5/2	<u>2012</u> ,	7/2	3	3/2	2	3/2	3	* <u>2101</u> ,
7/2	5/2	2	3	2	3/2	<u>4322</u> ,	7/2	3	3/2	2	5/2	1	<u>0002</u> ,
7/2	5/2	2	3	2	5/2	* <u>1222</u> , 2	7/2	3	3/2	2	5/2	2	* <u>1012</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	3/2	2	<u>2022</u> ,	7/2	3	3/2	2	5/2	3	<u>4102</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	5/2	1	<u>6002</u> ,	7/2	3	3/2	5/2	1	5/2	<u>4101</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	5/2	2	* <u>6420</u> , 002	7/2	3	3/2	5/2	2	3/2	<u>1112</u> ,
7/2	3	1/2	0	1/2	3	* <u>1001</u> ,	7/2	3	3/2	5/2	2	5/2	* <u>4212</u> , 0002,
7/2	3	1/2	1/2	1	5/2	* <u>0101</u> ,	7/2	3	3/2	5/2	3	1/2	<u>4112</u> ,
7/2	3	1/2	1	1/2	3	* <u>3001</u> ,	7/2	3	3/2	5/2	3	3/2	* <u>4202</u> ,
7/2	3	1/2	1	3/2	2	* <u>2001</u> ,	7/2	3	3/2	5/2	3	5/2	<u>52</u>
7/2	3	1/2	1	3/2	3	<u>4101</u> ,	7/2	3	3/2	3	3/2	2	<u>2012</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	1	5/2	* <u>5111</u> ,	7/2	3	3/2	3	3/2	3	* <u>3112</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	2	3/2	* <u>0011</u> ,	7/2	3	3/2	3	5/2	1	<u>5012</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	2	5/2	<u>5311</u> ,	7/2	3	3/2	3	5/2	2	* <u>5112</u> , 02
7/2	3	1/2	2	3/2	2	* <u>3011</u> ,	7/2	3	3/2	3	5/2	3	<u>2112</u> ,
7/2	3	1/2	2	3/2	3	<u>4001</u> ,	7/2	3	3/2	7/2	2	3/2	<u>6002</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	1	* <u>1101</u> ,	7/2	3	3/2	7/2	2	5/2	* <u>2102</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	2	<u>2111</u> ,	7/2	3	3/2	7/2	3	1/2	<u>4002</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	3	* <u>3001</u> ,	7/2	3	3/2	7/2	3	3/2	* <u>6202</u> , 2

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix}$$

$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$				$j_1$	$j_2$	$j_3$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	
7/2	3	3/2	7/2	3	5/2	<u>4</u> <sub>2</sub>			7/2	7/2	0	2	2	7/2	* <u>3</u> <sub>01</sub>
7/2	3	5/2	0	5/2	3	* <u>11</u> <sub>01</sub> ,			7/2	7/2	0	5/2	5/2	1	* <u>4</u> <sub>1</sub>
7/2	3	5/2	1/2	2	5/2	* <u>02</u> <sub>01</sub> ,			7/2	7/2	0	5/2	5/2	2	<u>4</u> <sub>1</sub>
7/2	3	5/2	1/2	3	5/2	* <u>22</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	0	5/2	5/2	3	* <u>4</u> <sub>1</sub>
7/2	3	5/2	1	3/2	2	* <u>20</u> <sub>11</sub> ,			7/2	7/2	0	3	3	1/2	* <u>30</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	1	3/2	3	* <u>41</u> <sub>11</sub> ,			7/2	7/2	0	3	3	3/2	<u>30</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	1	5/2	2	* <u>52</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	0	3	3	5/2	* <u>30</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	1	5/2	3	<u>32</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	0	3	3	7/2	<u>30</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	3/2	1	5/2	* <u>51</u> <sub>01</sub> ,			7/2	7/2	0	7/2	7/2	0	* <u>6</u> <sub>6</sub>
7/2	3	5/2	3/2	2	3/2	* <u>01</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	0	7/2	7/2	1	<u>6</u> <sub>6</sub>
7/2	3	5/2	3/2	2	5/2	* <u>52</u> <sub>12</sub> , <sup>02</sup>			7/2	7/2	0	7/2	7/2	2	* <u>6</u> <sub>6</sub>
7/2	3	5/2	3/2	3	3/2	* <u>10</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	0	7/2	7/2	3	<u>6</u> <sub>6</sub>
7/2	3	5/2	3/2	3	5/2	<u>4</u> <sub>2</sub>			7/2	7/2	1	1/2	1/2	3	<u>4</u> <sub>101</sub> ,
7/2	3	5/2	2	1/2	3	* <u>30</u> <sub>01</sub> ,			7/2	7/2	1	1	0	7/2	<u>3</u> <sub>1</sub>
7/2	3	5/2	2	3/2	2	* <u>33</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	1	1	5/2	<u>4</u> <sub>101</sub> ,
7/2	3	5/2	2	3/2	3	<u>4</u> <sub>102</sub> ,			7/2	7/2	1	1	1	7/2	* <u>23</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	1	* <u>21</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	3/2	1/2	3	<u>30</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	2	<u>3</u> <sub>112</sub> ,			7/2	7/2	1	3/2	3/2	2	<u>5</u> <sub>311</sub> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	3	<u>20</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	3/2	3/2	3	* <u>5</u> <sub>111</sub> ,
7/2	3	5/2	5/2	1	5/2	* <u>10</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	2	1	5/2	<u>40</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	5/2	2	3/2	* <u>54</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	2	1	7/2	* <u>02</u> <sub>01</sub> ,
7/2	3	5/2	5/2	2	5/2	<u>2</u> <sub>112</sub> ,			7/2	7/2	1	2	2	3/2	<u>2</u> <sub>111</sub> ,
7/2	3	5/2	5/2	3	1/2	* <u>11</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	2	2	5/2	* <u>43</u> <sub>11</sub> , <sup>02</sup>
7/2	3	5/2	5/2	3	3/2	<u>5</u> <sub>2</sub>			7/2	7/2	1	2	2	7/2	<u>2</u> <sub>111</sub> ,
7/2	3	5/2	5/2	3	5/2	<u>22</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	5/2	3/2	2	<u>1</u> <sub>111</sub> ,
7/2	3	5/2	3	1/2	3	* <u>20</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	5/2	3/2	3	* <u>32</u> <sub>11</sub> ,
7/2	3	5/2	3	3/2	2	* <u>32</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	5/2	5/2	1	<u>4</u> <sub>112</sub> ,
7/2	3	5/2	3	3/2	3	<u>2</u> <sub>112</sub> ,			7/2	7/2	1	5/2	5/2	2	* <u>43</u> <sub>12</sub> , (37) <sup>2</sup>
7/2	3	5/2	3	5/2	1	* <u>40</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	5/2	5/2	3	<u>43</u> <sub>32</sub> ,
7/2	3	5/2	3	5/2	2	<u>43</u> <sub>12</sub> , <sup>0000,02</sup>			7/2	7/2	1	3	2	3/2	<u>30</u> <sub>02</sub> ,
7/2	3	5/2	3	5/2	3	* <u>13</u> <sub>12</sub> ,			7/2	7/2	1	3	2	5/2	* <u>33</u> <sub>02</sub> ,
7/2	3	5/2	7/2	1	5/2	* <u>40</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	3	2	7/2	<u>3</u> <sub>102</sub> , <sup>1</sup>
7/2	3	5/2	7/2	2	3/2	* <u>21</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	3	3	1/2	<u>5</u> <sub>302</sub> ,
7/2	3	5/2	7/2	2	5/2	<u>44</u> <sub>02</sub> , <sup>0002,</sup>			7/2	7/2	1	3	3	3/2	* <u>1</u> <sub>102</sub> ,
7/2	3	5/2	7/2	3	1/2	* <u>62</u> <sub>02</sub> ,			7/2	7/2	1	3	3	5/2	<u>53</u> <sub>02</sub> , <sup>0002,</sup>
7/2	3	5/2	7/2	3	3/2	<u>4</u> <sub>2</sub>			7/2	7/2	1	3	3	7/2	* <u>1</u> <sub>102</sub> ,
7/2	3	5/2	7/2	3	5/2	* <u>64</u> <sub>02</sub> , (37) <sup>2</sup>			7/2	7/2	1	7/2	5/2	1	<u>40</u> <sub>02</sub> ,
7/2	7/2	0	0	0	7/2	* <u>3</u> <sub>3</sub>			7/2	7/2	1	7/2	5/2	2	* <u>42</u> <sub>22</sub> ,
7/2	7/2	0	1/2	1/2	3	* <u>4</u> <sub>4</sub>			7/2	7/2	1	7/2	5/2	3	<u>22</u> <sub>02</sub> , <sup>1</sup>
7/2	7/2	0	1	1	5/2	* <u>3</u> <sub>1</sub>			7/2	7/2	1	7/2	7/2	0	<u>6</u> <sub>6</sub>
7/2	7/2	0	1	1	7/2	<u>3</u> <sub>1</sub>			7/2	7/2	1	7/2	7/2	1	* <u>64</u> <sub>02</sub> , (59) <sup>2</sup>
7/2	7/2	0	3/2	3/2	2	* <u>5</u> <sub>5</sub>			7/2	7/2	1	7/2	7/2	2	<u>62</u> <sub>02</sub> , <sup>002</sup>
7/2	7/2	0	3/2	3/2	3	<u>5</u> <sub>5</sub>			7/2	7/2	1	7/2	7/2	3	* <u>62</u> <sub>02</sub> , <sup>02</sup>
7/2	7/2	0	2	2	3/2	* <u>3</u> <sub>01</sub>			7/2	7/2	2	1	1	5/2	* <u>4</u> <sub>001</sub> ,
7/2	7/2	0	2	2	5/2	<u>3</u> <sub>01</sub>			7/2	7/2	2	1	1	7/2	* <u>02</u> <sub>01</sub> ,

A P P E N D I C E A I I I

CALCUL EXPLICITE DE L'EFFET SIMULTANE DES TERMES RESONNANTS ET NON-RESONNANTS DANS UNE COLLISION

Nous avons vu, au chapitre III, qu'il était commode, pour le calcul des sections efficaces  $\sigma^{(k)}(v)$  et  $\sum^{(k)}$  ou pour celui des élargissements  $g^{(k)}$ , d'introduire les fonctions  $f^{(k)}$  et  $F^{(k)}$  définies par les relations suivantes :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_R^{(k)} \left( \frac{\sigma_{NR}^{(k)}}{\sigma_R^{(k)}} \right) = \frac{\sigma_{R+NR}^{(k)} - \sigma_R^{(k)}}{\sigma_R^{(k)}} \quad \text{pour } \sigma_{NR}^{(k)} < \sigma_R^{(k)} \\ f_{NR}^{(k)} \left( \frac{\sigma_R^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}} \right) = \frac{\sigma_{R+NR}^{(k)} - \sigma_{NR}^{(k)}}{\sigma_{NR}^{(k)}} \quad \text{pour } \sigma_R^{(k)} < \sigma_{NR}^{(k)} \end{array} \right.$$

et

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_R^{(k)} \left( \frac{g_{NR}^{(k)}}{g_R^{(k)}} \right) = \frac{g_{R+NR}^{(k)} - g_R^{(k)}}{g_R^{(k)}} = \frac{\sum_{R+NR}^{(k)} - \sum_R^{(k)}}{\sum_R^{(k)}} \quad \text{pour } g_{NR}^{(k)} < g_R^{(k)} \\ F_{NR}^{(k)} \left( \frac{g_R^{(k)}}{g_{NR}^{(k)}} \right) = \frac{g_{R+NR}^{(k)} - g_{NR}^{(k)}}{g_{NR}^{(k)}} = \frac{\sum_{R+NR}^{(k)} - \sum_{NR}^{(k)}}{\sum_R^{(k)}} \quad \text{pour } g_R^{(k)} < g_{NR}^{(k)} \end{array} \right.$$

.../...



Les courbes représentatives de ces fonctions sont données par les figures 1-III et 4-III. Nous nous proposons de montrer dans cet appendice comment on a pu les obtenir.

A-III-1. La solution scalaire

Avant de calculer la solution scalaire, nous définissons les notations suivantes :

$$(3) \quad A_k(\delta) = \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{k\delta}{2b^5} b \, db = (k\delta)^{2/5} \frac{\pi}{8 \sin \frac{\pi}{5} \Gamma\left(\frac{2}{5}\right)}$$

$$(4) \quad B_o(\eta) = \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{p\eta}{2b^2} b \, db = \frac{p \eta \pi}{8}$$

$$(5) \quad C_{kp} = \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{k\delta}{2b^5} \sin^2 \frac{p\eta}{2b^2} b \, db = \frac{(k\delta)^{2/5}}{2^{7/5}} F\left(\frac{1}{2^{3/5}}, \frac{p\eta}{(k\delta)^{2/5}}\right)$$

où

$$(6) \quad F(a) = \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x^{5/2} \sin^2 ax}{x^2} \, dx$$

Cette fonction a été calculée pour certaines valeurs du paramètre a par une calculatrice IBM 1620. Les résultats sont présentés sur la figure 1-A-III.

La courbe représentative possède une infinité de points d'inflexion. Quand  $a \rightarrow \infty$ , elle tend vers une asymptote horizontale d'ordonnée à l'origine

$$\frac{\pi}{2^{13/5} \sin \frac{\pi}{5} \Gamma\left(\frac{2}{5}\right)} . \text{ La tangente à l'origine a pour pente } a\pi/4.$$

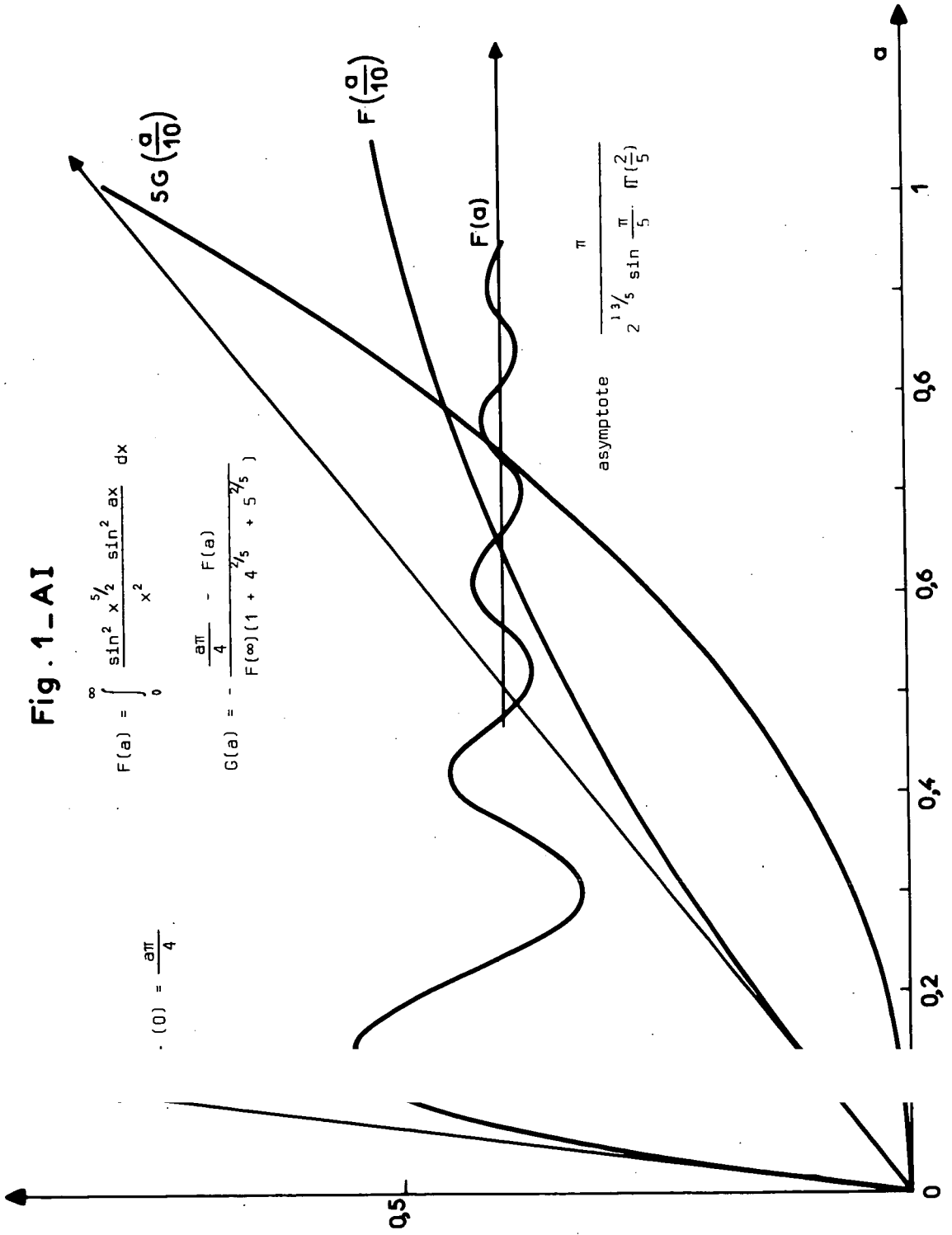
..../....

Fig. 1-AI

$$F(a) = \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x \frac{1}{2} \sin^2 ax}{x^2} dx$$

$$F(0) = \frac{a\pi}{4}$$

$$G(a) = -\frac{\frac{a\pi}{4} - F(a)}{F(\infty)(1 + 4^{1/5} + 5^{2/5})}$$



On définit enfin

$$(7) \quad G(a) = \frac{\frac{a\pi}{4} - F(a)}{F(\infty) (1 + 4^{2/5} + 5^{2/5})} \quad G(a) \text{ est toujours positive.}$$

La courbe représentative est également donnée sur la figure 1-A-III.

A partir des équations (III-46), (III-47), (III-48), (III-49) et (III-57), on peut alors écrire la relation suivante :

$$(8) \quad S_{R+NR}^{\sigma(2)}(v) = \frac{3}{5} S_{R+NR}^{\sigma(1)}(v) = \frac{4\pi}{5} \left[ \{ A_1(\delta) + A_4(\delta) + A_5(\delta) \} + \{ 2B_1(\eta) + B_2(\eta) \} - 2 \{ C_{1,1}(\delta,\eta) + C_{4,1}(\delta,\eta) + C_{5,2}(\delta,\eta) \} \right]$$

Si un des deux effets résonnant ou non-résonnant est nul, on déduit alors immédiatement les formules (III-60) et (III-61).

Dans le cas général, si  $S_{NR}^{\sigma(k)} < S_R^{\sigma(k)}$ , on obtient pour  $S_R^{f(k)}$  l'expression suivante :

$$(9) \quad S_R^{f(k)} \left( \frac{S_{NR}^{\sigma(k)}}{S_R^{\sigma(k)}} \right) = \frac{1}{\pi a} \left\{ [F(\infty) - F(a)] + 4^{2/5} \left[ F(\infty) - F\left(\frac{a}{4^{2/5}}\right) \right] + 5^{2/5} \left[ F(\infty) - F\left(\frac{2a}{5^{2/5}}\right) \right] \right\}$$

$$\text{où } a = \frac{5 [1 + 4^{2/5} + 5^{2/5}]}{4\pi^2} \frac{S_R^{\sigma(k)}}{S_{NR}^{\sigma(k)}}$$

Il convient de noter que cette expression est négative pour certaines valeurs de

$$\frac{S_{NR}^{\sigma(k)}}{S_R^{\sigma(k)}}$$

.../...

Si  $S^{\sigma_R(k)} < S^{\sigma_{NR}(k)}$ , on obtient pour  $S^{f_{NR}(k)}$  l'expression qui suit

$$(10) \quad S^{f_{NR}(k)} \left( \frac{S^{\sigma_R(k)}}{S^{\sigma_{NR}(k)}} \right) = G(b) + 4^{2/5} G\left(\frac{b}{4^{2/5}}\right) + 5^{2/5} G\left(\frac{2b}{5^{2/5}}\right)$$

où

$$b = \frac{5(1 + 4^{2/5} + 5^{2/5})}{4\pi^2} \frac{S^{\sigma_R(k)}}{S^{\sigma_{NR}(k)}}$$

Cette expression est toujours positive.

A-III-2. La solution asymptotique

-----

Il est commode d'explicitier  $a^P(k)$  donné par (II-52) sous la forme

suivante :

$$(11) \quad \begin{cases} b > b_0 & a^P(k) = \left( \frac{a^{\sigma_{NR}(k)}}{1,25\pi} \frac{1}{b^2} \right)^5 + \left( \frac{a^{\sigma_R(k)}}{2\pi} \frac{1}{b^2} \right)^2 \\ b < b_0 & a^P(k) = 1 \end{cases}$$

ce qui donne alors, pour la section efficace  $a^{\sigma_{NR+R}(k)}$ , l'expression :

$$(12) \quad a^{\sigma_{R+NR}(k)} = \frac{a^{\sigma_{NR}(k)}}{\sqrt{v_1}} + \frac{3}{5} \sqrt{v_1} a^{\sigma_{NR}(k)} \left( \frac{0,625 a^{\sigma_R(k)}}{a^{\sigma_{NR}(k)}} \right)^2$$

où le paramètre  $v_1$  est donné par

$$(13) \quad v_1^{5/2} = 1 - \left( \frac{1,25 a^{\sigma_R(k)}}{2 a^{\sigma_{NR}(k)}} \right)^2 v_1$$

.../...

$v_1$  est obtenu très simplement à partir de (13) par une méthode graphique pour différentes valeurs du rapport  $\frac{a^{\sigma_R(k)}}{a^{\sigma_{NR}(k)}}$ . On peut alors construire point par point les courbes  $a^f_R(k)$  et  $a^f_{NR}(k)$ .

Pour calculer la moyenne sur les vitesses, il est utile d'exprimer  $a^f_R(k)$  et  $a^f_{NR}(k)$  sous une forme analytique.

On peut vérifier qu'à condition de délimiter l'amplitude de variation du rapport  $\frac{a^{\sigma_R(k)}}{a^{\sigma_{NR}(k)}}$ , on peut écrire  $a^f_R(k)$  et  $a^f_{NR}(k)$  sous les formes suivantes à

mieux de 10% près :

$$(14) \quad a^f_R(k) \left( \frac{a^{\sigma_{NR}(k)}}{a^{\sigma_R(k)}} \right) \approx C_R \left( \frac{a^{\sigma_{NR}(k)}}{a^{\sigma_R(k)}} \right)^{r_R}$$

$$(15) \quad a^f_{NR}(k) \left( \frac{a^{\sigma_R(k)}}{a^{\sigma_{NR}(k)}} \right) \approx C_{NR} \left( \frac{a^{\sigma_R(k)}}{a^{\sigma_{NR}(k)}} \right)^{r_{NR}}$$

où les valeurs de  $C_R$ ,  $r_R$  d'une part,  $C_{NR}$  et  $r_{NR}$  d'autre part sont rassemblées ci-dessous :

.../...

(16)	$0 \leq \frac{a \sigma_{NR}^{(k)}(v)}{a \sigma_R^{(k)}(v)} \leq 0,5$	$C_R$ 1,3	$r_R$ 5
	$0,2 \leq \frac{a \sigma_{NR}^{(k)}(v)}{a \sigma_R^{(k)}(v)} \leq 1$	0,32	3,5
	$0,7 \leq \frac{a \sigma_{NR}^{(k)}(v)}{a \sigma_R^{(k)}(v)} \leq 1,7$	0,28	2,20
(17)	$0 \leq \frac{a \sigma_R^{(k)}(v)}{a \sigma_{NR}^{(k)}(v)} \leq 1,2$	$C_{NR}$ 0,32	$r_{NR}$ 2,05
	$0,5 \leq \frac{a \sigma_R^{(k)}(v)}{a \sigma_{NR}^{(k)}(v)} \leq 2$	0,32	1,92

Cette forme analytique permet d'obtenir très simplement les fonctions  $a_{F_R}^{(k)}$  et  $a_{F_{NR}}^{(k)}$  définies par (III-100) à condition d'admettre de surcroît la validité de l'approximation (14) ou (15) pour toute valeur du rapport  $\frac{a \sigma_R^{(k)}}{a \sigma_{NR}^{(k)}}$ .

Cette deuxième approximation est légitime tant que le rapport  $\frac{a_{NR}^{(k)}}{a_R^{(k)}}$  est très largement compris entre les bornes m et M de la validité de l'approximation (16) ou (17) puisqu'en raison de la distribution maxwellienne des vitesses, l'approxima-

.../...

tion est valable pour toutes les valeurs de v contribuant effectivement à la moyenne.

Dans ces conditions

$$(18) \quad a_{F_R}^{(k)} = \frac{a_{NR+R}^{(k)} - a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} = a_{f_R} \left( \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \right) \frac{\langle v^{3r_R/5} \rangle}{\langle v^{3/5} \rangle^{r_R}}$$

c'est-à-dire

$$(19) \quad a_{F_R}^{(k)} = C_R \left( \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \right)^{r_R} \frac{\Pi \left( \frac{3}{2} + \frac{3r_R}{10} \right)}{\left[ \Pi(9/5) \right]^{r_R}}$$

et

$$(20) \quad a_{F_{NR}}^{(k)} = \frac{a_{NR+R}^{(k)} - a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} = a_{f_{NR}} \left( \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \right) \frac{\langle v^{3(1-r_{NR})/5} \rangle}{\langle v^{3/5} \rangle^{(1-r_{NR})}}$$

c'est-à-dire

$$(21) \quad a_{F_{NR}}^{(k)} = C_{NR} \left( \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \right)^{r_{NR}} \left[ \Pi(9/5) \right]^{r_{NR}-1} \left[ \Pi \left( \frac{9}{5} - \frac{3r_{NR}}{10} \right) \right]$$

On admet alors les domaines de variations du rapport  $a_{NR}^{(k)} / a_{NR}^{(k)}$

rassemblés dans les tableaux qui suivent :

$a_{NR}^{(k)} > a_{NR}^{(k)}$	$0 \leq \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \leq 0,7$	$0,7 \leq \frac{a_{NR}^{(k)}}{a_{NR}^{(k)}} \leq 1$
$C_R$	0,32	0,32
$r_R$	2,05	1,92

.../...

$a_{NR}^{g(k)} > a_R^{g(k)}$	$0 \leq \frac{a_R^{g(k)}}{a_{NR}^{g(k)}} \leq 0,2$	$0,2 \leq \frac{a_R^{g(k)}}{a_{NR}^{g(k)}} \leq 0,8$	$0,8 \leq \frac{a_R^{g(k)}}{a_{NR}^{g(k)}} \leq 1$
$C_{NR}$	1,3	0,32	0,28
$r_{NR}$	5	3,5	2,20

On peut alors retrouver les résultats représentés sur la figure 4-III.

.../...



A P P E N D I C E A - I V

---

---

DISCUSSION DES RESULTATS RELATIFS AUX EFFETS DE LA DECHARGE SUR LA RELAXATION DES NIVEAUX  $3s_2$  ET  $2s_2$

---

---

Les résultats expérimentaux que nous nous proposons de discuter ici ont été exposés en IV-D-1. Or l'analyse du paragraphe I-C nous a montré que les phénomènes attendus dans une décharge étaient multiples.

Les points a) et b) du paragraphe IV-D-1 (augmentation de la relaxation avec  $i_c$  à pression constante, dépendance linéaire de  $\Gamma(2)$  et  $\Gamma(0)$  vis-à-vis de  $i_c$ ) conduisent à interpréter les phénomènes observés par des collisions électroniques. Les équations (I-57) et (I-58) permettent alors de rendre compte des phénomènes observés.

On peut alors se demander si les collisions électroniques peuvent expliquer, à elles seules, l'ensemble des résultats.

L'interprétation du point c) (dépendance linéaire de  $(\Delta\Gamma(k))$  avec la pression) est délicate. Comment peut-on la relier à l'efficacité des collisions électroniques ?

On constate expérimentalement que le champ électrique  $\vec{E}$  qui excite la décharge dépend relativement peu de la pression dans la gamme étudiée. Par suite, comme la vitesse de dérive des électrons  $v_e$  est proportionnelle au facteur  $\vec{E}/P_t$ , l'application de l'équation (I-56) montre qu'à courant de décharge constant, la densité électro-

.../...

nique  $n(e)$  dépend linéairement de la pression.

Ce résultat ne permet pas toutefois de prévoir la dépendance linéaire de  $(\Delta\Gamma(0))$  et de  $(\Delta\Gamma(2))$  vis-à-vis de la pression parce que les effets des collisions électroniques ne dépendent pas uniquement de la seule densité électronique  $n(e)$ , mais aussi de son spectre d'énergie  $\rho(E)$ . Or ce dernier est fortement sensible à la pression. L'interprétation du point c) reste donc ouverte. Il convient toutefois de remarquer que cette dépendance linéaire de  $(\Delta\Gamma(k))_{\text{déch}}$  vis-à-vis de la pression n'est pas en contradiction avec l'hypothèse du seul effet des collisions électroniques.

Il n'en est pas de même pour le point d) ( $K^{(2)} < K^{(0)}$ ). En effet, si l'on continue à admettre -comme nous l'avons toujours fait- que la décharge ne crée pas d'alignement dans le milieu, on peut prévoir que les collisions électroniques détruiront plus facilement l'alignement que la population

$$(1) \quad (\Delta\Gamma(2))_{\text{coll. élect.}} \geq (\Delta\Gamma(0))_{\text{coll. élect.}}$$

ce qui est en contradiction avec (IV-83), si l'effet de la décharge est uniquement dû aux collisions électroniques.

Ceci nous amène à supposer que

$$(2) \quad (\Delta\Gamma(k))_{\text{déch.}} = (\Delta\Gamma(k))_{\text{coll. élect.}} + (\Delta\Gamma(k))_{\text{autre effet}}$$

Or l'effet thermique -c'est-à-dire l'échauffement local du milieu atomique au niveau de la décharge (I-C-4- $\alpha$ )- et l'électrophorèse <sup>(27)</sup><sup>(45)</sup> peuvent expliquer qualitativement les phénomènes observés.

.../...

Prenons tout d'abord le cas relativement simple du néon pur où, seul, l'effet thermique peut jouer : ce dernier se traduit par une diminution locale de la densité atomique et une augmentation de la vitesse moyenne. Mais comme nous l'avons vu en détail pour les collisions résonnantes et pour les collisions non résonnantes, ces deux effets ne se compensent pas. Par exemple, d'après (III-95) et (III-114) :

$$a_{gR}^{(2)} \propto \frac{T_0}{T}$$
$$a_{gNR}^{(2)} \propto \left( \frac{T_0}{T} \right)^{7/10}$$

Dans tous les cas,  $a_g^{(2)}$  décroît avec la température  $T$ .  $(\Delta\Gamma(2))_{th}$  est donc négatif et on peut calculer simplement son ordre de grandeur pour une augmentation de température  $\Delta T$  donnée.

Pour prévoir l'effet d'une augmentation de température sur  $\Gamma(0)$ , il faut faire des hypothèses sur l'efficacité des collisions de quenching en fonction de la vitesse. Mais, dans tous les cas, comme  $a_g^{(2)} > a_g^{(0)}$ , il est raisonnable de penser que  $|(\Delta\Gamma(2))_{th}| > |(\Delta\Gamma(0))_{th}|$ .

Pour lever l'incompatibilité apparente entre les inéquations (IV-83) et (A-IV-1), il suffit alors d'une augmentation locale de la température de 1° par milli-ampère, ce qui est certainement très inférieur à l'augmentation réelle.

L'effet observé sur le néon s'interprète donc par deux contributions : d'une part, un effet d'élargissement dû aux collisions électroniques, d'autre part, un affinement plus important pour l'alignement que pour la population lié à la variation de température entraînée par la décharge dans le milieu atomique étudié.

.../...

Pour les mélanges hélium-néon, il faut encore ajouter à la contribution de l'effet thermique celle de l'électrophorèse, mais l'une ou l'autre et, a fortiori, les deux permettent d'interpréter (III-83).

R E F E R E N C E S

- (<sup>1</sup>) J. BROSSEL et A. KASTLER - C.R. Ac. Sci. 229 (1949), 1213
- (<sup>2</sup>) J. BROSSEL - Thèse Paris 1951; Ann. de Phys. 7 (1952), 622
- (<sup>3</sup>) A. KASTLER - J. de Phys. Rad. 11 (1950) 255
- (<sup>4</sup>) Pour une définition du pompage optique "classique", voir  
"Quantum Optics and Electronics", Les Houches 1964, édité par DE WITT, BLANDIN  
et COHEN-TANNOUDJI : "Pompage Optique", par J. BROSSEL (GORDON & BREACH, éd.)
- (<sup>5</sup>) W.E. LAMB, Jr. - Phys. Rev. 134, 6A (1964) 1429
- (<sup>6</sup>) J.P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI - J. de Phys. 22 (1961), 329 et 443
- (<sup>7</sup>) C. COHEN-TANNOUDJI - Thèse Paris 1962; Ann. de Phys. 7 (1962), 423 et 469
- (<sup>8</sup>) M. DUMONT et B. DECOMPS - J. de Phys. 29 (1968) 181
- (<sup>9</sup>) W. HANLE - Z. Phys. 30 (1924) 93
- (<sup>10</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - C.R. Ac. Sci. 262 B (1966) 1004 et 1695
- (<sup>11</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - C.R. Ac. Sci. 265 B (1967) 249
- (<sup>12</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE4, nb 11  
(1968) 916
- (<sup>13</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - J. de Phys. 29 (1968) 443
- (<sup>14</sup>) M. DUCLOY - Thèse de 3e cycle, Paris 1968
- (<sup>15</sup>) M. DUCLOY et M. DUMONT - C.R. Ac. Sci. 266 B (1968) 340
- (<sup>16</sup>) M. DUCLOY et B. DECOMPS - C.R. Ac. Sci. 266 B (1968) 412
- (<sup>17</sup>) E. FOURNIER - Thèse de 3e cycle, Paris 1969
- (<sup>18</sup>) J.P. BARRAT - J. de Phys. Rad. 22 (1961) 329 et 443
- (<sup>19</sup>) A. OMONT - J. de Phys. 26 (1965) 576; Thèse, Paris 1967
- (<sup>20</sup>) E.B. SALOMAN et W. HAPPER - Phys. Rev. 144 (1966) 7
- (<sup>21</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - C.R. Ac. Sci. 266 B (1968) 1272
- (<sup>22</sup>) A. OMONT - J. de Phys. 26 (1965) 26; Thèse Paris 1967
- (<sup>23</sup>) A. OMONT et J. MEUNIER - Phys. Rev. 169 (1968) 92
- (<sup>24</sup>) G. RACAH - Phys. Rev. 61 (1942) 537
- (<sup>25</sup>) RI G. RACAH - Phys. Rev. 61 (1942) 186
- (<sup>26</sup>) RII G. RACAH - Phys. Rev. 62 (1942) 438
- (<sup>27</sup>) M.J. DRUYVESTEIN - Physica 2 (1935) 255

.../...

- (<sup>28</sup>) W. CULSHAW et J. KANNELAUD - Phys. Rev. 145 (1966) 257; 156 A (1967) 308
- (<sup>29</sup>) W. CULSHAW - Phys. Rev. 164 (1967) 329
- (<sup>30</sup>) M. SARGENT III, W.E. LAMB et R.L. FORK - Phys. Rev. 164 (1967) 436 et 450
- (<sup>31</sup>) G. DURAND - I.E.E.E. Quantum Electronics, Vol. QE-2 (1966) 448; Annales de l'Institut Poincaré A4 (1966) 263
- (<sup>32</sup>) A. JAVAN - Bull. Amer. Phys. Soc. 9 (1964) 489
- (<sup>33</sup>) R.L. FORK, L.E. HARGROVE, M.A. POLLACK - Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 705
- (<sup>34</sup>) T.H. HANSCH et P. TOSCHEK - Phys. Lett. 20 (1966) 273; 22 (1966) 150
- (<sup>35</sup>) U. FANO - Rev. Mod. Physics 29 (1957) 74
- (<sup>36</sup>) M.I. DYAKONOV et V.I. PEREL - Soviet Physics JETP 20 (1965) 997
- (<sup>37</sup>) Plusieurs ouvrages récents comportent une description assez complète des phénomènes présents dans une décharge. Citons :
- R. PAPOULAR - "Phénomènes électriques dans les gaz", Dunod, 1963
- F. LLEWELLYN-JONES - "The glow discharge and an introduction to plasma physics", Methuen's, 1966
- S.C. BROWN : "Introduction to electrical discharges in gases", Wiley, 1966
- G. FRANCIS - "The glow discharge at low pressures", Handbuch der Physik, Band XXII Gas discharges
- (<sup>38</sup>) Citons par exemple :
- P. LABORIE, J.A. REES, J.M. ROCARD - Catalogues bilingues de sections efficaces électroniques pour l'hydrogène et ses isotopes, le néon, le krypton, le xénon et l'argon (Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés), Toulouse, 1967
- (<sup>39</sup>) W.P. ALLIS et D.J. ROSE - Phys. Rev. 93 (1954) 84
- (<sup>40</sup>) S.C. BROWN - "Basic Data of Plasma Physics", Wiley, 1959
- (<sup>41</sup>) R.G. FOWLER - "Advances in electronics and electron physics", 20 (1964), édité par L. MARTON.  
Ce dernier article contient des mesures de vitesse de dérive pour  $\mathcal{E}/P$  variant de 1 à  $10^3$  volt/cm/torr.
- (<sup>42</sup>) V.L. AFANAS'EVA, A.W. LUKIN, K.S. MUSTAFIN - Soviet Physics Tec. Phys. 11, nb 3 (1966) 389 et 12, nb 2 (1967) 233
- V.S. BORODIN et Yu.M. KAGAN - Soviet Physics Tech. Phys. 11, nb 1 (1966) 131
- V.B. KHALFIN - Soviet Physics Tech. Phys. 10, nb 1 (1965) 127
- N.A. VOROB'EVA, Yu.M. KAGAN, R.I. LYAGUSHCHENKO, V.M. MILENIN - Soviet Physics Tech. Phys. 9, nb 1 (1964) 114
- E.B. SONIN - Soviet Physics, JETP, 27 (1969) 832
- (<sup>43</sup>) E.F. LABUDA et E.J. GORDON - Appl. Phys. Lett. 3 (1963) 199
- (<sup>44</sup>) R.T. YOUNG - J. of Appl. Phys. 36 (1964) 2324

.../...

- {<sup>45</sup>} A. GARSCADDEN - Appl. Phys. Lett. 8, nb 4 (1966) 85
- {<sup>46</sup>} A.L. SCHMELTEKOPF, Jr. - J. Appl. Phys. 35, nb 6 (1964) 1712
- {<sup>47</sup>} F. PASCHEN - Ann. der Physik, 60 (1919) 414
- {<sup>48</sup>} E.U. CONDON - Phys. Rev. 36 (1930) 1121
- {<sup>49</sup>} E.U. CONDON et G.H. SHORTLEY - Phys. Rev. 37 (1931) 1025
- {<sup>50</sup>} (T.A.S.) " " - "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge at  
the University Press, 1935
- {<sup>51</sup>} G.H. SHORTLEY - Phys. Rev. 40 (1932) 185
- {<sup>52</sup>} D.R. INGLIS et N. GINSBURG - Phys. Rev. 43 (1933) 194
- {<sup>53</sup>} G.H. SHORTLEY - Phys. Rev. 44 (1933) 666
- {<sup>54</sup>} A. MESSIAH - "Mécanique Quantique", Paris 1960, Dunod
- {<sup>55</sup>} H. MATSUNOBU et H. TAKEBE - Progress of Theoretical Physics, vol. 14, nb 6  
(1955) 589
- {<sup>56</sup>} J.L. SLATER - Phys. Rev. 36 (1930) 57
- {<sup>57</sup>} A.R. EDMONDS - "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University  
Press, 1957
- {<sup>58</sup>} B.R. JUDD - "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", Mc Graw Hill Book  
Company (1963)
- {<sup>59</sup>} M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, J.K. WOOTEN, Jr. - "The 3-j and 6-j  
symbols", Crosby Lockwood and Son Ltd, London 1959
- {<sup>60</sup>} A. GOLD, R.S. KNOX - Phys. Rev. 113 (1959) 834
- {<sup>61</sup>} V. Ya. VELDRE, A.V. LYASH et L.L. RABIK - Optics and Spectroscopy 19 (1965) 182
- {<sup>62</sup>} D. SCHEARER - Phys. Rev. Lett. 21, nb 10 (1968) 660  
Phys. Rev. - à paraître
- {<sup>63</sup>} V.F. WEISSKOPF - Z. Phys. 75 (1932) 287  
Physik Z. 34 (1933) 1
- {<sup>64</sup>} W. FURSSOW et A. WLASSOW - Physik Z. Sowjetunion, 10 (1936) 378
- {<sup>65</sup>} F.W. BYRON, Jr. et H.M. FOLEY - Phys. Rev. 134 A (1964) 625
- {<sup>66</sup>} M.I. DYAKONOV et V.I. PEREL - Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 48 (1965) 345  
Soviet Phys. JETP, 21 (1965) 227
- {<sup>67</sup>} P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 76 (1949) 647  
Phys. Rev. 86 (1952) 809
- {<sup>68</sup>} J.P. FAROUX - Thèse, Paris 1969
- {<sup>69</sup>} Y. LECLUSE - J. de Phys. 28 (1967) 785; Thèse Caen, 1967

- (<sup>70</sup>) U. FANO - Phys. Rev. 131 (1963) 259
- (<sup>71</sup>) Ben REUVEN - Phys. Rev. 141 (1966) 34; 145 (1966) 7
- (<sup>72</sup>) A.C.G. MITCHELL et M.W. ZEMANSKY - "Resonance Radiation and Excited Atoms".  
Cambridge University Press, 1934 et 1961
- (<sup>73</sup>) A. DALGARNO et A.E. KINGSTON - Proc. Roy. Soc. A 259 (1961) 424
- (<sup>74</sup>) C.L. PEKERIS - Phys. Rev. 115 (1959) 1216
- (<sup>75</sup>) F. GROSSETÊTE - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1961
- (<sup>76</sup>) J.P. BARRAT, D. CASALDA, J.L. COJAN, J. HAMEL - J. de Phys. 27 (1966) 608
- (<sup>77</sup>) J.P. FAROUX, J. BROSSEL - C.R. Ac. Sci. 264 B (1967) 1452
- (<sup>78</sup>) P. JEAN, M. MARTIN, D. LECLER - C.R. Ac. Sci. 264 B (1967) 1791
- (<sup>79</sup>) D. CASALTA et M. BARRAT - C.R. Ac. Sci. 265 B (1967) 35
- (<sup>80</sup>) K. TITTEL - Zeit. Phys. 187 (1965) 421
- (<sup>81</sup>) A.G. FOX et T. LI - Proc. Third Internat. Congress on Quantum Electronics,  
New York Columbia Univ. Press, 1964, p. 1263
- (<sup>82</sup>) P. BURLAMACCHI et G. TORALDO DI FRANCIA - Il Nuovo Cimento, 42, BN 1 (1966) 1310
- (<sup>83</sup>) I. TOBIAS et W.M. STROUSE - Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 342
- (<sup>84</sup>) L.A. SCHLIE et J.T. VERDEVEN - IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-5 (1969) 21
- (<sup>85</sup>) E. FOURNIER, M. DUCLOY, B. DECOMPS, M. DUMONT - C.R. Ac. Sci. 268, à paraître  
séance du 28 Mai 1969
- (<sup>86</sup>) G.M. LAWRENCE et H.S. LISZT - Phys. Rev. 178, Nb 1 (1969) 178
- (<sup>87</sup>) D.R. BATES et A. DAMGAARD - Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A242 (1949) 101
- (<sup>88</sup>) W.R. BENNET, Jr. et P.J. KINDLMANN - Phys. Rev. 149 (1966) 38
- (<sup>89</sup>) A. DENIS, J. DESESQUELLES et M. DUFAY - C.R. Ac. Sci. 266 (1968) 1016
- (<sup>90</sup>) T. HÄNSCH, R. ODENWALD et P. TOSCHEK - Zeit. f. Phys. 209 (1968) 478
- (<sup>91</sup>) A. SZÖKE et A. JAVAN - Phys. Rev. 145 (1966) 137
- (<sup>92</sup>) J.H. PARKS et A. JAVAN - Phys. Rev. 139 A (1965) 1351
- (<sup>93</sup>) M. KLAPISCH - Thèse, Paris 1969
- (<sup>94</sup>) B. DECOMPS et M. DUMONT - C.R. Ac.Sci. 262 (1966) 1520