



Etude théorique et expérimentale de l'interaction d'un atome très excité avec le rayonnement. Application à la spectroscopie des états de Rydberg du sodium

Claude Fabre

► To cite this version:

Claude Fabre. Etude théorique et expérimentale de l'interaction d'un atome très excité avec le rayonnement. Application à la spectroscopie des états de Rydberg du sodium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1980. Français. NNT : . tel-00011833

HAL Id: tel-00011833

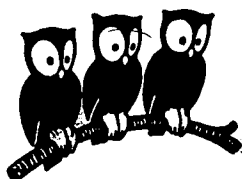
<https://theses.hal.science/tel-00011833>

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



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée

à

l'Université Pierre et Marie Curie
(Paris 6)

par

- Claude FABRE -

pour obtenir
le grade de DOCTEUR-ES-SCIENCES

Sujet de la thèse : "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'INTER-
ACTION D'UN ATOME TRES EXCITE AVEC LE RAYON-
NEMENT. APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE DES
ETATS DE RYDBERG DU SODIUM"

Soutenue le 1er Avril 1980 devant le Jury :

MM. J. BROSSEL, Président

C. COHEN-TANNOUDJI

P. ENCRENAZ

S. FENEUILLE

P. GOY

S. HAROCHE

A. OMONT

D. KLEPPNER, invité

Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée
à

l' Université Pierre et Marie Curie
(Paris 6)

par

Claude FABRE

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE
L'INTERACTION D'UN ATOME TRES EXCITE
AVEC LE RAYONNEMENT. APPLICATION A
LA SPECTROSCOPIE DES ETATS DE RYDBERG
DU SODIUM".

Soutenue le Avril 1980 devant le jury composé de :

MM. J. BROSEL

Président

C. COHEN-TANNOUDJI

P. ENCRENAZ

S. FENEUILLE

P. GOY

S. HAROCHE

A. OMONT

D. KLEPPNER

Examineurs

Invité

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué pendant les années 1974-1979 au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL de m'y avoir accueilli et de s'être intéressés, pendant toutes ces années, à la progression de ces recherches.

Ce travail est, pour une large part, une oeuvre collective, pour laquelle un grand nombre de personnes m'ont apporté, tant sur le plan des idées que de la réalisation technique, une aide souvent décisive.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Serge HAROCHE, qui a dirigé ce travail en y consacrant beaucoup de temps malgré ses nombreuses activités. J'ai eu ainsi la chance de bénéficier de sa grande connaissance et sa profonde compréhension de la physique, de son dynamisme et de son enthousiasme.

C. COHEN-TANNOUDJI a dirigé une partie de ce travail, celle consacrée aux déplacements lumineux haute fréquence. Il a aussi constamment suivi ce travail et l'a stimulé de nombreux conseils. De plus, son enseignement au Collège de France m'a beaucoup apporté. Je tiens donc à lui exprimer mes sincères remerciements.

J'ai eu le plaisir, pendant ces trois dernières années, de travailler en collaboration avec Philippe GOY, qui m'a initié aux délicates techniques des ondes millimétriques ainsi qu'aux joies du travail nocturne. Il a aussi beaucoup contribué à me faire aimer la physique expérimentale. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux autres membres de l'équipe qui ont contribué, directement ou par le biais d'une atmosphère de travail agréable et stimulante, au succès de ce travail, tout d'abord à Michel GROSS, qui m'a fait bénéficier de ses grandes qualités de physicien tant sur le plan théorique qu'expérimental, mais aussi à Pierre PILLET, Jean-Michel RAIMOND et Luigi MOI.

Je remercie Monsieur S. FENEUILLE, qui a suivi de près la réalisation de ce travail depuis son début et a accepté de faire partie du Jury. Je remercie également MM. P. ENCRENAZ, A. OMONT et D. KLEPPNER de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en participant au jury de cette thèse.

Je suis heureux de remercier l'ensemble des techniciens des ateliers de mécanique et d'électronique ainsi que des services généraux du Laboratoire pour l'aide technique de grande qualité dont j'ai bénéficié pour la partie expérimentale de ce travail. Je tiens à remercier en particulier P. CASSOU qui a réalisé les différentes enceintes des jets atomiques ainsi que A. CLOUQUEUR qui a conçu de nombreux montages électroniques.

La réalisation matérielle de ce (trop volumineux) mémoire est l'oeuvre d'Irène BRODSCHI, qui n'a ménagé ni son temps ni sa peine, tout en gardant le sourire, pour la mener à bien dans un délai record. Je l'en remercie chaleureusement, ainsi que Madame AUDOIN et Dominique GIAFFERI qui en ont assuré le tirage.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets s'ils n'accordaient pas une place particulière à ma femme, Françoise, et à mon fils, Olivier, pour le soutien matériel et moral jamais démenti qu'ils m'ont apporté, jour après jour.

☆ ☆ TABLE DES MATIERES ☆ ☆

INTRODUCTION

1. HISTORIQUE -----	1
2. INTERET DE L'ETUDE DES ETATS DE RYDBERG -----	4
3. LES PROPRIETES RADIATIVES DES ETATS TRES EXCITES DES ALCALINS --	7
4. CONTENU DE LA THESE -----	9
5. PLAN DE LA THESE -----	9

I. L'ATOME TRES EXCITE ISOLE : SPECTRE, FONCTIONS D'ONDES,
ELEMENTS DE MATRICE

A. <u>GENERALITES : HAMILTONIEN, DESCRIPTION CLASSIQUE</u> -----	13
1. LE HAMILTONIEN -----	13
a) <i>approximation du coeur ponctuel</i> -----	13
b) <i>approximation du potentiel effectif</i> -----	14
c) <i>autres effets</i> -----	16
2. APPROCHE PUREMENT CLASSIQUE -----	18
a) <i>approximation du coeur ponctuel</i> -----	18
b) <i>effet du coeur</i> -----	24
α) <i>effets à courte portée</i> -----	24
β) <i>effets à longue portée</i> -----	28
γ) <i>variation de l'angle de précession avec l'énergie</i> -----	29
B. <u>DESCRIPTION QUANTIQUE DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL.</u>	
<u>PROPRIETES POUR N GRAND</u> -----	31
1. FONCTION D'ONDE EN REPRESENTATION r -----	31
2. FONCTION D'ONDE EN REPRESENTATION p -----	35
3. APPROXIMATION SEMI-CLASSIQUE OU BKW -----	36
C. <u>EFFET DU COEUR. APPROCHE SEMI-CLASSIQUE</u> -----	42
1. EFFETS A COURTE PORTEE -----	42
a) <i>niveaux d'énergie</i> -----	42
b) <i>fonctions d'onde</i> -----	45
2. EFFETS A LONGUE PORTEE -----	47
3. LES DEFAUTS QUANTIQUES -----	48
D. <u>EFFET DU COEUR. APPROCHE PUREMENT QUANTIQUE</u> -----	52
1. QUANTIFICATION DE L'ENERGIE -----	53
2. EXPRESSION DE LA FONCTION D'ONDE -----	56
3. EVALUATION DE LA CONSTANCE DE NORMALISATION -----	57
4. EVALUATION DE LA FONCTION D'ONDE MOYENNE DANS LE COEUR -----	58
E. <u>ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE ELECTRIQUE</u> -----	60
1. RESULTATS DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL -----	62

a) < état très excité $ r\rangle$ état peu excité > -----	62
b) < état très excité $ r\rangle$ état très excité > -----	63
c) < état très excité $ r\rangle$ état beaucoup plus excité > ---	67
2. EFFETS DU COEUR -----	70
a) approche BKW -----	70
b) approche purement quantique -----	75
F. EFFETS DE COUPLAGE SPIN-ORbite -----	82
1. STRUCTURE FINE DES NIVEAUX DE RYDBERG -----	82
a) coeur ponctuel -----	82
b) effet d'un coeur étendu -----	83
2. EFFET SUR LES ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE -----	91

II. LES ATOMES TRES EXCITES EN INTERACTION AVEC LE RAYONNEMENT

A. <u>DUREES DE VIE DES ETATS EXCITES</u> -----	102
1. LES DUREES DE VIE DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL -----	103
2. EFFET DU COEUR -----	106
3. LE LAMB SHIFT -----	109
B. <u>INTERACTION AVEC UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE</u>	
<u>RESONNANTE</u> -----	110
1. TRANSITIONS DIPOLAIRES A UN PHOTON -----	110
2. TRANSITIONS DIPOLAIRES MULTIPHOTONIQUES -----	112
3. TRANSITIONS MULTIPOLAIRES -----	115
4. PHOTOIONISATION -----	116
C. <u>TRANSFERTS DE POPULATION SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT</u>	
<u>THERMIQUE</u> -----	119
1. ENTRE NIVEAUX DE RYDBERG CONSECUTIFS -----	122
2. DEPEUPLEMENT D'UN NIVEAU DE RYDBERG DONNE -----	123
a) vers les niveaux voisins -----	123
b) vers les niveaux moins excités -----	124
c) vers la limite d'ionisation -----	125
d) au-delà de la limite d'ionisation -----	127
e) durée de vie effective d'un niveau donné -----	128
D. <u>DEPLACEMENT DES NIVEAUX PAR UNE ONDE QUASI-</u>	
<u>RESONNANTE</u> -----	129
1. ORDRE DE GRANDEUR DES DEPLACEMENTS -----	131
2. DEPLACEMENT D'UNE TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE NIVEAUX S -----	135
E. <u>DEPLACEMENT DES NIVEAUX PAR UNE ONDE DE GRANDE</u>	
<u>FREQUENCE</u> -----	138
1. EFFET A L'ORDRE LE PLUS BAS -----	138
2. CALCUL DETAILLE DES EFFETS LIES A UNE IRRADIATION HAUTE	
FREQUENCE -----	140
a) idée générale de la méthode. Résultats -----	141
b) application au calcul des états très excités -----	144
3. DEPLACEMENT DES NIVEAUX SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT	
THERMIQUE -----	151

III. AUTRES INTERACTIONS DES ETATS TRES EXCITES

A. <u>INTERACTION AVEC UN CHAMP ELECTROSTATIQUE</u> -----	154
1. EFFET STARK QUADRATIQUE -----	154
2. EFFET STARK LINEAIRE -----	159
3. IONISATION PAR CHAMP STATIQUE -----	161
B. <u>INTERACTION AVEC UN CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE</u> ---	164
C. <u>GENERALITES SUR LES COLLISIONS AVEC DES ETATS TRES EXCITES</u> -----	166

IV. PRODUCTION ET DETECTION D'ATOMES ALCALINS TRES EXCITES

A. <u>EXCITATION DES NIVEAUX DE RYDBERG DES ALCALINS</u> ---	169
1. GENERALITES -----	169
2. DESCRIPTION DES LASERS -----	172
3. MISE A RESONANCE DES LASERS -----	173
4. DIMINUTION DE LA LARGEUR SPECTRALE DU LASER -----	174
B. <u>DETECTION DES ETATS DE RYDBERG EN CELLULE</u> -----	175
C. <u>DETECTION DES ETATS DE RYDBERG SUR JET ATOMIQUE</u> --	176
1. DESCRIPTION DU JET ATOMIQUE -----	176
2. IONISATION PAR CHAMP -----	180

V. EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE PAR BATTEMENT QUANTIQUE SUR LES NIVEAUX MOYENNEMENT EXCITES DU SODIUM

A. <u>GENERALITES</u> -----	189
B. <u>DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE EN CHAMP NUL</u> -----	192
1. LE MONTAGE EXPERIMENTAL -----	192
2. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET RESULTATS -----	195
C. <u>EXPERIENCE EN CHAMP ELECTROSTATIQUE FAIBLE</u> -----	198
1. EXPRESSION DU SIGNAL EN FONCTION DU CHAMP ELECTROSTATIQUE	198
2. EXPERIENCE ET RESULTATS -----	200
D. <u>VARIATION DE LA STRUCTURE FINE DES NIVEAUX D AVEC n</u> -----	203

VI. EXPERIENCES DE MESURE DE POPULATIONS DES ETATS DE RYDBERG

A. <u>FORCES D'OSCILLATEUR DANS LA SERIE P DU CESIUM</u> --	207
1. MOTIVATIONS -----	207
2. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE -----	209
3. RESULTATS -----	212

B. DUREES DE VIE ET TRANSFERTS THERMIQUES DANS LE SODIUM	215
1. INTRODUCTION	215
2. EXPERIENCES DE DUREES DE VIE	215
3. EXPERIENCES DE TRANSFERTS THERMIQUES	222
a) entre niveaux voisins	222
b) vers la limite d'ionisation	227

VII. EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE DU SODIUM PAR DOUBLE RESONANCE LASER-MICROONDE

A. GENERALITES	229
1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE	229
2. LES SOURCES UTILISEES : LES CARCINOTRONS	232
B. EXPERIENCES A MOYENNE RESOLUTION	236
1. LE MONTAGE EXPERIMENTAL	236
2. UN EXEMPLE DE TRANSITIONS OBSERVEES	240
a) transition S-P à un photon	240
b) transition S-S à deux photons	241
3. EFFET D'UN FAIBLE CHAMP ELECTROSTATIQUE	243
a) sur les transitions à partir d'un niveau S	243
b) sur les transitions à partir d'un niveau D	247
C. AMELIORATION DE LA RESOLUTION	251
1. AMELIORATION DE LA SOURCE MICRO-ONDE	252
a) étalon basse fréquence	252
b) étalon à fréquence intermédiaire	253
c) partie haute fréquence	255
2. AMELIORATION DU JET ATOMIQUE	257
D. EXPERIENCES DE TRES HAUTE RESOLUTION SUR LES NIVEAUX S	260
1. CHOIX DE LA TRANSITION A ETUDIER	260
2. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE	260
3. ETUDE DE LA RAIE $nS \rightarrow (n+1)S$	263
a) effets radiatifs	263
b) effets collisionnels	264
c) effet d'un champ électrostatique	264
d) effets magnétiques	265
e) effets liés à la vitesse des atomes	268
4. AMELIORATIONS ET APPLICATIONS POSSIBLES	273
E. MESURE PRECISE DES FREQUENCES DES TRANSITIONS A UN PHOTON	276

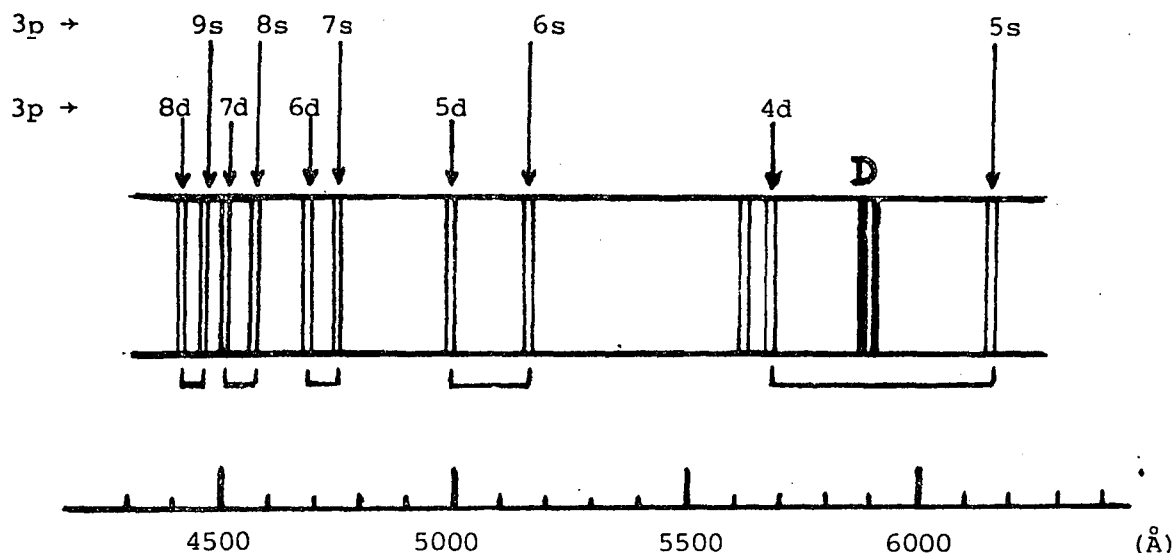
F. <u>DONNEES SUR LES DEFAUTS QUANTIQUES ET LES</u> <u>STRUCTURES FINES DANS LE SODIUM</u> -----	280
1. <u>STRUCTURE FINE DES NIVEAUX P</u> -----	280
2. <u>DETERMINATION DES DEFAUTS QUANTIQUES</u> -----	282
a) <i>valeur de la constante de Rydberg</i> -----	282
b) <i>défauts quantiques des niveaux S</i> -----	283
c) " " " " P -----	287
d) " " " " D -----	288
e) " " " " F -----	290
f) <i>récapitulation</i> -----	290
VIII. <u>LES ETATS DE RYDBERG COMME SOURCES ET DETECTEURS DE</u> <u>RAYONNEMENT</u>	
A. <u>EFFET MASER ENTRE ETATS DE RYDBERG</u> -----	292
1. <u>CONDITIONS D'AUTOOSCILLATION</u> -----	292
2. <u>MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE</u> -----	295
B. <u>DETECTION DE L'EFFET MASER SUR LES POPULATIONS</u> ----	296
C. <u>DETECTION DIRECTE DE L'EMISSION MASER</u> -----	300
1. <u>LE DETECTEUR UTILISE</u> -----	300
2. <u>EXPERIENCE ET RESULTATS</u> -----	302
D. <u>UTILISATION DES ETATS DE RYDBERG COMME DETECTEURS</u> <u>DE RAYONNEMENT</u> -----	304
1. <u>PERFORMANCES ACTUELLES DU MONTAGE UTILISE EN DETECTEUR</u> --	304
2. <u>AMELIORATIONS POSSIBLES</u> -----	305
3. <u>AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU DETECTEUR A ETATS DE RYDBERG</u>	307
<u>CONCLUSION</u> -----	308
<u>APPENDICE</u> : "EFFECT OF HIGH FREQUENCY IRRADIATION ON THE DYNAMICAL PROPERTIES OF WEAKLY BOUND ELECTRONS" Article au Journal de Physique -----	310
<u>REFERENCES</u> -----	328

INTRODUCTION

1. HISTORIQUE

L'apparition des états atomiques très excités dans le champ d'étude de la physique remonte aux tous premiers temps de la spectroscopie. Lorsque, au début du XIXe siècle, WOLLASTON ⁽¹⁾, puis FRAUNHOFER ⁽²⁾ observèrent avec un spectroscope le spectre de la lumière solaire, ils remarquèrent un très grand nombre de raies sombres, dont certaines avaient la propriété de se regrouper en multiplicités relativement régulières. Les états très excités manifestaient ainsi, pour la première fois, leur présence dans des investigations de caractère à la fois spectroscopique et astrophysique. Nous allons voir que cette histoire commune entre la spectroscopie, l'astrophysique et l'étude des états très excités, commencée très tôt, s'est poursuivie au cours des décennies et continue encore dans les recherches actuelles bien que les techniques et les motivations d'étude dans les trois domaines aient complètement changé.

Naturellement, il fallut beaucoup de temps et d'investigations patientes pour commencer à mettre de l'ordre dans cette forêt de raies observées. Les progrès dans la résolution des spectres ⁽³⁾ et l'observation de spectres d'émission ou d'absorption d'espèces atomiques isolées permirent de mieux caractériser les différentes raies. Ce n'est qu'en 1879, il y a tout juste un siècle, que LIVEING et DEWAR ⁽⁴⁾ montrèrent l'existence de séries spectrales dans le sodium et le potassium, c'est-à-dire de groupes de raies de même aspect, dont l'écartement varie régulièrement, en décroissant vers les courtes longueurs d'onde. Ils montrèrent qu'il existe de plus des séries distinctes, caractérisées par l'aspect différent des raies, souvent imbriquées les unes dans les autres. Le spectre suivant montre par exemple 2 séries de raies du sodium aux alentours de 4500 Å qualifiées respectivement de "nébuleuse " et d'"étroite ", correspondant dans notre langage aux transitions $3p \rightarrow nd$ et $3p \rightarrow ns$ dans le sodium pour $4 \leq n \leq 10$. Le spectre ci-dessous représente



donc la première manifestation précise de l'existence d'états très excités.

Dix ans plus tard, RYDBERG ⁽⁵⁾⁽⁶⁾, s'appuyant sur les données expérimentales de LIVEING et DEWAR, montra que les nombres d'onde σ des raies relatives à une série donnée étaient calculables avec une bonne précision par la formule empirique suivante :

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{R_y}{(m + \mu)^2}$$

où m est un entier quelconque, $R_y = 109721,6 \text{ cm}^{-1}$ est une constante commune à toutes les séries et à tous les éléments, appelée par la suite constante de Rydberg, σ_0 et μ des constantes spécifiques de la série. (Cette fameuse loi empirique de Rydberg, vérifiée sur un grand nombre d'éléments, suivait de 4 ans la loi de Balmer, qui rendait compte avec précision des 4 raies H_α , H_β , H_γ , H_δ connues de l'hydrogène atomique.). L'étude du spectre des états atomiques très excités, grâce à sa régularité, au grand nombre de raies de même nature, a donc permis à la spectroscopie d'accomplir un progrès décisif. Nous rencontrons ainsi une des caractéristiques essentielles des états de Rydberg qui est leur simplicité et la possibilité d'exprimer leurs propriétés sous la forme d'une expression analytique simple en fonction d'un nombre entier.

Ce n'est bien entendu que lorsque BOHR expliqua la structure de l'hydrogène et exprima la constante de Rydberg comme une fonction de h , m et e que l'on put identifier les "états de Rydberg", c'est-à-dire les états obéissant à la loi de Rydberg, à des états atomiques de grande valeur du nombre quantique principal, correspondant à des orbites classiques de très grande dimension. SCHRÖDINGER ⁽⁷⁾ , et BORN et HEISENBERG ⁽⁸⁾ donnèrent une explication de la constante μ dans la loi de Rydberg (appelée défaut quantique) dans le cas des orbites pénétrantes de faible moment cinétique ⁽⁷⁾ ou des orbites non pénétrantes ⁽⁸⁾ .

Sur le plan expérimental, de nouveaux phénomènes furent étudiés sur les états très excités, comme par exemple l'effet des collisions ⁽⁹⁾ , calculé théoriquement au même moment par FERMI ⁽¹⁰⁾ , mais toujours par l'intermédiaire d'études spectroscopiques sur les raies d'absorption d'un élément donné.

L'excitation des états de Rydberg était provoquée dans toutes ces expériences par irradiation lumineuse à très large spectre ou par bombardement électronique. Ces techniques ont l'inconvénient de peupler en même temps un grand nombre d'états très excités différents. Seules les techniques de détection permettent de distinguer entre les divers états peuplés. Avec la mise au point des lasers accordables, il a été enfin possible d'exciter de manière efficace un seul niveau de Rydberg à la fois et de faire varier ce niveau de Rydberg sur une large gamme de valeurs du nombre quantique principal. Ce progrès technologique a permis l'étude détaillée d'un très grand nombre de propriétés de ces états très excités, et le nombre de groupes qui se consacrent à ces études de par le monde est maintenant en augmentation constante. Parallèlement, l'intérêt des astrophysiciens pour les états très excités n'a cessé de croître. On conçoit en effet que le milieu interstellaire, extrêmement dilué, permette à des états atomiques très excités, de grandes dimensions et très perturbables, de subsister sans être rapidement détruits. De tels états sont créés par recombinaison, lorsqu'un électron est "capturé" par un ion sur une orbite de grandes dimensions. La présence dans le milieu interstellaire de tels atomes a été révélée par la détection par les radio-astronomes de leur émission dans le domaine des ondes centimétriques, qui

correspond à la retombée radiative d'un niveau $|n\ell\rangle$ au niveau excité inférieur $|n-1, \ell'\rangle$. On a pu ainsi mettre en évidence l'existence, dans le milieu interstellaire, d'états de n de l'ordre de 100 ⁽¹¹⁾ et même jusqu'à $n \approx 250$. L'étude de telles raies permet d'obtenir de précieux renseignements sur les conditions physiques du milieu interstellaire et les expériences effectuées au laboratoire apportent une connaissance détaillée de ces états excités très utile pour la compréhension des phénomènes astrophysiques. On retrouve donc un exemple de l'interaction astrophysique - étude spectroscopique des états excités que nous avons signalée au début de ce bref historique.

2. INTERET DE L'ETUDE DES ETATS DE RYDBERG

La physique des états très excités apparaît maintenant comme un domaine relativement bien défini et intensivement étudié de la physique atomique. On peut trouver à cela un certain nombre de raisons que nous exposons ci-dessous :

a)

Le premier aspect spécifique des états de Rydberg est leur caractère inhabituel, "exotique". En effet, les différents paramètres atomiques ont des lois de variations avec le nombre quantique principal n qui sont très différentes les uns des autres, et ces paramètres varient souvent de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'on passe d'une valeur de n proche de 1 à une valeur proche de 30 par exemple. L'importance relative des différents effets peut donc complètement changer, et on se trouve devant une physique à une échelle tout à fait inhabituelle. De telles situations inédites dans les états fondamentaux et peu excités des atomes peuvent avoir des applications pratiques ou des implications théoriques tout à fait intéressantes.

Pour concrétiser cette discussion, le tableau ci-contre donne la liste de différentes propriétés physiques des atomes avec leurs valeurs typiques dans les atomes "normaux" et dans les atomes très excités de $n \approx 30$.

Propriété	variation avec n	ordre de grandeur	
		$n \sim 1$	$n \sim 30$
-énergie de liaison	$1/n^2$	$\begin{cases} 10 \text{ eV} \\ 10^5 \text{ cm}^{-1} \\ 1000 \text{ Å} \end{cases}$	$\begin{cases} 10 \text{ meV} \\ 100 \text{ cm}^{-1} \\ 100 \mu \end{cases}$
-intervalle entre niveaux consécutifs (= période rotation)	$1/n^3$	6000 Å	$3 \text{ mm} = 100 \text{ GHz}$
-structure fine	$1/n^3$	6 Å	250 MHz
-rayon de l'orbite	n^2	1 Å	1000 Å
-dipôle électrique :			
★ entre niveaux $ n\rangle$ et $ n\pm 1\rangle$	n^2	$1 \text{ Å} \times q$	$10^3 \text{ Å} \times q$
★ entre niveau $ n\rangle$ et niveau peu excité	$1/n^3$	$1 \text{ Å} \times q$	$10^{-4} \text{ Å} \times q$
-durée de vie	$1/n^3$	1 ns	$30 \mu\text{s}$
-probabilité de transition à 1 photon	n^4		
-probabilité de transition à 2 photons	n^7		
-polarisabilité en champ faible électrostatique	n^7	$0,3 \text{ kHz}/(\text{kV}/\text{cm})^2$	$10 \text{ MHz}/(\text{V}/\text{cm})^2$
-dipole induit en champ moyen	n^2	$1 \text{ MHz}/(\text{V}/\text{cm})$	$1 \text{ GHz}/(\text{V}/\text{cm})$
-champ électrostatique ionisant	$1/n^4$	$10^8 \text{ V}/\text{cm}$	$100 \text{ V}/\text{cm}$
-susceptibilité diamagnétique	n^4	$10^{-4} \text{ Hz}/\text{Gauss}$	$100 \text{ Hz}/\text{Gauss}$
-section efficace de collision	n^4 (pour n pas trop grand) puis $1/n^3$	1 Å^2	10^4 Å^2

Toutes les propriétés énumérées dans le tableau sont finalement rattachées à deux d'entre elles : la première est la grande taille de ces états atomiques, qui croît comme le carré du nombre quantique principal n et donne à des états de Rydberg de n aux alentours de la trentaine des dimensions proches de certains objets biologiques (virus). Cela entraîne notamment l'existence d'un très grand dipôle électrique pour ces atomes ainsi que d'une très grande section efficace de collision. La seconde est leur très faible énergie de liaison qui les rend très sensibles aux perturbations extérieures. Par exemple, il suffit d'un très faible champ électrostatique, de l'ordre de 1 V/cm, pour déplacer un niveau très excité ($n \sim 30$) d'une quantité voisine de 10 MHz, alors qu'un niveau peu excité exige un champ électrostatique de l'ordre de 170 kV/cm pour être déplacé de la même quantité.

b)

Ce changement dans l'échelle des phénomènes a une conséquence intéressante : elle permet de simuler, avec des conditions expérimentales réalisables au laboratoire, des situations physiques tout à fait irréalisables (ou à la limite difficilement réalisables) sur les états très liés. On réalise ainsi une sorte de "modèle réduit" du phénomène, de maquette qui permet de tester certains aspects des modèles. Un exemple significatif, mais il y en a d'autres, est l'étude de l'effet Zeeman des niveaux atomiques dans des champs tels que l'énergie magnétique est supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'atome. De telles expériences sont possibles sur les états de Rydberg avec des champs très intenses mais réalisables en laboratoire. Le même type d'investigation sur les atomes dans leur état fondamental nécessiterait des champs magnétiques d'une intensité absolument extraordinaire, comme ceux qu'on trouve sur les étoiles à neutron. De même, l'étude du comportement dans un champ électrostatique intense est plus facile sur les états de Rydberg. On peut aussi citer l'exemple des transitions multiphotoniques, qui nécessitent des flux bien moins énormes pour donner des effets appréciables sur les états de Rydberg (mais aussi dans un domaine de longueurs d'onde beaucoup plus longues).

c)

Comme je l'ai déjà signalé dans l'historique, la physique des états très excités se caractérise aussi par sa simplicité. Dans un atome très excité, et a fortiori s'il s'agit d'un alcalin, un des électrons joue un rôle très nettement différencié par rapport à tous les autres. D'autre part, l'interaction de cet électron avec le coeur se réduit à l'interaction coulombienne dans pratiquement tout l'espace où gravite cet électron, exception faite de l'intérieur du coeur lui-même. Ces propriétés, qui permettent d'établir de nombreuses analogies entre un état de Rydberg et un atome d'hydrogène, permettent de modéliser simplement un tel état et de prévoir la loi de variation avec n et l'ordre de grandeur de la plupart de ses propriétés physiques. Elles permettent de confronter simplement théorie et expérience, en suivant les propriétés sur toute une série de valeurs de n . Enfin, à cause des valeurs élevées des nombres quantiques de ces niveaux, il est possible d'utiliser l'approximation semi-classique et de raisonner en termes de trajectoires classiques. Cela introduit une cause de simplification supplémentaire et permet de se forger des images classiques très claires de la plupart des phénomènes.

d)

Mais un état de Rydberg n'est pas à proprement parler un atome d'hydrogène, car il est tout de même sensible à la répartition de charges non ponctuelle du coeur de l'atome. L'examen détaillé des propriétés de l'électron très excité, notamment sa spectroscopie, permet d'obtenir de nombreux renseignements sur le coeur, de la même manière que l'étude détaillée de la trajectoire d'un satellite de la terre, de ses écarts à la trajectoire elliptique, permet de mieux connaître la répartition des masses à l'intérieur de la terre. L'électron périphérique joue alors le rôle d'une sonde qui, à chaque révolution, entre en collision avec le coeur pour en tester les propriétés. Une telle image a aussi pour intérêt de montrer que le fait que l'électron périphérique soit lié ou pas importe peu au cours de son interaction avec le coeur : on s'attend donc à une continuité des propriétés des états de Rydberg au passage par la valeur $E = 0$.

Dans le cas de coeurs "simples" et très liés comme ceux des atomes alcalins, il est possible de déterminer la taille de ce coeur, d'obtenir

des renseignements sur la distribution de charges, de mesurer sa polarisabilité. Dans le cas de coeurs à couches ouvertes, comme par exemple les coeurs des atomes alcalino-terreux, l'interaction est plus complexe, mais aussi plus riche en effets intéressants. On peut par exemple étudier des états autoionisants de Rydberg, formés d'un électron périphérique dans un état de Rydberg et d'un électron du coeur dans son premier état excité, états qui sont couplés fortement aux états ionisés dans lesquels l'électron très excité a été ionisé par la désexcitation du coeur. Dans ces expériences, l'électron sur son orbite éloignée sonde finalement les propriétés de deux coeurs différents : le coeur dans son état fondamental et le coeur dans un état excité.

3. LES PROPRIETES RADIATIVES DES ETATS TRES EXCITES DES ALCALINS

Au cours du travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes focalisés sur une des propriétés particulières de ces états et sur un type d'atomes : pour des raisons de simplicité, nous avons étudié les alcalins, principalement le sodium, et nous nous sommes intéressés aux propriétés radiatives des états de Rydberg de ces atomes.

Nous nous sommes appuyés principalement sur deux des propriétés énumérées sur le tableau précédent :

- a. le couplage dipolaire électrique entre un champ électromagnétique et une transition reliant deux états de Rydberg voisins est inhabituellement intense, puisqu'il varie comme n^2
- b. la durée de vie d'un niveau très excité croît très rapidement avec n (comme n^3), les rendant métastables pour les grandes valeurs de n .

La deuxième propriété implique que l'incertitude sur la position des niveaux d'énergie est très faible. Dans une première étape, cela ouvre la possibilité d'études spectroscopiques de grande résolution, permettant d'obtenir des valeurs expérimentales très précises de constantes caractéristiques de l'atome : structures fines, défauts quantiques, polarisabilités. Si on pousse la résolution des expériences jusqu'à ses limites ultimes, il est possible de mesurer les fréquences des transitions entre niveaux de Rydberg pour $n \approx 40$ avec une incertitude de l'ordre de 100 Hertz sur des transitions de fréquences aux alentours de 500 GHz. La très grande précision

des mesures, de l'ordre de quelques 10^{-10} , permettra alors d'utiliser les états de Rydberg à des fins métrologiques : on peut d'une part réaliser des standards de fréquence dans les domaines de l'infrarouge lointain et du submillimétrique en étalonnant la position des transitions reliant deux niveaux de Rydberg quelconques à l'aide d'une formule très précise en fonction des nombres quantiques des niveaux. On peut d'autre part utiliser ces possibilités de spectroscopie à très haute résolution pour mesurer des constantes fondamentales : Si on mesure les écarts d'énergie entre les niveaux de Rydberg de l'atome d'hydrogène lui-même, on peut aisément remonter à la valeur de la constante de Rydberg dans l'hydrogène et on peut espérer en obtenir une détermination plus précise par cette méthode que par les mesures optiques sur lesquelles sa valeur actuelle est basée.

L'ensemble des propriétés a et b implique qu'une onde électromagnétique de longueur d'onde appropriée peut interagir très efficacement et très longtemps avec une transition entre niveaux de Rydberg : il suffit donc d'une puissance extrêmement faible pour induire la transition. Cela montre tout l'intérêt de l'étude de tels effets pour la mise au point de détecteurs très sensibles d'ondes électromagnétiques résonnantes pour ces transitions, c'est-à-dire millimétriques ou submillimétriques. De tels détecteurs à états de Rydberg sont aisément capables de détecter des sources de rayonnement aussi faibles que le rayonnement thermique à température ambiante et leurs performances s'annoncent comparables, voire meilleures que les meilleurs détecteurs hétérodynes utilisés actuellement. On peut envisager la réalisation de véritables compteurs de photons millimétriques ou submillimétriques, avec des détectivités meilleures que 10^{-18} W/Hz^{1/2}.

Mais le très fort couplage atome-champ a d'autres implications très intéressantes et plus fondamentales : en effet, il amplifie tous les effets liés à l'interaction entre la matière et le rayonnement, comme les transitions multiphotoniques, les déplacements de niveau sous l'effet d'une irradiation non résonnante, le couplage entre l'atome et les modes d'une cavité et l'auto-oscillation du système atome-cavité, l'émission spontanée collective d'une assemblée de tels atomes, etc... Ces derniers effets présentent l'intérêt de se produire en mettant en jeu un très petit nombre d'atomes excités (10^3 pour l'effet maser, dans une cavité de surtension modeste, 10^5 pour la super-

radiance) et de générer des impulsions microondes de très faible puissance (10 à 10^3 eV seulement). On peut même envisager de réaliser un maser dont le seuil d'autooscillation soit voisin de 1 atome !

4. CONTENU DE LA THÈSE

Le but de cette thèse est d'exposer un ensemble de résultats expérimentaux mettant en lumière ces différentes propriétés, permettant d'obtenir des données numériques précises sur les états excités du sodium et du césium. Plus précisément, elle décrit :

- des expériences de spectroscopie à haute résolution par battements quantiques d'une part, et par double résonance laser-microonde d'autre part, sur les états de Rydberg du sodium et du césium permettant de mesurer les défauts quantiques de ces niveaux, leur structure fine, leur polarisabilité, les forces d'oscillateurs des transitions reliant ces niveaux de Rydberg à des niveaux peu excités.
- des expériences illustrant des phénomènes radiatifs mettant en jeu ces états très excités : durées de vie, taux de transferts entre niveaux sous l'effet du rayonnement thermique ambiant, mise en évidence d'un effet maser sur des transitions entre états de Rydberg, application à la détection de rayonnement millimétrique.

La discussion des différentes expériences s'appuie sur un certain nombre de calculs théoriques permettant de prévoir divers effets, comme les déplacements de niveau de Rydberg sous l'effet d'un rayonnement de haute fréquence ou comme les taux de transferts dus au rayonnement thermique.

5. PLAN DE LA THÈSE

Pour la cohérence de l'exposé et pour pouvoir discuter de manière approfondie des résultats des expériences, nous avons choisi d'exposer tout d'abord en détail le cadre théorique indispensable pour la description des propriétés des états de Rydberg. Il s'agit, pour l'essentiel, d'un rappel de propriétés, avec quelques compléments nouveaux concernant par exemple le

calcul des éléments de matrice du dipôle électrique.

- Le chapitre I expose les principales propriétés d'un atome excité isolé dans l'espace et leur variation en fonction des nombres quantiques. Il permet de se forger un certain nombre d'images utiles pour comprendre la physique de tels états.

- Le chapitre II traite de divers aspects liés à l'interaction d'un tel atome avec une onde électromagnétique : durées de vie, probabilités de transition, déplacements de niveaux.

- Le chapitre III est un bref survol des autres interactions possibles entre un état de Rydberg et le monde extérieur : effets de champs statiques, électriques ou magnétiques, effet des collisions.

- La partie expérimentale de ce travail commence avec le chapitre IV qui expose les techniques expérimentales utilisées pour peupler et détecter de tels états excités.

- Le chapitre V expose les expériences de battements quantiques effectués sur les niveaux moyennement excités du sodium.

- Le chapitre VI donne les résultats des expériences sur jet atomique destinées à mesurer différentes propriétés radiatives comme les forces d'oscillateur dans le césium, les durées de vie et les taux de transferts dans le sodium.

- Dans le chapitre VII, sont décrites toutes les expériences de spectroscopie par double résonance laser-microonde, les premières à moyenne résolution, les suivantes à très haute résolution et leur intérêt métrologique.

- Enfin, les études préliminaires relatives à l'effet maser et à la détection d'ondes millimétriques sont exposées dans le dernier chapitre.



☆ ☆ CHAPITRE I ☆ ☆

" L'ATOME TRES EXCITE ISOLE :
SPECTRE, FONCTION D'ONDE, ELEMENTS DE MATRICE "

L'objet de ce chapitre est d'offrir une description à la fois simple et détaillée des différentes propriétés des atomes très excités isolés.

S'il s'agissait de décrire des atomes dans leur état fondamental ou dans des états peu excités, un tel programme se heurterait à deux écueils pratiquement inévitables : soit rester dans des généralités très superficielles et qui n'apprennent finalement que peu de choses, vu le trop grand nombre d'approximations effectuées, soit s'engager dans une interminable série de calculs très compliqués, se terminant en général par des calculs numériques sur des exemples précis d'atomes et de niveaux atomiques.

Heureusement, ceci n'est, dans une large mesure du moins, pas vrai dans le cas des niveaux très excités des atomes qui se révèlent finalement remarquablement simples. Un petit nombre de paramètres suffit pour décrire un très grand nombre de leurs propriétés et, de plus, la majorité de ces propriétés présente une variation régulière avec le nombre quantique caractérisant la série de niveaux (surtout pour les états de Rydberg d'alcalins) : il est souvent possible de trouver une forme analytique relativement peu compliquée de telles lois de variation.

Naturellement, si on veut déterminer avec une grande précision les grandeurs physiques relatives aux états de Rydberg, les considérations simples qui vont être développées dans la suite de ce chapitre ne suffisent pas et il faut préciser plus finement les fonctions d'ondes et les termes d'interaction utiles. De tels calculs ont été menés par de nombreux auteurs et, dans la plupart des cas, il faut se résoudre à calculer numériquement niveau par niveau les grandeurs physiques, comme pour les niveaux peu excités.

Notre but n'est pas aussi ambitieux, il est simplement, en s'appuyant sur des modèles simples et sur quelques images physiques, de montrer qu'une telle approche permet de rendre compte d'un nombre étonnamment grand de propriétés intéressantes.

Ce chapitre contient principalement des développements déjà connus et exposés dans de nombreux articles depuis les premiers âges de la mécanique

quantique. D'autres ne sont que le prolongement direct pour de grandes valeurs des nombres quantiques de propriétés bien connues des états peu excités. Quelques paragraphes sont, à ma connaissance, inédits, comme certaines considérations sur le calcul purement classique de la précession, sur le calcul des éléments de matrice, ainsi que sur l'effet du couplage spin-orbite sur les éléments de matrice du dipôle. Il nous a cependant paru utile de présenter l'ensemble comme un tout relativement cohérent, pour une meilleure compréhension des différentes expériences présentées par la suite.

Nous commencerons ce chapitre par quelques considérations générales sur le Hamiltonien du problème ainsi que sur la théorie purement classique de ces états de faible énergie de liaison. Nous aborderons ensuite le problème quantique par étapes de moins en moins simplificatrices : cas d'un coeur ponctuel, puis approche semi-classique de l'effet du coeur, puis approche purement quantique de l'effet du coeur. Nous étudierons enfin des propriétés qui nous seront utiles par la suite comme les éléments de matrice du dipôle électrique ainsi que les différents effets liés au couplage spin-orbite.

A. GENERALITES : HAMILTONIEN, DESCRIPTION CLASSIQUE

1. LE HAMILTONIEN

Le Hamiltonien d'un atome à Z électrons est, en toute rigueur, très compliqué, car il fait intervenir $Z + 1$ corps doués de charge et de moments magnétiques en interaction. La situation se simplifie considérablement si on s'intéresse uniquement aux états légèrement au-dessous de la première limite d'ionisation de l'atome : en effet, dans ce cas, il y a un électron dont le rôle est nettement différent des autres, et on peut faire une grande confiance dans l'approximation du Hamiltonien à 1 corps décrivant l'effet moyenné, sur un électron faiblement lié, des interactions avec le noyau et les $N-1$ autres électrons (nous appellerons "coeur" de l'atome cet ensemble, c'est aussi l'ion une fois chargé de l'atome considéré). Le problème se simplifie encore, et de manière radicale, si on s'intéresse uniquement aux atomes alcalins. Dans ce

cas, le coeur a la structure électronique d'un gaz rare, c'est-à-dire d'un ensemble fortement lié dont les énergies d'excitation sont très grandes. Par exemple, pour le sodium, alcalin qui sera principalement étudié dans la partie expérimentale de ce travail, il faut $41\,449\text{ cm}^{-1}$ (5,15 eV) pour ioniser l'électron de valence, donc légèrement moins pour le porter dans un état de Rydberg; il faut en revanche $265\,000\text{ cm}^{-1}$ (32,9 eV), soit 6,4 fois plus d'énergie, pour porter un des électrons du coeur dans son premier état excité. Ces excitations ont donc un caractère fortement haute fréquence vis-à-vis du premier électron. On peut donc construire un Hamiltonien effectif à un électron dans lequel le coeur, uniquement "spectateur", verra ses effets sur l'électron externe traités en termes de polarisation, effet de contact ... Un tel Hamiltonien rendra bien compte de toutes les interactions de "basse énergie" (moins de qq eV) de l'électron de valence.

a) Approximation du coeur ponctuel

Dans une approximation d'ordre 0, le coeur peut être traité comme une charge ponctuelle. Le Hamiltonien fait intervenir uniquement un potentiel en $1/r$: c'est celui de l'atome d'hydrogène ou du mouvement des planètes. Pour la variable radiale r , le Hamiltonien s'écrit donc :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (\text{I.1})$$

(où $e = \frac{q}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} = 1,5 \cdot 10^{-14}\text{ S.I.}$; m , masse de l'électron, est ici la masse

réduite de l'électron $m = m_{\text{électron}} \left(1 + \frac{m_{\text{électron}}}{m_{\text{noyau}}} \right)^{-1}$).

Notons qu'à l'intérieur de l'approximation "hydrogénoïde", ce Hamiltonien est lui-même une approximation d'ordre 0; il faut lui ajouter les habituelles corrections magnétiques (structure fine, hyperfine), relativistes (variation de la masse avec la vitesse, terme de Darwin) et d'électrodynamique quantique (Lamb shift), si on veut obtenir plus précisément le spectre.

b) Approximation du potentiel effectif

Mais il est plus important de considérer d'abord les effets liés à la non-ponctualité du coeur. Une première approximation consiste à le considérer comme une distribution de charge qui, vu la symétrie sphérique du coeur-gaz rare, ne dépendra que de la distance au noyau r . Appelons $\rho(r)$ cette distribution de charge. Soit $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{Z-1})$ la fonction d'onde décrivant les $Z-1$ électrons du coeur. On peut alors considérer que ρ est donné par :

$$\rho(r) = -q |\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{Z-1})|^2 + Zq\delta(\vec{r}) \quad (I.2)$$

Des calculs approchés de la fonction d'onde du coeur donnent pour $\rho(r)$, et dans le cas du sodium, l'allure indiquée sur la figure (1) ⁽¹²⁾. La charge du coeur apparaît bien comme répartie dans un petit volume, de rayon de l'ordre de $2a_0$. Il y a différentes manières de "modéliser" cette distribution. Une des plus simples, extensivement utilisée durant les premières années de la mécanique quantique, est l'approximation dite des "résidus", où l'on considère la charge des $Z-1$ électrons comme uniformément répartie sur la surface d'une sphère de rayon r_0 ⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. On peut raffiner le modèle en considérant plusieurs sphères emboîtées décrivant les différentes couches du coeur : pour le sodium, un modèle à 2 sphères, pour rendre compte des 2 couches à 2 et 8 électrons du coeur Na^+ , devrait bien reproduire les propriétés de la distribution de charge à 2 bosses de la fig. (1). Depuis cette époque, des modèles beaucoup plus raffinés et plus précis ont été proposés (Hartree-Fock, Thomas-Fermi, ...), mais ils n'ont pas modifié l'allure qualitative de la distribution de charge de la fig. (1). L'effet de cette charge répartie en volume est double :

1) aux distances radiales $r < r_0$, il se manifeste par le fait que le potentiel est complètement modifié, affectant radicalement la dynamique de l'électron dans cette région (limitée) de l'espace.

2) aux distances $r > r_0$, le potentiel n'est coulombien qu'en première approximation, et on peut faire un développement multipolaire de l'interaction électron-coeur : le potentiel est modifié légèrement, mais dans la plus grande partie de l'espace où évolue l'électron. Nous appellerons "effet à courte portée" les premiers et "effets à longue portée" les seconds.

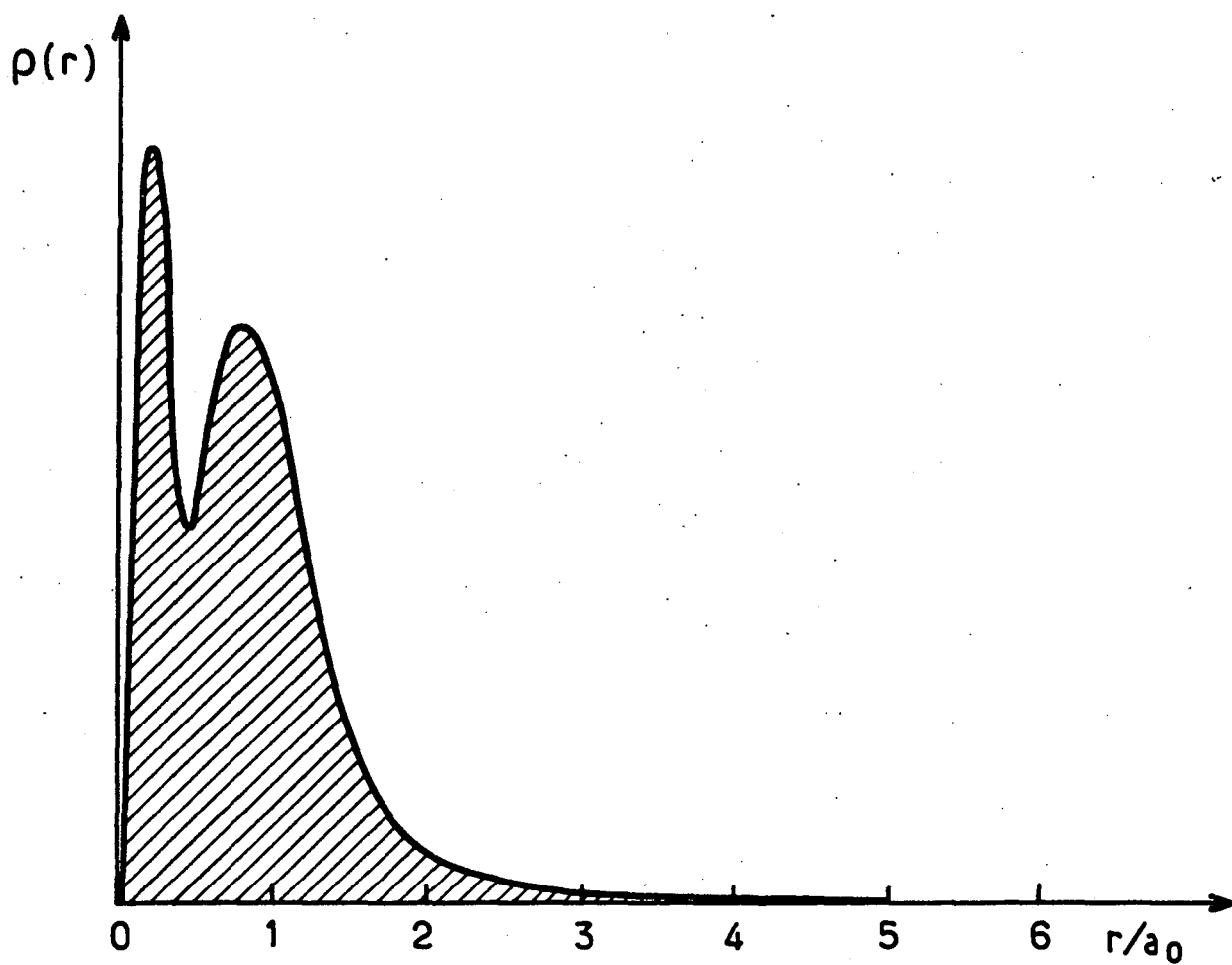


Fig 1 : densité électronique $\rho(r)$ du coeur dans le cas du sodium ($a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr)

Le potentiel $\mathcal{V}(\vec{r})$ décrivant les effets à courte portée dépend fortement de l'atome considéré; on peut néanmoins énoncer certaines propriétés générales satisfaites par $\mathcal{V}(\vec{r})$:

- 1 $\mathcal{V}$ est à symétrie sphérique et ne dépend donc que de r .
- 2 Il existe une valeur r_0 telle que pour $r > r_0$, $\mathcal{V} = -\frac{e^2}{r}$ à une bonne approximation.
- 3 Pour les valeurs très petites du rayon vecteur, $\mathcal{V} = -\frac{Ze^2}{r} + V_0$ à une bonne approximation.
- 4 $\mathcal{V}$ est borné dans tout l'espace, sauf sur le noyau.

Le potentiel $\mathcal{V}'(r)$ décrivant les effets à longue portée dépend, par contre, d'un petit nombre de paramètres qui sont les coefficients du développement multipolaire. Dans le cas du coeur des atomes alcalins, la répartition de charge est à symétrie sphérique. Il n'existe donc a priori aucun moment multipolaire permanent pour une telle distribution, donc aucun effet multipolaire. La symétrie sphérique est cependant brisée par la présence de l'électron externe qui a pour effet d'induire dans le coeur des moments multipolaires proportionnels au champ électrique $\vec{E}$ créé par l'électron au niveau du coeur. Le plus important de ces effets est l'apparition d'un moment dipolaire $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \alpha_c \vec{E} = \alpha_c \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (I.3)$$

où α_c est la polarisabilité du coeur. Ce moment dipolaire électrique crée à son tour un champ électrique qui agit sur l'électron de valence, donnant naissance à l'énergie potentielle :

$$\mathcal{V}' = -\frac{1}{2} q V_d \quad (I.4)$$

où V_d est le potentiel dipolaire :

$$V_d = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{D} \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (I.5)$$

Finalement :

$$\mathcal{V}' = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_c}{r^4} \quad (I.6)$$

Le terme correctif est ainsi proportionnel à $1/r^4$. On peut préciser ce terme en le corrigeant des effets de propagation (ce qui donne une faible correction en $1/r^5$) ⁽¹⁶⁾, des effets non-adiabatiques (le dipôle induit ne suit pas instantanément les variations de $\vec{E}$) qui modifient α_c par rapport à la valeur statique et donnent naissance à un nouveau terme en $1/r^6$, ainsi que des effets de quadrupole induit qui, lui aussi, donne naissance à un terme proportionnel à $1/r^6$ ⁽¹⁷⁾. La correction au potentiel liée aux effets à longue portée s'écrit alors :

$$\mathcal{V}'(r) = -\frac{\alpha'}{2r^4} + \frac{\beta}{r^5} + \frac{\gamma}{r^6} \quad (I.7)$$

où α' est une polarisabilité "effective" du coeur. Cette correction est petite par rapport au terme coulombien, car ce sont des "effets du second ordre", et on pourra la traiter comme une perturbation, dans laquelle le terme dominant sera proportionnel à $1/r^4$.

c) Autres effets

Il existe enfin des effets qui ne sont pas pris en compte par la donnée d'un potentiel $\mathcal{V}(r)$ décrivant l'effet de la distribution de charge du coeur, et qui vont introduire des corrections aux approximations a) et b). Ils sont de deux sortes :

■ i) Il y a tout d'abord les effets d'échange, qui sont liés à l'indiscernabilité entre l'électron de valence dans son état très excité et les électrons qui forment le coeur. Une part importante de ces effets d'échange peut être décrite par la donnée d'un potentiel effectif, qui dépendra de la densité de charges du noyau ρ , et ne sera bien entendu important que lorsque l'électron très excité s'approche suffisamment du coeur. SLATER ⁽¹⁸⁾ a montré qu'un potentiel du type :

$$V_{\text{échange}}(r) = A [\rho(r)]^{1/3} \quad (I.8)$$

convenait bien pour les états atomiques peu excités. Pour les états du continuum et les états très excités, différents potentiels ont été proposés. La théorie qui semble le mieux convenir aux états de Rydberg est l'approximation d'échange semi-classique ⁽¹⁹⁾, qui donne le potentiel suivant :

$$V_{\text{échange}} = -\frac{1}{2} \sqrt{\left(E_0 - \mathcal{V}(r) \right)^2 + \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m} \rho(r)} + \frac{1}{2} |E_0 - \mathcal{V}(r)| \quad (I.9)$$

(E_0 est l'énergie de l'état, $\mathcal{V}(r)$ le potentiel du coeur sans tenir compte du principe de Pauli).

Il convient toutefois de noter que les effets d'échange ne peuvent pas entièrement être décrits par un potentiel local ne dépendant que de la position de l'électron de valence.

■ ii) Il y a enfin les effets de corrélation, liés au fait qu'aucun potentiel $\mathcal{V}(r)$ ne dépendant que de r , fut-il optimisé par un calcul de variations, ne peut exactement rendre compte de l'interaction de cet électron avec les $Z-1$ électrons du coeur.

Il est difficile de donner des idées générales sur l'importance de ces effets sur la dynamique des états excités. On peut cependant s'attendre à ce que ces effets, bien connus et largement étudiés pour les niveaux fondamentaux et peu excités des atomes, aient une faible influence sur les propriétés des états de Rydberg, où la séparation entre un électron et tous les autres paraît la plus naturelle. Nous verrons qu'ils peuvent tout de même donner naissance à des effets largement observables, pour les états atomiques dans lesquels l'électron passe une partie non négligeable de son temps à l'intérieur ou près du coeur et perd, par-là même, une partie de sa spécificité d'électron "très excité".

2. APPROCHE PUREMENT CLASSIQUE

La dynamique d'un électron lié de faible énergie peut être décrite dans une première approximation dans le cadre de la mécanique classique. Nous allons tenter de montrer, dans ce paragraphe, que de simples calculs classiques et élémentaires conduisent à un certain nombre de prévisions physiques intéressantes sur les états de Rydberg. Nous nous intéressons en effet à la limite des grands nombres quantiques, là où le "principe de correspondance" s'applique. Il nous suffira, à la fin des calculs de mécanique classique, de prendre la valeur quantifiée habituelle de l'énergie et du moment cinétique.

Une telle approche a un double intérêt :

- elle permet de se forger des images simples, en termes de trajectoire, des états très excités des atomes, utiles pour comprendre de manière approchée la plupart des phénomènes intéressant les états de Rydberg;
- elle permet d'effectuer un tri dans les propriétés des états excités entre effets classiques et effets purement quantiques.

De telles images classiques sont d'autant plus proches de la réalité physique que n , mais aussi ℓ , sera très grand. Or les états accessibles au laboratoire sont en général des états de grand n et de petit ℓ (états S, P, D ou F). Il faudra donc voir ultérieurement jusqu'à quel point ces raisonnements classiques s'appliquent à de tels états.

Il est utile de préciser ici qu'un état quantique donné $|n\ell m\rangle$ aussi grands soient les nombres quantiques $n\ell m$, n'est équivalent à aucune trajectoire classique donnée, mais décrit plutôt un ensemble statistique de trajectoires d'énergie et de moment cinétique donnés. Les états quantiques qui "ressemblent" le plus aux trajectoires classiques sont les paquets d'onde formés par superposition de différents états $|n'\ell'm'\rangle$ avec des valeurs des nombres quantiques peu différentes de n , ℓ et m .

a) Approximation du coeur ponctuel

Si nous nous plaçons à la limite non relativiste, le potentiel est simplement $-e^2/r$: nous tombons sur le problème de KEPLER dont la solution est bien connue. Rappelons-en quelques caractéristiques qui nous seront utiles par la suite (20)(21) :

- Les orbites fermées, d'énergie négative E , sont des ellipses dont un foyer F est le centre de force. Nous en définissons le grand axe $AA' = 2a$, le petit axe $BB' = 2b$, la distance entre foyers $FF' = 2c$, le paramètre $FP = p$ (P est une intersection de l'ellipse avec le parallèle au petit axe passant par le foyer), l'excentricité $\epsilon = \frac{c}{a} < 1$. La position M de l'électron est définie par $\vec{r}(t) = \vec{FM}$ ou par ses coordonnées polaires (r, θ) . L'orbite a une équation polaire simple :

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \theta} \quad (I.10)$$

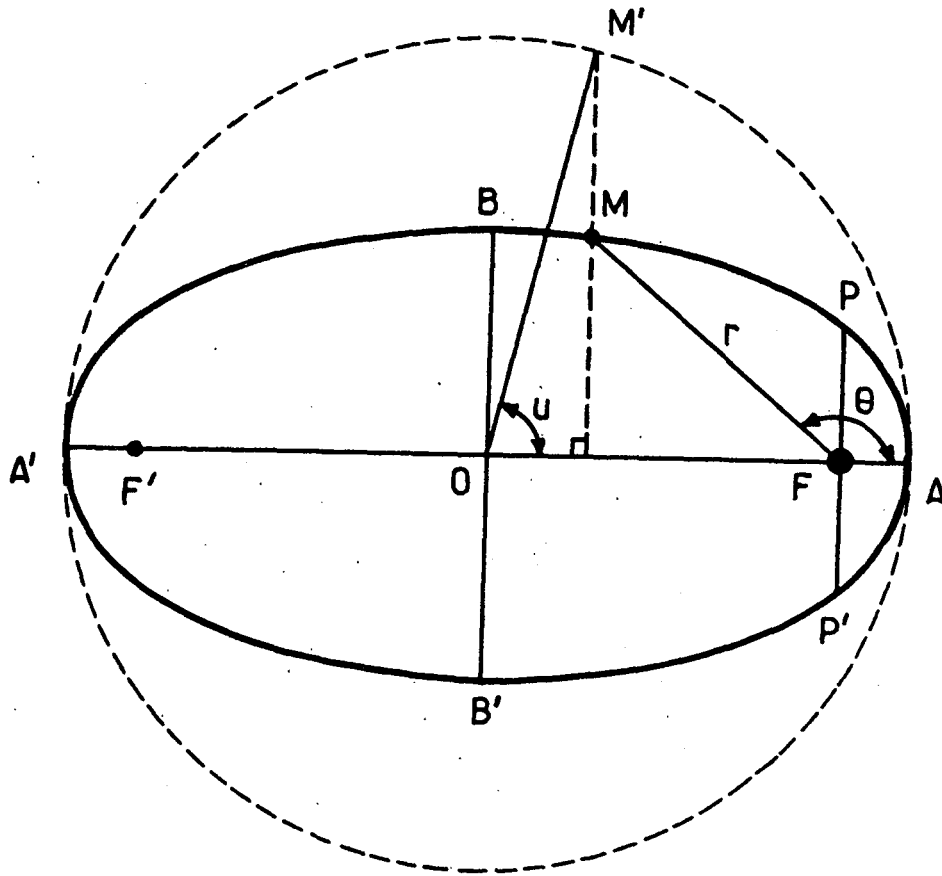


FIGURE 2

Par contre, la dépendance de r et θ en fonction du temps est relativement compliquée. Il faut souvent mieux utiliser la description en fonction de l'anomalie excentrique : soit M' le point sur le cercle de diamètre AA' tel que MM' soit perpendiculaire à AA' , l'angle $u = (OA, OM')$ est appelé anomalie excentrique. r et θ sont liés à u par les relations :

$$\begin{cases} r = a - c \cos u \\ \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}} \operatorname{tg} \frac{u}{2} \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

u est alors une fonction simple du temps, définie par la relation :

$$u - \varepsilon \sin u = \omega_0 t \quad (\text{I.12})$$

(où ω_0 est lié à la période de la trajectoire $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$).

Les relations précédentes permettent d'obtenir simplement la décomposition en série de Fourier de $r(t)$ ⁽²²⁾⁽²³⁾, due à LAGRANGE et BESSEL, décomposition

qui nous sera utile par la suite :

$$r(t) = \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right) a - 2\varepsilon a \sum_{p=1}^{\infty} \frac{J'_p(p\varepsilon)}{p} \cos p\omega_0 t \quad (\text{I.13})$$

où $J_p(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre p .

• Le potentiel étant indépendant du temps et uniquement radial, nous avons deux constantes du mouvement fondamentales, qui caractérisent entièrement celui-ci (à une rotation près de l'espace) : l'énergie E_0 et le module du moment cinétique L . Donnons les expressions caractéristiques de l'orbite en fonction de ceux-ci. Il est remarquable de noter que certaines d'entre elles ne dépendent que de l'énergie ou que du moment cinétique. Ce sont, respectivement :

$$\text{- le grand axe} \quad a = -\frac{e^2}{2E_0} \quad (\text{I.14})$$

$$\text{- la pulsation} \quad \omega_0 = -\frac{2E_0}{e^2} \sqrt{-\frac{2E_0}{m}} \quad (\text{I.15})$$

qui ne dépendent que de l'énergie;

$$\text{- le paramètre} \quad p = \frac{L^2}{me^2} \quad (\text{I.16})$$

qui ne dépend que du moment cinétique.

L'énergie caractérise donc la taille totale de l'orbite et, par voie de conséquence, le temps mis pour la parcourir. Le moment cinétique caractérise, lui, la "largeur" de l'orbite au niveau du foyer.

Les autres grandeurs de l'ellipse s'écrivent :

$$b = \frac{L}{\sqrt{-2mE_0}} ; \quad c = \sqrt{\frac{e^4}{4E_0^2} + \frac{L^2}{2mE_0}} ; \quad \varepsilon = \sqrt{1 + \frac{2E_0 L^2}{me^4}} \quad (\text{I.17})$$

• Comme nous nous intéressons aux orbites d'énergie négative proche de 0, nous aurons souvent à développer les expressions en puissances de E_0 pour n'en retenir que les premiers termes. Par exemple, l'équation polaire de l'orbite se développe sous la forme :

$$r \approx \frac{L^2}{me^2(1+\cos \theta)} - E_0 \frac{L^4 \cos \theta}{m^2 e^6 (1+\cos \theta)^2} + \dots \quad (\text{I.18})$$

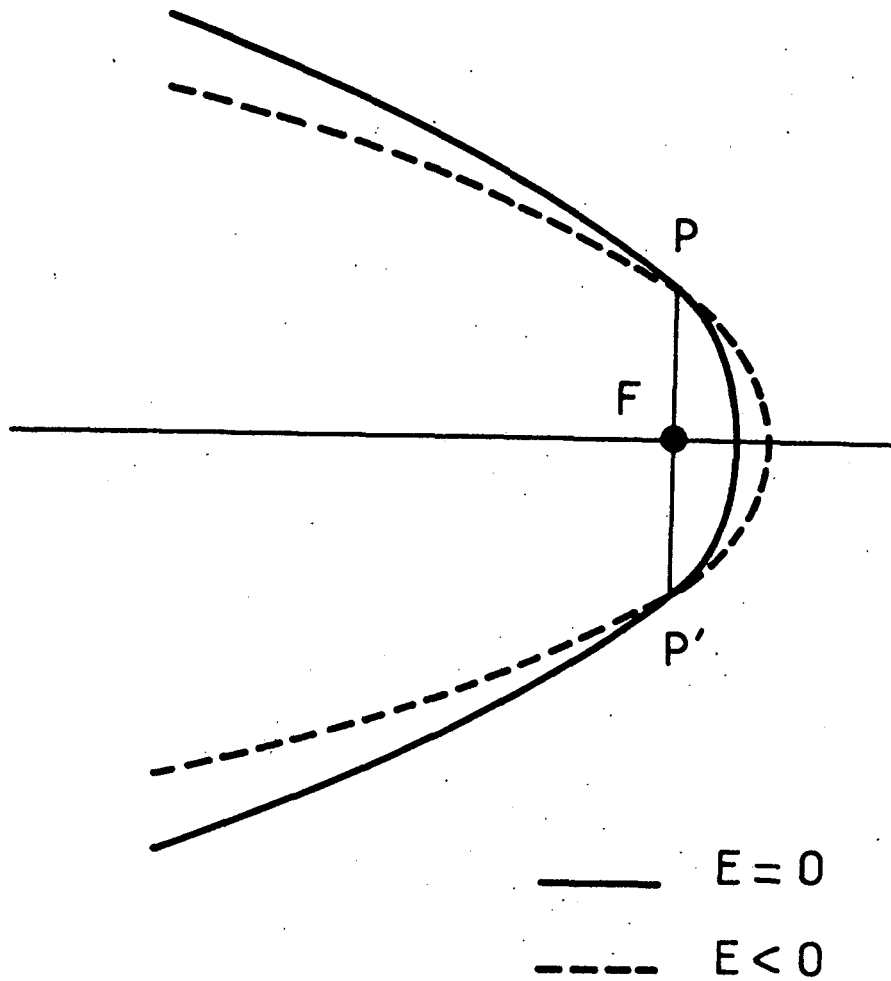


FIGURE 3

le premier terme correspond à l'orbite parabolique d'énergie nulle; il est corrigé d'une petite quantité positive près du foyer, négative au-delà du point P (fig. 3).

Il faut réserver une place particulière au mouvement de moment angulaire nul : l'orbite est un segment de droite dont une extrémité est le noyau et de longueur $-e^2/2E_0$: l'électron "rebondit" à chaque révolution sur le noyau. D'une manière générale, l'électron évolue entre un "périhélie" $r_{\min} = a - c$ et un "aphélie" $r_{\max} = a + c$ dont le développement s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{\min} \approx \frac{L^2}{2me^2} - \frac{E_0 L^4}{4m^2 e^6} + \dots \\ r_{\max} \approx -\frac{e^2}{2E_0} - \frac{L^2}{2me^2} + \dots \end{array} \right. \quad (I.19)$$

L'aphélie, égal en première approximation au demi-paramètre , est donc proportionnel au carré du moment cinétique L . Si r_0 est le rayon du coeur de l'atome, nous qualifierons d'orbites pénétrantes les orbites de faible moment cinétique, qui explorent l'intérieur du coeur :
 $L \leq L_1 = \sqrt{2me^2 r_0}$, et d'orbites non pénétrantes celles de grand moment cinétique : $L > L_1$.

La vitesse, quant à elle, est extrême aux mêmes points et vaut L/mr , soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\max} \sim \frac{e^2}{L} + \frac{E_0 L}{16 me^2} + \dots \text{ au périhélie} \\ v_{\min} \sim -\frac{E_0 L}{me^2} + \frac{L^3 E_0}{m^2 e^6} \text{ à l'aphélie} \end{array} \right. \quad (I.20)$$

On voit ici se dégager une propriété importante des orbites coulombiennes, qu'il est utile de retenir pour la suite :

Un électron peu lié est, en première approximation, uniquement caractérisé par son moment cinétique ℓ lorsqu'il se trouve près du noyau (il suit l'orbite parabolique d'énergie nulle). En revanche, il est principalement caractérisé par l'énergie et non par le moment cinétique lorsqu'il se trouve très loin du noyau.

Ceci est à rapprocher du fait que pour r petit, le potentiel dominant est le potentiel centrifuge qui ne dépend que de ℓ ; par contre, pour $r \rightarrow \infty$, c'est le potentiel coulombien, indépendant de ℓ , qui l'emporte.

• Enfin, mentionnons l'existence d'une constante du mouvement spécifique du mouvement Keplerien : c'est le vecteur de RUNGE-LENZ ⁽²⁴⁾, défini par :

$$\vec{M} = \frac{1}{m} (\vec{p} \times \vec{L}) - e^2 \frac{\vec{r}}{r} \quad (I.21)$$

Pour un mouvement quelconque, $\vec{M}$ est un vecteur parallèle au rayon vecteur $\vec{r}$ lorsque le mobile passe par un extrémum de r (périhélie et aphélie). La conservation de $\vec{M}$ lorsque le potentiel est en $1/r$ indique donc que périhélie

et aphélie sont fixes dans l'espace, c'est-à-dire que la trajectoire est fermée au bout d'une révolution. Quant au module de $\vec{M}$, il est proportionnel à l'excentricité et vaut $e^2 \epsilon$.

b) Effet du coeur

Le potentiel n'est plus coulombien, mais reste indépendant du temps et central : E_0 et L restent donc constantes du mouvement, mais pas le vecteur de Lenz $\vec{M}$: l'orbite de l'électron ne se ferme donc plus au bout d'un tour, la position des périhélie et aphélie tourne d'un angle $\Delta\theta$ à chaque révolution : il y a précession générale de l'orbite. Il est intéressant d'étudier cette précession classique et ses caractéristiques. En effet, nous verrons, dans la partie C de ce chapitre, qu'il existe un lien étroit entre la précession et le défaut quantique. Les propriétés de la précession que nous allons étudier dans ce paragraphe seront donc facilement transposables en propriétés des défauts quantiques et donc comparables aux données expérimentales. Donnons une expression générale de cet angle de précession. Les équations générales du mouvement à accélération centrale fournissent l'expression suivante pour l'angle θ qui repère l'électron ⁽²⁰⁾ en fonction de r :

$$\theta = \int \frac{L dr}{p_r r^2} + \theta_0 \quad (I.22)$$

où :

$$p_r = \sqrt{2m \left(E_0 - \mathcal{V}(r) \right) - \frac{L^2}{r^2}} \text{ est l'impulsion radiale.}$$

Entre deux passages consécutifs au périhélie, cet angle varie donc de :

$$\Delta\theta = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{L dr}{r^2 p_r} \quad (I.23)$$

que l'on peut aussi écrire plus simplement :

$$\Delta\theta = -2 \frac{\partial}{\partial L} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} p_r dr \quad (I.24)$$

L'angle de précession $\Delta\theta$ est donc lié de manière simple à l'action radiale $\int p_r dr$ calculée sur une période.

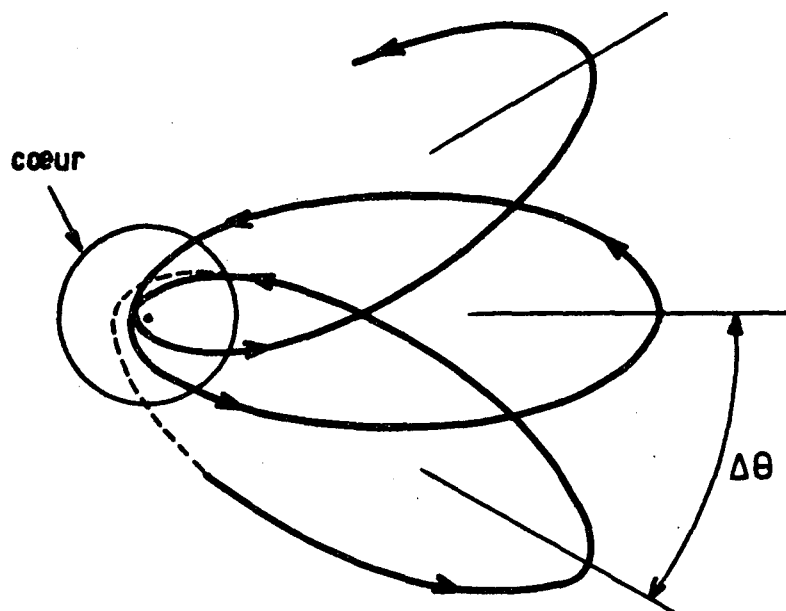


FIGURE 4

a) effets à courte portée

Si r_0 est le rayon du cœur, le potentiel reste égal à $-e^2/r$ pour $r > r_0$: le mouvement reste elliptique dans cette zone. Il est par contre profondément affecté à l'intérieur du cœur (fig. 4) ; il y a donc rotation de l'axe de l'orbite d'un angle qui peut être très grand. (Cet effet n'existe évidemment que pour les orbites pénétrantes, de moment cinétique suffisamment faible pour que l'électron pénètre dans le cœur.). On peut évaluer cet angle de rotation en calculant la variation du vecteur de Lenz sur une révolution. Il est facile de montrer que celle-ci est donnée par :

$$\vec{\Delta M} = \left[\int_{t_1}^{t_2} \left(\vec{F} + \frac{e^2 \vec{r}}{r^3} \right) dt \right] \times \vec{L} \quad (I.25)$$

où $\vec{F}$ est la force agissant sur l'électron, t_1 et t_2 les instants d'entrée et de sortie du cœur. Lorsque $E_0 \rightarrow 0$, la trajectoire de l'électron dans le cœur (donc $\vec{r}(t)$, t_1 , t_2) ne dépend pas de E_0 . On en conclut donc que l'angle de précession tend vers une valeur finie indépendante de E_0 . L'expression (I.25) montre en outre que la précession est nulle, quelle que soit l'énergie, pour $L = 0$ (la force reste toujours dirigée parallèlement à la trajectoire rectiligne et ne peut donc la dévier). Par contre, elle est peu adaptée à un calcul précis, car r et t sont liés de manière compliquée.

Le modèle des "résidus" va nous permettre d'obtenir simplement la valeur de l'angle de précession par des considérations géométriques. En effet, soit r_0 le rayon de la sphère uniformément chargée en surface, de charge $-(Z'-1)e$, le noyau portant, lui, la charge $Z'e$.

■ A l'extérieur du coeur (fig. 5), l'orbite est donc une ellipse d'énergie E et de moment cinétique L , d'équation $r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \theta}$ où p et ε sont donnés par les expressions (I.16) et (I.17).

■ Au passage à travers la sphère, le champ électrique subit une discontinuité $2 \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$ où σ est la charge surfacique de la sphère, mais reste borné : le potentiel $\mathcal{V}(r)$ est donc continu, ainsi que la vitesse $\vec{v}$ de l'électron. Il en est évidemment de même de $\vec{r}$. Comme $\mathcal{V}$ reste central et indépendant du temps, E et L sont conservés.

■ A l'intérieur du coeur $\mathcal{V}(r) = -\frac{Z'e^2}{r} + \frac{(Z'-1)e^2}{r_0}$ pour assurer la continuité de $\mathcal{V}$ en $r = r_0$. L'orbite est une ellipse de même foyer, d'excentricité ε_1 et de paramètre p_1 , dont le grand axe fait un angle θ_1 avec l'axe origine, d'équation :

$$r = \frac{p_1}{1 + \varepsilon_1 \cos(\theta - \theta_1)} \quad (\text{I.26})$$

dans laquelle :

$p_1 = \frac{L^2}{m Z' e^2} = \frac{p}{Z'}$ puisque L est conservé et que la charge du noyau est $Z'e$;

$$\varepsilon_1 = \sqrt{1 + \frac{2E_1 L^2}{m e^4 Z'^2}} \quad \text{avec } E_1 \text{ énergie de l'électron lorsque}$$

le Hamiltonien s'écrit :

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Z'e^2}{r} \quad (\text{I.27})$$

Dans ce problème, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{V}(r) = H_1 + \frac{(Z'-1)e^2}{r_0} \quad (\text{I.28})$$

Comme l'énergie totale se conserve, on en déduit que E et E_1 sont liés par :

$$E = E_1 + \frac{(Z'-1)e^2}{r_0} \quad (\text{I.29})$$

ε_1 s'écrit alors, puisque $E \approx 0$:

$$\varepsilon_1 \approx 1 + \frac{EL^2}{me^4 Z'^2} - \frac{(Z'-1)L^2}{mZ'^2 e^2 r_o} = 1 + \frac{\varepsilon-1}{Z'^2} - \frac{(Z'-1)p}{Z'^2 r_o} \quad (I.30)$$

l'excentricité de l'orbite augmente lorsque $r < r_o$, ce qui est naturel puisque la force attractive devient plus grande.

L'angle de précession de l'axe de l'ellipse est l'angle $\theta = (FA', FA'')$ entre les points de sortie de la sphère de l'ellipse non perturbée (A') et de la nouvelle ellipse (A''). Cet angle au centre est le double de l'angle (AA', AA'') du même arc vu depuis un point du cercle. Cet angle est enfin égal à l'angle de ses normales $(Fx, Fx') = \theta_1$

$$\theta = 2\theta_1 \quad (I.31)$$

Pour calculer θ_1 , écrivons la continuité de la trajectoire et de sa tangente au point A où l'orbite rencontre la sphère chargée (repéré par l'angle θ_o) :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_o = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \theta_o} = \frac{p}{1 + \varepsilon_1 \cos(\theta_o - \theta_1)} \\ \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} \right)_{r=r_o} = \frac{\varepsilon \sin \theta_o}{p} = \frac{\varepsilon_1 \sin(\theta_o - \theta_1)}{p_1} \end{array} \right. \quad (I.32)$$

On en déduit facilement :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{p_1}{p} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_1} \left(\frac{p}{r_o} - 1 \right) \left(\frac{1}{Z'} - 1 \right) \quad (I.33)$$

Considérons de plus près cette expression dans le cas de l'orbite parabolique $E_o = 0$. Dans ce cas, θ est donné par la relation :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{1 - \frac{Z'-1}{Z'} \frac{p}{r_o}}{\sqrt{1 - \frac{2(Z'-1)}{Z'^2} \frac{p}{r_o}}} \quad (I.34)$$

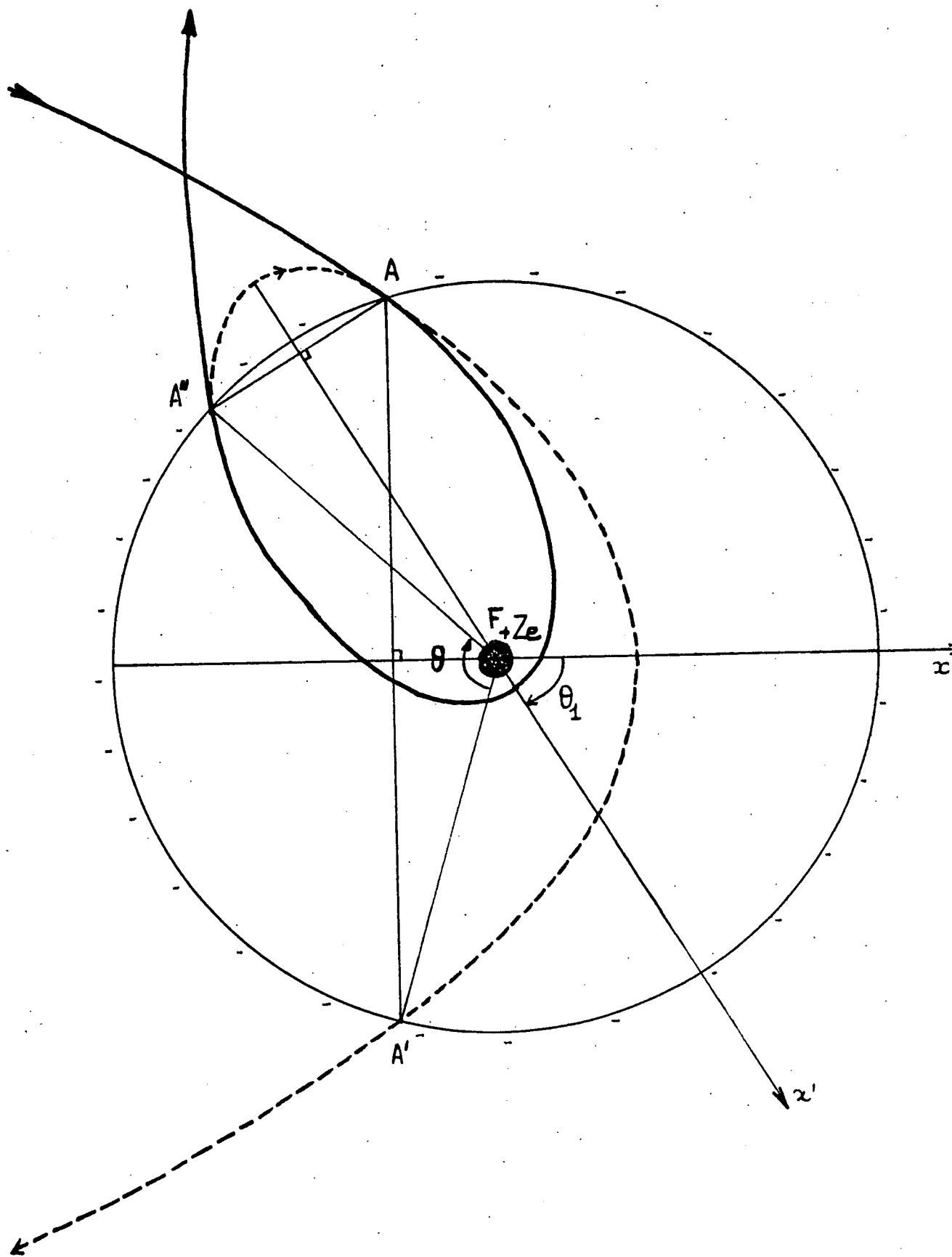


FIGURE 5

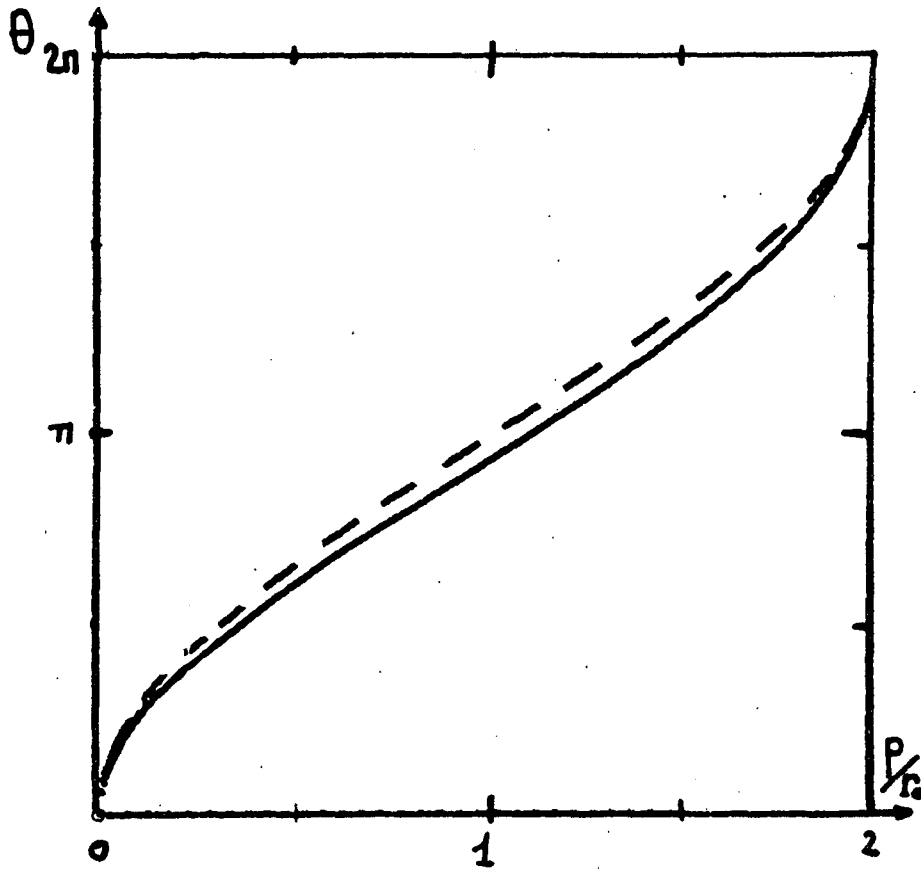


FIGURE 6

La figure 6 donne la variation de l'angle de précession en fonction du paramètre p (donc du carré du moment cinétique) : on constate une croissance régulière de cet angle lorsque le moment cinétique croît. En effet, lorsque L croît, à une distance donnée, la vitesse fait un angle croissant avec la direction de la force : celle-ci est par là-même de plus en plus efficace pour infléchir la trajectoire. Comme nous l'avons vu, de manière générale, cet angle est nul pour $p = 0$. Il est égal à π pour $p = \frac{Z'}{Z'-1} r_0$. Pour $p = 2r_0$, l'orbite devient tangente à la sphère chargée : il y a alors raccordement de 2 ellipses complètes, l'une intérieure à la sphère, l'autre extérieure, qui ont un point commun sur la sphère (fig. 7). Ce cas a été étudié en détail dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. Lorsque la charge Z du noyau devient très grande, l'orbite interne a une excentricité de plus en plus grande et tend vers le segment de droite FA. Les points A et A" coïncident. L'angle de précession θ est alors égal à $2 \operatorname{Arccos} \left(1 - \frac{p}{r_0} \right)$ et sa variation avec p est indiquée en pointillés sur la figure 6.

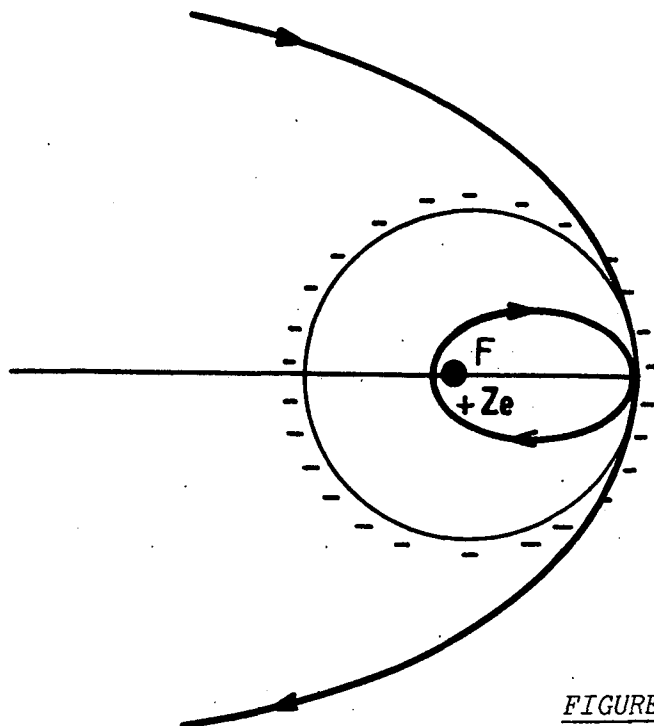


FIGURE 7

β) effets à longue portée

Comme nous l'avons vu précédemment, ils ont pour conséquence d'introduire une faible correction $\delta U(r)$ au potentiel dans tout l'espace. Cette correction perturbe le mouvement elliptique et provoque une faible précession de l'orbite que nous allons calculer par une méthode perturbative. Pour cela, développons l'expression (I.24) en puissance de δU (^{20}) :

$$\Delta\theta = -2 \frac{\partial}{\partial L} \left(\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \sqrt{2m \left(E_0 + \frac{e^2}{r} - \delta U \right) - \frac{L^2}{r^2}} dr \right) \quad (I.35)$$

$$= -2 \frac{\partial}{\partial L} \int p_{\text{coulombien}} dr + 2m \frac{\partial}{\partial L} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\delta U(r) dr}{p} \quad (I.36)$$

le terme d'ordre 0 donne une variation d'angle de 2π . La précession cherchée s'écrit donc :

$$\Delta\theta = 2 \frac{\partial}{\partial L} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \delta U(r) dt \quad (I.37)$$

car $p = m \frac{dr}{dt}$. Transformons finalement l'intégration en temps en une intégration sur l'angle θ grâce à la relation $L = mr^2 \frac{d\theta}{dt}$. Il vient finalement :

$$\Delta\theta = 2m \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{1}{L} \int_0^\pi r^2 \delta U d\theta \right) \quad (I.38)$$

Cette expression se prête bien à des calculs explicites. Prenons pour δU le terme dû au dipôle induit $\delta U = -\frac{\alpha'_0}{2r^4}$. En utilisant l'équation (I.10) de la trajectoire de l'électron, on peut intégrer facilement l'équation (I.38). On obtient :

$$\Delta\theta = \frac{\partial}{\partial L} \left(-\frac{3\alpha'_0 \pi m^3 e^4}{2L^5} - \frac{\alpha'_0 \pi m^2 E_0}{L^3} \right) \quad (I.39)$$

$$\Delta\theta = \frac{15\pi}{2} \frac{\alpha'_0 m^3 e^4}{L^6} + 3\pi \frac{\alpha'_0 m^2 E_0}{L^4} \quad (I.40)$$

La précession quadrupolaire tend vers une constante lorsque $E_0 \rightarrow 0$, comme pour la précession des orbites pénétrantes. Notons que $\Delta\theta$ diminue très vite avec L , et que le terme correctif proportionnel à l'énergie est négatif.

Quant aux termes d'ordre supérieur B/r^5 et C/r^6 , ils donnent des contributions de la forme :

$$\Delta\theta = 2\pi \frac{\partial}{\partial L} \left[B \left(\frac{5m^4 e^6}{2L^7} + \frac{3m^3 e^2 E_0}{L^5} \right) + C \left(\frac{35m^5 e^8}{8L^9} + \frac{15m^4 e^4}{2L^7} E_0 + \frac{3m^3}{2L^5} E_0^2 \right) \right] \quad (I.41)$$

c'est-à-dire des termes qui, lorsque $E_0 \rightarrow 0$, décroissent de plus en plus rapidement avec L : $1/L^8$ pour le terme en $1/r^5$, $1/L^{10}$ pour le terme quadrupolaire.

γ) variation de l'angle de précession avec l'énergie

Nous avons pu établir de manière générale que l'angle de précession $\Delta\theta$ donné par l'expression générale (I.24) pouvait s'écrire, pour une valeur fixée de L :

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0 + \lambda E_0 + \dots \quad (I.42)$$

Il est possible d'énoncer des propriétés générales sur le signe de λ . En effet, rappelons que, dans le paragraphe 2.a, nous avons montré que l'électron d'énergie négative finie E_0 passait plus loin du noyau pour $-\pi/2 < \theta < \pi/2$ que l'électron d'énergie nulle sur son orbite parabolique (et l'inverse pour $\theta > \pi/2$ et $\theta < -\pi/2$, c'est-à-dire pour $r > p$, le paramètre de l'orbite, uniquement relié au moment cinétique).

Nous allons voir, dans une partie ultérieure, que pour les alcalins, la dimension du coeur est de l'ordre de grandeur du paramètre pour $L \approx \hbar$. Il en résulte que lorsque l'électron est à l'intérieur du coeur, il est plus près du noyau pour $E_0 < 0$ que pour $E_0 = 0$ (et inversement, pour l'électron à l'extérieur du coeur). Il en résulte que le potentiel vu par l'électron est plus attractif (plus négatif) dans le coeur pour $E_0 < 0$ que pour $E_0 = 0$, et moins attractif à l'extérieur du coeur. Or p_r est lié au potentiel par l'expression :

$$p_r = \sqrt{2m \left(E - \mathcal{V}(r) - \frac{L^2}{2mr^2} \right)} \quad (I.43)$$

Pour les orbites pénétrantes, pour lesquelles les effets à courte portée sont dominants, l'angle de précession sera alors plus grand pour $E_0 < 0$ que pour $E_0 = 0$. L'inverse se produira pour les orbites non pénétrantes, où les effets à longue portée sont dominants :

- orbites pénétrantes : $\lambda < 0$
- orbites non pénétrantes : $\lambda > 0$

C'est bien ce que nous avons remarqué dans les cas particuliers d'interaction que nous avons étudiés dans les paragraphes précédents. Cette conclusion est toutefois valable uniquement si le coeur a une dimension de même ordre de grandeur que le paramètre p . Pour les très grandes valeurs de L , où $p \gg r_0$, en particulier, le signe de λ dépend de la variation explicite du potentiel avec r .

B. DESCRIPTION QUANTIQUE DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL.
PROPRIETES POUR N GRAND

1. FONCTION D'ONDE EN REPRESENTATION r

L'équation de Schrödinger est, dans ce cas, la même que pour l'atome d'hydrogène. A la limite non relativiste, la solution en est simple et bien connue. Rappelons ici quelques propriétés qui nous seront utiles par la suite (25)(26).

La fonction d'onde solution s'écrit :

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (I.44)$$

où $R_{El}(r) = \frac{1}{r} u_{El}(r)$ est la fonction d'onde radiale. $u_{El}(r)$, fonction normalisable et tendant vers 0 à l'origine, est solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u_{El}(r) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E \right] u_{El}(r) = 0 \quad (I.45)$$

Cette équation différentielle linéaire du second ordre possède pour toute valeur de E deux solutions linéairement indépendantes $u_{El}^{(1)}$ et $u_{El}^{(2)}$, que l'on peut exprimer en termes de fonctions spéciales, par exemple les fonctions de WHITTAKER. Définissons le réel positif ν par :

$$E = -\frac{R}{\nu^2} \quad (\text{où } R = \frac{me^4}{2\hbar^2} \text{ est la constante de Rydberg}) \quad (I.46)$$

et la variable réduite ρ par :

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad (\text{où } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \text{ est le rayon de Bohr}). \quad (I.47)$$

Ces solutions s'écrivent alors :

$$\begin{cases} u_{\ell}^{(1)}(r) = u_{\nu\ell}^{(1)}(r) = M_{\nu, \ell + \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right) \\ u_{\ell}^{(2)}(r) = u_{\nu\ell}^{(2)}(r) = W_{\nu, \ell + \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right) \end{cases} \quad (I.48)$$

M et W sont les première et deuxième fonctions de WHITTAKER, que l'on peut définir par leur développement (27) :

$$\begin{cases} M_{\nu\mu}(x) = e^{-\frac{x}{2}} x^{\mu + \frac{1}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\mu + \frac{1}{2} - \nu)_i}{(2\mu + 1)_i} \frac{x^i}{i!} \\ W_{\nu\mu}(x) = e^{-\frac{x}{2}} x^{\nu} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} (\mu + \frac{1}{2} - \nu)_i (-\mu - \nu + \frac{1}{2})_i \left(\frac{1}{x} \right)^i \frac{1}{i!} \end{cases} \quad (I.49)$$

où la notation $(a)_i$ désigne le produit $a(a+1) \dots (a+i-1)$, avec la convention $(a)_0 = 1$. Les comportements asymptotiques de ces fonctions sont les suivants :

$$\begin{cases} u_{\nu\ell}^{(1)}(r) \sim \left(\frac{2\rho}{\nu} \right)^{\ell+1} \\ u_{\nu\ell}^{(2)}(r) \sim \frac{\Gamma(2\ell+1)}{\Gamma(\ell-\nu)} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right)^{-\ell} \text{ au voisinage de l'origine} \end{cases} \quad (I.50)$$

$$\begin{cases} u_{\nu\ell}^{(1)}(r) \sim \frac{\Gamma(2\ell+2)}{\Gamma(\ell-\nu)} e^{\frac{\rho}{\nu}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right)^{-\nu-2} \\ u_{\nu\ell}^{(2)}(r) \sim e^{-\frac{\rho}{\nu}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right)^{\nu} \end{cases} \quad (I.51)$$

pour r
tendant vers l'infini

la fonction $u^{(1)}$ satisfait la condition aux limites $u^{(1)}(0) = 0$, mais diverge à l'infini; la fonction $u^{(2)}$, elle, n'a pas le bon comportement à l'origine, mais tend vers 0 à l'infini comme une exponentielle et est donc normalisable dans tout domaine excluant l'origine. Ces propriétés sont valables quel que soit ν réel positif. Cependant, lorsque ν est un entier $\nu = n$, les développements n'ont qu'un nombre fini de termes, puisque $(\mu + \frac{1}{2} - n)_i = (\ell+1-n)_i$ s'annule dès que $i \geq n - \ell$. Les deux fonctions ont alors le bon comportement à la fois à l'origine et à l'infini. Elles sont de plus proportionnelles entre elles :

$$u_{n,\ell}^{(2)} = (-1)^{n-\ell-1} \frac{(n-\ell-1)!(n+\ell)!}{(2\ell+1)!} u_{n\ell}^{(1)} \quad \text{pour } n \text{ entier} \quad (\text{I.52})$$

C'est ce qui introduit la quantification du paramètre v et donc de l'énergie. On obtient la formule de Balmer bien connue :

$$E = - \frac{R_y}{n^2} \quad (\text{I.53})$$

Les états caractérisés par une même valeur de n et des valeurs de ℓ différentes ont donc même énergie. Cette dégénérescence, qualifiée à tort d' "accidentelle", est due à la symétrie supérieure du potentiel en $1/r$ que nous avons signalée dans la partie classique. Elle est liée à la commutation du Hamiltonien hydrogénoïde avec l'équivalent quantique $\vec{M}$ du vecteur de Lenz :

$$\vec{M} = \frac{1}{2m} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - e^2 \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{I.54})$$

La solution unique s'exprime alors sous la forme d'un polynôme en ρ multiplié par l'exponentielle $e^{-\rho/n}$, et s'écrit, une fois normalisée à 1 dans tout l'espace :

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2}{n^2(2\ell+1)!} \sqrt{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}} e^{-\frac{\rho}{n}} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^\ell \left[\sum_{i=0}^{n-\ell-1} \frac{(n-\ell-1-i)!}{(2\ell+2-i)!} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^i \frac{1}{i!} \right] \quad (\text{I.55})$$

Pour des valeurs quelconques de n et ℓ , cette expression est compliquée et peu explicite; $R_{n\ell}(r)$ est une fonction qui présente $n-\ell$ "bosses" et $n-\ell-1$ zéros. Pour les états très excités (n grand) de faible moment angulaire (ℓ petit), c'est donc une fonction qui oscille un grand nombre de fois.

Il peut être intéressant d'en faire un développement en puissances de l'énergie; on trouve, de manière générale $(^{28})(^{29})(^{30})$:

$$R_{n\ell}(r) = A_{n\ell} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k a_k (2\rho)^{\frac{k-1}{2}} J_{2\ell+1+k}(\sqrt{8\rho})$$

avec :

$$a_k = \frac{1}{4kn^2} \left((2\ell+k) a_{k-2} + a_{k-3} \right)$$

$$a_0 = 1 \quad a_1 = 0 \quad a_2 = \frac{\ell+1}{4n^2}$$

$$(\text{I.56})$$

$J_n(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre x ; la constante de normalisation vaut, quant à elle :

$$A_{nl} = \frac{2}{a_0^{3/2}} \frac{1}{n^{3/2}} \prod_{k=1}^l \left(1 - \frac{k^2}{n^2} \right) \quad (I.57)$$

Le développement, limité à ses deux premiers termes, s'écrit :

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \left[\frac{1}{\sqrt{2\rho}} J_{2l+1}(\sqrt{8\rho}) + \frac{1}{n^2} \left[(2\rho)^{1/2} \frac{(l+1)}{4} J_{2l+3}(\sqrt{8\rho}) - \frac{\rho}{6} J_{2l+4}(\sqrt{8\rho}) \right] + \frac{A'}{n^4} + \dots \right] \quad (I.58)$$

Le premier terme du développement est celui qui subsiste pour n infini, c'est-à-dire qu'il donne exactement la fonction d'onde d'énergie nulle, celle qui correspond à l'orbite classique parabolique. Il faut cependant manipuler ce développement avec précautions, car les fonctions de Bessel $J_n(\sqrt{8\rho})$ ne tendent vers 0 à l'infini que proportionnellement à $\rho^{-1/4}$: aucun terme du développement n'est donc normalisable. Le développement de l'équation (I.36) n'est en fait valable que dans une région finie de l'espace ($r < 2n^2 a_0$). Il est cependant très utile pour décrire les propriétés des états de Rydberg qui ne font intervenir que des régions bornées de l'espace autour du noyau. On peut ainsi transposer en mécanique quantique la propriété des états très excités que nous avons énoncée pour les orbites elliptiques classiques de très faible énergie : les états de Rydberg pour r petit sont décrits par la fonction

$$\frac{1}{\sqrt{2\rho}} J_{2l+1}(\sqrt{8\rho}), \text{ c'est-à-dire ne dépendent que de } l \text{ et pas de } n. \text{ Il y a cependant une différence importante qui réside dans le terme } A_{nl} \sim \frac{2}{n^{-3/2}} \frac{1}{a_0^{3/2}} :$$

toutes les valeurs moyennes, ou éléments de matrice entre états voisins d'observables bornées autour du noyau, vont avoir une dépendance globale en $1/n^3$ (plus précisément en A_{nl}^2), corrigée par un polynôme en puissances de $1/n^2$. Ce facteur est simplement la variation avec n de la fréquence de rotation de l'électron sur son orbite, ou, si l'on préfère, c'est le rapport du temps passé dans une région finie de l'espace autour du noyau à la période du mouvement électronique.

Notons enfin que, pour une valeur de n donnée, $R_{n\ell}(r)$ n'a de valeur appréciable qu'entre $\ell(\ell+1)a_0$ et $2n^2a_0$, la valeur moyenne de r étant

$$\langle r \rangle = \frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2}, \text{ avec une dispersion autour de cette valeur}$$

$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} = \frac{\sqrt{n^2(n^2+2) - \ell^2(\ell+1)^2}}{2}$, d'autant plus faible que ℓ est grand ($\Delta r \sim \frac{n^2}{2} a_0$ pour $\ell = 0$, $\Delta r \sim \sqrt{\frac{n^3}{2}} a_0$ pour $\ell = n-1$). Signalons aussi que lorsqu'on passe des énergies E négatives très petites aux énergies positives très petites, la fonction d'onde solution se déforme de manière régulière, sans discontinuité au passage par la valeur 0 de l'énergie : simplement, elle ne décroît plus suffisamment vite à l'infini pour être normalisable. Il y a donc continuité des propriétés des états d'énergie proche de 0, qu'ils soient liés ou fassent partie du continuum. On peut en particulier envisager l'action du coeur sur l'électron périphérique comme une collision entre l'électron et l'ion une fois chargé, dans laquelle le paramètre d'impact est fixé par la valeur de ℓ .

2. FONCTION D'ONDE EN REPRESENTATION p

Elle peut être utile dans certaines applications. Posons :

$$\theta = 2 \operatorname{Arctg} \frac{p_0}{np} \quad (\text{I.59})$$

où p_0 est l'unité atomique d'impulsion: $p_0 = \frac{me^2}{\hbar} = \alpha mc$. La fonction d'onde en représentation p s'écrit alors :

$$F_{n\ell}(p) = \frac{1}{p_0^{3/2}} \left[\frac{2}{\pi} \frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!} \right]^{1/2} n^2 2^{2(\ell+1)} \ell! \Phi_{n\ell}(p) \quad (\text{I.60})$$

avec :

$$\Phi_{n\ell}(p) = \cos^{\ell} \frac{\theta}{2} \sin^{\ell+4} \frac{\theta}{2} C_{n-\ell-1}^{\ell+1}(\cos \theta) \quad (\text{I.61})$$

$C_n^m(x)$ étant un polynôme de GEGENBAUER. Cette expression se simplifie pour les valeurs extrêmes du moment cinétique. On a alors, en vertu des relations de la référence (27), p. 776 :

$$F_{n0}(p) = \frac{1}{p_0^{3/2}} \sqrt{\frac{32}{\pi}} n^{+3/2} \frac{\sin^4 \frac{\theta}{2} \sin n\theta}{\sin \theta} \quad (I.62)$$

$$F_{n,n-1}(p) = \frac{1}{p_0^{3/2}} \sqrt{\frac{8}{\pi(2n-1)!}} n 2^n n! \sin^{n-1} \theta \sin^4 \frac{\theta}{2} \quad (I.63)$$

La fonction d'onde de l'état S présente $n-1$ zéros. Elle a l'allure de la figure 8-a pour $n = 8$. On remarque un maximum très accentué pour $p = 0$, les ondulations suivantes de la fonction étant petites en amplitude devant $F(p=0)$. Sa valeur exacte pour $p = 0$ ($\theta = \pi$) est :

$$F_{n0}(0) = \frac{(-1)^n}{p_0^{3/2}} \sqrt{\frac{32}{\pi}} n^{5/2} \quad (I.64)$$

La largeur de cette première borne est de l'ordre de $\frac{\pi}{4n^2} p_0$. Par contre, lorsque np tend vers l'infini, $F_{n0}(p)$ tend vers 0, avec, comme forme asymptotique :

$$F_{n0}(p) \sim \frac{1}{p_0^{3/2}} \sqrt{\frac{32}{\pi}} n^{-3/2} p^{-4} \quad (I.65)$$

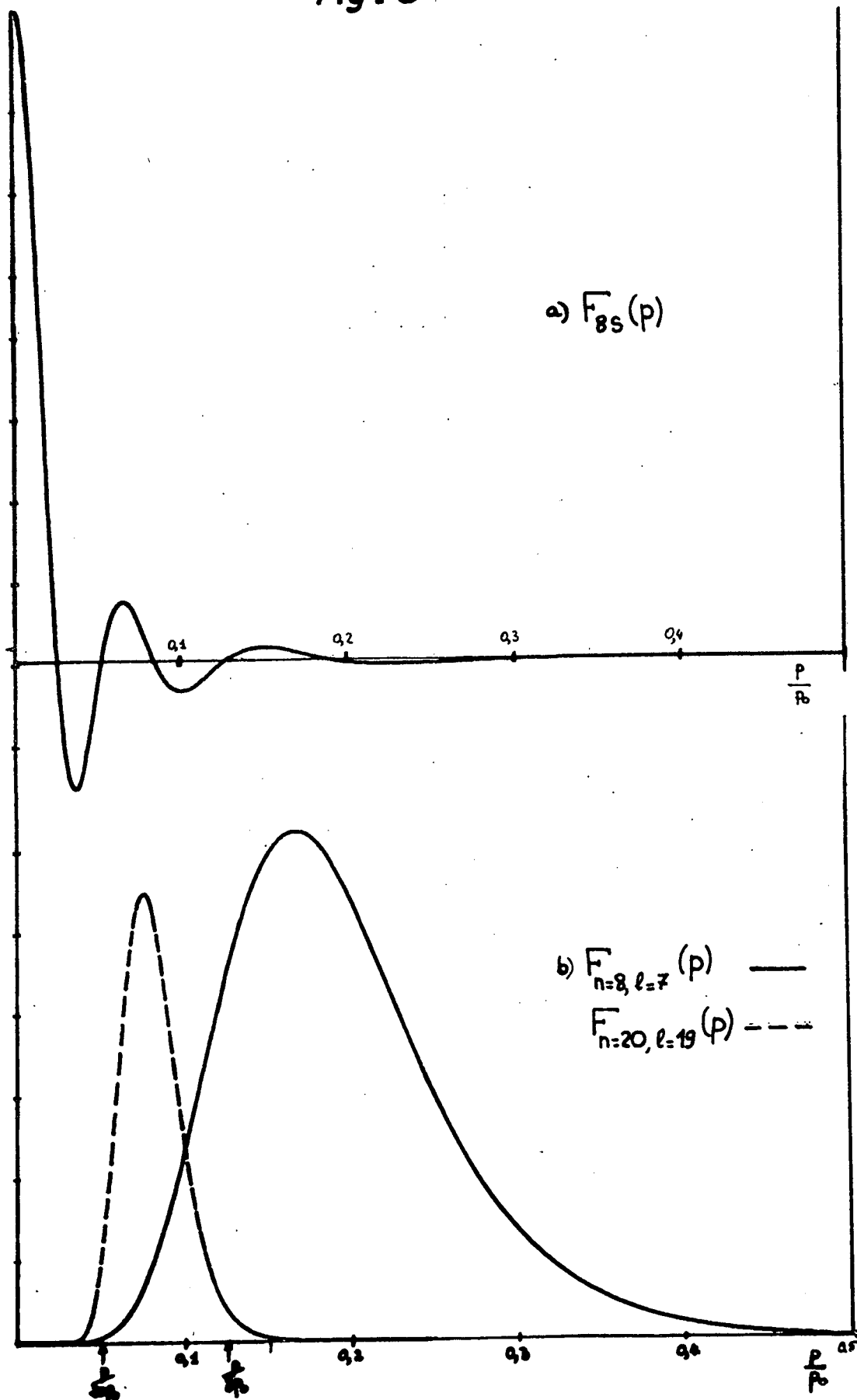
On retrouve le facteur d'échelle $n^{-3/2}$, ce qui n'est pas surprenant, car les valeurs les plus grandes de l'impulsion sont obtenues près du noyau.

La fonction d'onde correspondant à l'orbite circulaire ($\ell = n-1$) est représentée sur la figure 8-b pour les valeurs $n=8$ et $n=20$. Elle n'a qu'un maximum centré sur p voisin de p_0/n ($p_{\max} = \frac{p_0}{n} (1 + \frac{2}{n-1})$). La largeur de la courbe est de l'ordre de p_0/n . Pour les faibles valeurs de p , la fonction d'onde tend vers 0 comme p^{n+3} , pour $p \rightarrow +\infty$, elle est proportionnelle à $(\frac{1}{p})^{n+3}$. Elle tend donc vers 0 très rapidement.

3. APPROXIMATION SEMI-CLASSIQUE OU BKW

C'est l'approximation la mieux adaptée pour résoudre la plupart des problèmes sur les états très excités, car elle concilie la simplicité et la clarté des images de la théorie purement classique avec la prise en compte des effets purement quantiques. Malheureusement, son application au potentiel à portée infinie en $1/r$ entraîne des difficultés d'ordre mathématique.

Fig. 8



Si nous nous intéressons à l'équation de Schrödinger pour la variable radiale, la donnée du potentiel radial effectif, avec son terme centrifuge : $-\frac{e^2}{r} + \frac{L^2}{2mr^2}$, et de l'énergie $E = -\frac{R_y}{n^2}$ définit trois régions pour la variable r , limitées par les valeurs r_1 et r_2 , solutions de l'équation :

$$-\frac{e^2}{r} + \frac{L^2}{2mr^2} + \frac{R_y}{n^2} = 0 \quad (\text{I.66})$$

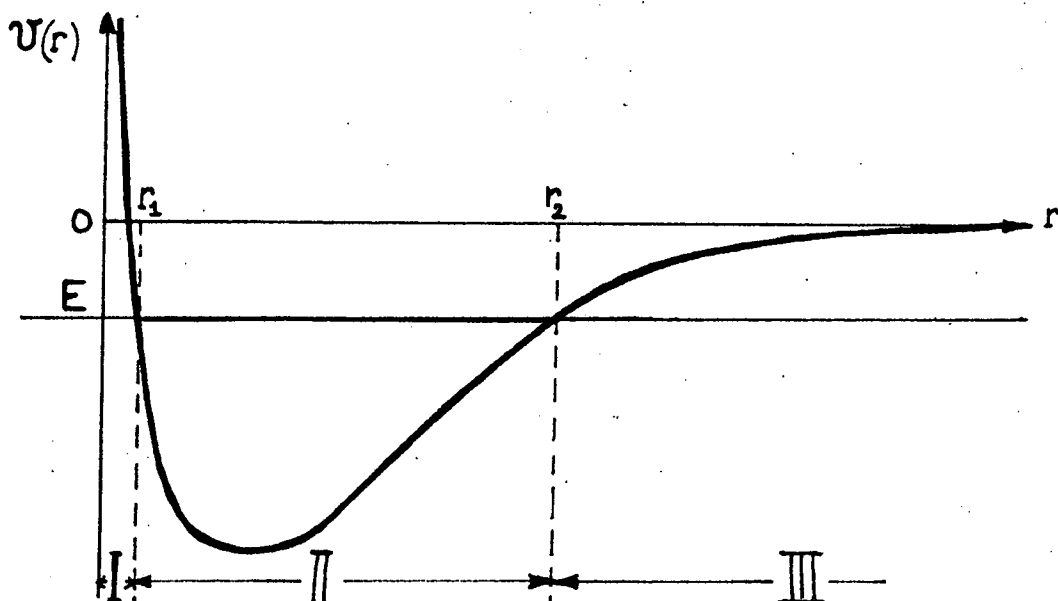


FIGURE 9

r_1 et r_2 sont donnés par leur développement en puissances de $1/n$:

$$\begin{cases} r_1 = \frac{L^2}{2\hbar^2} a_0 + \frac{L^4}{8\hbar^4 n^4} a_0 + \dots \\ r_2 = 2n^2 a_0 - \frac{L^2}{2\hbar^2} a_0 + \dots \end{cases} \quad (\text{I.67})$$

Pour $\ell \neq 0$, dans les régions I ($0 \ll r \ll r_1$) et III ($r \gg r_2$) où $V > E$, la fonction d'onde solution sera de la forme :

$u(r) = e^{\pm \int \sqrt{2m(V-E)} \frac{dr}{\hbar}}$; dans la région II du mouvement classique, la fonction d'onde solution aura un caractère oscillant $e^{\pm i \int \sqrt{2m(E-V)} \frac{dr}{\hbar}}$,

ces solutions n'étant valables que suffisamment loin des points classiques de rebroussement r_1 et r_2 . Un problème se pose donc pour la partie proche de l'origine où, pour les faibles valeurs de ℓ , les valeurs $r=0$ et $r=r_1$ sont trop rapprochées pour que la solution BKW soit une bonne approximation. La condition d'applicabilité de la méthode BKW ⁽³¹⁾ :

$$m\hbar|\psi'| \ll \left[2m|E - \mathcal{V}| \right]^{3/2} \quad (\text{I.68})$$

n'est satisfaite dans la région I que pour $\ell \gg 1$. Au voisinage du point r_2 , le potentiel $V(r)$ varie lentement, mais la différence $E - \mathcal{V}$ est très faible. Si l'on pose $r = r_2 - a$, l'inégalité (I.68) entraîne que la méthode BKW n'est valable que pour $a \gg 2^{-1/3} n^{2/3}$, c'est-à-dire à une distance de r_2 qui croît avec n . Néanmoins, le domaine d'applicabilité de la méthode BKW est de plus en plus grand lorsque n croît, ℓ étant maintenu fixé.

Pour trouver la solution BKW, on part de la solution en exponentielle décroissante $u_I(r) = \frac{1}{\sqrt{p_r}} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int p_r dr \right)$ valable dans la région

III et on la raccorde avec la solution oscillante valable dans la région II par les formules de raccordement ordinaire, mais en quantifiant L sous la forme $L = \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \hbar$. En effet, LANGER ⁽³²⁾, a montré que, dans le cas des coordonnées polaires, la procédure de raccordement employée pour les problèmes linéaires à 1 dimension n'était valable que si l'on utilisait cette expression de L (En effet, le fait que la fonction d'onde solution ne soit définie que pour $r \geq 0$ avec la condition aux limites $\psi(0) = 0$ ne permet pas d'appliquer intégralement à la fonction d'onde radiale le procédé de raccordement utilisé pour les fonctions d'onde définies de $-\infty$ à $+\infty$.) On obtient alors, pour la région II, la solution :

$$u_{II}(r) = \frac{1}{\sqrt{p_r}} \cos \left(\int_r^{r_2} p_r dr - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{I.69})$$

Enfin, dans la région I, la solution est a priori une combinaison des exponentielles croissante et décroissante. Remarquons qu'au voisinage de l'origine, le potentiel diverge en $1/r^2$, donc l'intégrale d'action diverge en $-\text{Log } r$. L'exponentielle positive de cette intégrale est donc à rejeter, tandis que

l'exponentielle négative donne bien la condition aux limites cherchée $u(0)=0$.

D'où la solution :

$$u_{III}(r) = \frac{1}{\sqrt{K}} \exp \left(\int_{r_1}^r \sqrt{2m (\mathcal{U} - E)} \frac{dr}{\hbar} \right) \quad (I.70)$$

Cette solution se raccorde à la solution suivante dans la région II :

$$u_{II}(r) = \frac{1}{\sqrt{p_r}} \cos \left(\int_{r_1}^r p_r dr - \frac{\pi}{4} \right) \quad (I.71)$$

L'identification des deux expressions (I.69) et (I.71) pour $u(r)$ conduit à la condition de quantification bien connue :

$$\frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} p_r dr = \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \pi \quad (I.72)$$

Dans le cas qui nous intéresse, l'action radiale est exactement intégrable.

On obtient ⁽²⁶⁾ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r p_r dr = & \sqrt{2\rho - \frac{\rho^2}{v^2} - \left(\ell + \frac{1}{2}\right)^2} - v \operatorname{Arccsin} \left(1 - \frac{\rho}{v^2}\right) \left(1 - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{v^2}\right)^{-1/2} \\ & - \left(\ell + \frac{1}{2}\right) \operatorname{Arccsin} \left(1 - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{\rho}\right) \left(1 - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{v^2}\right)^{-1/2} + \left(v - \ell - \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (I.73)$$

où ρ est la variable radiale en unités atomiques $\rho = \frac{r}{a_0}$, v le réel défini par :

$$v = \sqrt{\frac{R_y}{-E}} = \sqrt{-\frac{me^4}{2\hbar^2 E}} \quad (I.74)$$

L'intégrale est particulièrement simple pour $r = r_2$. On obtient :

$$\int_{r_1}^{r_2} p_r dr = \left(v - \ell - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar \quad (I.75)$$

La condition de quantification impose donc $v = n_r + \ell + 1$, c'est-à-dire $v = n$ entier : on retrouve exactement, avec l'expression (I.74), la formule de Balmer, c'est-à-dire une expression valable non seulement pour n et ℓ grands, mais pour toutes valeurs de n et de ℓ . Notons que la méthode s'applique aussi bien à l'état de $\ell = 0$ puisque $L = \hbar/2$ dans ce cas. Le potentiel centrifuge

n'est pas nul, et les calculs précédents s'appliquent, et donnent la bonne valeur à l'énergie, même si nous nous trouvons hors des conditions de validité de la théorie. Ainsi, pour la théorie BKW, l'état S n'est pas un état de moment cinétique nul, mais minimal.

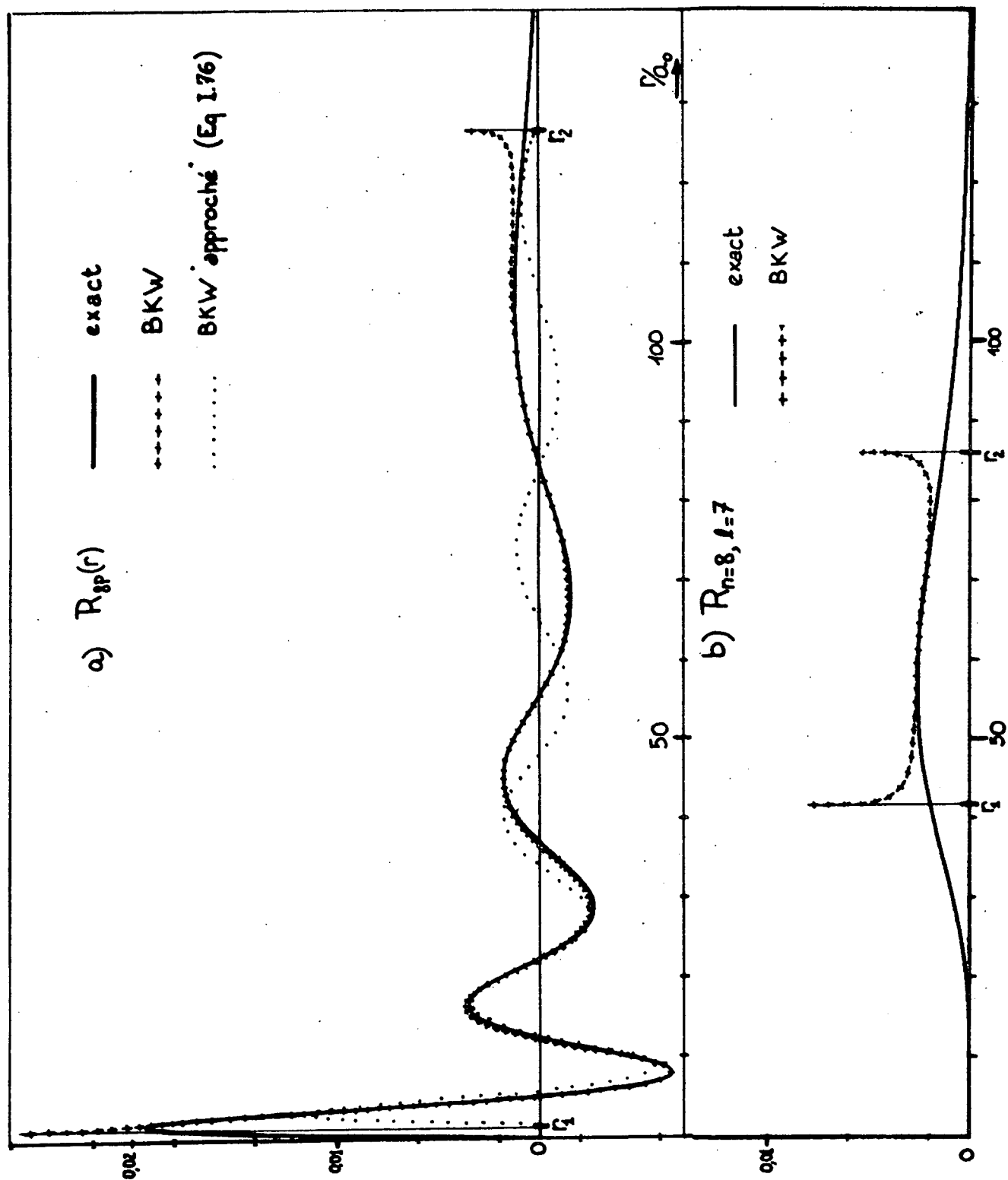
Dans les régions où la méthode s'applique, il est possible d'obtenir des expressions approchées de l'intégrale d'action plus simples à manier que l'expression (I.73). On obtient les formules suivantes (en supposant $\ell \ll n$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ pour } r \gg r_2 : \\ R_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{n\ell}(r) = \frac{2^n \sqrt{8n}}{(2n)!} \rho^{n-1} e^{-\rho} \quad (\text{région III}) \\ \\ \bullet \text{ pour } r_1 \ll r \ll r_2 : \\ R_{n\ell}(r) = (-1)^\ell \left(\frac{2}{\pi^2} \right)^{1/4} n^{-3/2} \rho^{-3/4} \frac{1}{\rho^{3/4}} \quad (\text{I.76}) \\ \times \cos \left[\sqrt{8\rho} \left(1 - \frac{\rho}{12n^2} - \frac{3(\ell + \frac{1}{2})^2}{8\rho} - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{4n^2} \right) - \frac{\pi}{4} \right] \quad (\text{région II}) \end{array} \right.$$

Dans la dernière expression, le coefficient multiplicatif de $\sqrt{8\rho}$ est proche de 1. $R_{n\ell}(r)$ est donc proportionnel à $\cos \left(\sqrt{8\rho} - \frac{\pi}{4} \right)$, ce que l'on peut aussi obtenir en utilisant le développement asymptotique de la fonction de Bessel $J_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho})$ qui décrit la solution d'énergie nulle (équ. (I.58)). L'identification des 2 passages à la limite a l'intérêt de fournir la constante de normalisation de la solution BKW. Cette constante est donnée dans l'expression (I.76). Celle de la fonction d'onde de la région III a été obtenue par continuité au passage $r = r_2$.

Nous avons tracé sur les figures 10-a et 10-b la variation de la fonction d'onde avec r , pour $n=8$ et pour des valeurs très différentes de ℓ ; $\ell=1$ et $\ell=7$, afin de nous faire une idée plus précise des variations de la probabilité de présence de l'électron dans son état très excité, et aussi afin de comparer dans ce cas fonction d'onde exacte et fonction d'onde BKW.

Pour un état de faible moment cinétique, la fonction d'onde oscille un très grand nombre de fois dans la région II du mouvement classique, avant de s'amortir exponentiellement dans la région "classiquement interdite" III. La comparaison entre fonction d'onde exacte (en traits pleins) et fonction



d'onde BKW (croix) montre que la méthode semi-classique donne une très bonne approximation de la fonction d'onde dans tout l'espace, excepté les zones très rapprochées des points classiques de rebroussement r_1 et r_2 , où la fonction d'onde BKW diverge, et ce pour une valeur modérément grande de n et pour la valeur 0 de ℓ . La solution BKW approchée (formule (I.76)), représentée en pointillés, n'est valable, elle, qu'assez loin des points de rebroussement, c'est-à-dire dans une région peu étendue pour $n = 9$, mais qui croît lorsque n grandit. On pourra donc faire confiance à la solution semi-classique pour décrire les phénomènes qui ne donnent pas trop d'importance aux régions de l'espace voisines de $r = r_1$ et $r = r_2$, et ce quelle que soit la valeur de ℓ .

Lorsque n est très grand, l'expression approchée (I.76) donne une bonne approximation de la fonction d'onde dans la région $r_1 \ll r \ll r_2$; ce qui nous permet d'énoncer les caractéristiques suivantes des fonctions d'ondes, valables à l'ordre le plus bas en $1/n$:

■ Dans la région II, les oscillations de $R_{n\ell}(r)$ croissent en période avec r : les zéros de la fonction d'onde sont donnés par l'expression

$r_k = a_0 \frac{\pi^2}{8} \left(k + \frac{1}{4} \right)^2$ avec k entier. L'amplitude de ces oscillations décroît très lentement avec r . La fonction d'onde ne dépend de ℓ que par son signe et par la taille de la région II, c'est-à-dire par le nombre d'oscillations.

■ Dans la région III, $R_{n\ell}(r)$ décroît de manière monotone sur un intervalle égal à na_0 , et ne dépend pas du tout de ℓ .

On retrouve ici, dans l'approximation semi-classique, une propriété des états très excités que nous avons remarquée dans l'approche purement classique : loin du noyau, ces états se comportent d'une manière déterminée uniquement, en première approximation, par n et non par ℓ .

La figure 10-b donne la variation avec r de la fonction d'onde (traits pleins) pour $n=8$ et $\ell=7$ (correspondant à l'orbite classique circulaire), ainsi que la fonction d'onde BKW (croix) dans la région du mouvement classique. La fonction d'onde a, dans ce cas, une seule bosse, dont le maximum correspond à $r = n(n-1)a_0$, de largeur approximativement égale à n^2a_0 . Dans ce cas, la solution BKW est une bonne approximation de la solution exacte pour des valeurs

de r assez éloignées de r_1 et r_2 , mais apparemment la solution BKW ne permet pas plus de s'approcher des points de rebroussement r_1 et r_2 dans ce cas où ℓ est grand que dans le cas précédent où ℓ est minimum.

La méthode semi-classique appliquée au potentiel coulombien a donc un champ d'application beaucoup plus vaste que la théorie de la méthode BKW ne le laisse supposer. Cette heureuse propriété est certainement liée à la symétrie supérieure du potentiel coulombien, dont une autre manifestation est la dégénérescence en ℓ de l'énergie. La fonction d'onde dépendant peu de ℓ , toute approximation de celle-ci, valable pour les grandes valeurs de ℓ , sera aussi une bonne approximation de la fonction pour les faibles valeurs de ℓ .

C. EFFET DU COEUR. APPROCHE SEMI-CLASSIQUE

Nous supposons tout d'abord l'effet du coeur décrit par un potentiel $\mathcal{V}(r)$ qui diffère de $-e^2/r$. Il en résulte que la symétrie dynamique spécifique du potentiel coulombien est violée : il n'y a plus dégénérescence en ℓ . Pour décrire cet effet et introduire le défaut quantique, nous allons, dans un premier temps, utiliser la méthode BKW qui permet une approche simple du problème. Dans le paragraphe suivant, nous exposerons les principes d'une approche purement quantique des effets du coeur.

1. EFFETS A COURTE PORTEE

a) Niveaux d'énergie

Le potentiel n'est modifié que près de l'origine, dans une sphère de rayon r_0 . Nous ne considérons que les états de faible ℓ , c'est-à-dire ceux pour lesquels la région, que nous avons appelée II du mouvement classique, empiète sur le coeur. (Il en résulte un déplacement du point de rebroussement de r_1 en r'_1). Nous supposons de plus que r_1 et r_0 sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que la méthode de raccordement des fonctions d'onde BKW puisse s'appliquer dans l'intervalle (fig. 11). Il en résulte que l'on peut écrire

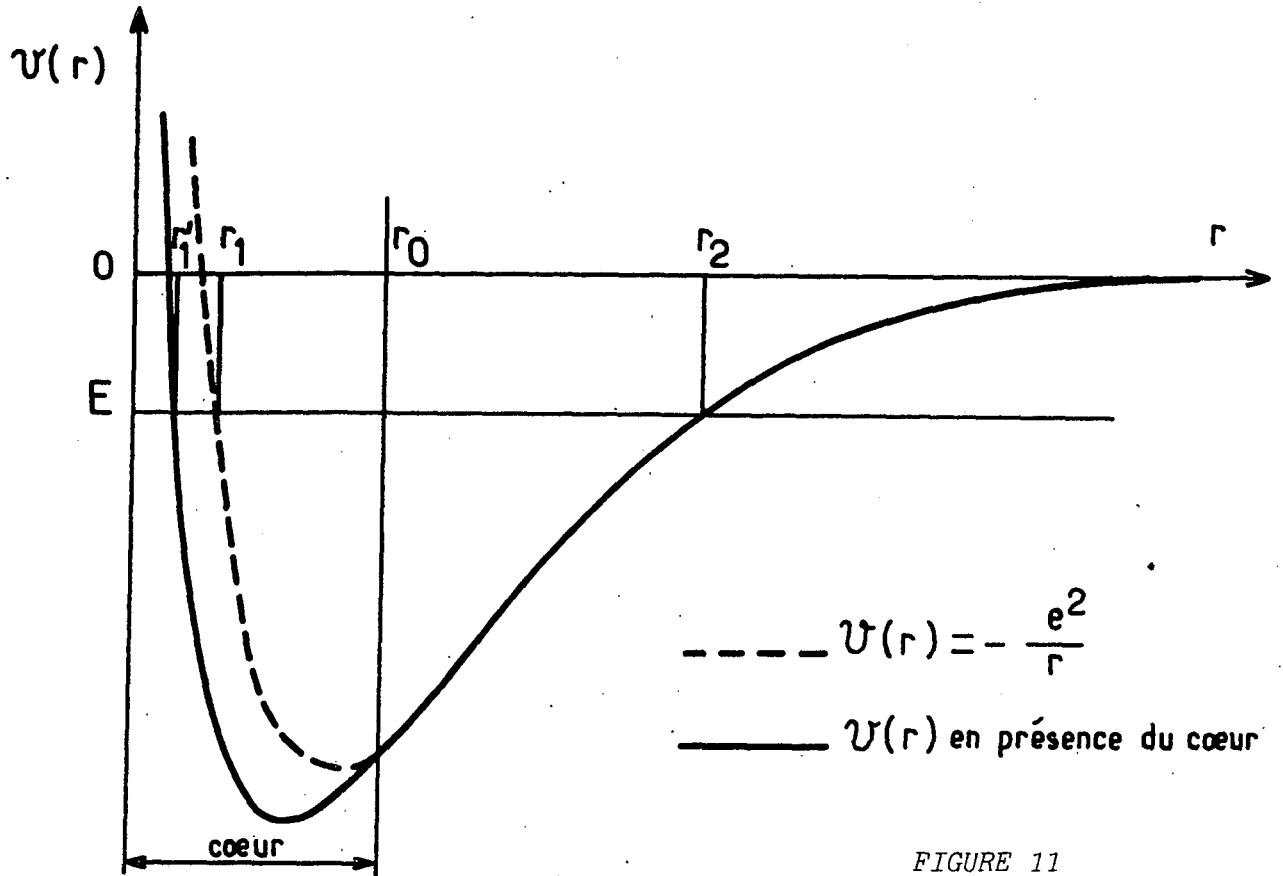


FIGURE 11

avec le nouveau potentiel la condition de quantification de l'action radiale :

$$\frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(E - V(r) - \frac{\hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})^2}{2mr^2})} dr = (n + \frac{1}{2}) \pi \quad (I.77)$$

Mais l'intégrale du premier membre de (I.77) ne diffère de l'intégrale coulombienne que dans le cœur. On peut donc écrire :

$$(n + \frac{1}{2}) \pi = \frac{1}{\hbar} \left[\int_{r_1}^{r_0} \sqrt{2m(E - V - \frac{\hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})^2}{2mr^2})} dr + \int_{r_0}^{r_2} \sqrt{2m(E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})^2}{2mr^2})} dr \right] \quad (I.78)$$

Nous pouvons faire usage de l'expression exacte (I.73) de l'intégrale d'action coulombienne calculée entre les deux points r_1 et r_2 où s'annule le radical. Définissons la quantité $\delta(E, \ell)$ par :

$$\delta(E, \ell) = \frac{1}{\pi \hbar} \left(\int_{r_1}^{r_0} \sqrt{2m(E - V(r) - \frac{\hbar^2(\ell + \frac{1}{2})^2}{2mr^2})} dr - \int_{r_1}^{r_0} \sqrt{2m(E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2(\ell + \frac{1}{2})^2}{2mr^2})} dr \right)$$

$$= \frac{1}{\pi \hbar} \left(\int_{\text{coeur}} p_r dr - \int_{\text{coeur}} p_{\text{coulombien}} dr \right) \quad (I.79)$$

il vient alors :

$$(n_r + \frac{1}{2})\pi = \frac{1}{\hbar} \left[\left(v - \ell - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar \right] + \pi \delta(E, \ell) \quad (I.80)$$

soit

$$v = n_r + \ell + 1 - \delta(E, \ell) \quad (I.81)$$

$n_r + \ell + 1 = n$ est le nombre quantique principal. Utilisant la relation (I.74) liant l'énergie et le paramètre v , il vient finalement ⁽³³⁾⁽³⁴⁾ :

$$E = - \frac{R_y}{[n - \delta(E, \ell)]^2} \quad (I.82)$$

On trouve ainsi la formule de Rydberg ⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Le paramètre $\delta(E, \ell)$ défini par la relation (I.79) est donc le défaut quantique défini empiriquement par RYDBERG. On peut développer le défaut quantique en puissances de E et obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(E, \ell) = \delta_0 + E\delta_1 + \dots \\ \text{avec } \delta_0 = \frac{1}{\pi \hbar} \left[\int_{\text{coeur}} p_r(E=0) dr - \int_{\text{coeur}} p_{\text{coulombien}}(E=0) dr \right] \\ \delta_1 = \frac{m}{\pi \hbar} \left[\int_{\text{coeur}} \frac{dr}{p_r(E=0)} - \int_{\text{coeur}} \frac{dr}{p_{\text{coulombien}}(E=0)} \right] \end{array} \right. \quad (I.83)$$

Il faut remarquer que le défaut quantique est la traduction quantique du phénomène de précession des orbites induit par le coeur. En effet, l'expression (I.24) de l'angle de précession classique $\Delta\theta$ peut aussi se mettre sous la forme :

$$\Delta\theta = -2 \frac{\partial}{\partial L} \left(\int_{r_1}^{r_2} p_r dr \right) = -2 \frac{\partial}{\partial L} \left[\int_{r_1}^{r_0} p_r dr - \int_{r_1}^{r_0} p_{\text{coulombien}} dr + \int_{r_1}^{r_2} p_{\text{coulombien}} dr \right] \quad (I.84)$$

puisque $p_r = p_{\text{coulombien}}$ pour $r > r_0$. Le dernier terme de la somme n'est autre que la précession associée au mouvement coulombien qui vaut 0. Nous obtenons alors la relation suivante liant précession et défaut quantique (compte tenu que $L = (\ell + \frac{1}{2}) \hbar$) :

$$\boxed{\Delta\theta = -2\pi \frac{\partial}{\partial \ell} \delta(E, \ell)} \quad (\text{I.85})$$

ou encore :

$$\delta(E, \ell) = \frac{1}{2\pi} \int_{(\ell + \frac{1}{2})\hbar}^{(\ell_1 + \frac{1}{2})\hbar} \Delta\theta(L) dL \quad (\text{I.86})$$

ℓ_1 étant choisi suffisamment grand pour que l'orbite ne passe pas dans le coeur, donc que la précession soit nulle. Le défaut quantique est ainsi lié, non pas directement à la précession de l'orbite, mais à son intégrale sur le moment cinétique. En particulier, comme l'angle de précession $\Delta\theta$ est positif, le défaut quantique est une fonction décroissante de ℓ . D'autre part, nous allons pouvoir utiliser les résultats des calculs purement classiques de la partie A.2. pour en tirer certaines propriétés sur les défauts quantiques. Ceci sera fait dans le 3e paragraphe de cette partie.

b) Fonctions d'onde

Nous sommes en mesure de donner une expression exacte (dans le cadre de l'approximation BKW) des fonctions d'onde hors du coeur.

Dans la zone II, celle-ci est en effet donnée par l'expression (I.71) :

$$u_\ell(r) = \frac{1}{\sqrt{p_r}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r p_r dr - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{I.87})$$

qui peut aussi s'écrire en fonction du défaut quantique :

$$u_\ell(r) = \frac{1}{\sqrt{p_r}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r p_{\text{coulombien}} dr - \frac{\pi}{4} + \pi\delta(E, \ell) \right) \quad (\text{I.88})$$

L'intégrale restante est calculable et donnée par la formule (I.73). On obtient donc pour $\frac{1}{2} (\ell + \frac{1}{2})^2 a_0 \ll r \ll 2n^2 a_0$:

$$u_{nl}(r) = A_{nl} \rho^{1/4} \cos \left(\sqrt{8\rho} - \frac{3\pi}{4} + \pi\delta(E, l) \right) \quad (I.89)$$

Dans la région III, la fonction d'onde est la même que dans le cas coulombien :

$$u_{nl}(r) = A'_{nl} \rho^{\nu} e^{-\frac{\rho}{\nu}} \quad (I.90)$$

à la seule différence que le paramètre ν n'est plus l'entier n mais le "nombre quantique effectif"

$$\nu = n - \delta \quad (I.91)$$

n étant défini par $n = k + l + 1$ où k est le nombre de noeuds de la fonction d'onde. Ainsi, on obtient une autre interprétation du défaut quantique; c'est (au facteur π près) le déphasage de la fonction d'onde dans la région du mouvement classique. On peut trouver un lien analogue entre déphasage et déplacement d'énergie (ou de fréquence) dans la théorie des cavités électromagnétiques résonnantes. L'introduction dans la cavité d'un corps d'indice différent et de petites dimensions (l'analogue du coeur) a pour effet de déphaser l'onde électromagnétique dans toute la cavité et, par là même, déplace légèrement les fréquences de résonance de la cavité.

L'effet d'un tel déphasage dû au coeur ne se limite pas, bien entendu, aux états d'énergie négative. Il modifie aussi les fonctions d'onde du spectre continu. Il est facile de montrer ⁽²⁸⁾ que le défaut quantique (ou plutôt son prolongement à $E > 0$) est lié aux déphasages σ_l bien connus qui sont introduits dans la théorie des collisions lorsqu'on utilise la décomposition des états du continuum en harmoniques sphériques, par la relation :

$$\sigma_l = -\frac{1}{ka_0} \text{Log } 2kr - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1 + \frac{i}{ka_0}) + \pi\delta(l, E) \quad (I.92)$$

les trois premiers termes étant les termes habituels de la diffusion purement coulombienne. Ceci illustre une fois de plus l'absence totale de discontinuité des propriétés des états lorsqu'on passe du spectre discret au spectre continu.

Les constantes de normalisation A_{nl} et A'_{nl} sont difficiles à calculer dans le cadre de l'approximation BKW, puisque celle-ci ne fournit pas

d'expression de la fonction d'onde près du noyau et près des points r_1 et r_2 . Nous les obtiendrons dans la partie suivante en comparant solution BKW et solution obtenue par la méthode du défaut quantique.

2. EFFETS A LONGUE PORTEE

Nous avons exposé la méthode BKW pour les effets à courte portée pour des raisons de simplicité de présentation, mais il est évident que l'on peut reconduire le même raisonnement si le potentiel $\mathcal{V}$ s'écrit :

$$\mathcal{V}(r) = -\frac{e^2}{r} + \delta \mathcal{V} \quad (I.93)$$

$\delta \mathcal{V}$ étant une faible correction non nulle dans tout l'espace. L'impulsion radiale p_r est modifiée dans tout l'espace d'une quantité $\frac{\partial p_r}{\partial \mathcal{V}} \delta \mathcal{V}$. Le défaut quantique est alors la différence des actions sur toute la région du mouvement classique

$$\left. \begin{aligned} \delta(E, \ell) &= \frac{1}{\pi \hbar} \left(\int_{r_1}^{r_2} p_r dr - \int_{r_1}^{r_2} p_{\text{coulombien}} dr \right) \\ \delta_{E, \ell} &= \frac{1}{\pi \hbar} \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial p}{\partial \mathcal{V}} \delta \mathcal{V}(r) dr \end{aligned} \right\} \quad (I.94)$$

La relation entre angle de précession et défaut quantique reste. Dans le cas des corrections multipolaires, il suffit de dériver le résultat du calcul classique des équations (I.40) et (I.41) par rapport à ℓ pour obtenir le défaut quantique. On obtient :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{\text{dip}} &= \frac{\alpha'_0 m^3 e^4}{\hbar^7} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})^5} - \frac{1}{4} \frac{1}{v^2 (\ell + \frac{1}{2})^3} \right) \\ \delta_{\text{prop}} &= -B \frac{m^4 e^6}{\hbar^8} \left(\frac{5}{2} \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})^7} - \frac{3}{2} \frac{1}{v^2 (\ell + \frac{1}{2})^5} \right) \\ \delta_{\text{quad}} &= -C \frac{m^5 e^8}{\hbar^{10}} \left(\frac{35}{8} \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})^9} - \frac{15}{4} \frac{1}{v^2 (\ell + \frac{1}{2})^7} + \frac{3}{8} \frac{1}{v^2 (\ell + \frac{1}{2})^5} \right) \end{aligned} \right\} \quad (I.95)$$

On remarque que le défaut quantique est alors une fonction qui décroît très rapidement en fonction de ℓ , rendant quasi-dégénérés les niveaux de grand ℓ . Ce résultat a été obtenu dans le cadre de la vieille mécanique quantique de BOHR-SOMMERFELD par BORN et HEISENBERG ⁽⁸⁾. On peut aussi l'obtenir, de manière moins directe, par un simple calcul de perturbation de l'énergie d'un atome d'hydrogène par le potentiel perturbateur δV ⁽³⁵⁾. On trouve alors un terme correctif à l'énergie proportionnel à $1/n^3$, que l'on identifie au terme en $1/n^3$ du développement de la formule de Rydberg en $1/n$:

$$E = - \frac{R}{(n-\delta)^2} = - \frac{R}{n^2} + \frac{2R\delta}{n^3} + \dots \quad (\text{I.96-a}) .$$

Le terme de perturbation dipolaire est simplement $-\frac{\alpha'_0}{2} \langle \frac{1}{r^4} \rangle$. On obtient donc :

$$E = - \frac{R}{n^2} - \frac{\alpha'_0}{2a_0^4 n^3} \left[\frac{3}{2} \frac{1}{(\ell - \frac{1}{2}) \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1) (\ell + \frac{3}{2})} - \frac{1}{2} \frac{1}{(\ell - \frac{1}{2}) (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + \frac{3}{2}) n^2} \right] \quad (\text{I.96-b})$$

En comparant (I.95) et (I.96-b) on retrouve bien la même expression de δ pour les grandes valeurs de ℓ . Cette méthode, purement quantique, présente l'avantage de donner une expression plus exacte de la dépendance en ℓ pour les petites valeurs de ℓ : il faut dans (I.95) remplacer $(\ell + \frac{1}{2})^5$ par $(\ell - \frac{1}{2}) \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1) (\ell + \frac{3}{2})$ et $(\ell + \frac{1}{2})^3$ par $(\ell - \frac{1}{2}) (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + \frac{3}{2})$ (qui diffèrent de moins de 1% dès que $\ell \geq 6$).

3. LES DEFAUTS QUANTIQUES

La théorie BKW nous a permis de mettre en lumière l'importance du paramètre $\delta(E, \ell)$ -le défaut quantique- dans la description des états très excités. Ce simple nombre permet en effet de rendre compte complètement de l'interaction très complexe entre l'électron très excité et l'ensemble des autres électrons et du noyau, pourvu qu'on s'intéresse aux propriétés de cet électron hors du coeur. On voit donc qu'il représente bien plus qu'un simple paramètre phénoménologique pour rendre compte des positions des raies atomiques, tel qu'il avait été introduit par RYDBERG ⁽⁵⁾⁽⁶⁾; et nous le rencon-

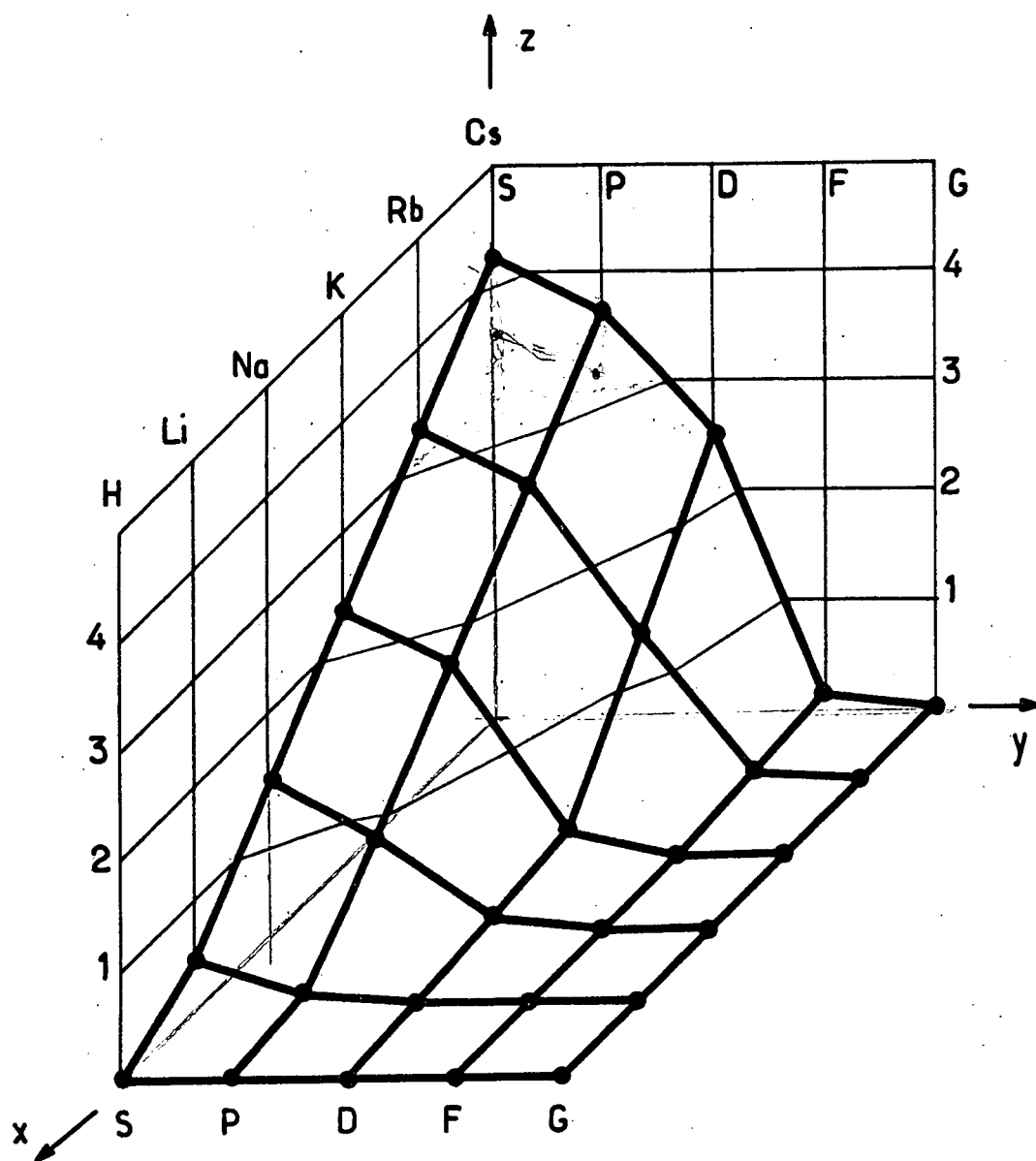


Fig.12 Défauts quantiques des alcalins

trerons dans la suite de cet exposé dans la majorité des expressions analytiques exprimant les propriétés des états très excités. Ce paragraphe a pour but de mieux connaître ce paramètre et ses propriétés.

La figure 12 permet de comparer entre elles les valeurs expérimentales des défauts quantiques des alcalins. Elle montre la variation du défaut quantique (axe Oz) en fonction de l'alcalin (axe Ox croissant du plus lourd au plus léger) et du moment cinétique orbital de la série (axe Oy). On observe trois régions essentielles dans ce diagramme :

- la première correspond aux grandes valeurs de l et aux petits numéros atomiques : les défauts quantiques y sont proches de 0. C'est la région où seuls les effets à longue portée contribuent à δ .
- la deuxième correspond aux petites valeurs de l et aux grands numéros atomiques : les défauts quantiques y sont grands et croissent rapidement avec Z à l fixé. C'est la région des "niveaux pénétrants" pour lesquels l'effet du coeur est très important.
- la dernière est la région frontière entre les deux précédentes. Elle correspond à la région de rupture de pente de la surface représentée sur la figure 12. On peut qualifier ces états d'états "semi-pénétrants" ou états "tangents" au coeur. Ce sont les états P du Lithium, D du Sodium et du Potassium, F du Rubidium et du Césium. Nous verrons, dans la partie F de ce chapitre, qu'ils ont des propriétés particulières.

La distance minimale d'approche correspondant à ces états permet de se faire une idée du rayon r_0 du coeur de chacun des alcalins, qui vaut donc environ $\frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2} a_0$ soit 1.1 a_0 pour le Lithium, 3.1 a_0 pour le Sodium et le Potassium, 6.1 a_0 pour le Rubidium et le Césium.

La relation (I.85) relie simplement le défaut quantique à la précession de l'orbite classique sous l'effet du coeur. Nous avons vu qu'elle entraînait notamment que le défaut quantique est une fonction décroissante de l , ce qui est conforme à l'expérience. Remarquons que la formule (I.86) peut aussi s'approcher par l'expression suivante :

$$\delta(E, l) \approx \sum_{l_1 \geq l} \frac{\Delta\theta(l_1)}{2\pi} \quad (I.97)$$

ce qui signifie que le défaut quantique n'est autre que la somme du nombre de tours de précession effectués par les électrons dans tous les états de moment cinétique supérieur ou égal au moment cinétique du niveau considéré. Le paragraphe A.2.b.β) sur la précession dans le modèle simple de résidus à une seule sphère permet alors de comprendre certaines caractéristiques des défauts quantiques. En effet, nous avons vu que l'angle de précession était maximum (et égal à 2π) pour les orbites tangentes, puis diminuait pour les orbites de plus en plus pénétrantes. On en déduit que le défaut quantique augmente très rapidement à partir de 0 lorsque l diminue et qu'on passe d'un état non pénétrant au premier état pénétrant (ce saut étant de l'ordre de 1), puis que la courbe s'infléchit lorsqu'on s'approche de $l = 0$, où l'angle de précession est nul ou proche de 0. Cela correspond effectivement bien à l'allure de la variation de δ avec l sur la figure 12. Par contre, ce modèle simplifié est impuissant à rendre compte quantitativement des défauts quantiques. Par exemple, si on ajuste la valeur de r_0 pour trouver la bonne valeur du défaut quantique des niveaux S δ_S du sodium, on trouve $r_0 = 1,7 a_0$ qui est une valeur acceptable; mais on en déduit une valeur de $\delta_P = 0,54$ plus petite que la valeur expérimentale ($\sim 0,85$). En effet, la charge du coeur dans le cas du sodium, d'après la figure 1, présente un second maximum proche du coeur correspondant à la couche électronique 1s. Seul l'état S est sensible à ce second maximum, qui augmente donc la précession. Il est évidemment possible de prendre un modèle classique plus raffiné, à sphères concentriques, plus proche de la réalité; mais comme il comprend autant de paramètres ajustables que de défauts quantiques à déterminer, il servira simplement à déterminer les rayons de ces différentes sphères. La figure 12 révèle enfin une propriété des défauts quantiques des alcalins, dont l'interprétation est simple et qui nous sera très utile pour la partie expérimentale de ce travail (par exemple pour les transitions à 2 photons entre niveaux S) : la différence des défauts quantiques des niveaux S et P est proche de 0,5 à quelques pour cent près (sauf évidemment pour le Lithium où l'état P n'est pas un niveau pénétrant). En utilisant la relation (I.97), cela implique que la précession d'une orbite de $l \approx 0$ est proche d'un demi-tour, et cela quel que soit l'alcalin. La théorie semi-classique à une sphère uniformément chargée est impuissante pour rendre compte de cet effet, puisque dans ce modèle la précession θ tend régulièrement vers 0 lorsque $l \rightarrow 0$. A ma connaissance, personne n'a encore donné d'interprétation physique claire de ce phénomène en apparence simple.

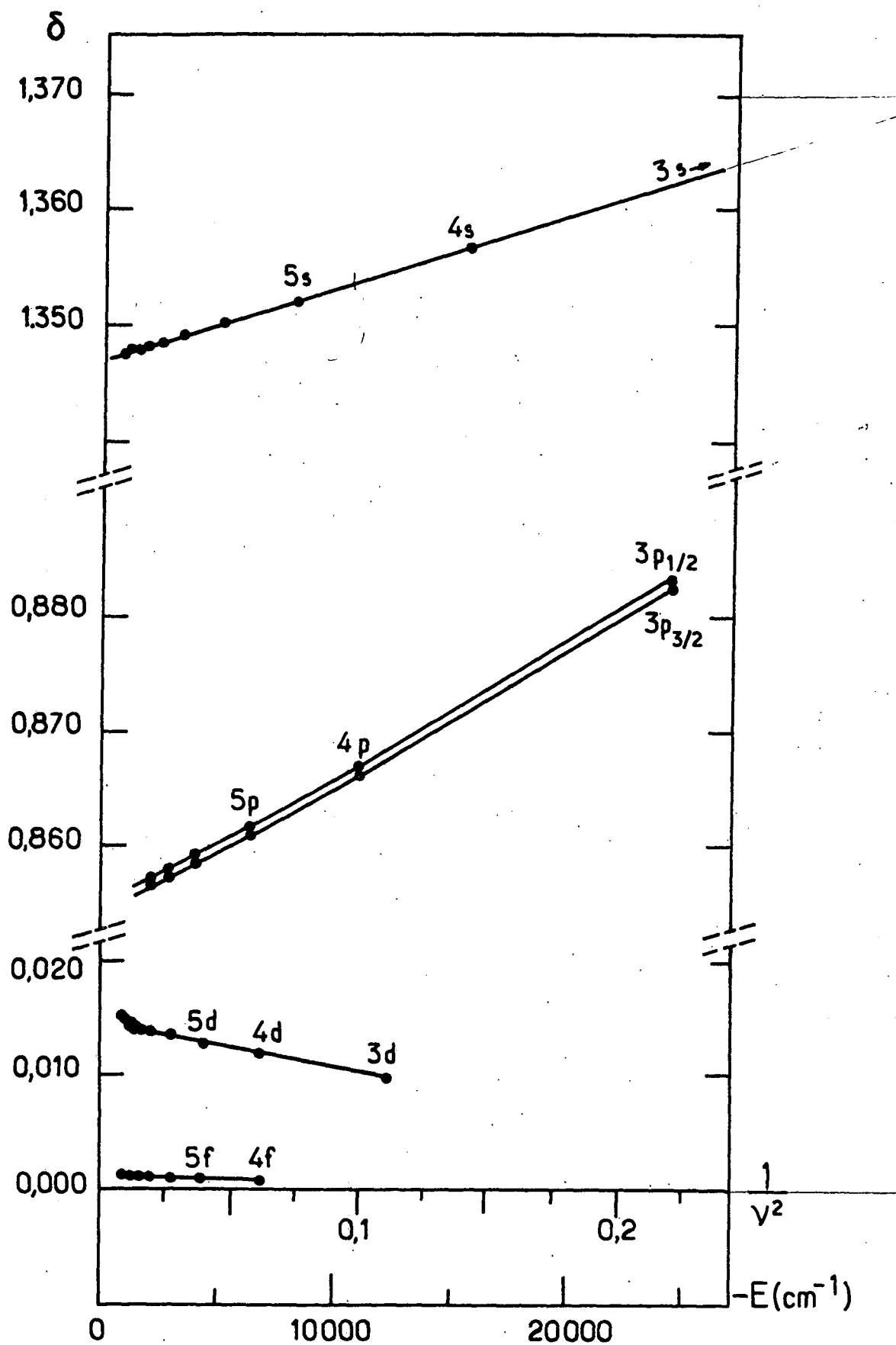


Fig.13 - Variation des défauts quantiques dans le sodium (³⁶)

La formule BKW (I.79) relie simplement le défaut quantique au potentiel dans le coeur. La référence ⁽³⁴⁾ montre qu'en prenant un potentiel décrivant en détail le coeur (potentiel de Hartree-Fock + terme local semi-classique d'échange donné par la formule (I.9)), on obtient un excellent accord entre les défauts quantiques semi-classiques et les valeurs expérimentales, même pour $\ell = 0$, cas où la méthode BKW est apparemment non justifiée pour les petites valeurs de r .

Une question intéressante est la résolution du problème inverse : la détermination expérimentale précise des défauts quantiques permet-elle d'obtenir des renseignements précis sur le potentiel du coeur ? La facilité avec laquelle un modèle aussi simpliste que celui des sphères chargées concentriques permet de rendre compte des défauts quantiques expérimentaux nous oblige à être réservés sur la réponse à cette question. Il est probable que de nombreux potentiels $\mathcal{V}(r)$ permettent d'obtenir des valeurs de $\delta(E, \ell)$ en bon accord avec l'expérience.

Enfin, la discussion du paragraphe A.2.b.γ) nous permet de faire quelques remarques générales sur la variation du défaut quantique avec l'énergie, c'est-à-dire avec n . Les relations (I.97) et (I.42) impliquent que $\delta(E, \ell)$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\delta(E, \ell) \approx \delta_0(\ell) + \left(\sum_{\ell_1 \geq \ell} \frac{\lambda(\ell_1)}{2\pi} \right) E + \dots \quad (\text{I.98})$$

ce qui entraîne que le défaut quantique est une fonction croissante de l'énergie (donc décroissante de $1/n^2$) pour les états de grande valeur de ℓ correspondant aux états non pénétrants (ce qui est confirmé par les expressions analytiques (I.95)). Les effets liés aux orbites pénétrantes étant beaucoup plus grands que ceux liés aux orbites non pénétrantes, les valeurs négatives des $\lambda(\ell_1)$ des orbites pénétrantes l'emporteront dans la somme de l'équation (I.98) sur les valeurs positives des orbites non pénétrantes. On en déduit que, pour les états de faible valeur de ℓ correspondant aux états pénétrants, le défaut quantique est une fonction décroissante de E , donc une fonction croissante de $1/n^2$. La figure 13 montre la variation des défauts quantiques expérimentaux du Na en fonction de $1/n^2$ pour les niveaux de n moyennement élevés, déterminés par RISBERG ⁽³⁶⁾. On observe très clairement cet effet, entre les états pénétrants S et P d'une part, et les états D et F non pénétrants d'autre part.

D. EFFET DU COEUR. APPROCHE PUREMENT QUANTIQUE

Cette méthode, appelée théorie du défaut quantique (QDT), est principalement exposée dans les papiers de HARTREE (³⁷) , HAM (³⁰) , SEATON (²⁸) , FANO (³⁸) , et a été étendue, sous la forme de la "multi-channel quantum defect theory" (MCQDT), aux spectres des atomes à plusieurs électrons.

L'idée principale de la méthode consiste à ne s'intéresser qu'à la région où le potentiel est connu exactement, c'est-à-dire hors du coeur. Si on néglige les effets à longue portée, que l'on peut toujours traiter ensuite comme perturbation, la fonction d'onde cherchée est alors solution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène, dans laquelle on impose des conditions aux limites non pas sur le noyau, mais à la surface d'une sphère entourant le coeur. Ces conditions aux limites sont imposées par les caractéristiques de la fonction d'onde dans le coeur.

Si l'on s'en tient à cette simple remarque de bon sens, tout ce qu'on peut dire de manière générale est qu'il faut satisfaire la condition à l'infini $u(\infty) = 0$. Si on utilise la base des fonctions coulombiennes W et M décrite dans le paragraphe I.B.1, on voit que seule la fonction W présente le bon comportement à l'infini. On a donc :

$$u_{\nu, \ell}(r) = A_{\nu \ell} W_{\nu, \ell+ \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right) \quad (I.99)$$

dans lequel ν est un réel quelconque. On a donc l'allure générale de la fonction d'onde solution mais aucune indication sur la quantification de l'énergie, c'est-à-dire sur les valeurs de ν à utiliser dans l'expression (I.46). On peut, à ce niveau, introduire de l'extérieur cette quantification, c'est-à-dire utiliser les valeurs de ν déduites des mesures expérimentales des niveaux d'énergie de l'atome ($\nu = \sqrt{-Ry/E}$) ou bien prendre ν sous la forme du nombre quantique effectif $n-\delta$, où δ est calculé par la méthode précédente. On obtient ainsi les fonctions d'onde hors du coeur correspondant à des niveaux d'énergie donnée. Ceci nous sera d'un grand secours pour calculer les éléments de matrice de nombreuses observables.

1. QUANTIFICATION DE L'ENERGIE

Mais il est toutefois possible d'introduire le défaut quantique dans le cadre de cette approche et d'en donner une expression utilisable dans un calcul. En effet, la forme du potentiel du coeur (moyennant certaines hypothèses) entraîne certaines contraintes pour la fonction d'onde solution à la surface du coeur, lesquelles imposent une forme donnée pour v .

HAM ⁽³⁰⁾ a en effet démontré, en 1955, le théorème suivant : Lorsque le potentiel $\mathcal{V}(r)$ vu par l'électron est tel qu'il existe deux nombres r_1 et r_0 ($0 < r_1 \leq r_0$) ayant les propriétés suivantes :

- pour $r > r_0$ $\mathcal{V}(r) = -\frac{e^2}{r}$
- pour r compris entre 0 et r_1 $\mathcal{V}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + g(r)$ avec $g(r)$ fonction analytique de r
- pour r compris entre r_1 et r_0 , $\mathcal{V}(r)$ est simplement continu "par morceaux", alors il existe une solution de l'équation de Schrödinger satisfaisant la condition à l'origine $u_{\nu\ell}(0) = 0$ et qui est une fonction analytique de l'énergie.

Ainsi, moyennant un certain nombre d'hypothèses assez peu contraignantes sur le potentiel, la solution présente la caractéristique d'être développable en puissance de l'énergie E , c'est-à-dire en puissances de $1/v^2$. Pour la suite de l'exposé, nous supposons que $\mathcal{V}(r)$ a ces propriétés, ce qui est vrai à une très bonne approximation.

Il nous faut donc chercher pour $r > r_0$ une fonction coulombienne qui soit analytique en v^2 . Or l'examen du développement en série de $M_{\nu, \ell + \frac{1}{2}}$ (éq. I.49) montre que cette fonction, à cause du terme en x^ν n'a pas en général cette propriété. Par contre, il est facile de voir que la fonction $v^{\ell+1} M_{\nu, \ell + \frac{1}{2}}$ régulière à l'origine est développable en puissances de $1/v$. La propriété de parité :

$$M_{\nu, \ell + \frac{1}{2}}(x) = (-1)^{\ell+1} M_{-\nu, \ell + \frac{1}{2}}(x) \quad (\text{I.100})$$

suffit alors à montrer que la fonction :

$$y_1(v, \ell; \rho) = \frac{(v)^{\ell+1}}{\Gamma(2\ell+2)} M_{v, \ell + \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{v} \right) \quad (I.101)$$

est une fonction paire de v , donc est à la fois solution de l'équation de Schrödinger coulombienne et développable en puissances de $1/v^2$, donc de l'énergie (le facteur $\Gamma(2\ell+2)$ n'est là que pour des raisons de commodité). Il faut alors chercher une deuxième solution coulombienne analytique en E . On peut montrer⁽²⁸⁾ qu'une telle fonction existe. Donnons-en l'expression pour mémoire :

$$y_2 = \lim_{\lambda \rightarrow \ell} \frac{1}{\sin \pi(2\lambda+1)} \left[A(v, \lambda) \cos(2\lambda+1)\pi y_1(v, \lambda; \rho) - y_1(-v, -\lambda-1; \rho) \right] - G(v, \ell) y_1(v, \ell; \rho) \quad (I.102)$$

$$\text{avec} \quad \left. \begin{aligned} A(v, \lambda) &= \prod_{i=0}^{\lambda} \left(1 - \frac{i^2}{v^2} \right) \\ G(v, \ell) &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \lambda} A(v, \lambda) \end{aligned} \right\} \quad (I.103)$$

Les conditions imposées au potentiel créé par le coeur impliquent donc que la solution hors du coeur a pour expression :

$$u_{v, \ell}(r) = y_1(v, \ell; \rho) - \beta(E) y_2(v, \ell; \rho) \quad \rho > \frac{r_0}{a_0} \quad (I.104)$$

$\beta(E)$, fonction analytique de l'énergie se détermine par continuité en $r = r_0$ à partir de la fonction d'onde à l'intérieur du coeur.

Les solutions W , y_1 et y_2 de l'équation de Schrödinger ne sont bien entendu pas indépendantes. On a la relation suivante entre les 3 solutions :

$$y_2(v, \ell; \rho) = - \left[A(v, \ell) \cotg \pi v + G(v, \ell) \right] y_1(v, \ell; \rho) - \frac{\Gamma(\ell+1-v)}{\pi v^\ell} W_{v, \ell + \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{v} \right) \quad (I.105)$$

On peut donc réécrire la solution $u_{v, \ell}(r)$ sur la base (y_1, W) des fonctions de WHITTAKER. La condition à l'infini $u(\infty) = 0$ implique que le coefficient de la solution singulière à l'infini y_1 est nul. Ce qui implique la relation

suiivante entre ν et $\beta(E)$:

$$1 + \beta(E) \left[A(\nu, \ell) \cotg \pi \nu + G(\nu, \ell) \right] = 0 \quad (I.106)$$

Posons $\nu = n - \delta(E(\nu))$, alors le coefficient β et le défaut quantique sont liés par :

$$\cotg \pi \delta(E(\nu)) = \frac{1}{A(\nu, \ell)} \left[G(\nu, \ell) + \frac{1}{\beta(E)} \right] \quad (I.107)$$

le second membre de l'équation varie lentement en fonction de E . Il en est donc de même pour le défaut quantique. La relation (I.107) permet soit de calculer $\beta(E)$, c'est-à-dire la décomposition (I.104) sur y_1 et y_2 en fonction du défaut quantique déterminé expérimentalement, soit de déterminer le défaut quantique connaissant le coefficient $\beta(E)$ à partir d'un modèle du coeur. La première utilisation présente l'énorme avantage de pouvoir connaître $\beta(E)$ pour tout E à partir de la connaissance du défaut quantique $\delta(E(\nu))$ pour un nombre infini de valeurs discrètes de l'énergie (puisque $\beta(E)$ est analytique en E), celles correspondant aux états propres liés. La connaissance expérimentale du spectre discret implique donc la connaissance des fonctions d'onde solutions pour une valeur quelconque de l'énergie, en particulier positive. (Cette connaissance est en fait facilitée par l'existence de régularités dans le spectre, rendant facile une extrapolation à tout n à partir d'un nombre fini de valeurs connues). On comprend donc que cette méthode ait été largement utilisée pour calculer des sections efficaces de photoionisation ⁽³⁹⁾ ou les fonctions d'onde des cristaux métalliques constitués à partir des atomes ⁽³⁰⁾. Elle peut aussi fournir une expression du défaut quantique ⁽⁴⁰⁾ ; en effet, supposons que la résolution de l'équation de Schrödinger dans le coeur ait fourni (à une constante multiplicative près) une solution $u_c(r)$ satisfaisant la condition $u_c(0) = 0$. Cette fonction et sa dérivée doivent coïncider pour $r = r_0$ avec $u_{\nu\ell}$ et $u'_{\nu\ell}$ de l'expression (I.104). On en déduit l'expression suivante pour $\beta(E)$:

$$\beta(E) = \frac{y_1 u'_c - y'_1 u_c}{y_2 u'_c - y'_2 u_c} \quad (r = r_0) \quad (I.108)$$

La relation (I.107) permet d'arriver à la valeur du défaut quantique. Une telle méthode a été utilisée dans la réf. (40) pour calculer le défaut quantique et étudier sa variation en fonction de différents paramètres.

2. EXPRESSION DE LA FONCTION D'ONDE

Pour l'étude des états de Rydberg des atomes, cette méthode va nous fournir une fonction d'onde solution plus exacte que la solution BKW (ou plutôt valable dans un domaine plus large de la variable radiale). En effet, développons l'expression (I.107) en puissances de l'énergie; on a, à l'ordre le plus bas en $1/v^2$:

$$\begin{cases} A(v, \ell) = 1 + \dots \\ G(v, \ell) = -\frac{1}{2\pi} \frac{6\ell^2 + 6\ell + 1}{6v^2} + \dots \end{cases} \quad (\text{I.108})$$

donc $\beta(E)$ s'écrit :

$$\beta(E) = \text{tg } \pi\delta + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right) \quad (\text{I.109})$$

D'autre part, les développements de y_1 et y_2 sont respectivement :

$$\left. \begin{aligned} y_1(v, \ell; \rho) &= \sqrt{2\rho} \ J_{2\ell+1}(\sqrt{2\rho}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right) \\ y_2(v, \ell; \rho) &= \sqrt{2\rho} \ Y_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.110})$$

où $Y_{2\ell+1}(\sqrt{2\rho})$ est la fonction de Bessel irrégulière ou fonction de Weber. On en déduit l'expression de la solution "parabolique" (d'énergie nulle) de l'atome avec coeur (en multipliant l'expression par $\cos \pi\delta$) :

$$u_{v, \ell}(r) = \sqrt{2\rho} \left[\cos \pi\delta \ J_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho}) - \sin \pi\delta \ Y_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho}) \right] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right) \quad (\text{I.111})$$

Cette expression n'est valide, comme son analogue (I.58) de l'atome d'hydrogène, que pour $\rho < 2v^2$. Elle peut être utile dans certains calculs et permet

de faire le pont avec la méthode BKW. En effet, pour ρ grand (donc loin du point de rebroussement r_1) :

$$\left. \begin{aligned} J_{2\ell+1}(x) &\sim \sqrt{\frac{2}{x}} \cos \left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{2\ell+1}{2} \pi \right) \\ Y_{2\ell+1}(x) &\sim \sqrt{\frac{2}{x}} \sin \left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{2\ell+1}{2} \pi \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.112})$$

La fonction solution se réduit alors à :

$$u_{v,\ell}(r) \sim (2\rho)^{1/4} \cos \left(\sqrt{8\rho} - \frac{3\pi}{4} + \pi\delta \right). \quad (\text{I.113})$$

qui n'est autre que la solution BKW approchée.

3. EVALUATION DE LA CONSTANTE DE NORMALISATION

Il est possible, dans le cadre de la théorie QDM de donner une expression exacte de l'intégrale de normalisation. Appelons $U_{v,\ell}(r)$ la fonction d'onde solution dans tout l'espace, et qui s'identifie à la solution coulombienne $u_{v\ell}(r)$ pour $r > r_0$. Avec les mêmes hypothèses sur le potentiel que précédemment, SEATON montre que ⁽²⁸⁾ :

$$\int_0^\infty U_{v\ell}^2(\rho) d\rho = \frac{v^3 \beta^2(E) A(v,\ell) \zeta(v)}{\sin^2 \pi\delta_\ell} \quad (\text{I.114})$$

où β et A ont été définis dans les relations (I.104) et (I.103); $\zeta(v)$ est défini par la relation :

$$\zeta(v) = 1 + \frac{\partial \delta_\ell(E)}{\partial v} \quad (\text{I.115})$$

Notons que ζ n'est pas analytique en E . Les fonctions d'onde normalisées peuvent donc finalement s'écrire :

- en termes de la fonction de WHITTAKER :

$$u_{\nu\ell}(r) = \left[\zeta(\nu) \nu^2 \Gamma(\nu+\ell+1) \Gamma(\nu-\ell) \right]^{-1/2} W_{\nu, \ell+1/2} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right) \quad (\text{I.116})$$

- en termes des fonctions de BESSEL :

$$u_{\nu\ell}(r) = \left[\nu^3 \zeta(\nu) \right]^{-1/2} \left\{ \sqrt{2\rho} \left(\cos \pi\delta_\ell J_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho}) - \sin \pi\delta_\ell Y_{2\ell+1}(\sqrt{8\rho}) \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \right\} \quad (\text{I.117})$$

- en termes de fonction BKW approchée :

$$u_{\nu\ell}(r) = \left[\nu^3 \zeta(\nu) \right]^{-1/2} \left\{ (2\rho)^{1/4} \cos \left(\sqrt{8\rho} - \frac{3\pi}{4} + \pi\delta_\ell \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \right\} \quad (\text{I.118})$$

Il est facile de voir que ces expressions se réduisent, pour ν entier et $\delta_\ell = 0$, aux expressions correspondantes figurant dans (I.55), (I.58), (I.76) obtenues dans la partie précédente pour l'atome d'hydrogène.

4. EVALUATION DE LA "FONCTION D'ONDE MOYENNE" DANS LE COEUR

Si le "détail" de la fonction d'onde à l'intérieur du coeur dépend évidemment de la forme explicite du potentiel pour $r < r_0$, sa valeur moyenne est en revanche uniquement déterminée par la condition de normalisation. En effet dans le coeur, la fonction d'onde satisfait les relations :

$$u_{\nu\ell}(0) = 0 \quad u_{\nu\ell}(r_0) = u_{\nu\ell}^{\text{Coulomb}}(r_0) \quad u'_{\nu\ell}(r_0) = u'_{\nu\ell}^{\text{Coulomb}}(r_0)$$

A la surface du coeur, l'expression la plus pratique de la fonction d'onde coulombienne est l'expression (I.117), car l'expression en terme de fonction de WHITTAKER fait intervenir une série infinie et l'expression BKW n'est pas valable en r_0 . Celle-ci est de la forme :

$$u_{\nu\ell}(r) = A(\nu) \left[B_\ell(r) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \right] \quad (\text{I.119})$$

traduction de la propriété souvent énoncée que les variations de la fonction d'onde ne dépendent que du moment angulaire ℓ .

La fonction d'onde $u_{\nu\ell}$ est alors telle que :

$$\frac{u_{\nu\ell}(0)}{A(\nu)} = 0 \quad \frac{u_{\nu\ell}(r_0)}{A(\nu)} = B_\ell(r_0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \quad \frac{u'_{\nu\ell}(r_0)}{A(\nu)} = B'_\ell(r_0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \quad (\text{I.120})$$

Les conditions aux limites pour la fonction $\frac{u'_{\nu\ell}}{A(\nu)}$ ne dépendent donc pas de ν (à $1/\nu^2$ près). D'autre part, on sait que $u_{\nu\ell}(r)$ est, dans le coeur, analytique en $1/\nu^2$: en calculant la valeur moyenne $\bar{u}_{\nu\ell}$ entre 0 et r_0 de

$$\frac{|u_{\nu\ell}(r)|^2}{A(\nu)^2}, \text{ avec les bonnes conditions aux limites, on obtiendra donc}$$

une valeur développable en puissances de $1/\nu^2$. A l'ordre le plus bas, on a donc :

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}_{\nu\ell}^{(\text{coeur})} &= A(\nu) \left[F(\ell) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \right] \\ \bar{u}_{\nu\ell}^{(\text{coeur})} &= \left[\nu^3 \zeta(\nu) \right]^{-1/2} \left[F(\ell) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\nu^2}\right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.121})$$

c'est-à-dire que la dépendance en ν de la fonction d'onde dans le coeur n'est pas liée explicitement au potentiel du coeur (si ce n'est dans la quantification de ν), mais se réduit simplement à un facteur d'échelle (rappelons que $\nu^3 = \frac{1}{E^{3/2}}$ est le rapport du temps passé par l'électron classique hors du coeur au temps passé dans le coeur, calculé d'après la 3e loi de KEPLER).

E. ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE ELECTRIQUE

Les paragraphes précédents nous ont ainsi permis d'obtenir des expressions approchées des fonctions d'onde valables hors du coeur, ainsi que de préciser le sens physique exact du défaut quantique, à l'origine simple paramètre empirique. Nous allons, dans ce paragraphe et le suivant, utiliser les notions exposées pour calculer certaines propriétés des atomes très excités. Nous nous occuperons en particulier dans ce paragraphe des éléments de matrice de l'observable distance radiale R . En effet, nous nous proposons d'étudier, dans les chapitres suivants, l'interaction entre champ électromagnétique et états très excités. Cette interaction, nous le montrerons ultérieurement, est principalement de caractère dipolaire électrique. Toute l'étude ultérieure est donc conditionnée par la connaissance des éléments de matrice $\langle v'l'm' | \vec{R} | v'l'm \rangle$, c'est-à-dire en fin de compte, par la quantité :

$$R_{v'l'}^{v'l} = \int_0^\infty R_{v'l}(r) r^3 R_{v'l'}(r) dr = \int_0^\infty u_{v'l}(r) r u_{v'l'}(r) dr \quad (I.122)$$

puisque la dépendance en fonction de m, m' et de la direction de $\vec{R}$ est entièrement déterminée par des considérations géométriques d'algèbre angulaire.

Ce problème est en fin de compte assez simple à résoudre en raison des caractéristiques de l'observable r : celle-ci favorise évidemment les régions de l'espace éloignées du noyau au détriment des petites valeurs de r ; or c'est justement loin du coeur que nous disposons de bonnes approximations des fonctions d'onde, dépendant des caractéristiques du coeur uniquement par la donnée du défaut quantique, quantité facilement déductible des mesures expérimentales. On peut donc s'attendre à obtenir des valeurs précises des éléments de matrice du dipôle électrique en utilisant les fonctions d'onde "hydrogénoïdes" décrites précédemment, et en remplaçant l'intégrale :

$$R_{v'l'}^{v'l} = \int_0^\infty r^3 R_{v'l}(r) R_{v'l'}(r) dr \quad \text{par} \quad \int_{r_1}^\infty r^3 R_{v'l}^{(\text{Coulomb})}(r) R_{v'l'}^{(\text{Coulomb})}(r) dr$$

(ou des procédures équivalentes).

On peut majorer l'erreur commise par la quantité :

$$\Delta R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} = \int_0^{r_1} r^3 R_{\nu\ell}(r) R_{\nu'\ell'}(r) dr = \int_0^{r_1} r u_{\nu\ell} u_{\nu'\ell'} dr \quad (I.123)$$

$$\Delta R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} \leq \frac{r_1^2}{2a_0} \left[\nu^3 \nu'^3 \zeta(\nu) \zeta(\nu') \right]^{-1/2} F(\ell) F(\ell') \quad (I.124)$$

où $r_1 \sim a_0$ est de l'ordre de grandeur des dimensions du coeur. Cette erreur décroît donc rapidement lorsque ν et ν' croissent.

1. RESULTATS DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL

Comme dans les paragraphes précédents, nous allons commencer cette étude en examinant les propriétés de l'hydrogène aux grandes valeurs de n . L'élément de matrice du dipôle est, dans ce cas, entièrement calculable à l'aide de fonctions spéciales ⁽⁴¹⁾. Il est donné par l'expression suivante (formule de GORDON) :

♦ pour $n \neq n'$:

$$R_{n\ell}^{n'\ell-1} = \frac{(-1)^{n'-\ell} a_0}{4(2\ell-1)!} \sqrt{\frac{(n+\ell)!(n'+\ell-1)!}{(n-\ell-1)!(n'-\ell)!}} (4nn')^{\ell+1} \frac{(n-n')^{n+n'-2\ell-2}}{(n+n')^{n+n'}} \times$$

$$\left[F(-n+\ell+1, -n'+\ell, 2\ell; Z) - \left(\frac{n-n'}{n+n'} \right)^2 F(-n+\ell-1, -n'+\ell, 2\ell; Z) \right] \quad (I.125)$$

avec $Z = -\frac{4nn'}{(n-n')^2}$; la fonction hypergéométrique :

$F(\alpha, \beta, \gamma; Z) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_i (\beta)_i}{(\gamma)_i} \frac{Z^i}{i!}$ est ici un polynôme puisque α et β sont des entiers négatifs et que $(-n)_i$ s'annule pour toutes les valeurs de i supérieures ou égales à n .

♦ pour $n = n'$, l'expression est très simple :

$$R_{n,\ell-1}^{n,\ell} = \frac{3}{2} n^2 \sqrt{n^2 - \ell^2} a_0 \quad (I.126)$$

Pour notre étude ultérieure, une expression approchée de l'élément de matrice nous sera utile dans 3 domaines de variations de n et n' :

a) transition entre un niveau peu excité (ou fondamental) et un niveau de Rydberg :

$$1 \sim n \ll n'$$

b) transition entre deux niveaux de Rydberg voisins :

$$1 \sim |n-n'| \ll n, n'$$

c) transition entre un niveau de Rydberg et un niveau encore plus excité, très proche de la limite d'ionisation :

$$1 \ll n \ll n'$$

Dans ces 3 cas, les valeurs de ℓ et ℓ' à considérer sont en général petites devant n .

a) $\langle \text{état très excité} | r | \text{état peu excité} \rangle :$

Dans le premier cas, en utilisant la forme asymptotique de la fonction hypergéométrique : (27)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F\left(-n'+a, b, c; -\frac{Z_1}{n'}\right) = M(b, c; +Z_1) \quad (\text{I.127})$$

où M est la fonction hypergéométrique confluyente définie par :

$$M(b, c; Z) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(b)_i}{(c)_i} \frac{Z^i}{i!} \quad (\text{I.128})$$

et en tirant profit de relations de récurrence entre fonctions hypergéométriques (27), on obtient l'expression asymptotique suivante :

$$\boxed{R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} \sim n'^{-3/2} a_0 \left[K_{n\ell}^{\pm} + \mathcal{O}\left(\frac{n^2}{n'}\right) \right]} \quad (\text{I.129})$$

où $K_{n\ell}^{\pm}$ ne dépend que des caractéristiques du niveau inférieur peu excité :

$$K_{n\ell}^{\pm} = 4^{\ell} n^{\ell+1} e^{-2n} \sqrt{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}} A_{n\ell}^{\pm} \times (-1)^{n+\ell} \quad (\text{I.130})$$

$$\left. \begin{aligned} A_{n\ell}^{+} &= \frac{8n}{(2\ell+1)!} \left[-(2\ell+1+2n)M(-n+\ell+1, 2\ell+2; 4n) + (2\ell+1)M(-n+\ell+1, 2\ell+1; 4n) \right] \\ A_{n\ell}^{-} &= \frac{1}{(2\ell-1)!} \left[M(-n+\ell+1, 2\ell; 4n) - M(-n+\ell-1, 2\ell; 4n) \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.131})$$

La dépendance de l'élément de matrice par rapport aux caractéristiques du niveau très excité $|n', \ell \pm 1\rangle$ se réduit simplement au facteur $n'^{-3/2}$; cela n'a rien d'étonnant, puisque cet élément de matrice n'est autre que le recouvrement de la fonction d'onde de l'état très excité avec $rR_{n\ell}(r)$, fonction de r qui ne s'écarte notablement de 0 que pour les faibles valeurs de r ($r < n^2 a_0$).

$R_{n\ell}^{n', \ell \pm 1}$ est donc uniquement sensible à la partie proche du noyau de la fonction d'onde de l'état de Rydberg, où elle ne dépend de n' que par le facteur d'échelle $n'^{-3/2}$.

b) < état très excité | r | état très excité > :

Les éléments de matrice à l'intérieur d'une multiplicité de n donné sont donnés par l'expression (I.126) et sont donc proportionnels à $n^2 a_0$ lorsque $n \rightarrow \infty$. En effet, l'approximation semi-classique nous a montré que la fonction d'onde à n fixé, dépendait peu de ℓ (uniquement par son signe et le nombre d'oscillations de la fonction). $R_{n\ell}$ et $R_{n, \ell \pm 1}$ présentent donc des oscillations en phase et, comme la multiplication par r d'une de ces fonctions affecté peu la phase des oscillations, l'intégrale de recouvrement va être le résultat d'interférences constructives entre les oscillations des deux fonctions. Sa valeur sera donc peu différente de l'intégrale $R_{n\ell}^{n\ell}$, c'est-à-dire de la valeur moyenne de r , égale, comme nous l'avons vu, à

$\left[\frac{3}{2} n^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{2} \right] a_0$. Cet élément de matrice est donc incomparablement plus grand que l'élément de matrice équivalent des niveaux peu excités : cette propriété sera largement mise à profit dans les chapitres ultérieurs de cet exposé.

Si n et n' sont maintenant différents de quelques unités, nous n'aurons plus exactement la même mise en phase des deux fonctions d'onde : l'élément de matrice va donc décroître avec $\Delta n = |n - n'|$, d'une manière qu'il nous faut maintenant préciser.

Lorsque n et n' sont grands, alors que Δn reste petit, l'argument Z des fonctions hypergéométriques figurant dans la formule de GORDON croît comme nn' . Les fonctions hypergéométriques se réduisent alors à des fonctions de Bessel dérivées ⁽²⁷⁾. Il est facile de montrer que :

$$\lim_{n_1, n_2, n \rightarrow \infty} F(-n_1, -n_2, c; -\frac{4n(n+\Delta n)}{\Delta n^2}) = \frac{n_2! (c-1)!}{(n_1+c-1)!} \left(-\frac{4n(n+\Delta n)}{\Delta n^2} \right)^{n_1} \left(\frac{\Delta n}{2} \right)^{-\Delta n} J'_{\Delta n}(\Delta n) \quad (I.132)$$

Il en résulte, après quelques calculs :

$$R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} = \frac{3}{2} n'^2 a_0 \left[\frac{2}{3\Delta n} J'_{\Delta n}(\Delta n) + O\left(\frac{\Delta n}{n'}\right) \right] \quad (I.133)$$

La dépendance globale avec n ou n' est bien $n'^2 a_0$, dimension géométrique moyenne des deux fonctions d'onde. La dépendance en Δn est indiquée sur la figure 14. On peut en donner une expression approchée, aux "grandes valeurs" de ε (en fait valable à 1% dès que $\Delta n \geq 1$) en utilisant une expression asymptotique des fonctions de Bessel ⁽²⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} &\sim \frac{3}{2} n'^2 a_0 \left(\frac{A}{\Delta n^{5/3}} + \frac{B}{\Delta n^{7/3}} + \dots \right) \\ \text{où } A &= \frac{2^{5/3}}{3^{4/3}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} = 0,273900 \quad B = -\frac{2^{4/3}}{3^{5/3}} \frac{1}{5\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} = -0,059641 \end{aligned} \right\} \quad (I.134)$$

La décroissance de l'élément de matrice est donc principalement en $(\Delta n)^{-5/3}$ (le terme suivant étant toutefois important même pour $\Delta n > 10$).

Ici encore, par des arguments de type semi-classiques, il est possible d'obtenir la valeur de tels éléments de matrice. En effet, la théorie BKW donne l'élément de matrice d'une observable $\mathbb{O}$ entre deux états n et $n+\Delta n$, avec n suffisamment grand pour que la méthode BKW puisse s'appliquer, et Δn suffisamment petit pour que les niveaux d'énergie soient localement équidistants :

$$E_{n+\Delta n} = \hbar \omega(n) \Delta n, \quad (I.135)$$

$\langle n | \mathbb{O} | n+\Delta n \rangle$ n'est autre que le coefficient de l'exponentielle $e^{i\Delta n \omega(n)t}$ dans le développement de Fourier de la variation temporelle de la grandeur classique correspondante $\mathbb{O}(t)$ lorsque le système est décrit par l'orbite

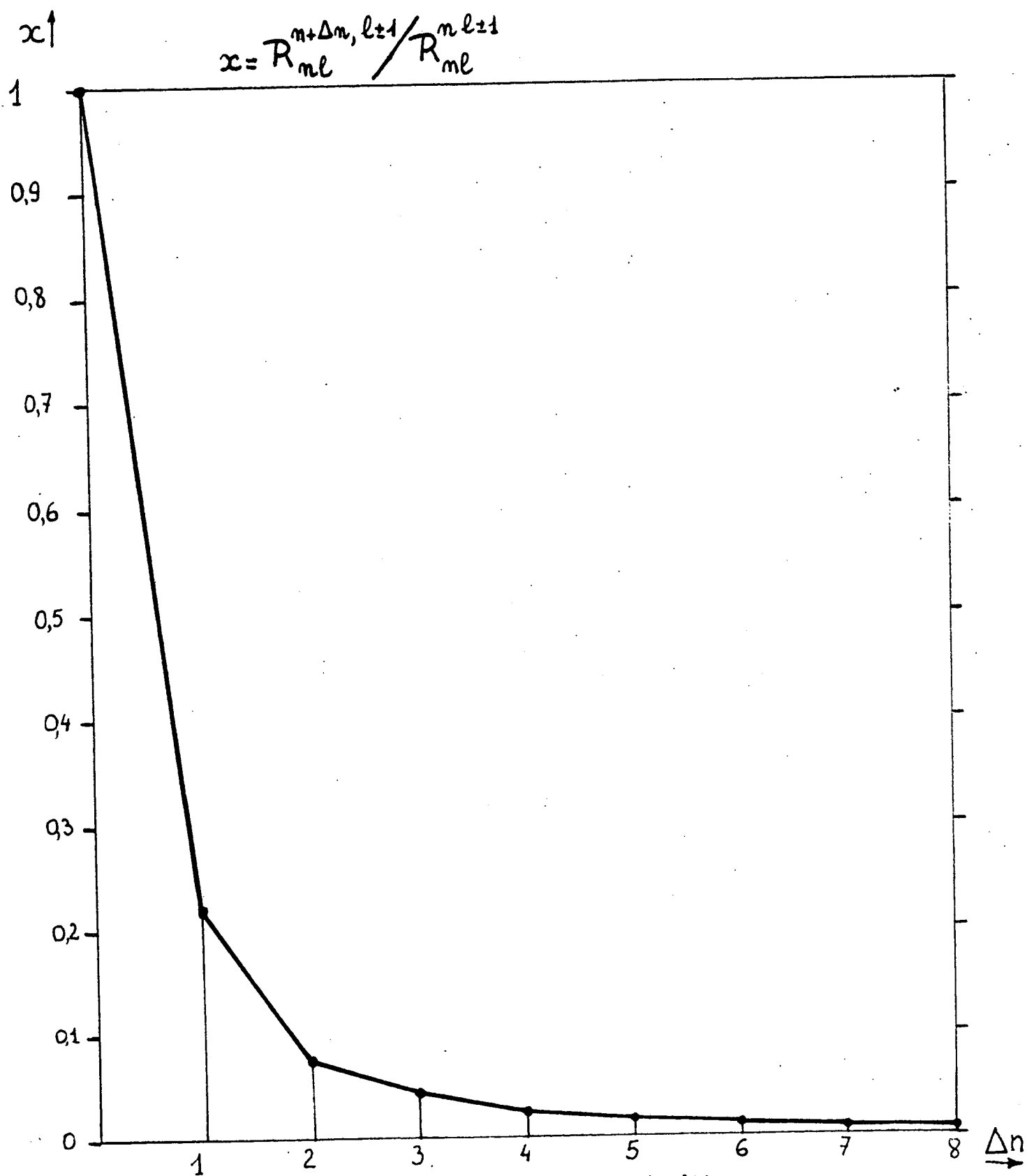


FIGURE 14 : Variation des éléments de matrice $R_{nl}^{n+\Delta n, l\pm 1}$ dans l'hydrogène en fonction de Δn .

classique d'énergie E_n . Nous avons donné, dans le paragraphe A.2.a, l'expression du développement en série de Fourier de la variable radiale classique $r(t)$ (équ. I.13). On peut en tirer l'expression de la projection de r sur l'axe Oz : $(2^3)(4^2)$

$$z(t) = \sum_{\substack{\Delta n, \Delta \ell, \\ \Delta \ell = \pm 1}} - \frac{i}{2} \sqrt{1 - \frac{m^2}{\ell^2}} A_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+\Delta \ell} e^{i(\Delta n \omega t + \Delta \ell \theta(t))} \quad (I.136)$$

θ , angle de $\vec{r}(t)$ avec Oz , est la variable d'action dont la quantification est liée à ℓ . Le coefficient dépendant de m , $\frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{m^2}{\ell^2}}$ s'identifie à l'élément de matrice angulaire $\int Y_{\ell}^{m*} \cos \theta Y_{\ell}^m d\Omega$. Le facteur restant, $A_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+\Delta \ell}$, s'identifie donc à la partie radiale de l'élément de matrice. On le trouve égal à

$$\left. \begin{aligned} A_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+\Delta \ell} &= a \left(\Delta \ell \frac{J'_{\Delta n}(\Delta n \varepsilon)}{\Delta n} + \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\varepsilon} \frac{J_{\Delta n}(\Delta n \varepsilon)}{\Delta n} \right) \text{ pour } \Delta n > 0 \\ &= \frac{3}{2} \varepsilon a \text{ pour } \Delta n = 0 \end{aligned} \right\} \quad (I.137)$$

Puisque $a = n^2 a_0$, ces expressions coïncident avec celles que nous avons obtenues par développement de la formule exacte. En effet, nous avons supposé, au début de ce paragraphe, $\ell \ll n$, c'est-à-dire $\varepsilon \sim 1$. Une telle supposition était nécessaire pour simplifier les développements asymptotiques de la formule de Gordon. Elle ne l'est pas pour l'approche BKW, qui nous fournit donc une expression valable dans un domaine plus vaste que la formule (I.133). L'expression BKW nous permet en particulier de voir comment l'élément de matrice varie avec ℓ et $\Delta \ell$.

Comparons tout d'abord $\left| R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+1} \right|$ et $\left| R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell-1} \right|$. Il est facile de voir que le rapport x du premier au second peut s'écrire, à l'ordre le plus bas en $\frac{(\ell+1/2)}{n}$ (sachant que $\varepsilon^2 = 1 - \frac{(\ell+1/2)^2}{n^2}$) :

$$x = 1 + \frac{2(\ell+1/2)}{n} \frac{J_{\Delta n}(\Delta n)}{J'_{\Delta n}(\Delta n)} \quad (I.138)$$

Les fonctions de Bessel figurant dans l'expression étant positives pour toute

valeur de Δn , on montre ainsi que l'élément de matrice qui fait croître ℓ est légèrement plus grand que celui qui le fait diminuer. Lorsque Δn est supérieur à quelques unités, on peut utiliser le développement en puissances de Δn . On obtient :

$$x \approx 1 + 2,17 \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{\Delta n^{1/3}}{n} \quad (\text{I.139})$$

Plus Δn croît, et plus l'élément de matrice $\ell \rightarrow \ell + 1$ est favorisé au profit de l'autre.

La formule BKW va nous permettre de plus de voir comment $R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell \pm 1}$ varie lorsque ℓ croît. Soit β l'infiniment petit $\frac{\ell + \frac{1}{2}}{n}$. Cherchons la variation du dipôle avec β par un développement à l'ordre le plus bas.

Il nous faut connaître la variation avec ε de la fonction de Bessel $J'_{\Delta n}(\Delta n \varepsilon)$. La référence (27) nous donne l'expression suivante :

$$\left. \begin{aligned} J'_{\Delta n}(\Delta n \varepsilon) &\sim - \frac{Ai'(\Delta n^{2/3} \zeta)}{\Delta n^{2/3}} \times \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{1-\varepsilon}{4\zeta} \right)^{1/4} + \dots, \text{ où } Ai(x) \text{ est la fonction} \\ \text{d'Airy et } \zeta \text{ défini par :} \\ \frac{2}{3} \zeta^{3/2} &= \text{Log} \frac{1 + \sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon} - \sqrt{1-\varepsilon^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.140})$$

Un bref calcul montre alors que, comme $Ai''(0) = 0$, le développement du premier terme de $R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+1}$ commence par un terme en β^2 . Par contre, le deuxième terme est, lui, proportionnel en première approximation à β ; on trouve :

$$R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell+\Delta \ell} = R_n^{n+\Delta n} + \Delta \ell \frac{\ell}{n} \frac{0,447}{(\Delta n)^{4/3}} \quad (\text{I.141})$$

avec $\Delta n > 0$ et $\Delta \ell = \pm 1$. Le sens de la variation de l'élément de matrice est donc différent selon que $\Delta \ell = \pm 1$ au voisinage de $\ell = 0$ { avec $|R_n^{n+\Delta n, \ell+1}| > |R_n^{n+\Delta n, \ell-1}|$ }. Pour les valeurs de ℓ de l'ordre de n , $R_{n\ell}^{n, \ell}$ finit par décroître globalement. En effet, l'élément de matrice entre fonctions "circulaires" de ℓ maximum tend vers une valeur indépendante de n lorsque $n \rightarrow \infty$.

La formule de Gordon donne en effet :

$$R_{n \ell}^{n-1 \ell'=n-2} \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \frac{a_0}{4} \left(1 + \frac{3}{4n} \right) \quad (\text{I.142})$$

Enfin, l'expression BKW a été utilisée récemment par de nombreux auteurs pour obtenir une expression plus précise des éléments de matrice lorsque n n'est pas trop grand. En effet, la théorie BKW lie l'élément de matrice $R_{n \ell}^{n' \ell'}$ avec $n \sim n'$ au développement de Fourier de l'observable $z(t)$ prise dans un état caractérisé par un nombre quantique n_c voisin de n ou n' , sans préciser outre mesure la valeur exacte à donner pour n_c . Nous avons jusqu'ici utilisé $n_c = n$, sachant notre expression approchée à $\frac{n-n'}{n}$ près. PERCIVAL et ses collaborateurs (23) ont cherché de manière empirique une valeur de n_c qui minimise l'erreur en $\frac{n-n'}{n}$. Ils proposent de prendre :

$$n_c = \frac{2nn'}{n+n'} \quad (\text{I.143})$$

la formule (I.137) donne alors une bonne valeur de l'élément de matrice pour des valeurs plus grandes de $\Delta n/n$.

$$c) < \text{état très excité } |r| \text{ état beaucoup plus excité } > \\ 1 \ll n \ll n'$$

Les deux paragraphes précédents nous permettent de relier un état de Rydberg donné aux états les plus liés et aux états d'énergie voisine de celui que nous considérons. Il nous reste donc à trouver une expression pour l'élément de matrice le reliant aux états encore plus excités, les plus proches de la limite d'ionisation. Nous prolongerons de plus cette expression au-delà, dans le continuum des états d'énergie positive proche de 0.

Il nous suffit de prendre les résultats du premier paragraphe, pour n petit et $n' \gg n$ et de faire tendre n vers l'infini dans cette expression. Il nous faut donc une expression asymptotique des fonctions hypergéométriques confluentes $M(a, b; x)$ lorsque a et x tendent tous deux vers l'infini. La référence (27) donne :

$$M(a, b; x) \sim e^{x/2} (b-2a)^{\frac{2}{3}-b} \Gamma(b) \left[\text{Ai}(t) \cos(a\pi) + \text{Bi}(t) \sin(a\pi) \right] \quad (\text{I.144})$$

$$\text{si } \frac{x}{2b-4a} = 1 + \frac{t}{(b-2a)^{2/3}} \quad \text{avec } t \rightarrow 0$$

Nous sommes bien dans ce cas, puisque x et $2b-4a$ sont tous deux des infiniment grands équivalents à $4n$.

On obtient alors, à l'ordre le plus bas en $1/n$ et n/n' :

$$\begin{aligned} R_{n\ell}^{n'\ell-1} \sim R_{n\ell}^{n'\ell+1} \sim (-1)^{n-n'} 2^{2/3} Ai'(0) n'^{-3/2} n^{11/6} \\ = (-1)^{n-n'} 1,30437 n'^{-3/2} n^{11/6} \end{aligned} \quad (I.145)$$

Cette expression coïncide, au signe près, avec l'expression asymptotique lorsque $n' \gg n \gg 1$ de la formule de BURGESS (⁴³), obtenue par une intégrale de contour.

On remarque que les deux éléments de matrice $\ell \rightarrow \ell-1$ et $\ell \rightarrow \ell+1$, aux expressions différentes lorsque n est petit, tendent vers une même limite dont la dépendance par rapport au nombre quantique très grand n' est le facteur d'échelle $n'^{-3/2}$ et par rapport à l'autre nombre n , est peu différente de n^2 . Cela n'a rien d'étonnant (à part le facteur correctif $n^{-1/6}$), car ce qui contribue à l'intégrale est le recouvrement des deux fonctions d'onde, qui a lieu dans une région de taille $\sim n^2 a_0$, d'où la dépendance en n , région dans laquelle la fonction $R_{n,\ell}(r)$ a une dépendance globale en $n^{-3/2}$, d'où la dépendance en n' .

Il est tentant de chercher une expression qui réalise le pont entre l'expression asymptotique (I.134) de $R_n^{n+\Delta n, \ell \pm 1}$, valable pour Δn grand, mais petit devant n et l'expression (I.145), valable pour $\Delta n \gg n$. Ces deux expressions ont des coefficients voisins, car si on exprime la fonction d'Airy dérivée $Ai'(0)$ en termes de fonction Γ :

$$Ai'(0) = -3^{-1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} \quad (I.146)$$

il vient :

$$|R_{n\ell}^{n+\Delta n, \ell \pm 1}| \sim 2^{2/3} 3^{-1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} n_c^2 (n-n')^{-5/3} \quad (I.147)$$

alors que :

$$|R_{n\ell}^{n'\ell \pm 1}| \sim 2^{7/3} 3^{-1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} n'^{-3/2} n^{11/6} \quad (I.148)$$

où $n_c = n'$ dans l'expression (I.134), $n_c = \frac{2nn'}{n+n'} = n_1$ d'après NACCACHE (23).
Il suffit alors de prendre :

$$n_c = \left[\frac{2nn'}{(n+n')} \right]^{5/6} (nn')^{1/12} = n_2 \quad (\text{I.149})$$

pour que l'expression asymptotique de (I.147) coïncide avec (I.148). De plus, lorsque n et n' sont peu différents, les développements de n_1 et n_2 en fonction de $\Delta n/n$ s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n \left(1 + \frac{\Delta n}{2n} - \frac{\Delta n^2}{4n^2} + \dots \right) \\ n_2 &= n \left(1 + \frac{\Delta n}{2n} - \frac{11}{12} \frac{\Delta n^2}{4n^2} + \dots \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.150})$$

n_1 et n_2 sont donc très peu différents (ils diffèrent de moins de 1% dès que $\frac{\Delta n}{n} < 0,7$), notamment pour toutes les valeurs de n et Δn qui ont servi à NACCACHE (23) pour montrer que la valeur n_1 de n_c donnait une bonne valeur des éléments de matrice. Vu la variation régulière des éléments de matrice avec n et n' , nous sommes donc en droit de penser que l'expression (I.147) pour l'élément de matrice radial avec $n_c = n_2$ donné par (I.149) est une bonne approximation aussi bien pour $n-n'$ de l'ordre de quelques unités que pour $n-n'$ tendant vers l'infini.

Il est enfin possible d'étendre le résultat (I.145) de l'autre côté de la limite d'ionisation, en tirant profit de la continuité des propriétés physiques lorsqu'on passe par le point d'énergie nulle (26). La notion d'éléments de matrice entre niveaux discrets ne peut pas être étendue au spectre continu. Par contre, celle de densité de force d'oscillateur a une signification des 2 côtés de la limite $E = 0$, et se trouve donc continue en $E = 0$.

La force d'oscillateur entre 2 états de Rydberg est donnée par :

$$f_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} = \frac{2m (E_n - E_{n'})}{\hbar^2} \left| R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} \right|^2 \quad (\text{I.151})$$

lorsque $n' \rightarrow \infty$, son expression asymptotique s'écrit, puisque $E_n - E_{n'} \rightarrow \frac{e^2}{2a_0 n^2}$:

$$f_{nl}^{n'\ell\pm 1} = c^2 n'^{-3} n^{5/3} \quad (I.152)$$

avec
$$c = 2^{7/3} 3^{-1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})} \quad (I.153)$$

n'^3 est proportionnel à la densité d'états $|n' \rangle$; plus précisément, la force d'oscillateur sommée sur tous les niveaux dans une bande ΔE proche de $E = 0$ vaut :

$$\sum f_{nl}^{n'\ell\pm 1} = \frac{c^2}{2Ry} n^{11/3} \Delta E = \frac{df_n}{dE} \Delta E \quad (I.154)$$

La densité de force d'oscillateur ne dépend plus de n' . On a donc :

$$\frac{df_n}{dE} (E \approx 0) = \frac{c^2}{2Ry} n^{5/3} \quad (I.155)$$

cette expression est valable aussi bien pour E négatif que pour E positif proche de 0.

2. EFFETS DU COEUR SUR LES ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE

Comme nous l'avons déjà plusieurs fois souligné, le coeur a un double effet sur la fonction d'onde de l'électron de valence : il la modifie profondément et d'une manière complexe à l'intérieur même du coeur, mais aussi il en déphase les oscillations dans tout le reste de l'espace. C'est uniquement l'influence de ce deuxième effet sur le dipôle électrique qui va nous intéresser ici. Il est en effet dominant dans la plupart des cas pratiques, puisque l'observable r favorise les régions éloignées du noyau. Nous allons examiner ce problème sous l'angle des deux méthodes déjà exposées : l'approximation BKW, et l'approche purement quantique du défaut quantique.

a) Approche BKW

Dans de nombreux cas, c'est une méthode remarquablement adaptée au calcul des éléments de matrice. Dans le cas particulier du potentiel coulombien, comme nous allons le voir, elle ne permet pas de résoudre complètement le problème, mais permet d'énoncer un certain nombre de propriétés qui nous seront utiles.

Deux méthodes de calcul dans le cadre de la théorie BKW sont possibles : la première, que nous avons mise à profit dans le paragraphe précédent, consiste à calculer le développement de Fourier de la variable classique $z(t)$; c'est ici un problème compliqué, car le mouvement classique, mélange de rotation rapide et de précession lente de l'orbite, a un développement harmonique difficile à calculer. La deuxième méthode s'appuie sur le caractère oscillant des fonctions d'onde BKW et s'apparente aux méthodes utilisées en optique ondulatoire ⁽²⁵⁾⁽⁴⁴⁾.

En effet, la fonction d'onde BKW s'écrit de manière générale :

$$R_{\nu\ell}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi\nu^3}} \frac{1}{\sqrt{p_{\nu\ell}(r)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r p_{\nu\ell}(r) dr - \frac{\pi}{4} + \pi\delta(\nu, \ell) \right) \\ = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi\nu^3}} \frac{1}{\sqrt{p_{\nu\ell}(r)}} \cos \left(\phi_{\nu\ell}(r) - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{I.156})$$

où

$$\frac{1}{\hbar} p_{\nu\ell}(r) = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{2a_0}{r} - \frac{1}{\nu^2} - \frac{(\ell+1/2)^2 a_0^2}{r^2}} \quad (\text{I.157})$$

est une fonction variant lentement avec r . L'élément de matrice radial a donc pour expression :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell+1} \approx \frac{1}{\pi\nu^{3/2} \nu'^{3/2}} \int_{r_1}^{r_2} \frac{r}{\sqrt{p_{\nu\ell}(r) p_{\nu'\ell+1}(r)}} \\ \left\{ \cos [\phi_{\nu\ell}(r) + \phi_{\nu'\ell+1}(r)] + \cos [\phi_{\nu\ell}(r) - \phi_{\nu'\ell+1}(r)] \right\} dr \quad (\text{I.158})$$

la fonction cosinus a une dépendance globale en r peu différente de $2\sqrt{8r/a_0} - \frac{\pi}{2} - \pi(\delta(\nu, \ell) + \delta(\nu', \ell+1))$. Elle oscille donc rapidement dans toute la région $[r_1, r_2]$ (il y a en fait $2n$ oscillations). Les contributions des parties positives et négatives du sinus vont donc se compenser, sauf au maximum pour une arche du sinus. Par contre, la variation avec r du deuxième terme est beaucoup plus lente, puisque le terme principal de variation de la phase avec r , $\sqrt{8r/a_0}$, qui est le même pour $\phi_{\nu\ell}$ et $\phi_{\nu'\ell+1}$, s'élimine dans la différence. On peut donc penser que le premier terme donne une contribution environ ν fois plus petite que le second et donc, qu'à l'ordre le plus bas en $1/\nu$ (ou $1/\nu'$) :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell+1} \approx \frac{1}{\pi \nu^{3/2} \nu'^{3/2}} \int_{r_1}^{r_2} \frac{r dr}{\sqrt{p_{\nu\ell}(r) p_{\nu'\ell+1}(r)}} \cos \left[\frac{1}{h} \int_{r_1}^r (p_{\nu\ell}(r) - p_{\nu'\ell+1}(r)) dr + \pi(\delta_{\nu\ell} - \delta_{\nu'\ell+1}) \right] \quad (I.159)$$

L'intégrale permettant de calculer l'élément de matrice du dipôle est le produit d'une fonction variant lentement avec r par une fonction sinusoïdale. On peut espérer la calculer de manière simple en utilisant la méthode de la phase stationnaire : Cherchons la valeur r_0 de la variable radiale près de laquelle la phase du cosinus varie peu (point de phase stationnaire) ; la valeur de l'intégrale sera alors principalement donnée par les valeurs de l'intégrand au voisinage de r_0 , la contribution des autres valeurs de r se moyennant à 0 à cause de l'alternance serrée d'arches positives et négatives du cosinus. En ce point r_0 , la dérivée de la phase s'annule, c'est-à-dire que r_0 satisfait l'équation :

$$p_{\nu\ell}(r_0) = p_{\nu'\ell+1}(r_0) \quad (I.160)$$

c'est-à-dire, d'après (I.157), l'équation :

$$r_0^2 = 2(\ell+1) a_0^2 \frac{1}{\Delta T} \quad \text{avec} \quad \Delta T = \frac{1}{\nu^2} - \frac{1}{\nu'^2} \quad (I.161)$$

Cette équation n'a de racines que pour $\Delta T > 0$, c'est-à-dire pour $\nu' > \nu$, ce qui est une première limitation de la méthode. Plaçons-nous dans ce cas; r_0 doit de plus se trouver dans la zone de l'espace où s'applique la méthode BKW, ce qui impose pour r_0 :

$$r_1 \ll r_0 \ll r_2$$

c'est-à-dire pour ΔT :

$$\frac{\ell+1}{2\nu^4}, \frac{\ell+1}{2\nu'^4} \ll \Delta T \ll \frac{8(\ell+1)}{(\ell + \frac{1}{2})^4} \quad (I.162)$$

Il est facile de se convaincre que cet encadrement est bien vérifié pour

toutes les valeurs de ν et ν' grandes devant ℓ , lui même de l'ordre de l'unité, mais ne l'est pas pour des petites valeurs de ν et ν' . Nous ne pouvons donc espérer calculer que des éléments de matrice entre états de Rydberg. Toutes les conditions de validité étant satisfaites, développons la phase du cosinus au voisinage du point r_0 :

$$\phi_{\nu\ell}(r) - \phi_{\nu,\ell+1}(r) \approx \phi_{\nu\ell}(r_0) - \phi_{\nu,\ell+1}(r_0) + \frac{(r-r_0)^2}{2} \frac{\partial}{\partial r} (p_{\nu\ell}(r) - p_{\nu,\ell+1}(r))_{r=r_0} \quad (\text{I.163})$$

Le coefficient A du terme en $(r-r_0)^2$ a pour expression, puisque

$$p = \sqrt{2m(E - \mathcal{V}(r))}:$$

$$A = \frac{-1}{2p_{\nu\ell}(r_0)} \frac{\partial}{\partial r} (\mathcal{V}_\ell(r) - \mathcal{V}_{\ell+1}(r))_{r=r_0} \quad (\text{I.164})$$

Or la dépendance principale en r du potentiel $\mathcal{V}(r)$, $-\frac{e^2}{r}$, est indépendante de ℓ . La différence $\mathcal{V}_\ell(r) - \mathcal{V}_{\ell+1}(r)$ ne laisse apparaître que le terme centrifuge, qui est un petit terme dès que $r \gg (\ell + \frac{1}{2})^2$, c'est-à-dire dans la plus grande partie de l'espace où s'applique la méthode BKW. En d'autres termes, dans le cas du potentiel coulombien, la phase est stationnaire sur un très grand domaine de la variable r . D'autre part, la fonction lentement variable de r qui multiplie le cosinus dans l'intégrand est égale à $r^{3/2}$ dans le domaine $r_1 \ll r \ll r_2$, puisque les fonctions d'onde BKW, $r R_{\nu\ell}(r)$, sont proportionnelles à $r^{1/4}$ dans tout ce domaine : à cause du caractère à longue portée du potentiel coulombien, les fonctions d'onde ne décroissent à l'infini que dans la zone classiquement interdite, au-delà du point de rebroussement r_2 . Ce facteur $r^{3/2}$ favorise la contribution des valeurs de r supérieures à r_0 . Ces deux raisons entraînent qu'il n'est pas possible d'obtenir la valeur de l'intégrale par la méthode de la phase stationnaire. On peut s'en convaincre plus rapidement, mais sans en saisir la raison profonde, en appliquant les expressions classiques donnant les résultats de la méthode, qui figurent par exemple dans la référence ⁽⁴⁴⁾ au cas du coeur ponctuel : la dépendance en ν et ν' de l'élément de matrice ainsi obtenu n'est pas celle que nous avons obtenue par calcul direct dans le paragraphe précédent.

Toutes ces considérations ne sont cependant pas inutiles. En effet, l'expression (I.159) est valide, même si on ne peut la calculer par la méthode de la phase stationnaire, comme on peut s'en rendre compte en prenant v et v' égaux tous deux au même entier n : l'intégrale est alors très simple à calculer, puisque l'intégrand n'oscille plus; on obtient alors la valeur exacte de l'atome d'hydrogène $\frac{3}{2} n^2 a_0$ valable lorsque $\ell \sim 1$. La forme générale de cette expression appelle alors les remarques suivantes :

■ Supposons que la différence $\delta_{v\ell} - \delta_{v'\ell+1}$ soit un entier, c'est-à-dire que la différence $v - v'$ soit un entier. Alors le facteur de phase provenant des défauts quantiques s'élimine dans l'expression de l'élément de matrice. $R_{v\ell}^{v'\ell+1}$ a, au signe près, la même expression que l'élément de matrice du dipôle pour l'atome d'hydrogène (sans défaut quantique), à la seule différence que v et v' figurant dans $p_{v\ell}(r)$ et $p_{v'\ell+1}(r)$ ne sont pas nécessairement des entiers. Or, ces quantités varient lentement et régulièrement (sans éventuel point singulier autre que $v=v'=\infty$) avec v et v' . La valeur de $R_{v\ell}^{v'\ell+1}$ est alors simplement l'interpolation de $R_{n\ell}^{n'\ell+1}$, ou son prolongement analytique à toutes les valeurs réelles de v et v' . Or, nous avons justement dérivé, dans le paragraphe précédent, une formule analytique donnant de manière approchée l'élément de matrice pour les valeurs entières de la variable. Une telle formule donnera donc aussi les valeurs de l'élément de matrice pour $v - v'$ entier et v et v' réels.

■ Que dire alors lorsque $v - v'$ n'est pas un entier ? L'élément de matrice peut aussi s'écrire :

$$R_{v\ell}^{v'\ell+1} \sim \left[\int_{r_1}^{r_2} A_{vv'}(r) \cos \int_{r_1}^r [p_{v\ell}(r) - p_{v'\ell+1}(r)] dr \right] \cos \pi(v-v') - \left[\int_{r_1}^{r_2} A_{vv'}(r) \sin \int_{r_1}^r [p_{v\ell}(r) - p_{v'\ell+1}(r)] dr \right] \sin \pi(v-v') \quad (I.165)$$

La première intégrale n'est autre que l'élément de matrice "hydrogénoïde interpolé" dont nous venons de parler, que nous appellerons $R_{\ell}^H(v, v')$. La seconde intégrale, que nous appellerons $P_{\ell}(vv')$, présente les mêmes caractéristiques que $R_{\ell}^H(v, v')$, c'est-à-dire qu'elle est une fonction lentement variable de v et v' (sur une échelle de quelques unités). Nous pouvons donc écrire l'élément de matrice sous la forme suivante (³⁹):

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell+1} \sim Q_{\ell}(\nu\nu') \cos \pi \left[(\nu-\nu') + \chi_{\ell}(\nu\nu') \right] \quad (I.166)$$

où $Q_{\ell}(\nu\nu')$ et $\chi_{\ell}(\nu\nu')$ sont des fonctions lentement variables de ν et ν' .

La variation de $R_{\nu\ell}^{\nu'\ell+1}$ pour ν et ν' voisins en fonction de $\Delta\nu = \nu' - \nu$ aura l'allure d'une fonction oscillante de période 2 sur un petit intervalle de $\Delta\nu$, passant par les valeurs $R_{\ell}^H(\nu, \nu')$ pour les valeurs entières de $\Delta\nu$. Un tel raisonnement n'est toutefois valable que si l'influence des bornes de l'intégration sur les deux intégrales est négligeable, c'est-à-dire si la phase est stationnaire sur un intervalle grand, nous l'avons vu- mais inférieur à l'intervalle $[r_1, r_2]$. Ceci est manifestement non rempli pour $\nu = \nu'$ où les phases des deux fonctions d'onde sont pratiquement identiques sur tout l'intervalle $[r_1, r_2]$, mais est vérifié dès que $\nu - \nu'$ est supérieur à quelques unités.

b) Approche purement quantique

La méthode BKW, avec ses fonctions d'onde analytiquement simples, n'a pas pu nous fournir d'expression valable de l'élément de matrice, à cause principalement du caractère à longue portée du potentiel coulombien. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe D, la méthode purement quantique du défaut quantique nous fournit une expression de la fonction d'onde valable dans tout l'espace hors du coeur (éq. (I.99))

$$u_{\nu\ell}(r) = A_{\nu\ell} W_{\nu, \ell+ \frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho}{\nu} \right) \quad (I.167)$$

où W est défini par un développement asymptotique en $1/\rho$ (éq. (I.49)). La fonction d'onde étant analytiquement plus compliquée que dans le cas BKW, il est illusoire d'espérer obtenir une expression algébrique de l'élément de matrice à partir de cette fonction d'onde. Il faut donc nous rabattre sur des méthodes numériques de calcul. Dans une telle optique, le calcul de l'élément de matrice sera meilleur en utilisant la fonction de Whittaker W que la fonction d'onde BKW puisque la première est valable dans tout l'espace sauf le coeur, alors que la deuxième n'est valable ni dans le coeur ni au voisinage des valeurs de rebroussement r_1 et r_2 de la variable radiale r . Une telle approche numérique a fait l'objet depuis fort longtemps de multiples investi-

gations. La référence fondamentale est celle d'un article de BATES et DAMGAARD (⁴⁵) qui, en 1949, ont été capables de fournir des tables d'éléments de matrice. Rappelons brièvement leur méthode.

La quantité à calculer s'écrit de manière générale :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} = A_{\nu\ell} A_{\nu'\ell'} \int_{r_0}^{\infty} W_{\nu,\ell+\frac{1}{2}}\left(\frac{2\rho}{\nu}\right) \rho W_{\nu',\ell'+\frac{1}{2}}\left(\frac{2\rho}{\nu'}\right) d\rho \quad (\text{I.168})$$

La fonction de WHITTAKER a pour expression générale (voir éq. (I.49)) :

$$W_{\nu,\ell+\frac{1}{2}}\left(\frac{2\rho}{\nu}\right) = e^{-\rho/\nu} \left(\frac{2\rho}{\nu}\right)^{\nu} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left(\frac{\nu}{2\rho}\right)^i \quad (\text{I.169})$$

où a_i , dont l'expression explicite est donnée par l'équation (I.49), peut aussi se définir par la relation de récurrence :

$$\begin{cases} a_i = -\frac{1}{i} (\nu-\ell-i)(\nu+\ell-i+1) a_{i-1} \\ a_0 = 1 \end{cases} \quad (\text{I.170})$$

L'élément de matrice s'écrit donc sous la forme d'une série double :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} = A_{\nu\ell} A_{\nu'\ell'} \left(\frac{2}{\nu}\right)^{\nu} \left(\frac{2}{\nu'}\right)^{\nu'} \sum_{i,i'} \left(\frac{\nu}{2}\right)^i \left(\frac{\nu'}{2}\right)^{i'} a_i a_{i'} I_{i,i'} \quad (\text{I.171})$$

où l'intégrale $I_{i,i'}$ peut se calculer exactement :

$$I_{ii'} \sim \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{1}{\nu} + \frac{1}{\nu'}\right)\rho} \rho^{\nu+\nu'-i-i'+1} d\rho = \left(\frac{\nu\nu'}{\nu+\nu'}\right)^{\nu+\nu'-i-i'+2} \Gamma(\nu+\nu'-i-i'+2) \quad (\text{I.172})$$

Le calcul numérique à effectuer se réduit donc à la sommation d'une série double :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} \approx A_{\nu\ell} A_{\nu'\ell'} \frac{2^{\nu+\nu'} \nu^{\nu'+2} \nu'^{\nu+2}}{(\nu+\nu')^{\nu+\nu'+2}} \sum_{i,i'} \left(\frac{\nu+\nu'}{2\nu}\right)^i \left(\frac{\nu+\nu'}{2\nu'}\right)^{i'} \Gamma(\nu+\nu'-i-i'+2) a_i a_{i'} \quad (\text{I.173})$$

En fait, le remplacement de l'intégrale entre r_0 et $+\infty$ par celle entre 0 et $+\infty$ ne peut se faire que si l'intégrand est négligeable entre 0 et r_0 , c'est-à-dire si :

$$\nu + \nu' - i - i' + 1 \gg \rho_0 = \frac{r_0}{a_0} \quad (\text{I.174})$$

ce qui implique une limite supérieure à la somme $i + i'$. Pour les valeurs supérieures de i et i' , l'intégrale $I_{i,i'}$ est très sensible à la valeur de la fonction d'onde pour $r \lesssim r_0$, c'est-à-dire dans une région où la fonction d'onde n'est pas donnée par la fonction de WHITTAKER W . L'erreur faite en tronquant la série est du même ordre de grandeur que celle faite en ne tenant pas compte des valeurs de la fonction d'onde à l'intérieur du coeur, c'est-à-dire, comme nous l'avons montré au début du paragraphe I.E, proportionnelle à $\nu^{-3/2} \nu'^{-3/2}$. L'approximation utilisée par BATES et DAMGAARD consiste à tronquer la série pour $i + i' > \nu + \nu'$. D'autres auteurs ont utilisé des troncatures différentes, par exemple dans la référence (46), mais la différence des résultats ainsi obtenus est de toute façon inférieur ou de l'ordre de grandeur de l'erreur commise en utilisant les fonctions d'onde de WHITTAKER au lieu de la fonction d'onde réelle.

BATES et DAMGAARD, dès 1949, ont donné une table des valeurs de $R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'}$ pour les petites valeurs de ν et ν' (ν et $\nu' < 7$) en utilisant des calculateurs mécaniques. Le même calcul avec des ordinateurs, donc plus fiable, a été repris quelques années plus tard (47). L'extension de ce genre de calcul à des valeurs plus grandes de ν et ν' , région où la méthode donne une approximation encore meilleure de l'élément de matrice du dipôle, ne pose pas de difficultés de principe, mais se heurte rapidement à de sérieux problèmes de calcul numérique. En effet, le caractère oscillant des fonctions d'onde radiales des états de Rydberg pour de petites valeurs du moment cinétique, entraîne des difficultés si on veut les approximer par un polynôme. Par exemple, l'état 30S peut être approché par un polynôme du 30e degré (multiplié par $e^{-\rho/30}$) dont les coefficients alternent en signe et la valeur de la fonction d'onde par exemple près du 29ème zéro de la fonction soit $\rho_0 \approx \frac{(30\pi)^2}{8} \approx 1000$ est le résultat d'une compensation presque totale entre des coefficients positifs et négatifs incommensurablement plus grands que le résultat final, par exemple de l'ordre de $\frac{1}{30!} (\rho_0)^{30} \approx 10^{60}$. Il faut donc connaître chacun des monômes du polynôme avec une précision très grande si on veut connaître la valeur du polynôme lui-même à quelques %. La difficulté est analogue à celle que l'on rencontre pour calculer $\sin 30\pi$ en uti-

lisant le développement en série du sinus ! La situation est la même pour le calcul de la série double donnant l'élément de matrice : dans cette série, figurent autant de termes positifs que de termes négatifs et, en examinant les termes de la série pour $\nu \approx \nu'$, on peut voir que les plus grands d'entre eux sont de l'ordre de 10^ν , alors que le résultat final, nous le savons, est de l'ordre de ν^2 . Un résultat final valable à quelques pour cent sera ainsi obtenu par un calcul de chacun des termes de la série avec ν décimales exactes.

Pour résoudre ce problème, plusieurs solutions ont été proposées.

- La première consiste simplement à augmenter la précision du calcul arithmétique effectué par l'ordinateur, au détriment évidemment du temps de calcul. GOUNAND ⁽⁴⁶⁾ a calculé sur ordinateur CDC 7600 en double précision (27 chiffres significatifs) les éléments de matrice pour tous les alcalins et pour ν et $\nu' < 28$. Un programme en multiple précision a aussi été réalisé ⁽⁴⁸⁾ permettant en principe le calcul de n'importe quel élément de matrice, aussi grand soit n ou n' . Mais il faut ≈ 5 mn pour calculer un élément de matrice avec $\nu \approx \nu' \approx 40$!

- La seconde ⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾ consiste à calculer les éléments de matrice pour de petites valeurs de ν et ν' , pour lesquelles le calcul sur ordinateur n'est pas trop monstrueux et ensuite à utiliser les relations de récurrence entre fonctions de WHITTAKER pour monter à des valeurs plus importantes de ν et ν' . Les coefficients de la relation de récurrence qu'on en déduit entre éléments de matrice font intervenir des intégrales de fonctions peu oscillantes, qu'il est plus facile de calculer. Cette méthode permet de monter, en double précision, jusqu'à des valeurs de ν de l'ordre de 35.

- La troisième méthode ⁽⁵²⁾ consiste à calculer, dans un premier temps, l'élément de matrice $R_{\nu\ell}^{n'\ell'}$ où n' est entier. Dans ce cas, la double série en i et i' se réduit à une simple série portant sur le développement de la fonction d'onde de l'état $|\nu \ell\rangle$ dont chaque terme est proportionnel à une fonction hypergéométrique confluyente. Les termes de cette série peuvent se calculer par récurrence et on ne rencontre pas dans ce calcul les mêmes problèmes numériques d'arrondi que dans le calcul de la double série de BATES et DAMGAARD. Pour obtenir alors la valeur de l'élément de matrice pour

des valeurs quelconques de v et v' , il suffit alors de tirer profit du fait que à $v-v'$ fixé, $R_{v\ell}^{v'\ell'}$ varie lentement en fonction de v et v' et d'interpoler linéairement l'élément de matrice entre $R_{v_1\ell}^{n'\ell'}$ et $R_{v_1+1,\ell}^{n'+1\ell'}$ avec n' entier tel que :

$$n' \leq v' < n'+1$$

et $v_1 - n' = v - v'.$

Cette méthode permet de monter jusqu'à des valeurs de $v \sim 200$ et des valeurs de $v' > v$ illimitées. Aucune des trois méthodes ne permet malheureusement d'obtenir une expression donnant l'élément de matrice pour tout v et v' ; elles permettent cependant de déterminer empiriquement des formules d'interpolation, que nous utiliserons dans la suite de cet exposé.

A partir des résultats numériques obtenus par la deuxième méthode ici brièvement esquissée, PICART et al (50) ont obtenu une formule simple d'interpolation, qui rend bien compte de toutes les valeurs numériques; celle-ci s'écrit :

$$R_{v\ell}^{v'\ell'} = \frac{3}{2} v_c^2 \sqrt{1 - \frac{\ell_c^2}{v_c^2}} \phi_{v\ell}^{v'\ell'} a_0 \quad (I.175)$$

Le coefficient de $\phi_{v\ell}^{v'\ell'}$ est la valeur de l'élément de matrice pour $v = v'$, v_c est une valeur intermédiaire entre v et v' telle qu'elle a été définie par NACCACHE (23) : $v_c = \frac{2vv'}{v+v'}$ et $\ell_c = \text{Max}(\ell, \ell')$

$\phi_{v\ell}^{v'\ell'}$ est donc égal à 1 pour $v = v'$; son développement s'écrit :

$$\phi_{v\ell}^{v'\ell'} = \sum_{p=0}^3 \gamma^p g_p(v-v') \quad (I.176)$$

où $\gamma = (\ell' - \ell) \frac{\ell_c}{n_c}$ et où les fonctions g_p sont des fonctions oscillantes données numériquement. Un tel développement avec les 4 fonctions g_p redonne les éléments de matrice calculés à mieux que 10^{-3} près pour toutes les valeurs de v et v' où on dispose de résultats calculés. Pour les états les plus excités $\gamma \ll 1$ et le premier terme donne la contribution essentielle. Sa variation avec $v - v'$ pour $|v - v'| \leq 5$ est donnée par la figure 15.

A $1/\nu$ près, l'élément de matrice est donc donné par :

$$R_{\nu\ell}^{\nu'\ell'} = \frac{3}{2} n_c^2 g_0(\nu-\nu') a_0 \quad (I.177)$$

Le second membre de cette égalité est donc, à $1/\nu$ près, égal à l'intégrale (I.159) de la méthode BKW. L'examen de la figure 15 illustre bien les conclusions générales que nous avons tirées à partir du raisonnement semi-classique :

■ pour $\nu - \nu'$ entier, la valeur de l'élément de matrice est égal à la valeur calculée par la formule (I.133) pour l'atome d'hydrogène (fig. 14).

■ Si on met $g_0(\nu-\nu')$ sous la forme $A \cos \pi(\nu-\nu'+\chi(\nu,\nu'))$, le "déphasage" χ varie bien lentement avec $\nu - \nu'$ dès que $|\nu-\nu'| > 1$. En fait, dans la gamme de $\Delta\nu$ ici accessible, χ se situe aux alentours de 0,20 : l'élément de matrice s'annule pour $\nu - \nu' \approx n + 0,30$, il est au maximum de son oscillation pour $\nu - \nu' \approx n - 0,2$; l'oscillation est périodique de période 2. La conséquence de ce phénomène est que, parmi tous les éléments de matrice d'une "série" $|\nu\ell\rangle \rightarrow |\nu+n', \ell\pm 1\rangle$, la phase de l'élément de matrice est pratiquement constante pour tous les niveaux $\nu'+n$ sauf pour $n = \pm 1$. Nous verrons dans la partie suivante la conséquence physique d'une telle propriété.

Ce caractère oscillant de l'élément de matrice par rapport à $\nu-\nu'$ est donc totalement non hydrogénoïde, alors que l'ordre de grandeur moyen de l'élément de matrice est le même que pour l'hydrogène : cela est dû à l'apparition d'interférences destructives pour certaines valeurs du déphasage entre les oscillations des deux fonctions d'onde, alors que la condition aux limites en $r = 0$ pour l'atome d'hydrogène impose un déphasage fixe entre les fonctions d'onde $R_{n\ell}(r)$ de l'atome d'hydrogène. Lorsque la différence de défauts quantiques $\delta(\ell)$ et $\delta(\ell\pm 1)$ de 2 séries de niveaux $|n-\delta(\ell), \ell\rangle$ et $|n'-\delta(\ell\pm 1), \ell\pm 1\rangle$, est voisine de 0,30, le dipôle électrique des transitions reliant un niveau d'une série à un niveau quelconque de l'autre est alors beaucoup plus faible que pour les transitions entre mêmes niveaux de l'hydrogène (sauf pour $|n-n'| = 1$), pouvant entraîner par exemple une relative métastabilité (par rapport à l'hydrogène) d'une série de niveaux. Malheureusement, nous ne sommes pas maîtres de la valeur du défaut quantique ni de sa variation, puisque c'est le cœur qui impose sa valeur, mais la nature dispose de suffisamment d'atomes et d'ions différents pour que les valeurs accessibles à $\nu - \nu'$ parcourent l'ensemble de la courbe g_0 .

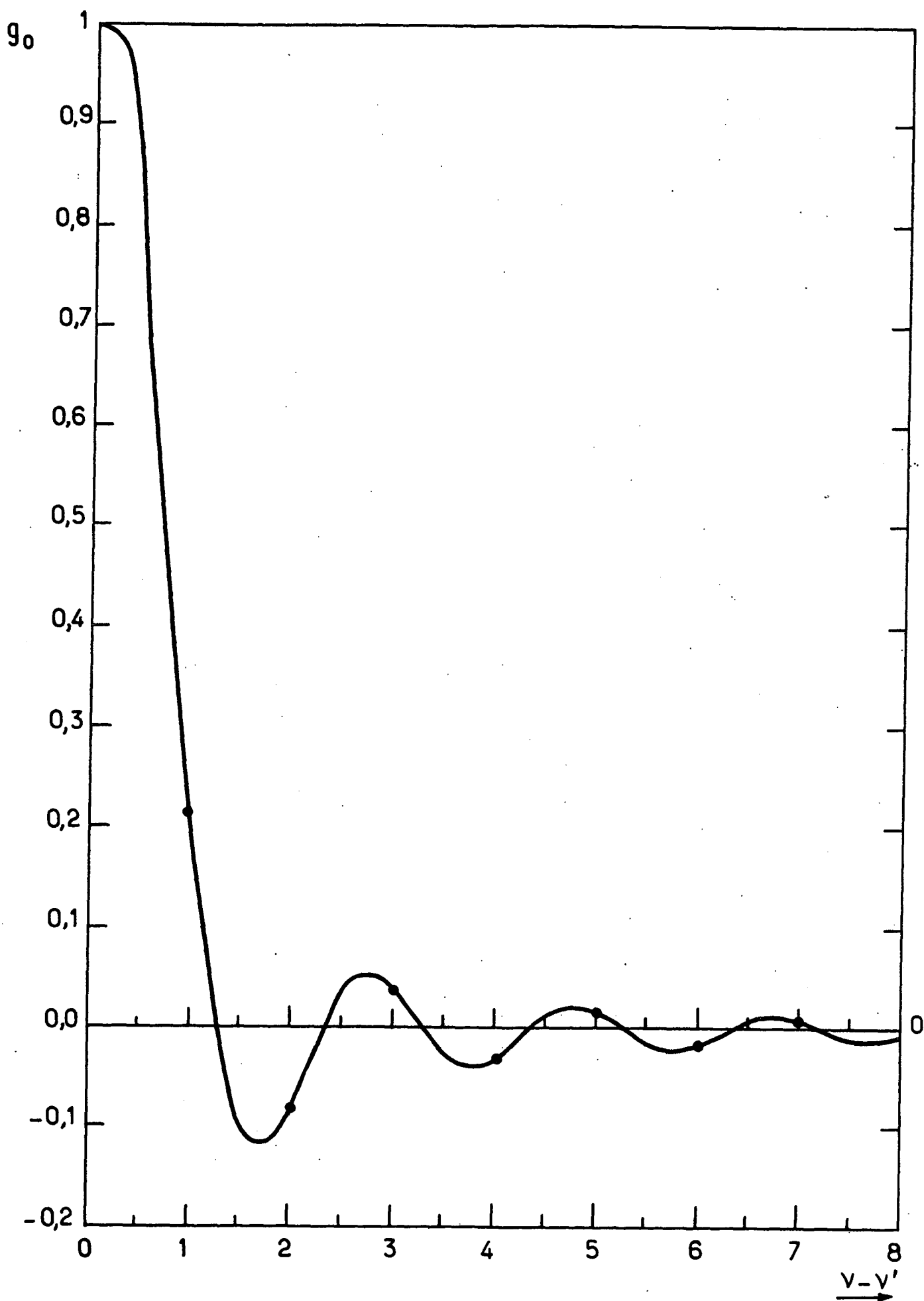


Fig.15. fonction $g_0(v-v')$ (réf. (50))

Pour $v - v' > 1$, il est possible d'obtenir une expression analytique d'interpolation. En effet, les données numériques calculées pour les grandes valeurs de Δv ($\Delta v \leq 20$) (⁵³) montrent que $\chi(v, v')$ tend rapidement vers une constante lorsque Δv croît. Celle-ci vaut 0,18. Le terme oscillant s'écrit donc $\frac{\cos \pi(|v-v'|+0,18)}{\cos 0,18\pi}$, puisqu'il doit être égal à ± 1 pour $v - v'$ entier. En utilisant l'expression interpolée valable pour l'atome d'hydrogène $R_{\ell}^H(v, v')$ (éq. (I.134)), on obtient la formule suivante, valable à l'ordre le plus bas en $1/v$:

$$R_{v\ell}^{v'\ell\pm 1} \sim \frac{3}{2} n_c^2 a_0 \left(\frac{A}{\Delta v^{5/3}} + \frac{B}{\Delta v^{7/3}} \right) \frac{\cos \pi(|v-v'| + 0,18)}{\cos 0,18 \pi} \quad (I.178)$$

soit numériquement :

$$R_{v\ell}^{v'\ell\pm 1} \sim 0,4866 a_0 n_c^2 \left(\frac{1}{\Delta v^{5/3}} - \frac{0,2177}{\Delta v^{7/3}} \right) \cos \pi(|v-v'|+0,18) \quad (I.179)$$

avec $n_c = \left(\frac{2vv'}{v+v'} \right)^{5/6} (vv')^{1/12}$. Cette expression est valable dès que $|v-v'| \geq 2$. Elle a pour limite, lorsque $v' \gg v$:

$$R_{v\ell}^{v'\ell\pm 1} \sim 1,545 v^{11/6} v'^{-3/2} \cos \pi(\delta_{\ell} - \delta_{\ell'} + 0,18) \quad (I.180)$$

F. EFFETS DE COUPLAGE SPIN-ORBITE

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer (toujours de manière approximative et plus pour suivre l'évolution des phénomènes avec n que pour calculer précisément tel ou tel effet) les effets liés à l'existence du spin de l'électron de valence et à son couplage avec son propre moment cinétique orbital, à la fois sur les niveaux d'énergie et sur les fonctions d'onde des niveaux de Rydberg.

1. STRUCTURE FINE DES NIVEAUX DE RYDBERG

Nous allons nous intéresser tout d'abord à l'évaluation de l'écart du doublet de structure fine des niveaux très excités, c'est-à-dire uniquement à l'effet du terme spin-orbite dans le hamiltonien; les autres termes du même ordre de grandeur qui existent dans le hamiltonien (terme de Darwin et terme de correction masse-vitesse) modifient de manière globale les niveaux d'énergie, donc corrigent légèrement les défauts quantiques, d'une quantité petite devant les incertitudes des calculs actuels des défauts quantiques : nous n'en tiendrons donc pas compte. Le terme spin-orbite s'écrit de manière générale :

$$\mathcal{V}_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\mathcal{V}}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.181})$$

Ce terme dans le hamiltonien est évidemment une première approximation : il réduit en effet l'interaction du spin de l'électron de valence avec les champs motionnels créés par toutes les charges du coeur à un effet moyen ne dépendant que de la distance entre le noyau et l'électron.

a) Coeur ponctuel

Selon une procédure déjà maintes fois utilisée, nous allons d'abord étudier la limite $n \rightarrow \infty$ du problème équivalent pour l'atome d'hydrogène. Dans ce cas, $A(r)$ est proportionnel à $1/r^3$ et sa valeur moyenne $A_{n\ell}$ dans un niveau $|n\ell\rangle$ donné est proportionnelle à celle de $1/r^3$. On trouve :

$$A_{n\ell} = \frac{\alpha^2 Ry}{\hbar} \frac{1}{n^3 \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1)} \quad (\text{I.182})$$

La dépendance en n^{-3} est caractéristique des effets liés à une interaction à courte portée, ce qui est bien le cas ici : l'effet relativiste d'interaction spin-orbite, proportionnel à v^2/c^2 , est important uniquement dans les régions où l'électron a une grande vitesse, c'est-à-dire près du noyau. Comme la vitesse maximum de l'électron décroît avec le moment cinétique (éq. (I.20)), $A_{n\ell}$ est aussi une fonction décroissante de ℓ . Pour fixer un ordre de grandeur, l'expression numérique de $A_{n\ell}$ est :

$$A_{n\ell} = \frac{175,33 \text{ GHz}}{n^3 \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1) \hbar^2} \quad (\text{I.183})$$

conduisant à un écart de structure fine entre les 2 sous-niveaux $J = \ell - \frac{1}{2}$ et $J = \ell + \frac{1}{2}$ égal à :

$$\Delta E_{n\ell} = \frac{175,33 \text{ GHz}}{n^3 \ell (\ell + 1)} \quad (\text{I.184})$$

b) Effet d'un coeur étendu

Le problème est ici nettement moins simple que pour l'élément de matrice du dipôle : en effet, tandis que ce dernier favorisait les régions éloignées, "périphériques", de la fonction d'onde, l'opérateur spin-orbite $\frac{1}{r} \frac{d\mathcal{V}}{dr}$ favorise, au contraire, les régions proches du coeur et celles situées à l'intérieur du coeur. Dans cette partie de l'espace, on ne dispose pas de fonctions d'onde commodées à manipuler. On peut cependant énoncer deux propriétés générales :

- Nous avons vu que la fonction d'onde dans tout l'espace a pour expression :

$$u_{v\ell}(r) = \left[v^{-3} \zeta(v) \right]^{1/2} f_{\ell} \left(\frac{1}{v^2}, r \right) \quad (\text{I.185})$$

où $\zeta(v) = 1 + \frac{\partial \delta}{\partial v}$ et où f_{ℓ} est analytique en $1/v^2$. Le calcul de la valeur moyenne de l'opérateur $\mathcal{V}_{SO}$ conduira donc à une expression de la forme :

$$A_{v\ell} = v^{-3} \zeta(v) \left[A_{\ell} + \frac{B_{\ell}}{v^2} + \frac{C_{\ell}}{v^4} + \dots \right] \quad (\text{I.186})$$

c'est-à-dire que, mis à part le facteur $\zeta(v) \approx 1$ dans les états très excités, l'écart de structure fine varie en fonction de v par un polynôme en $1/v$ ne comportant que les puissances impaires $\left(\frac{1}{v} \right)^{2k+1}$.

- D'autre part, le facteur $d\mathcal{V}/dr$ qui intervient dans l'expression de $\mathcal{V}_{SO}$ n'est autre que, au facteur -e près, le champ électrostatique créé par le coeur qui, vu la symétrie sphérique du coeur, est relié simplement à la distribution de charge du coeur par le théorème de GAUSS :

$$\frac{d\mathcal{V}}{dr} = - \frac{Q(r)}{4\pi \epsilon_0 r^2} \quad (\text{I.187})$$

Q n'est autre que la charge Ze du noyau écrantée par les électrons se trouvant à moins de r du noyau. Quelle que soit la forme exacte de la distribution de charge du coeur, Q varie de manière monotone de Ze à e et ne change donc pas de signe. On en déduit que, dans le cadre de l'approximation du potentiel radial, l'opérateur $A(r)$ est toujours une fonction positive de r . Sa valeur moyenne pour n'importe quelle fonction d'onde électronique est donc positive :

$$A_{\nu\ell} > 0 \quad (I.188)$$

La structure fine, même si elle est quantitativement très différente de celle de l'hydrogène, présente donc le même ordre de distribution des sous-niveaux : dans un doublet de structure fine, l'état de J inférieur est plus lié que l'état de J supérieur : la structure est, dans ce cas-là, qualifiée de normale.

Il est ici important de remarquer que la deuxième propriété ne s'applique qu'au potentiel $\mathcal{V}(r)$ créé par la distribution de charge du coeur, et pas au potentiel effectif $\mathcal{V}_{\text{échange}}$ introduit dans le paragraphe A.1.c et qui rend compte à l'ordre le plus bas des effets d'échange. La première propriété, elle, est beaucoup plus universelle, puisque simplement liée à des conditions de régularité du potentiel (continuité par morceaux). On peut donc concevoir des situations où les effets d'échange sont importants, qui violeront la deuxième règle (structure fine inversée), mais pas la première (développement en puissances impaires de $1/\nu$).

Les fonctions d'onde coulombiennes (BKW ou QDM) que nous avons décrites précédemment ne nous donneront la valeur de la constante de structure fine $A_{\nu\ell}$ que dans le cas où la fonction d'onde est négligeable à l'intérieur du coeur. C'est le cas des "orbites non pénétrantes", correspondant à des grandes valeurs de ℓ . Pour ces états, le défaut quantique est dû uniquement aux effets de polarisation et est lui-même une correction petite devant 1. Il est donc légitime, dans ce cas, de partir des solutions de l'atome d'hydrogène et de les perturber par la somme du terme de polarisation du coeur et du terme spin-orbite, qui sont du même ordre de grandeur. Ces deux perturbations étant des scalaires vis-à-vis de J sont diagonales dans la base $|n\ell J m_J\rangle$. La correction à l'énergie est donc la somme du terme de

structure fine de l'hydrogène (éq. (I.182)) et du terme de polarisation (éq. (I.95)). Si nous prenons uniquement la correction dipolaire, nous obtenons, pour ℓ grand, et à l'ordre le plus bas en $1/n$:

$$\Delta E_{n\ell J} = \frac{2Ry}{n^3} \left[- \frac{3\alpha'_0 m^3 e^4}{4\hbar^7} \frac{1}{\ell^5} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{\ell^3} \left[J(J+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \right] \quad (I.189)$$

On voit sur cette expression qu'à l'intérieur d'une multiplicité de n donné, le terme de polarisation décroît en $1/\ell^5$, alors que le terme de structure fine ne décroît qu'en $1/\ell^2$ (car $J(J+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \sim \ell$). Pour de grandes valeurs de ℓ , la structure fine va finir par dominer la structure de polarisation. Cela n'est pas étonnant puisque la perturbation de structure fine (en $1/r^3$) est à plus longue portée que la perturbation de polarisation (en $1/r^4$). Par exemple, dans le cas du sodium et en utilisant la valeur de la polarisabilité α'_0 tirée des défauts quantiques expérimentaux (35), on peut prévoir que pour des valeurs de ℓ supérieures à 14, il apparaît un chevauchement des intervalles de structure fine, c'est-à-dire que le niveau $|n, \ell, J = \ell + \frac{1}{2}\rangle$ se trouve situé au-dessus du niveau $|n, \ell+1, J = \ell + \frac{1}{2}\rangle$. Un tel phénomène n'a, à ma connaissance, jamais été mis en évidence expérimentalement.

D'une manière générale, on peut dire que l'intervalle de structure fine est une excellente sonde des propriétés du coeur, puisqu'il est sensible aux détails de l'interaction entre l'électron périphérique et les électrons formant le coeur. Il peut donc être intéressant de collecter dans un premier temps les données expérimentales relatives à cette structure pour tous les niveaux excités des différents alcalins et d'essayer d'en tirer des renseignements sur les effets physiques qui interviennent pour expliquer la structure réellement observée.

Le tableau suivant donne, pour toutes les séries SPDF des alcalins, le rapport R entre la structure fine observée (pour la valeur de n la plus élevée où une structure fine est donnée dans les tables) (54)(55)(56)(57)(58) et la structure fine "hydrogénoïde", c'est-à-dire calculée à l'aide de la formule (I.184) valable pour l'atome d'hydrogène et dans laquelle on a remplacé n par le nombre quantique effectif $n - \delta_\ell(n)$:

$\mathcal{R}$	P	D	F
Li	+0,87	+1,01	
Na	+ 61	-3,3	+ 0,95
K	+233	-38,8	
Rb	+1011	+410	-2,5
Cs	+2404	+2370	-48

On peut classer les séries des alcalins, en examinant ce tableau, en trois catégories :

- Celles pour lesquelles le rapport est positif et très grand devant 1 : c'est le cas des petites valeurs de ℓ , le nombre de séries de ce type augmentant avec le poids de l'alcalin (il n'y en a aucune pour le lithium). Pour une valeur de ℓ donnée, $\mathcal{R}$ est d'autant plus grand que l'alcalin est plus lourd.
- Celles pour lesquelles le rapport est négatif, qui forme une frange limitant la zone précédente. Pour ces séries, la structure fine est donc inversée, ce qui contredit la conclusion générale que nous avons formulée plus haut. On peut donc d'ores et déjà conclure que l'existence de telles structures inversées est révélatrice de l'importance dans ces séries des effets de corrélation et d'échange.
- Les séries hydrogénoïdes, pour lesquelles le rapport est proche de un : ce sont les grandes valeurs de ℓ , comme on pouvait s'y attendre.

On remarque ainsi une grande analogie entre cette classification et celle qui se dégagait de l'examen des défauts quantiques des séries des alcalins : la première catégorie est celle des séries de grands défauts quantiques, c'est-à-dire des orbites que nous avons qualifiées de pénétrantes, la deuxième correspond aux défauts quantiques intermédiaires, correspondant aux orbites "tangentes au coeur", enfin la troisième correspond aux orbites non pénétrantes.

De nombreux auteurs ont tenté de rendre compte théoriquement des valeurs expérimentales des structures fines dans les alcalins ⁽⁵⁹⁾ à ⁽⁶⁵⁾

Leurs méthodes donnent en général des valeurs de $A_{v\ell}$ en bon accord avec les valeurs déduites des mesures pour des valeurs données de v et de ℓ , mais jamais sous forme de formule en fonction de n valable pour toute une série de ℓ donné. Précisons simplement ici les différents effets physiques qui entrent en jeu dans l'explication des structures fines.

Pour les structures fines des niveaux pénétrants, fortement non-hydrogénoïdes et positives, l'essentiel de la structure s'obtient par un calcul de perturbation au premier ordre du hamiltonien $\frac{1}{r} \frac{dv}{dr}$, le potentiel V et les fonctions d'onde provenant d'un calcul de type Hartree-Fock. Les corrections dues aux effets de corrélation et d'échange interviennent pour une faible part dans le résultat final (par exemple, dans les niveaux P du sodium, qui nous intéressent puisque nous en avons mesuré la structure jusqu'à $n = 36$, le calcul par potentiel central à un électron donne une valeur égale à environ 75% du résultat expérimental ⁽⁶⁴⁾).

Le problème est nettement plus délicat pour les états à orbites "tangentes au cœur" dont la structure inversée nécessite une approche théorique plus fine. Dès 1933, M. PHILIPPS ⁽⁶⁰⁾ proposait une explication pour l'inversion de ces structures en terme d'effet de polarisation du cœur (la structure fine inversée étant un "reflet" de la très grande structure fine des états excités du cœur, cette dernière étant inversée car l'excitation du cœur gaz-rare crée un "trou" dans la distribution de charge du cœur, donc une charge de signe opposé). Cet effet apparaît au 3e ordre du développement de perturbation et est trop faible pour rendre compte d'une aussi grande inversion, comme le reconnaissait PHILIPPS en 1934 ⁽⁶¹⁾. Un traitement entièrement relativiste de la méthode du potentiel central ⁽⁶²⁾, en tenant compte d'un terme de polarisation du cœur, rend bien compte des résultats expérimentaux pour les niveaux D du sodium et F du césium en particulier, mais ne permet pas de séparer les différents effets physiques qui entrent en jeu. Une autre méthode, tenant compte des interactions de configuration, en sommant des diagrammes de perturbation à n corps ⁽⁶³⁾, donne aussi un bon accord dans le cas des niveaux D du sodium. L'approche la plus simple du problème a été développée par STERNHEIMER et son équipe ⁽⁶¹⁾⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾. Elle ne donne pas les structures fines avec une grande précision. Nous allons

cependant l'esquisser brièvement parce qu'elle nous permettra de déterminer la loi de variation avec n de la structure fine anormale.

Dans le hamiltonien de l'atome décrit dans le premier paragraphe de ce chapitre, interviennent deux termes de perturbation qui sont susceptibles d'avoir le même ordre de grandeur : le terme de structure fine $\mathcal{V}_{SO}$ et le terme d'interaction électrostatique non central : $\mathcal{V}_{nc} = \sum_i \frac{e^2}{r_{1i}} - \mathcal{V}(r)$. Au premier ordre, seul le premier terme donne une correction dépendant du spin et responsable de la structure. Par contre, au second ordre, les termes croisés $\mathcal{V}_{SO} \cdot \mathcal{V}_{n.c} + \mathcal{V}_{nc} \mathcal{V}_{SO}$ donnent une contribution proportionnelle à L.S, donc susceptible de corriger la constante de structure fine $A_{\nu\ell}$. Appelons $|nl, f\rangle$ l'état de l'atome formé de l'état $|nl\rangle$ de l'électron de valence et de l'état fondamental $|f\rangle$ du coeur, $|nl, n'_c \ell'_c\rangle$ l'état formé à partir du même état de l'électron périphérique et de l'état excité $|n'_c \ell'_c\rangle$ d'un électron du coeur. Le terme d'échange dans la correction $\Delta E_2(nl)$ à l'énergie de l'état $|nl, f\rangle$ s'écrit alors :

$$\Delta E_2(nl) = -2 \sum_{\substack{n'_c \ell'_c \\ c}} \langle nl, f | \mathcal{V}_{nc} | n'_c \ell'_c, nl \rangle \frac{1}{E_{nl, f} - E_{nl, n'_c \ell'_c}} \langle n'_c \ell'_c, nl | \mathcal{V}_{SO} | f, nl \rangle \quad (I.190)$$

Ce terme, à l'encontre du terme direct correspondant, est susceptible de rendre compte d'une inversion de la structure fine, puisqu'il représente la contribution d'un processus d'échange au cours duquel la répulsion électrostatique entre l'électron très excité et un électron du coeur, au cours de la pénétration de l'électron de Rydberg dans le coeur, cause la "capture" de l'électron de Rydberg sur une orbite excitée du coeur et l'éjection de l'électron du coeur dans l'état de valence très excité. Le retour à l'état initial, c'est-à-dire la désexcitation du coeur se fait alors sous l'effet de l'interaction spin-orbite, sensible à l'état de spin de l'électron.

L'interaction spin-orbite proportionnelle à $\vec{J}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2$ est scalaire vis-à-vis de $\vec{J}$; l'état intermédiaire a donc même moment cinétique orbital que l'état initial et la contribution principale à ΔE_2 viendra de l'électron du coeur demandant la plus petite énergie d'excitation, c'est-à-dire

l'électron $(n_0-1)p$ pour les alcalins (si l'on appelle $n_0 S$ l'état fondamental de l'électron de valence de l'alcalin considéré). Ceci n'est pas vrai pour le lithium dont le coeur ne contient pas d'électrons p et pour lequel $\Delta E_2 = 0$. La correction à l'énergie pour les autres alcalins s'écrit alors :

$$\Delta E_2(n\ell) = -2 \sum_{n'_c} \langle n\ell, (n_0-1)p \mid \frac{e^2}{r_{12}} \mid n'_c p, n\ell \rangle \frac{1}{E_{(n_0-1)p} - E_{n'_c p}} \langle n'_c p \mid \mathcal{V}_{SO} \mid (n_0-1)p \rangle \quad (I.191)$$

Ce terme peut donner une contribution importante car la grande valeur du dénominateur est compensée par la valeur de l'élément de matrice de l'interaction spin-orbite entre deux états du coeur, états dans lesquels les vitesses des électrons sont très grandes. STERNHEIMER et ses collaborateurs ont calculé la valeur de ΔE_2 pour différents états des alcalins en utilisant des fonctions d'onde Hartree-Fock dans le coeur. Si on nomme ΔE_1 le terme spin-orbite ordinaire calculé à l'ordre 1 de la théorie des perturbations, ils ont montré que ΔE_2 était négatif pour les états d du sodium et du Rubidium et que :

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &\approx -2\Delta E_1 && \text{pour le sodium} \\ \Delta E_2 &\approx -\Delta E_1 && \text{pour le rubidium.} \end{aligned}$$

La somme des 2 termes $\Delta E_1 + \Delta E_2$ est donc négative et donne un ordre de grandeur en raisonnable accord avec les résultats expérimentaux. Pour rendre compte exactement des valeurs mesurées, il faut inclure des effets d'ordre supérieur dans le calcul. En ce qui concerne les états p , ils ont montré que la contribution ΔE_2 était positive et beaucoup plus petite que le terme ΔE_1 . La somme $\Delta E_1 + \Delta E_2$ donne la valeur expérimentale à 10% pour le sodium, 20% pour le potassium, 25% pour le rubidium, 35% pour le césium.

Il est donc légitime de penser que cet effet croisé échange-spin orbite est responsable de la majeure partie de l'effet d'inversion des structures fines dans les alcalins. Ceci est intéressant pour nous, car nous pouvons alors évaluer la dépendance en n de la structure fine inversée lorsqu'on suit la série de Rydberg. La dépendance en n de $\Delta E_2(n\ell)$ est entièrement donnée par celle de l'élément de matrice :

$$M(n) = \langle n\ell, (n_0-1)p \mid \frac{e^2}{r_{12}} \mid n'_c p, n\ell \rangle \quad (I.192)$$

En utilisant le développement multipolaire de $1/r_{12}$, celui-ci s'écrit :

$$M(n) = 4\pi e^2 \sum_k \frac{1}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \langle n\ell, (n_o-1)p | \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_k^{-m}(\Omega_1) Y_k^m(\Omega_2) | n'_c p, n\ell \rangle \quad (I.193)$$

Les intégrales radiales qui interviennent dans $M(n)$ sont donc de la forme :

$$\begin{aligned} & \int_0^{+\infty} r_1^2 dr_1 R_{n\ell}(r_1) \frac{1}{r_1^{k+1}} R_{n'_c p}^{(\text{coeur})}(r_1) \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 R_{(n_o-1)p}^{(\text{coeur})}(r_2) r_2^k R_{n\ell}(r_2) \\ & + \int_0^{+\infty} r_2^2 dr_2 R_{(n_o-1)p}^{(\text{coeur})}(r_2) \frac{1}{r_2^{k+1}} R_{n\ell}(r_2) \int_0^{r_2} r_1^2 dr_1 R_{n\ell}(r_1) r_1^k R_{n'_c p}^{(\text{coeur})}(r_1) \end{aligned} \quad (I.194)$$

La fonction d'onde $R_{n\ell}(r)$ de l'électron très excité est multipliée dans chacune des intégrales par le facteur $r_1^{pp} R^{(\text{coeur})}(r)$ qui ne dépend pas de $n\ell$ et ne prend de valeurs notables qu'à l'intérieur d'une sphère de rayon fini (de l'ordre de grandeur du rayon du coeur). On peut donc utiliser son développement analytique (au facteur de normalisation près) en puissances de l'énergie $1/v^2$. Finalement $M(n)$ sera donc de la forme :

$$M(n) = v^{-3} \zeta(v) \times F(v),$$

où $v^{-3} \zeta(v)$ est le carré du facteur de normalisation et $F(v)$ une fonction développable en puissances de $1/v^2$. La forme du développement de la structure fine en puissances impaires de $1/v$ se conserve donc lorsqu'on tient compte de ce terme d'échange. En fait, le même type de raisonnement s'appliquera pour tous les termes d'ordre supérieur (relativistes, échange, corrélation) qui ne font entrer en ligne de compte que la valeur de la fonction d'onde de l'électron très excité au voisinage du coeur. D'une manière générale, l'écart de structure fine pourra se mettre sous la forme :

$$\Delta E(n) = \zeta(v) \left[\frac{A}{v^3} + \frac{B}{v^5} + \frac{C}{v^7} + \dots \right] \quad (I.195)$$

2. EFFET DU COUPLAGE SPIN-ORBITE SUR LES ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE

Le paragraphe précédent nous a permis de voir à quel point le couplage spin-orbite pouvait profondément modifier certaines observables relatives à un atome très excité : même pour de très grandes valeurs de n , la structure fine des niveaux de Rydberg peut différer en signe et en ordre de grandeur de la structure fine des niveaux correspondants de l'atome d'hydrogène.

Il est donc légitime de se demander si ce même couplage dépendant du spin de l'électron n'est pas susceptible d'affecter de manière importante d'autres observables de l'atome alcalin très excité et de lui conférer d'autres propriétés très différentes de l'atome d'hydrogène très excité. Naturellement, une telle propriété devra dépendre principalement du comportement de la fonction d'onde au voisinage du coeur, là où le défaut quantique ne suffit pas à rendre compte de l'effet du coeur sur la fonction d'onde.

Considérons alors un sous-niveau de structure fine d'un état de Rydberg donné, décrit par le vecteur d'état :

$$|\psi\rangle = |n\ell J m_J\rangle \quad (\text{I.196})$$

Le couplage spin-orbite $\mathcal{V}_{SO}$ modifie ce vecteur d'état d'une quantité qui peut être déterminée par un calcul de perturbation, car même si les intervalles de structure fine des alcalins peuvent être plusieurs milliers de fois plus grands que dans l'hydrogène, ils n'en restent pas moins petits devant les écarts entre niveaux de n différents. La fonction d'onde perturbée s'écrit alors :

$$|\tilde{\psi}\rangle = |\psi\rangle + \sum_{\substack{(n'\ell'J'm_J') \\ \neq (n\ell J m_J)}} \frac{\langle n'\ell'J'm_J' | \mathcal{V}_{SO} | n\ell J m_J \rangle}{E_{n\ell J m_J} - E_{n'\ell'J'm_J'}} |n'\ell'J'm_J'\rangle \quad (\text{I.197})$$

La somme s'étend en fait sur l'ensemble du spectre discret et du spectre continu. La notation Σ n'est ici qu'une abréviation. Le terme $\mathcal{V}_{SO} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} A(r) [\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2]$ est un scalaire vis-à-vis de $\vec{J}$, mais aussi

commute avec $\vec{L}^2$ et $\vec{S}^2$. Les règles de sélection sur les éléments de matrice s'écrivent donc :

$$\Delta m_J = \Delta L = \Delta J = 0$$

D'où :

$$|\tilde{\psi}\rangle \approx |\psi\rangle + \sum_{n'} \frac{\langle n' l J m_J | \mathcal{H}_{SO} | n l J m_J \rangle}{E_n - E_{n'}} |n' l J m_J\rangle \quad (\text{I.198})$$

L'état $|\psi\rangle$ n'est donc mélangé qu'aux états de la même série, qui ont même partie angulaire et même partie de spin que lui. Remarquons que les états S ne sont pas affectés par $\mathcal{H}_{SO}$. Pour les états de $l \neq 0$, seule la dépendance radiale de la fonction d'onde est modifiée. Calculons l'élément de matrice de l'interaction spin-orbite en fonction des éléments de matrice radiaux. On sait que :

$$|n l J m_J\rangle = a_{l J m_J} |n l m_l\rangle + \frac{1}{2} \rangle + b_{l J m_J} |n l m_l + 1\rangle - \frac{1}{2} \rangle \quad (\text{I.199})$$

$a_{l J m_J}$ et $b_{l J m_J}$ étant des coefficients de Clebsch-Gordan. D'où :

$$\begin{aligned} \langle n' l J m_J | \mathcal{H}_{SO} | n l J m_J \rangle = & \left\{ |a_{l J m_J}|^2 \langle n l m_l | A(r) | n' l m_l \rangle \right. \\ & \left. + |b_{l J m_J}|^2 \langle n l m_l + 1 | A(r) | n' l m_l + 1 \rangle \right\} \times \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \quad (\text{I.200}) \end{aligned}$$

$A(r)$ étant un opérateur orbital scalaire, ses éléments de matrice ne dépendent pas de m_l . Il vient finalement :

$$\langle n' l J m_J | \mathcal{H}_{SO} | n l J m_J \rangle = \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \langle n l | A(r) | n' l \rangle \quad (\text{I.201})$$

Le premier facteur de l'élément de matrice indique que les deux sous-niveaux de structure fine d'un niveau donné sont affectés avec des coefficients différents :

$$|n l \tilde{l} + \frac{1}{2}\rangle = |n l \tilde{l} + \frac{1}{2}\rangle + \frac{l}{2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n l | A(r) | n' l \rangle}{E_n - E_{n'}} |n' l \tilde{l} + \frac{1}{2}\rangle \quad (\text{I.202})$$

$$|n l \tilde{l} - \frac{1}{2}\rangle = |n l \tilde{l} - \frac{1}{2}\rangle - \frac{l+1}{2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n l | A(r) | n' l \rangle}{E_n - E_{n'}} |n' l \tilde{l} - \frac{1}{2}\rangle \quad (\text{I.203})$$

L'élément de matrice radial qui intervient dans ces expressions tire sa valeur de la forme des fonctions d'onde $R_{n\ell}$ et $R_{n'\ell}$ uniquement au voisinage du coeur, comme nous le faisons remarquer dans le début du paragraphe précédent. Dans cette zone, et à l'ordre le plus bas en $1/n$, la dépendance en n de la fonction d'onde est particulièrement simple (eq. (I.119)) :

$$R_{n\ell}(r) \approx \frac{1}{v^{3/2}} f_{\ell}^0(r) \quad (I.204)$$

où v est le nombre quantique effectif du niveau $n\ell$. En particulier, on peut écrire :

$$R_{n'\ell}(r) \approx \left[\frac{v}{v'} \right]^{3/2} R_{n\ell}(r) \quad (I.205)$$

ce qui permet de relier l'élément de matrice non diagonal que nous cherchons à la valeur moyenne de $A(r)$ dans l'état $n\ell$:

$$\langle n\ell | A(r) | n'\ell \rangle = \left[\frac{v}{v'} \right]^{3/2} \langle n\ell | A(r) | n\ell \rangle \quad (I.206)$$

Cette valeur moyenne n'est autre que $\frac{2}{2\ell+1} \frac{\Delta E_{n\ell}}{Ry}$, où $\Delta E_{n\ell}$ est l'écart de structure fine du niveau $n\ell$. On peut écrire finalement, par exemple pour l'état de $J = \ell + \frac{1}{2}$, l'expression étant similaire pour $J = \ell - \frac{1}{2}$:

$$|n\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle \approx |n\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle + \frac{\ell}{2\ell+1} \frac{\Delta E_{n\ell}}{Ry} \sum_{n' \neq n} \left(\frac{v}{v'} \right)^{3/2} \times \frac{1}{-\frac{1}{v^2} + \frac{1}{v'^2}} |n'\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle \quad (I.207)$$

L'élément de matrice de $A(r)$ varie lentement en fonction de v' , alors que le dénominateur d'énergie varie très rapidement pour $n' \sim n$. L'état $|n\ell, J\rangle$ sera donc mélangé avec des états de Rydberg ayant des valeurs de n peu différentes de la valeur initiale. Soit $\Delta n = n - n'$. Une valeur approchée de la fonction d'onde sera donc :

$$\left. \begin{aligned} |n\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle &\approx |n\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle + \frac{\ell}{2\ell+1} \frac{\Delta E_{n\ell}}{Ry} \frac{v^3}{2} \sum_{\Delta n \neq 0} \frac{1}{\Delta n} |n'\ell, \ell + \frac{1}{2}\rangle \\ |n\ell, \ell - \frac{1}{2}\rangle &\approx |n\ell, \ell - \frac{1}{2}\rangle - \frac{\ell+1}{2\ell+1} \frac{\Delta E_{n\ell}}{Ry} \frac{v^3}{2} \sum_{\Delta n \neq 0} \frac{1}{\Delta n} |n'\ell, \ell - \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} \quad (I.208)$$

La dépendance en n des coefficients de la décomposition est simplement $v^3 \Delta E_{n\ell}$. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que $\Delta E_{n\ell}$ variait en pre-

mière approximation comme v^{-3} . Il en résulte qu'à l'ordre le plus bas en $1/v$ les coefficients de la décomposition de $|n\tilde{\ell}J\rangle$ sur les états voisins $|n'\ell J\rangle$ sont indépendants de n : tout état de Rydberg, aussi excité soit-il, est modifié de la même manière par la présence du couplage spin-orbite. Il en est de même si on passe de l'autre côté de la limite d'ionisation pour les états du spectre continu.

Il nous faut maintenant nous demander quel est l'ordre de grandeur des coefficients de couplage. Celui-ci est donné par $K = \frac{v^3 \Delta E_{n\ell}}{Ry}$, c'est-à-dire 2 fois le rapport des intervalles de structure fine aux intervalles séparant deux états de Rydberg consécutifs. Dans le cas de l'hydrogène, d'après la formule (I.189), la constante K vaut $\frac{5,34}{\ell(\ell+1)} 10^{-5}$, ce qui évidemment est très faible. La quantité K est cependant multipliée par un gros facteur pour les niveaux pénétrants des atomes alcalins, qui coïncide avec le facteur $\mathcal{R}$ donné dans le tableau du paragraphe F.1.b. Par exemple, pour les niveaux P du césium, la constante K est 2400 fois plus grande que dans l'hydrogène et vaut $6,4 10^{-2}$. Le facteur est encore petit, mais a des effets observables, comme nous le verrons plus loin.

Notons cependant que la dépendance en r est relativement peu affectée à cause de la symétrie particulière du couplage spin-orbite; en effet à l'extérieur du coeur, là où les fonctions d'onde BKW sont valables, le mélange de fonctions d'onde de nombre quantique principal variant par valeurs entières de quelques unités affecte peu la phase du cosinus : il n'y a en fait qu'une légère modification due à la variation du défaut quantique du niveau lorsqu'on passe de n à $n\pm 1$. A l'intérieur du coeur, l'effet est de même très faible, puisque nous avons déjà maintes fois remarqué le fait que la dépendance radiale interne au coeur ne dépendait que de ℓ . Le caractère scalaire du couplage spin-orbite, qui ne couple donc que des états de même symétrie, entraîne donc une modification minimale de la forme de la fonction d'onde en fonction de r , et aucune en fonction de l'angle solide Ω .

Si on choisit une observable quelconque $\mathcal{O}$, tout élément de matrice de $\mathcal{O}$ sera affecté seulement de quelques pour cent dans le cas optimum, celui des niveaux P du césium. Il existe cependant quelques observables,

et quelques éléments de matrice de ces observables qui amplifient l'effet par un grand nombre d'ordres de grandeur. Nous n'étudierons ici que l'une d'entre elles, car elle correspond à une expérience que nous avons effectuée et qui sera décrite dans la suite de ce mémoire. Il s'agit des éléments de matrice du dipôle R, accessible expérimentalement par la mesure de la force d'oscillateur des transitions dipolaires électriques.

Considérons tout d'abord le cas d'une transition reliant un niveau S peu excité $|n_0 S\rangle$ - par exemple l'état fondamental - à un niveau de Rydberg $|nP_J\rangle$. Nous avons longuement discuté la valeur et la variation avec les différents nombres quantiques de l'élément de matrice "non perturbé" $R_{n_0 S}^{nP_J}$ de l'observable r entre les états non perturbés $|n_0 S\rangle$ et $|nP_J\rangle$. L'existence du couplage spin-orbite modifie la valeur de cet élément de matrice qui devient :

$$R_{n_0 S}^{nP_J} = R_{n_0 S}^{nP_J} + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' P_J | \mathcal{V}_{SO} | n P_J \rangle}{E_n - E_{n'}} R_{n_0 S}^{n' P_J} \quad (I.209)$$

Les éléments de matrice non perturbés ne dépendent pas du moment cinétique total et on peut donc écrire, d'après les équations (I.202) et (I.203) :

$$R_{n_0 S}^{nP_J} = R_{n_0 S}^{nP} (1 + \alpha_J B(n)) \quad (I.210)$$

avec $\alpha_{3/2} = \frac{1}{3}$ $\alpha_{1/2} = -\frac{2}{3}$

$$B(n) = \frac{\Delta E_{n\ell}}{Ry} \sum_{n' \neq n} \left(\frac{v}{v'} \right)^{3/2} \frac{1}{\frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v^2}} \frac{R_{n_0 S}^{n' P}}{R_{n_0 S}^{nP}} \quad (I.211)$$

L'introduction du couplage spin-orbite a donc un double effet sur le dipôle électrique :

- il en modifie la valeur par le terme correctif B(n)
- il rend le dipôle électrique sensible à la valeur du moment cinétique total J.

Si nous excitions simultanément les 2 composantes du doublet P avec le même flux incident, le rapport ρ des populations résultantes des

2 sous-niveaux $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ de structure fine diffèrera du simple rapport des poids statistiques des 2 sous-niveaux, c'est-à-dire 2, comme on si attend en l'absence de cette perturbation. L'existence d'une telle anomalie a été décelée expérimentalement pour les doublets peu excités du césium il y a très longtemps ⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾, et FERMI le premier, en 1930 ⁽⁶⁸⁾, a proposé comme explication de cette anomalie la perturbation des fonctions d'onde par le couplage spin-orbite et a effectué le calcul dont nous sommes en train d'esquisser les grandes lignes. Nous avons déterminé expérimentalement la valeur de ce rapport pour des niveaux de Rydberg de n compris entre 20 et 30. Sa valeur pour $n = 30$ s'avère être égale à 1100, c'est-à-dire plusieurs ordres de grandeur plus grands que la valeur hydrogénoïde. Nous allons montrer ici comment la faible perturbation spin-orbite peut entraîner un effet aussi dramatique sur le rapport ρ .

Rappelons tout d'abord que, en l'absence de perturbation, l'élément de matrice $R_{n_0 S}^{n P}$ entre un niveau de Rydberg et un niveau peu excité varie comme $\nu^{-3/2}$ (ν étant le nombre quantique effectif associé au niveau $|n P \rangle$) :

$$R_{n_0 S}^{n P} = A (n_0 S) \nu^{-3/2} \quad (*) \quad (I.212)$$

La correction à l'élément de matrice s'écrit alors :

(*) *Remarque : Il faut être ici attentif au signe des diverses grandeurs qui interviennent, car $B(n)$ dépend d'un produit d'éléments de matrice différents et non pas du carré d'un élément de matrice. Les relations (I.204) et (I.212) résultent effectivement d'un même choix du facteur de phase, donc l'expression finale (I.215) est exacte, mais il faut préciser que ce facteur de phase n'est pas celui qui est implicitement utilisé dans la méthode de BATES et DAMGAARD. En effet, l'examen des éléments de matrice, calculé par la méthode du défaut quantique ⁽⁴⁶⁾, montre qu'il y a alternance de signe quand on passe d'un élément de matrice $R_{n l}^{n' l'}$ au suivant $R_{n l}^{n' \pm l'}$. Cette alternance de signe est incluse dans la formule d'extrapolation par la période égale à 2 du terme en $\cos \pi(\Delta \nu + \chi)$ (éq. (I.166)). Les équations (I.204) et (I.212) impliquent donc la relation :*

$$R_{n l}(r) = (-1)^n R_{n l}^{(Bates et Damgaard)}(r)$$

Avec cette convention, tous les éléments de matrice ont le même signe, et la fonction d'onde à l'intérieur du coeur garde un signe indépendant de n .

$$B(n) = \frac{\Delta E_{nl}}{Ry} \sum_{v' \neq v} \left(\frac{v}{v'} \right)^{3/2} \frac{1}{\frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v^2}} \left(\frac{v}{v'} \right)^{3/2} \quad (I.213)$$

$$= \frac{\Delta E_{nl}}{Ry} v^3 \sum_{v' \neq v} \frac{v'^{-3}}{\frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v^2}} \quad (I.214)$$

$$= K \sum_{v' \neq v} \frac{v'^{-3}}{\frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v^2}} \quad (I.215)$$

Les termes de la série qui figure dans $B(n)$ sont peu différents de $1/v'$ pour les petites valeurs de v' , puis au voisinage de $v = v'$ sont peu différents de $\frac{1}{2(v-v')}$, enfin tendent vers 0 à l'infini comme v^2/v'^3 (voir figure 16).

Les états les plus proches de l'état initial contribuent de manière différentielle à la somme, car les termes pour $v = v' - \Delta v$ et $v = v' + \Delta v$ se compensent à peu près exactement. La contribution essentielle à la somme vient en fait des faibles valeurs de v' : si le mélange du vecteur $|nP\rangle$ avec les vecteurs $|n'P\rangle$ pour $n' \sim 1$ est très faible, il ramène cependant des éléments de matrice entre états peu excités qui sont beaucoup plus grands que ceux

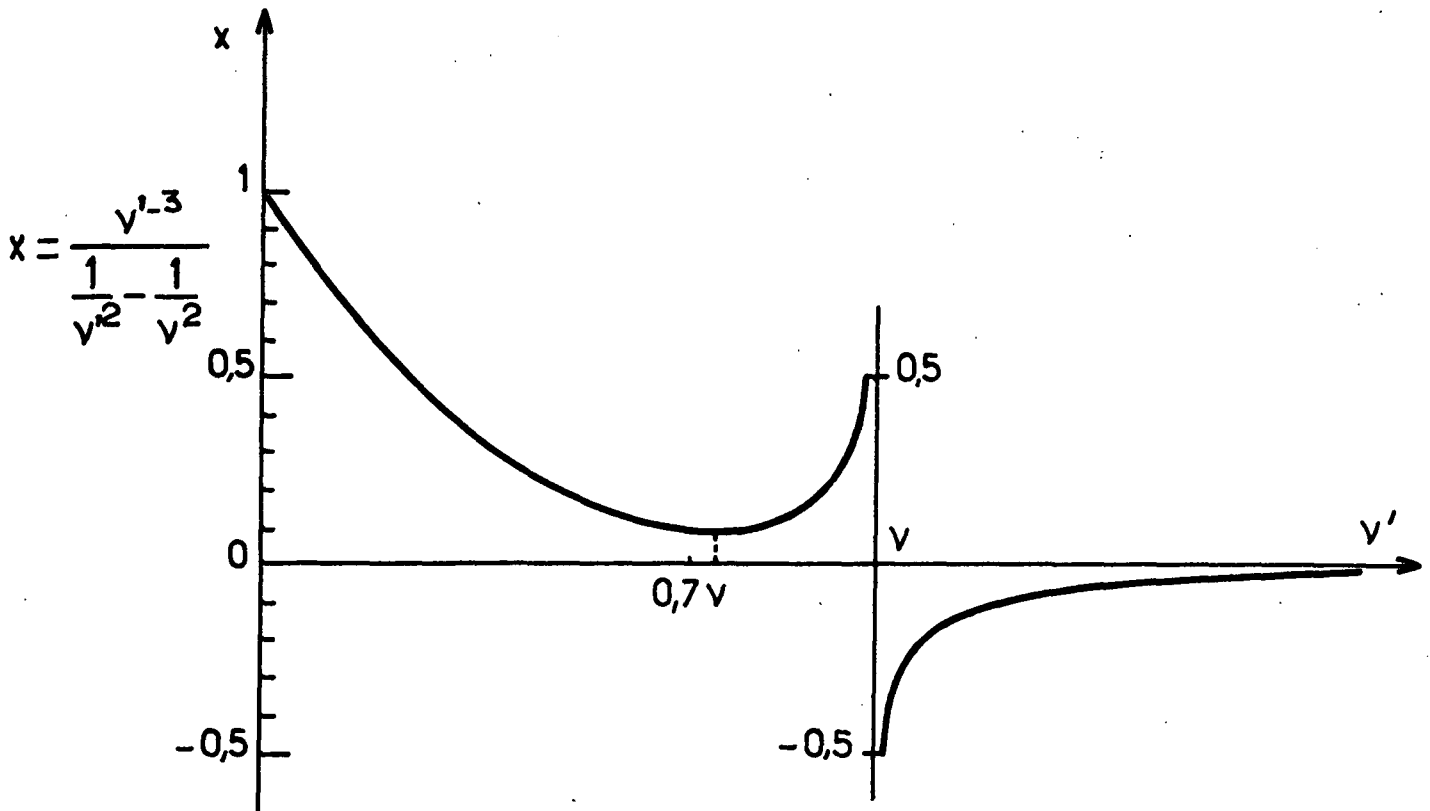


FIGURE 16

qui existent entre état fondamental et états très excités. L'effet "amplificateur" du mélange des fonctions d'onde par le couplage spin-orbite est ici l'excellent recouvrement des différentes fonctions peu excitées.

Il est facile de montrer, en décomposant chaque terme de la série en éléments simples et en utilisant la relation :

$$\sum_{1}^N \frac{1}{v'} = \text{Log } N + C \quad (\text{I.216})$$

où $C = 0,57$ est la constante d'Euler, que la série converge, pour les grandes valeurs de v , vers une valeur qui tend vers $\text{Log } v + C$. Le terme correctif croît très lentement avec v , mais peut prendre de très grandes valeurs lorsque v tend vers l'infini. Remarquons que la série tend vers une valeur positive, donc que l'élément de matrice correspondant au niveau $J = 3/2$ croît en valeur absolue par rapport à sa valeur non perturbée, alors que celui correspondant au niveau $J = 1/2$ décroît, s'annule et change de signe. L'effet dû au terme correctif est peu visible sur chacun des éléments de matrice car celui-ci est affecté du facteur $A(n_o S) v^{-3/2}$ qui décroît très rapidement, en particulier pour le niveau $3/2$; par contre, l'effet est très grand sur le rapport des forces d'oscillateur qui élimine la décroissance globale du dipôle. De plus, un tel rapport est beaucoup plus facile à déterminer expérimentalement puisqu'il n'implique que des mesures relatives d'intensité. La force d'oscillateur vers l'ensemble des sous-niveaux magnétiques d'un niveau de structure fine vaut :

$$f(n_o S \rightarrow nP_{3/2}) = 2 \left[\frac{1}{3a_o^2} \left(\frac{1}{v_o^2} - \frac{1}{v^2} \right) \right] \left| R_{n_o S}^{nP_{3/2}} \right|^2 \quad (\text{I.217})$$

$$f(n_o S \rightarrow nP_{1/2}) = \left[\frac{1}{3a_o^2} \left(\frac{1}{v_o^2} - \frac{1}{v^2} \right) \right] \left| R_{n_o S}^{nP_{1/2}} \right|^2 \quad (\text{I.218})$$

Le rapport ρ que nous cherchons s'écrit donc :

$$\rho(n)=2 \left[\frac{1 + \frac{1}{3} K \sum \frac{v^2}{v' (v^2 - v'^2)}}{1 - \frac{2}{3} K \sum \frac{v^2}{v' (v^2 - v'^2)}} \right]^2 ; \rho(n)=2 \left[\frac{1 + \frac{1}{3} B(n)}{1 - \frac{2}{3} B(n)} \right]^2 \quad (\text{I.219})$$

Il peut donc devenir très grand, à cause du dénominateur qui peut devenir très petit pour de grandes valeurs de n . Mentionnons aussi, pour mémoire, le paramètre de FANO ⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾, qui est souvent utilisé dans la littérature :

$$x(n) = \frac{2(\rho/2)^{1/2} + 1}{(\rho/2)^{1/2} - 1} \quad (\text{I.220})$$

Il est égal, dans nos notations, à :

$$x(n) = \frac{3}{B(n)} \quad (\text{I.221})$$

Ici encore, l'approche simplifiée et à l'ordre le plus bas en $1/n$, si elle permet de saisir la réalité physique des phénomènes qui interviennent, est peu apte à donner des valeurs précises du rapport ρ que l'on puisse confronter avec l'expérience, et ceci pour plusieurs raisons :

- 1) Nous avons utilisé un développement de perturbation à l'ordre 1 par rapport au hamiltonien de structure fine $\mathcal{H}_{SO}$. Or, une telle approche ne rend pas exactement compte de la valeur des intervalles de structure fine dans le césium, même si elle en donne le bon ordre de grandeur. Il faut donc tenir compte d'effets d'ordre supérieur : polarisabilité du coeur, corrections au hamiltonien de structure fine ...
- 2) A l'intérieur de cette approximation, nous avons utilisé l'ordre le plus bas en $1/n$. Or, nous l'avons remarqué, ce sont les éléments de matrice entre états peu excités qui contribuent le plus fortement à $B(n)$. Pour ceux-ci (ainsi que pour l'intervalle de structure fine ΔE_{nl}), il faut corriger la loi de variation en $1/v^{3/2}$ (ou $1/v^3$) par une fonction analytique en $1/v^2$. $B(n)$ est donc en fait la somme d'une série de fractions rationnelles en v^2 et va être une fonction analytique de $1/v^2$ et de $\text{Log } 1/v^2$.
- 3) Nous avons négligé l'effet du couplage avec le continuum. Pour les faibles valeurs de n , cela paraît raisonnable, puisque la contribution essentielle vient des valeurs de $v' \lesssim 0,7 n$ et que les termes tendent vers 0 à l'infini comme $1/v^3$. Mais cela n'est certainement pas vrai à la limite $n \rightarrow \infty$. En particulier, le comportement asymptotique en $\text{Log } n$ n'est pas du tout assuré, principalement parce qu'il conduit à une discontinuité des propriétés lorsqu'on passe par $n = \infty$. La contribution des termes du continuum vient diminuer la valeur de $B(n)$. Il est probable qu'elle supprime la divergence de $B(n)$.

De nombreux auteurs ont calculé les forces d'oscillateurs dans le césium ⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾, et une revue complète en a été donnée par J.M. RAIMOND dans sa thèse de 3ème cycle ⁽⁷³⁾. Le calcul est difficile, car celles-ci sont très sensibles au détail des fonctions d'onde à l'intérieur du coeur et les théoriciens diffèrent entre eux. Certains prévoient une annulation de $f_{1/2}$ pour une valeur finie de n , d'autres pas. Nous renvoyons à la partie expérimentale de ce travail (chapitre VI), la discussion de la comparaison des résultats expérimentaux avec les différentes théories en présence.

On peut se poser maintenant une dernière question : une modification aussi importante des forces d'oscillateur a-t-elle lieu uniquement sur la série des raies D_1 et D_2 du césium ou se manifeste-t-elle sur d'autres transitions ?

Le raisonnement simplifié que nous avons fait ici montre que le comportement des forces d'oscillateur sera identique pour toutes les séries $n_0 S \rightarrow nP_J$, lorsque $n_0 S$ est un niveau S peu excité, ou bien lorsque n_0 est grand mais avec $n \gg n_0$, puisque, comme nous l'avons montré dans le paragraphe I.E.3, le comportement des éléments de matrice est, dans ces deux cas, en $n^{-3/2}$. On peut d'autre part s'attendre à une perturbation analogue mais moins importante et peut-être de signe opposé pour une transition liant un état P peu excité avec un état de Rydberg $n_0 S$. De plus, la perturbation sera pratiquement indépendante de n_0 car l'état contaminé est le niveau de départ nP qui ne varie pas dans la série $nP \rightarrow n_0 S$.

Le cas des transitions entre niveaux excités $n_0 S \rightarrow nP$ est, lui aussi, intéressant. On peut toujours écrire dans ce cas l'équation :

$$\frac{R_{n_0 S}^{n P_J}}{R_{n_0 S}^{n P}} = R_{n_0 S}^{n P} \left(1 + \alpha_J B(n, n_0) \right), \quad B(n, n_0) \text{ coïncidant avec l'expression de } B(n) \text{ donnée par l'équation (I.215).}$$

Le rapport des éléments de matrice fait intervenir principalement les valeurs de n' peu différentes de n_0 à cause à la fois du dénominateur d'énergie et de la lente décroissance des éléments de matrice entre états de Rydberg (I.E.2). Dans ce cas, d'après l'équation (I.134) :

$$\frac{R_{n_0 S}^{n' P}}{R_{n_0 S}^{n P}} \sim \frac{(\nu_0 - \nu)^{5/3}}{(\nu_0 - \nu')^{5/3}} \quad (\text{I.222})$$

en supposant à la fois $|n_0 - n|$ et $|n_0 - n'|$ plus grand que 2, car tous les autres paramètres de variation sont identiques pour les 2 éléments de matrice (facteur global en n^2 et position sur la courbe $g_0(\Delta n)$). Dans ce cas :

$$B(n, n_0) = K \sum_{v' \neq v} \frac{(vv')^{-3/2} v^3}{2\Delta v} \left| \frac{(v_0 - v)}{(v_0 - v')} \right|^{5/3} \quad (\text{I.223})$$

$$\approx \frac{K}{2} \sum_{v' \neq v} \frac{1}{\Delta v} \left| \frac{v_0 - v}{v_0 - v'} \right|^{5/3} \quad (\text{I.224})$$

On peut alors conclure que :

- $B(n, n_0)$ pour une différence $n - n_0$ fixée dépendra peu de n ou n_0
- l'effet global de modification des éléments de matrice sera plus faible que dans le cas que nous avons exposé en détail parce qu'il y a d'abord effet de compensation entre les états de $v' < v$ et ceux de $v' > v$ et ensuite parce que l'effet d'"amplification" que nous avons signalé précédemment n'existe pas ici : $R_{n_0 S}^{n'P}$ pour $n \approx n_0$ est le plus grand des éléments de matrice reliant $n_0 S$ à un état P. Un mélange de $R_{n_0 S}^{n'P}$ avec d'autres éléments de matrice $R_{n_0 S}^{n'P}$ du même ordre de grandeur ou plus petits entraînera une modification relative de l'élément de matrice de l'ordre de quelques K, c'est-à-dire au maximum de 10% environ.

Signalons enfin rapidement le cas des transitions $n_0 P \rightarrow nD$ où n_0 est petit. Il faut ici tenir compte de la modification des fonctions d'onde P et D. La modification des niveaux P donnera une contribution importante mais constante dans la série nD; la modification des niveaux D rajoutera un terme $B'(n)$ qui variera appréciablement avec D, mais sera légèrement plus petit que le terme $B(n)$ à cause de l'importance plus réduite de la perturbation spin-orbite dans les niveaux D du césium.

☆ ☆ CHAPITRE II ☆ ☆

"LES ATOMES TRES EXCITES EN INTERACTION AVEC LE RAYONNEMENT"

Le chapitre précédent nous a permis de nous familiariser avec les états très excités des atomes et leurs inhabituelles propriétés. Nous allons maintenant utiliser les outils et les images physiques du chapitre I pour déterminer et, le cas échéant, calculer de manière aussi précise que possible le comportement de tels atomes dans leur interaction avec leur environnement. Cette interaction est, bien entendu, en général électromagnétique. Nous avons choisi de diviser cette étude en deux parties : la première, qui constitue le présent chapitre, traite des interactions entre un état de Rydberg et les modes du champ électromagnétique libre -fussent-ils vides de photons-. Le chapitre III donnera quelques idées générales sur l'interaction entre un atome très excité et des champs électriques ou magnétiques statiques, ainsi que sur l'effet des collisions.

Précisons maintenant l'ordre dans lequel nous exposerons les différentes propriétés décrites dans ce chapitre : nous commencerons par l'interaction avec les modes vides du champ, c'est-à-dire l'émission spontanée de ces niveaux. Nous étudierons ensuite l'effet d'une onde électromagnétique extérieure résonnante sur une transition donnée, l'effet du rayonnement thermique, puis les propriétés liées à l'interaction avec une onde électromagnétique non résonnante.

Comme les ordres de grandeur des propriétés physiques des états très excités sont en général complètement différents de ceux des états fondamentaux ou peu excités "habituels", ces effets, bien connus dans ces derniers états, prennent parfois un côté surprenant dans les états très excités. L'objet de ce chapitre (et du suivant) est de mettre l'accent sur ces aspects inhabituels.

A. DUREES DE VIE DES ETATS EXCITES

Ce bref paragraphe va nous permettre de décrire les propriétés essentielles des durées de vie des états très excités. Si on appelle $\gamma_{a \rightarrow b}$ la probabilité de desexcitation spontanée de l'état a vers l'état b , il est bien

connu que $\gamma_{a \rightarrow b}$ est donné par l'expression (31) :

$$\gamma_{a \rightarrow b} = \frac{4}{3} \alpha \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} |\langle a | r | b \rangle|^2 \quad (\text{II.1})$$

où α est la constante de structure fine. Réécrivons cette expression en unités atomiques, sachant que $Ry = \frac{e^2}{2a_0}$

$$\gamma_{a \rightarrow b} = \frac{\alpha^4}{6} \frac{c}{a_0} \left(\frac{E_{ab}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_a^b}{a_0} \right)^2 = 2,68 \times 10^9 \left(\frac{E_{ab}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_a^b}{a_0} \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

Les niveaux de départ et d'arrivée sont en fait dégénérés. Il faut donc moyenner sur les différents états initiaux et sommer sur les différents états finaux. On obtient finalement :

$$\gamma_{nl \rightarrow n'l'} = 2,68 \times 10^9 \frac{\max(l, l')}{2l+1} \left(\frac{E_{nl}^{n'l'}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 (s^{-1}) \quad (\text{II.3})$$

La durée de vie totale τ_{nl} d'un niveau donné s'obtient à partir de la somme des $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ sur tous les niveaux $n'l'$ connectés à nl et d'énergie inférieure à celui-ci :

$$\tau_{nl} = \left(\sum_{\substack{n'l' \\ E_{n'l'} < E_{nl}}} \gamma_{nl \rightarrow n'l'} \right)^{-1} \quad (\text{II.4})$$

Les taux de transfert partiels $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ apparaissent donc comme le produit de deux facteurs variant en sens opposés : le facteur $(E_{nl}^{n'l'})^3$ lié à la densité de modes accessibles au photon spontané, croît rapidement lorsque le niveau $n'l'$ s'éloigne du niveau nl . Le facteur de couplage $(R_{nl}^{n'l'})^2$ décroît, lui, dans le même temps. L'effet total sur $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ mérite donc un examen plus approfondi.

1. LES DUREES DE VIE DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL

Nous utilisons ici les caractéristiques des éléments de matrice que nous avons établies dans le paragraphe I.E :

■ pour les valeurs de n' peu différentes de n , $R_{nl}^{n'l'}$ varie proportionnellement à $n^2 (A \Delta n^{-5/3} + B \Delta n^{-7/3})$ dès que $\Delta n \gtrsim 2$; $E_{nl}^{n'l'}$ est, lui, proportionnel à $\Delta n/n^3$; γ varie donc comme $n^{-5} \Delta n^{-1/3} (1 - 0,22 \Delta n^{-2/3})^2$, c'est-à-dire que, pour une valeur donnée de n , il diminue très lentement avec Δn , plus lentement que $\Delta n^{-1/3}$. Les taux de transfert vers les niveaux voisins sont donc pratiquement constants dans cette zone. Le premier d'entre eux valant :

$$\gamma_{nl \rightarrow n-1, l'} \approx 2,22 \times 10^9 \frac{\max(l, l')}{2l+1} n^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.5})$$

la durée de vie partielle sur la transition liant un état de Rydberg à son voisin inférieur immédiat est donc approximativement 1,4 ms pour $n = 20$, 11 ms pour $n = 30$, 46 ms pour $n = 40$, et croît très rapidement avec le nombre quantique principal.

■ pour les écarts énergétiques plus importants, lorsque n' est petit devant n tout en restant grand devant 1, l'élément de matrice, comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.E, est proportionnel à $n'^{11/6} n^{-3/2}$. L'écart d'énergie tend à devenir constant par rapport à n , valant $1/n^2$. Le taux de transfert varie alors comme $n^{-3} n'^{-7/3}$: lorsque n' diminue et se rapproche des faibles valeurs, le taux de transfert croît maintenant rapidement avec n' .

■ Lorsque n' est proche de 1, il faut utiliser les formules (I.129) à (I.131) : la dépendance en n de $R_{nl}^{n'l'}$ est simplement $n^{-3/2}$, alors que la dépendance en n' devient plus compliquée, son expression faisant intervenir des fonctions hypergéométriques confluentes. Le taux $\gamma_{nl}^{n'l'}$, se factorise en une partie dépendant de n' multiplié par n^{-3} .

Pour donner une idée de la variation avec n' de $\gamma_{nl}^{n'l'}$, le tableau suivant donne les valeurs du facteur $\gamma_{nl}^{n'l'} \times n^3$, indépendant de n , dans le cas d'une transition $nP \rightarrow n'S$:

n'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\gamma_{nP \rightarrow n'S} \times n^3$ ($\times 10^7 \text{ s}^{-1}$)	419	61,4	20,7	9,68	5,42	3,39	2,29	1,63	1,21	0,931

Le taux de transfert d'un niveau de Rydberg donné vers un niveau $n'S$ décroît donc très rapidement avec n' (comme n'^{-2} pour $n' \gtrsim 5$, plus lentement au début). Le plus fort taux est donc celui liant le niveau très excité avec l'état le moins excité compatible avec les règles de sélection dipolaire électrique. Par exemple, dans le cas particulier de la desexcitation d'un niveau nP vers la série S , le rapport de branchement est d'environ 79% pour la transition $nP \rightarrow 1S$.

Pour une transition atteignant un niveau peu excité donné $|n'l' \rangle$, le taux de transfert varie proportionnellement à n^{-3} , donc décroît beaucoup moins avec n que le taux de transition spontanée entre niveaux de Rydberg voisins (formule (II.5)) : plus n croît et plus les transitions vers les niveaux les plus bas sont favorisés.

Au total, l'émission spontanée d'un niveau de Rydberg peuple un très grand nombre de niveaux inférieurs : il y a transfert essentiellement vers les niveaux les plus profonds, mais il y a aussi un transfert important vers les niveaux proches du niveau de départ; la desexcitation d'un état très excité s'accompagne donc d'une émission non négligeable d'ondes de très grande longueur d'onde (microondes pour n de l'ordre de quelques dizaines). C'est ce qui est expérimentalement observé en radioastronomie où l'on détecte l'émission d'ondes millimétriques rayonnées par les états très excités des atomes du milieu interstellaire (¹¹). Pour calculer la durée de vie totale d'un niveau de Rydberg $|n\ell \rangle$ donné, il faut donc sommer tous ces taux de desexcitation partiels. Or, nous l'avons vu, la contribution essentielle vient des transitions vers les niveaux les plus liés (lorsque le moment cinétique du niveau croît, ceci est cependant de moins en moins vrai). Pour toutes ces transitions, les taux $\gamma_{n\ell \rightarrow n'l'}$ sont proportionnels à n^{-3} . Il en résulte que la probabilité totale de desexcitation d'un niveau $n\ell$ va être proportionnelle à n^{-3} . D'un point de vue expérimental, cette propriété est très importante, car elle assure un caractère de plus en plus stable aux états les plus excités des atomes. Ainsi, les niveaux S de n supérieur à 800 dans l'hydrogène ont une durée de vie supérieure à la seconde. Notons que l'on retrouve le facteur n^{-3} dans le taux de desexcitation, qui est aussi proportionnel à la fréquence de rotation de l'électron autour du noyau : on peut donc dire que le nombre

de "révolutions" effectuées par l'électron avant de se desexciter est constant et indépendant de la taille de l'orbite sur laquelle se trouve l'électron. Cela peut se comprendre aisément par un raisonnement quasi-classique : l'électron ne rayonne que lorsqu'il est fortement accéléré, c'est-à-dire principalement lorsqu'il passe au périhélie de son orbite très excentrique; à ce moment, comme nous l'avons vu au début du chapitre I, son orbite est pratiquement indépendante de l'énergie : le temps de desexcitation reflète simplement le nombre de passages de l'électron au périhélie.

Que se passe-t-il alors lorsque l'orbite devient de plus en plus circulaire, c'est-à-dire lorsque ℓ augmente ? Classiquement, l'accélération de l'électron diminue et tend vers une constante : la probabilité de desexcitation va donc décroître avec ℓ . Quantiquement, cela apparaît à travers deux propriétés : tout d'abord, les états de basse énergie accessibles correspondent à des transitions de fréquence de plus en plus basse. Un niveau $|n\ell\rangle$ ne peut atteindre au mieux que le niveau $|\ell, \ell-1\rangle$, par une transition d'énergie voisine de Ry/ℓ^2 . Le facteur ω^3 figurant dans la probabilité de transition donne une variation en $1/\ell^6$ à $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. En outre, le recouvrement des fonctions d'onde est moins grand et l'élément de matrice dipolaire décroît lui aussi avec ℓ . La durée de vie d'un niveau $n\ell$ croît donc très rapidement avec ℓ . On peut calculer simplement la limite pour les niveaux de moment cinétique maximum. En effet, le niveau $|n, n-1\rangle$ ne peut se desexciter que sur le niveau $|n-1, n-2\rangle$. Lorsque n est grand, l'élément de matrice correspondant tend vers la constante $a_0/4$ et l'écart énergétique vaut environ $2Ry/n^3$. D'où :

$$\gamma_{n,n-1} = 6,70 \times 10^8 n^{-9} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.6})$$

La durée de vie d'un tel niveau "circulaire" est supérieure à la seconde dès que $n = 10$.

2. EFFET DU COEUR

Nous allons voir que les conclusions générales énoncées pour l'hydrogène sont largement valables pour les alcalins. Cela est évident pour les orbites non pénétrantes, où l'effet du coeur est une faible perturbation. Examinons donc uniquement le cas des orbites pénétrantes.

En ce qui concerne les transitions $n\ell \rightarrow n'\ell'$ pour lesquelles n est grand et n' n'est pas de l'ordre de l'unité, les ordres de grandeur des éléments de matrice et des écarts d'énergie sont les mêmes que pour l'hydrogène, la seule différence étant l'apparition d'un facteur sinusoïdal dans l'élément de matrice de période proche de 2 en Δv (équation (I.166)) qui rend compte des effets d'interférence constructive ou destructive entre fonctions d'onde déphasées par le défaut quantique. Nous avons vu que ce facteur tendait $\frac{\cos\pi(\Delta v+0,18)}{\cos 0,18\pi}$ dès que Δv est supérieur à quelques unités. En général, ce facteur modifie peu les taux de desexcitation sur ces transitions de grande longueur d'onde (il multiplie les probabilités γ dans le sodium par un facteur 0,43 pour les transitions $S \rightarrow P$, 0,38 et 0,33 pour les transitions $P \rightarrow S$ et $P \rightarrow D$, 1,40 et 1,05 pour les transitions $D \rightarrow P$ et $D \rightarrow F$). Lorsque la différence des défauts est proche de 0,3, il peut y avoir cependant annulation quasi totale de l'élément de matrice, par un phénomène analogue à celui qui se produit dans le continuum ⁽⁷⁴⁾.

Il est par contre beaucoup plus difficile d'énoncer des propriétés générales pour l'émission spontanée vers les niveaux les plus bas. En effet, nous ne disposons pas d'expression simple donnant l'élément de matrice en fonction des nombres quantiques effectifs lorsque l'un des niveaux correspond à un état très lié. Les calculs numériques à partir des fonctions d'onde hydrogénoïdes permettent tout de même de calculer les taux de transfert $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. La figure 17 donne la variation de $\gamma_{28S \rightarrow nP}$ en fonction de v pour $n \leq 15$ dans le cas du sodium (valeurs calculées par GOUNAND, réf. ⁽⁴⁶⁾) et dans le cas de l'hydrogène (valeurs calculées à l'aide de l'expression (I.131)). On constate une différence d'un facteur 2 pour les petites valeurs de n , qui décroît ensuite rapidement lorsque n grandit. Dans ce cas, le taux de transfert est plus grand pour le sodium que pour l'hydrogène; dans d'autres cas, l'effet peut jouer dans l'autre sens (niveaux P du sodium par exemple).

Dans le cas des alcalins comme pour l'hydrogène, un niveau très excité donné se desexcite principalement vers les niveaux les plus bas. Ceci a plusieurs conséquences générales : la première est que la probabilité totale de desexcitation va varier comme v^{-3} en première approximation puisque $E_{n\ell}^{n'\ell'}$

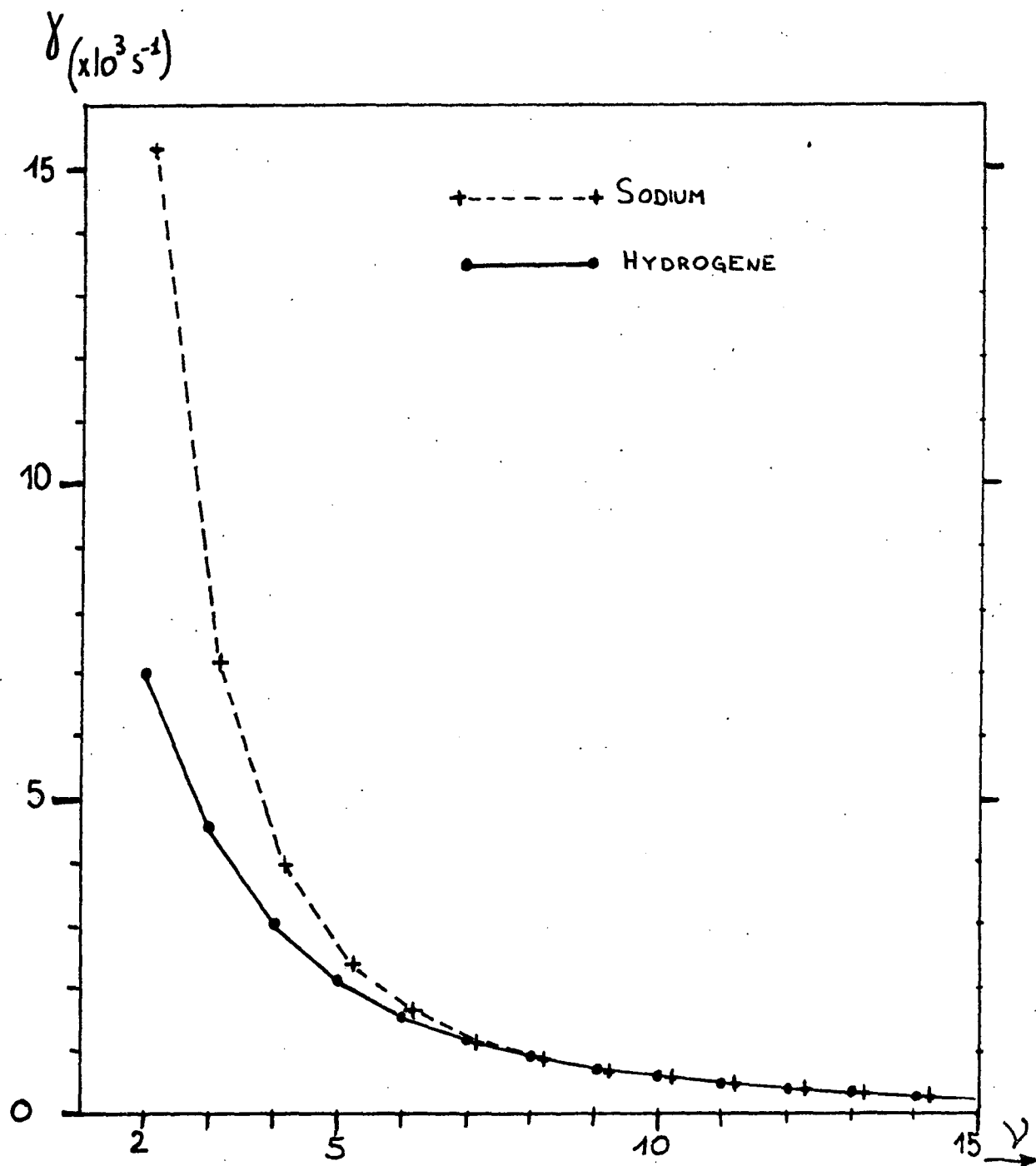


FIGURE 17 : Taux de transferts spontanés $\gamma_{28S} \rightarrow nP$ dans l'hydrogène et dans le sodium

tend vers une valeur indépendante de n lorsque $n' \sim 1$ et que $R_{n\ell}^{n'\ell'}$, sensible uniquement aux valeurs de la fonction d'onde de l'état très excité dans une région bornée de l'espace autour du noyau est, de ce fait, proportionnel à $\nu^{-3/2}$. La seconde est qu'en général $\gamma_{n\ell}$ va être plus petit que pour l'hydrogène; en effet les fréquences des photons spontanés émis par les alcalins sont plus faibles que pour l'hydrogène, en raison des plus faibles énergies de liaison de l'électron de valence dans les alcalins; le facteur correctif sur le terme en ω^3 vaut $\left[\frac{\ell' - 1}{\nu(n_0, \ell')} \right]^6$, où $\nu(n_0, \ell')$ est le nombre quantique effectif du niveau le plus lié accessible depuis l'état de Rydberg $|n\ell\rangle$. Ce facteur peut être notablement différent de 1. Dans le cas du sodium, il vaut $1/18,5$ pour une transition aboutissant au 3S et $1/4,2$ pour une transition aboutissant au 3P. Lorsque ce facteur est très petit, il peut nettement l'emporter sur les faibles modifications des éléments de matrice par rapport à l'hydrogène. C'est le cas des niveaux P des alcalins, seuls niveaux liés par émission spontanée aux niveaux S les plus profonds, qui ont les plus importants défauts quantiques. C'est ce qui explique que tous les niveaux P des alcalins ont une durée de vie notablement plus grande que les niveaux P de l'hydrogène.

GOUNAND ⁽⁴⁶⁾ a calculé numériquement les durées de vie des alcalins pour $n \leq 28$. Les valeurs obtenues varient selon une loi AV^{+x} , avec les coefficients A et x suivants, dans le cas du sodium

	S	P	D
x (Na)	3,00	3,11	2,99
A (Na) (ns)	1,38	8,35	0,86
A (Hydrogène) (ns)	1,92	0,19	0,53
x (Hydrogène)	3	3	3

On constate que $x_{Na} \sim 3$, ce qui confirme les conclusions énoncées précédemment. Les coefficients A des niveaux S et D, liés principalement à la série nP diffèrent dans le sodium faiblement par rapport à l'hydrogène. L'effet est beaucoup plus grand pour les niveaux P, ce qui leur confère un caractère

métastable même par rapport aux niveaux S et D du sodium. Cette propriété se retrouve dans tous les alcalins, pour des raisons identiques; elle aura certaines implications expérimentales dont nous tirerons profit dans la partie expérimentale de ce travail.

3. LE LAMB-SHIFT

Examinons pour mémoire l'autre effet lié au couplage de l'atome avec les modes vides du champ électromagnétique.

Le déplacement radiatif spontané est proportionnel à la valeur de la fonction d'onde à l'origine (²⁶). On s'attend donc à une variation en ν^{-3} de ce déplacement. Dans l'hydrogène, il est responsable de la levée de dégénérescence entre niveaux de même valeur de J et de différentes valeurs de l. Entre les niveaux $nS_{1/2}$ et $nP_{1/2}$, il vaut :

$$\Delta E \approx \frac{8,456}{n^3} \text{ GHz} \quad (\text{II.7})$$

il est, par exemple, de l'ordre de 313 kHz dans la multiplicité $n = 30$.

Dans les alcalins, les niveaux de moments cinétiques différents voient leur dégénérescence levée par l'interaction électrostatique avec le coeur. La correction radiative apparaîtra donc comme une faible modification du défaut quantique et apparaît donc comme très difficilement accessible à l'expérience, à cause des incertitudes sur le calcul des défauts quantiques.

B. INTERACTION AVEC UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE RESONNANTE

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que lorsqu'un état très excité interagissait avec les modes vides du champ électromagnétique, l'effet du très important accroissement avec n des éléments de matrice du dipôle électrique entre niveaux proches, spécifique de tels états excités, était en fin de compte masqué par le petit nombre de modes accessibles du champ

électromagnétique aux basses fréquences. Si maintenant, on considère l'interaction avec un seul mode rempli correspondant à une fréquence de transition de l'atome, la densité de modes ne joue évidemment plus aucun rôle. L'effet spécifique lié à la grande dimension de l'atome dans un état très excité joue alors pleinement.

1. TRANSITIONS DIPOLAIRES A UN PHOTON

Considérons une onde électromagnétique dont la fréquence est résonnante pour la transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell'+1\rangle$, de polarisation rectiligne, dont le spectre en fréquence recouvre la largeur homogène de la raie atomique. Appelons $d\phi/d\nu$ la densité spectrale du flux énergétique incident. La probabilité de transition par unité de temps du niveau $|n\ell\rangle$ vers le niveau $|n'\ell'\rangle$ induite par l'onde extérieure, $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$, s'écrit ⁽⁷⁵⁾, en moyennant sur les états initiaux possibles :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{4\pi^2\alpha}{h} \frac{1}{2\ell+1} \left(\sum_m |\langle n\ell m | z | n'\ell' m \rangle|^2 \right) \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.8})$$

Or

$$\sum_m |\langle n\ell m | z | n'\ell' m \rangle|^2 = \frac{\max(\ell, \ell')}{3} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \quad (\text{II.9})$$

Il vient donc :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{4\pi^2\alpha}{3h} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.10})$$

Pour une densité de flux constante, le taux de transfert varie donc comme le carré de l'élément de matrice du dipôle. Numériquement :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} (s^{-1}) = 4,062 \times 10^{11} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \frac{d\phi}{d\nu} W \times m^{-2} \times Hz^{-1} \quad (\text{II.11})$$

On peut aussi s'intéresser au taux de transfert par photon incident. On obtient alors une section efficace d'absorption $\sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ en rapportant la probabilité à un flux numérique de 1 photon par m^2 et par s dans une bande de fréquence $\Delta\nu$ donnée. On obtient :

$$\sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{4\pi^2\alpha}{3} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \frac{\nu}{\Delta\nu} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \quad (\text{II.12})$$

numériquement :

$$\sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'} (\text{\AA}^2) = 2,69 \times 10^{-2} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (\text{II.13})$$

Le facteur maximum que l'on peut gagner sur $R_{n\ell}^{n'\ell'}$ lorsqu'on passe des états de faible valeur de n aux états de Rydberg est proche de n^2 , pour les transitions entre niveaux voisins. Il est donc facile de voir ainsi que les états très excités absorberont préférentiellement des ondes de grande longueur d'onde plutôt que des ondes du domaine optique ou ultra-violet et qu'ils les absorberont avec une efficacité énorme puisqu'on gagne un facteur n^4 sur la probabilité. Cette propriété est certainement une des plus intéressantes des propriétés "exotiques" des états de Rydberg.

L'expression (I.177) des éléments de matrice entre niveaux de Rydberg voisins conduit à l'expression numérique suivante pour la probabilité de transition :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} (s^{-1}) \approx 9,14 \times 10^{11} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} n_c^4 g_o^2 (\nu - \nu') \frac{d\phi}{d\nu} \left(W/m^2.Hz \right) \quad (\text{II.14})$$

avec $n_c = \frac{2\nu\nu'}{\nu+\nu'}$, g_o donné par la réf. (51) (voir figure 15), ν et ν' étant les nombres quantiques effectifs des 2 niveaux.

Si un rayonnement extérieur de fréquence appropriée couple extrêmement efficacement les états de Rydberg entre eux, la même puissance incidente résonnante pour une transition avec les niveaux bas donnera par contre une probabilité infime de transition, puisqu'on perd un facteur n^3 sur les transitions entre niveaux fortement liés, donc n^7 sur les transitions entre états de Rydberg.

Donnons quelques ordres de grandeur pour fixer les idées; le flux énergétique Φ incident en W/cm^2 émis dans une bande de largeur fixe égale à

100 MHz par exemple, nécessaire pour saturer une transition $nS \rightarrow n'P$ dans l'hydrogène en une microseconde vaut :

$$\begin{aligned}\phi &= 2,7 \text{ mW/cm}^2 \text{ pour une transition } 2S \rightarrow 3P & (\lambda = 6559 \text{ \AA}) \\ \phi &= 15 \text{ W/cm}^2 \text{ pour une transition } 2S \rightarrow 30P & (\lambda \approx 3660 \text{ \AA}) \\ \phi &= 300 \text{ nW/cm}^2 \text{ pour une transition } 29S \rightarrow 30P & (\lambda \approx 1,17 \text{ mm})\end{aligned}$$

ce qui correspond à un nombre de photons par cm^2 respectivement de 9×10^{15} , 3×10^{19} , et 10^{14} . L'effet est encore plus important si on cherche la puissance nécessaire pour saturer la transition pendant la durée de vie de l'état excité, à largeur de bande excitatrice $\Delta\nu$ fixe, puisque l'on gagne un facteur supplémentaire n^{-3} .

Nous verrons, dans un chapitre ultérieur, comment tirer profit de cette sensibilité pour faire des états très excités des atomes des détecteurs très efficaces de rayonnement basse fréquence.

2. TRANSITIONS DIPOLAIRES MULTIPHOTONIQUES

L'ensemble des niveaux de Rydberg voisins d'un niveau donné présente deux propriétés :

- 2 niveaux quelconques sont reliés par un très fort dipôle électrique
- les écarts énergétiques entre niveaux sont petits.

Il en résulte que les probabilités de transition multiphotonique sont considérables entre niveaux de Rydberg, puisqu'un élément de matrice de l'opérateur effectif de la transition multiphotonique (⁷⁶) apparaît comme le quotient d'éléments de matrice du dipôle par des écarts d'énergie entre niveaux. Pour une transition à deux photons par exemple, il faut remplacer l'élément de matrice dipolaire $q\mathcal{E}R_{n\ell}^{n'\ell'}$ où $\mathcal{E}$ est l'amplitude classique de champ électrique incident par l'élément de matrice de l'opérateur Q :

$$\langle n\ell || Q || n'\ell' \rangle = \sum_{n''\ell''} q^2 \mathcal{E}^2 R_{n\ell}^{n''\ell''} \frac{1}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} R_{n''\ell''}^{n'\ell'} \quad (\text{II.15})$$

Explicitons cette expression pour une transition entre niveaux voisins.

L'élément de matrice est donné par l'expression (I.177). Appelons

$\nu_{nl} = n - \delta_l(n)$, $\nu_{n'l'}$, $\nu_{n''l''}$ les nombres quantiques effectifs des niveaux $|nl\rangle$, $|n'l'\rangle$, $|n''l''\rangle$. A résonance, la fréquence de l'onde est donnée par :

$$2\hbar\omega = E_{n'l'} - E_{nl} \sim \frac{2Ry}{n^3} (\nu_{n'l'} - \nu_{nl}) = \frac{e^2}{a_0} \frac{\nu_{n'l'} - \nu_{nl}}{n^3} \quad (II.16)$$

Il vient donc :

$$\langle nl || Q || n'l' \rangle \sim 9\pi a_0^3 g^2 n^7 \sum_{n''l''} \frac{g_0(\nu_{n''l''} - \nu_{nl}) g_0(\nu_{n'l'} - \nu_{n''l''})}{\nu_{n''l''} - \frac{1}{2}(\nu_{nl} + \nu_{n'l'})} \quad (II.17)$$

(nous n'avons considéré ici comme états intermédiaires donnant une contribution importante à l'élément de matrice que les états $|n''l''\rangle$ d'énergie peu différente de celle des niveaux $|nl\rangle$ et $|n'l'\rangle$). La variation du couplage avec n est donc ici très importante, puisque proportionnelle à la septième puissance de n , au lieu de la deuxième pour les transitions à un photon. De manière générale, une transition à N photons fait intervenir un élément de matrice (plus précisément son carré) comportant N éléments de matrice dipolaires à diviser par $(N-1)$ dénominateurs d'énergie : sa dépendance en n est donc $\frac{(n^2)^N}{(n^{-3})^{N-1}} = n^{5N-3}$. On conçoit donc que pour une intensité donnée du champ électrique incident, il existe une valeur-seuil de n au-dessus de laquelle les effets multiphotoniques prédominent sur l'effet linéaire par rapport à la puissance incidente, et que ce seuil est d'autant plus bas que l'onde incidente est plus intense et que l'on s'intéresse à des transitions entre niveaux de plus grande valeur de l . On trouve l'ordre de grandeur de ce seuil en écrivant l'égalité entre l'énergie de couplage $q\&R$ et l'écart énergétique entre niveaux de parités opposées, soit :

$$q\&R \sim \frac{2Ry}{n^3} \quad (II.18)$$

pour des transitions entre niveaux consécutifs de faible moment cinétique ($\Delta\nu \sim 1$), soit :

$$\& \sim \frac{1}{n^5} \&_c \quad (II.19)$$

où $\mathcal{E}_c = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ est le champ électrostatique coulombien moyen vu par l'électron dans son état fondamental ($\sim 5,3 \times 10^{11}$ V/m). En termes de flux, cela correspond à $\phi_{\min} = \frac{3,76 \times 10^{16}}{n^{10}}$ W/cm², qui vaut 3,6 W/cm² pour $n = 40$, 60 mW pour $n = 60$ (dans une bande de fréquence inférieure ou égale à la largeur du niveau atteint).

Au-delà de ce seuil, un calcul perturbatif n'est plus capable de rendre compte des phénomènes, puisque le développement en puissance de $\mathcal{E}$ ne converge plus. En particulier, la probabilité d'ionisation devient non négligeable, et lorsqu'on balaie la fréquence de l'onde incidente, on observe une probabilité d'absorption formant un "continuum" et non plus une série de pics bien séparés. Une manière de traiter alors le problème est l'approche semi-classique, dans laquelle on traite classiquement à la fois l'onde électromagnétique intense et l'électron très excité (⁷⁷).

Enfin, mentionnons le fait que la probabilité de certaines transitions multiphotoniques peut être accrue lorsqu'il y a quasi-coïncidence entre la position d'un niveau $|n'l\rangle$ et la position d'un "niveau virtuel" intermédiaire d'énergie $E_{nl} + \text{ph}\nu$. C'est ce qui se passe par exemple dans le cas de transitions à 2 photons $nS \rightarrow (n+k)S$ avec k impair dans les atomes alcalins. Nous avons en effet noté précédemment que dans tous les alcalins la différence des défauts quantiques des niveaux S et P était proche de $1/2$. Il en résulte que le dénominateur d'énergie de l'expression (II.17) est pratiquement nul pour le niveau relais $(n + \frac{k-1}{2})P$. En effet, le dénominateur de l'expression (II.17) s'écrit :

$$\nu_{n'l} - \frac{\nu_{nl} + \nu_{n'l'}}{2} = n + \frac{k-1}{2} - \epsilon_P - \frac{2n + k - 2\epsilon_S}{2} = \epsilon_S - \epsilon_P - \frac{1}{2} \quad (\text{II.20})$$

Il vaut -0,0066 pour le $P_{3/2}$ et -0,0075 pour le $P_{1/2}$ dans le cas du sodium. On gagne ainsi un facteur de l'ordre de 2×10^4 sur la probabilité de transition par rapport à une configuration sans quasi-coïncidence.

Donnons enfin l'expression explicite de la probabilité de transition à deux photons (⁷⁶) $w_{n'l \rightarrow n'l'm}$:

$$w_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm} = 16\pi^2 \alpha^2 \left| \sum_{n''\ell''} \frac{\langle n\ell m | z | n''\ell'' m \rangle \langle n''\ell'' m | z | n'\ell' m \rangle}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} \right|^2 \frac{\phi^2}{\Gamma} \quad (\text{II.21})$$

où ϕ est le flux électromagnétique incident et Γ la largeur de la transition observée (en supposant la source spectralement plus fine que la transition).

3. TRANSITIONS MULTIPOLAIRES

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au cas des transitions dipolaires électriques mettant en jeu un état très excité d'un atome. Il nous faut aussi nous poser la question de l'importance d'effets multipolaires d'ordre supérieur.

Notons tout d'abord que les effets magnétiques ne sont en général pas amplifiés comme les effets électriques lorsqu'on s'intéresse aux états très excités : en effet, si la surface de la "boucle de courant" associée à un état très excité croît avec n , le courant qui circule dans cette boucle, proportionnel à la vitesse de l'électron sur son orbite, lui, décroît : l'effet total est proportionnel à ℓ et donc indépendant de n . Il n'est important que si on s'intéresse aux orbites circulaires, correspondant à $\ell = n-1$, où le moment magnétique croît comme n (alors que, nous l'avons vu, le dipôle électrique liant deux orbites circulaires consécutives est, dans ce cas, indépendant de n).

Plaçons-nous dans le cas des états excités de faible moment cinétique, les seuls étudiés expérimentalement à l'heure actuelle au laboratoire. Les termes successifs du développement multipolaire viennent du développement en série de l'exponentielle de propagation $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$; on peut donc considérer que le rapport des ordres de grandeur des effets des moments cinétiques successifs est de l'ordre de kr , ou plus exactement de $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ lorsqu'on passe du moment d'ordre 2^p au moment d'ordre 2^{p+1} . Deux cas se présentent alors :

■ Pour les transitions connectant des niveaux de Rydberg entre eux, $k = \omega/c$ varie proportionnellement à n^{-3} pour un écart Δn constant. Les éléments de matrice des puissances de r entre deux états de Rydberg voisins vont être peu différents des valeurs moyennes de ces mêmes puissances dans un état de

où $\mathcal{E}_c = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ est le champ électrostatique coulombien moyen vu par l'électron dans son état fondamental ($\approx 5,3 \times 10^{11}$ V/m). En termes de flux, cela correspond à $\phi_{\min} = \frac{3,76 \times 10^{16}}{n^{10}}$ W/cm², qui vaut 3,6 W/cm² pour $n = 40$, 60 mW pour $n = 60$ (dans une bande de fréquence inférieure ou égale à la largeur du niveau atteint).

Au-delà de ce seuil, un calcul perturbatif n'est plus capable de rendre compte des phénomènes, puisque le développement en puissance de $\mathcal{E}$ ne converge plus. En particulier, la probabilité d'ionisation devient non négligeable, et lorsqu'on balaie la fréquence de l'onde incidente, on observe une probabilité d'absorption formant un "continuum" et non plus une série de pics bien séparés. Une manière de traiter alors le problème est l'approche semi-classique, dans laquelle on traite classiquement à la fois l'onde électromagnétique intense et l'électron très excité (⁷⁷).

Enfin, mentionnons le fait que la probabilité de certaines transitions multiphotoniques peut être accrue lorsqu'il y a quasi-coïncidence entre la position d'un niveau $|n\ell\rangle$ et la position d'un "niveau virtuel" intermédiaire d'énergie $E_{n\ell} + ph\nu$. C'est ce qui se passe par exemple dans le cas de transitions à 2 photons $nS \rightarrow (n+k)S$ avec k impair dans les atomes alcalins. Nous avons en effet noté précédemment que dans tous les alcalins la différence des défauts quantiques des niveaux S et P était proche de 1/2. Il en résulte que le dénominateur d'énergie de l'expression (II.17) est pratiquement nul pour le niveau relais $(n + \frac{k-1}{2})P$. En effet, le dénominateur de l'expression (II.17) s'écrit :

$$v_{n\ell} - \frac{v_{n\ell} + v_{n'\ell'}}{2} = n + \frac{k-1}{2} - \epsilon_P - \frac{2n + k - 2\epsilon_S}{2} = \epsilon_S - \epsilon_P - \frac{1}{2} \quad (\text{II.20})$$

Il vaut -0,0066 pour le $P_{3/2}$ et -0,0075 pour le $P_{1/2}$ dans le cas du sodium. On gagne ainsi un facteur de l'ordre de 2×10^4 sur la probabilité de transition par rapport à une configuration sans quasi-coïncidence.

Donnons enfin l'expression explicite de la probabilité de transition à deux photons (⁷⁶) $w_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm}$:

$$w_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm} = 16\pi^2 \alpha^2 \left| \sum_{n''\ell''} \frac{\langle n\ell m | z | n''\ell'' m \rangle \langle n''\ell'' m | z | n'\ell' m \rangle}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} \right|^2 \frac{\phi^2}{\Gamma} \quad (\text{II.21})$$

où ϕ est le flux électromagnétique incident et Γ la largeur de la transition observée (en supposant la source spectralement plus fine que la transition).

3. TRANSITIONS MULTIPOLAIRES

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au cas des transitions dipolaires électriques mettant en jeu un état très excité d'un atome. Il nous faut aussi nous poser la question de l'importance d'effets multipolaires d'ordre supérieur.

Notons tout d'abord que les effets magnétiques ne sont en général pas amplifiés comme les effets électriques lorsqu'on s'intéresse aux états très excités : en effet, si la surface de la "boucle de courant" associée à un état très excité croît avec n , le courant qui circule dans cette boucle, proportionnel à la vitesse de l'électron sur son orbite, lui, décroît : l'effet total est proportionnel à ℓ et donc indépendant de n . Il n'est important que si on s'intéresse aux orbites circulaires, correspondant à $\ell = n-1$, où le moment magnétique croît comme n (alors que, nous l'avons vu, le dipôle électrique liant deux orbites circulaires consécutives est, dans ce cas, indépendant de n).

Plaçons-nous dans le cas des états excités de faible moment cinétique, les seuls étudiés expérimentalement à l'heure actuelle au laboratoire. Les termes successifs du développement multipolaire viennent du développement en série de l'exponentielle de propagation $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$; on peut donc considérer que le rapport des ordres de grandeur des effets des moments cinétiques successifs est de l'ordre de kr , ou plus exactement de $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ lorsqu'on passe du moment d'ordre 2^p au moment d'ordre 2^{p+1} . Deux cas se présentent alors :

■ Pour les transitions connectant des niveaux de Rydberg entre eux, $k = \omega/c$ varie proportionnellement à n^{-3} pour un écart Δn constant. Les éléments de matrice des puissances de r entre deux états de Rydberg voisins vont être peu différents des valeurs moyennes de ces mêmes puissances dans un état de

Rydberg, sauf pour certaines valeurs de n où il y aura interférence destructive entre les oscillations de l'intégrand. Or il est facile de voir ⁽²⁶⁾ que $\langle r^p \rangle$ est proportionnel à n^{2p} pour les très grandes valeurs de n . Le facteur $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ varie donc comme $\frac{1}{n^3} \times n^2 = \frac{1}{n}$ donc décroît lorsqu'on augmente la valeur de n .

■ Pour les transitions liant un état de Rydberg $|n\ell\rangle$ à un niveau peu excité $|n_0\ell'\rangle$, le vecteur d'onde k tend vers une valeur indépendante de n . D'autre part, l'élément de matrice de $\langle r^p \rangle$ fait intervenir le produit de la fonction d'onde radiale $R_{n\ell}(r)$ par la fonction $r^p R_{n_0\ell'}(r)$ qui ne prend de valeurs notables que dans une région bornée autour de l'origine. $\langle r^p \rangle$ est donc, pour les très grandes valeurs de n , proportionnel à $n^{-3/2}$, c'est-à-dire proportionnel à une puissance de n indépendante de p . Il en résulte que le facteur $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ tend, lorsque n tend vers l'infini, vers une valeur indépendante de n . Les effets multipolaires sur de telles transitions sont donc du même ordre de grandeur que sur des transitions entre niveaux peu excités : la probabilité de transition multipolaire décroît en $1/n^3$ de la même manière que pour les transitions dipolaires électriques.

La conclusion de ce paragraphe est que les transitions multipolaires électriques d'ordre supérieur à 2 ne présentent pas le même intérêt que les transitions dipolaires électriques, car elles ne bénéficient pas du même facteur d'amplification lorsque n croît. Seules les transitions quadripolaires électriques entre niveaux excités croissent avec n proportionnellement à n pour les éléments de matrice, proportionnellement à n^2 pour les probabilités de transition. Tous les autres effets multipolaires dans les niveaux de faible moment cinétique sont constants ou décroissent avec n .

4. PHOTOIONISATION

Le calcul des sections efficaces de photoionisation est un problème difficile, qui a fait l'objet de nombreuses études ⁽³⁹⁾⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾. Nous nous contenterons ici d'estimer l'ordre de grandeur de deux effets, qui nous seront utiles pour certains calculs ultérieurs.

Le premier est la photoionisation au seuil. Sa probabilité par unité de temps est facile à calculer, puisqu'il suffit d'extrapoler les phénomènes qui se produisent pour les valeurs négatives infiniment petites de l'énergie. Pour les très grandes valeurs de n' , nous avons vu, dans la partie I.E, que le carré de l'élément de matrice du dipôle variait comme $\nu'^{-3} \nu^{1/3}$. Calculons maintenant la probabilité d'exciter, à partir du niveau $n\ell$, l'atome dans une bande d'énergie $(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon)$ au voisinage de $E = 0$

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \sum_{n'} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} d\epsilon' \frac{dn'}{d\epsilon'} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \quad (\text{II.22})$$

Or $\epsilon = -\frac{Ry}{\nu^2}$, donc $\frac{dn'}{d\epsilon} = \frac{1}{2Ry} \nu'^3$. Il vient donc :

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \frac{1}{2Ry} \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} \nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} d\epsilon' \quad (\text{II.23})$$

A la limite $\nu' \rightarrow \infty$, le produit $\nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ est indépendant de n' donc de ϵ . La probabilité est alors proportionnelle à la bande d'énergie considérée :

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \frac{\Delta\epsilon}{2Ry} \left(\nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \right) = \frac{\Delta\epsilon}{2Ry} \nu^{1/3} A_{\ell\ell'} \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.24})$$

si on appelle $A_{\ell\ell'}$, le coefficient indépendant de ν et ν' dans la probabilité de transition $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. C'est cette expression que l'on peut prolonger analytiquement de l'autre côté de la limite d'ionisation. L'ionisation a lieu alors dans la bande d'énergie définie par la largeur spectrale $\Delta\nu$ de la source de rayonnement utilisée. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) &= \frac{h}{2Ry} A_{\ell\ell'} \nu^{1/3} \Phi \\ &= 1,47 \times 10^{-4} \cos^2 \pi(\epsilon_{\ell} - \epsilon_{\ell'} + 0,18) \times \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \nu^{1/3} \Phi \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

où Φ est le flux total incident. Cette probabilité croît lorsqu'on monte dans les niveaux (donc qu'on décroît simultanément la fréquence de l'irradiation) comme $\nu^{1/3}$, c'est-à-dire grosso modo comme la surface de l'atome excité.

Calculons comme deuxième exemple la probabilité de photoionisation avec des photons de grande énergie par rapport à l'énergie de liaison de l'état excité dans le cas du coeur ponctuel. Plus précisément, définissons la variable x par :

$$h\nu = \frac{Ry}{x^2} \quad (II.26)$$

Nous nous limitons ici à des valeurs de x de quelques unités (photons optiques ou dans le proche infrarouge) ou inférieures ou égales à 1 (photons ultraviolets ou X). Et nous supposons bien entendu $n \gg x$. Dans ces conditions, l'énergie de l'électron éjecté est peu différente de $h\nu = \frac{Ry}{x^2} = \frac{\alpha^2 mc^2}{2x^2}$, son impulsion $\vec{K}$ vaut alors en module $\frac{\alpha mc}{x} = \frac{p_0}{x}$ où p_0 est l'unité d'impulsion des unités atomiques. La règle d'or de Fermi donne alors la valeur de la probabilité d'ionisation par unité de temps et d'angle solide de l'électron éjecté :

$$\frac{dw}{d\Omega} = \frac{q^2 K L^3}{16\pi^2 \hbar^3 m \omega^2} \left| \langle \phi_{\vec{K}} | \vec{E} \cdot \vec{p} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} | n\ell m \rangle \right|^2 \quad (II.27)$$

Un ordre de grandeur (qui se rapprochera très bien de la valeur exacte si $x < 1$) peut se calculer en approchant l'état $|\phi_{\vec{K}}\rangle$ du continuum par une onde plane $|\vec{k}\rangle$. On obtient alors :

$$\frac{dw}{d\Omega} = \frac{\pi \hbar^2 q^2 K (E_0 \cdot \vec{K})^2}{2m\omega^2} \left| \langle \vec{K}-\vec{k} | n\ell m \rangle \right|^2 \quad (II.28)$$

$\vec{K}-\vec{k}$ est l'impulsion transférée au cours de l'ionisation; la probabilité est donc proportionnelle à $F_{n\ell m}(\vec{K}-\vec{k})$ où $F_{n\ell m}(p)$ est la fonction d'onde en représentation p de l'état atomique. Vu les hypothèses faites, $|\vec{K}| \gg |\vec{k}|$, il vient donc, après avoir intégré sur les angles et moyenné sur les valeurs initiales possibles de m :

$$w_{n\ell} = \frac{\pi \hbar^2 q^2 E^2 K^3}{6m\omega^2} F_{n\ell}^2(K) \quad (II.29)$$

où $F_{n\ell}$ est la partie radiale de la fonction d'onde. Nous pouvons alors calculer, dans le cas du coeur ponctuel, la probabilité $w_{n\ell}$ en nous servant des expressions du paragraphe I.8.2, par exemple dans le cas $\ell = 0$. Dans ce cas :

35

$$F_{n0}(p) = \sqrt{\frac{32}{\pi}} n^{3/2} \sin^4 \frac{\theta}{2} \frac{\sin n\theta}{\sin \theta} \quad (\text{en unités atomiques}) \quad (\text{II.30})$$

avec $\frac{\theta}{2} = \text{Arctg} \frac{p_0}{np} = \text{Arctg} \frac{x}{n} \approx \frac{x}{n}$. D'où :

$$F_{n0}(p) = \frac{8}{\pi} n^{-3/2} x^3 \sin 2x \quad (\text{II.31})$$

Cette expression est meilleure que l'expression (I.11) de la référence ⁽²⁶⁾ car elle est valable aussi pour $x \gtrsim 1$. D'où la probabilité :

$$w_{n0} = \frac{4}{3} \frac{q^2 E^2}{m \hbar \omega^2} n^{-3} x^3 \sin^2 2x \quad (\text{II.32})$$

Celle-ci est proportionnelle à n^{-3} et décroît donc, à x fixé, lorsqu'on s'approche de la limite d'ionisation; en effet, l'électron a de plus en plus un caractère d'électron libre, et donc a de plus en plus de difficultés à absorber un photon. D'autre part, la variation est précisément ce facteur n^{-3} que l'on trouve décidément partout. En effet, pour pouvoir encaisser la quantité de mouvement $\vec{K}-\vec{k}$ qui est très grande, l'électron doit être fortement lié, donc avoir une grande vitesse. Cela ne peut se produire que lorsque l'électron est proche du noyau; d'où le facteur n^{-3} qui traduit simplement la fréquence de passage de l'électron dans une région limitée de l'espace autour du noyau. La dépendance par rapport au photon est $\frac{1}{\omega^2} x^3 \sin^2 2x$, soit le facteur $v^{-9/2}$ bien connu dans la photoionisation à grande énergie ⁽²⁶⁾ lorsque $x \ll 1$ ($\hbar\nu \gg R_y$). Le facteur $\sin^2 2x$ montre que la probabilité croît moins vite que ce facteur lorsque v diminue. Il rend aussi compte d'une annulation de w_{n0} pour une valeur donnée de v ($x = \pi/2$). Une telle annulation subsiste dans des théories beaucoup plus élaborées et plus exactes ⁽⁸¹⁾.

C. TRANSFERTS DE POPULATION SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT THERMIQUE

Le paragraphe précédent a mis l'accent sur la très grande sensibilité des états de Rydberg aux rayonnements de grande longueur d'onde. Or, il existe constamment autour de nous un rayonnement de faible puissance et dont

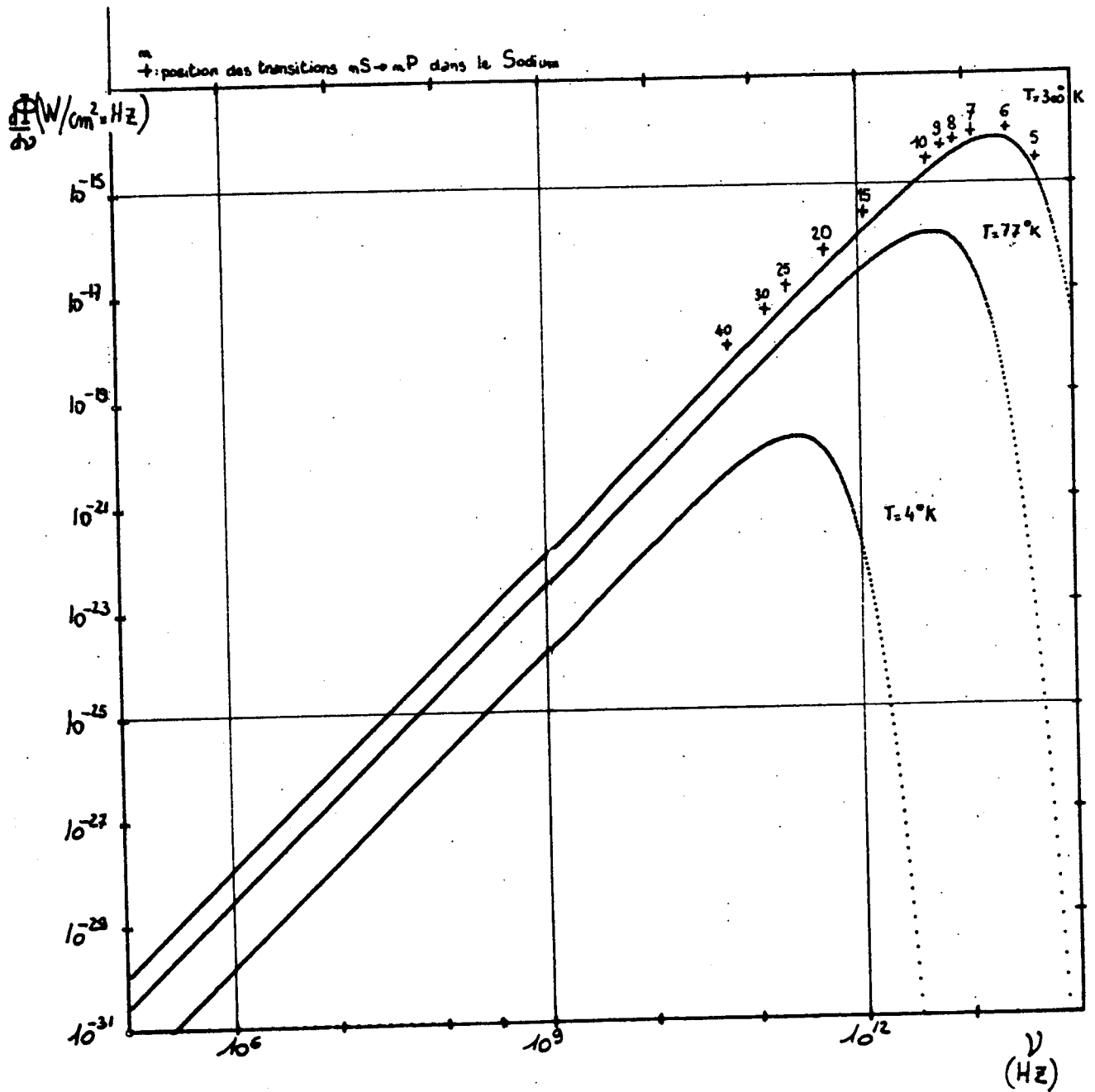


Fig - 18

le maximum se situe dans les fréquences submillimétriques ou infrarouge : c'est le rayonnement thermique aux températures usuelles. Tout atome très excité, produit au laboratoire, est soumis de la part des parois de l'enceinte qui l'entourent à un tel rayonnement. Celui-ci, ayant un spectre continu, peut transférer les atomes de l'état initial créé à n'importe lequel des autres niveaux reliés au premier par un couplage dipolaire électrique et peut aussi ioniser l'atome. L'émission spontanée de l'atome est, de ce fait, modifiée, puisque la désexcitation a lieu non pas en présence de l'état fondamental du champ électromagnétique, appelé vide de photons, mais en présence des photons thermiques à la température de l'enceinte. Cet effet, qui peut être assez important dans certains niveaux excités, a été mis en évidence depuis peu par plusieurs expériences sur les états très excités ⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾. La disparition de tels effets lorsqu'on refroidit l'enceinte à 4°K a aussi été observée ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾.

La figure 18 permet de nous familiariser avec la répartition spectrale de l'énergie du rayonnement thermique aux 3 températures couramment accessibles au laboratoire : 300°K, 77°K et 4°K. Le flux incident par unité de fréquence est donné par la formule de Planck :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II.33})$$

A 300°K, 77°K et 4°K, le maximum d'énergie thermique est rayonné aux longueurs d'onde respectives : 17 μ , 66 μ et 1,3 mm. Pour les longueurs d'onde plus grandes que ces valeurs, le flux est donné à une très bonne approximation par la formule de Rayleigh Jeans :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi k}{c^2} \nu^2 T \quad (\text{II.34})$$

Lorsqu'on se rapproche de la limite $kT \sim h\nu$, le terme suivant du développement de la distribution de Bose-Einstein est nécessaire, qui devient :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^2} \left(kT - \frac{1}{2} h\nu \right) \quad (\text{II.35})$$

Pour les fréquences encore plus grandes, le flux d'énergie thermique chute très brutalement avec ν , sur une distance de quelques kT . On peut donc se représenter grossièrement cette distribution comme une loi en $\nu^2 T$ pour ν inférieur à $3kT$, et $\frac{d\phi}{d\nu} = 0$ pour ν supérieur à cette valeur.

La fréquence des transitions entre niveaux de Rydberg voisins est de l'ordre de (ou inférieure à) 10^{12} Hz dès que n est supérieur ou égal à 15. Pour de telles transitions où $h\nu \ll kT$, le nombre de photons thermiques par mode est grand devant 1 et c'est la formule linéaire en T et proportionnelle à ν^2 qui est valable. Pour les transitions reliant un niveau de Rydberg aux états peu excités, on se trouve au contraire de l'autre côté du maximum de la distribution de Planck, là où le flux thermique par unité de fréquence décroît très vite et devient rapidement négligeable.

D'après la formule (II.10), le taux de transfert est donné par :

$$w_{nl \rightarrow n'l'} = \frac{32\pi^3 \alpha}{3c^2} \frac{\max(l, l')}{2l+1} \left(R_{nl}^{n'l'} \right)^2 \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II.36})$$

Ce n'est autre que le taux d'émission spontanée sur la transition $nl \rightarrow n'l'$ donné par la formule (II.1) multiplié par le nombre $N_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ de photons

thermiques présents dans le mode. Notons une importante différence entre émission spontanée et transferts sous l'effet du rayonnement thermique : la première n'a lieu que vers des niveaux d'énergie plus basse, puisque l'atome ne peut prendre aucune énergie au champ; les seconds ont lieu vers tous les niveaux, quelle que soit leur énergie.

Numériquement, dans la région de Rayleigh-Jeans, le taux de transfert est donné par la formule :

$$w_{nl \rightarrow n'l'} = 1,698 \times 10^4 \frac{\max(l, l')}{2l+1} \left(\frac{E_{nl \rightarrow n'l'}}{Ry} \right)^2 \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 \times T \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.37})$$

$$= 5,09 \times 10^6 \frac{\max(l, l')}{2l+1} \left(\frac{E_{nl \rightarrow n'l'}}{Ry} \right)^2 \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.38})$$

à 300°K

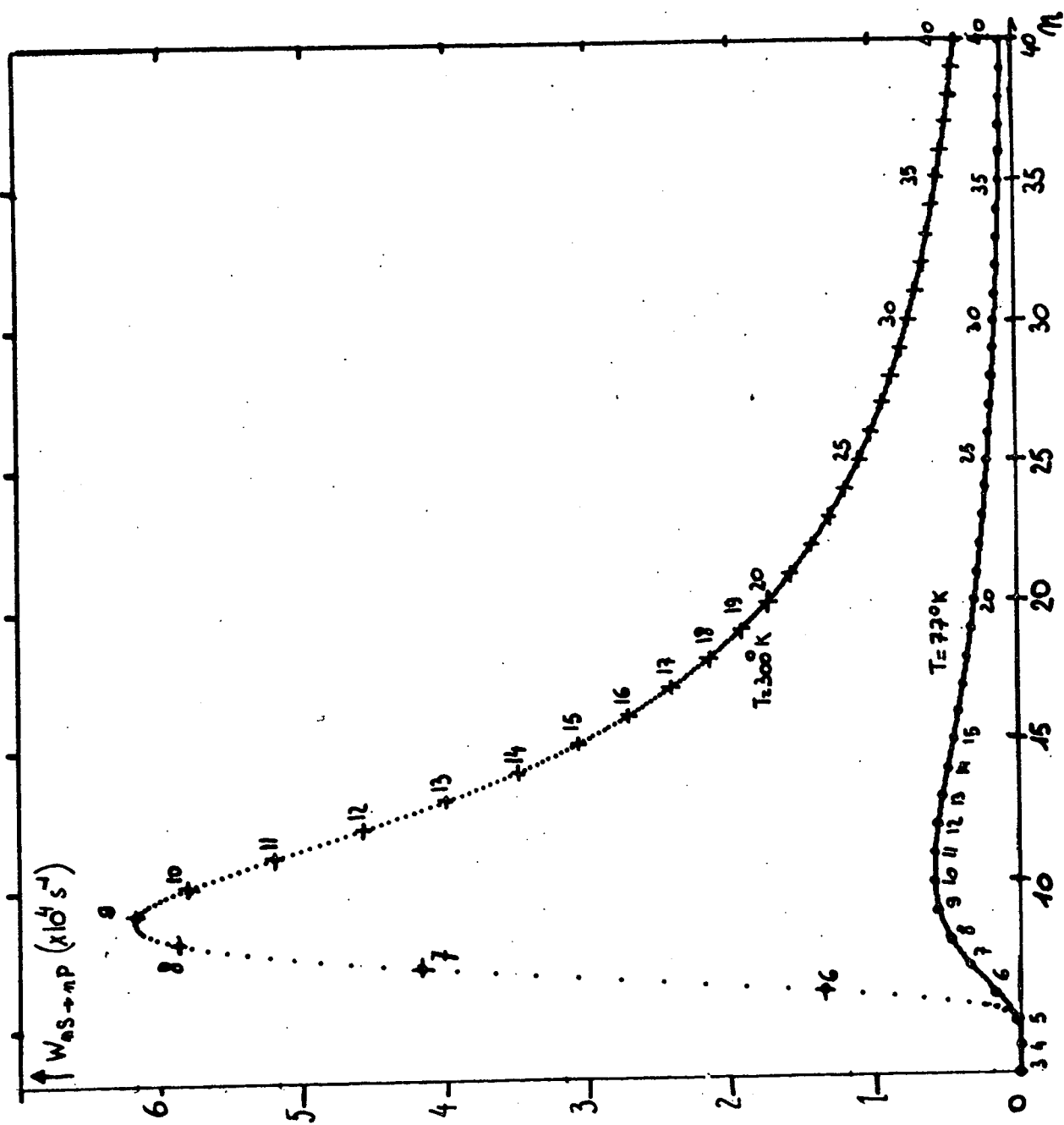


Fig. 19

1. TRANSFERT ENTRE NIVEAUX DE RYDBERG CONSECUTIFS

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les transitions qui sont les plus sensibles au rayonnement électromagnétique sont celles qui connectent deux états de Rydberg consécutifs. On peut donc s'attendre à ce que ce soit celles-ci qui donneront une probabilité de transfert thermique par unité de temps maximale. Le problème n'est en fait pas si simple, car nous ne sommes, bien entendu, pas maîtres de la fréquence de telles transitions, qui ne tombent donc pas forcément au maximum de la distribution de Planck !

Supposons donc que nous sommes dans la région où $d\phi/d\nu$ est proportionnel à ν^2 , c'est-à-dire à E^2 . D'après (II.37), il en résulte que le taux de transfert est proportionnel à $E^2 R^2$, c'est-à-dire à $\left(\frac{2}{n^2}\right)^2 (n^2)^2 = \frac{4}{n^2}$ pour des transitions entre niveaux consécutifs ($\Delta n = 1$). A température donnée, le transfert diminue lorsque n augmente car l'augmentation de la sensibilité des atomes ne suffit pas à compenser la diminution de l'énergie thermique à la fréquence de la transition. Ceci n'est évidemment vrai que tant que $kT \gg h\nu$. Pour les niveaux très bas, la fréquence de transition se situe au-delà du maximum et la probabilité chute de nouveau. On s'attend donc à un maximum de la probabilité dans des niveaux moyennement excités de l'atome.

Prenons l'exemple de l'absorption de rayonnement thermique sur la transition $nS \rightarrow nP$ dans le sodium. Sur la figure 18, les croix indiquent les fréquences de telles transitions : on remarque que c'est la transition $7S-7P$ qui se trouve au voisinage du maximum à température ambiante. Si on calcule maintenant la probabilité de transition en prenant pour élément de matrice de R la formule d'interpolation complète de la référence ⁽⁵¹⁾, valable même pour n petit, on obtient les courbes de la figure 19, calculées pour les températures $300^\circ K$ et $77^\circ K$ (les probabilités à $4^\circ K$ seraient peu différentes de 0 à cette échelle). Le transfert maximum a lieu pour la transition $9S-9P$ où il vaut $6,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, puis décroît avec n , tout en restant dans le domaine 10^4 s^{-1} tant que n est inférieur à 26. Le temps minimum de transfert thermique sur de telles transitions est de $16 \mu s$ pour $n = 9$. Mais ce n'est pas la quantité la plus intéressante à calculer, car il faut évidemment comparer ce temps à la durée de vie de l'atome, qui est par exemple de 618 ns dans le

niveau 9S. Le rapport $x = \frac{w_{nS \rightarrow nP}}{\gamma_{nS}}$ du taux de transfert thermique au taux de désexcitation spontané nous renseignera mieux sur le pourcentage des atomes transférés dans le niveau nP en régime stationnaire. $w_{nS \rightarrow nP}$ étant proportionnel à n^{-2} et γ_{nS} à n^{-3} , le rapport x va, lui, croître lorsqu'on s'élève dans les niveaux excités. Il est donné sur la figure 20 pour les températures 300°, 77° et 4°. A température ambiante et pour les niveaux autour de $n = 30$, ce rapport est de l'ordre de 10%. Il ne vaut plus que quelques % à la température de l'azote et quelques 10^{-3} à celle de l'hélium. En extrapolant aux très grandes valeurs de n, on peut prédire que le transfert sur la transition considérée sera égal au transfert spontané pour $n \approx 110$. Pour ces grandes valeurs de n, le rayonnement thermique est suffisant pour thermaliser les différents niveaux excités à partir du niveau peuplé avant la désexcitation de l'ensemble de ces niveaux. Mais cette thermalisation a lieu dans un temps relativement long, de l'ordre de quelques millisecondes.

2. DEPEUPLEMENT D'UN NIVEAU DE RYDBERG DONNE

Le rayonnement thermique apparaît donc suffisamment efficace pour transférer de manière non négligeable les atomes d'un état très excité à l'état immédiatement voisin. Mais il agit évidemment sur toutes les transitions possibles à partir du niveau initialement peuplé, notamment sur des transitions dont la fréquence est voisine de la fréquence du maximum d'émission thermique. Il nous faut donc répondre à la question : après un temps t_0 après l'excitation d'un niveau $|n\ell\rangle$ donné, quelle est la répartition de population sur les différents niveaux $|n'\ell'\rangle$ (incluant le continuum) induite par le rayonnement thermique ?

a) Transferts vers les niveaux voisins

Considérons un niveau $|n\ell\rangle$ de n suffisamment grand pour qu'il ne se trouve pas au maximum de la courbe de la figure 18 ($n > 10$). Lorsque $\Delta n = n' - n$ croît, la fréquence de la transition croît, donc se rapproche du maximum de la courbe; simultanément, le couplage dipolaire décroît. L'effet total est proportionnel au produit de $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu^3}\right)^2$, variation avec Δn du flux du corps noir dans la région de Rayleigh-Jeans où nous nous trouvons, par

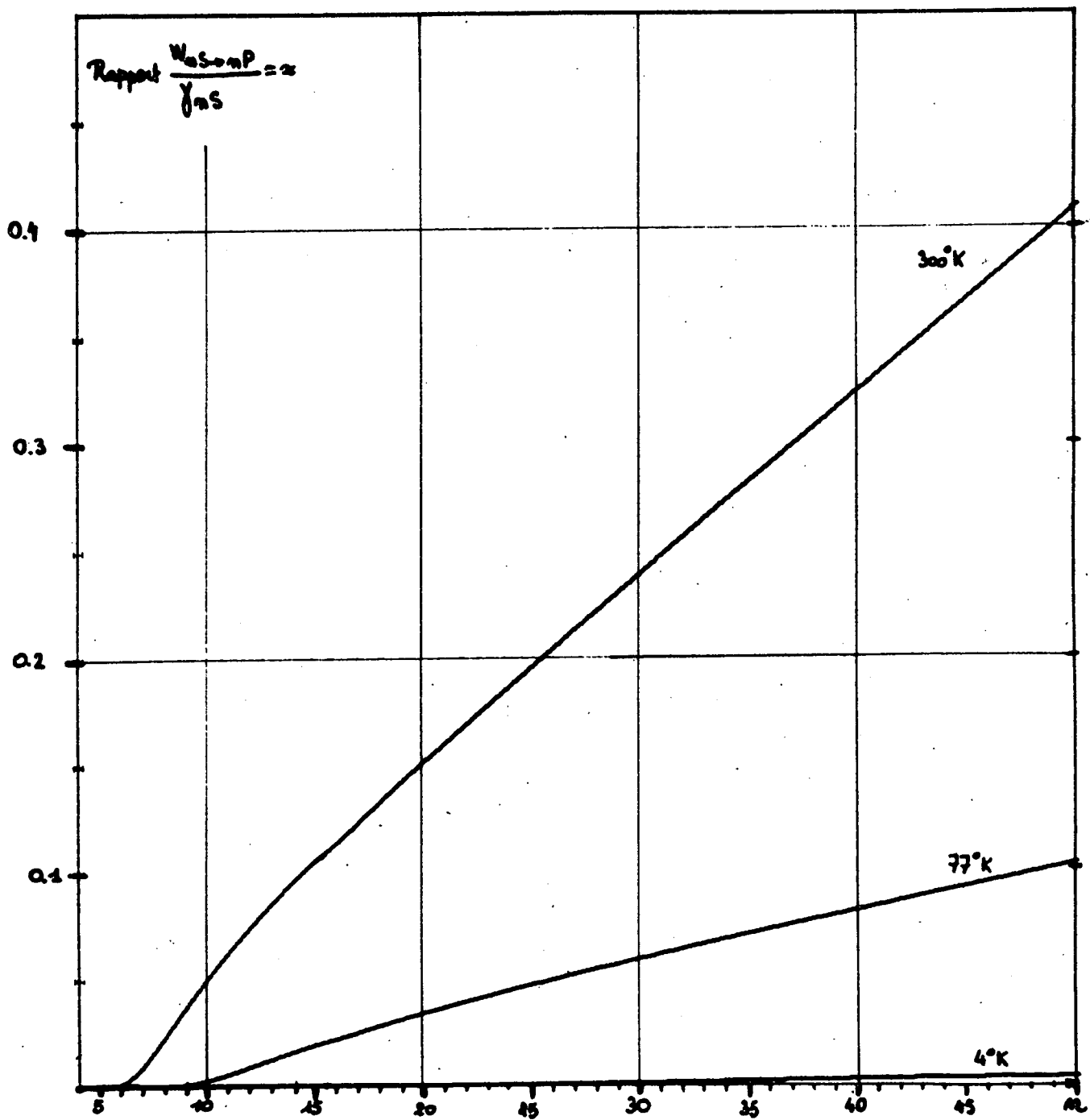


Fig. 20

$n^4 \Delta v^{-10/3} (1 - 0,2177 \Delta v^{-2/3})^2$, variation avec Δn du carré de l'élément de matrice selon la formule (I.134). L'effet total est en $1/v^2 \Delta v^{-4/3} (1 - 0,2177 \Delta v^{-2/3})^2$ donc décroît assez rapidement avec l'écart énergétique des niveaux considérés, et cela quel que soit le signe de Δv (émission stimulée ou absorption de photons thermiques).

b) Transferts vers des niveaux moins excités

Examinons maintenant le cas des transitions vers des niveaux de grande valeur de n' mais situés cependant beaucoup plus bas en énergie que le niveau peuplé, c'est-à-dire le cas $1 \ll n' \ll n$. L'élément de matrice varie alors comme $v^{-3/2} v'^{1/6}$ et la fréquence de la transition est peu différente de Ry/v'^2 . Supposons alors $n' > 15$: nous nous trouvons dans ce cas toujours dans la région en v^2 de la distribution du corps noir. La variation avec n et n' du taux de transfert est cette fois-ci $\frac{1}{v'^4} \times (v^{-3} v'^{1/3}) = v'^{-1/3} v^{-3}$. Le taux de transfert croît alors légèrement lorsque le niveau n' devient de moins en moins excité, mais de manière nettement moins accentuée que les taux spontanés sur les mêmes transitions (qui, eux, varient en v^3 et non pas en v^2). D'autre part, ce taux varie comme v^{-3} , le rapport entre celui-ci et le taux de désexcitation de départ est donc constant : on s'attend donc, en régime stationnaire, à des populations de ces niveaux n' indépendante du nombre quantique principal du niveau initialement peuplé.

Cet accroissement des taux de transfert est cependant peu accentué, d'une part à cause de la faible puissance de $1/v'$, et d'autre part à cause de la limite inférieure de validité de la formule qui est relativement élevée ($v > 13$). Pour des transitions vers des niveaux encore moins excités, proches du niveau fondamental, on assiste à une brutale chute des probabilités de transition qui tendent très rapidement à devenir négligeables, à cause de la très rapide variation en $e^{-hv/kT}$ du flux thermique dans la région haute fréquence.

On observe ainsi deux maxima dans la dépendance de $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ en fonction de n' : le premier, w_1 , lorsque $|n'\ell'| >$ est le niveau énergétiquement le plus proche du niveau $|n\ell| >$, le second, w_2 , lorsque la fréquence de la transition $n\ell \rightarrow n'\ell'$ tombe au voisinage du maximum du rayonnement thermique. Le rapport w_1/w_2 vaut :

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^2 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 = \left(\frac{2n'^2}{n^3} \right)^2 \left(\frac{0,3 n^2}{1,3 n^{-3/2} n'^{11/6}} \right)^2 \quad (\text{II.39})$$

$$\frac{w_1}{w_2} \approx 0,2 n n'^{1/3} \quad (\text{II.40})$$

Pour n très grand, le maximum du flux thermique à 300°K est obtenu sur la transition vers le niveau $n' = 13$. On a alors

$$\frac{w_1}{w_2} \approx 0,5 n \quad (\text{II.41})$$

Le second maximum est donc très rapidement négligeable devant le premier, lorsque n croît.

La figure 21 donne comme exemple les transferts à 300°K à partir des niveaux 15S, 15P, 15D en fonction du niveau $|n'\ell'| > d'$ d'arrivée calculés à l'aide des éléments de matrice de la référence ⁽⁴⁶⁾. On observe bien un maximum accentué des taux de transferts pour les niveaux contigus énergétiquement du niveau considéré. Cela n'est cependant pas vrai dans le cas des transitions entre niveaux de grande valeur de ℓ , comme c'est le cas du transfert 15D $\rightarrow$ nF. En effet, comme la différence des défauts quantiques est alors très faible, la fréquence de la transition $n\ell \rightarrow n \ell \pm 1$ est beaucoup plus petite que pour les transitions entre niveaux de faible moment cinétique et le flux de rayonnement thermique proportionnel à ν^2 est aussi très faible. Dans ce cas, ce sont les transitions $n\ell \rightarrow n \pm 1, \ell \pm 1$ qui donnent les contributions maximales.

c) Transfert vers la limite d'ionisation

Intéressons-nous maintenant aux transitions reliant le niveau de Rydberg peuplé aux niveaux encore plus excités, très proches de la limite d'ionisation. Dans ce cas aussi, la fréquence de la transition se rapproche du maximum du flux thermique, ce maximum étant cependant situé au-delà de la limite d'ionisation dès que l'on excite des niveaux de nombre quantique effectif supérieur à 13. Selon la formule (II.36) et l'expression (I.145) de l'élément de matrice dipolaire, le taux de transfert est proportionnel à :

$$\nu^{-3} \nu^{11/3} \left(\frac{1}{\nu^2} \right)^3 \frac{1}{\frac{Ry}{ekT} \frac{1}{\nu^2} - 1} = \nu^{-3} \times \nu^{-7/3} \frac{1}{\frac{Ry}{ekT} \frac{1}{\nu^2} - 1} \quad (\text{II.42})$$

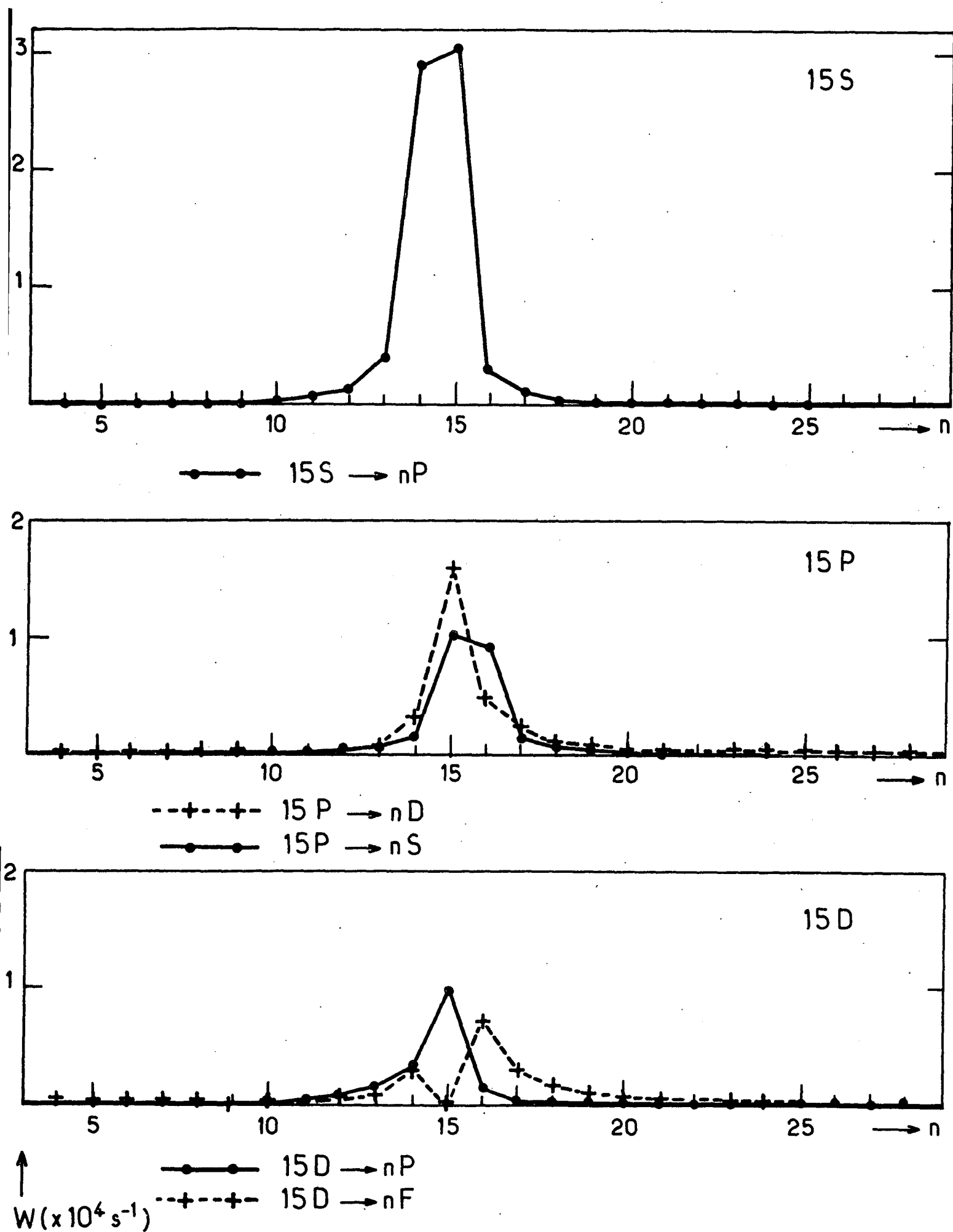


Fig.21 - Taux de transfert des niveaux $n = 15$

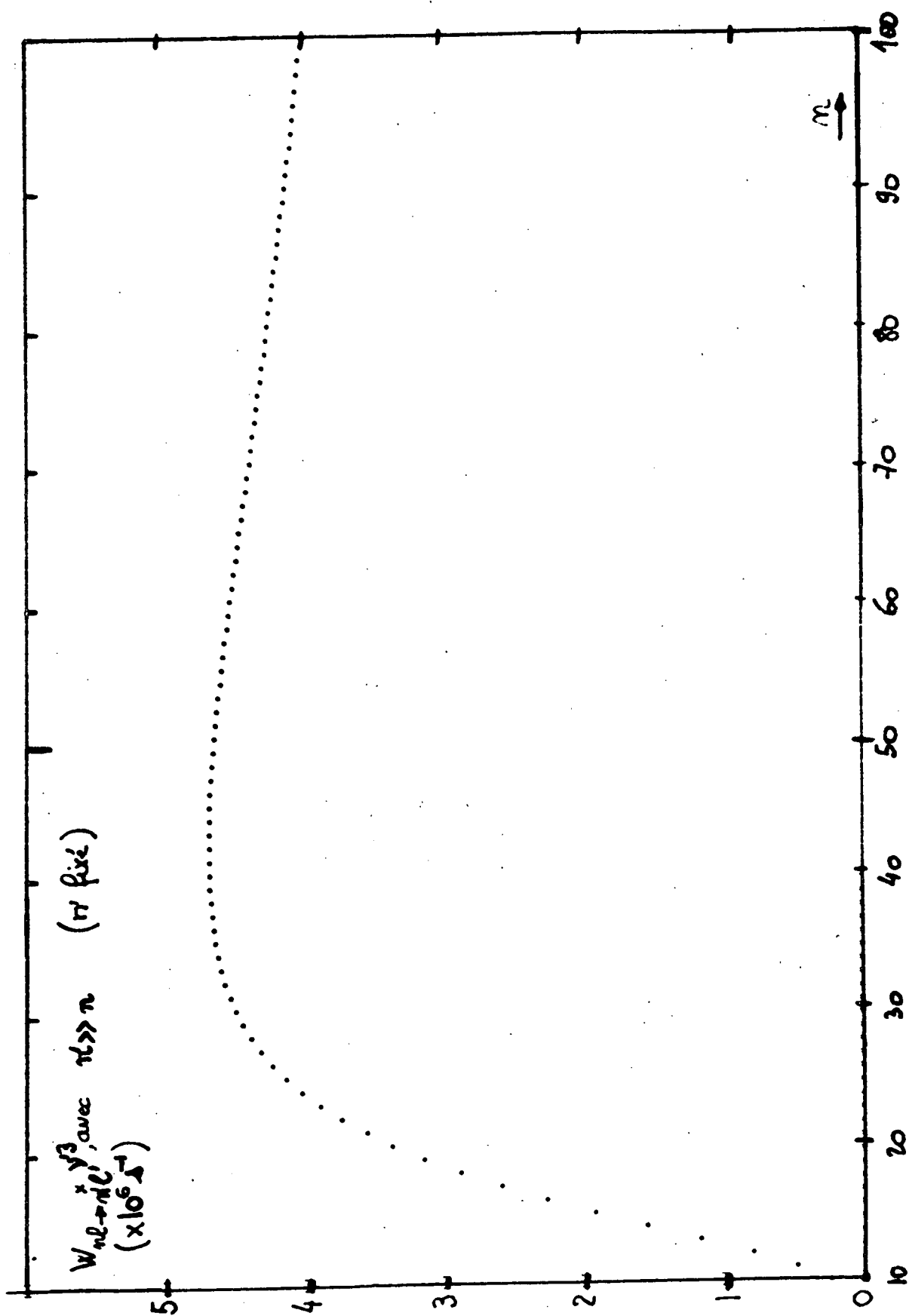


Fig. 22

La variation en fonction du nombre quantique du niveau de départ est donnée sur la figure 22. Le taux de transfert croît lorsqu'on excite un niveau de plus en plus élevé, puis décroît très lentement en $v^{-1/3}$ pour les très grandes valeurs de v , passant par un maximum pour $n \sim 43$.

Numériquement, à 300°K, en utilisant la formule (I.180) dans sa limite $v' \rightarrow \infty$ et en développant la fonction de Bose-Einstein au deuxième ordre en $h\nu/kT$, on obtient :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = 1,21 \times 10^7 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} v'^{-3} v^{-1/3} \cos^2 \pi(\Delta v + 0,18) \left(1 - \frac{263}{v^2} \right) \quad (\text{II.43})$$

D'autre part, la dépendance du taux de transfert par rapport au niveau d'arrivée $|n'\ell' \rangle$ est une décroissance très rapide en v'^{-3} . En fait, lorsque n' devient très grand, il devient difficile de distinguer les différents niveaux de Rydberg, dont les écarts énergétiques deviennent minuscules. Il est par contre beaucoup plus facile de regarder un ensemble de niveaux de Rydberg dans une tranche d'énergie donnée $\Delta\epsilon$ par exemple. La probabilité de transfert $w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon)$ est alors la somme de toutes les probabilités vers tous les niveaux contenus dans cette tranche :

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon) = \sum_{n'} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \int_{\epsilon}^{\epsilon + \Delta\epsilon} d\epsilon \frac{dn'}{d\epsilon} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \quad (\text{II.44})$$

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon) = \frac{\Delta\epsilon}{2Ry} (v'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}) \quad (\text{II.45})$$

Lorsque v' tend vers l'infini, cette probabilité tend vers une valeur finie non nulle.

La figure 23 donne la valeur du produit $v'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ en fonction du niveau d'arrivée $n'P$, pour différents niveaux de départ $|nS \rangle$ dans le sodium, en utilisant la formule d'interpolation valable dès que $n' - n$ est supérieur à quelques unités. On observe une rapide décroissance de la probabilité de transfert par bande d'énergie lorsque $n' - n$ est proche de l'unité, suivie d'une saturation à une valeur indépendante de n' . Pour fixer un ordre

de grandeur, le transfert du niveau 25S vers tous les niveaux n'P de n' > 60 dans le sodium à 300°K aura pour probabilité :

$$w_{25S} \left(\frac{Ry}{(60)^2}, 0 \right) = 1,0 \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.46})$$

soit un temps de transfert de 10 ms. Cette probabilité est environ 100 fois plus faible que la probabilité du transfert du 25S vers le niveau le plus proche 25P et environ 500 fois plus petite que la probabilité de désexcitation spontanée du niveau 25S. Cet effet peut donc apparaître comme négligeable.

Il est en fait aisément décelable : il suffit d'observer les populations des différents niveaux dans l'atome en laissant l'atome évoluer sous l'effet du rayonnement thermique pendant un temps long devant la durée de vie du niveau peuplé initialement; le transfert vers les niveaux inférieurs et vers les niveaux supérieurs proches du niveau initial n'est plus visible, car tous ces niveaux, de durée de vie analogue à celle du niveau de départ, se sont désexcités vers l'état fondamental. La population des niveaux de durée de vie supérieure au délai d'observation est seule visible : on observera par exemple que, plusieurs centaines de μ s après l'excitation du niveau 25S du sodium, une fraction de quelques millièmes du nombre d'atomes initialement excités subsiste dans les états de nombre quantique supérieur à 60.

d) Transfert au-delà de la limite d'ionisation

A 300°K, la grandeur kT est la 1/526ème partie du Rydberg, ce qui signifie qu'un "photon thermique" d'énergie kT peut ioniser un atome excité dans un niveau de nombre quantique effectif supérieur à 23. En fait, l'énergie thermique est rayonnée jusqu'à une énergie de 3 kT environ : toute la partie du rayonnement thermique d'énergie comprise entre Ry/n^2 et 3kT contribue à l'ionisation du niveau n ℓ . Aux températures usuelles, l'énergie maximale du photoélectron résultant $3kT - \frac{Ry}{n^2}$ est cependant faible devant le Rydberg. Une première estimation de la probabilité de photoionisation consiste à extrapoler à $E > 0$ l'expression $w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon)$ obtenue dans la partie du spectre discret proche de la limite d'ionisation, comme indiqué dans la partie II.B.4. On obtient :

$$w_{n\ell}^{ionisation} \sim 0,60 \times 10^7 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \cos^2 \pi (\Delta\nu + 0,18) \nu^{-1/3} \left(\frac{3kT}{Ry} - \frac{1}{\nu^2} \right) \left(1 - \frac{Ry}{2kT \nu^2} \right) \quad (\text{II.47})$$

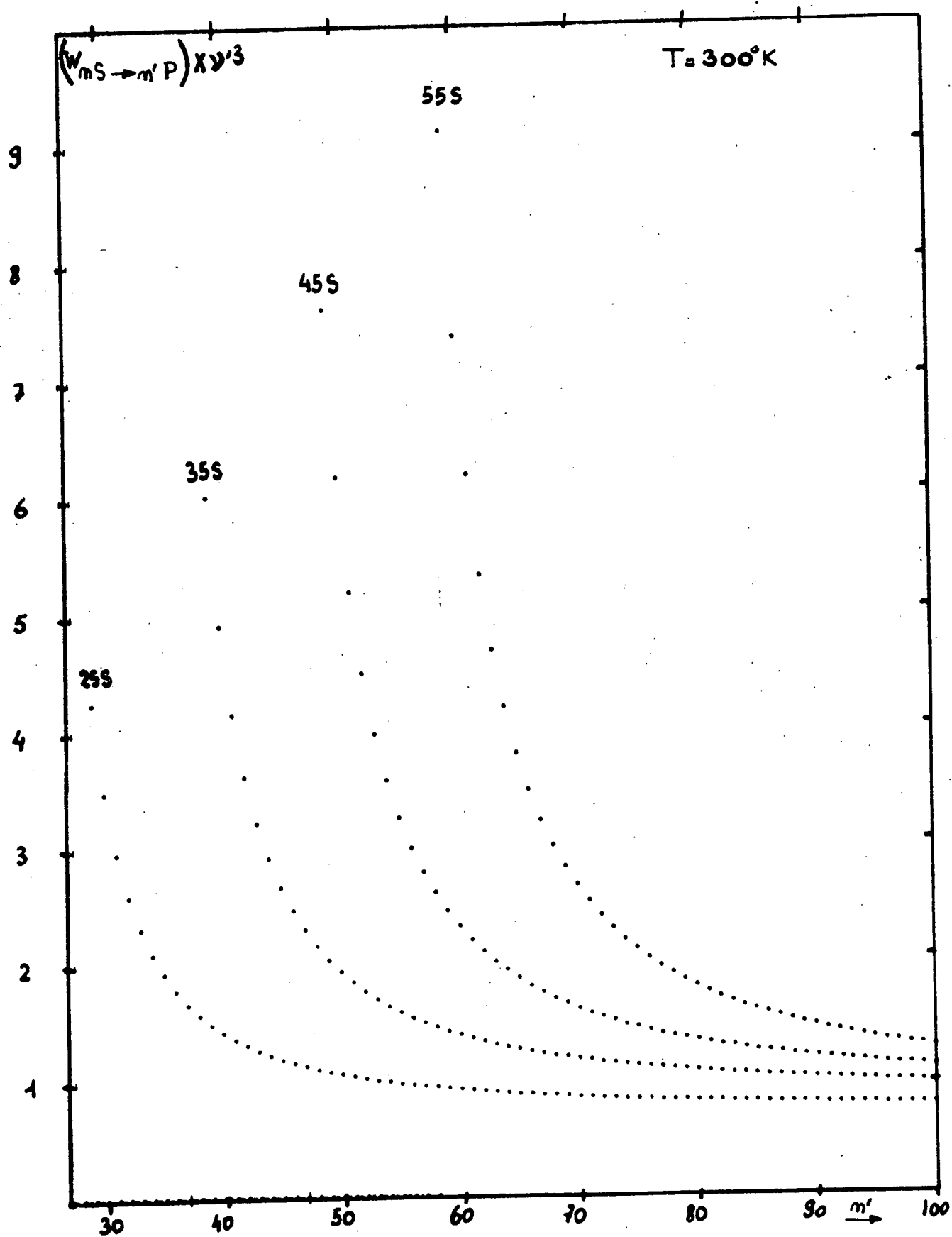


Fig. 23

Cette probabilité décroît lentement lorsque ν augmente. Elle vaut $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour le niveau 25S, c'est-à-dire environ 20% du transfert 25S $\rightarrow$ 25P. Une telle formule tenant compte uniquement de la probabilité d'ionisation au seuil ne représente évidemment qu'une estimation de la probabilité réelle de photoionisation. Il faut en fait extrapoler la variation du défaut quantique aux valeurs de $E > 0$. Il en résulte une variation de la densité d'élément de matrice lorsque E est positif non nul. Ces calculs de section efficace de photoionisation des niveaux excités des alcalins ⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾ montrent qu'il en résulte en générale une diminution de la section efficace par rapport à sa valeur au seuil qui passe par un minimum ou même s'annule ⁽⁸¹⁾ pour une valeur donnée de l'énergie du photon. L'expression donnée ci-dessus représente donc une surestimation de la valeur réelle. Cependant, l'échelle des variations des sections efficaces apparaît plutôt être de l'ordre de quelques centièmes de Rydberg alors que la bande d'énergie qui nous intéresse est ici de quelques millièmes de l'énergie de Rydberg après la limite d'ionisation. Nous sommes donc en droit de supposer que l'ordre de grandeur donné par (II.47) est le bon.

e) Durée de vie effective d'un niveau donné

Si on compare entre eux les transferts à partir d'un niveau $|n\ell >$ donné, on s'aperçoit que ce qui l'emporte de beaucoup est le transfert vers les niveaux les plus proches. Puis vient la somme des transferts vers les niveaux de grande valeur de n et au-delà de la limite d'ionisation. Le taux de transfert thermique total suivra donc, en première approximation, la variation du taux de transfert entre niveaux consécutifs donné par le paragraphe II.C.2.a. Il sera maximum pour n autour de 0 et décroîtra lentement ensuite.

Si on utilise les valeurs des éléments de matrice calculées par GOUNAND ⁽⁴⁶⁾, on obtient les valeurs suivantes des taux de transfert à 300°K des niveaux $n = 9$ et $n = 15$, comparées avec les valeurs correspondantes des taux de transfert spontanés dans le sodium :

$ n\ell >$	$ 9S >$	$ 9P >$	$ 9D >$	$ 15S >$	$ 15P >$	$ 15D >$	
$w_{\text{thermique}}$	11,3	8,1	4,8	7,1	5,5	3,9	$(\times 10^4 \text{ s}^{-1})$
$\gamma_{\text{spontané}}$	161,7	17,60	146,7	28,5	3,16	31,8	

Pour calculer ces valeurs, nous avons sommé les taux de transfert du niveau considéré vers tous les niveaux $n'\ell'$ avec $n' \leq 28$. On peut estimer que la contribution des niveaux d'énergie supérieure au niveau $n = 28$ est de l'ordre de 0,1 à 0,2 (10^4 s^{-1}). La variation en n des taux est proche de celle du facteur $1/\nu$. Un fait intéressant à noter est que $w_{\text{thermique}}$ décroît régulièrement avec ℓ , tandis que le taux de désexcitation spontanée ne décroît de la même manière que pour les grandes valeurs de ℓ ; pour les petites valeurs de ℓ , γ passe par un minimum très prononcé pour $\ell = 1$. Les niveaux P vont donc être relativement plus affectés que les autres niveaux par le rayonnement thermique (cet effet a été signalé pour la première fois dans la référence (82)), et ce d'autant plus que n est plus grand, puisque w_{th} décroît comme ν^{-2} et γ_{sp} comme ν^{-3} . Pour les grandes valeurs de ν ($\nu > 30$), la durée de vie des niveaux P sera principalement due aux transferts thermiques.

Le raisonnement précédent n'est valable que pour des temps très courts, où les "cascades" (montantes ou descendantes) depuis un niveau peuplé par rayonnement thermique vers le niveau initial sont négligeables. Pour les temps plus longs, le comportement des populations n'est plus exponentiel. On va assister à une diffusion de la population du niveau initialement peuplé vers les niveaux voisins, avec, concurremment, une désexcitation de l'ensemble de ces niveaux vers les niveaux les moins excités. Par exemple, le rapide transfert de la population du niveau "métastable" P vers ses voisins S ou D, de durées de vie beaucoup plus courtes, va donner au niveau P une durée de vie analogue à celle des niveaux S ou D. Dans le chapitre VI de ce mémoire, nous calculerons plus en détail ces transferts en fonction du temps, dans le cas d'un exemple simple.

D. DEPLACEMENT DES NIVEAUX PAR UNE ONDE QUASI RESONNANTE

Il est maintenant bien connu (88) qu'une irradiation a un effet double sur un système quantique : elle provoque des transitions réelles entre les niveaux d'énergie stationnaires du système; ce sont les effets de transfert de population qui nous ont occupé au début du chapitre. Mais aussi, par l'intermédiaire d'absorptions et de réémissions (ou l'inverse) virtuelles de

photons de l'onde incidente, elle modifie la position des niveaux d'énergie du système. Ce sont ces déplacements de niveaux qui vont être l'objet de l'étude de la fin de ce chapitre.

D'une manière générale, et si le flux incident est suffisamment faible pour permettre un calcul de perturbation à l'ordre le plus bas, le déplacement d'un niveau $|i\rangle$ sous l'effet d'une onde lumineuse d'amplitude classique $\mathcal{E}$ à la fréquence ν s'écrit, en supposant le désaccord de fréquence $|\nu - \nu_{if}|$ grand devant les largeurs des niveaux i et f ($\nu_{if} = \frac{E_i - E_f}{h}$) :

$$\Delta E_i = q^2 \frac{\mathcal{E}^2}{4} \sum_f z_{if}^2 \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \quad (\text{II.48})$$

f étant tout autre niveau connecté à i par couplage dipolaire électrique. Lorsque $E_f > E_i$, c'est le premier terme de la parenthèse qui contribue principalement au déplacement lorsqu'il y a des quasi-résonances; c'est le second dans le cas $E_f < E_i$. Réécrivons le déplacement en fonction du flux incident $\Phi = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}^2 c$ et de la constante de structure fine :

$$\Delta E_i = \alpha h \Phi \sum_f z_{if}^2 \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \quad (\text{II.49})$$

Dans le cas du déplacement d'un niveau de structure fine $|n\ell m_J\rangle$ d'un atome, on peut le mettre sous la forme :

$$\Delta E_{|n\ell m_J\rangle} = \alpha h \Phi \left\{ \sum_{n'\ell'} R_{n\ell}^{n'\ell'} A(\ell, \ell', J, m_J) \left(\frac{1}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'} - h\nu} + \frac{1}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'} + h\nu} \right) \right\} \quad (\text{II.50})$$

Le facteur $A(\ell, \ell', J, m_J)$ est un facteur angulaire provenant de la décomposition des vecteurs $|n\ell m_J\rangle$ sur la base découplée $|n\ell m_L\rangle |S m_S\rangle$ et de la valeur moyenne de $\cos\theta$ entre les kets $|m_L\rangle$ et $|\ell' m_L\rangle$. Ce facteur est le même, dans le cas d'un champ polarisé linéairement, que pour l'effet Stark statique et, en particulier, ne lève pas la dégénérescence des niveaux qui diffèrent par le signe de m . On peut mettre l'expression (II.50) sous la forme :

$$\Delta E_{|nlJm_J\rangle} = \frac{1}{\epsilon_0 c} \Phi \cdot \left(\alpha_0(\nu) + \alpha_2(\nu) \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \right) \quad (\text{II.51})$$

où α_0 et α_2 ne dépendent plus que de l et J et sont les polarisabilités dynamiques à la fréquence ν respectivement scalaire et tensorielle. Le premier terme décrit un déplacement global de la multiplicité, le second une levée de dégénérescence, de valeur moyenne nulle, entre les sous-niveaux Zeeman du niveau de structure fine.

Pour les considérations générales sur les déplacements, nous nous intéresserons simplement au facteur radial, puisque le coefficient angulaire $A(l, l', J, m_J)$ est toujours de l'ordre de 1. Lorsque nous calculerons précisément l'effet sur un niveau donné, ce coefficient sera bien entendu inclus.

1. ORDRE DE GRANDEUR DES DEPLACEMENTS

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord étudier les déplacements des niveaux lorsque l'atome est illuminé par une onde monochromatique quasi résonnante pour une transition $|nl\rangle \rightarrow |n+\Delta n, l'\rangle$ entre états de Rydberg, c'est-à-dire de grande longueur d'onde. En effet, ici encore, on peut s'attendre à un effet maximal pour de telles fréquences, à la fois à cause des grands éléments de matrice dipolaire et des petits dénominateurs d'énergie. L'autre intérêt d'une telle étude est purement pratique; en effet, si l'on veut faire de la spectroscopie à haute résolution sur les fréquences de transition entre niveaux de Rydberg, il est important de connaître les déplacements énergétiques des niveaux, susceptibles de fausser la mesure finale. Cela est particulièrement utile dans le cas des transitions à deux photons qui utilisent justement une quasi-résonance sur un niveau relais.

Nous supposons que l'onde est suffisamment hors résonance pour que, quels que soient n et n' , $|\nu_{nl}^{n'l'} - \nu|$ soit grand devant la largeur en fréquence des niveaux de Rydberg. L'expression du déplacement, ou plutôt de sa partie scalaire $\Delta E^0 = h\Delta\nu^0$ se simplifie et s'écrit, en fréquence :

$$\Delta\nu^0 = \frac{1}{h} \Delta E^0 \approx \frac{\alpha a_0^2}{h} \Phi \sum_{n'l'} \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 \frac{1}{\nu_{nl}^{n'l'} - \nu} \quad (\text{II.52})$$

Numériquement :

$$\Delta\nu^0 = 3,087 \times 10^{10} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \frac{\phi}{\Delta\nu} \text{ en unités S.I.} \quad (\text{II.53})$$

Si la fréquence du photon est très proche de la fréquence de la transition

$$|n_0 l_0\rangle \rightarrow |n'_0 l'_0\rangle, \text{ seul le terme } \frac{(R_{n'_0 l'_0}^{n_0 l_0})^2}{\nu_{n'_0 l'_0}^{n_0 l_0} - \nu} \text{ comptera dans la somme : les deux}$$

seuls niveaux appréciablement déplacés seront les niveaux $|n_0, l_0\rangle$ et $|n'_0 l'_0\rangle$. Pour un désaccord de fréquence donné et pour un flux incident donné, l'effet croîtra donc comme la quatrième puissance du nombre quantique principal. Pour donner un ordre de grandeur, un flux aussi faible que 1 mW/cm^2 , avec un désaccord de fréquence de 100 MHz , sur une transition entre niveaux consécutifs, donnera lieu à un déplacement de l'ordre de 25 GHz pour $n \approx 30$! Cependant, la puissance nécessaire pour saturer la transition décroît très vite avec n . Le déplacement au seuil de saturation est indépendant de n , donc en général très faible.

Supposons maintenant que nous illuminons l'atome par une onde millimétrique de fréquence quelconque, simplement de l'ordre de grandeur des fréquences de transitions entre niveaux de Rydberg consécutifs, donc par exemple de l'ordre de 100 GHz pour $n \approx 30$. Les énergies $E_{n\ell} \pm h\nu$ n'ont alors aucune raison de se rapprocher beaucoup de l'énergie d'un niveau voisin : le désaccord de fréquence maximum sera de l'ordre de la moitié de l'écart entre deux niveaux consécutifs soit 50 GHz . Le déplacement est donc 500 fois plus faible que précédemment, mais reste tout de même important, de l'ordre de 5 MHz pour 1 mW/cm^2 . L'effet exact est certainement légèrement plus faible à cause de compensations partielles entre les contributions des niveaux supérieur et inférieur, et à cause de la présence du terme antirésonnant, mais la valeur précédente donne le bon ordre de grandeur dans la plupart des cas.

En fait, les effets de déplacements lumineux de niveaux sont plus complexes, à cause de la quasi-périodicité du diagramme énergétique aux grandes valeurs de n : s'il y a quasi-résonance pour une transition donnée $|n\ell\rangle \rightarrow |(n_0-1)\ell'\rangle$ par exemple, le désaccord de fréquence n'est pas tellement dif-

férent sur la transition $|(n_0 + \Delta n) \ell\rangle \rightarrow |(n_0 + \Delta n - 1) \ell\rangle$. Tous les niveaux $|n \ell\rangle$ avec $n \approx n_0$ et $|n \ell\rangle$ avec $n \approx n_0 - 1$ seront appréciablement déplacés. La situation se complique encore si la différence des défauts quantiques $\epsilon_\ell - \epsilon_{\ell'}$ est proche de 0,5 (comme c'est le cas des niveaux S et P des alcalins). Il y a aussi dans ce cas quasi-résonance sur la transition $n_0 \ell - n_0 \ell'$ dont l'effet se conjugue avec le premier.

Plus précisément, la différence entre la fréquence de la transition $|n \ell\rangle \rightarrow |n' \ell'\rangle$ et la fréquence de la transition $|n \pm 1, \ell\rangle \rightarrow |n' \pm 1, \ell'\rangle$ vaut, pour les grandes valeurs de v et avec $v' \approx v$, $\mp \frac{6(v' - v)}{v} \text{ Ry}$ ($v/3$ fois moins que la fréquence de la transition), par exemple $24 \times (v' - v)$ GHz pour $v \approx 30$. Supposons le désaccord sur la transition initiale petit devant cette valeur, il en résulte un déplacement du niveau $v + p$ égal en grandeur et en signe à :

$$\Delta v(|v+p\rangle) = \frac{\alpha a_0^2}{h} \phi \frac{v^4}{6 \text{ Ry } (v' - v)} \frac{1}{p} \quad (\text{II.54})$$

pour $p \neq 0$.

Le déplacement, avec les valeurs précédentes $v \approx 30$, $\phi = 1 \text{ mW/cm}^2$, est encore de l'ordre de 25 MHz pour $p = \pm 1$.

Un cas intéressant sur le plan expérimental est celui d'une onde exactement à résonance sur la transition $|n \ell\rangle \rightarrow |n' \ell'\rangle$. Le déplacement des deux niveaux reliés par la transition est nul si on s'intéresse uniquement au système à 2 niveaux. Il y a cependant quasi-résonance sur les transitions adjacentes. La mesure de la fréquence de transition va donc être perturbée par ce déplacement lumineux, dont il importe de calculer l'ordre de grandeur. La figure 24 montre le schéma des niveaux, en accentuant la variation des écarts énergétiques avec n . Appelons v, v' les nombres quantiques effectifs des niveaux ℓ et ℓ' . L'irradiation lumineuse se trouve à la fréquence $\frac{2 \text{ Ry}}{v^3} (v' - v)$. Le désaccord de fréquence sur la transition $|n' \ell'\rangle \rightarrow |(n+1) \ell\rangle$ qui déplace le niveau $n' \ell'$ vaut :

$$\frac{2 \text{ Ry}}{(v+1)^3} \left[(v+1-v') - (v'-v) \right] = \frac{2 \text{ Ry}}{(v+1)^3} \left[2v - 2v' + 1 \right] \quad (\text{II.55})$$

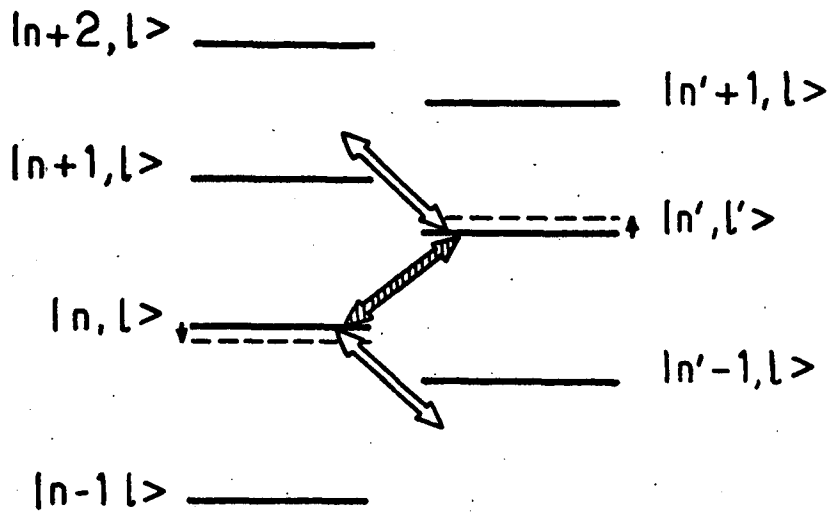


FIGURE 24

Le désaccord de fréquence sur la transition $|n, l> \rightarrow |(n'-1), l'>$ qui déplace le niveau n, l vaut :

$$\frac{2R}{\nu^3} \left[(\nu - (\nu'-1)) - (\nu'-\nu) \right] = \frac{2R}{\nu^3} [2\nu - 2\nu' + 1] \quad (\text{II.56})$$

Au premier ordre en $1/\nu$, l'écart énergétique est le même, donc les déplacements des niveaux sont les mêmes, en valeur absolue. Leurs signes diffèrent cependant puisque les niveaux de départ et d'arrivée d'une transition irradiée par une onde quasi-résonnante sont déplacés dans des sens opposés. Dans le cas de la figure 24, $\nu' - \nu > \frac{1}{2}$, la série l se rapproche légèrement de la limite d'ionisation, cependant que la série l' devient légèrement plus liée. La fréquence de la transition $|n, l> \rightarrow |n', l'>$ est donc augmentée d'une valeur proportionnelle au flux incident. Dans le cas général, $2\nu - 2\nu' + 1 = 2(\epsilon_{l'} - \epsilon_l) + 1$ est de l'ordre de 0,5 et on obtient des déplacements lumineux non spécialement

quasi-résonnants doubles de la valeur donnée précédemment (10 MHz pour 1 mW/cm^2 vers $\nu \approx \nu' \approx 30$). L'effet devient nettement plus important si $2(\epsilon_\ell - \epsilon_{\ell'}) + 1$ est proche de 0, comme c'est le cas pour les transitions S-P dans les alcalins. Par exemple dans le sodium $2(\epsilon_P - \epsilon_S) + 1 = 0,014$, et le déplacement devient de l'ordre de 400 MHz pour 1 mW/cm^2 . Les puissances utilisées pour mesurer les transitions dans une expérience réelle sont cependant beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10^{-12} W/cm^2 et le déplacement de la transition est alors inférieur au hertz, donc inobservable.

2. DEPLACEMENT D'UNE TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE NIVEAUX S

Dans la partie expérimentale de cet exposé, nous décrivons une expérience de mesure des transitions à deux photons entre les niveaux nS et $(n+1)S$ du sodium à très haute résolution. Or, à cause de la puissance (plus grande que pour les transitions à 1 photon) nécessaire pour observer ces transitions, à cause de l'utilisation de quasi-résonances sur des niveaux intermédiaires, les déplacements des niveaux nS et $(n+1)S$ peuvent être de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la position de la résonance. Il est donc indispensable de calculer précisément ces déplacements.

Dans ce cas, le champ électromagnétique incident ne lève pas la dégénérescence des deux sous-niveaux $m_J = \pm 1/2$ et le facteur angulaire de couplage $A(0, 1, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ vaut $1/3$. La fréquence du photon vaut, à l'ordre le plus bas en $1/n$:

$$\nu_0 = \frac{1}{2h} \left(\frac{2Ry}{n^3} (n+1 - \epsilon_S - (n - \epsilon_S)) \right) = \frac{Ry}{hn^3} \quad (\text{II.57})$$

le niveau relais de la transition (voir figure 25) est le niveau nP qui est situé légèrement au-dessus du milieu de la transition $nS \rightarrow (n+1)S$, avec un désaccord de fréquence $\Delta\nu$ valant :

$$\Delta\nu \approx \frac{2Ry}{hn^3} \left(n - \epsilon_P - (n - \epsilon_S) - \frac{1}{2} \right) = \frac{0,014 Ry}{hn^3} \quad (\text{II.58})$$

Il est de l'ordre de 1,6 GHz pour $n \approx 30$. Le photon est alors quasi-résonnant non seulement pour les transitions $nS \rightarrow nP$ et $(n+1)S \rightarrow nP$, mais aussi sur les

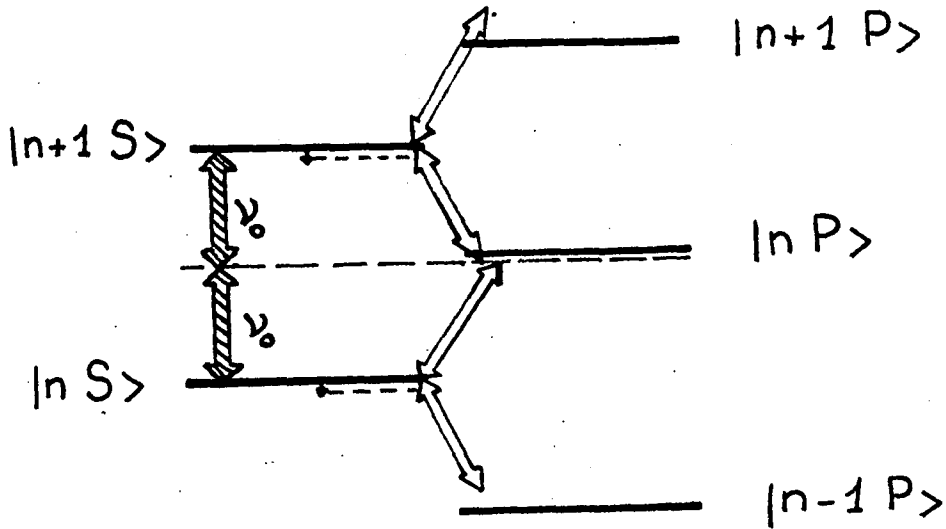


FIGURE 25.

transitions $nS \rightarrow (n-1)P$ et $(n+1)S \rightarrow (n+1)P$ qui affectent aussi la position des niveaux nS et $(n+1)S$ intéressés par la transition.

La transition $(n+1)S \rightarrow (n+1)P$ est à la fréquence de la transition $nS - nP$ diminuée d'une quantité proportionnelle à $1/n^4$. Sa fréquence ν_1 vaut

$$\nu_1 = \nu_{nS \rightarrow nP} - \frac{6Ry}{hn^4} (\epsilon_S - \epsilon_P) \approx \nu_{nS \rightarrow nP} - \frac{3Ry}{hn^4} \quad (\text{II.59})$$

La transition $nS \rightarrow (n-1)P$ est à la fréquence ν_{-1} donnée par :

$$\nu_{-1} \approx \nu_{(n+1)S \rightarrow nP} + \frac{3Ry}{hn^4} \quad (\text{II.60})$$

Les désaccords de fréquence $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_{-1}$ valent donc respectivement :

$$\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_0 = \Delta\nu_0 - \frac{3Ry}{hn^4} = \frac{Ry}{hn^3} \left(0,014 - \frac{3}{n} \right) \quad (\text{II.61})$$

$$\Delta\nu_{-1} = \nu_{-1} - \nu_0 = -\Delta\nu_0 + \frac{3Ry}{hn^4} = \frac{Ry}{hn^3} \left(-0,014 + \frac{3}{n} \right) \quad (\text{II.62})$$

Pour n compris entre 20 et 40, ce qui correspond aux conditions expérimentales, c'est le facteur $3/n$ de variation de l'écart énergétique qui l'emporte (cela n'est plus vrai pour $n > 200$); le signe des désaccords de fréquence change donc. Si on néglige la contribution des autres niveaux et celle des termes antirésonnants, on obtient l'expression suivante des déplacements :

$$\Delta E_{(n+1)S} = \frac{\alpha}{3} \phi \left(+ \frac{(R_{(n+1)S}^{(n+1)P})^2}{\Delta v_1} - \frac{(R_{(n+1)S}^{nP})^2}{\Delta v_0} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$\Delta E_{nS} = \frac{\alpha}{3} \phi \left(- \frac{(R_{nS}^{nP})^2}{\Delta v_0} + \frac{(R_{nS}^{(n+1)P})^2}{\Delta v_{-1}} \right) \quad (\text{II.64})$$

Pour chacun des niveaux, les éléments de matrice étant peu différents les uns des autres, c'est le terme en $1/\Delta v_0$ qui l'emporte : les niveaux nS et $(n+1)S$ sont donc tous deux déplacés vers des valeurs plus négatives en énergie. L'effet résultant sur la transition elle-même est donc un effet différentiel, qui croît comme "seulement" n^3 puisque chacun des déplacements est en n^4 . Numériquement, pour $n = 39$, et en prenant les expressions exactes des énergies et des éléments de matrice, on obtient :

$$\frac{1}{h} \Delta E_{40S} = -7,73 \times 10^7 \times \phi \text{ (Hz)} \quad (\text{II.65})$$

$$\frac{1}{h} \Delta E_{39S} = 7,45 \times 10^7 \times \phi \text{ (Hz)} \quad (\text{II.66})$$

avec ϕ en W/m^2 . Soit des déplacements de 75 kHz pour un flux de l'ordre de 10^{-7} W/cm^2 , ordre de grandeur typique des flux utilisés. Le déplacement de la résonance elle-même est heureusement la moitié de la différence entre les deux déplacements, soit :

$$\Delta v \text{ (résonance)} = 1,38 \times 10^6 \phi \quad (\text{II.67})$$

Ce déplacement est alors de l'ordre du kilohertz pour 10^{-7} W/cm^2 . Nous verrons, dans la partie expérimentale, qu'il n'affecte que de manière négligeable la précision de nos mesures.

E. DEPLACEMENTS DES NIVEAUX PROVOQUES PAR UNE ONDE DE GRANDE FREQUENCE

Le paragraphe précédent a montré que des ondes de "basse fréquence", de l'ordre de grandeur des fréquences de transition entre niveaux excités, mais pas forcément choisies pour être exactement à résonance, provoquaient d'importants effets sur la position des niveaux excités. Cet effet n'est que le pendant "dispersif" de l'effet d'absorption des ondes basse fréquence résonnantes; tous deux augmentent de la même manière lorsqu'on s'intéresse à des états de plus en plus excités. On pourrait de même montrer que l'indice du milieu constitué par les états de Rydberg présente de très grandes variations dans ce domaine de longueur d'onde. Si on s'intéresse maintenant à l'action sur ces états d'un rayonnement de haute fréquence, on sait qu'ils l'absorbent peu lorsque le rayonnement est résonnant; on est donc amené à conclure que les effets dispersifs associés vont aussi être peu importants.

Le problème mérite cependant un examen plus approfondi, car le nombre infini de transitions dont il faut sommer les effets peut compenser la faible contribution de chacune des transitions.

1. EFFET A L'ORDRE LE PLUS BAS

Une première approximation consiste donc à prendre la formule générale (II.48) et à calculer son expression à la limite $h\nu \gg |E_i - E_f|$ quel que soit le niveau f . Le terme d'ordre 0 est nul à cause de la compensation des termes résonnants et antirésonnants. Le terme d'ordre 1 s'écrit :

$$\Delta E_i = - \frac{q^2 g^2}{2} \frac{1}{h^2 \nu^2} \sum_f z_{if}^2 (E_i - E_f) \quad (\text{II.68})$$

Le déplacement fait donc intervenir (comme dans le calcul de l'indice du milieu) les forces d'oscillateurs f_{if} des différentes transitions :

$$f_{if} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_i - E_f) z_{if}^2 \quad (\text{II.69})$$

D'où :

$$\Delta E_i = - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{4m\omega^2} \sum_f f_{if} \quad (\text{II.70})$$

Or, il est bien connu, d'après la règle de THOMAS-REICHE-KÜHN, que :

$$\sum_f f_{fi} = - \sum_f f_{if} = 1 \quad (\text{II.71})$$

On obtient finalement une expression très simple pour le déplacement du niveau i :

$$\Delta E_i = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{4m\omega^2} = \mathcal{E}_v \quad (\text{II.72})$$

Ce déplacement est indépendant du niveau i lui-même et déplace de la même manière tous les états de Rydberg. En fait $\mathcal{E}/\omega$ est l'amplitude du potentiel vecteur $\vec{A}$ de l'onde incidente et $\frac{\mathcal{E}^2}{2\omega^2}$ est le carré de la valeur moyenne de ce potentiel au cours du temps :

$$\Delta E_i = \frac{q^2}{2m} \overline{A^2(t)} \quad (\text{II.73})$$

Le déplacement est simplement la valeur moyenne du terme quadratique $\frac{q^2 \vec{A}^2}{2m}$ provenant du hamiltonien $\frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2$. On peut facilement montrer que $\mathcal{E}_v$ est l'énergie cinétique moyenne d'un électron libre vibrant dans le champ de l'onde électromagnétique incidente (les termes linéaires en $\vec{A}$ se moyennant à 0 au cours du temps). On peut aussi l'écrire de la manière suivante, en fonction du flux incident :

$$\Delta E_i = \frac{qh}{m} \frac{\Phi}{\omega^2} \quad (\text{II.74})$$

Pour donner un ordre de grandeur, un flux incident de l'ordre de 1 MW/cm^2 dans l'ultra-violet (par exemple un laser à azote à $3300 \text{ \AA}$) ou de 100 kW/cm^2 à 1μ (par exemple un laser Nd YAG) provoque un déplacement de l'ordre de $2,5 \text{ MHz}$. Ce déplacement faible, vu la puissance mise en jeu pour le provoquer, n'est visible que sur une transition reliant l'état fondamental à un état très excité, car l'approximation haute fréquence n'est pas valable pour les transitions à partir de l'état fondamental. Il a récemment été mis en évidence expérimentalement par PINARD et LIBERMAN (⁸⁹), sur la transition

5S → 48p du rubidium irradié par un laser Nd YAG de 1 MW/cm². La fréquence d'un tel laser est cependant un peu trop basse pour que les effets quasi-résonnants soient complètement négligés..

2. CALCUL DETAILLE DES EFFETS LIES A UNE IRRADIATION HAUTE FREQUENCE

Le calcul à l'ordre le plus bas est insuffisant pour expliquer des déplacements différents pour les différents niveaux de Rydberg, puisqu'il assimile l'électron à un électron libre. D'autre part, sa validité nécessite l'hypothèse $\hbar\omega \gg R_y$, c'est-à-dire limite l'application du calcul à une irradiation avec des rayonnements de très courte longueur d'onde (ultra-violet lointain, rayons X) difficiles à manipuler. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer les approximations. Une première méthode consiste à pousser le développement de l'expression (II.48) en puissances de $\frac{E_n - E_{n'}}{\hbar\omega}$. Le terme suivant s'écrit alors :

$$\Delta E_i^{(2)} = - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2} \frac{1}{h^4 \nu^4} \sum_f z_{if}^2 (E_i - E_f)^3 \quad (\text{II.75})$$

la sommation s'étendant sur tous les niveaux intermédiaires possibles du spectre discret et du spectre continu.

Nous allons, dans la suite de ce paragraphe, utiliser une toute autre approche, qui permettra d'éviter cette resommation d'un nombre infini de termes. Cette approche est plus générale et s'applique à une gamme de problèmes plus vaste que l'étude du déplacement des états de Rydberg, car elle ne spécifie pas la forme exacte du champ qui lie l'électron (qui peut être un champ électrique ou un champ magnétique). Elle a été exposée dans un article paru au Journal de Physique ⁽⁹⁰⁾ que nous reproduisons en appendice de cette thèse. Le lecteur, désireux de connaître le détail de la méthode, a tout intérêt à se reporter à cet appendice (le détail du calcul des différents termes ne figure pas dans cet article. Ces calculs, quoique un peu longs, sont toutefois sans difficulté).

Nous donnons cependant, dans le paragraphe suivant, un aperçu sur la méthode et sur les résultats obtenus pour ne pas contraindre le lecteur intéressé principalement par le calcul des déplacements lumineux des états de Rydberg à un trop long détour.

a) Idée générale de la méthode. Résultats

Le problème posé est le suivant : calculer les modifications de la dynamique d'un électron faiblement lié lorsqu'il est irradié par une onde électromagnétique dont la fréquence ω est nettement supérieure à toutes ses fréquences propres.

L'électron, lié par un champ électrostatique $\vec{E}_0$ ou un champ magnétique $\vec{B}_0$ est caractérisé par un hamiltonien $\mathcal{H}_e$. Le champ électromagnétique incident, quantifié, est caractérisé par le hamiltonien $\mathcal{H}_f = \hbar\omega a^\dagger a$ ($a^\dagger$ et a opérateurs de création et d'annihilation du mode considéré). Le hamiltonien $\mathcal{H}_I$ décrit l'interaction entre l'onde et le système électronique. Notons que la quantification du rayonnement n'est ici pas du tout indispensable, elle est cependant pratique parce qu'elle permet de traiter uniquement des hamiltoniens indépendants du temps et aussi parce qu'elle permet de faire une comparaison fructueuse entre les effets stimulés par le rayonnement extérieur, en prenant un état du champ avec N photons présents et les effets spontanés, en prenant le vide de photons comme état du champ.

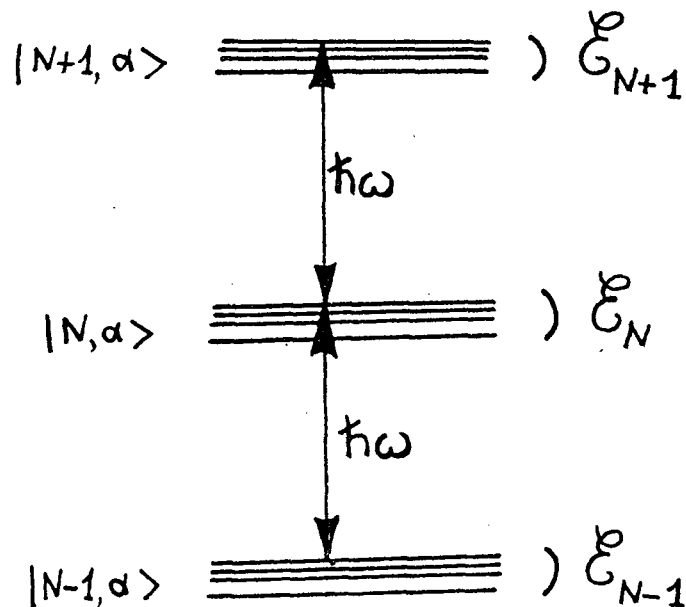


FIGURE 27

Appelons $\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta \dots$ les énergies propres du hamiltonien $\mathcal{H}_e$ et $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \dots$ ses vecteurs propres. Le diagramme énergétique du système électrons + photons sans interaction aura l'allure de la figure 27 : des multiplicités $\mathcal{E}_N$ nettement séparées entre elles par l'énergie du photon, à cause de l'hypothèse haute fréquence.

L'interaction $\mathcal{H}_I$ se divise en deux parties : une partie "diagonale" qui couple entre eux les différents états $|N, \alpha\rangle$ avec N constant; une partie "non diagonale" qui couple entre elles les multiplicités. Nous nous plaçons alors à la limite perturbative, dans laquelle ce couplage entre multiplicités est petit devant $\hbar\omega$. Il est alors possible de trouver une transformation unitaire qui "découple" les multiplicités en annulant (à un ordre donné de perturbation) la partie non diagonale du hamiltonien transformé (⁹¹). Dans la nouvelle représentation, les photons restent spectateurs, et on obtient ainsi un "hamiltonien effectif" $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ qui rend compte de l'"habillage" du système électronique par les photons haute fréquence, c'est-à-dire tient compte d'absorption et d'émission virtuelles (ou l'inverse) de photons par l'électron.

Le hamiltonien effectif $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ obtenu de cette manière, qui est donné sous sa forme complète à la page 999 de l'article, a été calculé en supposant remplies trois conditions :

- 1) $|\mathcal{E}_\alpha - \mathcal{E}_\beta| \ll \hbar\omega$ (hypothèse haute fréquence)
- 2) $\hbar\omega \ll mc^2$ (le photon n'induit pas d'effets relativistes)
- 3) condition sur le flux lumineux incident que l'on peut mettre sous la forme : $\mathcal{E}_v \ll \hbar\omega$, où $\mathcal{E}_v$ est l'énergie de vibration (introduite au paragraphe précédent) de l'électron lorsqu'il est uniquement soumis à l'onde électromagnétique.

Chacun des termes nouveaux qui apparaissent dans le hamiltonien peut être facilement interprété en termes classiques. Toutes les interprétations reposent sur le fait que le mouvement de l'électron est la somme d'un mouvement lent dû au couplage faible avec les champs statiques et d'un mouvement très rapide de vibration sous l'effet de l'onde haute fréquence. Les termes nouveaux de $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ apparaissent alors comme la moyenne sur plusieurs périodes $2\pi/\omega$ des effets liés à cette vibration.

Donnons l'expression de ce hamiltonien effectif dans le cas où l'électron est lié par un potentiel électrostatique $\phi(r)$, sans champ magnétique statique extérieur :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_e + \mathcal{E}_v - \frac{\mathcal{E}_v}{mc^2} \frac{p^2}{2m} + e\phi' \quad (\text{II.76})$$

• le premier terme correctif à $\mathcal{H}_e$ est simplement l'énergie de vibration de l'électron; nous l'avons obtenu, dans le paragraphe précédent, comme expression limite des déplacements quasi-résonnants. Ce terme ne dépend pas du potentiel qui lie l'électron et apparaît comme un déplacement global de toutes les énergies du système. On peut l'interpréter comme une variation de la masse de l'électron qui passe de m à $m + \frac{\mathcal{E}v}{c^2}$;

• le deuxième terme s'interprète alors simplement comme la modification de l'énergie cinétique de l'électron résultant de cette variation de masse. En effet, si on développe en puissance de $\mathcal{E}v/mc^2$ l'énergie cinétique

$\frac{p^2}{2(m + \frac{\mathcal{E}v}{c^2})}$, on obtient exactement ce terme.

• le troisième terme est égal au terme (II.75) écrit sous forme de somme infinie au début de ce paragraphe. Le potentiel ϕ' est donné par :

$$\phi'(r) = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{4 m^2 \omega^4} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{V}) (\vec{\epsilon} \star \vec{V}) \phi(r) \quad (\text{II.77})$$

dans lequel $\vec{\epsilon}$ est le vecteur unitaire (pas nécessairement réel) décrivant l'état de polarisation de l'onde. Ce terme a une signification très claire : lors de sa vibration autour de son point d'équilibre $\vec{r}_0$, l'électron "explore" les valeurs du potentiel dans une région finie de l'espace. Soit $\vec{r}_0 \cos \omega t$ son mouvement de vibration (dans le cas d'une polarisation linéaire); l'énergie potentielle moyennée au cours du temps s'écrit alors :

$$e\phi(\vec{r}_0 \cos \omega t) = e\phi(r) + e \vec{r}_0 \cdot \vec{V} \phi(r) \cos \omega t + \frac{e}{2} (\vec{r}_0 \cdot \vec{V})^2 \phi \cos^2 \omega t \quad (\text{II.78})$$

$$= \phi(r) + \frac{e}{4} (\vec{r}_0 \cdot \vec{V})^2 \phi \quad (\text{II.79})$$

Or l'amplitude du mouvement classique est donnée par $\frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \vec{\epsilon}$: on retrouve bien l'expression (II.77). Le raisonnement est analogue pour une polarisation circulaire de l'onde (N.B.).

(N.B.) Signalons une différence de notation entre l'article reproduit en appendice et ce chapitre pour éviter des confusions. Dans tout le chapitre II, $\mathcal{E}$ représente l'amplitude classique du champ incident $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} \vec{\epsilon} \cos \omega t$. Dans l'article, la même notation représente la valeur efficace du champ incident. Toutes les expressions proportionnelles à $\mathcal{E}^2$ dans l'article sont donc à diviser par 2 si on veut les transcrire en fonction de l'amplitude du champ classique.

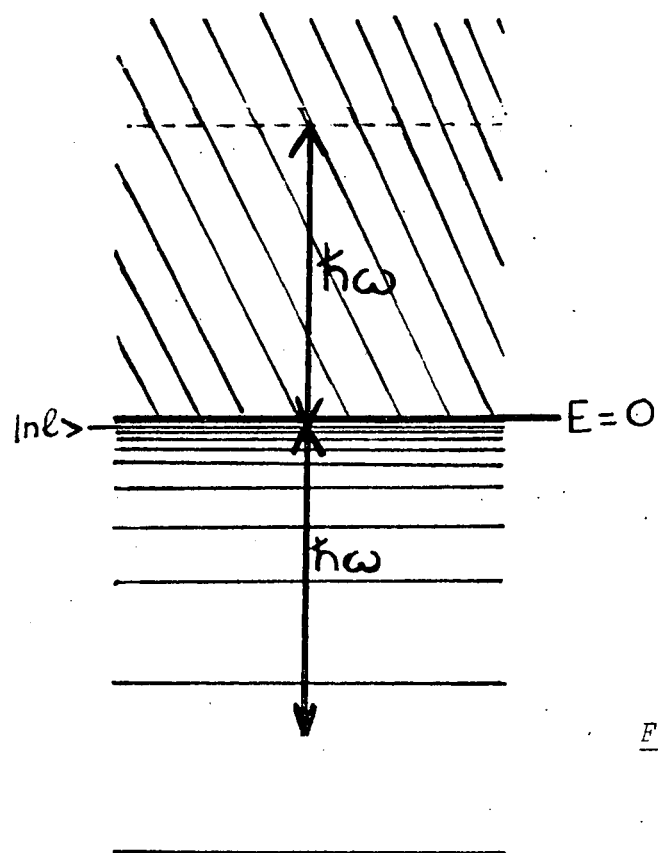


FIGURE 28

Ce terme correctif $e\phi'(r)$ a donc une interprétation analogue à celle du terme de Darwin où la vibration est le Zitterbewegung de l'électron et à celle du déplacement de Lamb, où la vibration résulte de l'interaction de l'électron avec les fluctuations du vide. On peut parler ici de "Lamb-shift stimulé" par l'onde incidente haute fréquence.

Notons finalement qu'à ce niveau d'approximation, l'irradiation lumineuse ne modifie pas les interactions liées au spin de l'électron. De telles modifications apparaissent si on pousse le calcul de perturbation à un ordre supérieur.

b) Application au calcul du déplacement des états très excités

Une discussion détaillée de ces effets figure aux pages 1002 à 1004 de l'article. Nous en donnons ici les grandes lignes, avec certains compléments; puis nous calculons précisément l'effet dans un cas expérimentalement réalisable.

Nous supposons que l'atome très excité, dans un niveau $|n\ell\rangle$, est illuminé par une onde de fréquence ν . Définissons le paramètre x par la relation :

$$h\nu = \frac{Ry}{x^2} \quad (II.80)$$

Les conditions d'applicabilité stricte de la méthode exigent que $h\nu \gg Ry$, c'est-à-dire $x \ll 1$. Cependant, nous allons voir qu'elle peut s'étendre, sous certaines conditions, à des ondes de fréquence plus basse, plus précisément :

$$h\nu \gg \frac{Ry}{n^2} \quad \text{c'est-à-dire} \quad x \ll n \quad (II.81)$$

Nous supposons donc la fréquence de l'onde grande devant les fréquences de Bohr de transitions entre le niveau $|n\ell\rangle$ et les niveaux proches. La condition haute fréquence n'est donc pas remplie pour les transitions vers les niveaux les moins excités et vers les états de grande énergie du continuum (voir figure 28). Dans ce dernier cas, il y a de plus transition réelle et photoionisation de l'état initial.

Nous avons vu qu'un état $|nl\rangle$ donné était principalement couplé avec les niveaux voisins par le dipôle électrique, tandis qu'il était très peu couplé avec les niveaux très liés et les niveaux ionisés de "grande" énergie (par rapport à E_{nl}). On peut donc penser que cette extension de la validité de la théorie est légitime. Nous en discuterons plus quantitativement à la fin de ce paragraphe.

Nous allons tout d'abord examiner les effets des trois termes nouveaux dans le hamiltonien effectif sur le spectre énergétique :

- Le premier terme, que nous avons déjà examiné dans le paragraphe II.E.1, déplace tous les niveaux de Rydberg d'une même quantité. Son effet n'est visible que sur une transition vers le fondamental
- Le deuxième terme corrige l'énergie cinétique de l'électron. Comme il commute avec $\vec{L}$, il est diagonal dans la base $|nlm\rangle$ et ne lève pas la dégénérescence Zeeman. Il est responsable du déplacement δ_n^2 qui vaut :

$$\delta_n^2 = - \frac{\hbar v}{2mc^2} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \quad (\text{II.82})$$

soit, dans le cas du coeur ponctuel :

$$\delta_n^2 = - \frac{\hbar v}{2mc^2} \frac{Ry}{n^2} \quad (\text{II.83})$$

ce qui revient à multiplier la constante de Rydberg par la quantité $\frac{\hbar v}{2mc^2 n^2}$; cet effet, relativiste par rapport à la vitesse de vibration de l'électron dans l'onde, est en général négligeable.

- Le troisième terme fait intervenir la courbure du potentiel au point où se trouve l'électron. On conçoit donc qu'il sera principalement dû aux valeurs du potentiel à l'intérieur du coeur et proches du noyau, comme le hamiltonien de structure fine. La seule conclusion générale qu'on puisse donc tirer, dans le cas des orbites pénétrantes, est donc que l'effet sera proportionnel à v^{-3} , et surtout important pour les états S.

Dans le cas d'une irradiation par une onde polarisée linéairement le long de Oz, le déplacement est proportionnel à l'élément de matrice de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$; il lève donc la dégénérescence Zeeman des niveaux, d'une manière analogue à un champ électrique statique.

Pour en obtenir un ordre de grandeur, calculons-le dans le cas du coeur ponctuel (p. 1003 de l'article).

- les niveaux S sont déplacés de la quantité δ_{nS}^3 :

$$\delta_{nS}^3 = \frac{8}{3} \epsilon_v n^{-3} \left(\frac{Ry}{W_0} \right)^2 = \frac{8}{3} \epsilon_v n^{-3} x^4 \quad (II.84)$$

- les niveaux de $\ell \neq 0$ voient leur dégénérescence levée (le centre de gravité du multiplet restant fixe) de la quantité $\delta_{n\ell m}^3$ valant, dans le cas de la polarisation linéaire :

$$\delta_{n\ell m}^3 = \frac{16}{(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \times \frac{3m^2 - \ell(\ell+1)}{\ell(\ell+1)} \epsilon_v n^{-3} x^4 \quad (II.85)$$

L'écart entre niveaux extrêmes varie comme $1/\ell^3$ aux grandes valeurs de ℓ .

Le déplacement, proportionnel à n^{-3} , est équivalent à une modification du défaut quantique du niveau considéré. Cette modification, différente selon les différentes valeurs de ℓ , sera nettement visible sur une transition entre niveaux excités de moments cinétiques différents. On ne verra par contre qu'un effet différentiel sur une transition S-S à deux photons.

Donnons, pour finir, des ordres de grandeur. Pour déplacer le niveau 30S de 1 MHz, il faut un flux de $3,5 \times 10^7$ W/cm² vers 5000 Å ($x \approx 2,5$) et de $2,9 \times 10^6$ W/cm² dans l'infrarouge proche ($x = 3,41$ à $1,06 \mu$). Pour écarter les sous-niveaux d'un niveau D de la même quantité, il faut des flux 9 fois plus grands et pour déplacer la résonance 30S - 31S de la même quantité, des flux 10 fois plus grands. Cela représente des puissances considérables en continu. Il suffit de les maintenir pendant le temps nécessaire à la mesure de la fréquence de transition, soit environ 10 μ s. En focalisant le faisceau sur 1 mm², l'énergie par pulse incident est alors de 3,5 J dans le visible, 290 mJ à $1,06 \mu$. Cette dernière valeur est aisément réalisable avec les lasers Nd:YAG disponibles actuellement. Ajoutons que ce calcul est valable pour l'hydrogène et que l'effet est certainement plus grand dans le sodium que dans l'hydrogène. En effet, ce qui intervient est l'élément de matrice $\langle n\ell | \rho(r) | n\ell \rangle$ où ρ est la densité de charge du coeur. Celui-ci est

certainement supérieur à e (valeur pour l'hydrogène) et inférieur à $11e$ (valeur pour le noyau de sodium) à cause de l'écrantage partiel de la charge du noyau par les électrons du cœur.

Il nous reste maintenant à comparer le déplacement ainsi calculé avec les effets concurrents possibles. La discussion de la page 1003 de l'article montre que ceux-ci deviennent certainement négligeables si on s'intéresse aux états de grande valeur de λ . Nous allons ici tenter de préciser les ordres de grandeur pour les petites valeurs de λ , qui sont plus facilement accessibles expérimentalement.

Le premier effet concurrent est celui des transitions réelles vers les niveaux résonnants du spectre continu, c'est-à-dire la photoionisation du niveau considéré. Cet effet ne sera pas gênant si le temps pendant lequel l'atome reste dans son état lié permet une mesure suffisamment précise de l'énergie de ce niveau, c'est-à-dire si :

$$\frac{\delta}{\hbar} \gg w_{\text{photoionisation}} \quad (\text{II.86})$$

Nous avons calculé, dans le paragraphe II.B.4, la probabilité $w_{\text{photoionisation}}$ pour un niveau nS et pour un photon d'énergie $\frac{Ry}{x^2}$ avec $x \ll n$. Elle vaut :

$$w_{n0} \sim \frac{4q^2 E^2}{3m\hbar\omega^2} n^{-3} x^3 \sin^2 2x = \frac{1}{\hbar} \frac{16}{3} \frac{e}{v} n^{-3} x^3 \sin^2 2x \quad (\text{II.87})$$

La condition (II.86) devient indépendante de n et du flux incident. Elle s'écrit simplement :

$$\frac{x}{2 \sin^2 x} \gg 1 \quad (\text{II.88})$$

Celle-ci est certainement vérifiée pour $x \ll 1$; lorsque x est de l'ordre de l'unité, elle ne l'est pas, sauf si on s'approche de la valeur qui annule $\sin^2 2x$. Ce modèle simplifié montre donc l'importance de l'effet d'ionisation directe du niveau considéré pour $x \sim 1$. Pour le limiter au maximum, il faut minimiser le terme oscillant, c'est-à-dire se rapprocher le plus possible du minimum de Cooper dans la photoionisation. Nous avons de plus uniquement

calculé la photoionisation d'un niveau S. En utilisant les relations de récurrence entre polynômes de Gegenbauer, c'est-à-dire entre fonctions d'onde de l'hydrogène en représentation p, on peut montrer que, dans la région $1 \ll x \ll n$, les fonctions d'onde sont divisées par x chaque fois que ℓ augmente d'une unité. La probabilité de photoionisation est donc divisée par un facteur proche de x^2 (aux facteurs d'intégration angulaire près), donc diminue, ce qui peut paraître naturel puisque la photoionisation a lieu lorsque l'électron est proche du coeur et que la distance minimale entre l'électron et le noyau augmente avec ℓ . Dans le même temps, le déplacement du niveau ne décroît que comme $1/\ell^3$. La condition (II.86) sera donc de mieux en mieux remplie lorsque ℓ croît.

Il nous faut maintenant considérer l'effet sur le déplacement lumineux des niveaux pour lesquels l'approximation haute fréquence n'est certainement pas réalisée, c'est-à-dire situés à plus de $h\nu$ de part et d'autre du niveau considéré et pour lesquels le développement en puissances de $\Delta E/h\nu$ ne converge pas. Le déplacement exact s'écrit, nous l'avons vu (eq. (II.48)) :

$$\Delta E_{n\ell m} = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2} \sum_{n', \ell'} (z_{n\ell m}^{n' \ell' m})^2 \frac{E_{n\ell} - E_{n' \ell'}}{(E_{n\ell} - E_{n' \ell'})^2 - h^2 \nu^2} \quad (\text{II.89})$$

et nous cherchons à l'approcher par les deux premiers termes du développement en puissances de $\frac{E_{n\ell} - E_{n' \ell'}}{h\nu}$, qui donnent les déplacements δ_1 et δ_3 dont nous venons de discuter. La différence d entre $\Delta E_{n\ell}$ et ces deux termes peut s'écrire :

$$d = \Delta E_{n\ell} - \delta_1 - \delta_3 = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2} \times \sum_{n', \ell'} (z_{n\ell m}^{n' \ell' m})^2 (E_{n\ell} - E_{n' \ell'}) \left[\frac{1}{(E_{n\ell} - E_{n' \ell'})^2 - h^2 \nu^2} + \frac{1}{h^2 \nu^2} + \frac{(E_{n\ell} - E_{n' \ell'})^2}{h^4 \nu^4} \right] \quad (\text{II.90})$$

$$d = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2} \sum_{n', \ell'} (z_{n\ell m}^{n' \ell' m})^2 \frac{(E_{n\ell} - E_{n' \ell'})^5}{h^4 \nu^4 [(E_{n\ell} - E_{n' \ell'})^2 - h^2 \nu^2]} \quad (\text{II.91})$$

Lorsque les niveaux f sont "proches", c'est-à-dire que $|E_{n\ell} - E_{n' \ell'}| < h\nu$, leur contribution à d donne des termes plus petits que ceux apparaissant dans δ_1 et δ_3 .

Dans la somme figurent ensuite les niveaux quasi résonnants pour lesquels $E_{nl} - E_{n'l'} \sim h\nu$. Leur contribution dépend beaucoup de la quasi résonance exacte entre le photon et la transition. Il est facile d'évaluer leur contribution d_{QR} , car ils sont en nombre très petit. Appelons $\Delta\nu$ le défaut d'énergie $\Delta\nu = E_{nl} - E_{n'l'} - h\nu$. Elle vaut :

$$d_{QR} \sim \epsilon_v \frac{m\omega^2}{h\Delta\nu} (z_{nlm}^{n'l'm})^2 \quad (\text{II.92})$$

d_{QR} peut être aussi grand que désiré si $\Delta\nu$ est très petit. Il existe donc autour de chaque niveau $n'l'$ une bande de fréquence de largeur $2\Delta\nu_0$: si l'énergie $E_1 - h\nu$ tombe dans cette bande, les effets quasi résonnants sont dominants. L'élément de matrice $(z_{nlm}^{n'l'm})^2$ variant comme n^{-3} , la largeur de la bande ne dépendra pas de n ; elle ne dépendra pas non plus de l'intensité ϵ de l'onde incidente. En prenant comme approximation de l'élément de matrice l'expression (I.145) valable pour $n' \gg n \gg 1$, d_{QR} est égal à δ_3 pour la valeur suivante de $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu_0 = \frac{(1,3)^2}{16} \left(\frac{Ry}{h} \right) x^{-8} n'^{11/3} = \left(\frac{(1,3)^2}{16} x^{-6} n'^{11/3} \right) \times \nu \quad (\text{II.93})$$

Pour que le niveau de nombre quantique principal n' soit résonnant, dans l'hypothèse $n \gg n'$, il faut que $n' \sim x$. Pour x de l'ordre de quelques unités, $\Delta\nu_0$ est alors environ 1% de la fréquence ν des photons incidents ($\Delta\nu_0 \sim 6$ THz pour 5000 Å, 2 THz pour 1,06 μ). La bande où les effets quasi résonnants sont importants a donc une grande largeur. Ils sont cependant facilement calculables, par l'expression (II.90), car le nombre de termes à calculer est au maximum de 2.

Pour les niveaux plus profonds encore, que nous nommerons $|n_0 \ell_0\rangle$, on a rapidement $E_{nl} - E_{n_0 \ell_0} \gg h\omega$, vu la rapide variation des écarts d'énergie dans cette région. On peut donc écrire leur contribution d_p sous la forme :

$$d_p \sim - \frac{q^2 \epsilon^2}{2h^4 \nu^4} \sum_{n_0 \ell_0} (E_{nl} - E_{n_0 \ell_0})^3 (z_{nlm}^{n'l'm})^2 \quad (\text{II.94})$$

On reconnaît ici les termes en $\omega^3 R^2$ qui apparaissent dans les taux de transition spontanée $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. Plus précisément, dans le cas $\ell = 0$ (où il n'y a pas de levée de dégénérescence) :

$$d_p \sim \frac{\epsilon_v mc^2}{2\pi \omega^2 \alpha} \sum_{n, \ell_0} \gamma_{nS \rightarrow n, \ell_0} \quad (\text{II.95})$$

Or, nous avons montré, dans le paragraphe II.A, que la durée de vie d'un niveau très excité $|n\ell\rangle$ était principalement due aux transferts vers les niveaux les plus liés, c'est-à-dire les niveaux $|n, \ell_0\rangle$. Un bon ordre de grandeur de d_p est donc fonction du taux de désexcitation spontanée du niveau $|n\ell\rangle$, $\gamma_{n\ell}$ par la formule :

$$d_p \sim \frac{\epsilon_v mc^2}{2\alpha \pi \omega} \frac{\gamma_{nS}}{\omega} = \frac{1}{\alpha^3} \frac{\epsilon_v}{Ry} x^4 \pi \gamma_{nS} \quad (\text{II.96})$$

Comparons alors d_p à la correction haute fréquence δ^3 dans le cas d'un niveau nS de l'hydrogène :

$$\frac{d_p}{\delta^3} \sim \frac{3}{8\alpha^3} \frac{n^3 \pi \gamma_{nS}}{Ry} \quad (\text{II.97})$$

Ce rapport est aussi indépendant de n et de l'intensité de l'onde incidente.

Pour les niveaux nS de l'hydrogène $n^3 \gamma_{nS} \sim 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. On en déduit

$\frac{d_p}{\delta^3} \sim 2.10^{-2}$: les niveaux profonds contribuent peu au déplacement.

Considérons maintenant les niveaux d'énergie positive d'énergie E supérieure ou égale à $E_0 = h\nu - E_{n\ell}$. Les effets quasi-résonnants au voisinage de cette valeur sont faibles, vu le caractère continu du spectre : si l'élément de matrice dipolaire varie lentement au voisinage de E_0 , il y a compensation entre les contributions des niveaux immédiatement supérieurs et immédiatement inférieurs. Seul subsiste un effet non résonnant, dû à l'ensemble du spectre d'énergie supérieure à E_0 . Un calcul analogue à celui de la photoionisation, c'est-à-dire en assimilant l'état final à une onde plane et en prenant une forme approchée de la fonction d'onde en représentation p montre que la contribution de ces niveaux au déplacement est de l'ordre du taux de photoionisation $\gamma_{n\ell}$, c'est-à-dire en général non négligeable pour les états S , mais tendant à le devenir lorsque ℓ augmente.

En conclusion de ce paragraphe, on peut faire plusieurs remarques :

■ La première est l'extraordinaire insensibilité des états très excités au rayonnement haute fréquence, puisque des photons d'énergie très supérieure à l'énergie de liaison de l'électron n'ont pour effet que de déplacer légèrement les énergies de ces états, et d'une quantité appréciable uniquement lorsque le flux incident est très intense.

■ La seconde est l'importance du spectre continu pour le calcul de ces effets : il est facile de voir que ce sont les transitions virtuelles vers les niveaux d'énergie voisine de 0 qui contribuent le plus au déplacement calculé. Ces niveaux "utiles" au déplacement se trouvent dans une bande qui s'étend d'autant plus loin dans le spectre continu que λ est plus petit. Pour les très faibles valeurs de λ , cette bande déborde légèrement du domaine de validité de l'approximation haute fréquence.

Pour comparer la présente théorie à des résultats expérimentaux, il vaut donc mieux étudier le déplacement des transitions de λ non nul, par exemple entre niveaux D du sodium.

3. DEPLACEMENT DES NIVEAUX SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT THERMIQUE

La formule (II.48) donnant le déplacement d'un niveau i peut aisément être étendue au cas d'un rayonnement sur un spectre large, défini par sa densité de flux incident :

$$\Delta E_i = \alpha h \int d\nu \sum_f z_{if}^2 \mathcal{P} \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.98})$$

c'est-à-dire, dans le cas du corps noir :

$$\Delta E_i = \frac{8\pi h^2 \alpha}{c^2} \int \frac{d\nu \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sum_f \mathcal{P} \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) z_{if}^2 \quad (\text{II.99})$$

Pour les mêmes raisons de compensation avancées précédemment dans le cas d'une répartition continue d'état et d'une onde monochromatique, les effets liés à la partie quasi résonnante du spectre sont très faibles (nous avons ici affaire à une répartition continue de fréquences et à un spectre discret d'états). Regardons par exemple la contribution des fréquences proches de la

fréquence ν_{if} de transition avec le niveau de Rydberg voisin (là où les effets de transitions réelles sont les plus grands). Dans cette région, pour n suffisamment grand, le flux thermique est proportionnel à ν^2 , et la contribution quasi-résonnante est proportionnelle à :

$$\int \nu^2 \mathcal{P} \mathcal{F} \left(\frac{1}{\nu_{if} - \nu} \right) d\nu = \int_{\nu_{if} - \epsilon}^{\nu_{if}} \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_{if} - \nu} + \int_{\nu_{if} + \epsilon}^{\infty} \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_{if} - \nu} \quad (\text{II.100})$$

Développons ν^2 au voisinage de $\nu = \nu_{if}$. La contribution quasi résonnante vaut alors $4\epsilon\nu_{if}$ à l'ordre le plus bas en ϵ . La partie principale qui intervient ici n'a pas une largeur 2ϵ nulle, mais une largeur de l'ordre de γ . La partie quasi résonnante du déplacement vaut alors :

$$\Delta E_{if} \approx \frac{16\pi \alpha}{c} kT z_{if} \nu_{if} \gamma \quad (\text{II.101})$$

soit environ $\frac{0,2}{n^2}$ Hz pour les états S de l'hydrogène. Ce déplacement est donc complètement négligeable et décroît lorsque n croît. Cela est dû principalement à la très faible valeur de la largeur γ des niveaux de Rydberg.

L'effet résiduel est donc dû à la variation de l'intégrand pour les valeurs non quasi résonnantes. Une première approximation consiste alors à appliquer l'approximation haute fréquence, puisque le maximum du flux thermique à 300° , comme nous l'avons vu, se situe à des fréquences plus grandes que l'énergie d'ionisation dès que $n > 13$. On obtiendra donc un déplacement indépendant du niveau de Rydberg considéré, égal à l'intégrale de δ^1 sur toutes les fréquences, soit :

$$\Delta E = \frac{\alpha h}{4\pi^2 m} \int_0^\infty \frac{1}{\nu^2} \frac{d\phi}{d\nu} = \frac{2}{\pi} \frac{h^2 \alpha}{mc^2} \int_0^\infty \frac{\nu d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II.102})$$

L'intégrale se calcule exactement. On trouve finalement :

$$\Delta E = \frac{\pi}{6} \alpha^3 \frac{(kT)^2}{Ry} \quad (\text{II.103})$$

soit 2,4 kHz à température ambiante. Cet effet, calculé pour la première fois pour les états de Rydberg par COOKE et GALLAGHER ⁽⁸²⁾, et discuté pour

les états très liés dans les références ⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾ , n'est pas complètement négligeable, par exemple pour des expériences à haute résolution sur des transitions entre le fondamental et les états de Rydberg ⁽⁹⁴⁾ ⁽⁹⁵⁾
Il n'entre par contre pas en ligne de compte lorsqu'on mesure des transitions entre niveaux de Rydberg.



☆ ☆ CHAPITRE III ☆ ☆

"AUTRES INTERACTIONS DES ETATS TRES EXCITES"

Ce bref chapitre a pour but de récapituler et de regrouper quelques propriétés relatives au couplage des atomes très excités avec des systèmes physiques autres que le rayonnement électromagnétique, plus précisément avec les champs électriques et magnétiques statiques, ainsi qu'avec d'autres atomes (effet des collisions). Il s'agit simplement de rappels, que nous avons jugé bon, pour des raisons de clarté d'exposé, de regrouper en un seul chapitre. Ils ne prétendent pas épuiser le sujet concerné, ni même en aborder tous les aspects. Leur unique intérêt est de servir de base théorique pour la compréhension des expériences que nous allons exposer dans les chapitres ultérieurs : nous n'allons donc décrire brièvement dans ce chapitre que les effets physiques susceptibles d'intervenir dans nos expériences. En particulier, nous ne parlerons pas du tout de l'interaction entre états de Rydberg et particules chargées (dont on trouvera une revue détaillée dans la référence ⁽⁴²⁾), car nous n'avons pas rencontré de tels effets au cours de nos investigations expérimentales.

A. INTERACTION AVEC UN CHAMP ELECTROSTATIQUE

Le comportement d'un atome très excité lorsqu'il est soumis à un champ électrostatique $\vec{F}$ est certainement une des parties les plus intéressantes et les plus surprenantes de l'étude des états de Rydberg. En effet, ces états se caractérisent par une très faible énergie de liaison de caractère électrostatique. Tout champ électrostatique supplémentaire, même faible, modifie donc de manière importante le comportement de l'électron. Nous allons décrire rapidement les différents phénomènes qui se produisent lorsque l'atome est soumis à un champ électrostatique de plus en plus intense.

1. EFFET STARK QUADRATIQUE

Nous étudions donc tout d'abord l'effet d'un champ électrostatique $\vec{F}$ d'intensité tendant vers 0. Nous allons donc pouvoir traiter le terme d'interaction dans le hamiltonien :

$$V_S = -q \vec{F} \cdot \vec{r} \quad (\text{III.1})$$

à l'ordre le plus bas du calcul de perturbation. Plaçons-nous d'emblée dans le cas du coeur non ponctuel : le hamiltonien d'interaction avec le coeur a levé la dégénérescence en ℓ . Considérons alors un sous-espace d'énergie $E_{n\ell J}$, sous-tendu par les vecteurs d'état $|n\ell J m_J\rangle$. (Nous négligeons ici les effets liés au spin nucléaire). Comme la parité de ces vecteurs est liée uniquement à ℓ et vaut $(-1)^\ell$, il en résulte que tous les vecteurs du sous-espace de dégénérescence $E_{n\ell J}$ ont même parité. Le terme d'interaction V_S qui est impair ne peut donc pas coupler entre eux les états $|n\ell J m_J\rangle$. Il faut donc pousser le calcul de perturbation au moins à l'ordre 2 pour obtenir un déplacement non nul. Le déplacement est donc quadratique en F et vaut (en supposant $\vec{F}$ parallèle à Oz) :

$$\Delta E_{n\ell J m_J} = q^2 F^2 \sum_{n'\ell'J'} \frac{\langle n\ell J m_J | z | n\ell \pm 1 J' m_J \rangle \langle n\ell \pm 1 J' m_J | z | n\ell J m_J \rangle}{E_{n\ell J} - E_{n'\ell \pm 1 J'}} \quad (\text{III.2})$$

Il est facile de réécrire cette expression en fonction des éléments de matrice bien connus $R_{n\ell}^{n'\ell'}$, tout le reste étant entièrement déterminé par des considérations d'algèbre angulaire et l'expression se simplifie si l'on peut assimiler $E_{n\ell J} - E_{n'\ell \pm 1 J'}$ à $E_{n\ell} - E_{n'\ell \pm 1}$, ce qui est justifié, les intervalles de structure fine étant environ 1000 fois plus petits que les intervalles dus au défaut quantique. On peut alors décomposer l'opérateur de déplacement sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles et diviser le déplacement $\Delta E_{n\ell J m_J}$ en une partie scalaire qui déplace globalement la multiplicité et une partie tensorielle d'ordre 2 qui lève partiellement la dégénérescence en m tout en gardant une valeur moyenne nulle du déplacement pour l'ensemble des sous-niveaux.

On peut mettre $\Delta E_{n\ell J m_J}$ sous la forme :

$$\Delta E_{n\ell J m_J} = -\frac{1}{2} (\alpha_{n\ell J})_0 F^2 - \frac{1}{2} (\alpha_{n\ell J})_2 F^2 \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \quad (\text{III.3})$$

α_0 et α_2 étant appelées respectivement polarisabilité scalaire et tensorielle du niveau de structure fine $|n\ell J\rangle$. Ces coefficients sont donnés par les expressions suivantes, avec $i = 0$ ou 2 :

$$\left(\alpha_{n\ell J} \right)_i = -q^2 \sum_{\substack{\ell'=\ell\pm 1 \\ n'}} a_{\ell\ell'J}^{(i)} \frac{|R_{n\ell}^{n'\ell'}|^2}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'}} \quad (\text{III.4})$$

où le tableau suivant donne les valeurs des coefficients de couplage $a_{\ell\ell'J}^{(i)}$ calculables simplement à partir des coefficients $3j$ et $6j$, pour des niveaux S, P ou D (voir par exemple les références ⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾⁽⁹⁸⁾). On remarque que la polarisabilité scalaire ne dépend pas du sous-niveau de structure fine du niveau considéré.

ℓ_J	$S_{1/2}$	$P_{1/2}$		$P_{3/2}$		$D_{3/2}$		$D_{5/2}$	
ℓ'	P	S	D	S	D	P	F	P	F
$a_{\ell\ell'J}^{(0)}$	+2/3	2/9	4/9	2/9	4/9	4/15	2/5	4/15	2/5
$a_{\ell\ell'J}^{(2)}$	0	0	0	-2/9	-2/45	-14/75	-2/25	-4/15	-4/35

Il y a évidemment une grande analogie entre la polarisabilité statique donnée par la formule (III.4) et la polarisabilité dynamique que l'on retrouve dans l'expression (II.51) du déplacement lumineux des niveaux de Rydberg. Les discussions des deux effets sont donc tout à fait analogues (mis à part les effets de résonance dans la polarisabilité dynamique). On voit en particulier qu'il y a, dans la somme de l'expression (III.4), un terme largement dominant, qui correspond à la fois au minimum de la différence d'énergie $E_{n\ell} - E_{n_0\ell_0}$ et au maximum de l'élément de matrice. La contribution de ce terme à la polarisabilité s'écrit donc :

$$\left(\alpha_{n\ell J} \right)_i = -q^2 a_{\ell\ell_0 J}^{(i)} \frac{|R_{n\ell}^{n_0\ell_0}|^2}{E_{n\ell} - E_{n_0\ell_0}} \quad (\text{III.5})$$

soit, si on prend l'expression (I.177) de l'élément de matrice :

$$\left(\alpha_{nlJ} \right)_i \approx -q^2 a_{\ell\ell_O}^{(i)} \frac{(1,5 a_O)^2 v^4 g_O^2(\Delta v)}{2 \frac{Ry}{v^3}} \quad (\text{III.6})$$

$$= +a_{\ell\ell_O}^{(i)} 4\pi\epsilon_O (a_O)^3 (1,5)^2 v^7 \frac{g_O^2(\Delta v)}{\Delta v} \quad (\text{III.7})$$

$$= 5,60 \times 10^{-10} a_{\ell\ell_O}^{(i)} v^7 \frac{g_O^2(\Delta v)}{\Delta v} \text{ MHz}/(V/\text{cm})^2 \quad (\text{III.8})$$

Pour donner un ordre de grandeur, le niveau 30P du sodium, à cause du niveau 29D tout proche, est déplacé de 16 MHz dans un champ électrostatique aussi faible que 1 V/cm.

La sensibilité aux champs électriques faibles croît donc comme la 7e puissance du nombre quantique principal. Il y a donc une énorme différence entre le comportement d'un atome peu excité et d'un atome très excité lorsqu'ils sont perturbés par de faibles champs (⁹⁸). On sait d'autre part que $g_O(\Delta v)$ est une fonction décroissante de Δv tant que $\Delta v < 1,2$; $\frac{g_O^2(\Delta v)}{\Delta v}$ est donc, à plus forte raison, décroissant dans ce domaine, dans lequel se trouve nécessairement l'écart $|v_O - v|$ ($\Delta v < 1$ puisque n_O est le niveau le plus proche du niveau n). La polarisabilité à n fixé croîtra donc avec ℓ , car les niveaux de parités opposées se rapprochent de plus en plus. Cet effet est surtout sensible lorsqu'on passe des niveaux pénétrants aux niveaux non pénétrants, pour lesquels les défauts quantiques sont beaucoup plus petits (³⁵). Ces défauts quantiques sont donnés, nous l'avons vu, par l'expression suivante en fonction de ℓ pour les grandes valeurs de ℓ , en supposant dominant le terme quadrupolaire (expression (I.97)) :

$$\delta_\ell = \frac{3\alpha'_O}{4\pi e^2 a_O^3} \frac{1}{\ell^5} \quad (\text{III.9})$$

D'où $\delta_{\ell+1} - \delta_\ell \approx \frac{15\alpha'_O}{4e^2 \pi a_O^2} \frac{1}{\ell^6}$. D'autre part, $g_O(\delta_{\ell+1} - \delta_\ell) \approx g_O(0) = 1$. Il

en résulte que la contribution du niveau $|n \ell+1\rangle$ à la polarisabilité du niveau $n\ell$ varie en $n^7 \ell^6$. Pour ℓ pas trop proche de n , celle du niveau $|n \ell-1\rangle$ est en sens opposé, et aussi de l'ordre de grandeur de la première. L'effet résultant est un effet différentiel en $n^7 \ell^5$ (cela n'est plus vrai pour les

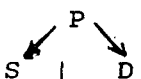
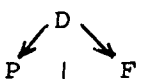
très grandes valeurs de ℓ puisque, nous l'avons vu, l'élément de matrice dipolaire $R_{n\ell}^{n\ell-1}$ vaut $\frac{3}{2} n^2 a_0 \sqrt{1 - \frac{\ell^2}{n^2}}$ et passe d'une dépendance en n^2 à une dépendance en n . La polarisabilité du niveau circulaire varie donc comme $n^5 \ell^6 \sim n^{11}$.

Lorsque le champ électrostatique croît, l'interaction dipolaire électrique finit par découpler la structure fine. Les mêmes considérations de symétrie que précédemment montrent que lorsque cette structure est complètement découplée, l'effet Stark est toujours quadratique et donné par l'expression :

$$\Delta E_{n\ell m_\ell} = -\frac{1}{2} (\alpha_{n\ell})_0 F^2 - \frac{1}{2} (\alpha_{n\ell})_2 F^2 \frac{3m_\ell^2 - L(L+1)}{L(2L-1)} \quad (\text{III.10})$$

$$(\alpha_{n\ell})_i = -q^2 \sum_{\ell'=\ell\pm 1} a_{\ell\ell'}^{(i)} \sum_{n'} \frac{|R_{n\ell}^{n'\ell'}|^2}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'}} \quad (\text{III.11})$$

La polarisabilité scalaire est la même qu'en champ très faible, puisque $a_{\ell\ell'}^{(0)} = a_{\ell,\ell',J=\ell\pm\frac{1}{2}}^{(0)}$. Quant aux coefficients relatifs à la polarisabilité tensorielle, ils sont donnés par le tableau suivant :

ℓ ℓ'				
$a_{\ell\ell'}^{(2)}$	$-\frac{2}{9}$	$-\frac{2}{45}$	$-\frac{4}{15}$	$-\frac{4}{35}$

(Il est facile de montrer que $a_{\ell\ell'}^{(2)} = a_{\ell\ell',J=\ell+\frac{1}{2}}^{(2)}$.)

Les remarques faites pour le champ très faible sont aussi valables dans ce cas intermédiaire.

Il faut enfin souligner que le champ électrique n'a pas pour seul effet de déplacer les niveaux d'énergie. Il perturbe aussi les fonctions d'onde, et à cause de la parité négative de l'opérateur dipolaire électrique, il mélange la fonction d'onde non perturbée $|n\ell\rangle$ avec des états de parités opposées $|n'\ell\pm 1\rangle$. Le coefficient de couplage est de l'ordre de

$\frac{q R_{n\ell}^{n' \ell \pm 1} F}{E_{n\ell} - E_{n' \ell \pm 1}}$. Les niveaux perturbés n'ont donc plus une parité bien déterminée et des transitions dipolaires électriques peuvent alors être induites entre niveaux qui ont même parité en champ nul.

2. EFFET STARK LINEAIRE

La prochaine étape, lorsque le champ électrostatique croît, est celle du découplage de l'interaction avec le coeur par l'interaction électrostatique. Elle se produit quand le déplacement Stark est de l'ordre de grandeur de la levée de dégénérescence due au défaut quantique, soit :

$$\frac{1}{2} \alpha_0 F_c^2 \sim E_{n\ell} - E_{n \ell \pm 1} \sim \frac{2Ry \Delta v}{v^3} \quad (\text{III.12})$$

Numériquement, à l'aide de l'expression (III.11), cela conduit à un champ critique F_c de l'ordre de :

$$F_c \sim 4,85 \times 10^9 \frac{1}{\sqrt{a_{\ell\ell}^{(0)} J_0}} \frac{\Delta v}{g_0(\Delta v)} v^{-5} \text{ V/cm} \quad (\text{III.13})$$

Le domaine de l'effet Stark quadratique se restreint donc très rapidement avec v et, à v fixé, avec ℓ (pour les orbites non pénétrantes F_c est proportionnel à $v^{-5} \ell^{-6}$). Dans l'exemple déjà évoqué précédemment du niveau 30P, ce champ critique est de l'ordre de 50 V/cm.

Pour les très grandes valeurs de F , la levée de dégénérescence due au défaut quantique devient négligeable et on obtient l'effet Stark linéaire de l'atome d'hydrogène; le sous-espace $\{n\}$ de dimension n donne naissance à $2n-1$ sous-niveaux d'énergie équidistants donnés par la formule :

$$\Delta E_{n,n_1,n_2} = \frac{3}{2} e a_0 n(n_1 - n_2) F \quad (\text{III.14})$$

où n_1 et n_2 sont les nombres quantiques liés à la quantification de l'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques. (On rappelle la relation $n-1 = n_1 + n_2 + m$ et les conditions $0 \leq n_1 < n$, $0 \leq n_2 < n$). L'écart entre 2 niveaux

d'énergie pour une valeur donnée de m , donc de $n_1 + n_2$, croît proportionnellement à n , cependant que l'écart entre les niveaux d'énergie extrêmes croît comme n^2 c'est-à-dire comme la dimension de l'atome. En d'autres termes, lorsqu'on applique un champ électrostatique croissant à partir de 0, le centre de gravité des charges négatives se déplace par rapport au noyau au début d'une quantité proportionnelle au champ appliqué. Lorsque ce déplacement devient de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques, le dipôle sature et tend vers une valeur qui ne dépend plus de F .

Numériquement :

$$\Delta E = 1,92 n(n_1 - n_2) F \left[\text{MHz}/(\text{V/cm}) \right] \quad (\text{III.15})$$

Par exemple, un champ de 1 V/cm déplace les sous-niveaux de ℓ élevé de la multiplicité $n = 30$ au maximum ($n_1 = 0, n_2 = n-1$) de 1,7 GHz.

Lorsque F augmente encore, le déplacement Stark devient de l'ordre de grandeur de l'intervalle entre niveaux de Rydberg consécutifs (de l'ordre de $2Ry/n^3$) et les deux multiplicités issues des niveaux $|n\rangle$ et $|n\pm 1\rangle$ commencent à interférer. Le champ critique est ici donné par la relation :

$$3qa_0 n^2 F = \frac{e^2}{a_0 n^3} \quad (\text{III.16})$$

soit $F = \frac{q}{12\pi\epsilon_0 a_0^2 n^5}$ il vaut environ 70 V/cm pour $n = 30$.

On peut montrer (⁹⁹) que dans le cas du coeur ponctuel, la symétrie dynamique caractéristique du potentiel en e^2/r (voir § I.B) implique que les niveaux de même m et de n, n_1 et n_2 différents ne sont pas couplés entre eux. Ces niveaux se croisent donc. Par contre, l'effet d'un coeur étendu brise cette symétrie de l'atome d'hydrogène et les niveaux forment des anticroisements (¹⁰⁰). Le diagramme énergétique pour des champs électriques intenses est donc très compliqué. Il a été étudié en détail, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement pour tous les alcalins dans l'article (¹⁰⁰) et dans le cas du rubidium dans la référence (¹⁰¹).

La figure 29 reproduit une figure de l'article (100) . Elle montre le diagramme Stark des niveaux de $m = 0$ dans le cas des niveaux $n \sim 15$ du sodium. Ce diagramme a été calculé par diagonalisation numérique du hamiltonien Stark. Il montre très clairement le comportement quadratique en champ faible des niveaux qui ont un grand défaut quantique (16S, 17S, 16p) et le comportement linéaire dans le même champ des niveaux de faible défaut quantique. On remarque aussi les différents anticroisements qui apparaissent en champ fort lorsque la multiplicité issue du niveau $n = 15$ interfère avec celles issues des niveaux contigus.

3. IONISATION PAR CHAMP STATIQUE

Lorsque le champ électrostatique F augmente encore, il finit par être du même ordre de grandeur que le champ coulombien responsable de la liaison de l'électron et du coeur. La probabilité de détachement de l'électron va donc devenir importante : c'est le phénomène appelé bien souvent ionisation par effet de champ, ou claquage, de l'atome. Malgré sa simplicité apparente, il pose d'épineux problèmes qui sont loin d'être tous résolus à l'heure actuelle.

Rappelons rapidement l'approche la plus simple de ce phénomène. Le potentiel vu par l'électron (supposé loin du coeur) est la somme du terme coulombien en $-e^2/r$ et du terme dipolaire en $-qFz$. Dans un plan contenant le noyau et le champ $\vec{F}$ (aligné le long de Oz), la courbe de potentiel $V(z)$ a l'allure indiquée sur la figure 30. Le potentiel possède un maximum relatif V_0 du côté des z positifs qui vaut :

$$V_0 = -2 \sqrt{\frac{q^3 F}{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{III.17})$$

Ce maximum est donc d'autant plus négatif que F est plus grand. Un état d'énergie égale à E_n au moment de l'ionisation n'aura de chance d'être ionisé que s'il se trouve dans un champ d'intensité suffisante, plus précisément si :

$$F > F_c = \frac{\pi\epsilon_0}{q^3} E_n^2 \quad (\text{III.18})$$

Cette image simple et même quelque peu simpliste doit être modifiée dans plusieurs directions pour rendre plus précisément compte de la réalité :

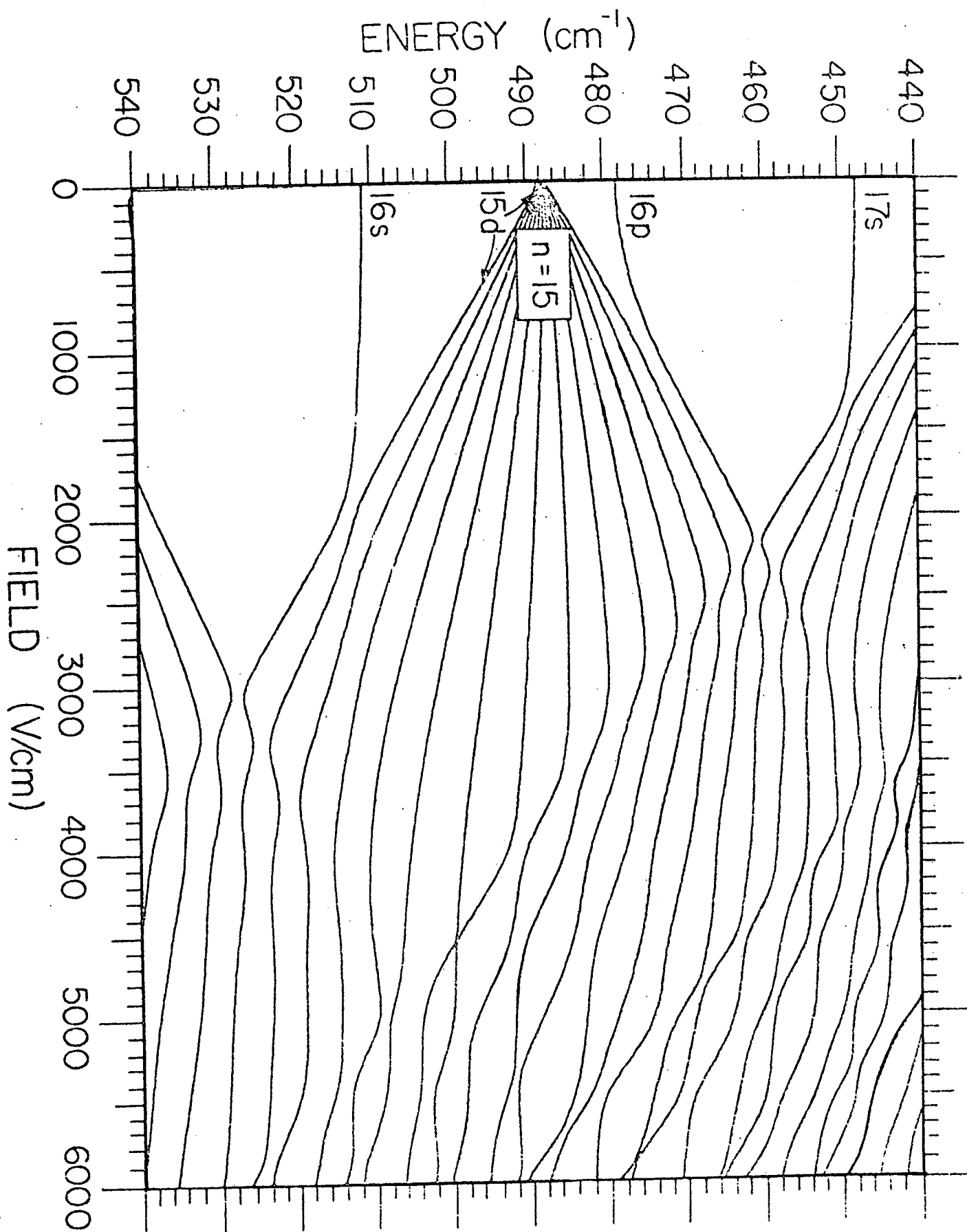


FIGURE 29 : Sodium $m = 0$ (^{100})

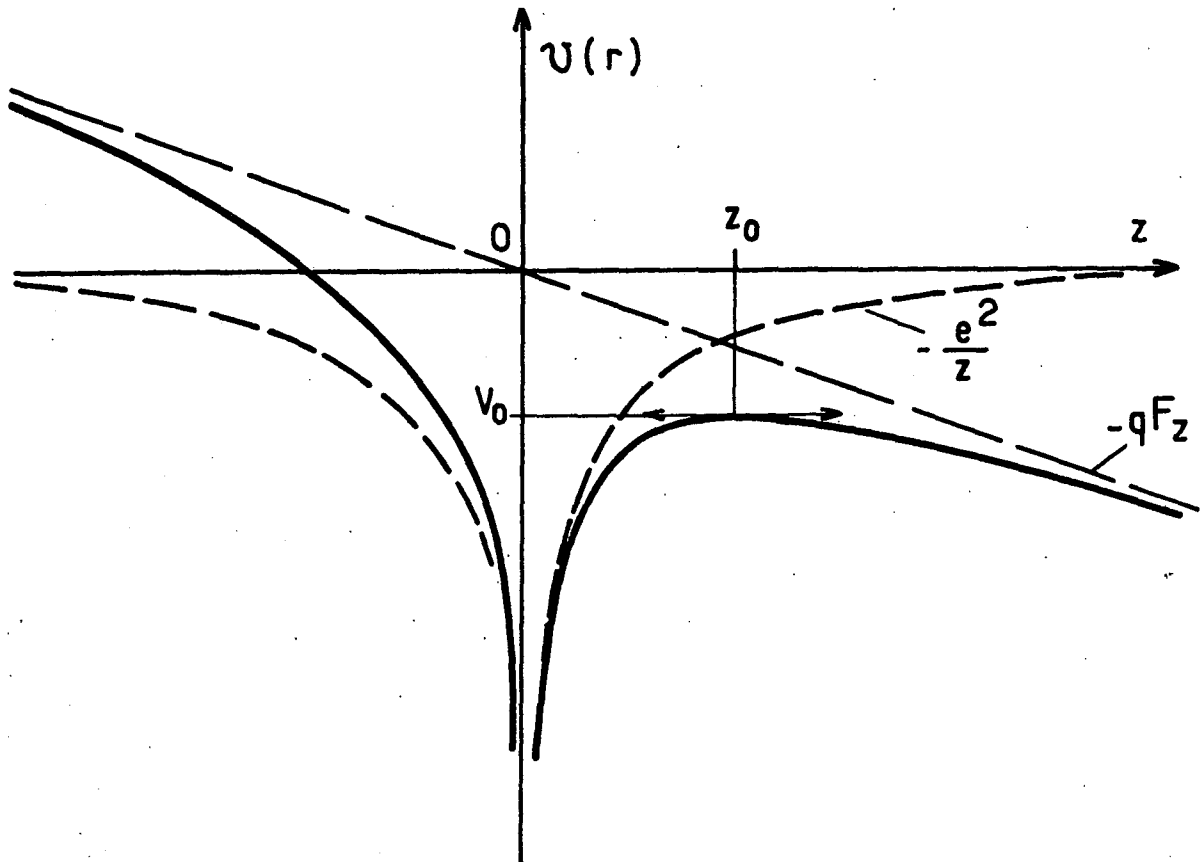


FIGURE 30

(i) Le phénomène d'ionisation n'est pas un phénomène de "tout ou rien" comme tendrait à le faire croire l'image précédente. Il est caractérisé par un temps d'ionisation τ_1 , lui-même fonction des nombres quantiques du niveau considéré et du champ F . LITTMANN et al (¹⁰²) ont effectivement montré que les phénomènes étaient différents si on s'intéressait à l'ionisation aux temps longs ou aux temps courts. Deux phénomènes doivent en effet entrer en ligne de compte. Le premier est l'ionisation par effet tunnel : des états d'énergie inférieure à V_0 , donc apparemment "liés" par le potentiel, ont une certaine probabilité de s'échapper à travers la barrière de potentiel par effet tunnel. La probabilité varie cependant rapidement avec $(V_0 - E)$ et devient rapidement négligeable. Le second est l'existence d'états autoionisants (⁸⁹)(¹⁰²), c'est-à-dire dont la probabilité d'ionisation est faible même pour $E > V_0$. En effet, la figure 30 n'est valable que dans un plan contenant $\vec{F}$; dans les autres plans, le maximum V_0 est obtenu en remplaçant dans l'équation (III.17) F par $F \cos \theta$ (θ : angle entre le plan et $\vec{F}$); il est donc

plus proche de l'énergie nulle. En d'autres termes, la région de l'espace où le champ F est supérieur au champ coulombien est, lorsqu'on est proche du seuil, très limitée : c'est l'intérieur d'une sorte de paraboloïde de révolution d'axe Oz , dont le sommet est le point de $x = 0, y = 0, z = z_0$. L'électron n'a de chances d'être éjecté que s'il reste suffisamment longtemps dans cette région. Pour certaines valeurs des nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2 , la probabilité de présence dans cette région est suffisamment faible pour conférer aux états correspondants un caractère métastable. Ces effets ont été étudiés en détail par de nombreux groupes ⁽¹⁰³⁾(⁸⁹)(¹⁰²).

(ii) Le phénomène d'ionisation est fondamentalement un problème dynamique, dans lequel intervient de manière décisive la manière dont le champ électrostatique est appliqué sur les atomes. Vu de ceux-ci, le champ F est toujours vu sous la forme d'une rampe de champ $F(t)$ croissant à partir de 0 et saturant à une valeur F_0 (ou le champ est effectivement appliqué en pulse, comme dans nos expériences notamment, ou l'atome pénètre dans une région (un condensateur) où est appliqué un champ constant, ce qui revient au même). Appelons K le taux de variation du champ électrique avec le temps. Supposons tout d'abord K suffisamment faible pour qu'on puisse utiliser l'approximation adiabatique : l'électron suit alors un niveau du diagramme Stark depuis $F = 0$ jusqu'à la valeur critique F_c où il s'ionise rapidement. L'existence de très nombreux anticroisements, lorsque les multiplicités contiguës interfèrent, entraîne que le niveau adiabatique garde une énergie relativement constante aux grandes valeurs de F , avec de faibles oscillations (voir figure 29).

L'énergie E_n à considérer dans l'expression (III.18) peut s'écrire - $\frac{Ry}{v_{eff}^2(n\ell)}$

où $v_{eff}(n\ell)$ est un nombre caractéristique de l'ionisation du niveau $|n\ell\rangle$ et qui est proche de v , nombre quantique effectif du niveau. L'expression (III.18) donne alors un seuil F_c qui décroît proportionnellement à v_{eff}^{-4} , c'est-à-dire approximativement v_{eff}^{-4} (on peut voir que $|v - v_{eff}| < +1$). Cependant, des niveaux énergétiquement bien séparés en champ nul peuvent s'ioniser dans des champs voisins. L'examen de la figure 29 montre en particulier que le 16P et le 17S se rapprochent lorsque F croît. On aura donc $v_{eff}(16P) \approx v_{eff}(17S)$ et $v_{eff}(16P) \approx v_{eff}(15P) + 1$.

Dans beaucoup d'expériences, K est en fait suffisamment grand pour que le critère d'adiabaticité ne soit pas partout respecté; en particulier, le passage purement adiabatique au niveau des anticroisements nécessite un temps de passage long devant $1/\delta E$ où δE est la séparation de l'anticroisement. Certaines expériences se situent d'un côté de cette limite, d'autres de l'autre côté : les signaux d'ionisation sont alors très différents. Dans le cas du passage non adiabatique, il y a une probabilité non nulle de passage sur l'autre niveau d'énergie : on va donc observer non pas 1 mais plusieurs seuils d'ionisation. Les références ⁽¹⁰⁴⁾⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾ ⁽¹¹¹⁾ donnent une description plus précise et plus quantitative de ces phénomènes.

(iii) Il faut enfin tenir compte de la dégénérescence initiale du niveau à ioniser. Une fois la structure fine découplée par $\vec{F}$, le nombre quantique m_L reste un bon nombre quantique. L'effet Stark levant la dégénérescence en m_L (tout en conservant la dégénérescence des niveaux $\pm m_L$), les différents sous-niveaux du niveau de départ seront ionisés en des champs différents. On observera $(\ell+1)$ seuils légèrement différents pour l'ionisation d'un niveau $|n\ell\rangle$. Si en champ nul, on peuple uniquement un niveau J de structure fine donné, les sous-niveaux de m_J différents vont se connecter aux différents sous-niveaux de m_L différents en champ fort d'une manière qui dépendra de J . Une détection sélective des seuils des sous-niveaux n_L permet de mesurer des variations de population entre sous-niveaux de structure fine d'un niveau $|n\ell\rangle$ donné. Un tel phénomène a été mis en évidence et utilisé par GALLAGHER ⁽¹⁰⁷⁾

B. INTERACTION AVEC UN CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE

Il est bien connu que l'interaction d'un atome avec un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ peut être divisée en deux parties :

- une interaction paramagnétique $V_p = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}_0$
- une interaction diamagnétique qui s'écrit simplement en fonction du potentiel vecteur $\vec{A}_0$ du champ $\vec{B}_0$: $V_d = \frac{q^2 A_0^2}{2m}$.

Nous ne nous intéresserons pas, dans ce paragraphe, au terme V_p . En effet, ses éléments de matrice ne vont dépendre que de ℓ et m , et non pas du nombre quantique principal n . Le diagramme Zeeman d'un niveau $|n\ell J\rangle$ dû à V_p sera indépendant de n et n'aura aucun caractère spécifique dans les états de Rydberg (cela n'est évidemment pas vrai pour les états de grande valeur de ℓ , qui n'existent que dans les états de Rydberg. Mais nous n'avons pas étudié expérimentalement de tels niveaux).

Le terme diamagnétique est sensible, lui, à la valeur de n . En effet, nous pouvons prendre comme potentiel vecteur $\vec{A}_0$:

$$\vec{A}_0 = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}_0 \quad (\text{III.19})$$

D'où :

$$V_d = + \frac{q^2}{8m} r^2 \sin^2\theta B_0^2 \quad (\text{III.20})$$

en supposant B_0 parallèle à l'axe Oz. L'effet diamagnétique est donc proportionnel à la surface de l'orbite projetée sur un plan perpendiculaire à B_0 . On conçoit donc que son importance augmente lorsqu'on prend des états de plus en plus excités. On peut décomposer le coefficient angulaire $\sin^2\theta$ sur la base des harmoniques sphériques et obtenir ⁽¹⁰⁸⁾ :

$$V_d = \frac{q^2}{12m} B_0^2 r^2 \left(1 + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0(\Omega) \right) \quad (\text{III.21})$$

Seuls sont connectés entre eux par V_d les états de même m et de même parité. Plaçons-nous en champ suffisamment faible pour pouvoir traiter V_d comme une perturbation au premier ordre. Le niveau $|n\ell m\rangle$ est alors déplacé de la quantité ⁽¹⁰⁹⁾ :

$$\Delta E_{n\ell m} = \frac{q^2}{4m} \frac{\ell(\ell+1) - 1 + m^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \langle n\ell | r^2 | n\ell \rangle B_0^2 \quad (\text{III.22})$$

On obtient un diagramme analogue à celui de l'effet Stark. L'élément de matrice radial est donné dans le cas de l'hydrogène par ⁽²⁶⁾ :

$$\langle n\ell | r^2 | n\ell \rangle = \frac{5}{2} n^4 a_0^2 \left(1 + \frac{1-3\ell(\ell+1)}{5n^2} \right) \quad (\text{III.23})$$

Un raisonnement analogue à celui de la partie I.E conduit à penser que si le coeur est étendu, l'élément de matrice est obtenu par la même formule dans laquelle on remplace n par le nombre quantique effectif ν . A l'ordre le plus bas en $1/n$, on obtient donc finalement :

$$\Delta E_{n\ell m} = \frac{5q^2 a_o^2}{8m} \nu^4 \frac{\ell(\ell+1) - 1 + m^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} B_o^2 \quad (\text{III.24})$$

numériquement, avec ΔE en Hz et B_o en gauss :

$$\Delta E_{n\ell m} = 7,52 \times 10^{-4} \nu^4 \frac{\ell(\ell+1) - 1 + m^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} B_o^2 \quad (\text{III.25})$$

Par exemple, le niveau 30S est déplacé de 200 Hz seulement dans un champ de 1 Gauss. L'effet diamagnétique pour les niveaux autour de 30 auxquels nous nous sommes intéressés et pour des champs peu intenses est donc négligeable. Il ne l'est plus dans les niveaux beaucoup plus proches de la limite d'ionisation ou dans des champs plus intenses, de l'ordre du Tesla ou plus (10^8) (10^{10}).

C. GENERALITES SUR LES COLLISIONS AVEC DES ETATS TRES EXCITES. ORDRES DE GRANDEUR

Les états de Rydberg sont, nous le savons, de "gros atomes"; ils sont en outre peu liés et très sensibles aux perturbations, en particulier de caractère électrostatique. Il faut donc s'attendre à ce que les collisions entre un atome excité et un perturbateur X aient un effet dramatique sur l'état de Rydberg, et le détruisent très facilement. On prévoit en particulier que la section efficace d'un processus collisionnel donné croîtra comme la surface de l'orbite de l'électron très excité, c'est-à-dire comme n^4 .

De nombreuses études, aussi bien expérimentales que théoriques, ont montré que cela n'est vrai que pour les faibles valeurs de n . Il faut en effet tenir compte de la portée de l'interaction entre le perturbateur X et l'électron : si celle-ci est grande devant les dimensions de l'atome, donc devant $n^2 a_o$, le corps X voit effectivement l'atome comme un tout et la section

efficace sera proportionnelle à la surface de l'atome. Si au contraire, elle est petite devant $n^2 a_0$, alors la probabilité que le perturbateur passe au travers de l'atome sans voir l'électron devient non nulle. Le problème est alors ramené à celui de l'interaction d'un électron libre de basse énergie avec X. En d'autres termes, lorsque n croît, le volume de l'atome croît, mais comme ce volume est toujours occupé par un seul électron, la probabilité de présence de l'électron se dilue petit à petit et la transparence de l'atome augmente. Par exemple, A. OMONT (¹¹²) a montré par un calcul semi-classique que dans l'hypothèse de collisions faibles, la section efficace de transfert d'un niveau $|nl\rangle$ vers les autres niveaux $|n'l'\rangle$ s'écrivait, pour les grandes valeurs de n :

$$\sigma_{nl \rightarrow n} = \frac{2\pi L^2}{n^3 v^2} \quad (\text{III.26})$$

où v est la vitesse du perturbateur, L est la longueur de diffusion caractéristique du potentiel d'interaction. Les sections efficaces finissent donc par décroître avec n . Entre la loi en n^4 et celle en n^{-3} se situe un plateau pour n en général de l'ordre de quelques dizaines.

L'étude détaillée des phénomènes de collision et leur interprétation est très complexe. Beaucoup de choses restent d'ailleurs à faire, et on observe souvent des désaccords entre résultats expérimentaux ou entre résultats théoriques. On trouvera dans les références (¹¹²) et (¹¹³) une revue des différents effets ainsi que les références s'y rapportant.

Après la collision, l'état très excité peut avoir été transféré dans un niveau de Rydberg d'énergie voisine (collision quasi élastique), transféré dans un niveau peu excité, ou au contraire ionisé. Tous ces processus ont été expérimentalement observés. Le plus probable d'entre eux est cependant la collision quasi-inélastique, avec transfert vers les niveaux de même n mais de l différents (redistribution angulaire), ou vers les niveaux de n voisins. La dépopulation collisionnelle d'un niveau donné sera principalement due à ces transferts vers les niveaux énergétiquement proches.

La section efficace de collision dépend bien entendu de la nature du perturbateur X. Les cas étudiés jusqu'à présent ont été les gaz rares, les

alcalins eux-mêmes, ou certaines molécules. Dans tous les cas, les sections efficaces s'avèrent inférieures à la section géométrique.

Dans nos expériences, l'effet des collisions n'apparaît que comme un effet parasite, susceptible de modifier la durée de vie des niveaux étudiés ou d'égaliser les populations entre niveaux voisins. Le perturbateur X est donc dans notre cas soit l'alcalin lui-même, dans son état fondamental ou dans un état très excité, soit une molécule de gaz résiduel : azote, oxygène ou molécules organiques provenant de la légère rétrodiffusion de la pompe à diffusion d'huile, c'est-à-dire dans tous les cas des éléments fortement polarisables.

Les résultats expérimentaux susceptibles de s'appliquer à notre problème sont les études de dépopulation alcalins-alcalins effectués par GOUNAND et al. (¹¹⁴), DEECH et al. (¹¹⁵), ainsi que les études de largeur de raies optiques entre niveaux excités et niveau fondamental (¹¹⁶). Malheureusement, aucune de ses expériences ne concerne les collisions sodium-sodium excité, seulement les alcalins plus lourds. Par exemple, pour les niveaux nP du rubidium, la section efficace de dépopulation croît plus lentement que n^4 entre $n = 12$ et $n = 22$. Elle est de l'ordre de $(1,6 \pm 0,6) \times 10^4 \text{ Å}^2$ pour $n = 22$ (dix fois moins environ que la section géométrique). La section efficace déduite des mesures de largeur de raie dans le potassium décroît au-delà de $n = 20$ et vaut $(1,0 \times 10^5) 10^5 \text{ Å}^2$ pour $n = 32$. Elle est principalement due aux collisions élastiques. On peut donc penser que dans le cas du sodium, légèrement moins polarisable que le potassium, la section efficace de dépopulation d'un niveau de Rydberg $|n\ell\rangle$ donné sera à peu près constante aux alentours de $n = 30$, à une valeur comprise entre 10^4 et 10^5 Å^2 . C'est cet ordre de grandeur que nous utiliserons pour évaluer l'effet des collisions dans les cas concrets de nos expériences.



☆ ☆ CHAPITRE IV ☆ ☆

"PRODUCTION ET DETECTION D'ATOMES ALCALINS TRES EXCITES"

Ce chapitre est destiné à servir d'introduction à la partie expérimentale de ce mémoire. Il regroupe la description des différentes techniques expérimentales communes à toutes les expériences que nous allons exposer ultérieurement. Nous traiterons d'abord de la méthode de population des niveaux de Rydberg à partir d'atomes dans l'état fondamental, puis des méthodes de détection et de mesure de la population de ces niveaux excités, en distinguant les méthodes utilisées sur les cellules et celles utilisées sur jet atomique.

A. EXCITATION DES NIVEAUX DE RYDBERG DES ALCALINS

1. GENERALITES

Les figures 31 et 32 montrent le diagramme des niveaux d'énergie des deux alcalins que nous étudierons ici : le sodium et le césium. Pour notre problème particulier, le paramètre le plus important de ces diagrammes est l'énergie d'ionisation E_I , puisque c'est cette énergie (ou légèrement moins) qu'il faudra fournir aux atomes pour les porter dans un état de Rydberg. E_I vaut respectivement ⁽⁵⁸⁾ :

- pour le sodium $E_I = 41\,449.65\text{ cm}^{-1} = 5,14\text{ eV}$ (correspondant à une longueur d'onde de 2413 Å) (IV.1)
- pour le césium $E_I = 31\,406.71\text{ cm}^{-1} = 3,90\text{ eV}$ (correspondant à une longueur d'onde de 3184 Å) (IV.2)

Les niveaux de Rydberg auxquels nous nous intéressons sont en fait à quelques centaines de cm^{-1} au-dessous de cette limite (quelques millièmes de l'énergie d'ionisation). Nous désirons de plus pouvoir exciter efficacement un seul niveau de Rydberg à la fois, tout en étant capables d'explorer une série de niveaux sur un grand intervalle de valeurs de n . Il faut donc une excitation qui soit intense, de faible largeur spectrale, et balayable en longueur d'onde : les lasers à colorants fonctionnant en impulsion correspondent à ces spécifications, mais jusqu'à présent, ils ne fonctionnent que dans le spectre visible et dans le proche ultra-violet et infrarouge, et pas aux lon-

guez d'ondes données en (IV.1) et (IV.2). Pour exciter les niveaux de Rydberg des alcalins, il est donc nécessaire d'apporter l'énergie d'excitation au moyen de deux photons optiques :

- 1) Soit par absorption simultanée de deux photons ⁽¹¹⁷⁾(⁹⁴) , comme dans les expériences de spectroscopie à deux photons sans effet Doppler. Mais à cause de l'absence de niveau intermédiaire résonnant, l'efficacité du pompage est faible. On peuple ainsi les séries S ou D à partir du fondamental.
- 2) Soit en "additionnant" dans un cristal doubleur deux photons optiques pour créer un photon ultra-violet. On peuple ainsi la série P à partir du fondamental ⁽⁸⁹⁾ .
- 3) Soit enfin en utilisant deux lasers accordés sur deux transitions successives (excitation en échelon). On bénéficie ainsi du caractère résonnant des deux processus; l'efficacité d'un tel pompage est donc très grande. Malheureusement, elle ne permet de peupler que les séries S ou D (on peut imaginer des excitations à 3 échelons ou plus pour exciter les autres séries ⁽¹¹⁸⁾). L'adjonction d'un faible champ électrique au moment de l'excitation permet aussi de peupler les niveaux P en le mélangeant avec les fonctions d'onde des niveaux S ou D.

Nous avons utilisé la méthode n° 3 pour toutes les expériences sur le sodium et la méthode n° 2 pour étudier les niveaux P du césium.

Dans le cas du sodium, le premier échelon est constitué par l'une des deux transitions de résonance $3S \rightarrow 3P_{1/2}$ (5896 Å) ou $3S \rightarrow 3P_{3/2}$ (5890 Å). Comme la force d'oscillateur sur cette transition est très grande, il suffit d'une faible puissance (inférieure à quelques dizaines de watts) pour la saturer pendant la durée de l'impulsion. Le deuxième échelon permet de peupler les états proches de la limite d'ionisation avec une excitation dans le bleu lointain. Le tableau suivant donne les longueurs d'onde dans l'air du deuxième échelon nécessaire pour atteindre un niveau donné $|n\ell\rangle$ à partir par exemple du $3P_{1/2}$.

$n\ell$	9D	15D	23S - 22D - 24S			39S - 38D - 40S			$n = \infty$
$\lambda_{3P_{1/2} \rightarrow n\ell}$ (Å)	4321,0	4165,2	4120,5	4119,3	4117,1	4094,1	4093,8	4093,4	4081,2

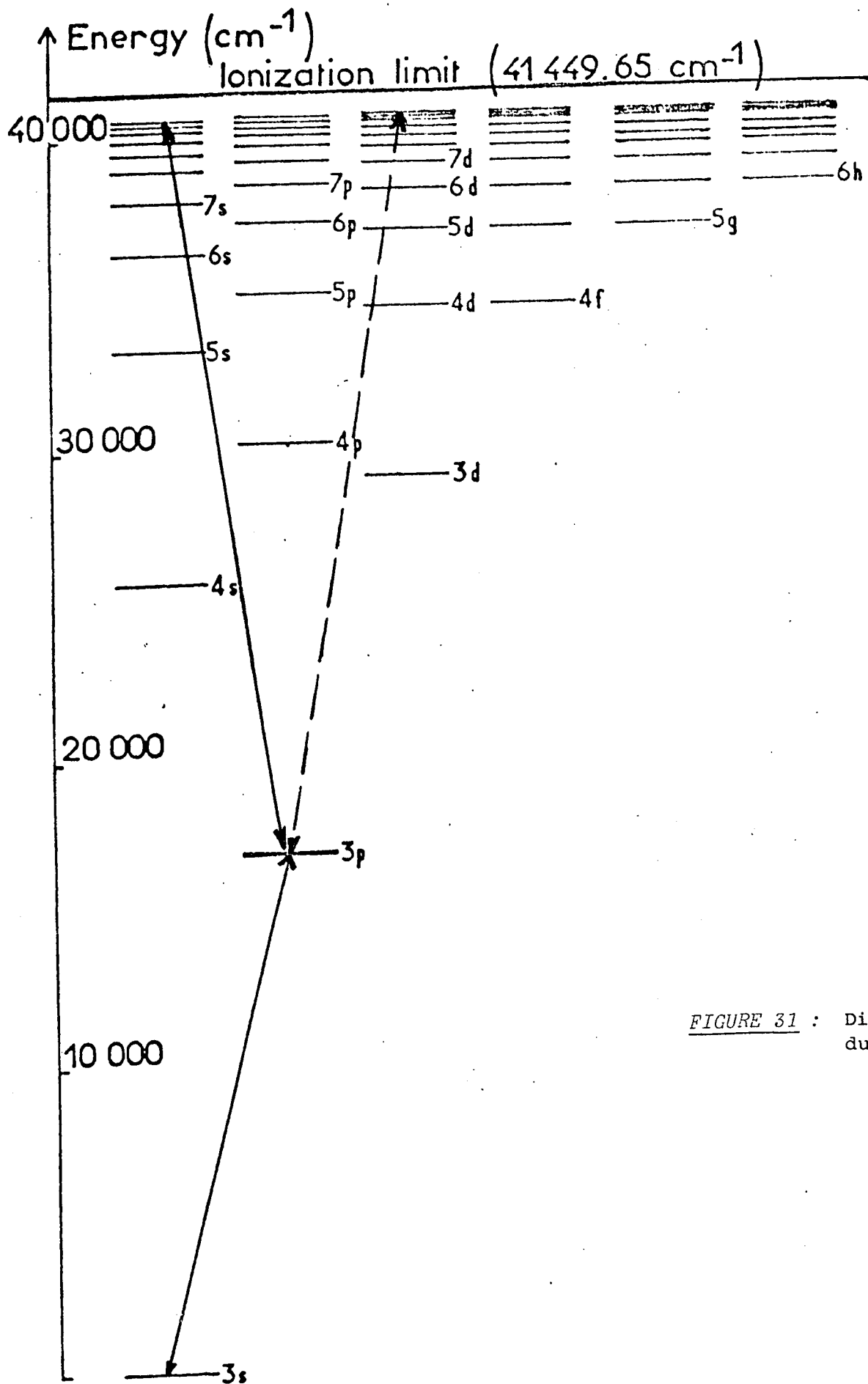


FIGURE 31 : Diagramme d'énergie du sodium

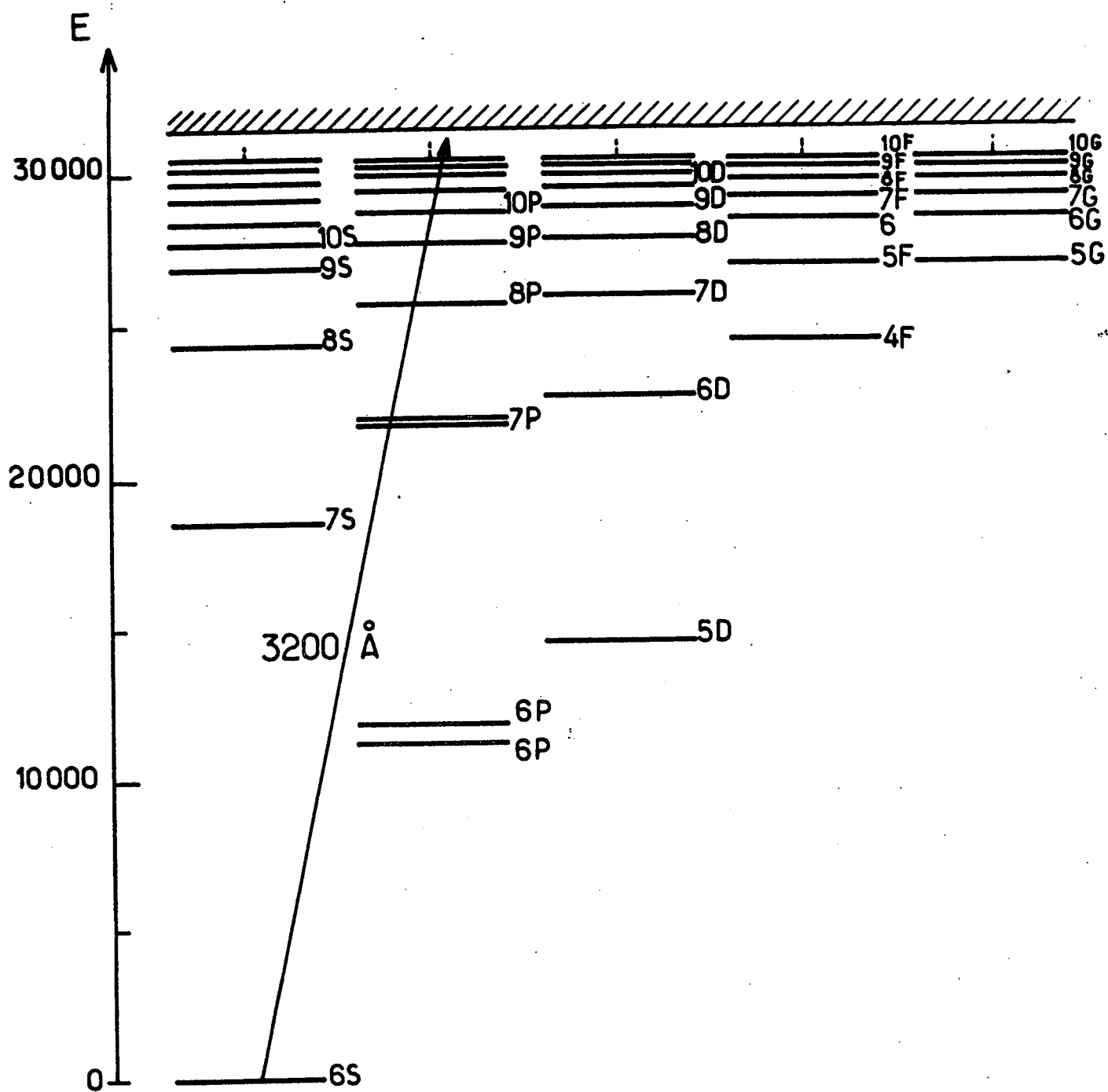


Fig. 32 - Diagramme d'énergie du Césium

L'efficacité du pompage, donc la population du niveau excité à puissance laser constante, décroît en $1/\nu^3$, où ν est le nombre quantique effectif du niveau d'arrivée. D'autre part, les niveaux se resserrent lorsque n augmente : la séparation (qui varie en $1/\nu^3$ aussi) entre les niveaux 10D et 11D est de 35 Å; elle n'est plus que de 0,7 Å entre les niveaux 39S et 40S.

Les mesures spectroscopiques ⁽⁵⁸⁾(³⁶) effectuées sur les niveaux moyennement excités du sodium nous permettent de connaître approximativement les défauts quantiques des niveaux de faible moment cinétique. Ils sont donnés dans le tableau suivant :

ℓ	S	P	D
δ_ℓ	1,347	0,855	0,014

Cette distribution particulière des défauts quantiques entraîne une succession de niveaux d'énergie aux alentours de $n = n_0$ qui a l'allure de la figure 33.

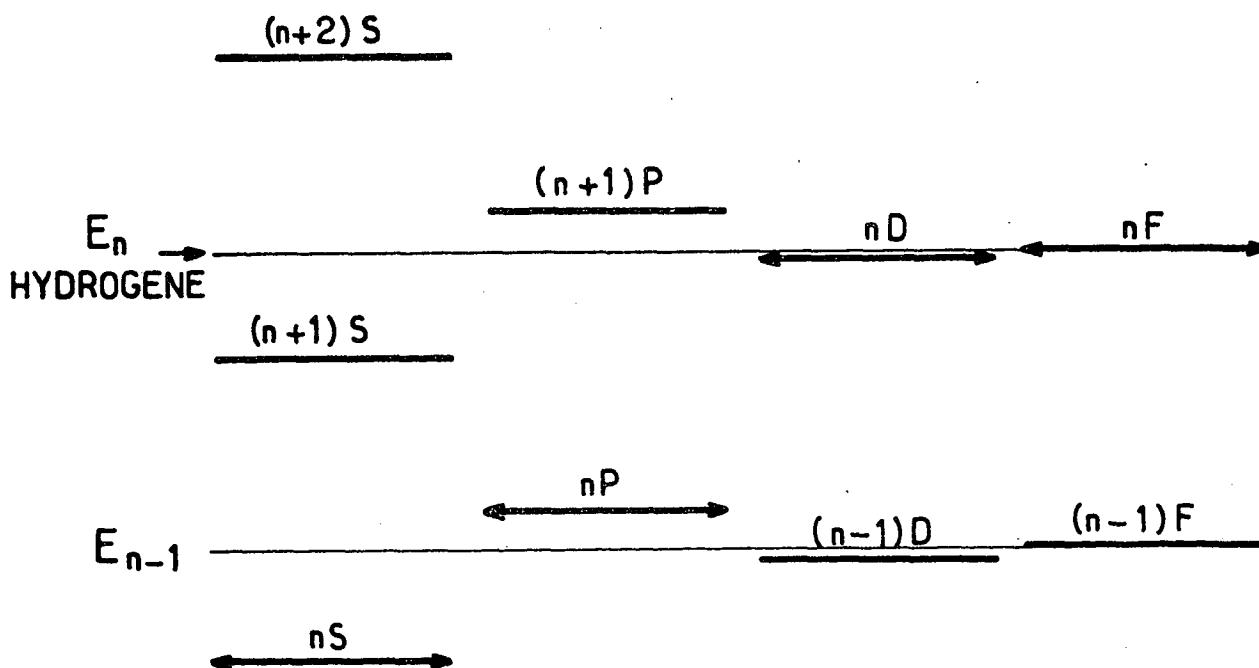


Fig - 33

Les niveaux P, comme nous l'avons maintes fois signalé, se trouvent très proches du milieu des niveaux nS et (n+1)S. Lorsqu'on balaie continûment la fréquence du laser, on observe des séquences de niveaux excités du type $nS \rightarrow (n-1)D \rightarrow (n+1)S \rightarrow nD \dots$, l'intervalle nS-(n-1)D étant à peu près le tiers de l'intervalle entre niveaux consécutifs de la même série.

Dans le cas du césium, nous avons excité directement les niveaux P en doublant l'émission d'un laser à colorant dans le rouge, vers $6400 \text{ \AA}$ dans un cristal d'ADP. Les défauts quantiques du césium sont donnés par le tableau suivant :

ℓ	S	P	D	F
δ_ℓ	4,05	3,57	2,47	0,03

2. DESCRIPTION DES LASERS

Pour induire ces transitions, nous avons utilisé 2 lasers à colorants pompés par le même laser à azote (voir figure 34). Le laser à azote (MOLECTRON UV 1000) donne des impulsions de 10 ns de durée et de 10 mJ d'énergie à un taux de répétition voisin de 10 Hz. Les lasers à colorants ont été montés au laboratoire selon la disposition préconisée par HÄNSCH (¹¹⁹) et maintenant bien connue : la cavité est fermée à une extrémité par une lame faiblement réfléchissante, à l'autre extrémité par un réseau et comprend un système afocal chargé d'étendre le faisceau et, en illuminant un plus grand nombre de traits du réseau, de diminuer la largeur de raie d'émission du laser.

Dans le cas de l'excitation en échelon du sodium, le laser à colorant fonctionnant dans le jaune (colorant : Rhodamine 6G) est pompé par une faible partie du faisceau du laser à azote (10%) et a une puissance crête inférieure au kW, ce qui est suffisant pour saturer la transition 3S-3P pendant la durée de l'impulsion. Le laser à colorant assurant le second échelon dans le bleu (colorants : Coumarine 120 pour les niveaux $n = 9$ et 10 ; POPOP pour $n = 11, 12, 13$; Bis-MSB pour $n = 14 - 19$; DPS pour $n \geq 20$; les deux premiers sont en solution dans l'éthanol, les deux derniers dans le dioxane) doit avoir

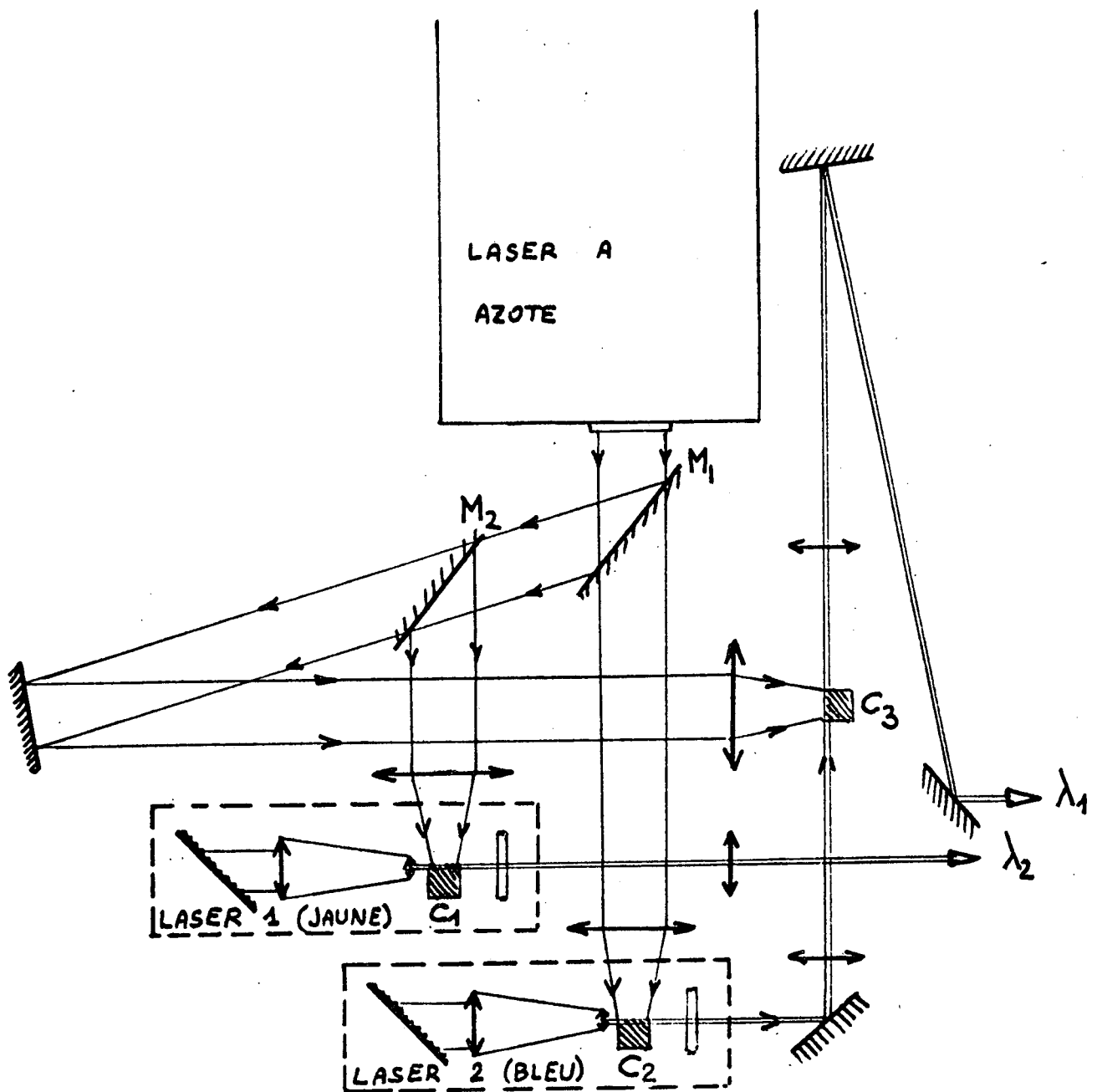


FIGURE 34 : Schéma des lasers

- M_1 M_2 : miroirs UV plans à bord rectiligne
(dévient une "tranche" inférieure du faisceau du laser à azote)
- C_1 C_2 C_3 : cellules à colorant (à agitation)

au contraire une puissance aussi grande que possible puisque, nous le savons, la force d'oscillateur $3P \rightarrow n\ell$ décroît proportionnellement à $1/v^3$. L'impulsion issue du laser bleu est amplifiée à l'intérieur d'une deuxième cellule à colorant pompée par une partie du faisceau ultra-violet du laser à azote. On obtient ainsi des puissances crête de l'ordre de plusieurs dizaines de kW sur une largeur de raie de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}$ ($0,5 \text{ cm}^{-1}$ à $4000 \text{ \AA}$). Ceci permet de saturer les transitions $3P \rightarrow nS$ ou nD jusqu'à $n \approx 20$ et de peupler efficacement les niveaux dans toute la gamme qui nous a intéressé ici (1% des atomes au moins sont portés dans l'état de Rydberg pour $n \approx 40$). De plus, le faisceau du laser bleu, une fois amplifié, comporte une ligne à retard de longueur de l'ordre du mètre (3 ns) pour que l'impulsion bleue arrive sur les atomes après leur excitation dans le niveau $3P$ par l'impulsion jaune.

3. MISE A RESONANCE DES LASERS

Pour peupler sans ambiguïté un niveau de Rydberg choisi à l'avance, nous utilisons une technique en deux étapes :

- La lumière du laser bleu est envoyée sur la fente d'entrée d'un monochromateur à haute résolution (JOBIN YVON THR2) étalonné de manière absolue à $\pm 0,1 \text{ \AA}$ près. On ajuste alors la longueur d'onde du laser à la valeur prévue pour la transition $|3P_J\rangle \rightarrow |n\ell\rangle$, calculée d'après les tables de niveaux d'énergie (58).
- On observe alors un signal S_0 sensible à la population des niveaux excités (fluorescence dans le cas des expériences de battement quantique, signal d'ionisation par champ pour les expériences suivantes). Il suffit alors d'une très faible correction de la fréquence du laser pour voir apparaître le signal S_0 . Cette procédure n'introduit aucune ambiguïté lorsque les niveaux de Rydberg sont nettement séparés ($n \lesssim 35$). Elle est plus délicate au-delà. Il est possible alors, pour identifier un niveau donné, de balayer continûment la longueur d'onde dans le sens croissant et de compter les niveaux rencontrés jusqu'à un niveau bien isolé donné, identifiable sans ambiguïté. Signalons aussi que la forme du signal S permet bien souvent de déterminer s'il s'agit d'un niveau S ou d'un niveau D et donc de lever la plus grande partie de l'indétermination. Enfin, mais cette méthode n'est possible que dans les expériences sur jet atomique, on peut lever les derniers doutes sur l'identification d'un niveau de

n très élevé en essayant d'induire par une source extérieure de fréquence connue une transition entre états de Rydberg : la transition a lieu à une fréquence évidemment spécifique du niveau considéré et permet de confirmer ou d'infirmer des identifications.

La largeur spectrale médiocre de nos lasers à colorants permet d'exciter un seul niveau de Rydberg à la fois jusqu'à des valeurs de n de l'ordre de 45. La gamme $10 \leq n \leq 45$ nous ayant paru suffisante pour nos études spectroscopiques, nous n'avons pas cherché à affiner la largeur de raie en introduisant des éléments sélectifs dans la cavité.

4. DIMINUTION DE LA LARGEUR SPECTRALE DU LASER

Si une grande finesse de raie n'est pas nécessaire pour les expériences que nous avons effectuées sur le sodium, car ce n'est pas la résolution sur la fréquence laser qui limite la résolution de nos mesures spectroscopiques, elle est par contre absolument indispensable dans les expériences sur le césium. Comme nous le verrons dans le chapitre V, il était nécessaire de résoudre avec le laser la structure fine du niveau P excité (de l'ordre de 10 GHz pour $n \approx 30$).

L'affinement de la raie a été réalisé grâce au dispositif représenté sur la figure 35 : il s'agit d'une configuration dérivée de celle de LITTMANN et METCALF (¹²⁰) : à la sortie du télescope, on dispose le réseau à incidence rasante. La cavité est ensuite fermée par un miroir. Ainsi, le nombre de traits du réseau illuminés par la tache laser est maximal et la largeur de raie minimale. L'ajustement en fréquence est assuré en tournant légèrement le miroir. On obtient des largeurs d'émission aussi fines que 1 GHz à 6400 Å (colorant utilisé : rhodamine B + crésyl violet), soit 2 GHz une fois doublé. La puissance disponible dans l'ultra-violet est de l'ordre de quelques centaines de Watts.

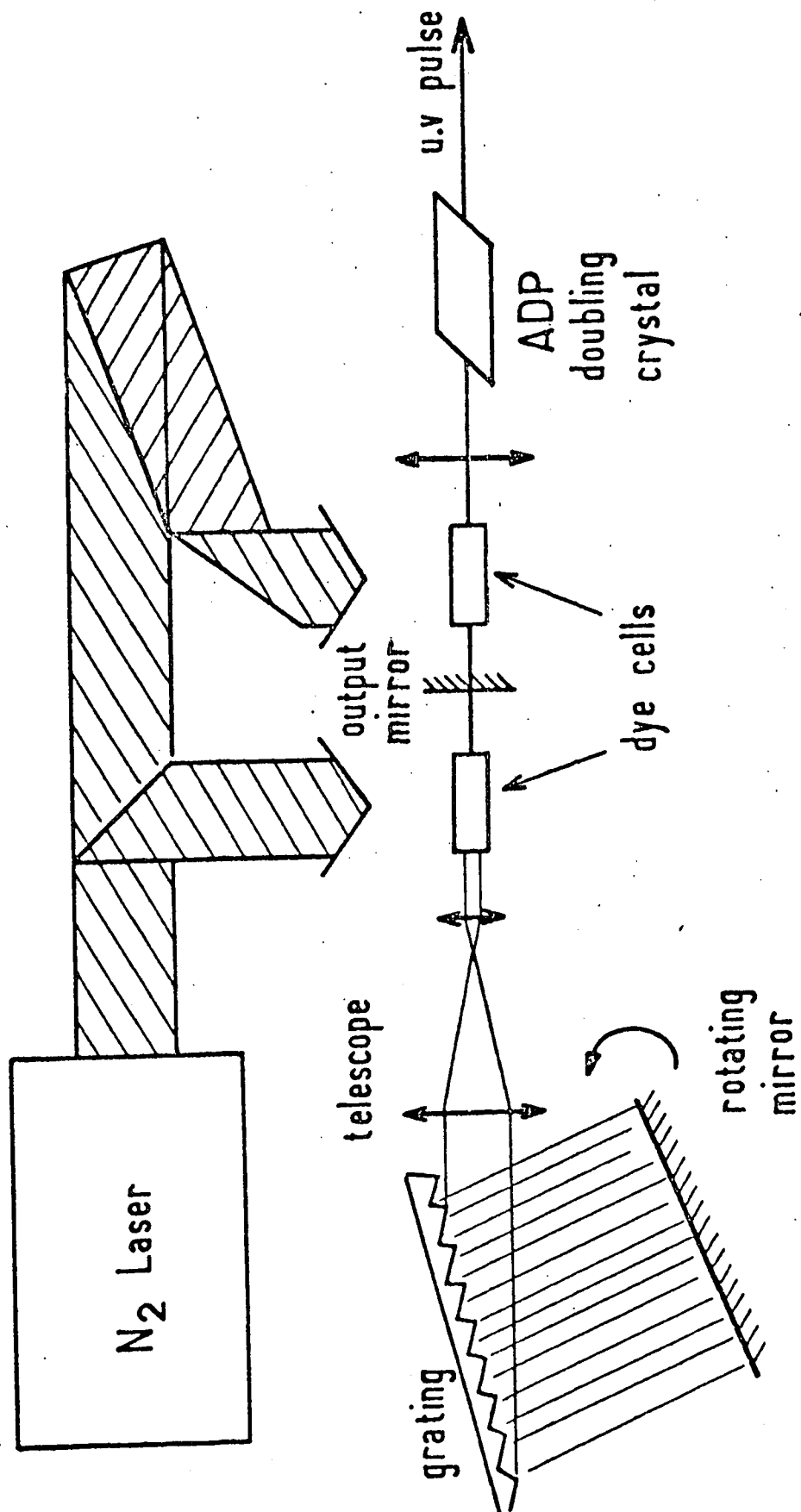


FIGURE 35

B. DETECTION DES ETATS DE RYDBERG EN CELLULE

Les expériences de battements quantiques réalisées sur les niveaux moyennement excités du sodium ($9 < n < 16$) ont été réalisées dans une cellule de verre (Corning 1720) remplie de sodium chauffée à environ 130° .

La méthode de détection la plus simple est alors la détection de la fluorescence de ces niveaux vers les niveaux peu excités. Les durées de vie (à $T = 0^\circ\text{K}$) des états D du sodium varient de 680 ns pour $n = 9$ à $3,8 \mu\text{s}$ pour $n = 16$. Cette technique ne présente pas de caractère particulier par rapport aux études de fluorescence des niveaux peu excités. Son avantage est sa grande simplicité, sa sélectivité (en utilisant une série de filtres ou un monochromateur pour isoler la fluorescence sur une transition donnée). Son inconvénient principal est son faible rendement : le nombre de photons détectés est très inférieur au nombre de photons émis par les atomes, à cause du rendement quantique du photomultiplicateur et de la limitation de l'angle solide de collection des photons.

Lorsque le nombre quantique principal du niveau peuplé augmente, le nombre d'atomes excités diminue et la durée de vie du niveau augmente, ce qui diminue fortement le nombre de photons arrivant dans un intervalle de temps donné, donc implique de longues périodes de moyennage.

Un autre problème crucial qui apparaît en cellule aux grandes valeurs de n est celui des collisions. A 130°C dans la cellule, la pression de vapeur de sodium est de l'ordre de $1,3 \times 10^{-6}$ Torr, ce qui donne une densité atomique de l'ordre de 3×10^{10} at/cm³. Si nous prenons comme limite supérieure de la section efficace de collision la section géométrique (pour des niveaux de n relativement peu élevé, cela donne un ordre de grandeur de la section efficace réelle), on obtient un libre parcours moyen de 30 cm pour $n = 10$, 4 cm pour $n = 20$, soit en prenant une vitesse thermique de 600 m/s, un temps de désexcitation par collision de l'ordre de 500 μs pour $n = 10$, 70 μs pour $n = 20$. Les effets de collision, à la pression choisie, commencent à affecter les signaux sur des niveaux de n supérieur à 20. Il est évidemment possible

de diminuer la pression dans la cellule, mais alors le nombre d'atomes excités par une impulsion laser devient dérisoirement faible.

Notons qu'il existe une méthode efficace et sensible de détection d'états de Rydberg de grande valeur de n en cellule. Il s'agit de la détection par modification de la charge d'espace (¹¹⁷). Mais elle ne permet pas de discriminer entre eux les différents états excités. Nous ne l'avons donc jamais utilisée.

C. DETECTION DES ETATS DE RYDBERG SUR UN JET ATOMIQUE

Si on veut étudier des états atomiques très excités, sans être gênés par les collisions, il est très pratique d'utiliser un jet atomique dans lequel tous les atomes se propagent dans la même direction, ce qui diminue la probabilité pour deux quelconques d'entre eux d'entrer en collision. Mais nous verrons dans la suite de ce paragraphe que l'utilisation d'un jet atomique apporte bien d'autres avantages..

1. DESCRIPTION DU JET ATOMIQUE

Les alcalins étant relativement volatils, il est facile de réaliser un jet de tels atomes.

■ Le four est une enceinte en acier inoxydable chauffée par des enroulements de thermocoax (voir figure 36). La partie supérieure du four comporte un trou fileté sur lequel on peut visser des diaphragmes de sortie de section circulaire et de diamètre variable (0,5 mm, 1 mm, 3 mm). Les enroulements et les points de fixation sont disposés de telle sorte que la partie supérieure du four et le diaphragme sont à une température supérieure de 50° environ à celle du réservoir de sodium. Celui-ci est rendu étanche par un joint de cuivre et comporte une grille qui limite les projections de sodium liquide au travers du diaphragme lors de l'ébullition à température élevée. Le four est entouré d'une jupe de cuivre refroidie par une circulation d'eau (qui refroidit aussi

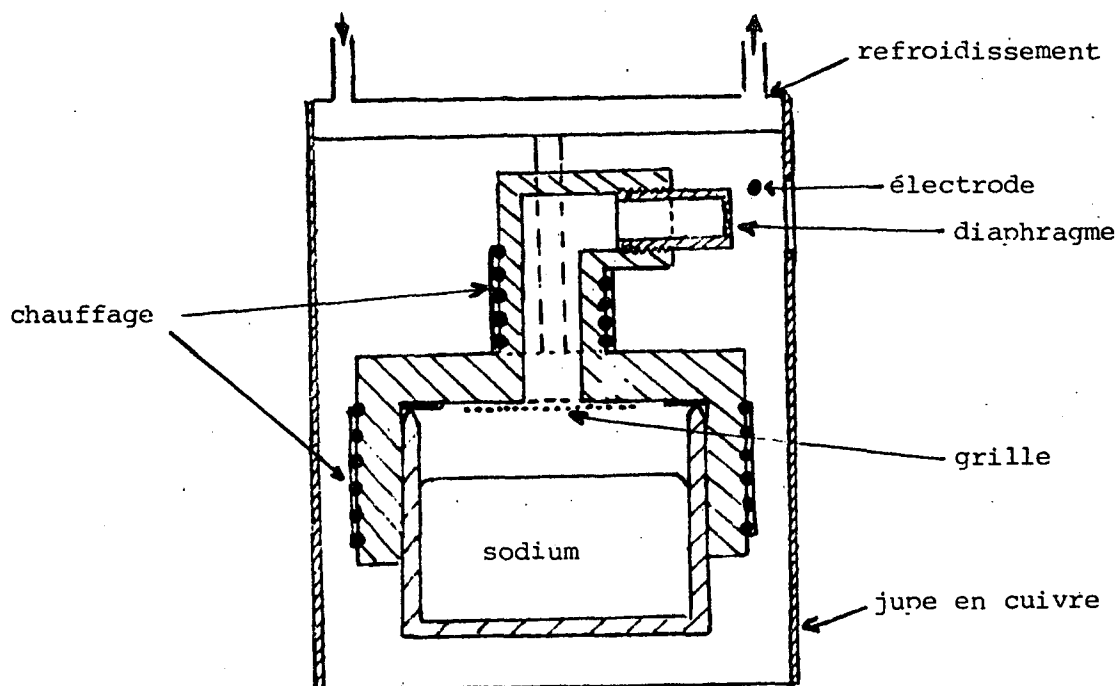


FIGURE 36

les points de fixation du four sur le flasque de l'enceinte à vide. Deux thermocouples permettent de contrôler la température du réservoir de sodium et du diaphragme et le courant dans les enroulements chauffants ($P_{\text{max}} \approx 45 \text{ W}$) est régulé pour maintenir ces températures constantes. Une électrode portée à un potentiel constant de 90 V est disposée à quelques millimètres au-dessus du jet à sa sortie du diaphragme pour dévier les éventuelles particules ionisées sortant du four et génératrices de champs électrostatiques parasites très perturbateurs pour les états de Rydberg. Un volet mobile situé sur le trajet du jet permet de l'interrompre le cas échéant.

La température d'utilisation du four a varié de 250°C à 400°C selon les expériences effectuées correspondant à des pressions de vapeur de sodium à l'intérieur du four s'étendant de $1,7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ à $3,4 \times 10^{-1} \text{ Torr}$, c'est-à-dire une densité atomique variant de $3 \times 10^{13} \text{ at/cm}^3$ à $5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$.

La collimation du jet, qui se propage dans un plan horizontal, est assurée de deux manières :

■ Par un diaphragme refroidi à l'azote liquide et placé à une dizaine de centimètres de la sortie du four, se présentant sous la forme d'une fente verticale.

■ Par l'excitation laser elle-même qui n'excite dans cette nappe d'atomes de sodium qu'une faible hauteur (de l'ordre du millimètre).

La collimation du jet d'atomes très excités est définie par la dimension du diaphragme de sortie du four d'une part, et par la largeur de la fente et la focalisation du laser d'autre part. Selon les expériences, elle a varié de quelques dizaines à quelques centaines.

Les différentes enceintes à vide que nous avons utilisées permettent au jet atomique de se propager sur environ 30 cm. Le vide y est réalisé par une pompe à diffusion d'huile Edwards de débit 135 ℓ/s , qui assure un vide limite de l'ordre de 10^{-6} Torr lorsque le four est chauffé à sa température d'utilisation, et quelques 10^{-7} Torr lorsque toutes les parois de l'enceinte à vide sont à la température ambiante. L'enceinte est en outre munie d'un vase Dewar rempli d'azote liquide qui refroidit des plaques de cuivre disposées autour du jet. Ce cryopompage supplémentaire assure un vide limite de 1×10^{-7} Torr ou mieux même lorsque le four est chaud. Précisons enfin que la pompe secondaire à diffusion d'huile est elle-même surmontée d'un piège à azote liquide pour maintenir la rétrodiffusion d'huile dans l'enceinte à un taux négligeable.

A 10^{-7} Torr, la densité de gaz résiduel dans l'enceinte est de 3×10^9 at/cm³. Le libre parcours moyen d'un atome de sodium dans son état fondamental est alors bien supérieur à 100 m, ce qui est largement plus grand que les dimensions de l'enceinte. Pour les atomes de sodium dans un état de Rydberg $|n\ell\rangle$, le libre parcours moyen est considérablement plus petit. En supposant que la section efficace des collisions avec les molécules du gaz résiduel et responsables de transferts sature aux alentours de $n = 25$, elle est alors inférieure à $10^5 \text{ \AA}^2$. Le libre parcours moyen est supérieur à 30 cm environ, ce qui permet aux atomes excités de subsister dans leur état initial -en l'absence de tout autre processus de transfert- pendant un temps plus grand que 30 μs .

Les processus de collisions à l'intérieur du jet nécessitent un examen plus approfondi. Nous n'envisagerons ici que les collisions sodium-sodium excité et pas les collisions entre états de Rydberg car la densité de ces derniers est faible comparée à la densité d'atomes de sodium dans l'état fondamental. Appelons d le diamètre du trou de sortie du four et ℓ la distance qui sépare ce trou et la région utile du jet (dans la plupart de nos expériences, $d \sim 1$ mm et $\ell \sim 20$ cm). La divergence du jet est fixée par la longueur du tube de sortie du four et par la pression qui y règne. La plupart de nos expériences n'exigent pas une forte densité de jet. Le four n'était donc pas muni de système multicanal permettant une collimation initiale du jet. Seules les expériences d'effet maser (chapitre VIII) demandaient un nombre d'atomes excités plus élevé. Nous l'avons atteint en rapprochant le four de la région d'interaction ($\ell \sim 7$ cm) et en augmentant la taille du trou de sortie du four ($d \sim 4$ mm). L'angle de divergence du jet est proche de 1 radian. Il en résulte que la densité atomique n_ℓ à la distance ℓ vaut :

$$n_\ell \sim n_0 \left(\frac{d}{2\ell} \right)^2 \quad (\text{IV.3})$$

où n_0 est la densité atomique à la sortie du four, liée à la pression de vapeur du sodium à la température du four. La densité typique d'atomes au niveau de la région d'interaction varie donc de 2×10^8 at/cm³ (four à 250°C) à 2×10^{10} at/cm³ (four à 400°). Dans le cas du maser, elle est voisine de 3×10^{12} at/cm³. Comme la région commune aux faisceaux lasers et au jet a un volume de quelques mm³ environ, environ 10^5 à 5×10^9 atomes interagissent avec les lasers, qui excitent dans un niveau $n \sim 30$ environ 10^2 à 5×10^6 atomes (une valeur typique étant 10^4 atomes de Rydberg créés par impulsion laser).

On peut se faire une idée des collisions entre atomes du jet en raisonnant de la manière suivante : plaçons-nous dans le référentiel propre d'un atome donné du jet. Il entrera en collision avec les atomes dont les vitesses dans ce référentiel sont dirigées vers l'atome considéré. On peut considérer que tous les atomes du jet ont des vitesses de même direction, mais de valeurs différentes. A cause de la grande largeur de la distribution maxwellienne des vitesses dans un jet, qui est de l'ordre de la vitesse moyenne $\bar{v}$ de la distribution, la distribution des vitesses dans le repère de l'atome sera centrée

en $v = 0$, avec une largeur de l'ordre de v : ceci nous conduit à supposer que le jet, dans le repère d'un atome en mouvement, ressemble à un "gaz unidirectionnel" dont la pression est celle qui règne au niveau de l'atome qui se déplace. Le libre parcours moyen λ'_ℓ dans la direction du jet est donné par :

$$\lambda'_\ell = \frac{1}{n_\ell \sigma} \quad (\text{IV.4})$$

Pour obtenir le libre parcours moyen dans le repère du laboratoire λ_ℓ , il faut rajouter la longueur $\bar{v}t$ où t est le temps moyen entre deux collisions qui est peu différent de λ'_ℓ/v . On obtient donc :

$$\lambda_\ell \approx \frac{2}{n_\ell \sigma} \quad (\text{IV.5})$$

En prenant une section efficace σ de $10^5 \text{ \AA}^2$, on obtient un libre parcours qui varie de 10 m à 10 cm pour des densités de 2×10^8 à $2 \times 10^{10} \text{ at/cm}^3$, et atteint seulement quelques mm pour $n_\ell = 3 \times 10^{12} \text{ at/cm}^3$. Ces chiffres, dont il faut souligner le caractère très approximatif à cause de notre mauvaise connaissance de σ et du caractère très approché de l'expression (IV.5), sont certainement pessimistes, car nous avons pu observer, dans les conditions de densité élevée, une propagation d'états de Rydberg excités sur une distance de plusieurs centimètres.

2. IONISATION PAR CHAMP

Nous allons décrire maintenant la détection des états très excités par ionisation sélective dans un champ électrostatique. Cette méthode ⁽¹²¹⁾⁽¹²²⁾, spécifique des états de Rydberg, présente, nous le verrons, de nombreux avantages.

Le dispositif expérimental est décrit sur la figure 37 : le jet d'atomes passe entre les deux plaques d'un condensateur plan (dimensions 5 cm × 5 cm environ, distance entre plaques 0,8 mm à 1 cm, définie par des cales de plexiglass).

CHAMPS D'IONISATION EN V/cm CALCULES PAR L'EXPRESSION HYDROGENOÏDE

n	niveaux S	niveaux P	niveaux D
23	1 462	1 336	1 151
24	1 220	1 120	971
25	1 027	946	825
26	870	804	705
27	742	688	606
28	637	592	524
29	550	512	455
30	477	445	398
31	416	389	349
32	364	342	307
33	320	301	271
34	283	266	241
35	251	236	215
36	223	211	192
37	199	188	172
38	178	169	154
39	160	152	139
40	144	137	126

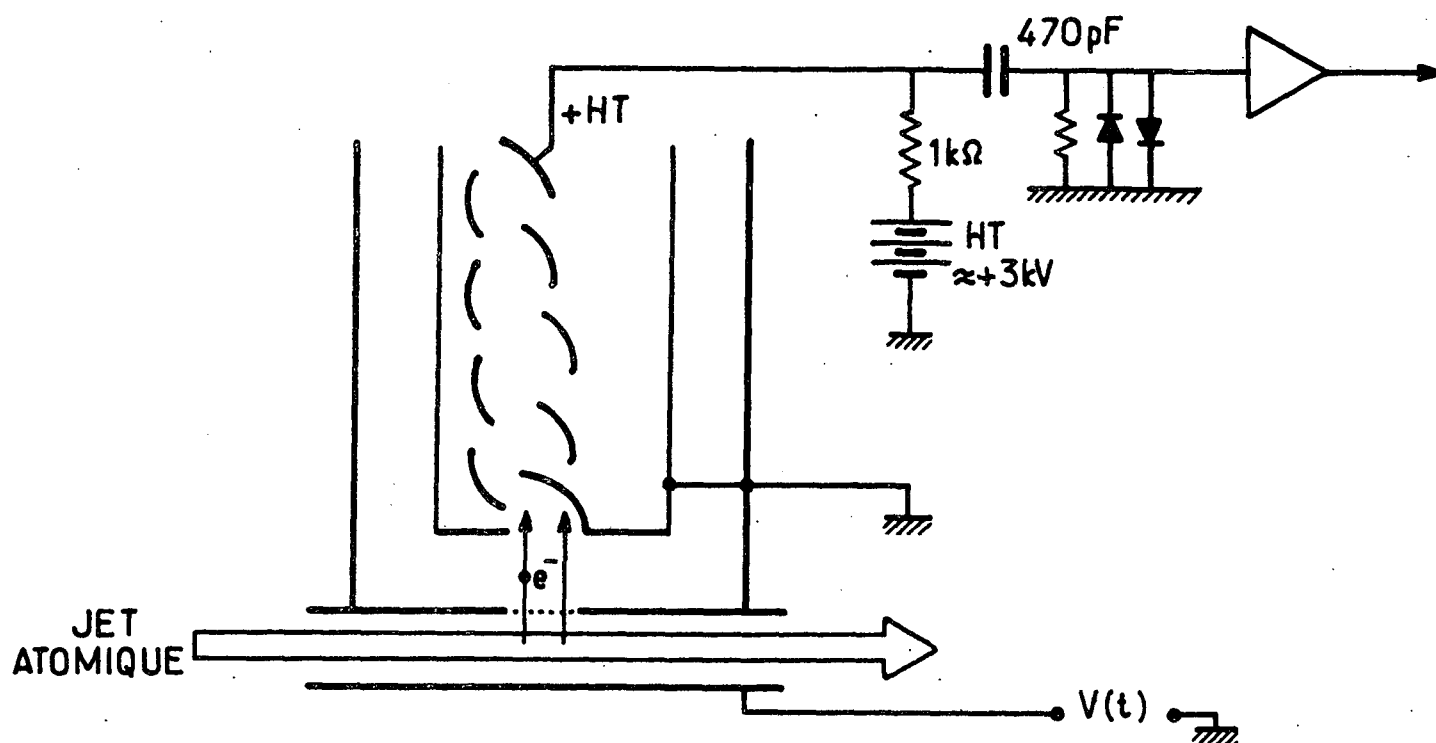


Fig - 37

La plaque inférieure du condensateur est connectée par un câble blindé à un générateur de pulse de tension $V(t)$. La plaque supérieure, reliée à la masse générale de l'expérience, comporte en son centre un trou de 1 cm^2 recouvert par une grille très fine. La première dynode d'un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes RTC 50 P3R est placée 1 cm au-dessus de cette grille et collecte les particules chargées résultant de l'ionisation des atomes très excités du jet par le champ électrostatique qui règne à l'intérieur du condensateur. Un tel dispositif permet donc de détecter les états excités dont le champ critique d'ionisation F_c est inférieur ou égal au champ créé dans le condensateur.

Le tableau ci-contre donne les valeurs des champs critiques F_c pour les niveaux de Rydberg S, P et D entre 23 et 40, calculés par la formule hydrogénoïde :

$$F_c = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \frac{1}{16v^4} = \frac{3,21 \times 10^8}{v^4} \text{ V/cm} \quad (\text{IV.6})$$

Nous avons vu, dans le chapitre III, que ces valeurs ne correspondaient pas exactement au champ critique réel d'ionisation, mais elles en donnent une valeur approchée qui permet de fixer les idées. Le tableau montre donc qu'il suffit d'un champ inférieur à 1,5 kV/cm pour ioniser tous les états de $n \geq 23$, et d'autre part que les champs critiques entre niveaux consécutifs d'une même série diffèrent dans cette gamme de quelques dizaines de volts.

Il suffit alors d'appliquer la méthode suivante pour obtenir un signal qui sélectionne les différents états de Rydberg entre eux (voir figure 38) : l'impulsion de tension $V(t)$ est en fait une rampe de tension qui démarre à partir de $V = 0$ à un instant donné t_0 et croît jusqu'à une valeur $V_{\max}$. Pendant la montée de l'impulsion, le champ à l'intérieur du condensateur passe par toutes les valeurs croissantes et franchit donc successivement les seuils d'ionisation de tous les niveaux de Rydberg, en commençant par les plus excités.

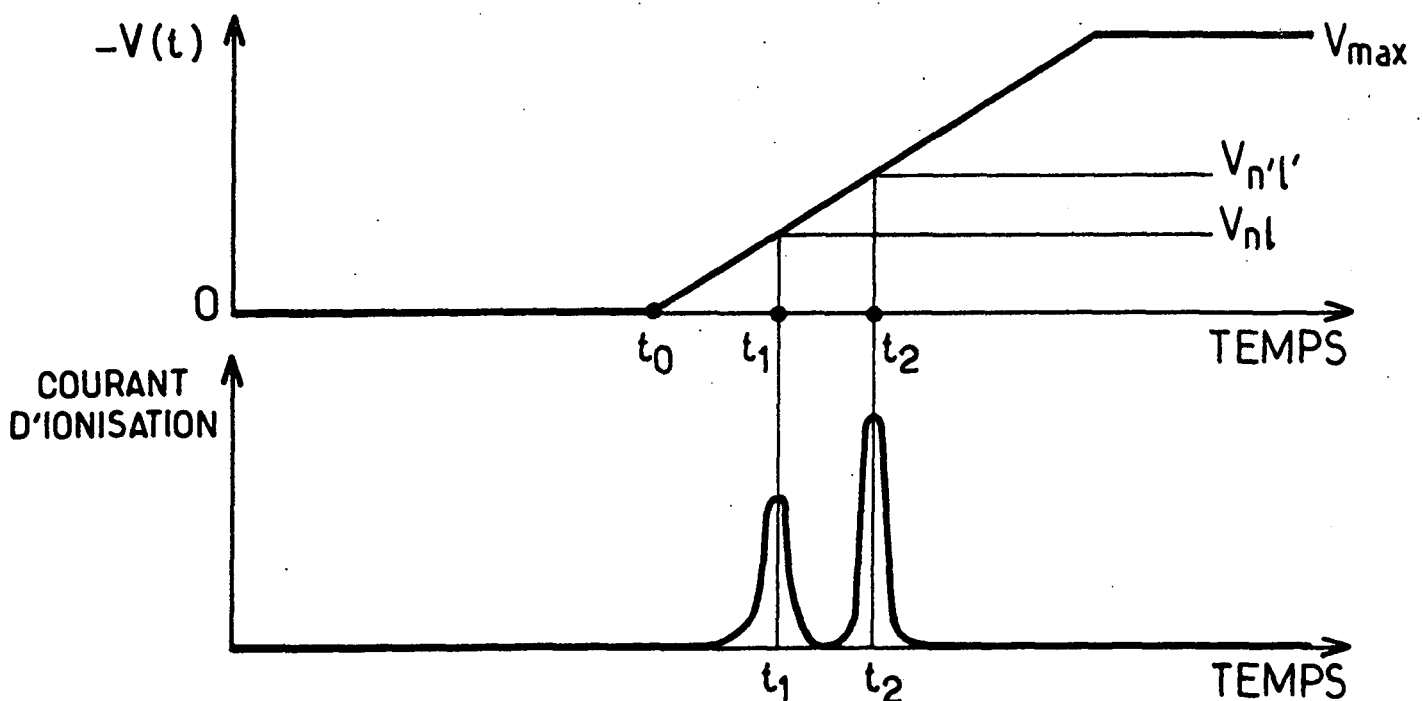


Fig - 38

Supposons par exemple que deux niveaux de Rydberg $|n\ell\rangle$ et $|n'\ell'\rangle$ soient peuplés à l'instant t_0 du début du processus d'ionisation. Alors le niveau le plus excité, ici $|n\ell\rangle$, sera d'abord ionisé à l'instant t_1 et donnera naissance à un pic dans le courant d'ionisation centré autour de l'instant t_1 . Puis le niveau $|n'\ell'\rangle$ sera ionisé à l'instant ultérieur t_2 où le champ électrostatique atteindra le seuil d'ionisation du niveau $|n'\ell'\rangle$. Le courant d'ionisation enregistré en fonction du temps apparaîtra donc sous la forme d'un "spectre" formé de pics correspondant aux différents niveaux de Rydberg et dont l'aire est proportionnelle à la population de l'état considéré au moment de l'ionisation.

On obtient donc une information très complète sur l'état du système au moment de la mesure. L'inconvénient d'une telle mesure est qu'il détruit l'atome observé au moment de l'observation. Il n'est donc pas possible de suivre l'évolution des populations d'un atome donné en fonction du temps, mais seulement de l'échantillonner en réalisant l'ionisation à des instants différents sur des atomes excités par des impulsions lasers successives.

Quels sont les phénomènes qui limitent la résolution de notre "spectroscopie à niveaux de Rydberg"? Il faut pouvoir être capable de distinguer le pic d'ionisation venant d'un niveau donné avec le pic provenant du niveau voisin :

- Tout d'abord, il faut que le processus d'ionisation d'un niveau donné soit concentré le plus possible dans le temps. Pour cela, il est infiniment préférable de détecter les électrons issus de l'ionisation des atomes plutôt que les ions; en effet, la dispersion des temps de transit jet-entrée du multiplicateur est très faible pour les électrons, même accélérés sous une faible tension, à cause de leur très grande vitesse (ils sont en fait accélérés, dans cette expérience, par une tension proche de la moitié de la tension appliquée entre les plaques du condensateur). D'autre part, il faut minimiser au maximum les inhomogénéités de champ à l'intérieur du condensateur et, pour cela, placer la grille loin des bords du condensateur et utiliser une grille la plus plane possible. Le taux de croissance du champ en fonction du temps n'a, lui, aucune incidence sur la résolution, puisqu'il agit de la même manière sur le temps d'ionisation d'un niveau donné et sur le temps qui sépare l'ionisation de deux niveaux consécutifs.

■ La détection de l'ionisation étant quasiment instantanée et l'homogénéité du champ dans le condensateur meilleure que 1%, on peut espérer pouvoir séparer des niveaux dont les énergies d'ionisation ne diffèrent que de quelques volts. En fait, il n'en est rien car, comme nous l'avons souligné dans le chapitre III, la notion de seuil du phénomène d'ionisation n'est pas rigoureuse et celle-ci se produit sur un domaine large de plusieurs volts qui dépend des caractéristiques exactes du pulse de tension $V(t)$. De plus, les différents sous-niveaux correspondant à des valeurs différentes de m_L s'ionisent dans des champs différents (¹⁰⁷). Ces limitations intrinsèques au phénomène d'ionisation limitent la résolution de notre spectroscopie : il n'est pas possible de discriminer simplement les sous-niveaux de structure fine d'un niveau donné (il est cependant possible de le faire dans certaines circonstances (¹⁰⁷)), mais il n'est pas possible non plus de distinguer simplement les différents niveaux $|n\ell\rangle$ ayant des valeurs très peu différentes du nombre quantique effectif $n - \delta_\ell$. La seule manière de les distinguer est la forme précise du signal d'ionisation qui présente d'autant plus de structures que le moment cinétique ℓ est plus grand. Il est par contre parfaitement possible de séparer les signaux d'ionisation issus de niveaux dont les nombres quantiques effectifs diffèrent de plus d'une demi-unité, et cela sans limitation supérieure sur la valeur de n . Si on regarde les phénomènes dans le détail, les choses sont plus compliquées (en particulier, des niveaux bien séparés en champ nul comme les niveaux nS et $(n-1)P$ s'ionisent en fait pour des valeurs de champs très proches) mais les conclusions énoncées restent valables.

Le "spectroscopie à états de Rydberg" a donc une très bonne résolution (il faudrait un spectroscopie optique à très haute résolution pour distinguer les raies de fluorescence correspondantes), mais il a aussi une excellente luminosité, indépendante de sa résolution, à la différence des spectroscopies optiques dont la luminosité diminue quand la résolution augmente. En effet, le processus d'ionisation par champ ionise tous les atomes dans un état de Rydberg donné, le champ électrostatique accélère dans la même direction tous les électrons résultant de l'ionisation et le rendement quantique du processus de multiplication électronique est proche de 1 dès que l'électron incident a une énergie supérieure à quelques dizaines d'électrons-volts. Le rendement du processus de détection est donc proche de 1 et n'est limité que

par la transparence de la grille et le rendement du processus de multiplication. On gagne donc un facteur de l'ordre de 100 par rapport à une détection optique, à cause de l'angle solide limité de collection des photons et du faible rendement quantique d'un photomultiplicateur. On peut donc en fait pratiquement compter un par un tous les atomes portés dans un état très excité donné. Nous verrons, dans les chapitres suivants, tous les avantages de cette extraordinaire sensibilité de détection.

Donnons maintenant quelques détails techniques sur le système de détection :

- Le générateur de pulse de champ donne des impulsions négatives qui passent de 0 à quelques kilovolts sur un temps de l'ordre de la microseconde. Nous avons utilisé des systèmes différents pour produire ces impulsions haute tension rapides. Si on désire des impulsions de haute tension ($> \text{kV}$) et très rapides ($< 100 \text{ ns}$), il est nécessaire d'utiliser un système déclenché par thyatron (décrit par exemple dans la thèse de 3ème cycle de J.M. RAIMOND ⁽⁷³⁾) ou par krytron (générateur ORTEC HV 100N ; temps de montée : quelques ns). Ces systèmes, basés sur des tubes à avalanche, ont l'inconvénient de présenter des instabilités de coup à coup dans la forme exacte de la rampe $V(t)$ et dans la valeur de V_{max} , ce qui peut être gênant si on veut moyenner les signaux sur un certain nombre de coups successifs du laser. Pour des impulsions de tension inférieure ($< 1,5 \text{ kV}$) et de temps de montée plus grand ($\gtrsim 1 \mu\text{s}$), des systèmes basés soit sur une série de transistors haute-tension fonctionnant en régime d'avalanche, soit sur des tubes à vide rapides, sont préférables car ils assurent une reproductibilité quasi parfaite de la forme de $V(t)$ de coup à coup, et permettent de construire très facilement n'importe quel pulse de tension de temps de montée, temps de palier, temps de descente ajustable à volonté. En fonctionnement courant, les pics dans le courant d'ionisation correspondants à des niveaux consécutifs sont séparés d'un temps inférieur ou égal à 100 ns.
- Le multiplicateur d'électrons est polarisé de telle sorte que la première dynode est au potentiel de la masse et de la plaque du condensateur portant la grille. En effet, toute tension accélératrice entre la région d'ionisation et l'entrée du multiplicateur d'électrons est génératrice de signal parasite qui perturbe les mesures; cela est dû au fait que les électrons existant dans

la chambre à vide ou résultant de la photonionisation des atomes, ou des surfaces voisines, sont alors recueillis et comptés par le multiplicateur. De même, l'installation d'une optique électronique destinée à focaliser les électrons sur le multiplicateur et ainsi à augmenter la taille de la région utile d'ionisation nécessite l'installation de tensions accélératrices génératrices de signaux parasites. L'autre avantage d'une telle polarisation de la chaîne de dynodes du multiplicateur est un meilleur écrantage du champ de fuite du multiplicateur : en effet, le point de plus haute tension du multiplicateur, qui est alors l'anode, se trouve à l'autre extrémité, donc très loin de la grille. Il est alors facile de l'écranter par une cage de Faraday. Le champ de fuite à travers la grille au niveau de la région d'ionisation n'est alors pas supérieur à 0,1 V/cm. Nous verrons que ce champ très faible est cependant suffisant pour perturber certaines de nos mesures.

■ L'inconvénient d'un tel montage est alors que le signal anodique se trouve sur une haute tension positive ($\leq 3,5$ kV). Il faut donc le découpler de cette haute tension, ce qui est fait par l'intermédiaire d'un condensateur haute tension. Le signal une fois ramené à un potentiel proche de 0 est amplifié par un ou plusieurs préamplificateurs rapides à faible bruit (SCD ou SCHLUMBERGER type 741) . Le risque existe cependant d'un microclaquage dans le condensateur ou, plus souvent, d'un claquage entre dynodes du multiplicateur à cause d'un léger dépôt de sodium métal. Le pulse de haute tension qui en résulte peut traverser le condensateur et endommager le premier amplificateur. Nous avons donc disposé entre le condensateur et le premier amplificateur un système de protection formé de diodes rapides placées tête bêche. Ce système met à la masse les impulsions moyenne tension même très rapides et sert de fusible pour les éventuelles impulsions haute tension.

■ Enfin, le signal issu du multiplicateur d'électrons, une fois convenablement amplifié, doit être traité et, le cas échéant, moyenné. Plusieurs techniques ont été utilisées :

- i) Lorsqu'il s'agit de contrôler les phénomènes et voir qualitativement leur évolution en fonction de certains paramètres, le signal est simplement envoyé sur un oscilloscope rapide (TEKTRONIX R7912) qui permet donc de voir le signal d'ionisation en fonction du temps. Les différents pics d'ionisation qui apparaissent sont identifiés en balayant la longueur d'onde d'exci-

tation de manière à faire apparaître successivement les pics d'ionisation correspondant à des niveaux consécutifs. Cette méthode ne permet évidemment de repérer que les niveaux S et D; la position des niveaux P et F est déduite par interpolation ou en réalisant des transitions S-P ou D-P ou D-F par une onde millimétrique (voir chapitre VII).

- ii) Le TEKTRONIX R7912 est en fait plus qu'un oscilloscope rapide, c'est un digitaliseur de transitoires, qui permet de stocker toute l'information contenue dans une trace donnée. En effet, les coordonnées des points illuminés sur l'écran de l'oscilloscope sont digitalisées et stockées dans une mémoire (l'appareil enregistre en fait 512 points répartis sur la trace). Le contenu de cette mémoire peut être transféré avant le coup suivant du laser dans un moyenneur multicanal construit par l'atelier d'électronique du laboratoire, dont les 512 mémoires contiennent alors les ordonnées des points successifs de la trace. On peut alors éventuellement ajouter point par point les différentes traces correspondant à des coups successifs du laser pour améliorer le rapport signal sur bruit, ou bien retrancher deux traces données pour faire apparaître les éventuelles différences entre deux signaux. Le contenu des mémoires du moyenneur peut être transféré sur un enregistreur X-Y ou bien sur bande perforée pour pouvoir être ensuite traité par ordinateur. Il peut aussi être transféré sur bande magnétique, comme indiqué dans la thèse de 3ème cycle de J.M. RAIMOND (⁷³).

- iii) Dans de nombreuses expériences, il est nécessaire d'avoir un signal analogique proportionnel à la population d'un niveau de Rydberg donné. Pour cela, nous utilisons un boxcar (PAR 162 avec tiroirs PAR 164). Cet appareil n'enregistre le signal que pendant le temps Δt d'une porte donnée ajustable en durée et en position. Il suffit donc de disposer cette porte de manière qu'elle corresponde au signal d'ionisation d'un niveau donné en excluant les signaux d'ionisation des niveaux voisins. Le boxcar n'enregistre alors que les atomes ionisés dans un niveau donné. Une quantité d'électricité proportionnelle à ce signal est alors stockée de manière analogique dans un condensateur jusqu'au coup suivant du laser. Pour obtenir un signal qui ne croisse pas linéairement en fonction du temps mais garde une valeur constante proportionnelle à la moyenne du signal reçu pendant N portes successives, le condensateur se décharge légèrement pendant l'ouverture de la porte, avec une constante de temps τ . Le nombre N de signaux moyennés est de l'ordre de $\tau/\Delta t$.

En général, celui-ci est de l'ordre de quelques dizaines. L'appareil dispose en outre d'une mémoire digitale utile pour "rafraichir" la mémoire constituée par le condensateur et compenser ses pertes par fuite entre deux coups du laser. Cette mémoire est utile dans notre cas, car nous travaillons à faible taux de répétition (~ 10 Hz). A la sortie du boxcar, on dispose donc d'un signal analogique proportionnel à la moyenne de la population d'un niveau de Rydberg donné sur une dizaine d'impulsions du laser. On peut enregistrer alors les variations de cette population en fonction d'un paramètre variable de l'expérience. En fait, le boxcar PAR 162 est bicanal et peut enregistrer et moyenner les signaux dans deux portes différentes (mais de largeurs identiques) : on peut donc mesurer simultanément les populations de deux niveaux ou même mesurer le quotient des populations de deux niveaux donnés. Le signal quotient est alors nettement moins sensible aux fluctuations de population dues aux fluctuations d'intensité et de fréquence de l'excitation laser (ces fluctuations dans la population d'un niveau excité donné peuvent atteindre 50% du signal).

Enfin, pour certaines expériences réalisées sur un jet de très faible intensité, nous avons utilisé un "boxcar digital" réalisé par l'atelier d'électronique du laboratoire qui compte les impulsions provenant d'électrons individuels arrivant dans une porte donnée et ajoute les nombres correspondant à un nombre donné de portes semblables successives.

Nous donnerons, au cours de la description des différentes expériences, dans les chapitres ultérieurs, des précisions supplémentaires sur les aspects expérimentaux spécifiques de telle ou telle expérience.



☆ ☆ CHAPITRE V ☆ ☆

"EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE PAR BATTEMENT QUANTIQUE
SUR LES NIVEAUX MOYENNEMENT EXCITES DU SODIUM"

Les premières expériences de spectroscopie des états de Rydberg que nous avons effectuées dans le cadre de ce travail ont porté sur la mesure de la structure fine des niveaux D du sodium pour des valeurs de n moyennement élevées ($9 \leq n \leq 16$), par la méthode des battements quantiques. On trouvera, dans la thèse de 3ème cycle de M. GROSS ⁽¹²³⁾, une description détaillée de la phase préliminaire de ces expériences, du montage expérimental, ainsi que le calcul du signal de battement quantique. Nous avons exposé la totalité des résultats obtenus dans une série de 3 articles ⁽¹²⁴⁾⁽⁹⁸⁾⁽⁵⁷⁾. Le présent chapitre sera consacré à une description assez rapide de ces expériences, en insistant sur les motivations, les résultats, et sur les limitations de ce type d'investigations.

A. GENERALITES

La motivation de cette série d'expériences a été double :

(i) Nous avons vu, dans la partie F du chapitre I, que sur certaines séries de niveaux dans les alcalins, on observe une inversion inhabituelle de la structure fine, c'est-à-dire que le niveau de $J = \ell - \frac{1}{2}$ se trouve avoir une énergie supérieure au niveau de $J = \ell + \frac{1}{2}$ issu du même niveau orbital $|n\ell\rangle$. A l'époque du début de ces expériences, des mesures de spectroscopie par interférométrie classique ⁽¹²⁵⁾, et plus récemment des mesures d'absorption à deux photons sans effet Doppler ^[(126) à (129)] avaient en particulier montré qu'il existait une telle inversion dans les niveaux 3D, 4D, 5D et 6D du sodium. Nous avons aussi montré qu'on ne pouvait pas rendre compte de cette inversion dans le cadre d'une théorie à potentiel central. Il était donc intéressant de mesurer la même structure et son signe pour des niveaux de n plus grand pour voir si ce comportement inhabituel de la structure fine persistait ou si, pour une certaine valeur n_0 , la structure fine redevenait "normale", donc positive (comme c'est le cas par exemple pour les niveaux D du rubidium où la structure est négative pour le 4d, puis positive pour les niveaux d suivants).

(ii) Les structures fines étant supposées, par extrapolation, être de l'ordre de 100 Mégahertz pour n de l'ordre de 10, la mesure de telles

petites structures nécessitait l'emploi de méthode de spectroscopie de haute résolution, avec élimination de l'effet Doppler. La mesure de la structure fine dans les niveaux de Rydberg D du sodium, facilement excitable avec les lasers à colorants pulsés, a constitué une expérience de démonstration de la méthode de spectroscopie par battements quantiques, qui venait d'être mise au point ⁽¹³⁰⁾.

Rappelons brièvement le principe de la spectroscopie par battements quantiques. (On trouvera une discussion plus détaillée de cette méthode dans l'article de revue ⁽¹³¹⁾ et la référence ⁽¹³²⁾).

Considérons un atome ou une molécule dont les niveaux d'énergie sont représentés par la figure 39. Il est excité à partir de son état fondamental $|g\rangle$ par une impulsion lumineuse très brève. Le spectre de la lumière

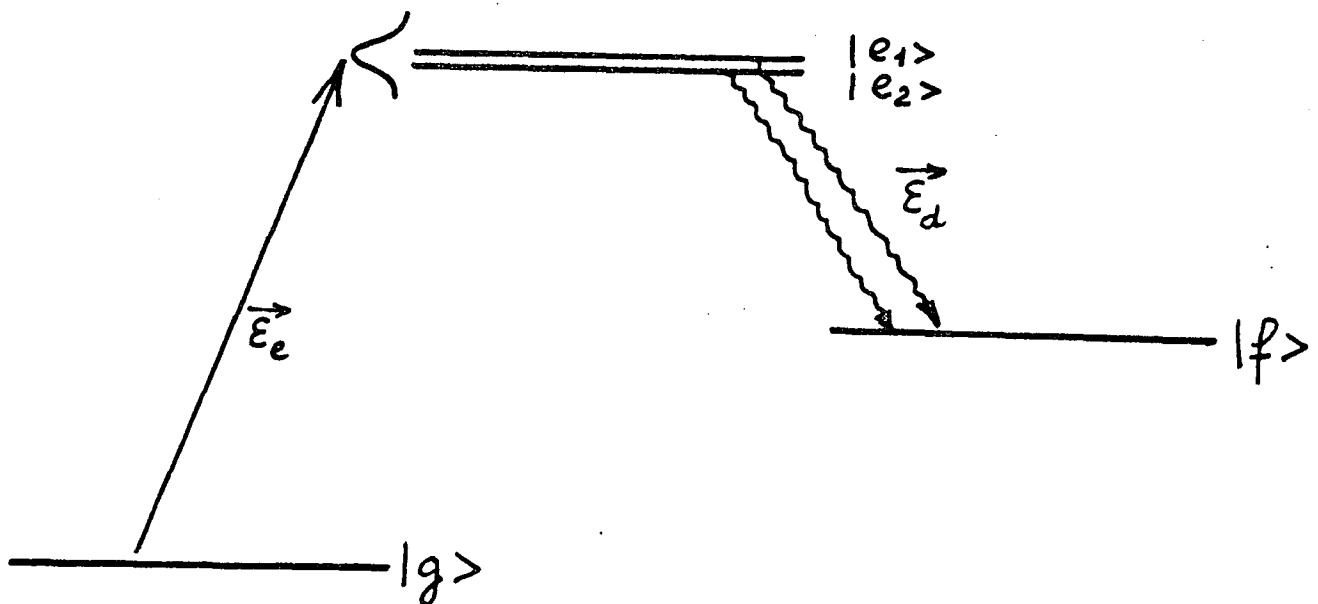


FIGURE 39

excitatrice est supposé suffisamment large pour que les deux niveaux $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$ puissent être peuplés. De plus, nous supposons que la polarisation de la lumière $\vec{\epsilon}_e$ est choisie de telle sorte que l'impulsion lumineuse peuple une superposition cohérente des niveaux $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$, c'est-à-dire que des cohérences $\rho_{e_1 e_2}$ sont créées dans la multiplicité excitée $|e\rangle$. Après la fin de l'impulsion, la matrice de l'état excité va évoluer sous l'effet du hamiltonien de l'atome libre. En particulier, la cohérence $\rho_{e_1 e_2}(t)$ précesse et varie proportionnellement à $e^{-i\omega_{21}t}$ où ω_{21} est la fréquence de Bohr relative à la transition $|e_1\rangle \rightarrow |e_2\rangle$. Pour mesurer cette fréquence, il suffit donc de trouver une observable sensible à la cohérence $\rho_{e_1 e_2}$. Le choix de telles observables est assez large; expérimentalement, le plus simple est d'observer la fluorescence de la multiplicité $|e\rangle$ vers un niveau final $|f\rangle$ avec une polarisation donnée $\vec{\epsilon}_d$. Un choix judicieux de $\vec{\epsilon}_d$ va donner une intensité de fluorescence $I(t)$ dépendant de $\rho_{e_1 e_2}$. Dans ce cas, $I(t)$ pourra se mettre sous la forme :

$$I(t) = I_0 e^{-\Gamma t} (1 + \alpha \cos \omega_{21} t) \quad (V.1)$$

où Γ est le taux de désexcitation spontanée supposé identique des niveaux $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$. On observera donc un signal de battement dont la fréquence nous fournira la valeur de la structure $|e_1\rangle \rightarrow |e_2\rangle$.

Il est maintenant classique d'expliquer l'apparition de ce signal modulé en termes d'interférence quantique entre 2 chemins possibles pour le système et indiscernables par l'observation : le chemin $g \rightarrow e_1 \rightarrow f$ et le chemin $g \rightarrow e_2 \rightarrow f$. Il faut donc prendre le carré de la somme des amplitudes pour trouver le signal, et le terme croisé va donner naissance au battement.

Nous nous sommes ici intéressés à un seul atome excité par une seule impulsion. On montre facilement que la phase du battement et la profondeur de modulation α sont imposées uniquement par la nature de l'excitation et de la détection. Seul I_0 est proportionnel à l'intensité du pulse exciteur. Les battements émis par les différents atomes excités au même moment vont donc être en phase les uns par rapport aux autres, et l'échantillon émettra un signal macroscopique modulé. L'effet Doppler ne brouille pas non plus

les battements, puisque le processus d'interférence a lieu à l'intérieur de chaque atome, quelle que soit sa vitesse. Seule subsiste une dispersion résiduelle sur ω_{21} due à l'effet Doppler sur cette basse fréquence et non plus sur la fréquence optique ω_g . Celle-ci brouille les battements sur un temps de l'ordre de $\frac{2\pi}{\omega_{21}} \times \frac{1}{\frac{2v}{c}}$ où v est la vitesse thermique des atomes : ce temps permet donc d'enregistrer plusieurs centaines de milliers de périodes, si, bien entendu, le facteur global de décroissance $e^{-\Gamma t}$ n'a pas annulé le signal en un temps plus court. Enfin, il est possible d'ajouter les signaux $I(t)$ issus d'impulsions successives, même si l'excitation varie en intensité de coup à coup. Cette propriété permet donc de mesurer des structures de niveaux dont la fluorescence est faible, puisqu'il suffit de moyenner suffisamment longtemps pour que le signal apparaisse.

Le battement étant d'autant plus lent, donc plus facilement mesurable, que la structure est plus petite, la méthode des battements quantiques, à l'encontre de la plupart des autres méthodes de spectroscopie, est particulièrement adaptée à la mesure de très petites structures (elle est par contre limitée supérieurement en fréquence par le temps de réponse finie des photomultiplicateurs et de l'électronique et par la durée de l'impulsion excitatrice). Ajoutons enfin que c'est l'atome libre lui-même qui révèle sa fréquence propre, sans qu'il soit besoin ni de balayer un paramètre (champ, fréquence) pour obtenir une résonance, ni d'extrapoler les mesures à puissance excitatrice nulle.

B. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE EN CHAMP ELECTROSTATIQUE NUL

1. MONTAGE EXPERIMENTAL

La méthode retenue pour mesurer la structure fine des niveaux de la série D implique la mesure de la fluorescence de ces niveaux. Elle ne permet donc pas, comme nous l'avons fait remarquer au chapitre précédent, d'étudier aisément des niveaux de Rydberg de nombre quantique trop élevé. Nous nous sommes donc restreints à l'étude des niveaux de nombre quantique princi-

pal n autour de la dizaine, qu'il est plus pratique d'étudier en cellule.

Les niveaux nD, avec n compris entre 9 et 16, sont donc excités en échelon à partir du niveau fondamental 3S via le niveau de résonance 3P, comme indiqué dans le chapitre précédent. Pour observer les battements quantiques, il est nécessaire que la durée de l'impulsion laser excitatrice soit nettement plus courte que la période des battements à observer; c'est ce qui est réalisé dans nos expériences puisque la durée des lasers (~ 3 ns) autorise des battements jusqu'à quelques centaines de MHz. Il est d'autre part nécessaire de passer intermédiairement par le niveau $P_{3/2}$ si on veut exciter simultanément les sous-niveaux $J = 3/2$ et $J = 5/2$ du niveau nD.

La cellule est maintenue à une température uniforme réglée à environ 150°C, excepté son queusot qui joue le rôle de paroi froide, réglé à environ 130°C (ou moins). Cela assure une pression de vapeur de sodium aux alentours de $1,5 \times 10^{-6}$ Torr, c'est-à-dire à une densité d'atomes de l'ordre de 6×10^{10} at/cm³. Pour des pressions supérieures, on assiste à une rapide dégradation du contraste des battements, à cause des collisions qui détruisent la cohérence.

Les deux faisceaux lasers de longueur d'onde λ_1 et λ_2 sont envoyés dans la cellule selon le même axe mais avec des directions de propagation opposées (voir figure 40). Chacun des faisceaux est polarisé à l'aide des polariseurs P_1 et P_2 . La fluorescence est recueillie perpendiculairement à l'axe des faisceaux lasers, analysée en polarisation par le polariseur P_3 , puis filtrée par le filtre F. Les photons sont ensuite détectés par un photomultiplicateur rapide (RCA 1P28). Le filtre F (Wratten) sert à éliminer la fluorescence jaune $3P \rightarrow 3S$ résultant de la cascade à partir du niveau peuplé D, ainsi que la fluorescence dans l'ultra-violet lointain résultant de la cascade $nD \rightarrow n'P \rightarrow 3S$ ($n' \sim n$). Le photomultiplicateur n'est donc sensible qu'aux photons émis sur la transition $nD \rightarrow 3P$ avec une polarisation choisie.

La cellule a été choisie de grande longueur ($\ell \sim 10$ cm) et la région de détection de la fluorescence limitée pour diminuer les effets de lumière parasite diffusée ou réfléchiée par les faces internes de la cellule.

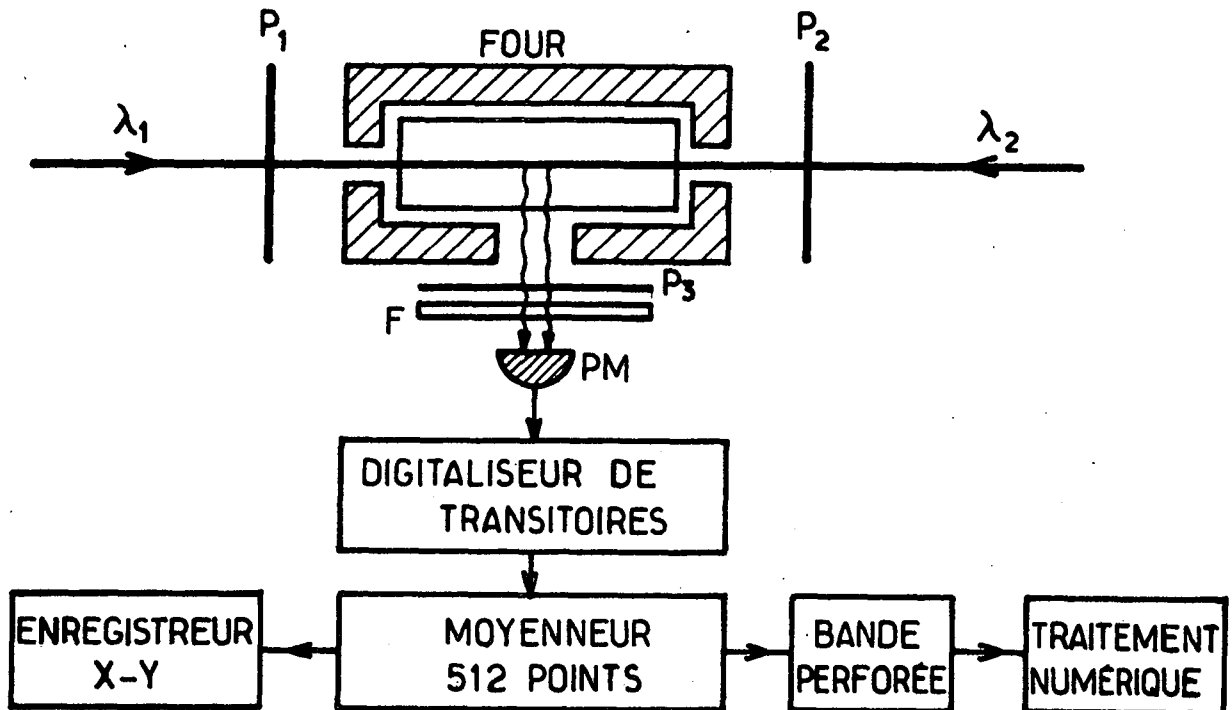


Fig - 40

Une fraction même minime de la lumière laser qui pénètre dans le photomultiplicateur est tout de même beaucoup plus intense que la fluorescence à détecter. Le photodétecteur est alors "aveuglé" pendant plusieurs dizaines de ns, temps pendant lequel on ne peut pas enregistrer de signal de fluorescence.

Enfin, une paire de bobines de champ servent à compenser le champ magnétique terrestre au niveau de la région d'interaction.

Le signal de fluorescence issu du photomultiplicateur est ensuite envoyé dans le digitaliseur de transitoire et moyenné sur un grand nombre de coups du laser dans le moyennneur à 512 points selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Le résultat de l'accumulation est soit directement enregistré sur table traçante, soit enregistré sur bande perforée. Cette bande perforée est ensuite traitée dans un ordinateur PDP qui calcule la transformée

de Fourier du signal sur 512 points lui aussi et donne le résultat sur table traçante.

Précisons enfin que la base de temps du digitaliseur de transitoire et de tout le système de détection est étalonnée en enregistrant à l'aide de la même chaîne de détection le signal d'un synthétiseur de fréquence Schlumberger de fréquence bien connue, peu différente de la fréquence des battements à observer.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Le signal est enregistré avec une certaine disposition des polariseurs P_1 , P_2 et P_3 . Comme le nombre d'atomes excités est de l'ordre de 10^4 à 10^5 par coup laser pour $n = 10$ et inférieur pour les niveaux plus excités et comme le montage expérimental ne permet de détecter que 1% environ des photons de fluorescence, le nombre total de photons de fluorescence détecté dans chacun des 512 canaux de la détection pour chaque coup laser est très faible (30 environ pour le 10D, 1 seul pour le 16D). Il en résulte que le signal vu en un seul coup comprend un bruit quantique du même ordre de grandeur que le signal. Il est donc absolument indispensable d'accumuler le signal de fluorescence sur un grand nombre de coups du laser (1000 pour $n = 9, 10$; 2000 pour n de 11 à 13; 4000 pour $n = 14, 15$; 8000 pour $n = 16$). Les battements quantiques apparaissent alors nettement.

Le calcul précis du signal (^{132}) montre que dans le cas présent d'une excitation en échelon, en passant par le niveau $P_{3/2}$ et de battements de structure fine, la profondeur de modulation du signal est faible, de l'ordre de 3 à 30%, et dépend fortement de la disposition des trois polariseurs P_1 , P_2 et P_3 . Donnons les résultats dans le cas de 3 polarisations linéaires parallèles ou perpendiculaires entre elles :

	Polarisations			profondeur de modulation α
	$3S-3P_{3/2}$ P_1	$3P_{3/2}-nD$ P_2	$nD-3P_{3/2}$ P_3	
1)	$\updownarrow$	$\updownarrow$	$\updownarrow$	3,64%
2)	$\updownarrow$	$\updownarrow$	$\leftrightarrow$	-5,44%
3)	$\leftrightarrow$	$\updownarrow$	$\updownarrow$	28,90%
4)	$\leftrightarrow$	$\updownarrow$	$\leftrightarrow$	-22,36%
5)	$\leftrightarrow$	$\updownarrow$	$\curvearrowright$	-14,24%

La modulation maximale correspond à une excitation en échelon avec des polariseurs P_1 et P_2 croisés, détectés avec une polarisation P_3 parallèle à l'un des deux polariseurs P_1 ou P_2 .

La figure 41 montre comment on peut éliminer presque complètement la partie non modulée du signal à partir de ces considérations. En effet, on remarque que les battements sont en opposition de phase dans les cas 3) et 4), avec des profondeurs de modulation analogues. Il suffit alors de moyenner pendant le même nombre de coups les signaux de fluorescence avec les configurations 3) et 4) des polariseurs P_1 , P_2 , P_3 , et de retrancher les signaux correspondants a) et b). La différence élimine complètement le fond non modulé et double à peu près l'amplitude des battements : on obtient la courbe c) sur laquelle les battements apparaissent avec un excellent rapport signal sur bruit et qui est facilement traitable par ordinateur (la figure 41 correspond à des battements dans le niveau 9D).

La figure 42 montre les signaux obtenus sur les niveaux 9 à 16, avec mention de l'échelle des temps pour chaque enregistrement (cette échelle varie entre les niveaux 12 et 13). On constate que la fréquence de ces battements diminue au fur et à mesure que n augmente et, d'autre part, que le rapport signal sur bruit se détériore petit à petit. Nous n'avons par contre pas pu observer de battements sur les niveaux 7 et 8D : cela est simplement dû à

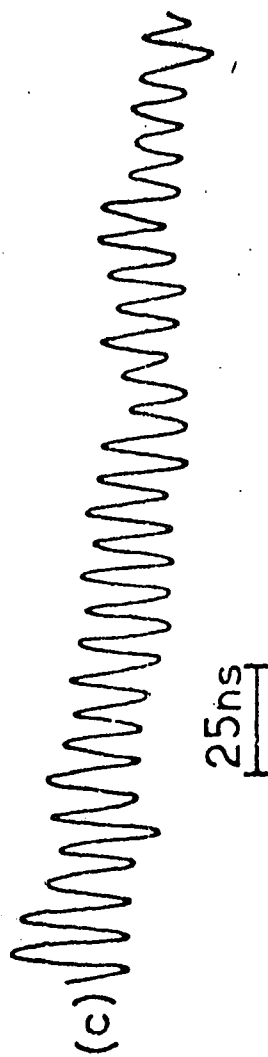
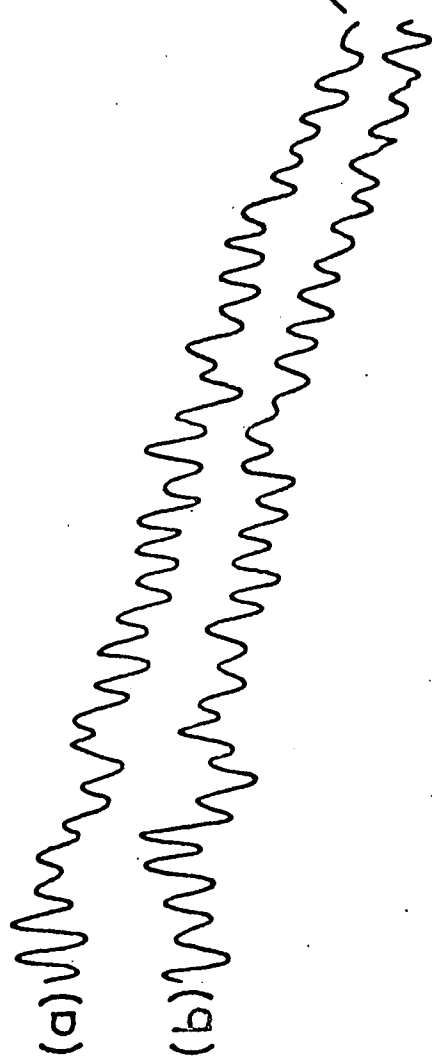
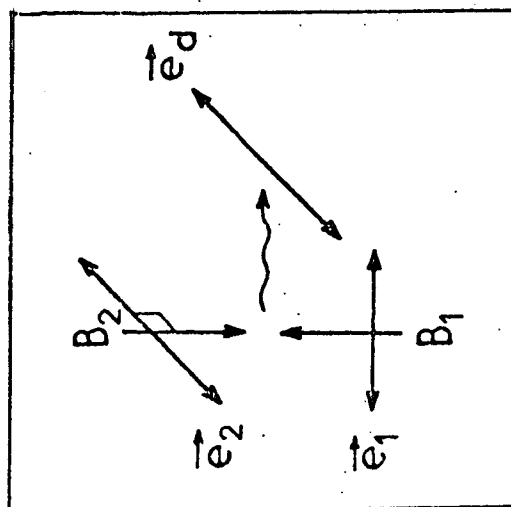
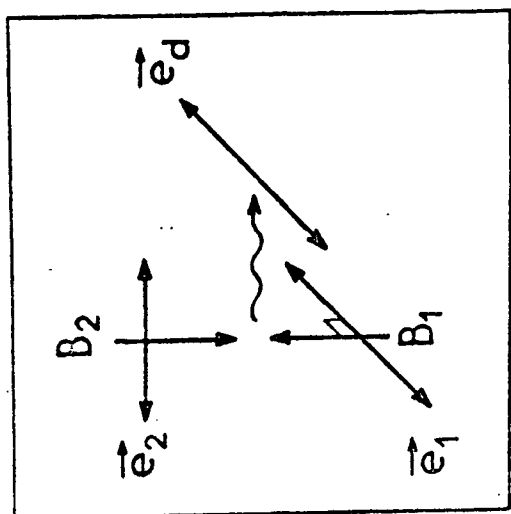


FIGURE 41

Fine Structure Quantum Beats in highly excited Na D states

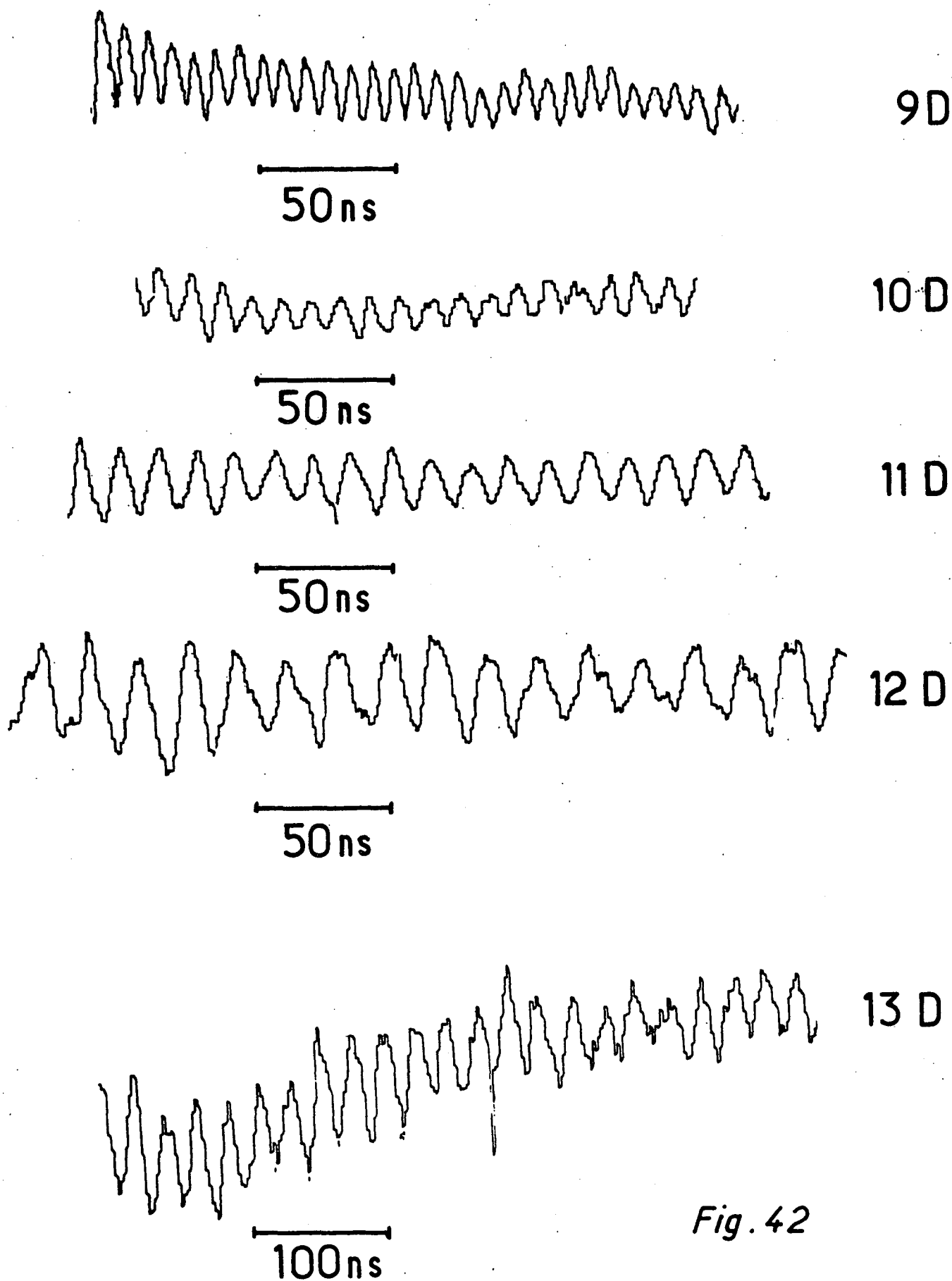


Fig. 42

la trop grande fréquence de ces battements (attendus autour de 250 MHz pour le 7D, 174 MHz pour le 8D et mesurés depuis nos expériences (¹³³)) qui est au-delà de la fréquence de coupure de notre montage expérimental (150 MHz environ). La figure suivante (43) montre le spectre de Fourier des battements dans le cas des niveaux 11D et 16D, qui illustre l'avantage de l'analyse spectrale numérique des signaux lorsque le rapport signal sur bruit se détériore. Le tableau suivant donne l'ensemble des structures fines des niveaux 9 à 16 déterminées à partir de ces enregistrements :

n	ΔE_{sf} (MHz)
9	124,5 $\pm$ 1,5
10	91,5 $\pm$ 1
11	70,0 $\pm$ 0,7
12	54,0 $\pm$ 0,5
13	42,8 $\pm$ 0,6
14	34,3 $\pm$ 0,8
15	28,0 $\pm$ 1
16	23,0 $\pm$ 1

La précision sur les mesures varie de 1% pour les plus petites valeurs de n où le rapport signal sur bruit est le meilleur à 4% pour n = 16.

C. EXPERIENCES DE BATTEMENTS QUANTIQUES EN CHAMP ELECTROSTATIQUE FAIBLE

La mesure de la fréquence des battements Stark sur les niveaux D du sodium présente deux intérêts essentiels :

- le premier est, bien entendu, qu'elle apporte des renseignements très intéressants sur le comportement des états excités dans un champ électrostatique faible et permet de mesurer la polarisabilité de ces niveaux. Dans le chapitre III, nous avons en effet montré que ces polarisabilités variaient comme la 7^e puissance du nombre quantique effectif. Elles vont donc prendre des valeurs gigantesques dans les niveaux 9 à 16D, environ 10⁵ fois plus grandes que dans

les niveaux peu excités. Les expériences que nous allons décrire ici ⁽⁹⁸⁾ ont en fait constitué la première mise en évidence expérimentale de cette extraordinaire sensibilité des états de Rydberg aux faibles champs électriques; ■ le second intérêt de ces études est qu'elles donnent le signe de la structure fine des niveaux D. En effet, les mesures que nous avons présentées jusqu'à présent ont l'inconvénient de ne donner que la valeur absolue de l'écart de fréquence entre les niveaux $D_{3/2}$ et $D_{5/2}$ et de n'apporter aucun renseignement sur la disposition relative de ces deux niveaux. Or, nous avons vu que les mesures effectuées dans les niveaux 3D à 6D avaient montré un comportement anormal, inversé, de cette structure. Les mesures de battements quantiques sur les niveaux 9D à 16D sont donc, pour l'instant, incomplètes, puisqu'elles ne répondent pas à l'importante question de savoir si cette inversion subsiste dans les états très excités ou si la structure redevient normale.

1. EXPRESSION DU SIGNAL DE BATTEMENT EN FONCTION DU CHAMP ELECTROSTATIQUE

Le paragraphe A du chapitre III donne l'expression du déplacement Stark des niveaux atomiques. Dans le cas des niveaux D, l'énergie du niveau $|nDjm_J\rangle$ dans un champ électrostatique $\vec{F}$ parallèle à Oz s'écrit :

$$E_{nDjm_J} = -\frac{1}{2} (\alpha_{nD})_0 F^2 - \frac{1}{2} (\alpha_{nDJ})_2 F^2 \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} + \Delta E_{nDJ} \quad (V.2)$$

où ΔE_{nDJ} est l'énergie du niveau en champ nul en incluant la structure fine.

La méthode des battements quantiques va donc nous fournir les fréquences de Bohr (ou du moins leur valeur absolue) correspondant à l'écart entre 2 sous-niveaux peuplés de manière cohérente par le laser. L'expérience que nous avons réalisée mesure la lumière de fluorescence à travers un polariseur P_3 parallèle à la direction z du champ électrostatique $\vec{F}$ et n'est donc sensible qu'aux cohérences entre niveaux de même valeur de m_J . Elle permet donc d'atteindre deux écarts énergétiques : entre les niveaux $|J=3/2, m_J=3/2\rangle$ et $|J=5/2, m_J=3/2\rangle$ et entre les niveaux $|J=3/2, m_J=1/2\rangle$ et $|J=5/2, m_J=1/2\rangle$. Ceux-ci sont donnés par les expressions :

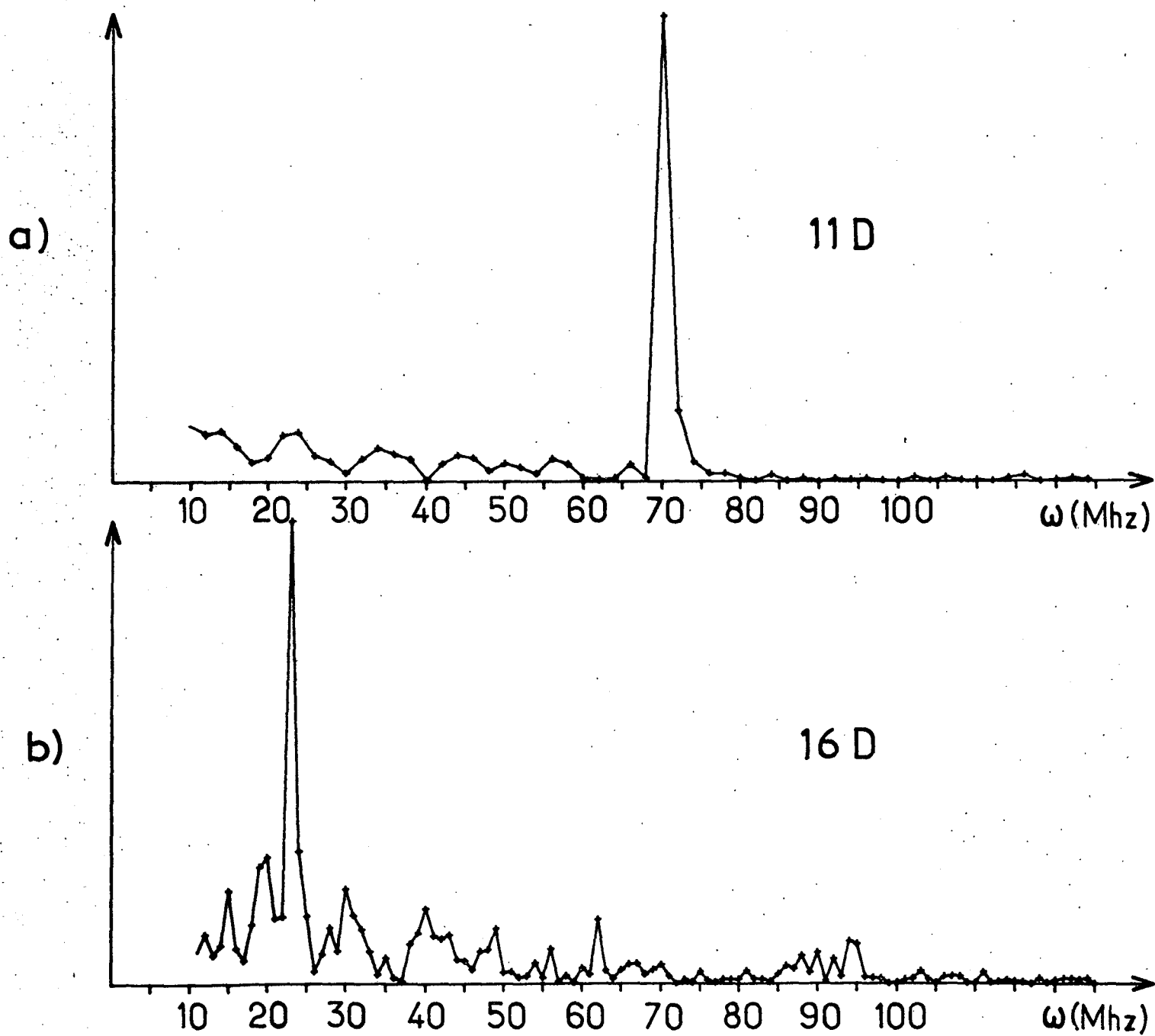


FIGURE 43

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{3/2} = |E_{5/2} - E_{3/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{5} (\alpha_{nD_{5/2}})_2 + (\alpha_{nD_{3/2}})_2 \right) F^2 | \end{array} \right. \quad (V.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E = |E_{5/2} - E_{3/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{4}{5} (\alpha_{nD_{5/2}})_2 - (\alpha_{nD_{3/2}})_2 \right) F^2 | \end{array} \right. \quad (V.4)$$

Les relations (V.3) et (V.4) permettent alors de comprendre aisément comment la mesure de $\Delta E_{3/2}$ ou $\Delta E_{5/2}$ va nous permettre de connaître le signe de $E_{5/2} - E_{3/2}$. En effet, il est facile de calculer le terme proportionnel à F^2 et en particulier d'en connaître son signe. Si la fréquence des battements augmente lorsqu'on met un champ électrique, c'est que la structure fine a même signe que le terme de polarisation; si au contraire, elle diminue, les signes sont opposés.

Or les polarisabilités sont données par les relations suivantes (éq. (III,11)) :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\alpha_{nD_{3/2}})_2 = q^2 \sum_{n'} \left(\frac{14}{75} \frac{|R_{nD}^{n'P}|^2}{E_{nD} - E_{n'P}} + \frac{2}{25} \frac{|R_{nD}^{n'F}|^2}{E_{nD} - E_{n'F}} \right) = \frac{7}{10} (\alpha_{nD_{5/2}})_2 \end{array} \right. \quad (V.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\alpha_{nD_{5/2}})_2 = q^2 \sum_{n'} \left(\frac{4}{15} \frac{|R_{nD}^{n'P}|^2}{E_{nD} - E_{n'P}} + \frac{4}{35} \frac{|R_{nD}^{n'F}|^2}{E_{nD} - E_{n'F}} \right) \end{array} \right. \quad (V.6)$$

On sait que l'élément de matrice $R_{n\ell}^{n'\ell'}$ décroît avec la différence des défauts quantiques des niveaux $|n\ell\rangle$ et $|n'\ell'\rangle$, alors que le dénominateur est proportionnel à cette différence pour $n' \approx n$. La contribution essentielle à la somme dans les relations (V.5) et (V.6) viendra donc du terme pour lequel les énergies des niveaux $|n\ell\rangle$ et $|n'\ell'\rangle$ seront les plus rapprochées. Or les deux niveaux P les plus proches d'un niveau nD donné sont les niveaux nP et (n+1)P (voir figure 44), avec une différence de défauts quantiques de 0,159 et 0,841. Le facteur $\frac{g_0^2(\Delta\nu)}{\Delta\nu}$ qui donne au premier ordre en $1/\nu$ la variation du terme $R^2/\Delta E$ en fonction de $\Delta\nu$ vaut donc respectivement 6,04 et 0,16. Par contre, on voit que le niveau nF se situe extrêmement près du niveau nD, à cause de la petite valeur des défauts quantiques des niveaux nD et nF. La différence des défauts quantiques vaut alors 0,013 et le facteur $\frac{g_0^2(\Delta\nu)}{\Delta\nu}$ vaut alors 76,9. Si on tient compte des facteurs numériques qui figurent dans la polarisabilité, on se rend compte que la contribution du niveau nF est

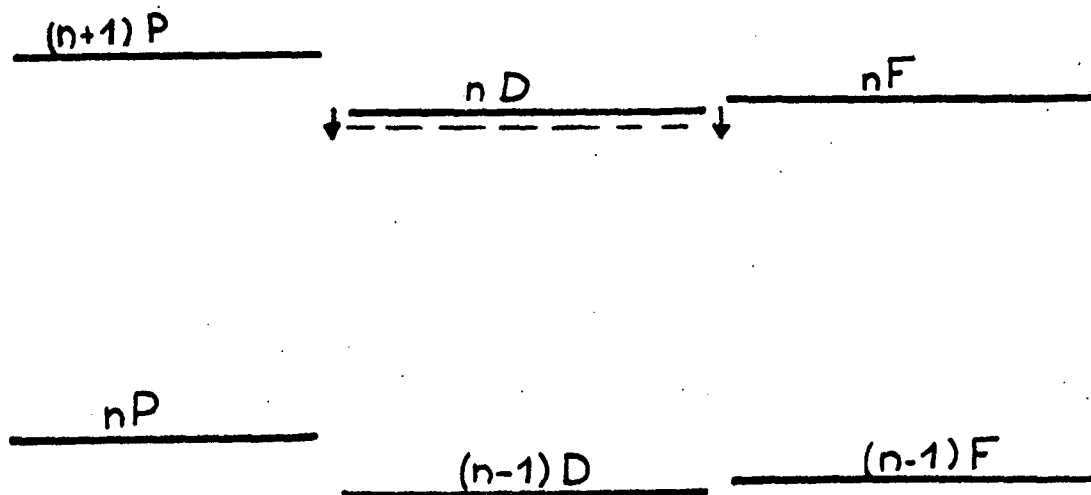


FIGURE 44

5,4 fois plus importante que la contribution du niveau $(n+1)P$ dans $(\alpha_{nD\frac{3}{2}})_2$ et dans $(\alpha_{nD\frac{5}{2}})_2$. Tous deux contribuent d'ailleurs à repousser vers le bas le niveau nD . Il en résulte que $(\alpha_{nD\frac{3}{2}})_2$ et $(\alpha_{nD\frac{5}{2}})_2$ sont négatifs. Or $\Delta E_{\frac{3}{2}}$ et $\Delta E_{\frac{5}{2}}$ s'écrivent en fonction de $\alpha_{nD\frac{5}{2}}$ comme :

$$\Delta E_{m_J} = |E_{\frac{5}{2}} - E_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{5}(\alpha_{nD\frac{5}{2}})_{m_J}^2 F^2| \quad (V.7)$$

Une structure fine inversée ($E_{\frac{5}{2}} < E_{\frac{3}{2}}$) se manifestera donc par une augmentation de la fréquence de battement lorsqu'on applique un champ électrostatique. D'autre part, l'expression (V.7) permet de déterminer la polarisabilité du niveau connaissant le déplacement Stark de la fréquence de battement.

2. EXPERIENCES ET RESULTATS

Le montage expérimental est le même que celui du début de ce chapitre, à part la cellule à sodium qui est modifiée (figure 45). Celle-ci, fabriquée spécialement par S.V.T., comporte deux électrodes planes et paral-

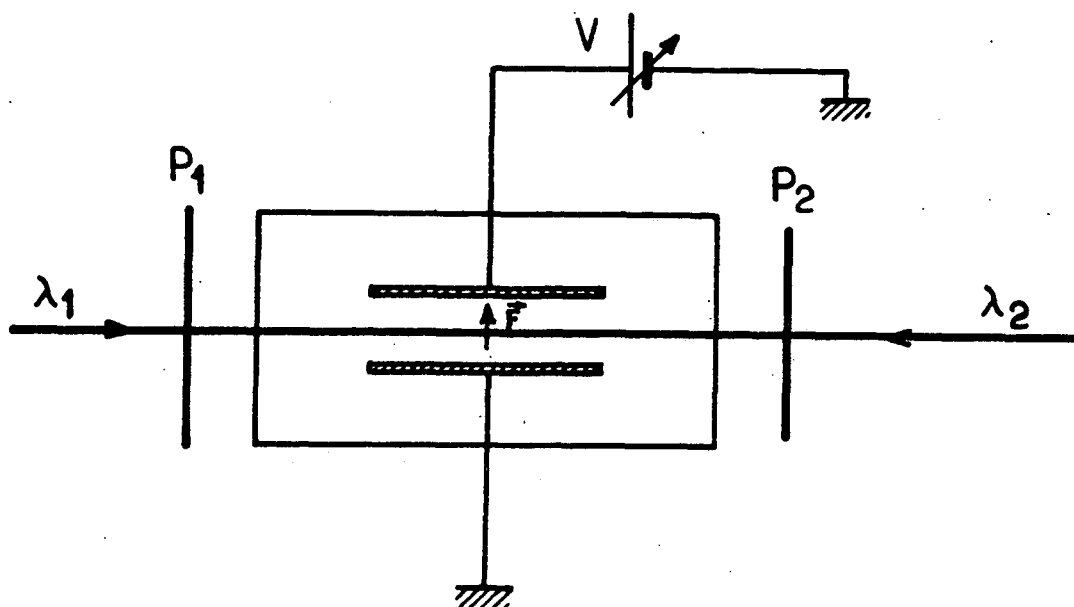


Fig 45

lèles en acier inoxydable dont la distance, connue avec précision, est de l'ordre de 1 cm. Les électrodes sont reliées à une source de basse tension V (de l'ordre de quelques dizaines de volts) constituée par une pile électrique ordinaire munie d'un potentiomètre. Les deux faisceaux traversent la cellule parallèlement aux électrodes et les polariseurs P_1 et P_2 sont croisés. La fluorescence est détectée à angle droit des faisceaux et du champ électrostatique. La polarisation de la détection, parallèle au champ électrostatique permet de ne mesurer que les cohérences $\Delta m_J = 0$. Comme précédemment, les signaux de battements sont enregistrés successivement avec P_1 parallèle à $\vec{F}$ et P_2 perpendiculaire, puis l'inverse, de manière à obtenir des signaux de battements en opposition de phase qui sont ensuite soustraits pour éliminer le fond non modulé.

Il est facile de montrer que le processus d'excitation de la multiplicité nD du sodium peuple préférentiellement la cohérence $\rho_{3/2-3/2}$ plutôt que la cohérence $\rho_{1/2-1/2}$. Il en résulte que le poids du battement

correspondant aux niveaux de $|m_J| = \frac{1}{2}$ est environ 1/10 du battement correspondant aux niveaux de $|m_J| = \frac{3}{2}$. La figure 46 montre les spectres de Fourier des battements enregistrés sur le niveau 10D pour des valeurs croissantes du champ électrostatique. On observe un important accroissement de la fréquence de battement lorsqu'on applique des champs électrostatiques de quelques dizaines de Volts/cm. On peut donc immédiatement conclure que la structure fine demeure inversée dans ce niveau. On n'observe pas le second petit pic correspondant à $|m_J| = \frac{1}{2}$, car il est noyé dans le bruit du pied du grand pic $|m_J| = \frac{3}{2}$.

Des mesures identiques ont été répétées sur les niveaux 10, 11 et 12D pour différentes valeurs du champ électrostatique. La figure 47 donne les déplacements de la fréquence du battement en fonction du carré du champ F^2 . La variation apparaît bien comme linéaire en F^2 et la pente est reliée simplement à la polarisabilité tensorielle $(\alpha_{D5/2})_2$ des niveaux D.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus en GHz/(kV/cm)² ou en Å³ ($1 \text{ Å}^3 \approx 0,59 \times 10^6 \text{ GHz}/(\text{kV}/\text{cm})^2$) pour les trois niveaux étudiés, ainsi que la valeur théorique calculée à l'aide de l'expression (V.5) et des éléments de matrice de la référence (46). L'incertitude sur les résultats expérimentaux vient principalement des erreurs de calibration du champ $\vec{F}$ mais aussi des erreurs dans la détermination de la fréquence de battement. L'incertitude sur les valeurs théoriques vient de l'incertitude sur la différence des défauts quantiques des niveaux D et F, qui est de l'ordre de 5% (voir chapitre VII).

n	$(\alpha_{5/2})_2$ expérimental		$(\alpha_{5/2})_2$ théorique GHz/(kV/cm) ²
	GHz/(kV/cm) ²	Å ³	
10	- 70 (14)	- 41 × 10 ⁶	- 52 (2)
11	-120 (24)	- 71 × 10 ⁶	-103 (5)
12	-205 (40)	-122 × 10 ⁶	-192 (10)

Fig. 46

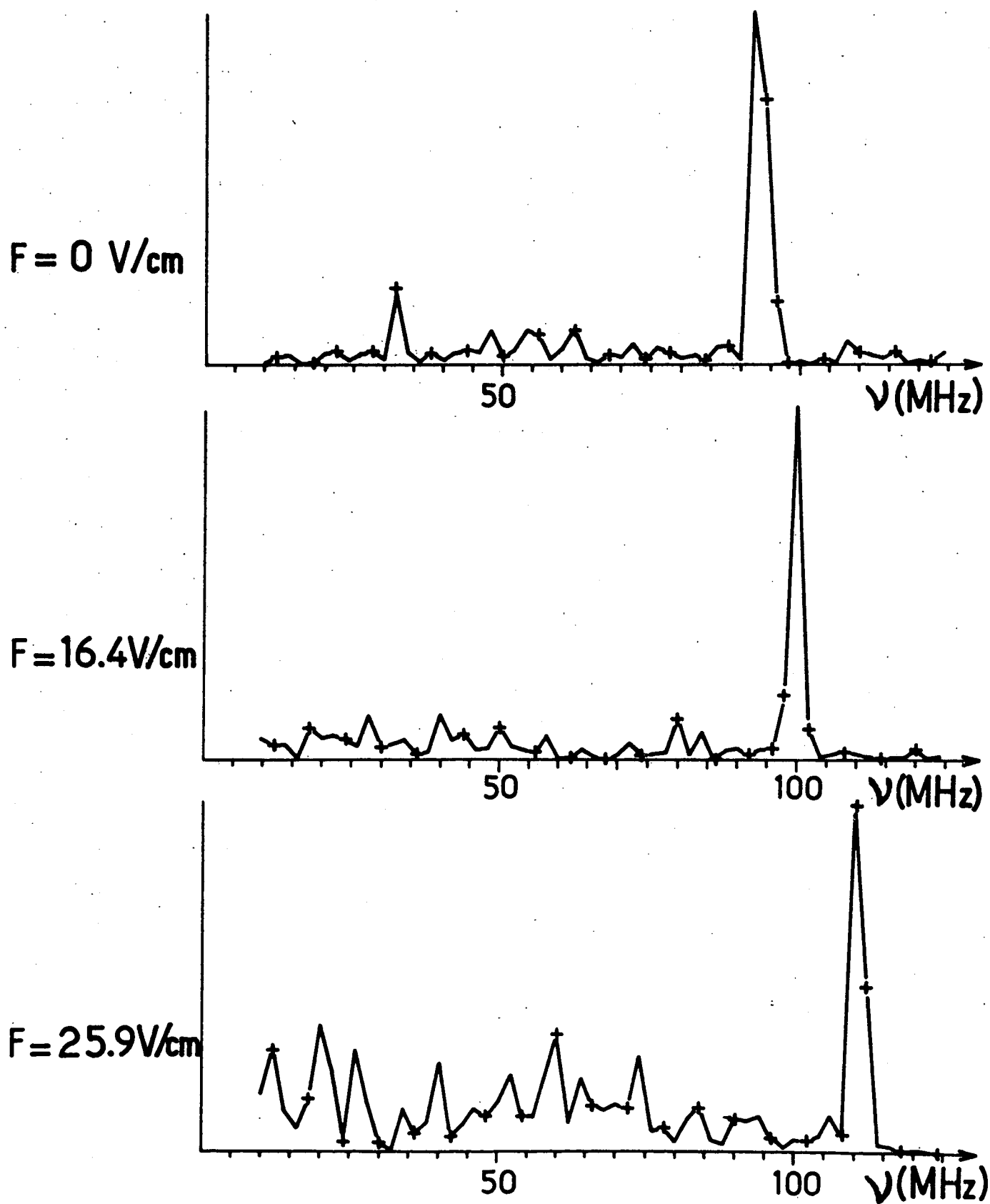
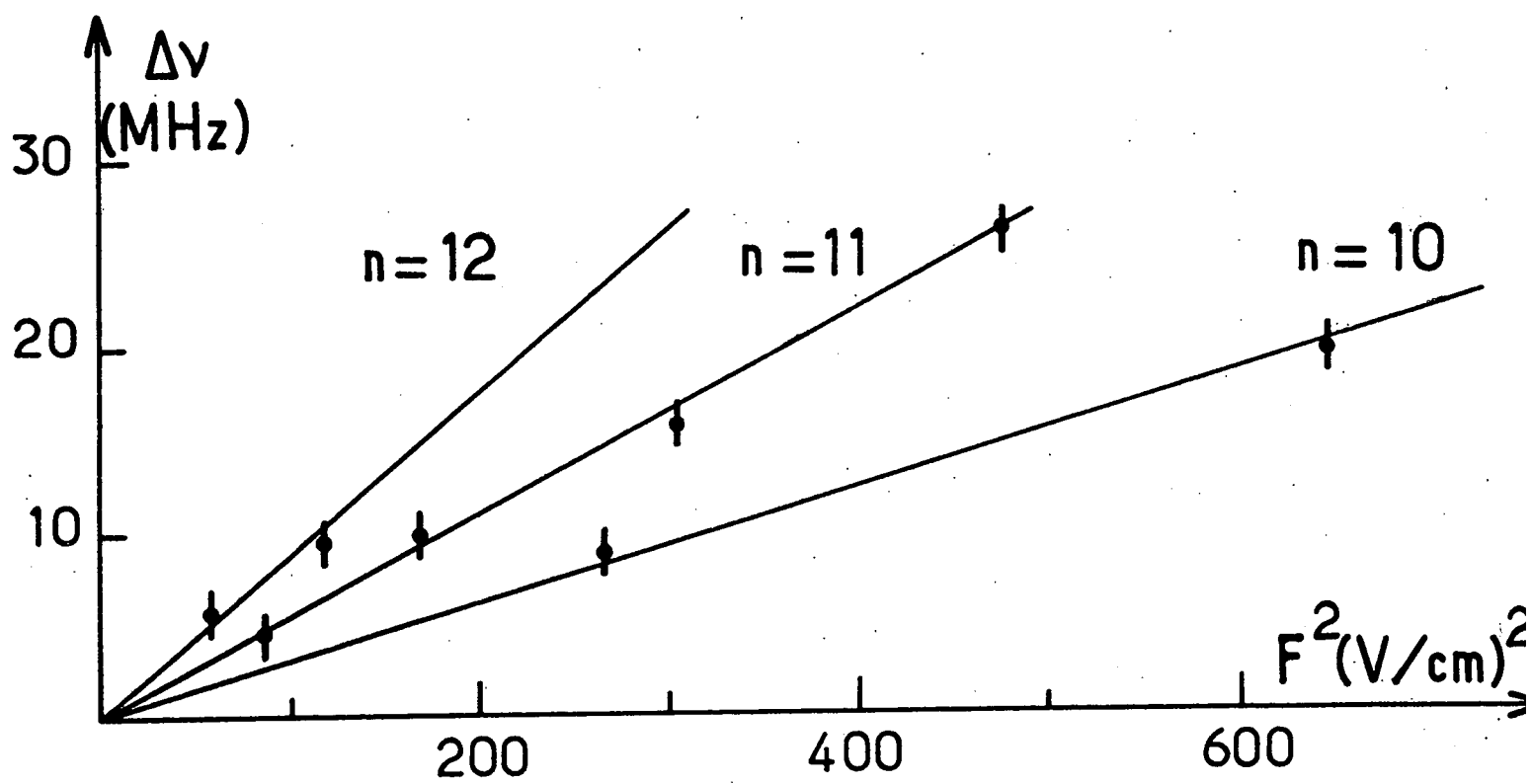


Fig - 47



Les valeurs théoriques sont légèrement différentes de celles données dans la référence (⁹⁸), car à l'époque de la rédaction de l'article, nous ne disposions pas d'éléments de matrice hydrogénoïdes aussi précisément calculés. Les polarisabilités en $\text{\AA}^3$ donnent une idée du "volume électrique" de l'atome. On voit bien le changement considérable d'échelle de cette grandeur par rapport aux niveaux très liés (la polarisabilité vaut environ seulement $20 \text{\AA}^3$ dans l'état fondamental 3S et $13 \text{\AA}^3$ dans l'état 3P). On remarque le bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales. L'écart entre les deux valeurs est toujours dans le même sens, ce qui peut faire penser à une erreur systématique dans la calibration du champ électrique.

D. VARIATION DE LA STRUCTURE FINE DES NIVEAUX D AVEC n

Il nous est maintenant possible de considérer de manière systématique les valeurs expérimentales des intervalles de structure fine et leur variation avec le nombre quantique du niveau.

Depuis la parution de nos résultats sur la structure fine des niveaux 9 à 16D et sur le caractère toujours inversé de la structure, d'autres mesures ont été effectuées sur d'autres niveaux D du sodium. On dispose donc maintenant d'un ensemble très important de données expérimentales sur ce problème.

- FREDERIKSONN et SVANBERG (¹³³) , en 1976, ont publié les résultats d'expériences de croisements de niveaux qui donnent, ou redonnent, la structure fine des niveaux 4 à 9 avec une excellente précision.
- GALLAGHER (⁵⁵) et son équipe, en 1977, ont mesuré la structure fine des niveaux 15 à 17 par une expérience de double résonance laser-radiofréquence.
- Enfin, LEUCHS et WALTHER (³⁴)(¹³⁵) ont mesuré la structure des niveaux de $n = 21$ à 31 dans de très belles expériences de battements quantiques détectés par ionisation par champ.

La structure a été expérimentalement reconnue inversée dans les niveaux 3 à 6, 10, 11 et 12. Le tableau suivant donne l'ensemble de ces valeurs expérimentales :

n	ΔE expérimental (MHz)		$\Delta E_{\text{exp}} - \Delta E_{\text{théorique}}$ (MHz)	Référence
3	1523	(8,00)	+36	(129)
4	1028,3	(0,60)	+0,60	(133)
5	620,0	(0,60)	-0,38	(133)
6	388,02	(0,35)	-0,35	(133)
7	255,43	(0,25)	-0,20	(133)
8	175,75	(0,17)	-0,28	(133)
9	125,77	(0,12)	-0,15	(133)
10		124,50 (1,50)	-1,40	(ce travail)
11		91,50 (1,00)	-1,50	
12		70,00 (0,70)	-0,52	
13		54,00 (0,50)	-0,70	
14		42,80 (0,60)	-0,54	
15		34,30 (0,80)	-0,48	
16		28,00 (1,00)	-0,37	(55)
17		23,00 (1,00)	-0,44	(55)
18	19,8	(1,00)	+0,30	(55)
21	10,23	(0,25)	-0,22	(135)
22	9,13	(0,10)	+0,03	
23	8,00	(0,10)	+0,03	
24	7,03	(0,10)	+0,01	
25	6,22	(0,10)	+0,01	
26	5,50	(0,30)	-0,03	
27	4,75	(0,30)	-0,19	
28	4,63	(0,30)	+0,20	
29	4,10	(0,30)	+0,10	
30	3,60	(0,50)	-0,01	
31	3,10	(0,50)	-0,17	

Il est remarquable que l'ensemble de ces 26 valeurs expérimentales puisse être retrouvé par une formule empirique en fonction des puissances impaires du nombre quantique effectif et qui ne dépend que de deux paramètres ajustables :

$$\Delta E_{fs} = \frac{A}{v^3} + \frac{B}{v^5} \quad (V.8)$$

avec $\begin{cases} A = -97800 \text{ (1000) MHz} \\ B = 520000 \text{ (2000) MHz} \end{cases}$

La deuxième colonne du tableau donne la différence entre la valeur calculée et la valeur mesurée. On observe que l'accord est remarquable dans toute la gamme d'énergie, pourtant très vaste, et que la valeur calculée tombe toujours dans les barres d'erreur de toutes les mesures, sauf pour la structure du niveau le moins excité 3D, où l'écart est de 2%. Il est donc fermement établi par l'ensemble de ces résultats expérimentaux que l'on peut exprimer la structure fine, même lorsqu'elle est inversée, sous la forme de l'équation (II.8). Cela confirme notre conclusion du chapitre I, qui assurait que les effets d'échange, responsables de l'inversion de la structure fine, pouvaient eux aussi se mettre sous la forme d'un développement analogue à (V.8).

Si on analyse de plus près ce développement, on s'aperçoit qu'il est utile de le mettre sous une forme légèrement différente. En effet, le facteur de normalisation qui n'est pas fonction analytique de l'énergie dans ΔE_{fs} n'est pas exactement $1/v^3$, mais, comme nous l'avons vu au chapitre I, et comme SEATON⁽²⁸⁾ l'a montré, il vaut $\frac{\zeta(v)}{v^3} A(v)$, avec $\zeta(v) = 1 + \frac{\partial \delta}{\partial v}$ et $A(v) = \prod_{i=0}^{\ell} \left(1 - \frac{i^2}{v^2} \right)$. Le terme $\zeta(v)$ est négligeable dans le cas des niveaux D, car le défaut quantique varie très peu avec n. Par contre le facteur $A(v)$ vaut $\left(1 - \frac{1}{v^2} \right) \left(1 - \frac{4}{v^2} \right) \sim \left(1 - \frac{5}{v^2} \right)$ dans les niveaux D. Il vaut donc mieux écrire la structure sous la forme :

$$\Delta E_{fs} = \frac{1}{v^3} \left(1 - \frac{5}{v^2} \right) \left(A + \frac{B'}{v^2} \right) \quad (V.9)$$

avec $\begin{cases} A = -97800 \text{ MHz} \\ B = 31000 \text{ MHz} \end{cases}$

On constate que le terme en $1/v^2$ est alors réduit de plus d'un facteur 10 par rapport à (V.8), ce qui signifie que l'essentiel de la variation en $1/v^5$ dans la structure fine vient de la variation avec n du facteur de normalisation. Il faut préciser que le développement (V.8) n'est pas le seul à rendre compte de toute la série des mesures. En effet, si on développe dans $1/v^3$ et $1/v^5$ le nombre quantique effectif en série de l'énergie, c'est-à-dire en fin de compte en fonctions des puissances paires de $1/n$, on obtient un autre développement possible de la forme :

$$\Delta E_{fs} = \frac{1}{n^3} \left(A' + \frac{B'}{n^2} + \frac{C'}{n^5} + \dots \right) \quad (V.10)$$

On peut même tenir compte de la variation avec n du facteur de normalisation en écrivant :

$$\Delta E_{fs} = \frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \left(a + \frac{b}{n^2} + \frac{c}{n^4} + \dots \right) \quad (V.11)$$

CHANG ⁽⁵⁴⁾ a montré qu'on pouvait effectivement rendre compte des mêmes résultats expérimentaux par un tel développement limité aux trois premiers termes avec :

$$\begin{cases} a = -97\,576 \text{ MHz} \\ b = -17\,226 \text{ MHz} \\ c = 1,313 \times 10^6 \text{ MHz} \end{cases}$$

Enfin, le fait que ces formules empiriques en fonction d'un très petit nombre de paramètres redonnent très bien la série des valeurs expérimentales nous rend confiants dans le fait que la structure est négative pour toutes les valeurs de n , même celles dont on n'a pu mesurer que la valeur absolue de la structure et même pour les valeurs de n pour lesquelles rien n'a été mesuré. On peut donc affirmer avec certitude que la structure fine des niveaux D du sodium va rester inversée jusqu'à la limite d'ionisation.



☆ ☆ CHAPITRE VI ☆ ☆

"EXPERIENCES DE MESURES DE POPULATIONS DES ETATS DE RYDBERG"

Nous regroupons dans ce chapitre un ensemble d'expériences réalisées sur jet atomique de césium ou de sodium dans lesquelles la mesure de populations d'états très excités, effectuée par ionisation sélective par champ, nous apporte des renseignements de nature non directement spectroscopique. Nous renvoyons au chapitre suivant la description de toutes les expériences ayant permis de mesurer les écarts d'énergie entre niveaux de Rydberg. Les expériences décrites dans ce chapitre permettent d'accéder aux propriétés suivantes des états très excités :

- forces d'oscillateur de transitions reliant le niveau fondamental à une série de Rydberg;
- durées de vie des niveaux excités;
- transferts entre niveaux de Rydberg sous l'effet de perturbations, principalement sous l'effet du rayonnement thermique.

A. FORCES D'OSCILLATEUR DANS LA SERIE P DU CESIUM

1. MOTIVATIONS

Le dernier paragraphe du chapitre I a montré que le couplage spin-orbite pouvait modifier de manière très importante les forces d'oscillateur sur certaines transitions atomiques et que l'anomalie, loin de tendre vers 0 lorsqu'on s'intéresse à des niveaux de plus en plus excités, pouvait être de plus en plus importante. En particulier, en nous basant sur un calcul dû à FERMI (⁶⁸), nous avons montré que le rapport :

$$\rho(n) = \frac{f(n_o S \rightarrow nP_{3/2})}{f(n_o S \rightarrow nP_{1/2})} \quad (VI.1)$$

des forces d'oscillateurs des transitions reliant le niveau fondamental aux deux composantes de structure fine d'un niveau nP, pouvait prendre des valeurs très différentes de 2 (valeur donnée par le rapport du poids statistique des deux niveaux dans le cadre de la théorie du défaut quantique). Lorsque n est de plus en plus grand, $\rho(n)$ peut prendre des valeurs très importantes et même

éventuellement diverger pour une valeur donnée de n . La théorie très approchée que nous avons esquissée ne permet cependant pas de calculer exactement ce rapport. On est donc en présence d'un effet susceptible d'affecter très profondément les caractéristiques des états de Rydberg et, à ce titre, très intéressant à étudier expérimentalement.

Cet effet est d'autant plus intéressant qu'il est lié à l'effet Fano, qui a suscité récemment beaucoup d'intérêt en physique atomique. En effet, FANO a montré (⁶⁹) que le même effet physique de contamination différente des fonctions d'onde des sous-niveaux de structure fine par l'interaction spin-orbite se traduit, dans le continuum, par la production d'électrons polarisés lorsqu'on photoionise l'atome avec de la lumière polarisée.

Or, la situation expérimentale sur le sujet et dans le cas du césium, alcalin stable le plus lourd dans lequel les effets de couplage spin-orbite sont maximum, est finalement assez confuse, en raison de la difficulté des expériences. La figure 48 permet de regrouper l'ensemble des résultats expérimentaux (points) et théoriques (courbes). Pour pouvoir comparer plus facilement résultats sur les rapports de force d'oscillateurs dans le spectre discret et résultats sur le taux de polarisation des électrons dans le spectre continu, la figure montre les différentes valeurs du "paramètre de Fano" $x(E)$. Dans le cas du spectre discret, $x(E)$ est relié à $\rho(n)$ par la relation (voir éq. (I.220)) :

$$x(E) = \frac{2 \left(\frac{\rho}{2} \right)^{1/2} + 1}{\left(\frac{\rho}{2} \right)^{1/2} - 1} \quad (\text{VI.2})$$

D'autre part, $x(E)$ est relié simplement au taux de polarisation des électrons dans le cas du spectre continu. x est infini en l'absence de perturbation spin-orbite ($\rho = 2$) et prend la valeur 2 si le rapport ρ diverge. Il présente l'avantage de varier continûment lorsqu'on passe de $E < 0$ à $E > 0$. Sur la figure 48 l'axe des abscisses est étalonné en fonction de l'énergie $E = h\nu$ du photon nécessaire pour induire la transition. L'énergie E_i d'ionisation du césium marque donc la limite entre spectre discret et spectre continu. On remarque immédiatement qu'au voisinage de cette énergie, la dispersion des

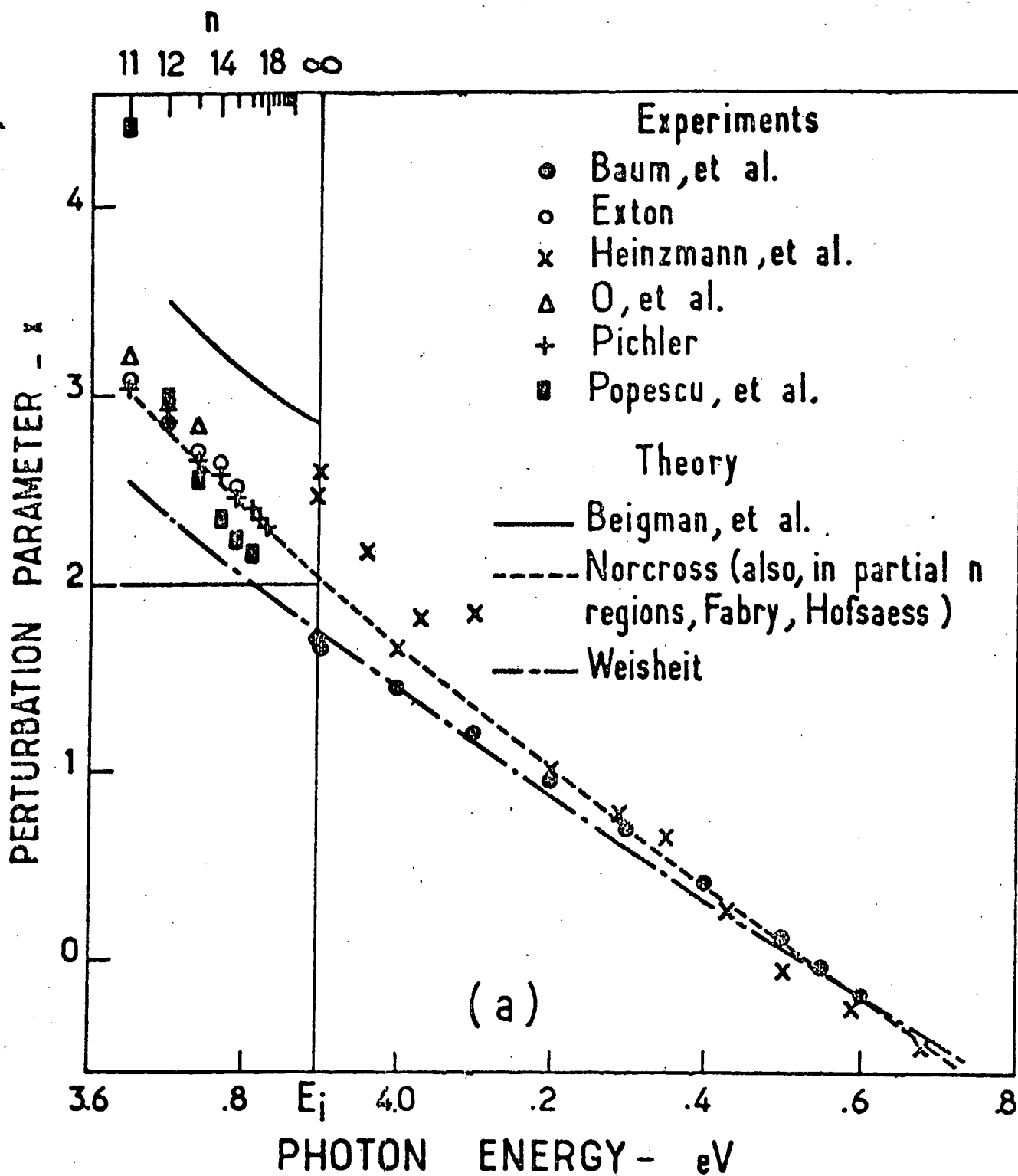


FIGURE 48

résultats expérimentaux ne permet pas de dire avec certitude si x passe par la valeur 2 pour $E < E_1$ ou $E \geq E_1$. Au moment où nous avons commencé à nous intéresser au problème, la question de savoir si le rapport $\rho(x)$ divergeait pour une valeur n_0 finie, pour $n \rightarrow \infty$, ou ne divergeait pas et saturait à une valeur donnée lorsque $n \rightarrow \infty$, n'avait pas reçu de réponse satisfaisante. Les différentes théories en présence, représentées par des courbes en traits pleins ou en pointillés sur la même figure, ne permettaient pas non plus de répondre avec assurance à cette question, puisque certaines théories ⁽⁷²⁾ étaient en faveur de la première réponse, et d'autres de la troisième réponse ⁽⁷¹⁾ ⁽¹³⁶⁾.

Les mesures de ρ s'étaient arrêtées à l'époque à $n = 18$ ⁽¹³⁷⁾ où ρ atteint la valeur 238, soit déjà 100 fois plus que sa valeur non perturbée. Les mesures effectuées en absorption et en cellule ⁽¹³⁸⁾ ⁽¹³⁹⁾ ⁽¹⁴⁰⁾ deviennent de plus en plus difficiles au fur et à mesure que n augmente, en raison de la petitesse extrême des 2 forces d'oscillateur dont il faut mesurer le rapport (Rappelons que $f_{6S \rightarrow nP3/2}$ décroît comme n^{-3}). Ces mesures par les méthodes classiques ont cependant été étendues depuis 1978 par NIEMAX ⁽¹⁴¹⁾ jusqu'à $n = 21$.

Nous avons jugé que nos méthodes de mesure des populations sur jet atomique par ionisation par champ étaient bien adaptées à l'enregistrement de raies aussi faibles et pouvaient permettre de faire des mesures de ρ pour des valeurs de n nettement plus grandes, donc de mesurer $x(E)$ avec précision pour E très proche de E_1 . Nous pensions donc pouvoir répondre avec certitude à la question : la raie $6S1/2 \rightarrow nP1/2$ disparaît-elle dans le césium pour une valeur donnée de n ?

Ces mesures ont été publiées dans la référence ⁽¹⁴²⁾ et décrites en détail dans la thèse de 3ème cycle de J.M. RAIMOND ⁽⁷³⁾.

2. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE

Elle est très simple dans son principe : il suffit d'enregistrer la population des deux sous-niveaux $nP3/2$ et $nP1/2$ lorsqu'ils ont été excités à partir du fondamental par une excitation laser non saturante. Le rapport de ces populations donne donc la valeur de $\rho(n)$.

Pratiquement, cela implique :

- d'exciter la série de Rydberg des niveaux P du césium directement à partir du fondamental, donc dans l'ultra-violet;
- de pouvoir exciter séparément les niveaux $nP_{3/2}$ et $nP_{1/2}$, distants de quelques GHz seulement pour $n \approx 30$;
- de pouvoir s'affranchir de l'effet des fluctuations d'excitation dues au laser;
- d'avoir une dynamique de détection capable de mesurer sans non linéarités des populations différant par un facteur de l'ordre de 1000.

L'excitation est obtenue par un laser à colorant avec réseau à incidence rasante et télescope décrit dans le chapitre IV (§ A.4), doublé par un cristal d'ADP. On obtient des impulsions ultraviolettes de quelques centaines de watts sur une bande spectrale de 2 GHz, ce qui permet de résoudre la structure hyperfine du fondamental du césium et la structure fine des niveaux nP pour n supérieur à 30.

Le jet de césium est très analogue au jet de sodium que nous avons décrit au chapitre IV. Il est créé par chauffage dans un four aux alentours de 200°C d'un mélange de chlorure de césium et de sodium métal. Il y a alors réduction du $CsCl$ et production de césium métal qui, plus volatil que le sodium, s'évapore plus rapidement. La densité du jet obtenue était de l'ordre de 10^{14} atomes/cm³.

La figure 49 montre l'ensemble du système de détection et d'enregistrement : les atomes du jet excités par l'impulsion sont ensuite ionisés par un champ électrostatique pulsé de la manière indiquée dans le chapitre IV. Le signal issu du multiplicateur d'électrons une fois convenablement amplifié est envoyé dans la voie A du boxcar. Pour s'affranchir de l'effet des fluctuations d'intensité du laser, une lame séparatrice placée dans le faisceau du laser permet d'envoyer une faible partie de l'énergie UV sur une photodiode rapide. Le courant de cette photodiode est envoyé dans la voie B du boxcar, qui enregistre donc un signal proportionnel à l'énergie de chaque impulsion laser. Le boxcar délivre alors un signal proportionnel au rapport A/B moyenné

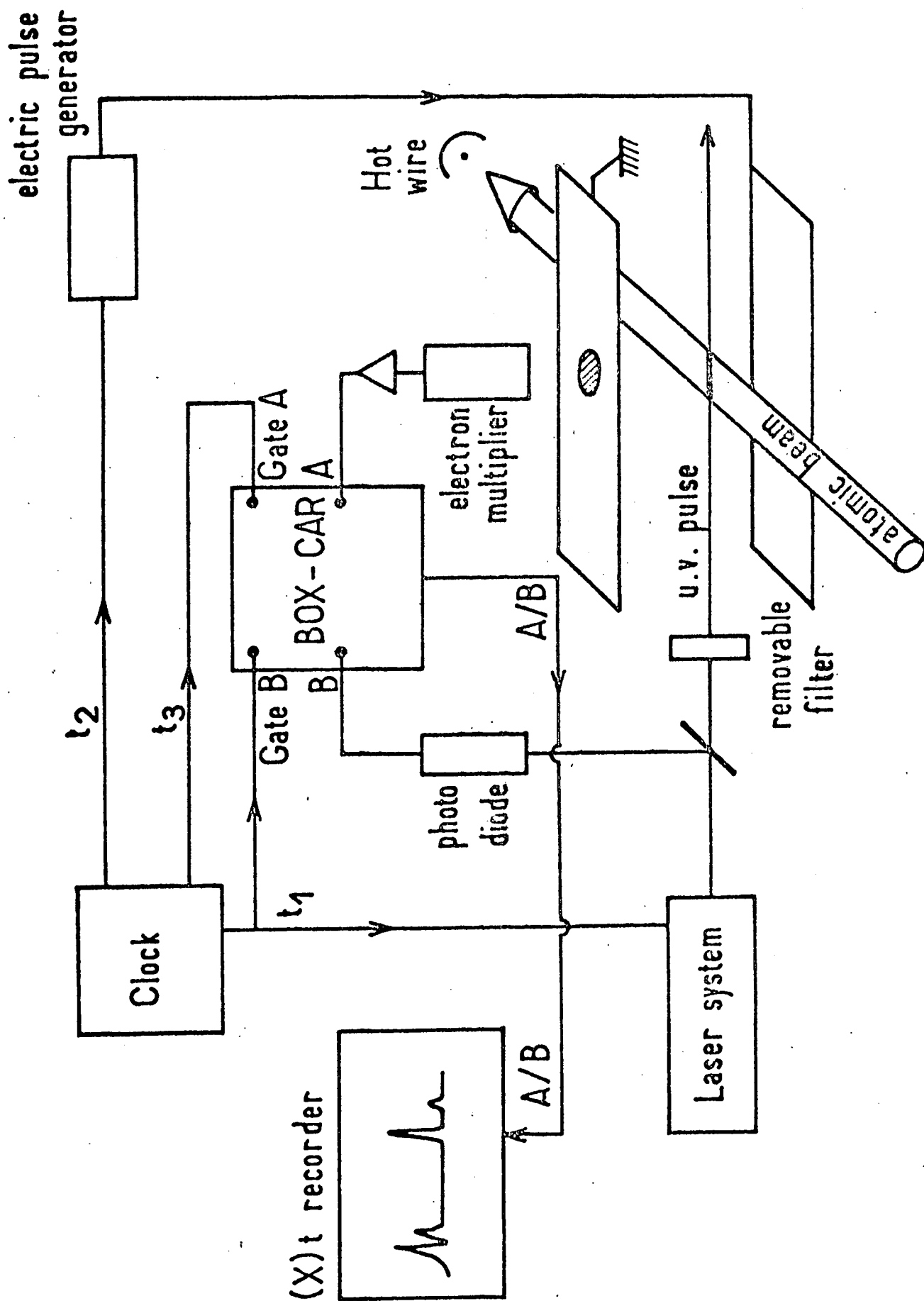
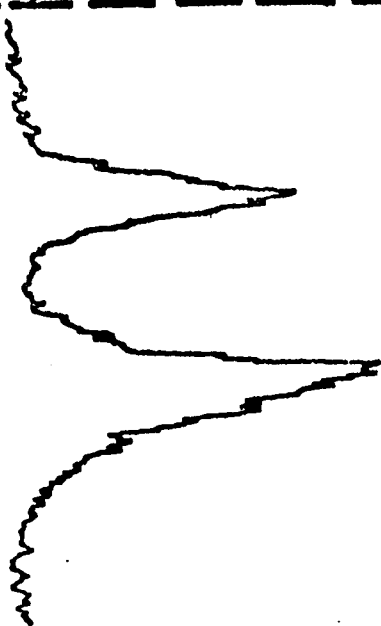


FIGURE 49

SANS ATTENUATION

1 2

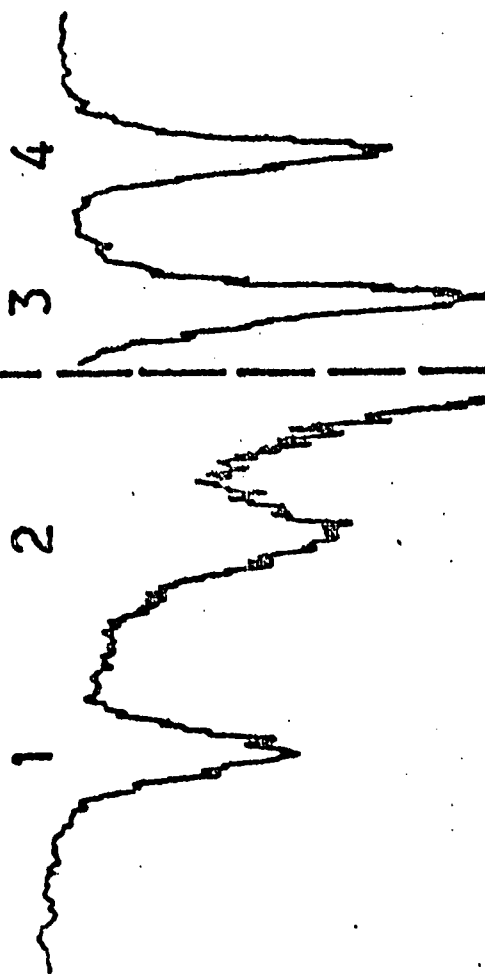


AVEC ATTENUATION (370)

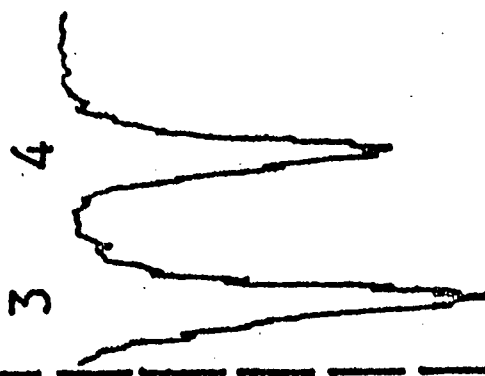
3 4



1 2



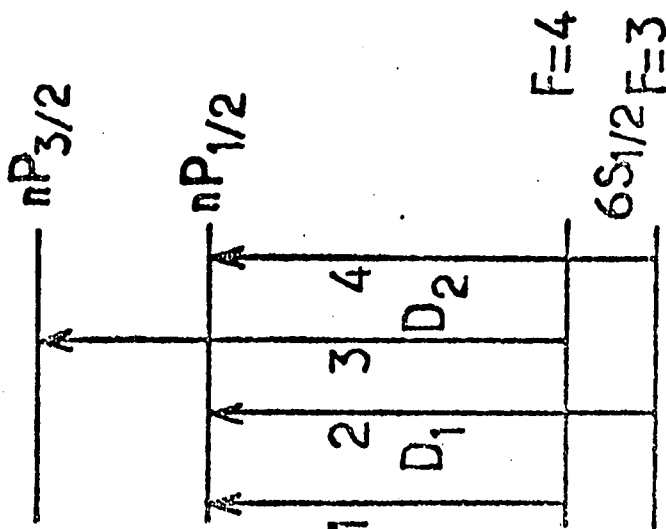
3 4



10 GHz

ν

FIGURE 50



sur un certain nombre d'impulsions laser (une dizaine), donc uniquement sensible à la section efficace d'absorption de l'atome sur la transition considérée, donc à la force d'oscillateur sur cette transition.

Il suffit alors de balayer la fréquence du laser (en faisant tourner légèrement, à l'aide d'un moteur, le miroir qui ferme la cavité du laser) sur un intervalle qui contient les fréquences d'excitation des deux sous-niveaux de structure fine et d'enregistrer la variation du rapport A/B en fonction de la fréquence du laser.

La figure 50 donne deux enregistrements typiques sur les niveaux $n = 19$ et $n = 25$. On observe en fait 4 raies, à cause du doublet hyperfin dans l'état fondamental $6S_{1/2}$ $F = 3$ vers $nP_{1/2}$ et $nP_{3/2}$, et $6S_{1/2}$ $F = 4$ vers $nP_{1/2}$ et $nP_{3/2}$. Le rapport de deux raies arrivant au même état final et partant des niveaux $F = 3$ et $F = 4$ est le rapport des poids statistiques $7/9$ (raie (2) / raie (1) et raie (4) / raie (3)). On vérifie qu'il en est bien ainsi sur les enregistrements, ce qui constitue un bon test de l'efficacité du procédé de division par la puissance du laser.

Il est nécessaire d'avoir des signaux approximativement de même intensité lorsqu'on enregistre le doublet D_1 (vers le niveau $nP_{1/2}$) et le doublet D_2 (vers le niveau $nP_{3/2}$) beaucoup plus intense, pour s'affranchir de l'effet d'éventuelles non linéarités dans la détection et l'amplification des signaux. Pour cela, il suffit d'interposer sur le faisceau du laser UV un filtre gris calibré qui divise la puissance excitatrice par un facteur connu lorsqu'on enregistre la raie intense D_2 et de l'enlever pendant l'enregistrement de la raie D_1 . Nous avons utilisé deux filtres d'atténuation 72 et 372 (à 2% près). La figure 50 montre que les 4 raies sont nettement séparées pour $n = 19$. La structure fine des niveaux P diminuant lorsque n augmente, il n'en est plus de même pour le niveau $n = 25$. La raie D_1 n° (2) apparaît alors dans le pied de la raie D_2 n° (3) qui est 700 fois plus intense. Il faut alors retrancher le pied de la raie D_2 pour mesurer l'aire du pic n° (2). Lorsque n est supérieur à 25, il n'est plus possible d'enregistrer la raie n° (2). La détermination du rapport des intensités se base alors uniquement sur le rapport des raies (1) et (3), sans vérification possible du rapport des composantes

hyperfines. Pour n supérieur à 30, c'est la raie (1) qui se perd dans l'aile de la raie (3) qui est 1000 fois plus intense et il n'est plus possible de mesurer le rapport. Il faudrait, pour aller au-delà, un laser dont la bande spectrale soit inférieure à 2 GHz.

Lorsqu'on recommence plusieurs fois un enregistrement relatif à un même niveau, on constate des fluctuations dans la valeur du rapport ρ mesuré, de l'ordre de 10%. Cela est certainement dû aux fluctuations en fréquence du laser à colorant qui provoque une variation dans la population du niveau excité qui n'est pas compensée par la division par un signal proportionnel à l'intensité de ce laser. En ajoutant les erreurs dues à la calibration des filtres atténuateurs, on estime à 15% environ l'incertitude sur les résultats (20% sur les niveaux 29P et 30P plus délicats à mesurer).

3. RESULTATS

Le tableau suivant donne les valeurs de ρ déterminées par notre expérience entre $n = 18$ et $n = 30$ dans la première colonne, les résultats de NIEMAX (¹⁴¹) obtenus par des mesures classiques d'absorption dans une cellule au même moment que nos mesures dans la deuxième colonne et les valeurs déterminées théoriquement par NORCROSS (⁷¹)(¹⁴³) dans la 3ème colonne.

n	$\rho(n)$ (ce travail)	$\rho(n)$ (NIEMAX)	$\rho(n)$ théorique (NORCROSS)
18	210 ± 40	215 ± 50	233
19	290 ± 40	249 ± 60	283
20	360 ± 50	282 ± 70	338
21	415 ± 50	317 ± 80	398
22	540 ± 100		463
23	570 ± 100		532
24	640 ± 100		605
25	710 ± 100		682
26	680 ± 150		760
27	800 ± 150		841
28	990 ± 150		923
29	1200 ± 200		1006
30	1170 ± 200		1090

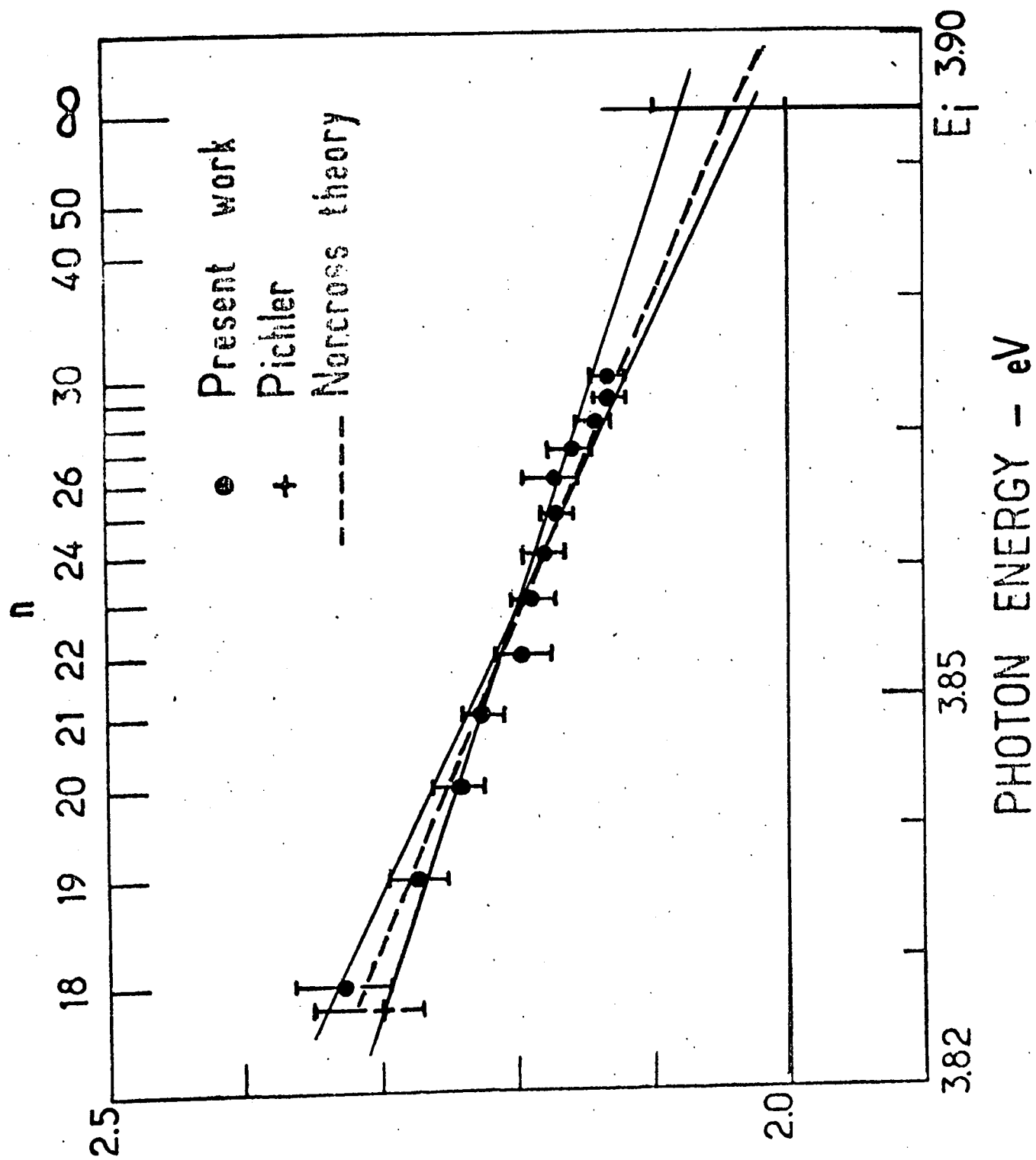


FIGURE 51

L'ensemble de ces valeurs, comme d'ailleurs les valeurs mesurées sur les niveaux inférieurs, montre que la loi de variation de $\rho(n)$ est proche de $(n-\delta_p)^3$. Plus précisément, l'expression :

$$\rho(n) \sim 0,089 (n-\delta_p)^{2,9} \quad (\text{VI.3})$$

donne des valeurs proches des valeurs expérimentales sur l'ensemble de la gamme mesurée jusqu'ici (6 à 30) sauf pour les toutes petites valeurs de n (6 à 9) où elles sous-estime légèrement le rapport ρ .

La formule empirique (VI.3) tend à faire penser que si l'on considère des valeurs encore plus grandes de n , $\rho(n)$ croît de manière continue pour diverger à la limite d'ionisation. Mais cette conclusion est loin d'être assurée car il est difficile d'extrapoler une grandeur qui varie aussi rapidement avec n . Il est préférable de considérer la variation de $x(E)$ avec l'énergie, qui varie beaucoup plus lentement, sans discontinuités à la limite d'ionisation, et sur lequel on peut tenter d'effectuer des extrapolations linéaires.

La figure 51 donne les résultats expérimentaux exprimés justement en fonction du paramètre $x(E)$. On constate que la variation de $x(E)$ avec E est très proche d'une variation linéaire dans toute la gamme de nos mesures, qui ont permis de nous rapprocher de la limite d'ionisation quatre fois plus que les mesures précédentes ($n = 18$ (¹³⁷), représenté par une croix sur la figure). D'autre part, si on extrapole la droite jusqu'à la limite d'ionisation, on constate que celle-ci coupe l'axe $x = 2$ qui correspond à la divergence de ρ en un point dont l'énergie est légèrement supérieure à la limite d'ionisation. Les lignes en traits pleins de la figure 51 montrent que les barres d'erreur sur les différents points expérimentaux ne permettent pas de faire passer une droite par tous les points qui coupe la droite $x = 2$ en un point d'énergie inférieure à E_i . Notre expérience permet d'affirmer avec beaucoup de certitude que x reste supérieur à 2 dans tout le spectre discret, c'est-à-dire que la raie D_1 ne disparaît pas pour une valeur finie de n . La valeur de $x(E)$ extrapolée à la limite d'ionisation est comprise entre 2,03 et 2,08. Cela signifie que le rapport $\rho(n)$ va saturer aux grandes valeurs de n à une valeur comprise entre 3000 et 20000. La formule (VI.3) d'interpolation empirique montre que

cette valeur sera atteinte pour n supérieur à 40 pour $\rho(\infty) = 3000$, 75 pour $\rho(\infty) = 20000$. Il pourrait donc être intéressant de reprendre les mesures de $\rho(n)$ dans des niveaux de n plus élevé (donc avec un laser plus fin) pour vérifier cette saturation de ρ et mesurer la valeur exacte de $\rho(\infty)$.

La figure 51 donne en pointillés les résultats de la théorie de NORCROSS (¹⁴³), en utilisant ses valeurs extrapolées à partir des valeurs obtenues par calcul numérique sur les niveaux moins excités (⁷¹). L'accord est excellent pour toutes les valeurs de n . Il y a, par contre, désaccord total avec les théories de BEIGMAN (¹³⁶) et WEISHEIT (⁷²), dont les résultats sont donnés sur la figure 48. Les formules d'extrapolation de NORCROSS sont les suivantes pour les forces d'oscillateur des transitions $6S \rightarrow nP_{3/2}$ et $6S \rightarrow nP_{1/2}$:

$$f_{3/2} = \frac{a}{v^3} + \frac{b}{v^5} + \frac{c}{v^7} \quad (\text{VI.4})$$

$$f_{1/2} = \frac{a'}{v^3} + \frac{b'}{v^5} + \frac{c'}{v^7} \quad (\text{VI.5})$$

avec les valeurs suivantes des constantes :

$$\begin{cases} a = 2,488 \times 10^{-2} & b = -9,995 \times 10^{-1} & c = 16,617 \\ a' = 6,195 \times 10^{-6} & b' = -7,015 \times 10^{-3} & c' = 3,809 \end{cases}$$

Cette formule permet de voir que ce sont les termes en $1/v^5$ et $1/v^7$ qui dominent dans $f_{1/2}$ jusque vers $n = 39$. Par contre, pour $n > 10$, c'est le terme en $1/v^3$ qui domine dans $f_{3/2}$. C'est ce qui explique cette variation en puissance de ρ comprise entre 2 et 4 dans le rapport tel qu'il a été mesuré pour des valeurs de n inférieures à 30. Par contre, si on passe à des valeurs de n supérieures à 40, le terme en $1/v^3$ va dominer aussi dans $f_{1/2}$; le rapport $\rho(n)$ va saturer à une valeur indépendante de n et que NORCROSS prédit être égale à 4016 (correspondant à $x(E_1) = 2,07$). C'est bien une valeur compatible avec celles auxquelles nous avons abouti en analysant nos résultats expérimentaux.

Précisons enfin qu'un effet semblable existe dans le rubidium (⁸⁹) sur les mêmes transitions. Il est cependant bien moins accentué, puisque le rapport sature très rapidement à une valeur proche de 5,9.

B. DUREES DE VIE ET TRANSFERTS THERMIQUES DANS LE SODIUM

I. INTRODUCTION

Les expériences que nous allons décrire dans ce paragraphe sont principalement destinées à mettre en évidence deux propriétés importantes des états très excités que nous avons longuement analysées dans le chapitre II : la première est le caractère métastable de ces états de grande valeur de n , qui leur permet de subsister dans le même état pendant un temps très long avant de se désexciter par émission spontanée; la seconde est l'importance des transferts dus au rayonnement thermique qui redistribuent la population de l'état initialement peuplé sur d'autres états excités.

Nous avons réalisé ces expériences parce qu'elles offraient une occasion de vérifier ces propriétés spécifiques des états de Rydberg, mais aussi pour une raison pratique : nous verrons dans le chapitre suivant sur les expériences spectroscopiques par double résonance que la principale cause de l'élargissement des résonances (une fois qu'on s'est affranchi de l'effet Doppler) était le temps fini d'interaction entre l'atome et la microonde. Pour obtenir les raies les plus fines possibles, donc la résolution la plus grande possible, il est nécessaire d'augmenter au maximum ce temps. Il est donc intéressant de déterminer le temps maximum pendant lequel un atome peut rester dans un état de Rydberg donné puisque c'est ce temps qui donnera la limitation ultime à la résolution de nos expériences.

Précisons enfin que ces expériences n'ont pas pour objet de déterminer des valeurs précises des probabilités de transition, mais plutôt d'en obtenir un ordre de grandeur. Elles ont été publiées, sans les décrire en grand détail, dans la référence (⁸⁵).

2. EXPERIENCES DE DUREES DE VIE

Le principe de ces expériences est très simple : il suffit de mesurer la population d'un niveau de Rydberg donné en faisant varier l'intervalle

de temps Δt qui sépare l'instant de l'excitation laser et l'instant de la détection par ionisation sélective.

Il faut cependant tenir compte en détail du processus de détection, et du fait que l'on excite les atomes d'un jet, qui se déplacent donc au cours du temps à une vitesse thermique de l'ordre de 600 m/s, c'est-à-dire 0,6 mm par microseconde. Si l'intervalle Δt est court, les atomes parcourent pendant Δt une distance inférieure à la longueur utile de détection (c'est-à-dire la longueur sur laquelle les électrons résultant de l'ionisation sont recueillis et multipliés par le multiplicateur d'électrons). Cette longueur est de l'ordre de 1 cm, ce qui correspond à un Δt maximum de 16 μ s. Or, nous nous attendons à des durées de vie, dans les niveaux de n de l'ordre de 30, nettement supérieures à 16 μ s. Il est donc nécessaire d'exciter le jet atomique en amont de la détection pour qu'au bout du temps Δt les atomes se trouvent à l'endroit où ils peuvent être détectés.

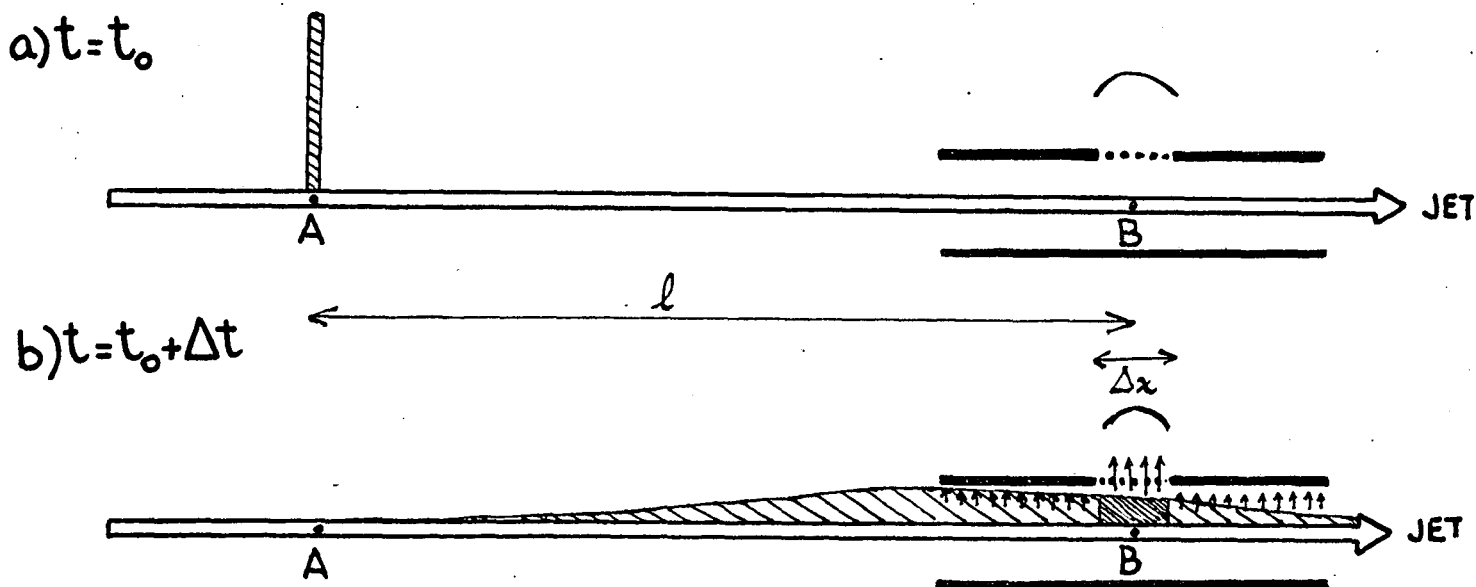


FIGURE 52

Supposons alors que nous excitons le jet en un point A situé en amont et à une distance ℓ du point B qui correspond au milieu de la zone de détection, de largeur Δx (voir figure 52). A l'instant t_0 de l'excitation se forme en A une région schématisée par le pic de la figure 52-a contenant les états très excités qui viennent d'être créés, de largeur égale à celle de la région d'intersection des deux lasers excitateurs (inférieure au millimètre). Cette région contenant les états excités se déplace ensuite vers la droite mais, de plus, à cause de la dispersion des vitesses thermiques dans le jet, s'élargit de plus en plus. La largeur de la courbe de distribution des vitesses dans un jet qui est proportionnelle à $v^3 e^{-\frac{mv^2}{kT}}$, est de l'ordre de la vitesse moyenne $\bar{v}$, ce qui entraîne que la largeur de la région des atomes excités est à peu près égale au déplacement moyen de cette région. A l'instant $t_0 + \Delta t$ où se produit l'impulsion de tension ionisante, la distribution des états excités est schématisée par la région hachurée de la figure 52-b. Tous les états excités qui se trouvent à ce moment à l'intérieur du condensateur vont être ionisés au même instant. Mais seule la fraction des électrons qui sont créés par ionisation sous la grille sera détectée dans le multiplicateur d'électrons. La détection est donc sélective en vitesse, et n'est sensible qu'aux atomes excités dont la vitesse est comprise entre $\frac{\ell - \Delta x/2}{\Delta t}$ et $\frac{\ell + \Delta x/2}{\Delta t}$. On voit donc que l'ionisation par champ avec des délais longs permet, comme l'absorption saturée par exemple, de sélectionner des atomes d'une classe de vitesse donnée.

Si on excite les atomes au point A en gardant la longueur ℓ fixe et qu'on fait varier le délai Δt , le nombre d'atomes détectés $n_0(\Delta t)$ va donc être égal à :

$$n_0(\Delta t) \sim e^{-\Gamma \Delta t} n \left(v = \frac{\ell}{\Delta t} \right) \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (\text{VI.6})$$

où Γ est la durée de vie du niveau peuplé, $n(v)$ la distribution des vitesses dans le jet, et $\Delta x/\Delta t$ la largeur de la classe de vitesse détectée. Pour des valeurs de Γ très petites, $n_0(\Delta t)$ va essentiellement refléter la distribution des vitesses dans le jet. La figure 53 montre un enregistrement obtenu en

peuplant le niveau $n = 35D$ à une distance $\ell = 21$ cm de la région de détection. Il représente la population du niveau excité (ou plutôt des niveaux de $v \approx 35$) en fonction du délai Δt . La courbe en pointillés donnée pour les délais courts -donc les atomes de grande vitesse- correspond à ce qu'on attend pour une distribution Maxwellienne des vitesses à 400°C . On observe un bon accord avec l'expérience. Pour les délais plus longs, l'accord n'est pas bon, car il faut tenir compte des nombreux processus de transferts qui diffusent la population en dehors de la zone énergétique moyennée par le boxcar et qui sont dominants aux temps longs.

Si on veut s'affranchir de cette variation qui ne nous apprend rien sur les états excités et masque l'exponentielle de désexcitation, deux méthodes peuvent être utilisées :

- La première consiste à faire varier simultanément ℓ et Δt , de manière à maintenir le rapport $\ell/\Delta t$ constant, donc à rester sur la même classe de vitesse pendant toute l'expérience (si possible au sommet de la courbe de distribution des vitesses).
- La seconde consiste à exciter les atomes du jet non pas perpendiculairement à celui-ci, en un point particulier, mais colinéairement à celui-ci. On crée donc un cylindre d'atomes excités qui se déplace ensuite parallèlement à son axe. A l'instant $t_0 + \Delta t$ sont détectés les atomes de vitesse v qui ont été peuplés à la distance $v\Delta t$ de la détection et cela quel que soit v . On recueille donc des atomes de toutes vitesses, simplement excités à des endroits différents. Si on suppose la densité initiale d'atomes excités constante dans le cylindre excité, la variation du signal en fonction de Δt reflète simplement les variations du facteur $e^{-\Gamma\Delta t}$ dû à la désexcitation radiative (ou collisionnelle) du niveau.

La figure 54 donne un schéma de principe de l'expérience (vue de dessus) :

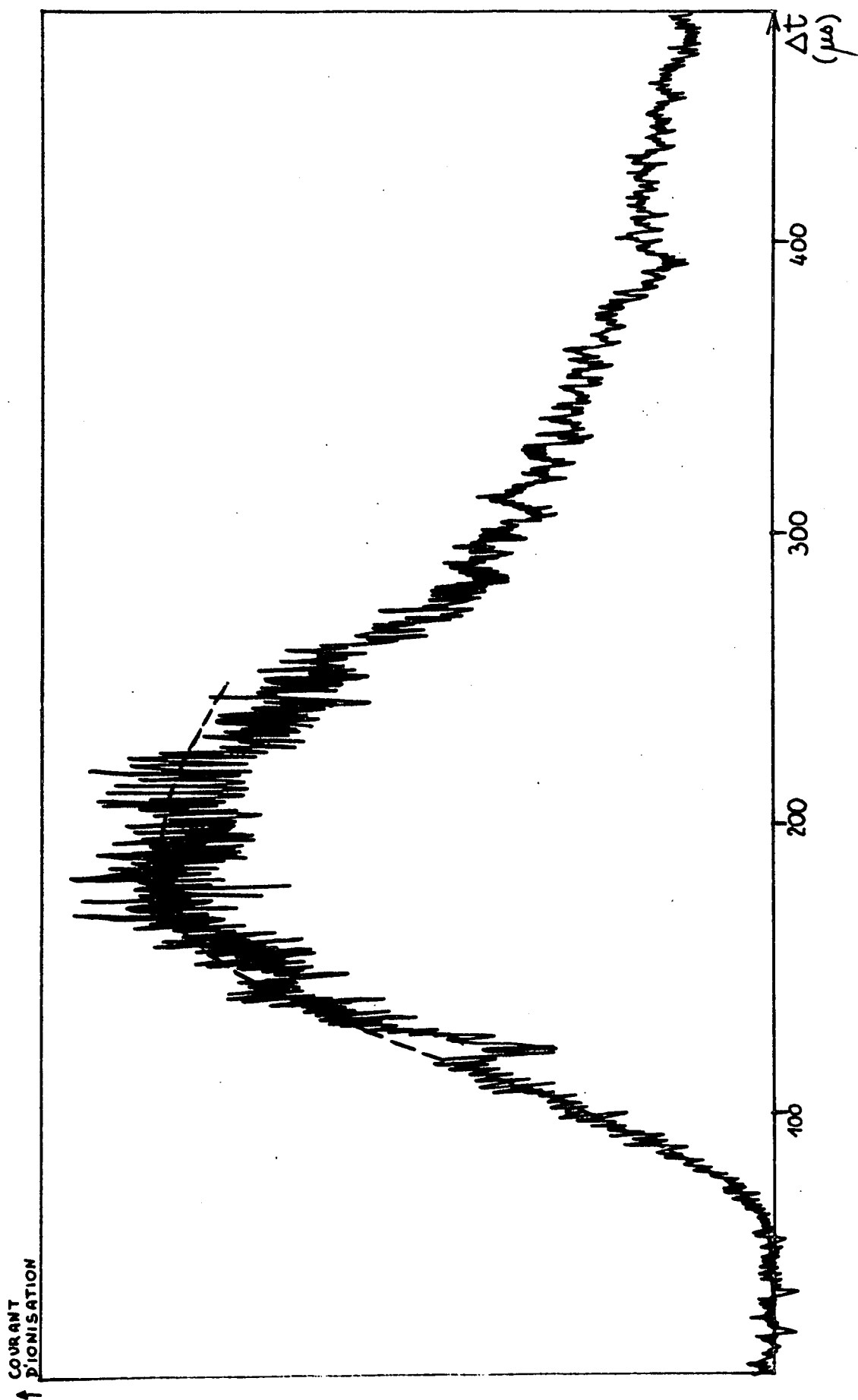


Fig - 53

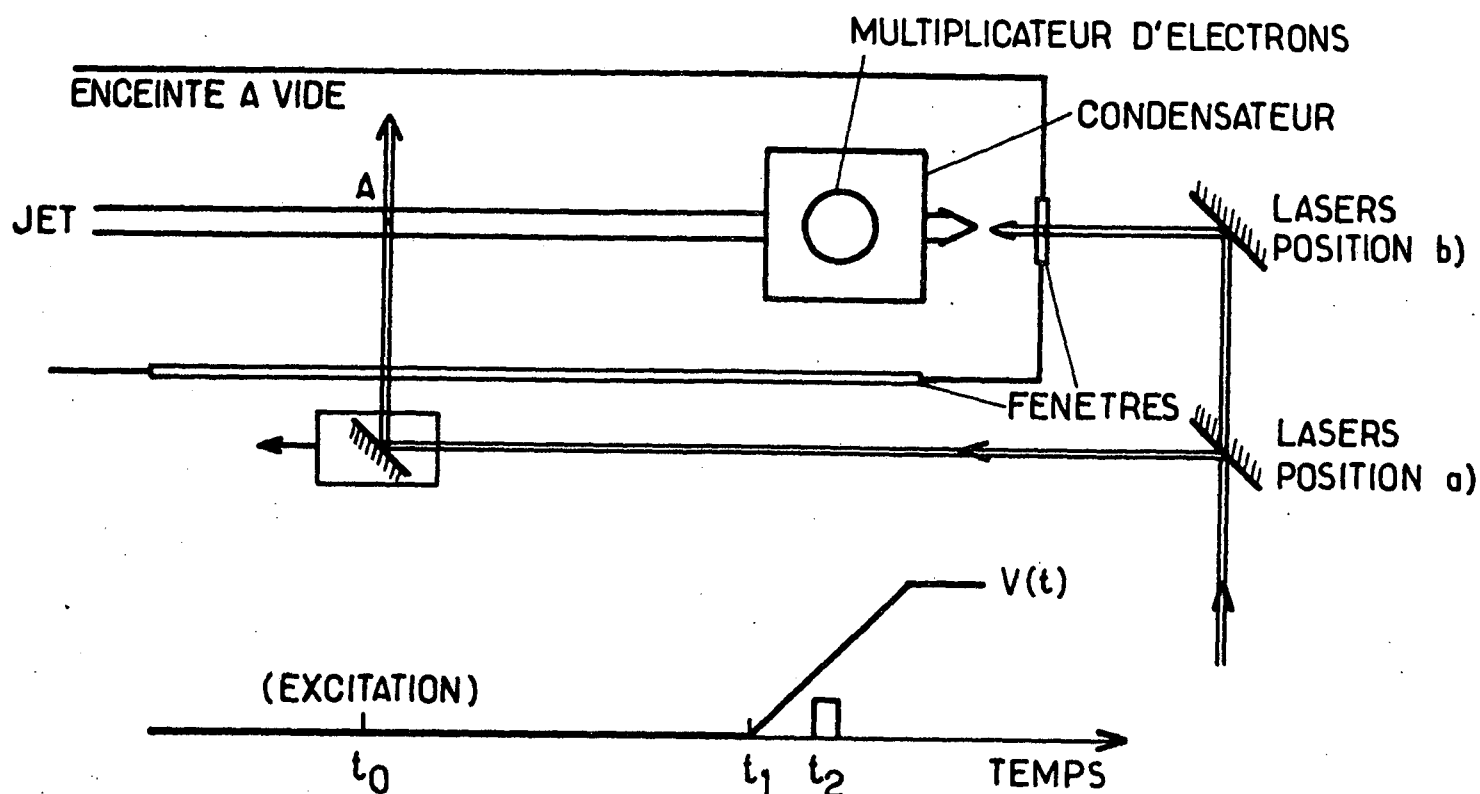


FIGURE 54

Dans la configuration a), les deux lasers colinéaires excitent le jet en un point A variable grâce à un miroir mobile en translation parallèlement au jet. Un générateur de délai variable (interne au boxcar PAR 162), lui-même déclenché par un signal se produisant au moment t_0 de l'émission laser, produit 2 impulsions à des instants t_1 et t_2 variables en gardant la différence $t_2 - t_1$ constante et en balayant de manière uniforme l'instant t_1 entre 2 coups successifs du laser. L'impulsion à t_1 déclenche la rampe de champ ionisant qui produit le spectre des différents états peuplés à cet instant sur le courant du multiplicateur d'électrons. L'impulsion à t_2 déclenche la porte du boxcar qui sert à enregistrer le signal, donc à déterminer quel est le niveau dont la population est moyennée par le boxcar. Le miroir est déplacé lui aussi par un moteur synchrone Crouzet lentement et proportionnellement au temps. On s'assure qu'au début de l'expérience, lorsque le délai $\Delta t = t_1 - t_0$ est nul, la distance l est aussi nulle. Les deux grandeurs variant ensuite proportionnellement au temps, la classe de vitesse $l/\Delta t$ sélectionnée est toujours centrée sur la même vitesse. Le signal I du boxcar en fonction du temps est alors de la forme :

$$I(t) \propto \frac{1}{\Delta t} e^{-\Gamma \Delta t} \quad (\text{VI.7})$$

Le facteur $1/\Delta t$ provenant du fait que la classe de vitesse sélectionnée a une largeur proportionnelle à $1/\Delta t$ (pour $\Delta t \gg 16 \mu s$).

Dans la configuration b), les deux lasers colinéaires pénètrent dans l'enceinte à vide par une fenêtre située dans l'axe du jet et suffisamment loin du four (~ 40 cm) pour que le dépôt de sodium qui la rend inévitablement opaque ne s'y produise qu'au bout d'un temps très long. Le faisceau bien parallèle est réglé de manière à illuminer le trou de sortie du four, pour avoir la meilleure colinéarité possible entre le jet et l'excitation. La région utile d'excitation est située suffisamment loin du trou de sortie du four pour que la variation de densité dans le jet, donc la variation de densité d'atomes excités, soit négligeable. Le délai entre l'excitation et la détection est ensuite balayée de manière identique au cas a). Dans ce cas, le signal $I(t)$ du boxcar est de la forme :

$$I(t) \propto e^{-\Gamma \Delta t} \quad (\text{VI.8})$$

puisque dans cette configuration, il n'y a pas sélection d'une classe de vitesses.

La figure 55-a et b donne un exemple d'enregistrement typique dans le cas de la configuration b) et dans le cas de l'excitation des niveaux 25S et 35S. On observe une exponentielle de décroissance correspondant à des temps de désexcitation respectivement de $18 \pm 6 \mu s$ et $65 \pm 20 \mu s$. Dans la plupart des enregistrements, la décroissance est plus lente que l'exponentielle pour les temps très longs.

L'incertitude de ce genre de mesures est assez grande, à cause d'une part des fluctuations de population de coup à coup du laser, que le moyennage par le boxcar ne permet pas d'éliminer complètement. D'autre part, dans le cas a), l'incertitude sur Δt introduit une cause d'erreurs dans le

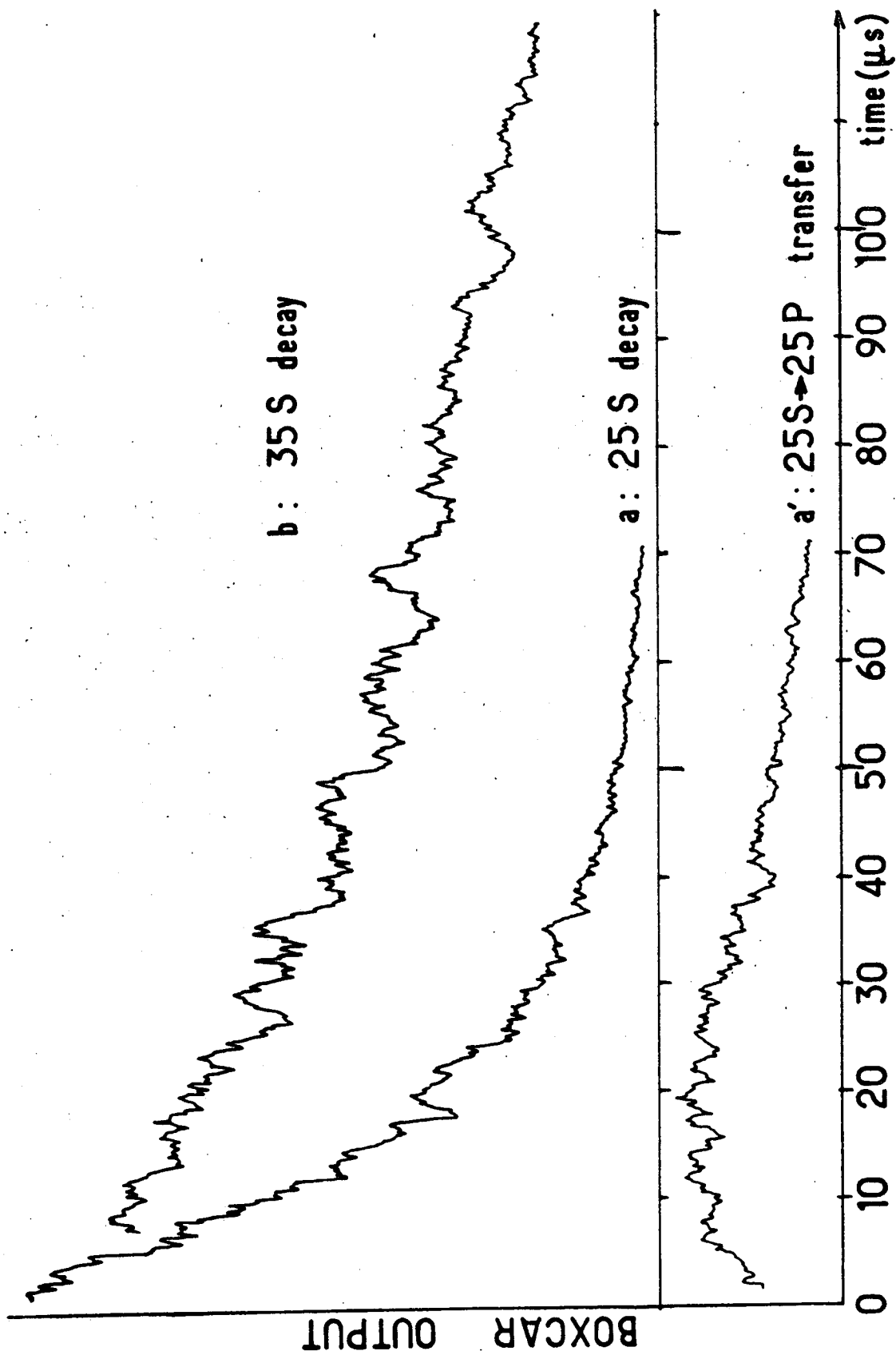


Fig. 55

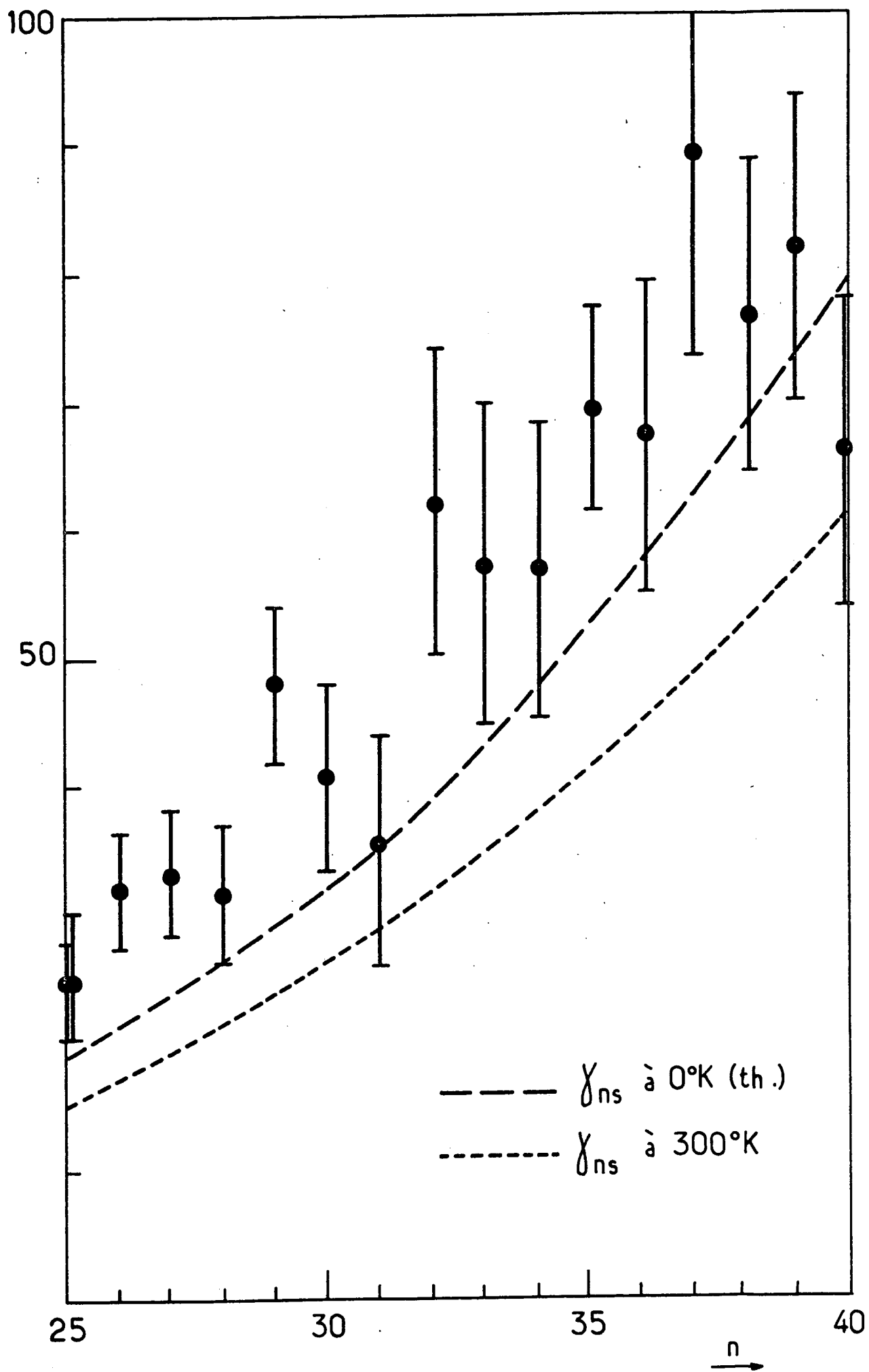


Fig . 56

dépouillement des courbes non exponentielles obtenues; dans le cas b), il est difficile d'obtenir une très grande uniformité dans la densité d'atomes excités créés (à cause de la divergence du jet, de celle des deux lasers, de la colinéarité non parfaite des faisceaux). L'incertitude sur la détermination des durées de vie effectives des niveaux est estimée à 30% environ.

On a d'autre part fait varier le vide résiduel dans l'enceinte entre quelques 10^{-8} Torr et quelques 10^{-5} Torr sans modifier appréciablement le signal, ce qui montre que les collisions entre états très excités et molécules de gaz résiduels affectent peu la durée de vie. De même, la variation de la température du four (donc de la densité d'atomes de sodium), quoique dans une gamme plus restreinte que la densité de gaz résiduel, ne modifie pas appréciablement les temps de désexcitation. On peut donc affirmer que, dans la limite de nos incertitudes expérimentales, les collisions affectent peu la durée de vie des états S du sodium aux alentours de $n = 30$.

La figure 56 donne les différents résultats expérimentaux obtenus par les méthodes a) et b) pour les niveaux S du sodium entre $n = 25$ et $n = 40$. La courbe en traits interrompus correspond aux calculs de GOUNAND (⁴⁶) donnant la durée de vie de ces niveaux à $T = 0^\circ\text{K}$. On observe un bon accord général, avec cependant un léger désaccord systématique, nos valeurs mesurées étant en général supérieures aux valeurs calculées par la méthode du défaut quantique. Il faut de plus tenir compte de l'habillage du niveau par les photons thermiques. Le taux de transfert total dû au rayonnement thermique d'un niveau S est environ 2,2 fois le taux de transfert sur la transition $nS \rightarrow nP$, donné sur la figure 19 du chapitre II. Cela a pour effet de raccourcir la durée de vie attendue des niveaux S. Les valeurs des durées de vie à 300°K sont données par la courbe en pointillés de la figure 56, ce qui accentue le désaccord entre valeurs théoriques et expérimentales. L'explication la plus plausible de ce désaccord est la suivante : la porte du boxcar ne peut pas discriminer les électrons venant du niveau nS peuplé par laser des niveaux $|n'l' >$ dont le seuil d'ionisation est très proche; c'est en particulier le cas du niveau $(n-1)P$ immédiatement inférieur, qui, nous le verrons à propos des expériences sur l'effet maser, s'ionise pour une valeur du champ électrostatique très légèrement supérieure au seuil du niveau nS . Le signal enregistré ne reflète donc pas

uniquement la population du niveau nS mais la somme de celle-ci et d'une partie de la population du niveau $(n-1)P$ peuplé par transfert thermique ainsi que peut-être d'autres niveaux de l plus élevé. Comme le niveau $(n-1)P$ a une durée de vie nettement plus longue que le niveau nS , ce phénomène a pour effet de rallonger légèrement la durée de vie de l'ensemble $\{ nS, (n-1)P \}$.

Cette discussion montre donc bien les limites de notre méthode d'étude des durées de vie de ces niveaux qui ne peut pas prétendre fournir des valeurs expérimentales précises de ces paramètres. Elle a cependant permis de vérifier le caractère métastable de ces niveaux, le niveau le plus stable que nous avons mesuré ayant une durée de vie de $90 \mu s$, lui permettant de se propager dans l'enceinte à vide sans être détruit sur une distance de plus de 5 cm. Elles ont montré que les durées de vie observées étaient compatibles avec les durées de vie attendues pour un atome très excité isolé, c'est-à-dire que les différents effets perturbateurs (collisions, champs électrostatiques, rayonnement thermique) n'affectent pas de manière dramatique un état de n inférieur à 40 dans nos conditions expérimentales. Cette conclusion est très encourageante, car elle montre que des expériences de spectroscopie de très haute résolution sont possibles sur ces états excités.

3. EXPERIENCES DE TRANSFERTS THERMIQUES

a) transferts entre niveaux voisins

Pour mesurer les taux de transfert entre un niveau $|nl\rangle$ initialement peuplé et un autre niveau de Rydberg voisin, il suffit de reprendre les expériences précédentes en modifiant l'écart entre les instants t_1 et t_2 de la figure 54 de manière à placer la porte du boxcar sur le pic d'ionisation correspondant non pas au niveau $|nl\rangle$ excité par laser, mais à un autre niveau $|n'l'\rangle$ dont la position a été repérée précédemment (par exemple dans une expérience de transfert par une source de rayonnement extérieur). A l'instant initial correspondant à un délai $t_1 - t_0$ nul, le signal délivré par le boxcar est nul, et sa croissance à des instants ultérieurs montre bien qu'il y a eu transfert entre les niveaux $|nl\rangle$ et $|n'l'\rangle$.

La figure 55-a' montre le signal obtenu en faisant varier le délai $\Delta t = t_1 - t_0$ lorsque le niveau 25S a été peuplé par laser et que la porte du boxcar est placée au niveau du signal d'ionisation du niveau voisin 25P. Le signal croît d'abord, puis décroît aux temps longs. Le dépouillement d'un tel signal rend nécessaire le calcul de sa forme à partir d'un modèle simple que nous allons décrire maintenant.

Nous allons considérer un système comportant 4 états seulement (figure 57), en négligeant donc les cascades susceptibles de repeupler ces niveaux à partir des autres niveaux de Rydberg proches : l'état $|s\rangle$ et les 3 états dégénérés $|P_m\rangle$ avec $m = -1, 0, 1$. (Nous ne tenons pas compte ici du spin électronique qui n'intervient pas dans le processus). Soit $\gamma_{s \rightarrow P_m}$ le taux de transfert entre les niveaux $|s\rangle$ et $|P_m\rangle$, γ_s et γ_{P_m} les taux de désexcitation des niveaux considérés vers tous les autres niveaux de l'atome,

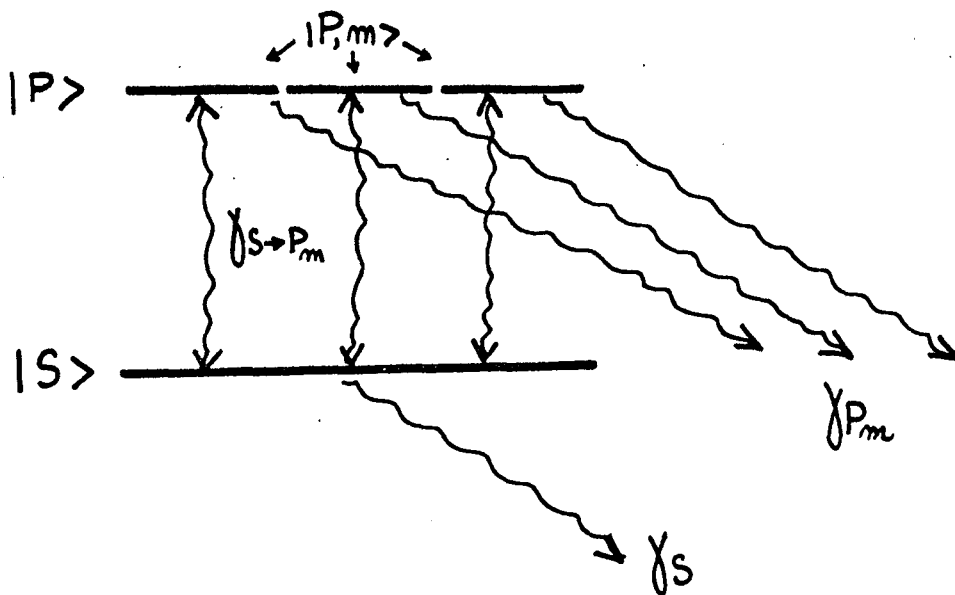


FIGURE 57

qu'ils soient dus à l'émission spontanée ou à l'émission induite par le rayonnement thermique. Les conditions initiales pour les populations n_S et n_{P_m} sont les suivantes :

$$n_S(0) = N \quad n_{P_m}(0) = 0 \quad (\text{VI.9})$$

Les équations qui régissent l'évolution des populations de ces niveaux sont simplement :

$$\frac{dn_S}{dt} = -n_S \left(\sum_m \gamma_{S \rightarrow P_m} + \gamma_S \right) + \sum_m n_{P_m} \gamma_{P_m \rightarrow S} \quad (\text{VI.10})$$

$$\frac{dn_{P_m}}{dt} = -n_{P_m} \left(\gamma_{P_m \rightarrow S} + \gamma_{P_m} \right) + n_S \gamma_{S \rightarrow P_m} \quad (\text{VI.11})$$

Il y a égalité des coefficients d'absorption et d'émission induite, donc $\gamma_{P_m \rightarrow S} = \gamma_{S \rightarrow P_m}$. D'autre part, notre expérience n'est sensible qu'à la population totale du niveau P, qui obéit donc à l'équation :

$$\frac{dn_P}{dt} = -\sum_m n_{P_m} \left(\gamma_{P_m \rightarrow S} + \gamma_{P_m} \right) + n_S \sum_m \gamma_{S \rightarrow P_m} \quad (\text{VI.12})$$

Le rayonnement thermique et l'émission spontanée étant isotropes, les coefficients $\gamma_{S \rightarrow P_m}$ et γ_{P_m} ne dépendent pas de m. Posons :

$$\gamma = \sum_m \gamma_{S \rightarrow P_m} = 3\gamma_{S \rightarrow P_m} \quad , \quad \gamma_P = \gamma_{P_m} \quad (\text{VI.13})$$

γ est le taux de transfert du niveau S vers l'ensemble du niveau P. Les équations (VI.10) et (VI.12) s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_S}{dt} = -n_S \left(\gamma + \gamma_S \right) + \frac{\gamma}{3} n_P \end{array} \right. \quad (\text{VI.14})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} n_P = -n_P \left(\gamma_P + \frac{\gamma}{3} \right) + n_S \gamma \end{array} \right. \quad (\text{VI.15})$$

Les valeurs propres λ de ce système d'équations linéaires sont les racines de l'équation caractéristique :

$$\lambda^2 + \left(\gamma_S + \gamma_P + \frac{4\gamma}{3} \right) \lambda + \left(\gamma + \gamma_S \right) \left(\frac{\gamma}{3} + \gamma_P \right) - \frac{\gamma^2}{3} = 0 \quad (\text{VI.16})$$

Posons :

$$\delta^2 = \frac{1}{4} \left[\left(\gamma_S - \gamma_P + \frac{2\gamma}{3} \right)^2 + 4 \frac{\gamma^2}{3} \right] \quad (\text{VI.17})$$

Les deux racines sont alors données par :

$$\lambda = - \frac{\gamma_S + \gamma_P}{2} - \frac{2\gamma}{3} \pm \delta = -A \pm \delta \quad (\text{VI.18})$$

Les solutions au système d'équation (VI.14 et 15) sont alors de la forme $e^{-At} \left(\alpha \operatorname{ch} \delta t + \beta \operatorname{sh} \delta t \right)$. Avec les conditions aux limites (VI.9), on obtient les solutions :

$$\begin{cases} n_S(t) = N e^{-At} \left[\operatorname{ch} \delta t + \frac{3(\gamma_P - \gamma_S) - 2\gamma}{6\delta} \operatorname{sh} \delta t \right] \end{cases} \quad (\text{VI.19})$$

$$\begin{cases} n_P(t) = \frac{N\gamma}{\delta} e^{-At} \operatorname{sh} \delta t \end{cases} \quad (\text{VI.20})$$

Le dépouillement des courbes expérimentales de la figure 55 à l'aide des expressions (VI.19) et (VI.20) va nous permettre de déterminer le taux de transfert γ . Pour cela, il suffit de prendre la tangente à l'origine sur l'enregistrement de $n_P(t)$. L'abscisse du point où la tangente à l'origine à $n_P(t)$ coupe la droite $n_P = n_S(0)$ est simplement l'inverse de γ . La partie de la courbe aux temps longs est au contraire proche d'une exponentielle $e^{-(\gamma_P + \frac{\gamma}{3})t}$ et permet donc d'atteindre γ_P . Il suffit alors de faire varier légèrement les paramètres γ et γ_P autour des valeurs ainsi obtenues pour obtenir une variation $n_P(t)$ selon la relation (VI.20) qui rende bien compte de la courbe expérimentale pour toutes les valeurs de t . En analysant la courbe de la figure 55 selon cette procédure, les valeurs optimales des paramètres A et δ de l'expression (VI.20) s'avèrent être :

$$A = 6,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1} ; \quad \delta = 1,92 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{VI.21})$$

La courbe expérimentale permet donc de déterminer deux paramètres A et δ , qui dépendent des valeurs de trois taux de transferts γ_P , γ_S et γ . Il faut donc introduire la valeur d'un d'entre eux pour déterminer les deux autres. Si on utilise la courbe de décroissance (figure 55-a) pour déterminer la somme $\gamma_S + \gamma$ (valant $4,5 \times 10^4$ environ), on obtient alors les valeurs expérimentales suivantes des taux de transfert :

$$\gamma_S \approx 3 \times 10^4 \text{ s}^{-1} ; \quad \gamma_P \approx 7,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1} ; \quad \gamma \approx 1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{VI.22})$$

Les valeurs théoriques de ces paramètres sont obtenues à partir des durées de vie de la référence (⁴⁶) et des valeurs des taux de transferts thermiques calculées selon les méthodes exposées dans le chapitre II. Les taux de désexcitation γ_S et γ_P qu'il faut utiliser sont évidemment obtenus en faisant la somme du taux spontané à 0°K et des taux de transfert thermiques vers les niveaux autres que les niveaux considérés dans cette expérience. Pour le 25S, ces taux valent respectivement $5,48 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (principalement dû au transfert 25S $\rightarrow$ 24P); pour le niveau 25P, $6,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $2,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (principalement dû aux transferts vers les niveaux 26S, 25D et 26D). Le transfert 25S - 25P est proche, lui, de $1,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. D'où les paramètres :

$$\gamma_S \approx 7,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad \gamma_P \approx 2,6 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad \gamma \approx 1,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{VI.23})$$

La figure 58 donne les courbes calculées selon (VI.19) et (VI.20) avec les valeurs précédentes des paramètres. On y observe un comportement des populations qualitativement voisin des courbes expérimentales de la figure 55. Le transfert maximum est voisin de 9%.

La comparaison des valeurs expérimentales (VI.22) et théoriques (VI.23) montre cependant que, si les ordres de grandeur des taux de transferts sont identiques, les valeurs précises sont notablement différentes. Nos mesures expérimentales de transferts sont en fait entachées d'importantes incertitudes, déjà signalées à propos des mesures de durées de vie, dues principalement au fait que le signal enregistré par le boxcar est sensible à la population du niveau P, mais aussi à celle d'autres niveaux de Rydberg voisins (en particulier les niveaux D).

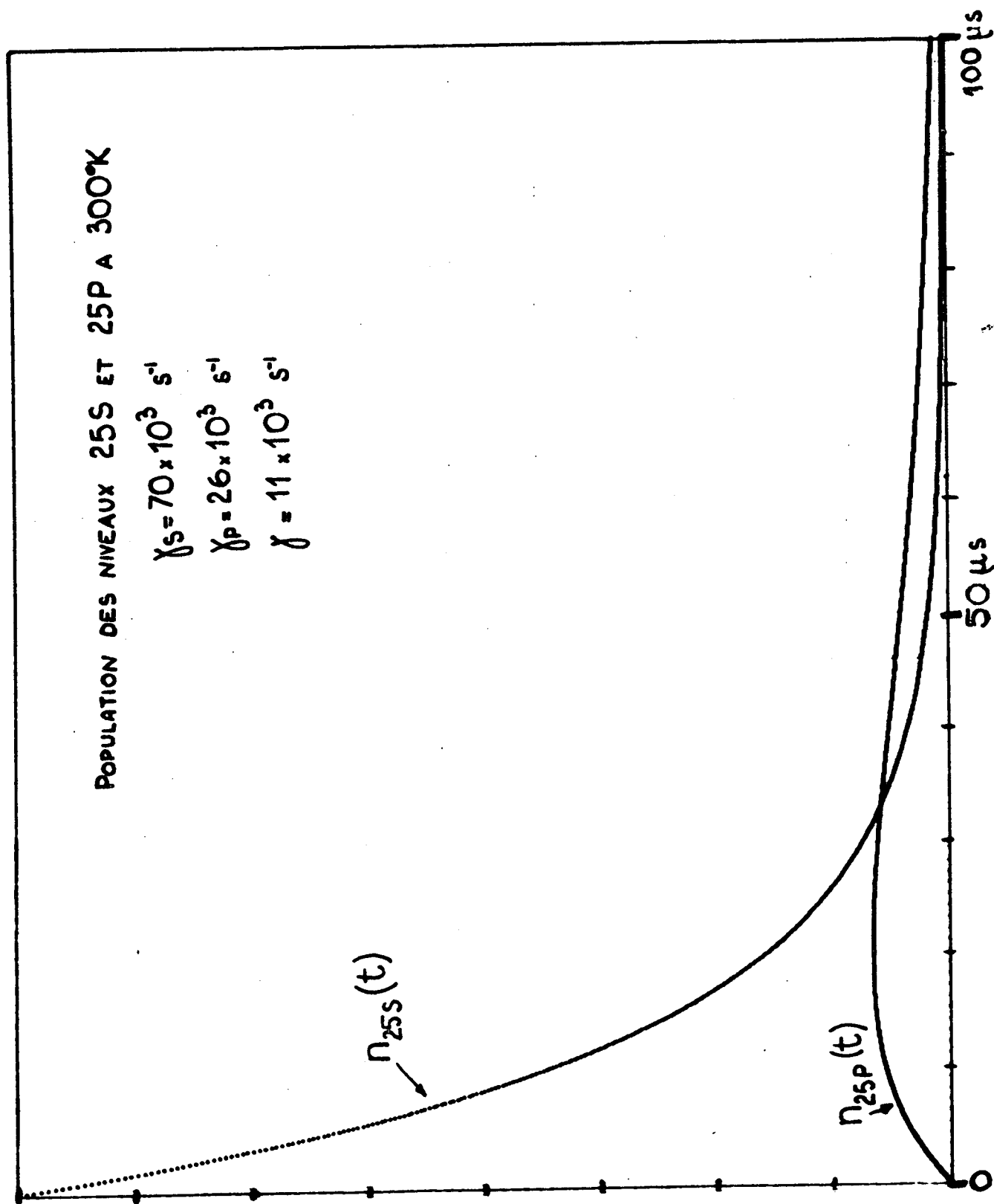
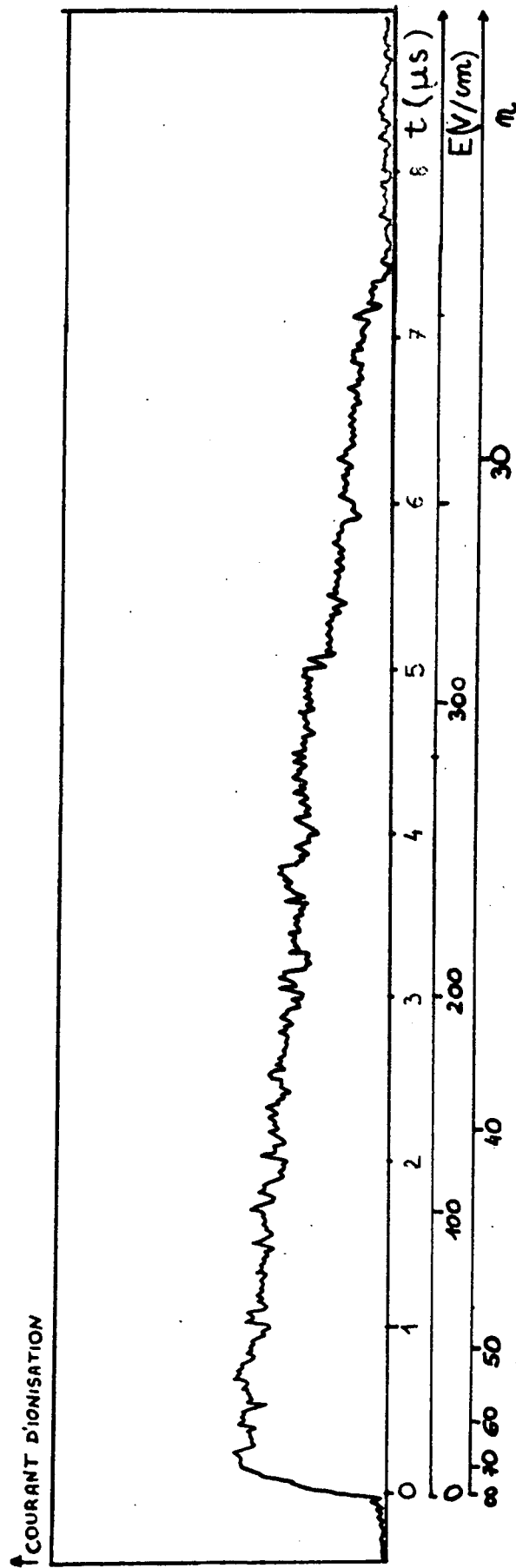


Fig. 58

Fig . 59



En résumé, nous avons expérimentalement mis en évidence l'existence de transferts entre niveaux de Rydberg voisins. La mesure du taux de ces transferts donne des valeurs compatibles avec une origine thermique de ces transferts. Elle n'exclut cependant pas totalement que d'autres processus (comme les collisions entre atomes de Rydberg excités par exemple (qui ont des chances d'être importantes dans la configuration colinéaire d'excitation du jet), contribuent pour une faible part à ces transferts.

b) Transferts vers la limite d'ionisation

Nous avons vu, dans le chapitre II, que le rayonnement thermique était responsable d'un autre effet de transfert qui pouvait être observable : il s'agit du transfert aux temps très longs vers les niveaux très proches de la limite d'ionisation (voir chapitre II, § C.2.d).

Nous avons mis qualitativement en évidence l'existence d'un tel transfert. Pour cela, nous avons excité un niveau de Rydberg $|n\ell\rangle$ très loin de la région de détection ($\ell \sim 20$ cm, soit un temps de transfert de plus de 300 μ s) et nous avons mesuré le signal d'ionisation par champ 300 μ s après l'excitation laser, c'est-à-dire après un temps très long devant la durée de vie du niveau peuplé par laser. On observe effectivement un important courant d'ionisation à des temps correspondant au tout début de la rampe de champ, correspondant à un seuil beaucoup plus faible que le seuil du niveau initialement peuplé. La figure 59 montre un tel signal d'ionisation en fonction du temps, c'est-à-dire du champ d'ionisation E , ou du niveau ionisé n , lorsqu'on excite initialement le niveau 23D. Lorsque le laser bleu n'est pas à résonance sur un niveau S ou D, on n'observe plus ce signal aux temps longs, ce qui montre bien que ce n'est pas un signal parasite mais un effet de transfert entre le niveau peuplé par laser et les niveaux proches de la limite d'ionisation. On observe ce signal même lorsque le laser peuple des niveaux modérément excités comme les niveaux de n autour de 10. La figure 59 montre que les différents niveaux très excités peuplés ne sont pas distincts les uns des autres, et que la population des niveaux varie peu en fonction du seuil d'ionisation, ce qui est conforme à l'effet attendu. Malheureusement, il n'est pas possible d'en déduire des taux de transferts, car on n'a pas accès au nombre d'atomes excités initialement. On est simplement assurés du fait que le temps

caractéristique de ce transfert est de l'ordre de quelques centaines de microsecondes, ce qui est compatible avec les valeurs calculées dans l'hypothèse d'un transfert thermique.

La seule manière de déterminer si les transferts sont bien dus au rayonnement thermique est de chercher à le réduire ou à l'éliminer en abaissant la température de l'enceinte dans laquelle évoluent les états très excités. Divers groupes (⁸⁶)(⁸⁷) ont montré qu'on pouvait effectivement réduire les transferts de cette manière. Nous sommes actuellement en train de concevoir un montage dans lequel une partie de l'enceinte peut être refroidie à l'hélium liquide, ce qui nous permettra de répondre à ces questions et aura aussi un certain nombre d'autres avantages (amélioration du vide par cryopompage, augmentation de la surtension des cavités millimétriques utilisées dans les expériences de double résonance, amélioration de l'écrantage des champs électrostatiques parasites).



☆ ☆ CHAPITRE VII ☆ ☆

"EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE
DU SODIUM PAR DOUBLE RESONANCE LASER-MICROONDE"

A. GENERALITES

1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

Les expériences de double résonance (¹⁴⁵) constituent une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude spectroscopique des espèces atomiques ou moléculaires excitées. Leur application à l'étude des états très excités permet d'obtenir, comme nous allons le voir, un très grand nombre de renseignements sur ces niveaux et suggère toute une série de prolongements intéressants.

Toute expérience de double résonance comporte trois étapes, qui revêtent dans le cas des états de Rydberg une forme différente des expériences de double résonance habituelles (voir figure 60) :

■ (i) La première étape consiste à peupler, à partir du niveau fondamental, un niveau excité initial $|i\rangle$ (c'est la "première résonance"). Vu la

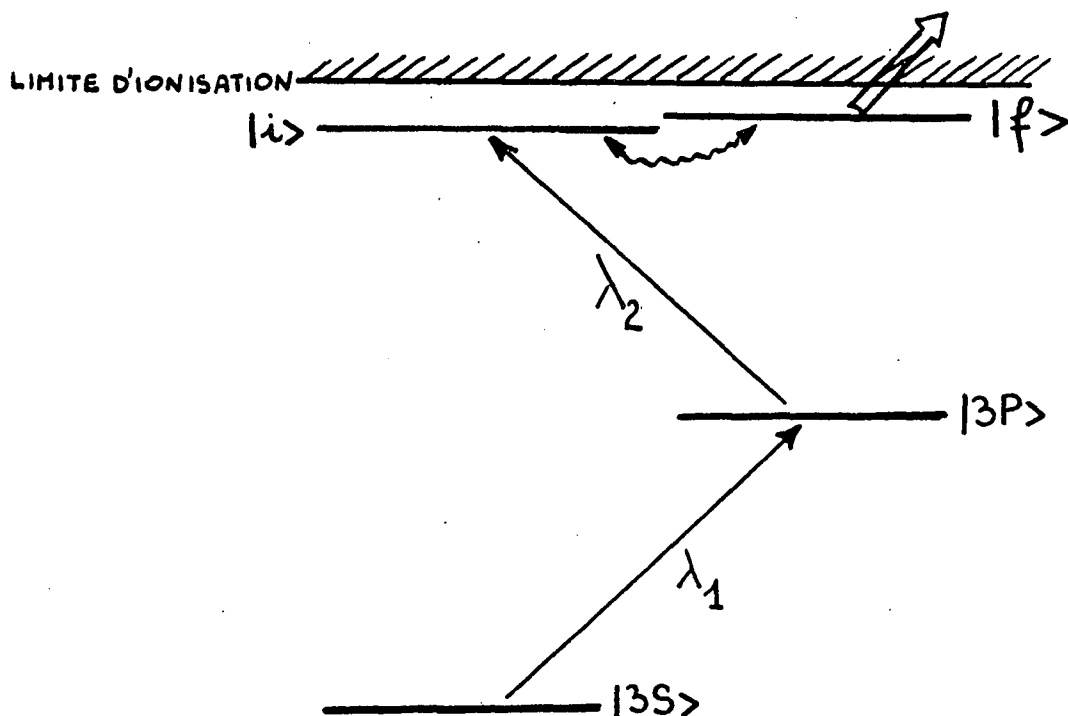


FIGURE 60

grande énergie d'excitation des niveaux de Rydberg des alcalins, cette première étape est déjà double dans notre cas, puisque ces états sont peuplés par une excitation en échelon à l'aide de 2 lasers pulsés résonnants sur les transitions 3S-3P et 3P-nS ou 3P-nD. Cette excitation, décrite en détail dans le chapitre IV, est percussionnelle, ce qui nous oblige à réaliser une expérience de double résonance résolue en temps dans laquelle les différents processus se succèdent, toute la séquence se reproduisant ensuite périodiquement.

■ (ii) La deuxième étape consiste à transférer les atomes de l'état excité initial $|i\rangle$ vers un autre état excité $|f\rangle$ à l'aide d'une source de rayonnement de fréquence balayable autour de la fréquence de résonance de la transition $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ (c'est la "deuxième résonance"). Dans notre expérience, les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont des niveaux de Rydberg de valeurs de n voisines l'une de l'autre. La fréquence ν_{if} de la transition est donnée par :

$$\nu_{if} \approx \frac{2Ry}{h} \frac{\nu_i - \nu_f}{n^3} \quad (\text{VII.1})$$

où ν_i et ν_f sont les nombres quantiques effectifs des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ et n une valeur proche de ν_i et ν_f . Prenons $\nu_i - \nu_f \approx 0,5$ comme valeur typique. ν_{if} s'étend alors de 410 GHz pour $n = 20$ à 50 GHz pour $n = 40$, ce qui correspond à des longueurs d'onde s'étendant de 0,7 mm à 6 mm. Nous avons donc besoin d'une source de rayonnement millimétrique accordable pour réaliser ces expériences.

■ (iii) La troisième étape consiste à mesurer un signal sensible à ce transfert de population. L'expérience consiste alors simplement à enregistrer ce signal en fonction de la fréquence de la deuxième résonance, en gardant la première fixe. On obtiendra un pic de résonance centré sur la fréquence ν_{if} . Dans la plupart des cas, cette détection des transferts de population se réalise en analysant la fluorescence des niveaux. Dans le cas précis des transitions entre états de Rydberg, nous avons vu que cette fluorescence était faible et se produisait sur un très long laps de temps. Par contre, la méthode d'ionisation sélective par champ électrostatique, décrite en détail dans le chapitre V, permet d'obtenir un signal sensible à la population des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$. De plus, sa très grande sensibilité et son rendement proche de l'unité nous permettent de travailler avec un très petit nombre d'atomes excités. Elle limite cependant l'étude à la mesure de transitions entre niveaux

séparables par le processus d'ionisation par champ, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu, entre niveaux dont les nombres quantiques effectifs diffèrent de plus de 0,5 environ.

La méthode de double résonance appliquée à l'étude des états très excités comporte des traits spécifiques particulièrement intéressants que nous avons mentionnés dans l'introduction de ce mémoire et que nous rappelons ici :

- Comme les durées de vie des différents niveaux de Rydberg croissent très vite avec n (comme n^3), le temps d'interaction maximal entre ceux-ci et l'onde millimétrique croît lui aussi avec n . Il est de l'ordre de plusieurs dizaines de microsecondes pour n autour de 30. Ce phénomène autorise donc une très grande résolution sur la détermination des fréquences, pourvu qu'on se soit auparavant affranchi des autres causes d'élargissement de la raie et d'incertitude sur la mesure des fréquences.
- L'élément de matrice du dipôle électrique entre les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ bordant la transition croît comme n^2 , ce qui implique un très fort couplage entre l'onde extérieure appliquée et la transition considérée. Il suffira donc d'une très faible puissance de l'onde millimétrique (de l'ordre du nW) pour saturer la transition et, de plus, il sera possible d'observer des transitions multiphotoniques avec des puissances très modestes (de l'ordre du μW).

La suite de ce chapitre décrit les nombreuses expériences du type double résonance sur les états de Rydberg du sodium, dont les résultats ont été publiés dans les références ⁽¹⁴⁶⁾ à ⁽¹⁵⁰⁾. La fin de ce paragraphe est consacrée à une description du générateur d'ondes millimétriques utilisé. Le suivant expose les expériences de résolution moyenne et leurs résultats. Nous montrons ensuite comment une amélioration du montage expérimental permet d'accroître par un facteur très important (plus de 1000) la résolution des expériences. Nous décrivons ensuite les expériences effectuées avec ce nouveau montage et leurs implications métrologiques. Nous récapitulons et discutons enfin les données spectroscopiques obtenues grâce à cet ensemble de mesures.

2. LES SOURCES MICROONDES UTILISES : LES CARCINOTRONS

Les étapes (i) et (iii) d'excitation et de détection ont déjà été décrites en grand détail dans un chapitre séparé. Il nous faut maintenant donner des précisions sur l'étape (ii) de transition entre les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sous l'effet d'un rayonnement extérieur.

Cette étape (ii) est en fait la plus importante dans de telles expériences, car c'est elle qui conditionne la qualité et la précision des résultats obtenus. En effet, la largeur de la raie de résonance ne dépend ni de la largeur spectrale de l'excitation (qui doit simplement peupler efficacement le niveau $|i\rangle$), ni la résolution de la détection (à qui on demande uniquement de fournir un signal sensible au seul niveau $|f\rangle$). Elle est par contre certainement supérieure ou égale à la largeur de la raie émise par la source microonde. Il est donc important de disposer de sources balayables et de bonne stabilité dans le domaine des ondes millimétriques et submillimétriques.

Dans une telle gamme, il nous faut donc rejeter les sources solides, trop instables, et les lasers moléculaires submillimétriques qui sont, eux, très stables mais non balayables. Nous n'avons alors à notre disposition que les klystrons et les carcinotrons. Nous n'avons pas utilisé les premiers, car ils sont balayables sur une plage très étroite, qui a peu de chances de recouvrir une transition entre niveaux de Rydberg. Pour étudier un grand nombre de transitions, il faudrait à peu près le même nombre de klystrons spécialement choisis. Nous avons donc utilisé un ensemble de carcinotrons, qui sont des sources présentant l'avantage d'être très stables, aisément balayables sur un grand intervalle de fréquences et qui sont, de plus, assez puissants. Le dernier avantage, et non le moindre, est de caractère financier : un ensemble de plus de 10 carcinotrons, constituant un "parc" de telles sources probablement unique dans le monde, était disponible au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure. Il avait été constitué, dans le groupe de Physique des Solides notamment par P. GOY et Y. COUDER, pour servir à des études de résonance cyclotron à haute fréquence ⁽¹⁵¹⁾⁽¹⁵²⁾. L'existence de ces carcinotrons a été le point de départ d'une fructueuse et longue collaboration entre notre groupe

et Philippe GOY, du groupe de Physique des Solides. Une autre possibilité, que nous avons parfois utilisée, est de se servir de sources de plus basses fréquences, comme des klystrons centimétriques, et de les multiplier en fréquence dans un élément non linéaire. La stabilité est la même que celle des sources utilisées, mais la gamme de fréquence est multipliée par le rang d'harmonique employé. Les puissances disponibles dans le domaine millimétrique sont évidemment très faibles, mais peuvent suffire pour induire certaines transitions.

Les carcinotrons, développés en France par la Thomson-CSF, sont des tubes à vide dans lesquels un faisceau d'électrons accéléré sous quelques kV et focalisé avec grande précision par un fort champ magnétique permanent (≈ 5 kG) interagit avec une onde se propageant en sens contraire le long d'une ligne à retard (d'où son étymologie -carcinos : le crabe-, et son nom anglais "backwave oscillator"). Cette ligne à retard est constituée par une structure en cuivre très pur et comportant à sa surface une structure périodique formée de minuscules "doigts". La structure, dont le pas est de l'ordre de 1/10 de millimètre, doit être usinée avec la plus grande précision possible, pour obtenir un pas rigoureusement constant pour les 100 à 200 "doigts" successifs. Le faisceau électronique "survole" cette ligne à retard à une très faible distance. On peut se faire une idée grossière du phénomène en disant qu'un électron du faisceau crée son image électrique dans la ligne. Lorsque l'électron se déplace, son image se met à osciller à cause de la géométrie de la ligne et cette oscillation engendre l'onde millimétrique. On comprend alors l'importance de la "pureté spectrale" de la ligne à retard, de la focalisation du faisceau électronique et, surtout, de la grande stabilité de la tension d'accélération du faisceau. La longueur d'onde du rayonnement émis est alors :

$$\lambda \approx p \frac{c}{v} = p \sqrt{\frac{mc^2}{2eV_L}} \approx p \sqrt{\frac{10^6}{V_L}} \quad (\text{VII.2})$$

où p est le pas de la ligne à retard et V_L la tension (en volts) d'accélération. V_L est de l'ordre de 10^4 V. Il en résulte que le système émet à une longueur d'onde voisine de $10 p \approx 1$ mm et qu'il suffit de faire varier V_L pour faire varier la fréquence d'émission.

La figure 61 montre le schéma d'un tel dispositif et mentionne les différentes tensions nécessaires pour le canon à électrons (tension anode V_A)

et pour l'accélération du faisceau d'électrons (tension ligne V_L).

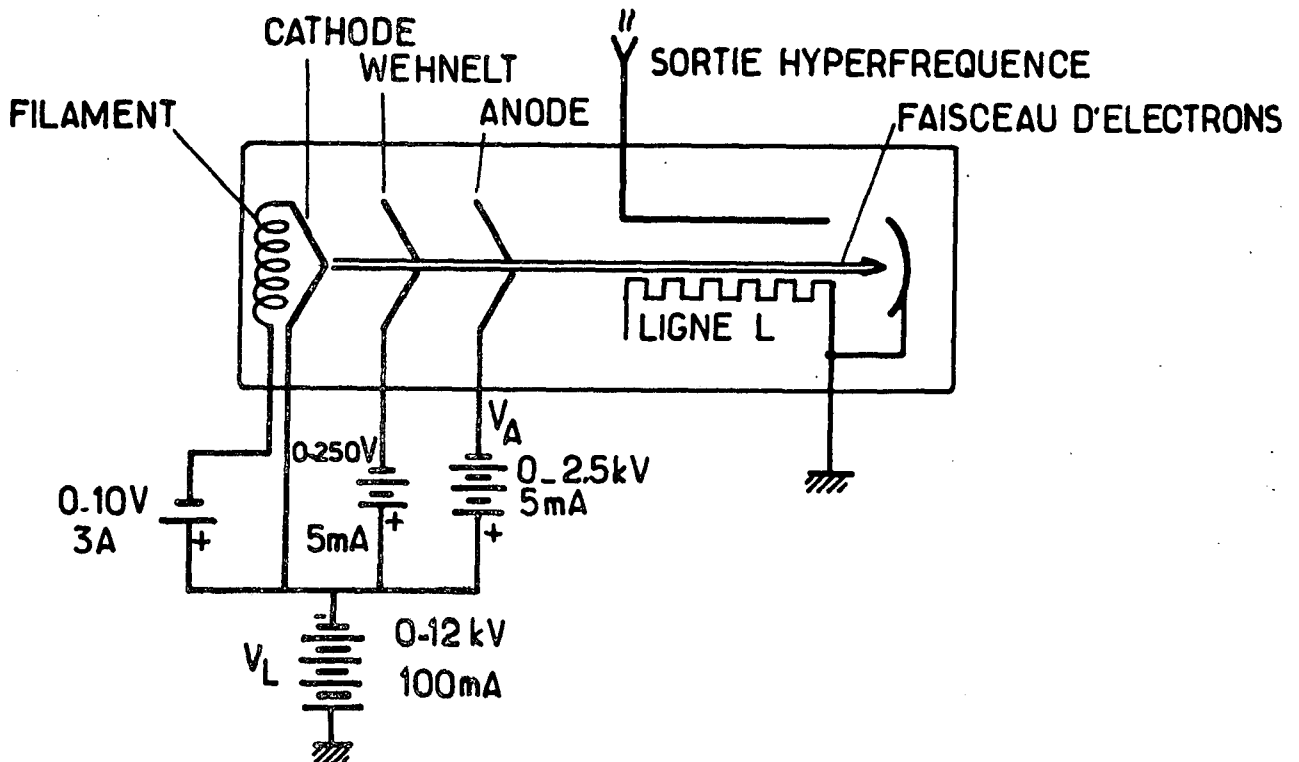


Fig. 61

Les différentes tensions sont fournies par une alimentation SIEMEL qui produit des tensions stabilisées à 0,1 V près (10^{-5}) sur quelques secondes et à 1 V sur 10 minutes. La courbe de la figure 62 donne un exemple de variation de la puissance de sortie et de la fréquence de l'onde en fonction de la tension ligne dans le cas du carcinotron CO25. Elle montre que l'on obtient une émission dans une gamme de fréquence de largeur 15 GHz ($\approx 15\%$ de la fréquence centrale), que la puissance typique d'émission est de l'ordre de 300 mW. Elle révèle aussi que la puissance de sortie varie beaucoup autour de cette puissance moyenne lorsque V varie; il y a même parfois des trous d'émission pour certaines plages de fréquence.

Lorsque le carcinotron est branché sur son alimentation très bien stabilisée et lorsque le régime stationnaire de fonctionnement est atteint, la stabilité en fréquence, qui varie d'un carcinotron à l'autre, et pour un même

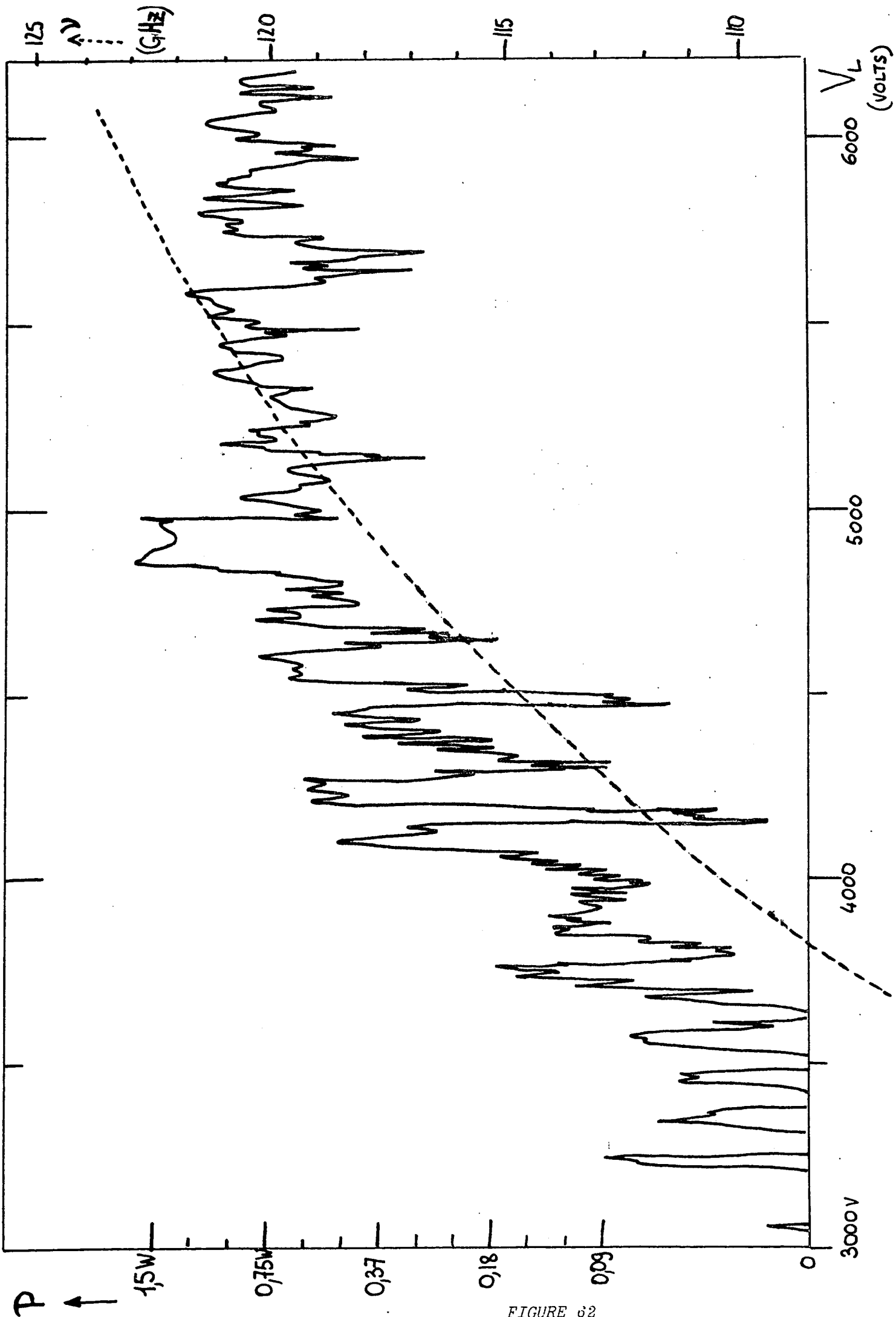


FIGURE 62

carcinotron d'une valeur de la tension ligne à une autre, est de l'ordre de 500 kHz à 1 MHz sur quelques secondes, soit une stabilité relative à court terme de quelques 10^{-6} . La reproductibilité de la fréquence d'émission à très long terme, entre des expériences séparées de plusieurs jours, est plus mauvaise, de l'ordre de 10 MHz (autrement dit, la même fréquence d'émission sera obtenue pour des tensions V_L différant de quelques volts d'une expérience sur l'autre).

Le tableau suivant donne les caractéristiques des différents carcinotrons que nous avons utilisés dans l'ensemble des expériences décrites dans ce chapitre.

Dénomination du tube	Fréquence inférieure d'émission (GHz)	Fréquence supérieure d'émission (GHz)	plage $\frac{\Delta F}{F_{\text{moyen}}}$ en %	Puissance maximum d'émission
CO 60	51,6	60,75	16	50 mW
CO 40	75,17	77,1	3	200 mW
"CO 30"	87,9	96,6	9	300 mW
"CO 35"	91	100	9	100 mW
CO 25	107	124,4	15	100 mW
CO 12	226	274	19	100 mW
CO 11	262,4	278,8	6	250 mW
CO 10B	277	314	13	80 mW

B. EXPERIENCES A MOYENNE RESOLUTION

Les premières expériences ⁽¹⁴⁶⁾⁽¹⁴⁷⁾⁽¹⁴⁸⁾ de double résonance que nous avons effectuées avaient une résolution absolue limitée à 30 MHz environ (10^{-4}). Bien que nous ayons considérablement amélioré cette résolution depuis lors, nous allons décrire brièvement ces premières expériences car elles ont permis de préciser certaines caractéristiques des états de Rydberg, qui ne nécessitent pas une détermination plus précise des fréquences des transitions. Il s'agit principalement du comportement des niveaux de n autour de 30 dans de très faibles champs électrostatiques.

1. MONTAGE EXPERIMENTAL

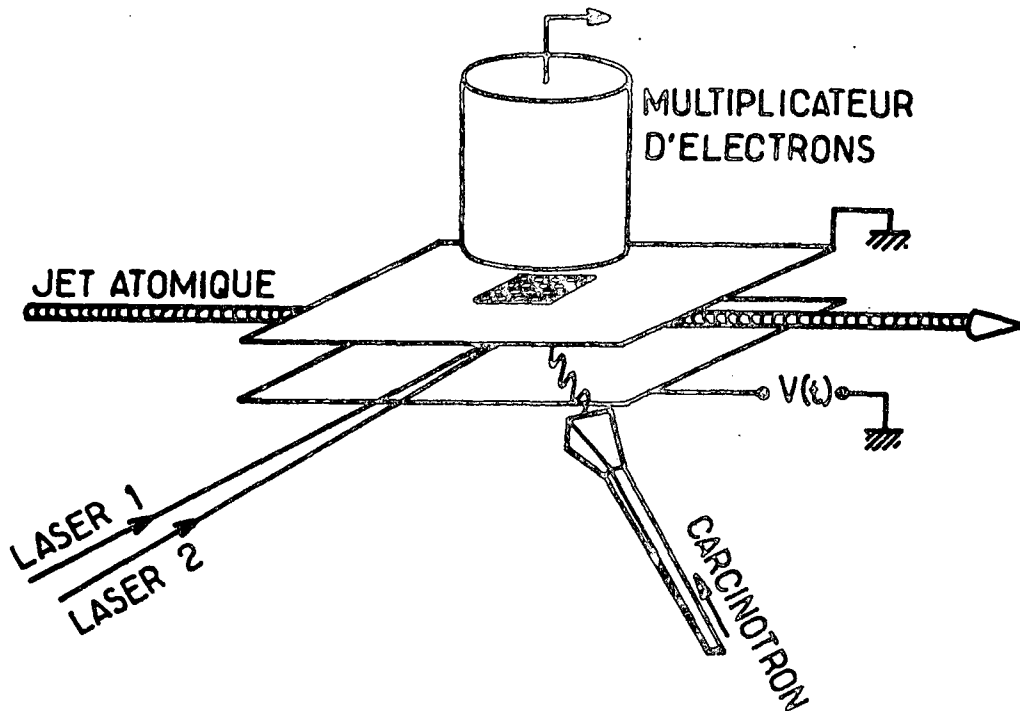


FIGURE 63

La figure 63 donne un schéma du montage expérimental global, dont nous connaissons bien tous les éléments . Précisons les caractères spécifiques de cette expérience précise :

- L'excitation par les deux lasers pulsés a lieu à l'intérieur du condensateur, sous la grille de détection.
- L'onde issue du carcinotron CO 10B à une fréquence proche de 300 GHz, une fois convenablement atténuée par des atténuateurs gradués (Narda, Philips) est dirigée par un guide d'onde surdimensionné (dimensions 3 mm x 1,5 mm) dans l'enceinte à vide (il contribue pour quelques dB à l'atténuation). L'étanchéité du passage est assurée par une mince feuille de mylar (50 μ d'épaisseur) qui introduit une atténuation négligeable sur l'onde millimétrique. Un cornet proche du condensateur et dirigé vers le centre de celui-ci permet l'irradiation des atomes. La fréquence du carcinotron est balayée en faisant tourner très lentement le potentiomètre qui règle la tension ligne à l'aide d'un moteur synchrone démultiplié (Crouzet). Un pont diviseur de la tension ligne V_L four-

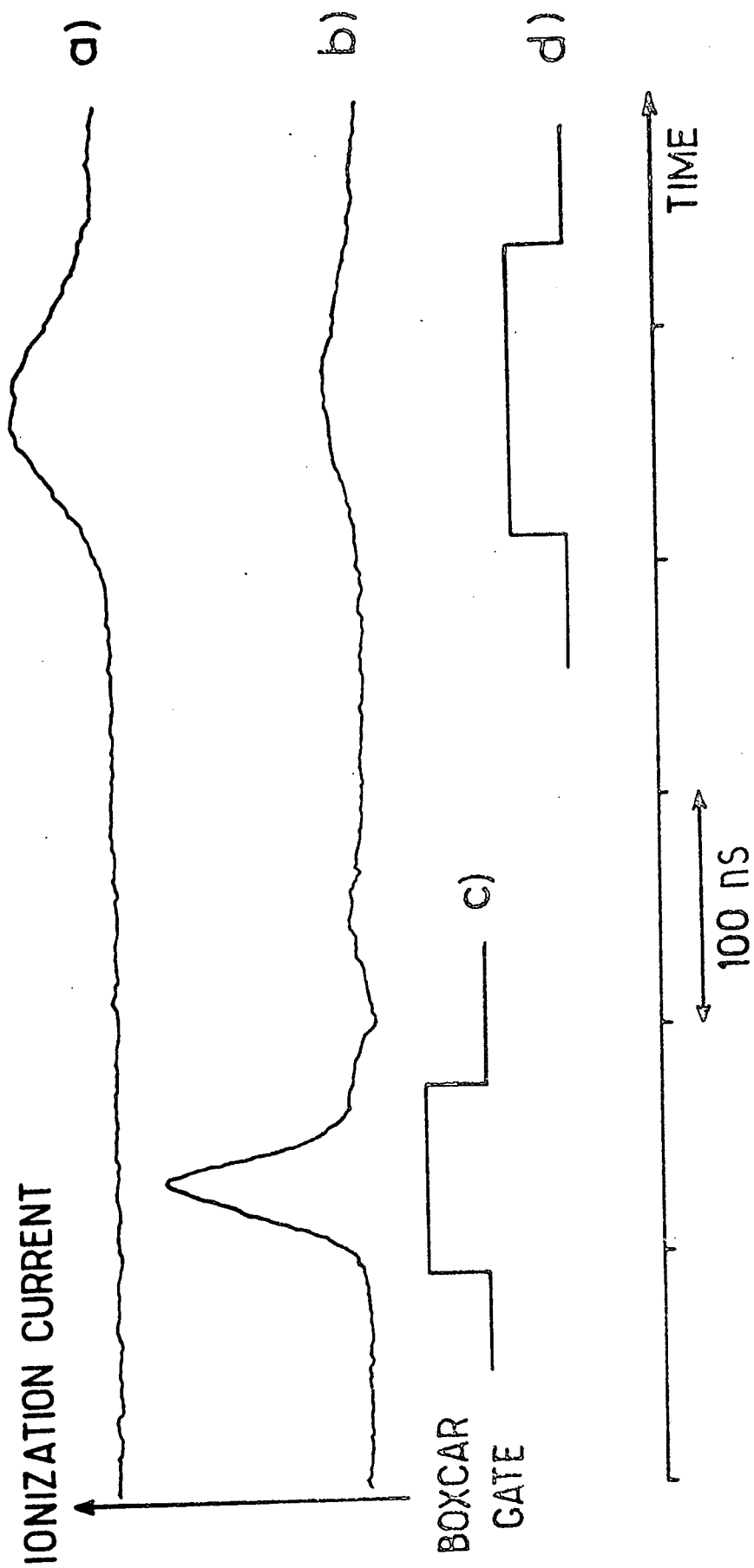


FIGURE 64

nit un signal basse tension qui est proportionnel, dans la gamme étroite de balayage que nous utilisons (quelques volts ou dizaines de volts sur V_L) à la fréquence d'émission du carcinotron (pente typique : quelques 10 MHz/volt).

■ Les atomes très excités créés par le pulse laser interagissent avec la micro-onde (qui, elle, fonctionne de manière continue) pendant un temps compris entre 2 et 4 μ s, temps pendant lequel les atomes ne se déplacent que de quelques millimètres. Puis la rampe de champ ionisant est appliquée, avec un taux de variation supérieur à 1 kV/ μ s. Le délai entre le laser et le déclenchement du pulse de champ est réglé par un générateur de pulse à délai variable construit par l'atelier d'électronique du laboratoire. Ce générateur produit, à un taux de répétition de 10 Hz, deux impulsions dont la première sert à déclencher le laser à azote et la seconde sert à déclencher le générateur d'impulsion haute tension servant à l'ionisation.

■ La figure 64 montre le signal d'ionisation en fonction du temps que l'on observe sur l'oscilloscope rapide à chaque coup du laser. Sur la courbe a), on observe le pic d'ionisation correspondant au niveau peuplé par le laser, en l'occurrence le 23S. Pour cet enregistrement, le carcinotron délivrait une fréquence quelconque, qui n'était résonnante sur aucune transition. Si, au cours du balayage en fréquence du carcinotron, on passe sur la fréquence de résonance de la transition $23S \rightarrow 23P_J$ ($J = 1/2$ ou $3/2$), on observe le signal de l'enregistrement b), dans lequel on voit apparaître un deuxième pic dans le courant d'ionisation avant le pic correspondant au niveau initial (dans le cas de la transition $23S - 23P$, le niveau final est moins lié que le niveau initial). On observe aussi une diminution de la hauteur du pic initial, ce qui montre bien qu'il y a eu transfert de population du niveau 23S vers le niveau 23P. Pour obtenir un signal de résonance, il suffit alors de placer la porte du boxcar comme indiqué à la ligne c). Le boxcar en position d) donne un signal de résonance en absorption, mais le fond non nul entraîne une dégradation du rapport signal sur bruit par rapport au signal c) en émission. Nous avons donc toujours utilisé la première configuration et enregistré le signal du boxcar qui donne la moyenne des signaux sur une seconde d'intégration environ (10 coups laser) en fonction de la tension variable $V_L / 1000$ délivré par l'alimentation du carcinotron.

■ Une fois que l'on a obtenu des enregistrements de résonances et déterminé avec la plus grande précision possible à quelle tension ligne se produisaient

ces résonances, il faut déterminer la fréquence correspondante de la transition. Or, il n'existe pas dans le commerce de compteurs de fréquence fonctionnant à si haute fréquence (la limitation actuelle se situe aux alentours de 30 GHz, et nous ne disposons que d'un fréquencesmètre fonctionnant jusqu'à 15 GHz). Dans ces expériences de moyenne résolution, nous avons simplement déterminé la longueur d'onde du carcinotron, par des techniques interférométriques analogues à celles utilisées pour mesurer les longueurs d'onde optiques. Pour cela, nous envoyons une partie de la puissance du carcinotron dans un interféromètre de Fabry-Perot semi-confocal, formé de deux miroirs en cuivre dont la distance, variable autour de 10 cm, est mesurée à 5 microns près. La surtension de cette cavité est de l'ordre de 20 000. Il suffit alors de mesurer la transmission de la cavité à l'aide d'un détecteur sensible, par exemple un bolomètre à carbone refroidi à l'hélium liquide, en fonction du déplacement d'un miroir. La distance entre deux pics de transmission, et la connaissance approximative de la longueur d'onde grâce à l'étalonnage préalable de la courbe donnant la fréquence d'émission du carcinotron en fonction de la tension ligne permet alors de connaître la longueur d'onde d'émission à 10^{-4} près. Pour en déduire la fréquence, il est alors nécessaire de connaître la vitesse de la lumière dans l'air à ces fréquences. Pour cela, nous avons mesuré directement l'indice de l'air à 303 GHz en mesurant les déplacements des franges de transmission du Fabry-Perot lorsque l'on fait le vide dans l'enceinte dans laquelle se trouve le résonateur. On obtient de cette manière :

$$(n-1)_{300 \text{ GHz}} = (2,72 \pm 0,06) \times 10^{-4} \quad (\text{VII.3})$$

D'où la vitesse de la lumière :

$$c_{\text{air}} \approx 2,997 \, 11 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{VII.4})$$

Il convient cependant de réaliser les expériences dans des conditions stables d'humidité et de température car la proximité de bandes d'absorption de la vapeur d'eau rend l'indice de l'air à 1 mm sensible au pourcentage de vapeur d'eau dans l'air.

L'ensemble de cette méthode (mise au point antérieurement par P. GOY pour mesurer précisément la caractéristique $\nu = f(V_L)$ des carcinotrons)

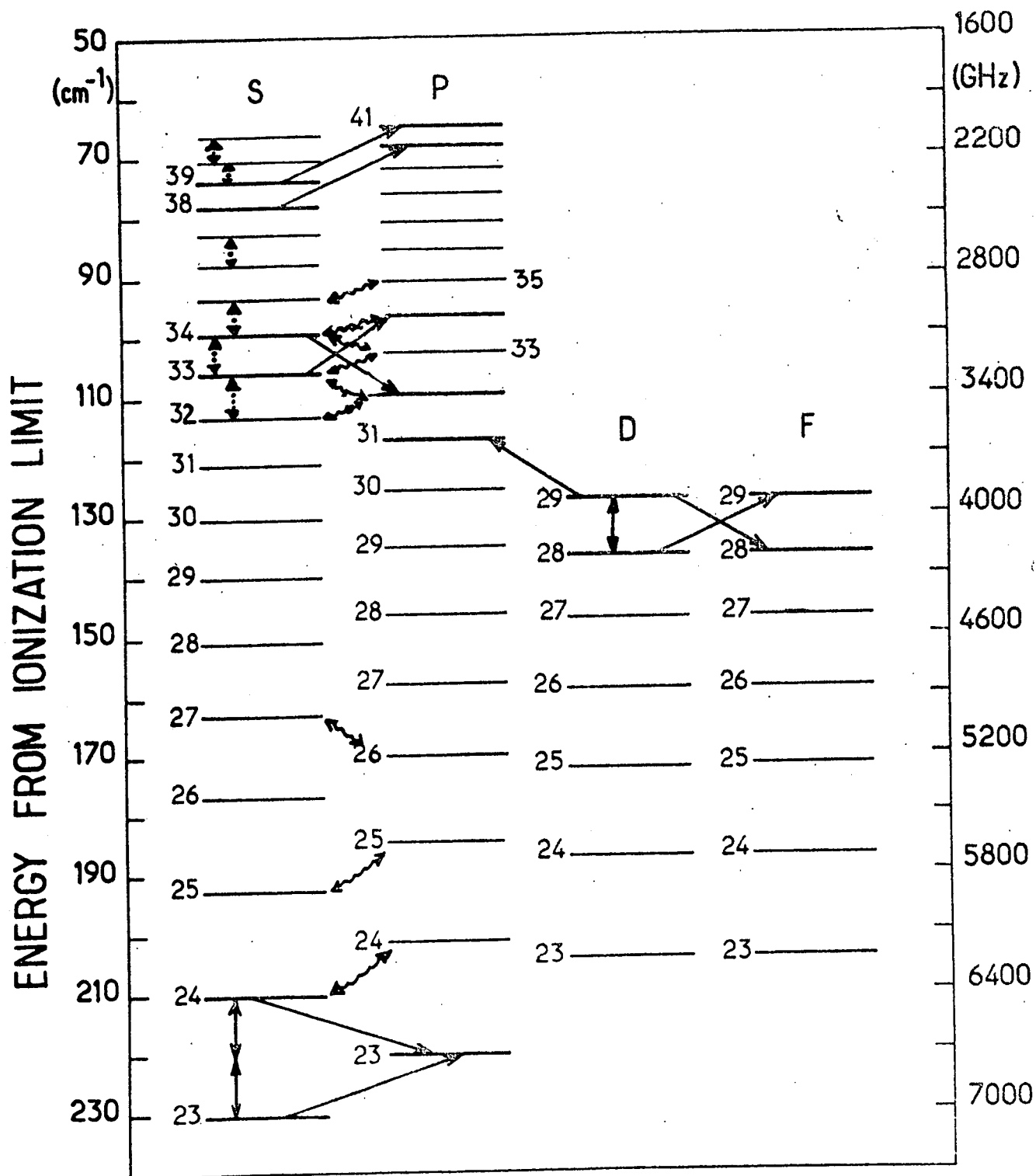


FIGURE 65

ENERGY FROM IONIZATION LIMIT

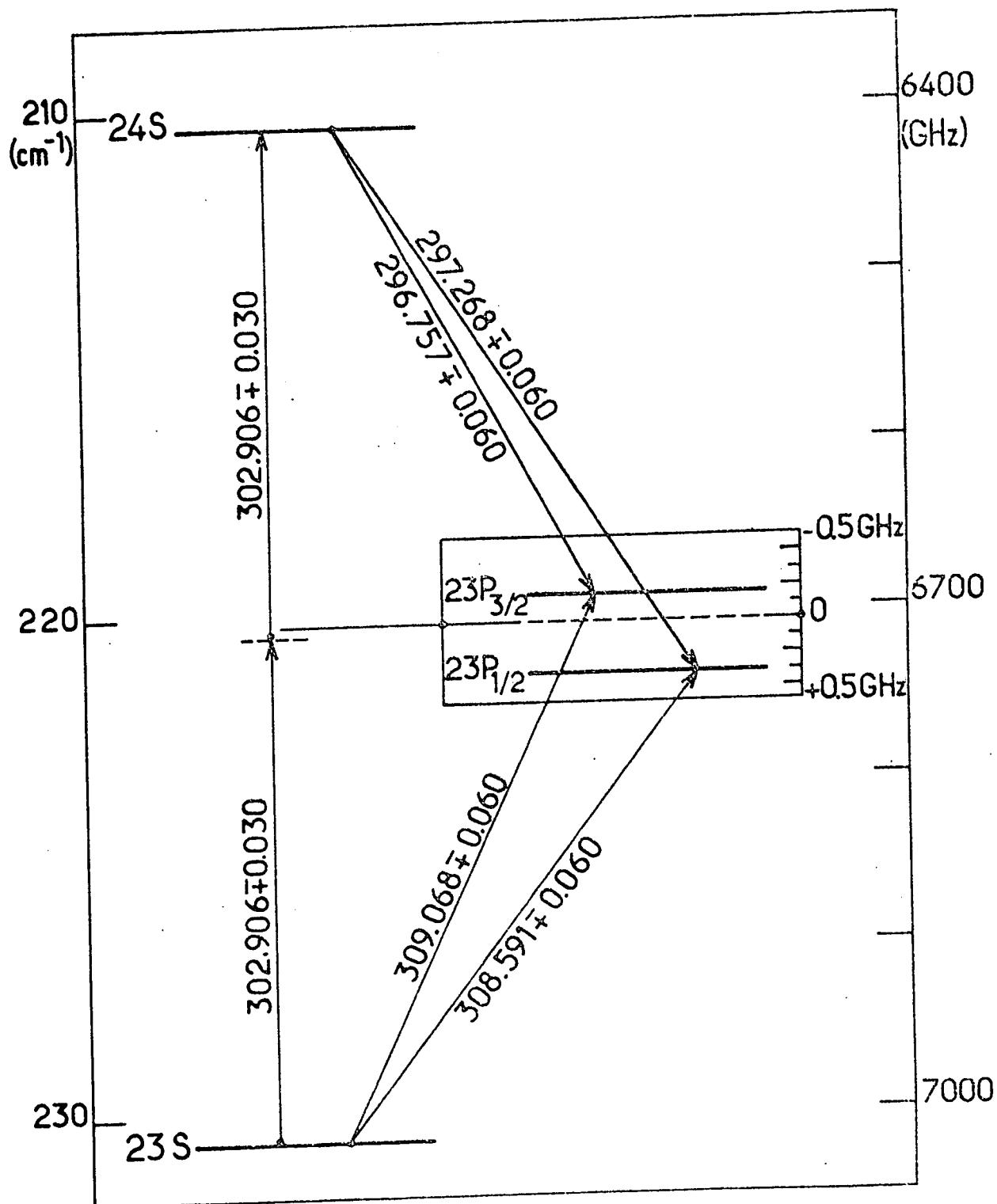


FIGURE 66

permet une détermination des fréquences avec une précision de 10^{-4} , ce qui correspond à une incertitude absolue sur la fréquence de l'ordre de ± 30 MHz : la plupart des raies observées ayant une largeur inférieure à cette valeur, c'est ce procédé de détermination des fréquences qui limitait la précision de nos mesures spectroscopiques. Elle nous a permis d'obtenir des données spectroscopiques nouvelles et précises sur les états excités du sodium (¹⁴⁶) (¹⁴⁷).

La figure 65 montre les diverses transitions que nous avons étudiées par la méthode de double résonance. Celles indiquées en traits pleins ont une fréquence tombant dans la gamme du carbinotron CO 10B (correspondant à une longueur d'onde voisine de 1 mm) et ont été mesurées par la méthode que nous venons d'exposer. On peut distinguer :

- des transitions à un photon $S \rightarrow P$ ou $D \rightarrow P$ ou $D \rightarrow F$
- une transition à deux photons entre niveaux S
- des transitions à un photon D-D qui violent la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ (à cause de l'existence d'un faible champ électrostatique qui mélange les niveaux de parités opposées).

Les transitions indiquées sur la figure 65 par des pointillés (transitions S - S à 2 photons) ou par des traits ondulés (transitions S - P) ont été étudiées avec une plus grande précision à l'aide du montage amélioré décrit dans le paragraphe suivant. Par contre, les mesures d'effet Stark n'ont pas été reprises dans le nouveau montage expérimental, comme nous l'expliquerons plus loin. Nous allons donc, dans la suite de ce paragraphe, présenter un exemple de transitions observées, pour en discuter en détail les caractéristiques. Puis nous exposerons les résultats obtenus sur l'effet Stark de ces niveaux et sur la détermination des polarisabilités. L'exposé et la discussion des données spectroscopiques concernant les états de Rydberg du sodium isolés (défauts quantiques, structures fines) seront regroupés avec les résultats des mesures ultérieures dans la dernière partie de ce chapitre.

2. UN EXEMPLE DE TRANSITIONS OBSERVEES : LE "TRIANGLE 23S-23P-24S"

La figure 66 donne les niveaux d'énergie des 3 états considérés dans ce paragraphe et les fréquences des transitions telles que nous les avons

déterminées (la structure fine des niveaux P a été agrandie par un facteur 100 dans le cartouche). Entre ces niveaux, il est possible d'observer deux transitions à un photon ($23S \rightarrow 23P$ et $24S \rightarrow 23P$) et une transition à deux photons $23S - 24S$, qui toutes 3 tombent dans la gamme d'émission du carcinotron. Le fait que les fréquences des photons induisant ces trois transitions soient très voisines est dû à la propriété, déjà maintes fois signalée, que la différence des défauts quantiques des niveaux S et P est très proche de 0,5.

La figure 67 donne les courbes de résonance telles qu'elles ont été enregistrées en balayant la fréquence du carcinotron (noter la variation de l'échelle des fréquences entre la courbe centrale et les quatre courbes latérales). Nous allons discuter successivement des transitions à 1 photon et de la transition à 2 photons.

a) Transitions S-P à un photon

Lorsqu'on excite le niveau 23S ou 24S et qu'on mesure la population du niveau 23P, on obtient les 4 résonances des parties a) et b) de la figure 66. A chacune de ces deux transitions $23S - 23P$ et $23S - 24P$ correspondent deux raies de résonance à cause de la structure fine du niveau 23P. A partir de la fréquence de ces deux composantes $nS \rightarrow n'P_{1/2}$ et $nS \rightarrow n'P_{3/2}$, il est possible de remonter à la position de la raie "en l'absence de structure fine" $nS \rightarrow n'P$: il suffit pour cela de prendre le barycentre des deux fréquences avec les poids 2 pour la raie $nS \rightarrow n'P_{3/2}$ et 1 pour la raie $nS \rightarrow n'P_{1/2}$. La fréquence obtenue permet alors de remonter aux défauts quantiques des niveaux S et P.

Les éléments de matrice de r entre ces niveaux valent respectivement :

$$\langle 23S | r | 23P \rangle = 546 a_0 \qquad \langle 24S | r | 23P \rangle = 538 a_0$$

La formule (II.11) donne alors les probabilités suivantes de transition :

$$W_{23S \rightarrow 23P} (s^{-1}) = 1,21 \times 10^{17} \frac{d\phi}{dv} \left(\frac{W}{m^2 Hz} \right) \qquad W_{23S \rightarrow 24P} = 1,18 \times 10^{17} \frac{d\phi}{dv} \left(\frac{W}{m^2 Hz} \right)$$

(VII.5)

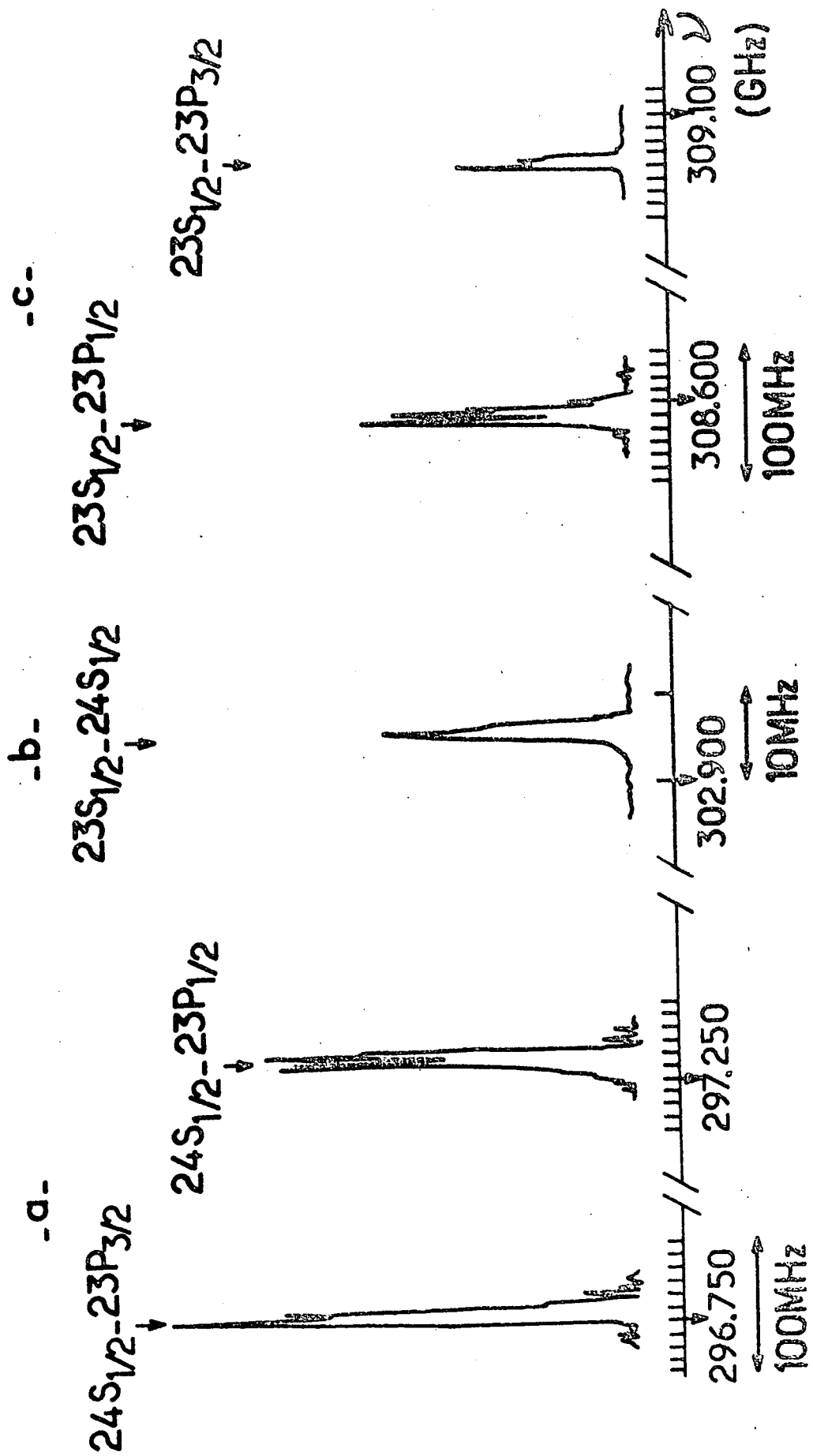


FIGURE 67

La puissance attendue pour saturer la résonance en $5 \mu\text{s}$ et sur la largeur de raie de 10 MHz est alors respectivement de $1,65 \times 10^{-9} \text{ W/cm}^2$ et $1,70 \times 10^{-9} \text{ W/cm}^2$. L'onde émise par le carcinotron étant dispersée sur une surface de l'ordre du cm^2 lorsqu'elle atteint les atomes, la puissance attendue de saturation est donc de l'ordre de 10^{-9} W . Ce chiffre est en bon accord avec les résultats expérimentaux puisque nous avons observé la transition 23S - 23P par exemple bien au-dessous de la saturation en atténuant la puissance microonde de 85 dB ce qui correspond à un flux inférieur à 10^{-10} W/cm^2 . Lorsqu'on illumine les atomes avec un rayonnement millimétrique moins atténué ($\sim \text{mW}$), on observe en général un transfert de population quelle que soit la fréquence de l'onde, formant un fond continu. Ce transfert est vraisemblablement dû à des processus multiphotoniques et à des effets de déplacement et d'élargissement des niveaux très complexes, vu le grand nombre de niveaux en jeu. La gamme de puissance microonde qui permet d'obtenir une résonance bien définie sur fond nul est donc somme toute assez réduite.

La largeur ultime des résonances observées est de l'ordre de 6 MHz; elle est principalement limitée par l'effet Stark dans les inhomogénéités de champ électrostatique au niveau de la région d'interaction. En effet, celle-ci se situe sous le multiplicateur d'électrons. Or, la partie supérieure de celui-ci est à une tension de 3500 V. Il existe donc un faible champ de fuite à cause de cette haute tension, et malgré la présence de la grille et de plaques métalliques à la masse qui limitent cette fuite, celui-ci est légèrement inférieur à 1 V/cm. La polarisabilité du niveau 23P étant de l'ordre de $4,2 \times 10^6 \text{ MHz / (V/cm)}^2$, on obtient un élargissement (et un déplacement) de quelques Mégahertz. On remarque en outre que chacune des raies est divisée en deux pics difficilement distinguables séparés de 3 à 4 MHz. Cette amorce de levée de dégénérescence est due à l'effet Zeeman de ces raies dans le champ magnétique de fuite de l'aimant permanent du carcinotron, placé à environ 1 m de la région d'interaction.

b) Transition S - S à deux photons

A cause des grandes valeurs des éléments de matrice dipolaire et à cause de la proximité du niveau relais 23P du milieu de la transition 23S - 24S (l'écart est de 6 GHz seulement), il est possible d'induire la tran-

sition à deux photons avec une puissance millimétrique pas trop importante. De plus, la connaissance précise des fréquences des transitions 23S-23P et 23P-24S permet de prévoir la position de la raie à deux photons avec une bonne précision et facilite la recherche de ces résonances fines.

La largeur de la résonance est ici seulement de 1 MHz environ. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la sensibilité aux champs électrostatiques de ces transitions à deux photons entre niveaux S est beaucoup plus faible que celle des transitions S-P. La largeur de raie est ici limitée par les instabilités à court terme du carcinotron.

La formule (II.21) donne l'expression suivante de la probabilité de transition à deux photons :

$$W_{23S \rightarrow 24S} = \frac{16}{9} \pi^2 \alpha^2 (\Delta E)^{-2} (R_{23S}^{23P})^2 (R_{23P}^{24S})^2 \frac{1}{\Gamma} \phi^2 \quad (\text{VII.6})$$

Sur la largeur de 1 MHz et dans un temps de 5 μ s, le flux nécessaire pour saturer la transition est de l'ordre de 10^{-5} W/cm². Nous avons effectivement détecté cette transition à deux photons pour des puissances de cet ordre, mais légèrement supérieures, de l'ordre de 5×10^{-4} W/cm². Cette différence peut s'expliquer si on considère que ce sont les instabilités du carcinotron qui limitent la largeur de raie : la largeur intrinsèque de la raie étant nettement inférieure à 1 MHz, seule une faible partie de la largeur spectrale de la source est utilisée pour exciter les atomes.

Remarquons l'analogie qui existe entre ce type de transitions à deux photons et les études de spectroscopie à deux photons sans effet Doppler effectuées sur la transition 3S-5S, en tirant avantage de la position favorable du niveau relais 3P (¹⁵³)(¹⁵⁴). Cette analogie illustre bien le changement d'échelle entre les phénomènes existant entre niveaux peu excités et les phénomènes analogues entre niveaux de Rydberg : notre triangle 23S-23P-24S est en fait un "modèle réduit" du triangle 3S-3P-5S abondamment étudié par des méthodes de haute résolution. L'analogie peut être poussée plus loin puisque la partie D montrera qu'il est possible de réaliser entre ces niveaux le même type d'élimination de l'effet Doppler par absorption simultanée de photons se propageant dans des sens opposés.

3. EFFET D'UN FAIBLE CHAMP ELECTROSTATIQUE

Il est très simple d'observer l'effet Stark de toutes ces transitions. En effet, l'interaction avec la microonde a lieu en permanence à l'intérieur d'un condensateur, celui qui sert à l'ionisation par champ. Il suffit alors de superposer à la rampe de tension ionisante et pulsée une faible tension continue ajustable. Les atomes qui se propagent à l'intérieur du condensateur seront alors soumis en permanence à un faible champ électrostatique de valeur connue. Comme dans les expériences d'effet Stark détecté par battement quantique, décrites dans le chapitre V, cette tension continue est délivrée par une batterie de 90 V qui alimente un potentiomètre.

Le chapitre III nous a permis de décrire en détail le comportement d'un niveau de Rydberg dans un champ électrostatique faible F . Rappelons simplement ici l'existence de deux régimes :

- un régime quadratique en champ très faible. La sensibilité des atomes au champ est alors décrite en termes de polarisabilités scalaire ou tensorielle;
- un régime linéaire lorsque l'interaction électrostatique devient du même ordre de grandeur que l'interaction avec le coeur. L'effet Stark ressemble alors à celui de l'atome d'hydrogène.

La valeur critique F_c du champ, qui marque le passage du régime quadratique au régime linéaire, est donnée par l'expression (III.13). Celle-ci est d'autant plus faible que les niveaux voisins de parités opposées sont plus rapprochés. Pour une valeur donnée de n , par exemple, F_c décroît rapidement lorsque ℓ augmente. Pour les valeurs de ℓ correspondant aux orbites non pénétrantes, il est proportionnel à ℓ^{-6} . On peut donc prévoir un comportement différent des états S ou des états D lorsqu'on les soumet à un champ électrostatique. Nous allons les décrire maintenant successivement.

a) Effet Stark des transitions à partir d'un niveau S

Pour les niveaux de n autour de 23 que nous avons étudiés précédemment en champ nul, les polarisabilités attendues sont de l'ordre de $10^6 \text{ Hz}/(\text{V}/\text{cm})^2$. Le champ critique est alors de l'ordre de 500 V/cm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le champ ionisant (1500 V/cm). Le régime

quadratique s'étend donc jusqu'à de grandes valeurs de F . Nous proposons de restreindre notre étude au comportement en champ faible ou très faible, nous n'avons étudié pour ces niveaux que le régime quadratique.

Dans le cas de la transition 23S-24S, la raie se déplace de la quantité ΔE donnée par l'expression :

$$\Delta E = - \frac{1}{2} \left((\alpha_{24S_0}) - (\alpha_{23S_0}) \right) F^2 \quad (\text{VII.7})$$

La valeur de ce déplacement est faible par rapport à celui des transitions S - P pour deux raisons :

■ La polarisabilité d'un niveau S donnée par l'expression :

$$(\alpha_{nS})_0 = - \frac{2q^2}{3} \sum_{n'} \frac{|R_{nS}^{n'P}|^2}{E_{nS} - E_{n'P}} \quad (\text{VII.8})$$

résulte d'une compensation partielle entre les contributions des niveaux nP et $(n-1)P$ qui forment habituellement la majeure partie de la polarisabilité (en unités atomiques dans le cas du niveau 23S, ces contributions valent respectivement $3,17 \times 10^9$ pour le niveau 23P et $-2,33 \times 10^9$ pour le niveau 22P, soit une compensation à 60%). L'effet du niveau supérieur l'emporte cependant sur l'effet du niveau inférieur; il en résulte que le champ électrostatique repousse le niveau S vers les énergies négatives.

■ Les polarisabilités des niveaux nS et $(n+1)S$ sont du même ordre de grandeur et se compensent partiellement. C'est la polarisabilité du niveau supérieur qui l'emporte. Finalement, la fréquence de la transition $nS \rightarrow (n+1)S$ sera diminuée par l'application d'un champ électrostatique.

La figure 68 montre la position de la raie 23S - 24S à deux photons pour différentes valeurs du champ électrostatique entre 0 et 35 V/cm. On vérifie bien le caractère quadratique du déplacement Stark, et on peut tirer la valeur de la différence $(\alpha_{24S_0}) - (\alpha_{23S_0})$ entre les polarisabilités scalaires des niveaux S.

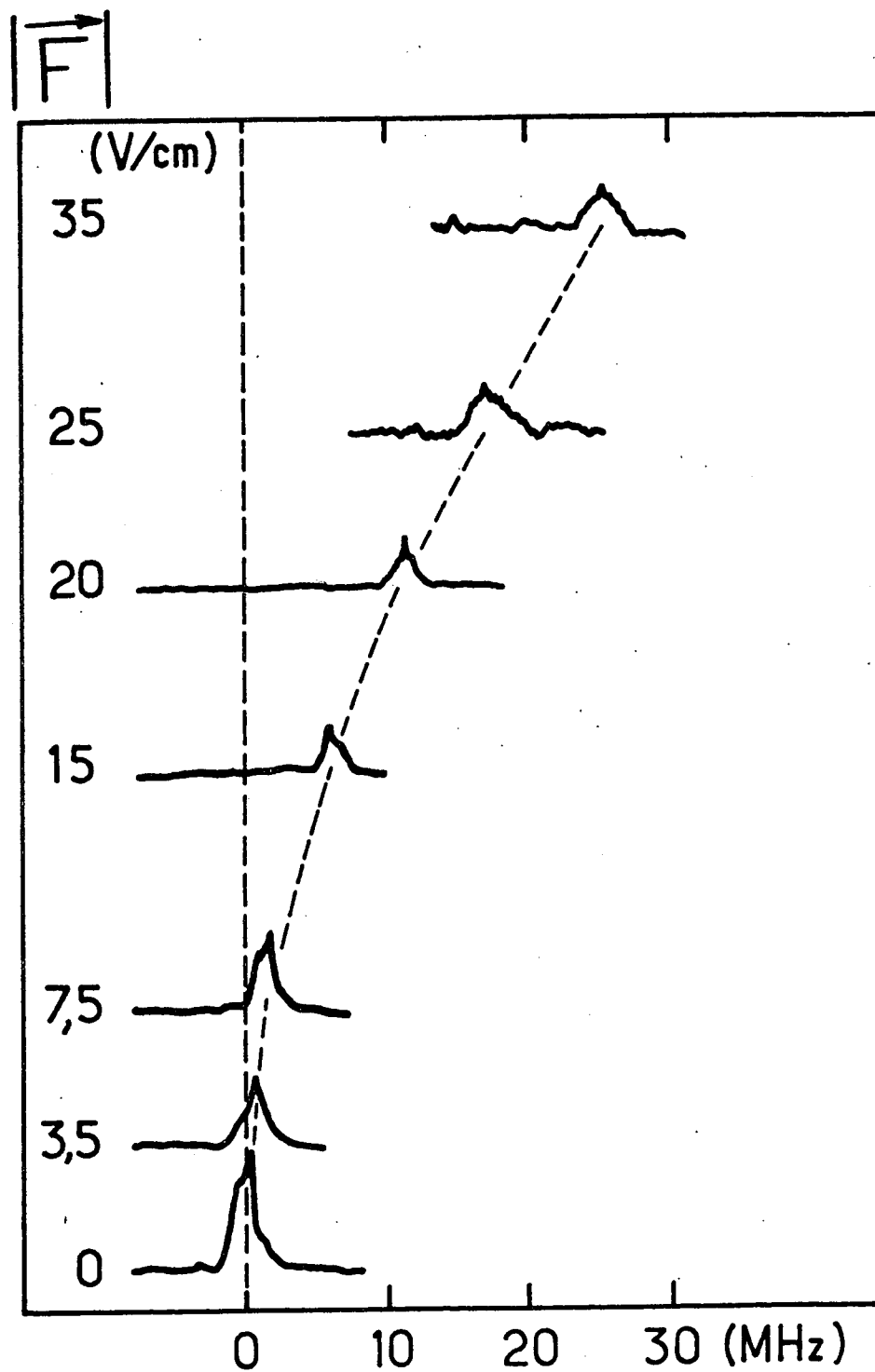


Fig . 68

Pour les transitions S - P, on observe un comportement différent selon le sous-niveau de structure fine atteint. Dans le cas de la composante 1/2, il n'y a pas décomposition de la raie et le déplacement global ΔE de la transition vaut alors :

$$\Delta E = - \frac{1}{2} \left[\left(\alpha_{n'P} \right)_0 - \left(\alpha_{nS} \right)_0 \right] F^2 \quad (\text{VII.9})$$

Dans le cas de la composante 3/2, il apparaît deux raies correspondant aux deux valeurs possibles de m_J , dont les déplacements sont donnés par :

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{3/2} &= - \frac{1}{2} \left[\left(\alpha_{n'P} \right)_0 - \left(\alpha_{nS} \right)_0 + \left(\alpha_{n'P} \right)_2 \right] F^2 \\ \Delta E_{1/2} &= - \frac{1}{2} \left[\left(\alpha_{n'P} \right)_0 - \left(\alpha_{nS} \right)_0 - \left(\alpha_{n'P} \right)_2 \right] F^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.10})$$

La mesure de l'écart entre les deux composantes permet alors de remonter à la polarisabilité tensorielle du niveau P.

La polarisabilité d'un niveau nP vient essentiellement de la contribution du niveau (n-1)D qui est très proche énergétiquement du niveau P. Il en résulte que le niveau P est déplacé vers les énergies positives par un champ électrostatique. D'autre part, le calcul montre que cette polarisabilité est environ dix fois plus grande que la polarisabilité du niveau S voisin. Il en résulte que le déplacement de la transition S - P reflète essentiellement le déplacement du niveau P.

Le tableau suivant donne les valeurs des polarisabilités déduites de nos mesures, et mentionne pour mémoire les valeurs des polarisabilités dans les niveaux faiblement excités. Les valeurs entre parenthèses situées sous les valeurs expérimentales donnent les valeurs théoriques calculées à partir des éléments de matrice fournis par la méthode du défaut quantique.

n	$(\alpha_{nS})_0$	$(\alpha_{nP})_0$	$(\alpha_{nP})_2 \left(\text{MHz} / (\text{kV/cm})^2 \right)$
3	0,0396 (155)	0,089 (156)	-0,017 (156)
5	5,2 (155)		
6	23,6 (155)		
7	76,4 (155)		
8	206 (155)		
23 24	$\alpha_{24S} - \alpha_{23S} = 9,9 \times 10^4$ ($9,1 \times 10^4$)	$-4,2 \times 10^6$ ($-3,9 \times 10^6$)	$4,6 \times 10^5$ ($3,4 \times 10^5$)
32		$-38,6 \times 10^6$ ($-38,5 \times 10^6$)	$3,7 \times 10^6$ ($4,0 \times 10^6$)
34		$-75,4 \times 10^6$ ($-67,7 \times 10^6$)	$8,2 \times 10^6$ ($6,4 \times 10^6$)
41		-325×10^6 (-275×10^6)	

Les valeurs données par ce tableau montrent bien la très grande variation des polarisabilités avec n (il y a un facteur 77 entre les niveaux 23P et 41P, et un facteur 3×10^9 entre les niveaux 3P et 41P !), ainsi que le fait que la raie 23S - 24S est nettement moins sensible au champ électrique que les raies S - P (il y a un facteur 420 entre le déplacement des raies 23S - 23P et 23S - 24S). La précision de la détermination expérimentale des polarisabilités est d'environ 10%.

Les polarisabilités théoriques ont été déterminées par extrapolation logarithmique à partir des calculs sur les valeurs de n où le calcul par la méthode de BATES et DAMGAARD est possible. Les valeurs calculées entre $n = 3$ et $n = 21$ peuvent être bien retrouvées par les formules empiriques :

$$\left. \begin{aligned}
 (\alpha_{nS})_0 &= 4,281 \times 10^{-2} \left(\frac{\nu}{1,653} \right)^{6,059+0,0019 n} \text{ MHz / (kV/cm)}^2 \\
 (\alpha_{nP})_0 &= 1,705 \times 10^{-2} \left(\frac{\nu}{2,146} \right)^{6,24-0,03 n} + 5,342 \times 10^{-3} \left(\frac{\nu}{2,146} \right)^{8,043 + \frac{14,49}{\nu}} \\
 (\alpha_{nP_{3/2}})_2 &= -1,705 \times 10^{-2} \left(\frac{\nu}{2,146} \right)^{6,24-0,03 n} - 5,342 \times 10^{-4} \left(\frac{\nu}{2,146} \right)^{8,043 + \frac{14,49}{\nu}}
 \end{aligned} \right\} \text{ (VII.11)}$$

Les valeurs calculées à partir de ces équations pour $\nu > 21$ coïncident en général à mieux que 10% près avec nos résultats expérimentaux. Les désaccords les plus grands portent sur $(\alpha_{nP})_2$, mais l'incertitude expérimentale sur cette valeur est la plus grande ($> 10\%$), car l'écart entre les 2 composantes Stark qui permet de remonter à $(\alpha_{nP})_2$ n'est pas beaucoup plus grand que la largeur des deux raies Stark. Sa mesure est donc entachée d'une grande incertitude.

VAN REGEMORTER (⁵²) a aussi calculé les polarisabilités $(\alpha_{nP})_0$ grâce à sa méthode de calcul des éléments de matrice que nous avons exposée dans le chapitre I. Il trouve des valeurs très proches de celles que nous avons obtenues par extrapolation.

Quelques remarques enfin sur les lois de variations en fonction de ν : la polarisabilité $(\alpha_{nS})_0$ ne varie que proportionnellement à $\nu^{6,1}$ pour $n \approx 30$, alors qu'on s'attend à une loi en ν^7 . Cela est dû à l'effet de compensation que nous avons signalé ci-dessus. Les deux termes figurant dans $(\alpha_{nP})_0$ et $(\alpha_{nP})_2$ viennent de la contribution des niveaux S (le premier) et des niveaux D (le second). Les niveaux P les plus proches donnent deux contributions qui se compensent aussi partiellement, pour les mêmes raisons que celles exposées pour les niveaux S (d'où l'exposant proche de 6). Les niveaux D donnent donc l'essentiel de la polarisabilité. Il y a là par contre renforcement des contributions des niveaux $n, n+1, n+2$, ce qui fait que l'exposant est supérieur à 7 (proche de 8,5).

b) Effet Stark des transitions à partir d'un niveau D

La gamme de fréquence du carcinotron CO10B nous a permis d'étudier les transitions entre les niveaux 28D, 28F, 29D, 29F (voir figure 65).

Les éléments de matrice de r dans cette région sont :

$$\langle 28D | r | 28F \rangle \approx 1168 a_0 \quad \langle 29D | r | 29F \rangle \approx 1254 a_0$$

ce qui permet de prévoir les polarisabilités scalaires des niveaux 28D et 29D :

$$(\alpha_{28D_0}) \approx 63 \text{ MHz} / (\text{V/cm})^2 \quad (\alpha_{29D_0}) \approx 83 \text{ MHz} / (\text{V/cm})^2 \quad (\text{VII.12})$$

L'écart entre les niveaux D et F étant de l'ordre de 3 GHz, le champ critique F_c qui sépare le régime quadratique du régime linéaire est de l'ordre de 8 V/cm seulement pour les niveaux D. Ce champ tombe à 0,5 V/cm pour le niveau 29F qui est très proche du niveau 29G. Puisque nous nous intéressons ici à des niveaux non pénétrants, on peut utiliser l'expression (I.95) des défauts quantiques de polarisation. On en déduit l'expression suivante approchée du déplacement Stark d'un niveau $|n\ell\rangle$ dans le régime quadratique ⁽³⁵⁾ :

$$\Delta E_{n\ell} \approx 10^{-10} n^7 \ell^6 \left(1 - \frac{\ell^2}{n^2} \right) F^2 \text{ MHz} / (\text{V/cm})^2 \quad (\text{VII.13})$$

et dans le régime linéaire :

$$\Delta E'_{n\ell} \approx 4(n-\ell)(n-\ell-1) F \text{ MHz} / (\text{V/cm}) \quad (\text{VII.14})$$

Cet écart énergétique $\Delta E'_{n\ell}$ représente dans ce cas la distance entre les niveaux extrêmes de la multiplicité Stark. Le niveau $|n\ell\rangle$ se mélange alors rapidement avec les niveaux $|n\ell'\rangle$ et ℓ cesse d'être un bon nombre quantique.

Ces considérations sur les ordres de grandeur des effets attendus nous permettent de prévoir un comportement très différent de ce que nous avons observé pour les niveaux S et P, révélant une hypersensibilité de ces niveaux aux champs électrostatiques. C'est bien ce que nous avons expérimentalement observé. La figure 69 montre les signaux de résonance obtenus en excitant le niveau 28D et en disposant la porte du boxcar à l'emplacement de l'ionisation du niveau 29F. Celui-ci ne se distingue pas de l'ionisation des niveaux 29 ℓ avec $\ell \geq 2$. Nous mesurons donc la population transférée vers un quelconque des niveaux de la multiplicité $n = 29$ (sauf les niveaux pénétrants 29S et 29P). La figure 69-a donne le signal enregistré avec une atténuation de 60 dB

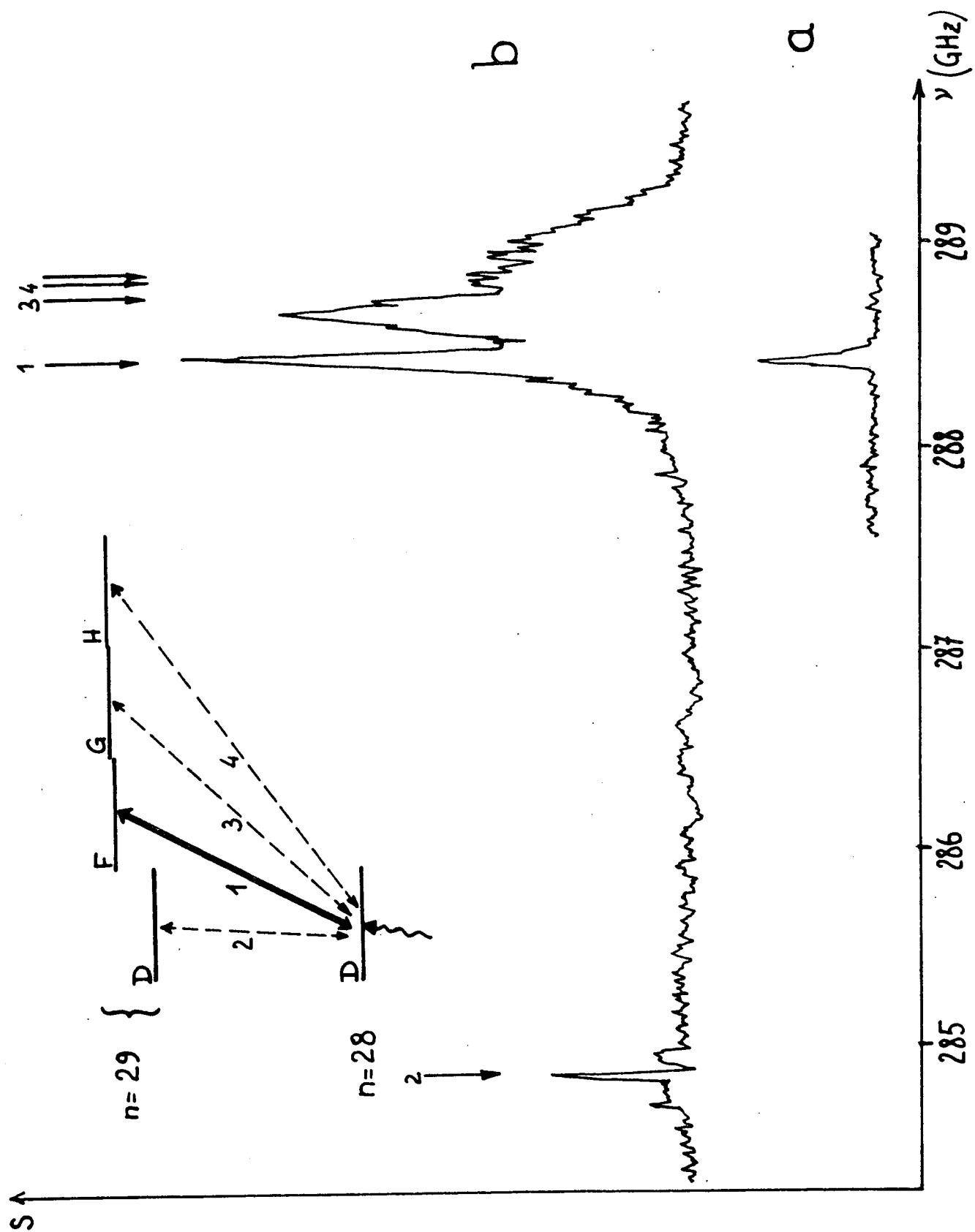


Fig. 69

sur le carcinotron, c'est-à-dire pour une puissance microonde de 10^{-8} W (cette puissance est suffisante pour saturer la transition 28D $\rightarrow$ 29F). On observe un pic unique, de 40 MHz de largeur environ, centré sur la fréquence 288,39 ($\pm 0,03$) GHz. Cette résonance permet de remonter à la différence des défauts quantiques entre les niveaux D et F. Sa largeur, due aux inhomogénéités de champ électrostatique, permet d'évaluer celles-ci (à l'aide de la formule VII.13) à environ 200 mV/cm.

La figure 69-b donne maintenant le signal enregistré avec une puissance microonde beaucoup plus grande (de l'ordre de 10^{-5} W), et une échelle des ordonnées plus grande. On observe l'apparition de toute une structure, qu'il est facile d'expliquer :

- On observe toujours la raie 28D $\rightarrow$ 29F (flèche 1), élargie naturellement par les effets de saturation.

- On observe aussi la raie interdite 28D - 29D à fréquence beaucoup plus basse. En effet, le faible champ électrostatique parasite mélange légèrement la fonction d'onde paire du 29D avec la fonction d'onde impaire du 29F (de même dans le niveau 28), et donc autorise légèrement la transition 28D $\rightarrow$ 29D. Celle-ci est donc visible pour de "fortes" puissances millimétriques incidentes. Le coefficient de mélange entre les états 29D et 29F, de l'ordre de

$$\frac{q F \langle 28D | r | 29F \rangle}{E_{28D} - E_{29F}}, \text{ vaut ici } 0,09 \text{ si on prend } F = 0,2 \text{ V/cm. Il faut donc une}$$

puissance 100 fois plus grande pour observer la raie interdite que pour observer la raie autorisée. D'autre part, les niveaux D étant moins sensibles que les niveaux F aux champs électrostatiques, il est possible, en désaturant la raie D - D, d'obtenir une largeur de raie nettement plus réduite sur cette transition que sur la transition D - F. Nous avons effectivement pu réduire cette largeur, en diminuant la puissance, jusqu'à 4 MHz.

- Enfin, on observe à des fréquences supérieures à celles de la transition D - F tout un ensemble de raies, la plupart non résolues correspondant à des niveaux finals de la transition de la multiplicité $n = 29$ $\ell > 3$ (flèches 3, 4 ...). Dans ce cas aussi, les transitions sont autorisées par le champ électrostatique parasite. Pour les niveaux de $\ell \geq 4$ environ, le champ parasite provoque un déplacement et un élargissement des niveaux dans le régime linéaire. La largeur totale de la structure, de l'ordre de 800 MHz, correspondant à l'effet Stark

linéaire dans le champ parasite de la multiplicité $n = 29$ $l \geq 4$, grâce à la formule (VII.14), nous permet aussi de remonter à la valeur du champ parasite : on retrouve par ce moyen la même valeur de 200 mV/cm.

Il est alors possible d'observer l'effet Stark de cette multiplicité dans un champ imposé de l'extérieur. La figure 70 donne le spectre des résonances observées lorsqu'on applique un champ extérieur aussi faible que 1,5 V/cm pendant l'interaction avec l'onde millimétrique. Le spectre est bouleversé et la structure non résolue de la figure 69 est maintenant divisée en un ensemble de pics clairement séparés et équidistants (21 pics sont résolus, alors qu'on devrait en observer 26 au total). Ce spectre est caractéristique de l'effet Stark linéaire de l'atome d'hydrogène. Rappelons que l'effet Stark linéaire de l'état $n = 2$ de l'hydrogène est bien résolu pour des champs supérieurs à 10^6 V/cm (¹⁵⁷), ce qui illustre bien l'extrême sensibilité des niveaux très excités aux champs électrostatiques.

L'expérience suivante constitue une nouvelle démonstration de cette sensibilité et montre comment on peut utiliser les états de Rydberg comme des électromètres de grande sensibilité. Il suffit d'ajuster la fréquence de l'onde millimétrique pour tomber sur l'aile de la résonance 28D - 29F, dans les conditions de puissance incidente de la figure 69-a. Une faible variation du champ $\vec{F}$ entraînera alors une importante variation du signal du boxcar S. La figure 71 montre ce signal S lorsqu'on fait varier par très petites quantités autour de 0 la tension statique entre les plaques du condensateur de quantités indiquées en bas de la figure 71. Le rapport signal sur bruit nous permet ainsi d'observer des variations de champ électrostatique sur les atomes aussi faibles que 50 mV/cm.

Ces expériences permettent de montrer aussi l'importance d'un très bon écrantage des champs électrostatiques parasites si on veut étudier des niveaux de moment cinétique élevé dans le sodium (ou si on veut étudier les états de Rydberg de l'hydrogène où les mêmes phénomènes se produisent quelle que soit la valeur de l). Pour réduire le champ, il est d'abord nécessaire d'éloigner la région d'interaction du multiplicateur d'électrons, de l'enfermer dans une cage de Faraday, éventuellement refroidie à la température de l'hélium liquide (¹⁵⁸). Dans ces conditions, le champ parasite statique peut certainement tomber à quelques μ V/cm.

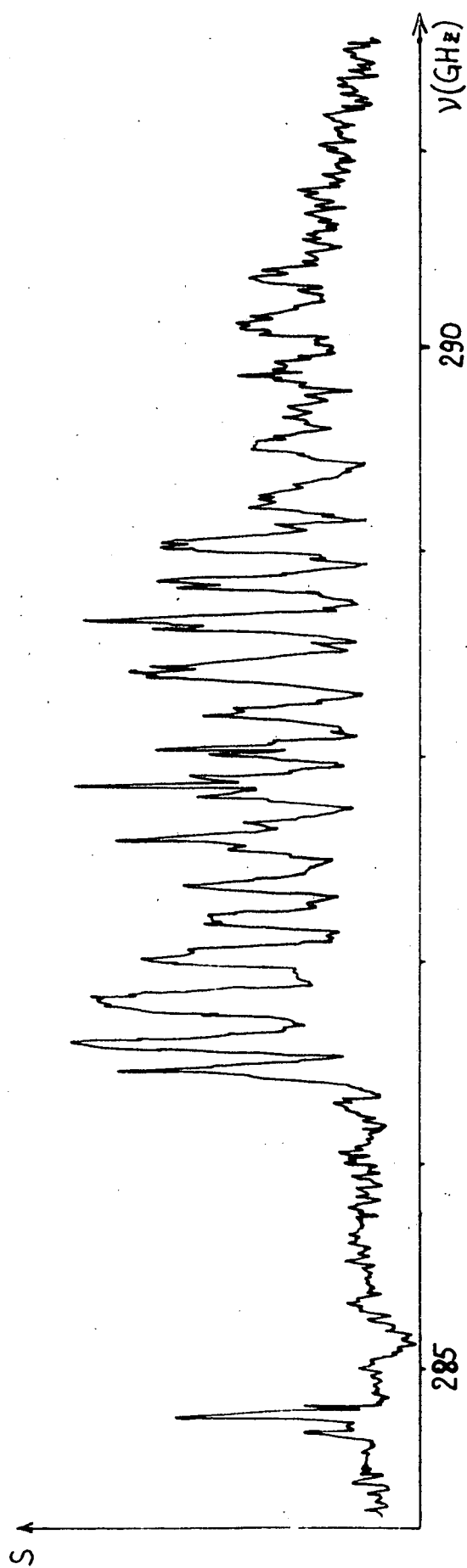


Fig 70

C. AMELIORATION DE LA RESOLUTION

Les expériences que nous venons de décrire permettaient de mesurer des fréquences de résonance avec une précision de 10^{-4} , c'est-à-dire à 30 MHz. Or, nous avons vu que la durée de vie des niveaux excités dans le domaine de valeurs de n autour de 30 était de l'ordre de la centaine de microsecondes, ce qui implique une largeur intrinsèque de ces niveaux de l'ordre de quelques kHz, soit environ 10 000 fois plus petite que l'incertitude présente. Il est tentant de se rapprocher de cette limite, pour obtenir des données spectroscopiques plus précises. Par exemple, les expériences que nous venons de décrire permettent de déterminer les défauts quantiques des niveaux S, P et D au millième près, ce qui est déjà intéressant. Mais une amélioration de la précision dans la détermination de ces paramètres permettrait d'observer leur variation avec n et donc permettrait de mesurer un nouveau paramètre.

Les limitations à la précision des expériences précédentes ont plusieurs origines :

- Elles résident tout d'abord dans la source de rayonnement millimétrique : nous ne mesurons pas précisément sa longueur d'onde d'une part, et d'autre part ses instabilités limitent les largeurs de raies à 1 MHz environ.

- Elles résident aussi dans les caractéristiques du montage : nous avons vu qu'un champ électrostatique parasite de 200 mV/cm limitait les largeurs de raies sur les niveaux P et D à quelques MHz, mais aussi que le temps d'interaction de quelques microsecondes ne permet pas de descendre au-dessous de quelques centaines de kHz. Il faut enfin penser au fait que la distribution des projections des vitesses sur le vecteur d'onde de propagation de l'onde millimétrique entraîne un élargissement Doppler de la raie qui limite la résolution relative à quelques 10^{-6} .

Si on veut se rapprocher au maximum de la limite théorique de résolution, il faut s'attaquer simultanément à toutes les causes d'élargissement que nous venons d'énumérer. Ce paragraphe est consacré à la description des améliorations apportées au montage expérimental qui nous ont effectivement

permis d'atteindre sur certaines transitions une précision absolue de l'ordre du kHz sur la détermination des fréquences de transition. Il se divise naturellement en deux parties qui décrivent successivement les modifications relatives à la source microonde et celles relatives au jet atomique.

1. AMELIORATION DE LA SOURCE MICROONDE

Il est nécessaire à la fois de mesurer avec précision sa fréquence et de stabiliser son émission. Ces deux aspects sont en fait très liés puisque les deux problèmes ont une même solution. Il s'agit de faire battre le signal issu du carcinotron avec un harmonique de rang connu d'un signal de fréquence connue et très stable. Le signal de battement obtenu est ensuite mesuré en fréquence, ce qui permet de connaître la fréquence du carcinotron, mais aussi comparé en phase avec un signal de même fréquence mais très stable. La différence de phase ainsi déterminée reflète les instabilités de la source millimétrique : elle est alors utilisée dans une boucle de contre réaction pour corriger la fréquence d'émission de la source, qui est ainsi stabilisée.

a) étalon de fréquence basse-fréquence

Le premier maillon de la chaîne que nous venons brièvement de décrire est une référence de fréquence. Les étalons de fréquence les plus commodes à utiliser au laboratoire sont constitués par des quartz très stables et oscillant dans une enceinte thermostatée, tels que ceux qui sont montés par exemple dans les fréquencemètres. Leur stabilité maximale à court terme est de l'ordre de quelques 10^{-9} au mieux, mais ils fonctionnent à très basse fréquence (quelques MHz). Il faut donc multiplier leur fréquence par un très gros facteur ($\times 10^4$ environ) pour les ramener dans la gamme des carcinotrons, ce qui détériore leurs performances en stabilité. Dans un premier temps, nous avons utilisé de tels étalons. Nous utilisions un synthétiseur Schlumberger FS30 calé sur une fréquence de 5 MHz, pouvant fonctionner sur batterie et qui, après plusieurs semaines de fonctionnement ininterrompu, a une stabilité en fréquence à court terme de 10^{-9} et à long terme de 3×10^{-8} . La valeur absolue de la fréquence de notre étalon était connue en comparant périodiquement (tous les mois environ) sa fréquence avec celle d'une des horloges à césium du service de l'heure de l'Observatoire de Paris, qui sont les étalons pri-

maires de temps. Durant le transport, le synthétiseur fonctionnait sur ses batteries, puis fonctionnait plusieurs jours à l'Observatoire de Paris pendant lesquels sa fréquence était périodiquement mesurée avant de revenir au laboratoire. La valeur affichée "5 MHz" sur ce synthétiseur correspondait en fait à une fréquence absolue de : $5 \times (1 + 875 \times 10^{-9})$ MHz.

Mais il s'est avéré par la suite que l'incertitude sur la fréquence de notre étalon (c'est-à-dire ses variations à court terme entre deux étalonnages et sa dérive thermique) était une limitation pour les plus précises de nos expériences. Nous avons alors utilisé un étalon de fréquence de meilleure stabilité. Celui-ci est un récepteur étalon Adret 4101A. Il est constitué d'un récepteur radio grandes ondes qui pilote successivement deux quartz. Le récepteur radio est accordé sur l'émission d'un émetteur grandes ondes national (par exemple Radio-France-Allouis à 164,830 kHz est le plus puissant à Paris, mais nous aurions pu utiliser aussi BBC Droitwich à 200 kHz). Ces émetteurs présentent la caractéristique d'avoir une porteuse calée sur une horloge à césium et donc définie en fréquence à 10^{-12} près environ. Les effets de propagation atmosphérique viennent cependant perturber la phase de cette porteuse. Le récepteur étalon démodule donc le signal qu'elle reçoit; un oscillateur à quartz est ensuite calé sur cette fréquence avec une constante de temps de quelques secondes et moyenne donc les perturbations à très court terme. Un deuxième quartz de très grande stabilité suit les variations de fréquence du premier avec une constante de temps pouvant aller jusqu'à 1 jour et moyenne donc la fréquence de réception sur cet intervalle de temps. La stabilité et l'exactitude de la fréquence de ce quartz sont alors de l'ordre de 10^{-10} , ce qui est suffisant pour nos expériences.

b) étalon de fréquence à fréquence intermédiaire

Nous disposons donc d'un oscillateur à 5 MHz très pur et très fidèle. Il n'est cependant pas possible de le comparer directement au signal du carcinotron car la puissance disponible sur l'harmonique 10 000 de cette fréquence sera fatalement infime et le rapport signal sur bruit sur ce signal très mauvais. Il est donc nécessaire de disposer d'un oscillateur à fréquence intermédiaire et de bonne puissance qui sera asservi sur l'étalon primaire et qui fournira assez de puissance dans l'harmonique de fréquence voisine de celle du carcinotron.

Un tel étalon secondaire est constitué dans nos expériences par un klystron émettant un rayonnement de longueur d'onde centimétrique. Il s'agit d'un klystron Varian X13 fonctionnant dans une gamme très étendue de fréquence (8,2 - 12,6 GHz) et fournissant une puissance de l'ordre de 100 mW. Ses tensions cathode et reflex sont fournies par une alimentation Narda 438. Son filament est alimenté en courant continu par une batterie au plomb 6 v mise au potentiel de la cathode, ce qui a pour effet d'éliminer la partie des modulations de fréquence à 100 Hz inhérentes à un chauffage en courant alternatif. La température du klystron est stabilisée en l'immergeant dans un bain d'huile de grande capacité calorifique, lui-même refroidi par une circulation d'eau. Ces précautions permettent d'obtenir une stabilité en fréquence du klystron émettant librement de l'ordre de 10^{-5} à court terme. Le klystron est alors asservi en fréquence par un système commercial (Microwave system MOS5) qui lui confère la stabilité de son propre étalon de fréquence. Il consiste principalement en un mélangeur qui produit un battement entre la fréquence à stabiliser et un peigne de fréquences de référence fourni par multiplication de signaux basse fréquence de référence. Ce battement à fréquence intermédiaire (40,884 MHz) est comparé en phase avec une référence à la même fréquence et le signal d'erreur ainsi obtenu sert à corriger la tension reflex du klystron.

Dans un premier temps, nous avons utilisé les quartz internes du MOS5 comme référence. Le klystron une fois stabilisé possède la stabilité en phase et en fréquence de ces quartz, c'est-à-dire 10^{-9} sur une seconde, 5×10^{-8} sur une heure. On peut le stabiliser sur n'importe quelle fréquence où il émet. Sa fréquence absolue est alors mesurée par un fréquencemètre Hewlett-Packard 5245L avec tête HF HP 2590B qui est calé sur notre étalon de temps, c'est-à-dire sur le synthétiseur Schlumberger.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le récepteur étalon Adret comme étalon de temps. Le signal à 5 MHz qui est produit par ce récepteur remplace les quartz internes du stabilisateur MOS5. Le klystron ne peut être alors asservi que sur un ensemble discret de fréquences distantes entre elles de 15 MHz. On gagne un facteur 10 environ sur sa stabilité et sa fréquence est mesurée par le fréquencemètre dont la référence est, elle aussi, pilotée par le récepteur étalon.

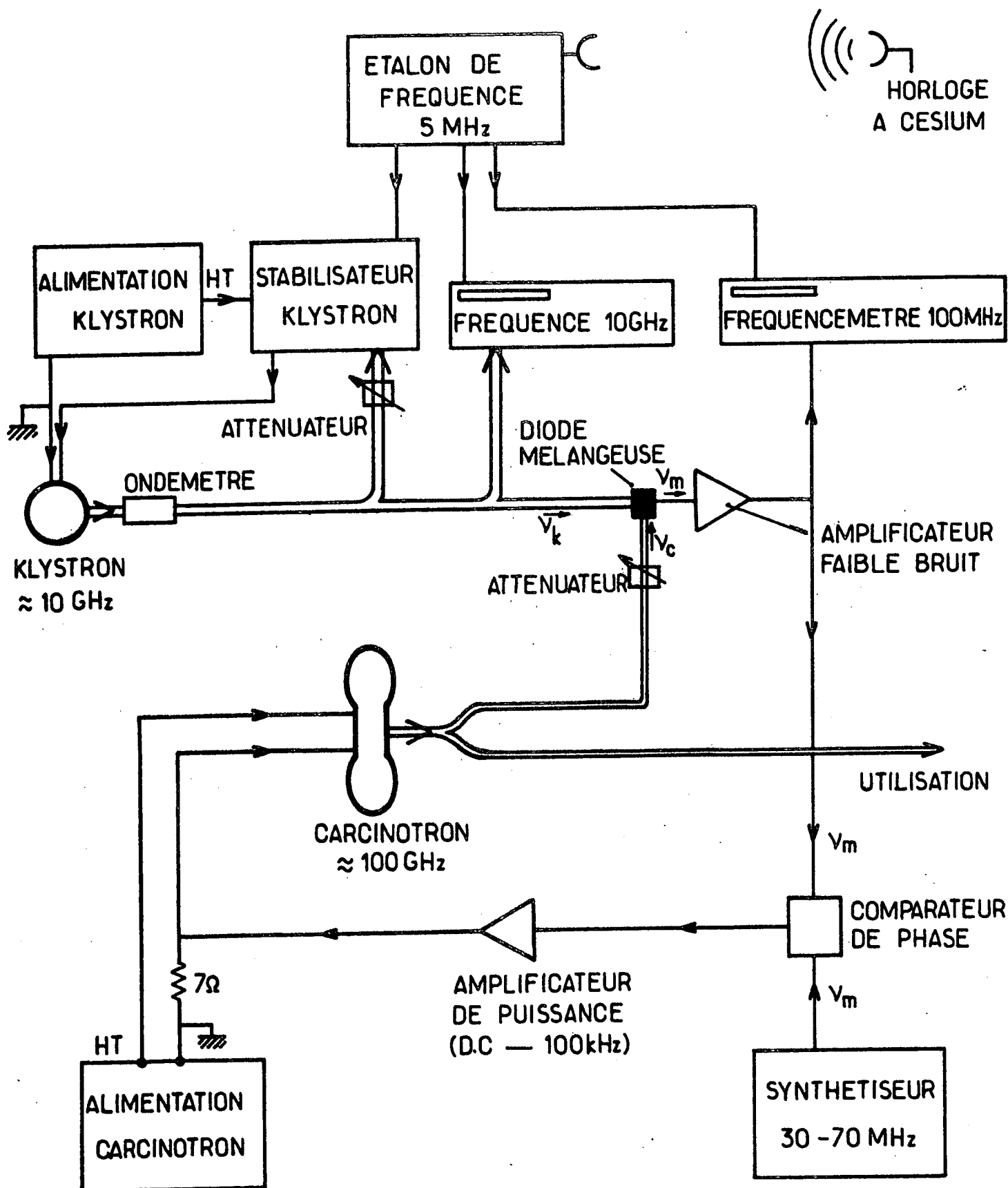


Fig. 72

c) partie haute fréquence du montage

Il est schématisé sur la figure 72. Il est principalement constitué d'un élément mélangeur, constitué par une diode couplée à une antenne traversant successivement deux guides d'onde superposés, l'un centimétrique qui amène l'onde issue du klystron de fréquence ν_k aux alentours de 10 GHz, l'autre millimétrique qui amène sur la diode une partie de l'onde de fréquence ν_c fournie par le carcinotron. Les deux ondes sont ramenées par des atténuateurs variables à des niveaux de puissance optimum pour le fonctionnement de la diode (pratiquement 0 à quelques dB sur le klystron, +10dB sur le carcinotron). La réponse non linéaire de celle-ci fournit un signal de basse fréquence ν_m qui est le battement entre l'onde du carcinotron et un harmonique de rang p de l'onde du klystron :

$$\nu_m = |\nu_c - p\nu_k| \quad (\text{VII.15})$$

p varie entre 6 et 34 selon le carcinotron utilisé. La fréquence du klystron est choisie de telle sorte que la fréquence du battement ν_m soit dans la gamme 10-70 MHz. Ce signal à fréquence intermédiaire est pris directement aux bornes de la diode et il est transmis par un câble coaxial. Nous avons utilisé successivement deux types de diodes :

- une diode au silicium ordinaire 1N53 qui fonctionnait jusqu'à 120 GHz environ (rang d'harmonique visible maximum : 12)
- une diode Schottky (Thomson-CSF type DH 382 en boîtier BH10, polarisée par un courant de 15 mA) qui procurait des battements jusqu'à 320 GHz (rang d'harmonique visible maximum : 34).

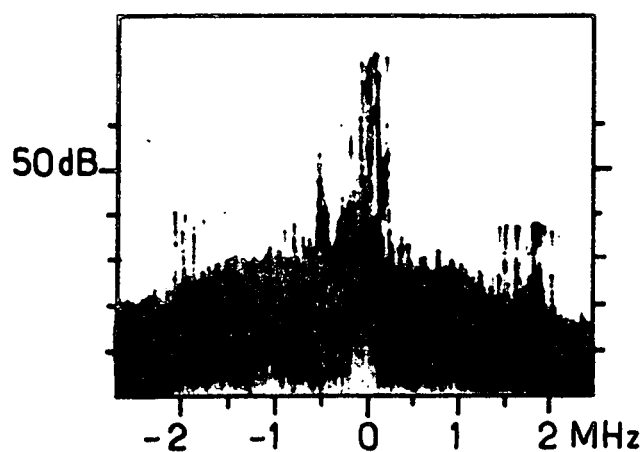
Lorsqu'on s'intéresse à des fréquences de plus en plus élevées, vu le rang d'harmonique utilisé, le rapport signal sur bruit des battements se détériore de plus en plus et, vers 300 GHz, il n'est pas possible d'asservir le carcinotron à l'aide de ce signal, du moins avec notre mélangeur "home-made". Nous allons donc distinguer deux zones de fréquences dans la discussion ultérieure :

- (i) pour les fréquences comprises entre 226 et 314 GHz, le signal de battement est envoyé dans un analyseur de spectre Hewlett Packard 8552B/8553B. On observe alors sur l'écran de cet appareil un spectre formé d'un pic de largeur

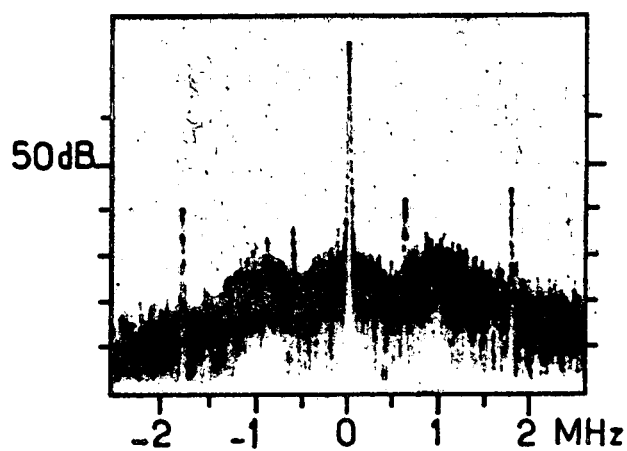
égale à quelques centaines de kHz, le rapport signal sur bruit étant de l'ordre de 3. Le dispositif marqueur 8443A incorporé à l'appareil permet de déterminer directement la fréquence du maximum de la courbe spectrale. Connaissant cette fréquence, la fréquence ν_k du klystron et le rang d'harmonique p (donné par la connaissance grossière de la fréquence du carcinotron à partir de sa tension ligne V_L), et connaissant le signe du battement (établi en regardant le sens de variation de la fréquence du battement lorsqu'on fait croître la fréquence du carcinotron), on en déduit la fréquence du carcinotron avec une précision de quelques centaines de kHz, soit un gain d'un facteur 100 par rapport aux mesures interférométriques de longueurs d'onde décrites précédemment. On remarque d'ailleurs que cette fréquence peut varier sur quelques secondes de plusieurs centaines de kHz;

- (ii) pour les fréquences inférieures à 120 GHz, la figure 72 montre le dispositif d'asservissement du carcinotron : le signal de battement est tout d'abord amplifié par des amplificateurs large bande à faible bruit (SCD, gain : 35 dB et 20 dB, facteurs de bruit : 2,5 dB et 4 dB, ou Trontech W110F, gain : 57 dB, facteur de bruit : 1 dB) de manière à ce qu'il atteigne une valeur moyenne de $0,3 V_{eff}$ (sur 50 Ω) environ. Les variations de phase et de fréquence de ce signal sont un reflet fidèle des instabilités du carcinotron. Ce signal est alors envoyé dans un mélangeur double équilibré (double balanced mixer Mini Circuits MCL SRA 1-1) qui le multiplie avec un signal de même fréquence mais de grande pureté spectrale fourni par un synthétiseur de fréquence variable Adret CS 202. La tension proportionnelle au produit des deux voies d'entrée qui est issue du mélangeur a une composante continue qui est proportionnelle au sinus du déphasage des deux ondes entrantes. Elle constitue donc un excellent signal d'erreur à renvoyer sur le carcinotron pour le corriger. Elle est d'abord préalablement amplifiée dans un amplificateur de puissance continu à 100 kHz (gain 30 dB, puissance maximum 50 W). Il faut alors ajouter cette tension d'erreur à la tension ligne du carcinotron qui commande la fréquence d'émission. Cette tension étant de l'ordre de 10 kV, cela pose quelques problèmes pour porter le signal d'erreur à cette haute tension. Nous avons choisi plutôt de corriger la masse V_m du carcinotron en conservant la tension ligne constante, comme indiqué sur la figure. La masse de celui-ci est donc tout d'abord isolée du reste du montage (notamment au niveau du guide d'onde de sortie), puis reliée à la masse de l'alimentation par une résistance de 7 Ω .

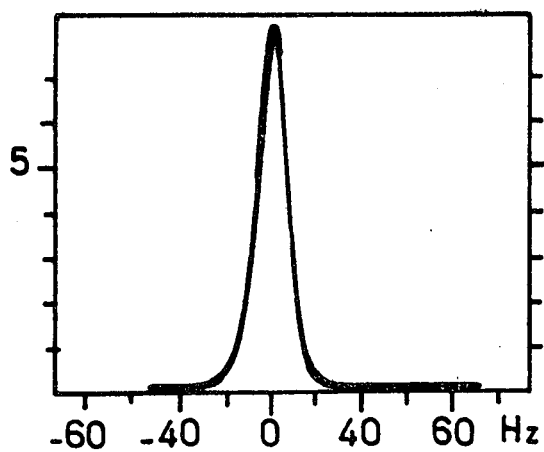
a)



b)



c)



CARCINOTRON Co60 A 54,85GHz

<i>a)</i> NON ASSERVI	}	ECHELLE Y LOGARITHMIQUE
<i>b)</i> ASSERVI		
<i>c)</i> ASSERVI		ECHELLE Y LINEAIRE ECHELLE X ETENDUE

Fig - 73

Le courant issu de l'amplificateur de puissance passant à travers cette résistance corrige donc la tension $V_L - V_m$ de quelques volts au maximum. Pour une valeur suffisante du gain de cet amplificateur, il y a accrochage de la boucle de contre réaction et stabilisation du carcinotron. La pureté spectrale finale dépend du rapport signal sur bruit sur le signal de phase, donc sur le signal de battements et de la fréquence de coupure de l'amplificateur dans la boucle. La figure 73 montre l'enregistrement du spectre du signal de battements mesuré par l'analyseur de spectre Hewlett-Packard 8552/3B lorsque le carcinotron CO60, fonctionnant à 54,85 GHz, émet librement (figure 73-a) et lorsqu'il est asservi (figures 73-b et c). La figure 73-c a l'échelle des fréquences la plus étendue possible de l'analyseur de spectre. Le pic que l'on observe (en échelle linéaire) a une largeur de 14 Hz, qui correspond à la résolution de l'analyseur. La stabilité est donc certainement meilleure que 14 Hz (ce signal reflète la stabilité du carcinotron par rapport au klystron, et pas la stabilité absolue du carcinotron). La figure 73-b, en échelle logarithmique, montre que le pic central apparaît au sommet d'une large structure de plusieurs MHz de large, avec un rapport signal sur bruit supérieur à 40 dB dans ce cas. Ce rapport varie selon les carcinotrons et selon les points de fonctionnement des carcinotrons. Il est compris entre 10 dB (vers 99 GHz) et mieux que 40 dB dans le cas de la figure 73. On remarque aussi l'existence de bandes latérales situées très loin du pic central (à 550 kHz et 1,7 MHz du pic central), à 35 dB environ au-dessous du pic.

Pour connaître la fréquence ν_c du carcinotron, il suffit alors d'ajouter (ou de retrancher) la fréquence du synthétiseur à $p \times \nu_k$. L'incertitude absolue est alors inférieure au kHz (10^{-8} à 100 GHz). Pour balayer la fréquence ν_c , on balaie lentement la fréquence du synthétiseur constituant la référence de phase. Le carcinotron suit ces variations de fréquence tout en restant asservi sur une plage de quelques dizaines de kHz, suffisante pour enregistrer un spectre de double résonance.

2. AMELIORATION DU JET ATOMIQUE

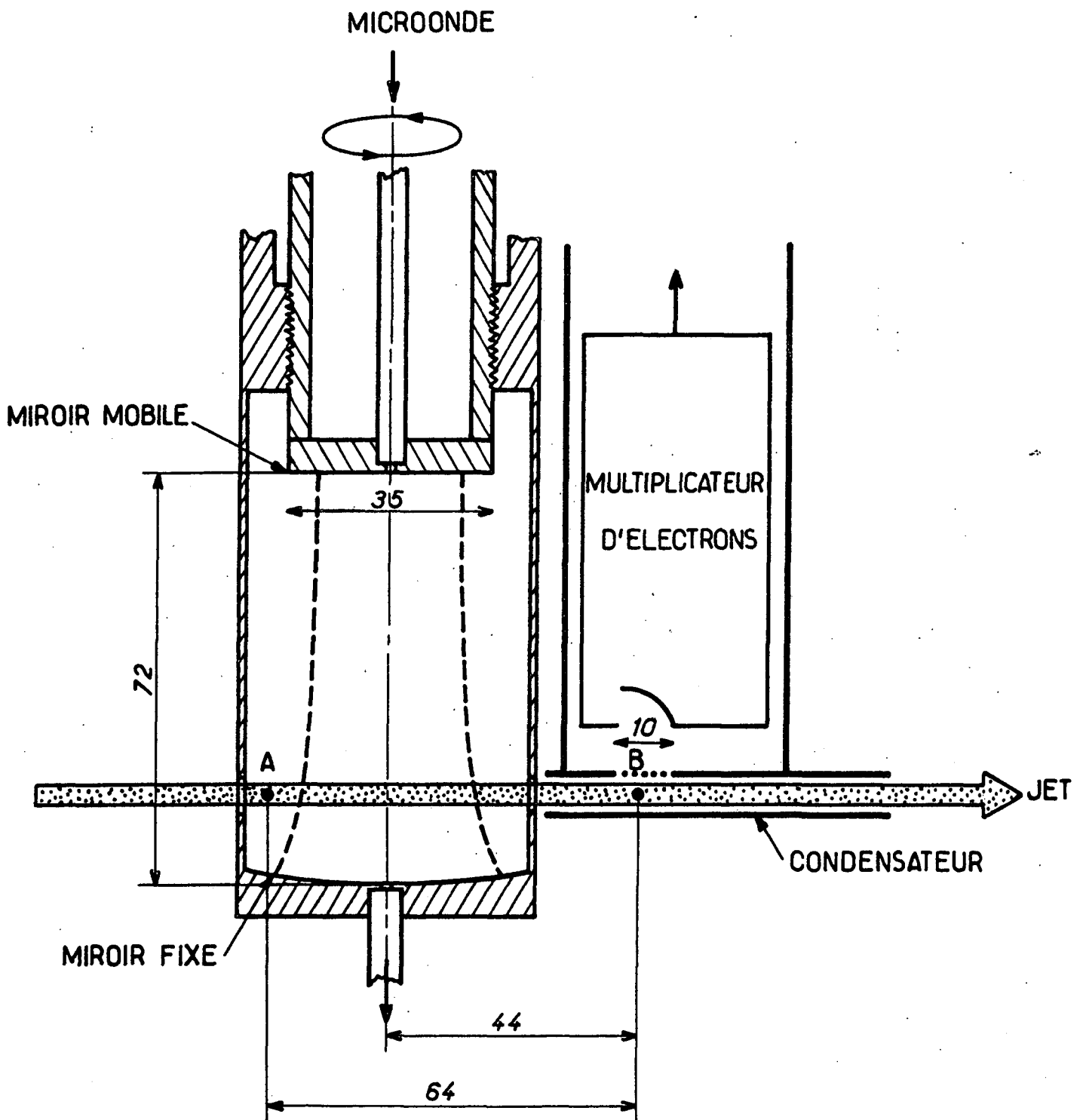
Une modification s'impose d'emblée, à la fois pour diminuer les champs électrostatiques et pour augmenter le temps d'interaction entre l'onde

et les atomes excités : elle consiste à séparer nettement région d'excitation et région de détection. Il suffit pour cela d'exciter le jet atomique en plaçant le faisceau laser quelques centimètres en amont du condensateur. Le miroir mobile qui nous a servi dans les expériences de durée de vie (chapitre VI) permet ici de choisir le point optimum d'excitation. D'autre part, un écrantage soigneux à l'aide de plaques de cuivre à la masse disposées autour du multiplicateur d'électrons permet de réduire le champ de fuite de celui-ci. Cependant, si l'onde interagit avec les atomes sur toute la région séparant le point d'excitation A du point de détection B, les atomes seront toujours sensibles au champ électrostatique proche de 200 mV/cm existant sous la grille près de B.

La deuxième modification au montage est l'introduction d'une cavité millimétrique résonnante entre les points A et B (voir figure 52). Celle-ci a plusieurs fonctions, dont certaines (à partir de (iv)) ne sont pas liées à l'augmentation de la résolution de l'expérience.

- (i) Elle permet de préciser la carte du champ électromagnétique qui interagit avec les atomes. En effet, le dispositif avec le cornet utilisé précédemment n'évitait par les réflexions diverses sur les plaques du condensateur, les parois de l'enceinte à vide, ... etc... On ne connaissait donc pas avec précision la direction de propagation de l'onde. Par contre les modes propres d'une cavité sont bien connus; ils sont de plus localisés dans l'espace et permettent donc d'éviter que les atomes interagissent avec l'onde lorsqu'ils sont à l'intérieur du condensateur.
- (ii) Elle permet de réaliser une onde stationnaire, qui nous servira à induire des transitions à deux photons se propageant en sens inverse, c'est-à-dire des transitions non limitées par l'effet Doppler.
- (iii) Elle constitue une cage de Faraday qui permet de mieux écranter les champs statiques.
- (iv) Elle peut permettre des études d'effet maser (voir chapitre VIII).
- (v) Elle augmente l'amplitude de l'onde incidente, donc augmente la sensibilité du dispositif à de très faibles rayonnements millimétriques.

La figure 74 donne un schéma du dispositif avec cavité sur lequel figurent toutes les dimensions utiles. La cavité, du type semi-confocal, est



A: POINT D'EXCITATION
 B: POINT DE DETECTION
 (les cotes sont en millimètres)

Fig . 74

formée de deux miroirs en laiton, le sphérique ayant pour rayon $R = 144$ mm, percés en leur centre d'un trou de couplage de diamètre 1,3 mm. Le miroir inférieur est fixe (c'est indifféremment le miroir plan ou le miroir sphérique). Le miroir supérieur est solidaire d'une vis de pas 0,45 mm/tour dont l'axe coïncide avec celui de la cavité. Un passage étanche de mouvement permet de faire tourner l'ensemble vis-miroir, donc de modifier la longueur de la cavité autour de la position semi-confocale et ses fréquences de résonance ν_c . Le facteur de qualité Q de la cavité varie entre 6000 et 25 000 lorsque la fréquence ν_c décroît de 112 à 55 GHz, ce qui correspond à une finesse de 110 à 960, essentiellement limitée par les pertes dues à l'existence des trous de couplage surdimensionnés. La cavité est couplée à l'extérieur à travers les trous des miroirs, par deux guides d'onde qui traversent les parois de l'enceinte à vide. Le mode de la cavité est, par raison de symétrie, gaussien avec un "waist" w_0 donné par :

$$w_0 = \sqrt{\frac{R\lambda}{2\pi}} \quad (\text{VII.16})$$

w_0 varie dans notre cas entre 7,8 mm et 11,1 mm pour ν_c variant entre 112 et 55 GHz. On peut d'autre part exprimer le flux moyen Φ_c régnant à l'intérieur de la cavité en fonction du flux incident Φ_{ext} par la relation :

$$\Phi_c = \Phi_{\text{ext}} \times \beta \times \frac{\mathcal{F}}{\pi} \quad (\text{VII.17})$$

où $\mathcal{F}$ est la finesse de la cavité, reliée au coefficient de réflexion des miroirs, et β un coefficient de couplage entre l'onde extérieure et la cavité, que l'on peut estimer à 10 dB environ. Dans le cas typique d'une finesse de 300, on gagne donc un facteur de l'ordre de 10 sur les flux nécessaires pour induire les transitions. Précisons enfin que la cavité est fermée latéralement par un tube de laiton qui assure le maintien du miroir extérieur et sert à écranter les champs parasites. Ce tube est percé de trous servant à faire passer le jet atomique et les faisceaux laser.

D. EXPERIENCES DE TRES HAUTE RESOLUTION SUR LES NIVEAUX S DU SODIUM

1. CHOIX DE LA TRANSITION A ETUDIER

L'expérience que nous allons décrire maintenant a pour but d'obtenir la plus grande résolution possible avec le montage expérimental tel que nous venons de le décrire. Il s'agit donc de trouver le type de transition le mieux adapté à ce genre d'étude.

■ Nous avons choisi d'éliminer l'effet Doppler en faisant appel aux méthodes d'absorption à deux photons dans une onde stationnaire. Cela restreint naturellement notre étude aux transitions S - S, S - D, D - D, ou D - G.

■ Pour minimiser les effets d'élargissement Stark, il faut étudier les transitions S - S puisque les études précédemment décrites nous ont permis d'apprécier l'extrême sensibilité des niveaux de ℓ élevé aux champs électrostatiques.

■ Ce type de transition présente d'autres types d'avantages : la dégénérescence des niveaux est minimale, ce qui limite les élargissements dus à une levée de dégénérescence; d'autre part, le fait que les 2 niveaux intéressés par la transition soient tous des niveaux S de nombres quantiques n voisins implique que la transition ne sera sensible qu'à des effets différentiels, donc petits. L'étude ultérieure précise des causes d'élargissement et de déplacement de la raie montrera en particulier que cette propriété minimise les effets liés à l'effet Stark, à l'effet Zeeman, à la structure hyperfine et aux déplacements radiatifs.

2. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE

Les deux impulsions laser peuplent un niveau nS donné sur le jet à l'entrée de la cavité millimétrique. Des expériences préliminaires à plus basse résolution ont permis de déterminer assez précisément la fréquence de résonance attendue. Le carcinotron est asservi à cette fréquence et la longueur de la cavité est ajustée de manière à être résonnante pour cette fréquence (cet accord est obtenu en mesurant la transmission de la cavité à la fréquence attendue de la résonance à l'aide d'un détecteur à diode IN53). Ce réglage

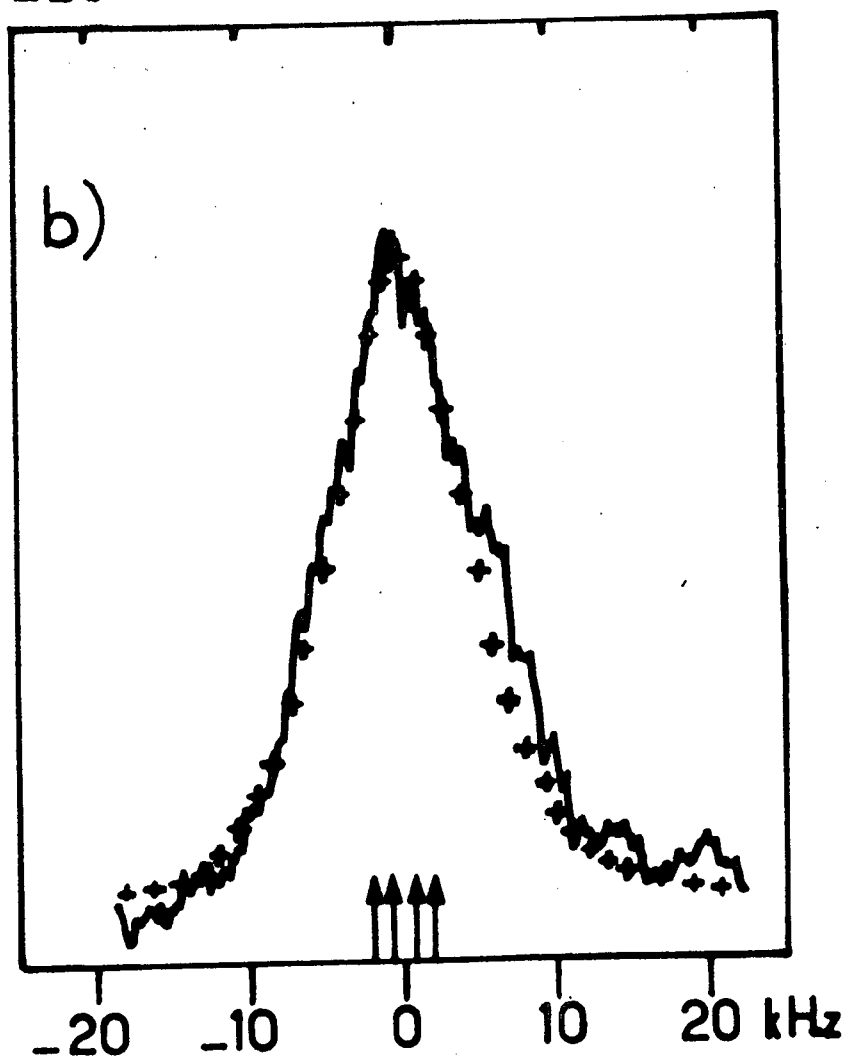
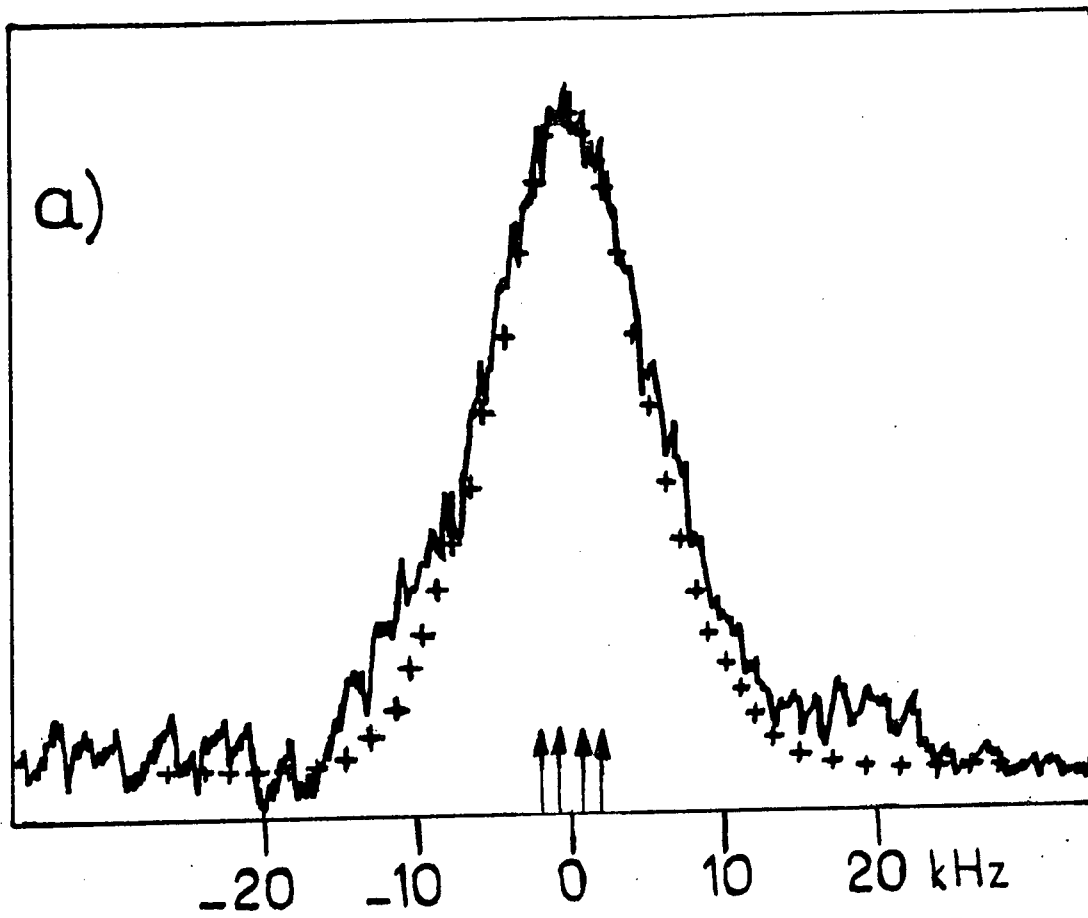


FIGURE 75

d'accord n'est pas critique, car pour une position donnée du miroir, la largeur de la résonance de la cavité est de l'ordre de 10 MHz.

La rampe de champ est déclenchée après un délai Δt variable entre 50 et 100 μs , le rapport signal sur bruit se dégradant évidemment lorsque Δt augmente. Rappelons que ce processus de détection sélectionne une classe de vitesse sur les atomes du jet, ceux qui ont une vitesse respectivement de 1200 à 600 m/s à 15% près dans notre cas. On ajuste alors les portes du boxcar de telle sorte que la voie A moyenne le signal d'ionisation du niveau $n'S$ d'arrivée, alors que la voie B moyenne le signal d'ionisation du niveau de départ nS de la transition. Le boxcar calcule alors le rapport A/B et le moyenne sur une dizaine de coups du laser. Cette technique permet à la fois de s'affranchir de la majeure partie des fluctuations de population de coup à coup du laser et d'augmenter le contraste de la résonance puisque A et B varient dans des sens opposés lorsqu'il y a transfert résonnant entre les deux niveaux. Le niveau d'arrivée $n'S$ est indifféremment le niveau $(n+1)S$ ou le niveau $(n-1)S$. Cependant, des raisons de forme du signal d'ionisation donnent un meilleur rapport signal sur bruit dans le cas des transitions montantes ($nS \rightarrow (n+1)S$) où le signal d'ionisation A se produit avant le signal B.

La fréquence ν_m du synthétiseur-référence de phase est alors très lentement balayée en fonction du temps. On enregistre le signal du boxcar en fonction du temps en notant précisément et périodiquement la fréquence ν_m correspondante. Le signal de résonance apparaît alors sur un fond non nul dû aux transferts permanents, principalement sous l'effet du rayonnement thermique (les signaux correspondant aux niveaux P étant aussi moyennés par le boxcar).

La figure 75 montre deux signaux de résonance dans le cas de la transition $39S - 40S$ correspondant à deux valeurs différentes du délai Δt entre excitation et détection ($\Delta t = 85 \mu s$ pour la courbe a, et $\Delta t = 100 \mu s$ pour la courbe b). Ces courbes montrent l'extrême finesse des résonances observées, de l'ordre de 10 kHz, donc 100 fois plus fines que les résonances analogues observées avec l'ancien montage et seulement 10 fois plus larges que la limite théorique. Elles montrent en outre un affinement de la raie lorsque le délai augmente, ce qui indique que la principale cause d'élargissement de telles

raies est le temps de transit des atomes dans le mode de la cavité. L'excellent rapport signal sur bruit et la connaissance de la forme théorique de la raie (comme vont le montrer les paragraphes suivants) permettent un pointé du sommet au dixième de la largeur.

La raie b) de la figure 75, avec sa largeur à mi-hauteur de seulement 11 kHz autour de la fréquence $\nu = 59\,260\,221,5$ kHz, est à ma connaissance la plus étroite des raies de résonance dipolaire électrique jamais observées dans un atome alcalin, et elle est de finesse analogue aux raies dipolaires électriques les plus fines jamais obtenues ⁽⁹⁴⁾⁽⁹⁵⁾⁽¹⁵⁹⁾. Cela est évidemment dû à la très longue durée de vie de ces états très excités. Il faut cependant préciser que cette finesse est obtenue dans notre cas sur une transition à 10^{11} Hz, alors que d'autres ont observé des finesse analogues ⁽⁹⁵⁾⁽¹⁵⁹⁾ sur des transitions optiques de 10^{14} Hz. Notre avantage réside cependant dans la possibilité que nous avons de mesurer directement et relativement facilement la fréquence de ces transitions.

Le tableau suivant donne l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les transitions $nS \rightarrow (n+1)S$ pour lesquelles nous disposons de carcinotrons. Δt est le délai utilisé, $\Delta \nu$ la largeur à mi-hauteur de la transition observée, $2\nu_c$ la fréquence en kHz de la transition $nS \rightarrow (n+1)S$ (le double de la fréquence mesurée). Les barres d'erreur indiquées seront justifiées dans la suite.

Transition	Δt (μs)	$\Delta \nu$ (kHz)	$2\nu_c$ (kHz)
40S $\rightarrow$ 41S	80	13	109 666 928 (4)
39S $\rightarrow$ 40S	100	11	118 520 443 (4)
36S $\rightarrow$ 37S	70	25	151 538 237 (6)
34S $\rightarrow$ 35S	70	28	180 661 460 (7)
33S $\rightarrow$ 34S	70	77	198 053 956 (12)
32S $\rightarrow$ 33S	60	36	217 752 809 (9)

La précision relative de ces mesures est constante et égale à 4×10^{-8} à l'exception de la raie 33S - 34S où elle est de 6×10^{-8} , à cause d'instabilités du carcinotron à cette fréquence.

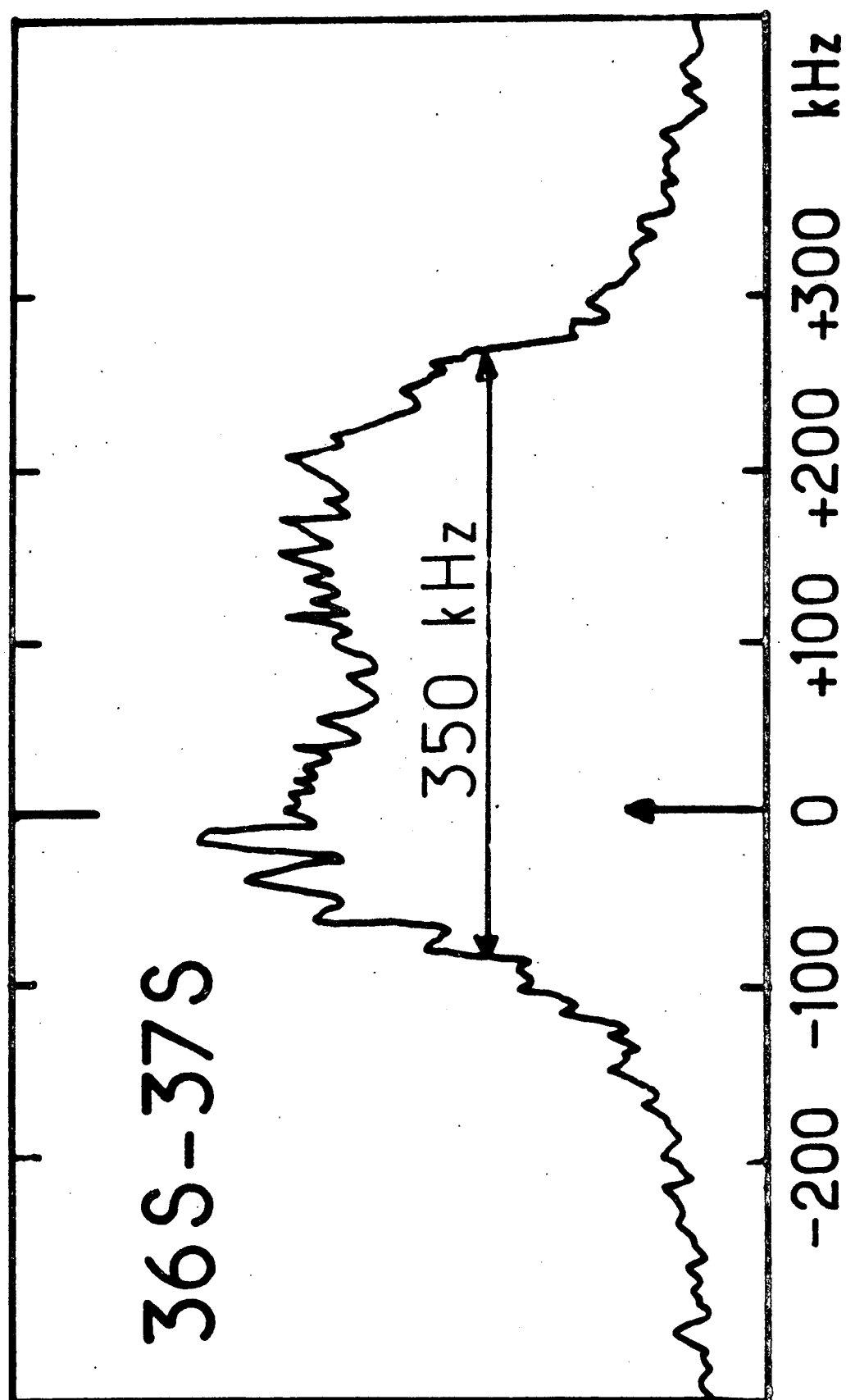


Fig . 76

Pour illustrer l'efficacité de la méthode de suppression de l'effet Doppler, nous avons enregistré une raie à deux photons dans l'ancienne configuration (excitation à l'intérieur du condensateur avec un délai court), mais avec le carcinotron stabilisé. La transition est alors induite par la partie de la puissance microonde qui "s'échappe" de la cavité, avec un vecteur d'onde préférentiellement parallèle à la vitesse des atomes du jet. La figure 76 montre la courbe enregistrée dans le cas de la transition $36S \rightarrow 37S$. La flèche indique la position de la résonance sans élargissement Doppler : on constate un net élargissement (350 kHz), mais aussi un déplacement vers les hautes fréquences de l'ensemble de la raie. La forme compliquée est due à la distribution non contrôlée des vecteurs d'onde de l'onde millimétrique.

3. ETUDE DE LA RAIE $nS - (n+1)S$

Une étude détaillée des différentes causes d'élargissement, de déplacement et de distorsion de la raie à deux photons $nS - (n+1)S$ s'impose à ce niveau. Elle est en effet indispensable si on veut obtenir à partir des valeurs expérimentales du tableau ci-dessus des données spectroscopiques de grande précision sur l'atome de sodium qui ne soient pas entachées d'erreur systématique. Nous allons illustrer cette étude par des chiffres relatifs à la transition $39S - 40S$ qui est la plus fine observée et qui, de plus, ayant lieu entre niveaux de n très élevé, est parmi les plus sensibles aux différents effets perturbateurs.

a) Effets radiatifs

La durée de vie à température nulle des niveaux $39S$ et $40S$ est respectivement de 74 et 80 μs . On peut estimer que les transferts induits par rayonnement thermique à $300^\circ K$ ont un taux voisin de $0,9 \times 10^4 s^{-1}$ pour les deux niveaux, donnant des durées de vie effectives de l'ordre de 45 et 47 μs . La largeur intrinsèque de la résonance est alors de 3 kHz. Nous avons vu d'autre part que les transitions entre niveaux de Rydberg voisins étaient pratiquement insensibles aux déplacements induits par le rayonnement thermique.

Un effet qui est par contre susceptible de jouer un rôle important est l'élargissement et le déplacement radiatif de telles transitions. Nous avons

étudié de manière générale ce problème dans le chapitre II de ce mémoire.

Dans les expériences précédentes, nous nous sommes placés dans des conditions de non saturation de la raie en atténuant au maximum la puissance du carcinotron. L'atténuation typique était de l'ordre de 80 dB, correspondant à une puissance du carcinotron de l'ordre de 1 à 0,1 nW, c'est-à-dire à une puissance vue par les atomes dans la cavité de l'ordre de 10^{-8} W, donc à un flux au niveau du jet de l'ordre de 10^{-8} W/cm². L'équation (II.67) du chapitre II montre que le déplacement de la résonance est de l'ordre de quelques centaines de Hertz, pour la transition 39S - 40S, et certainement bien moins pour les résonances entre niveaux moins excités. Cette faible valeur est due principalement à des effets de compensation entre les déplacements des 2 niveaux (qui sont, eux, de l'ordre de quelques kHz).

b) Effets collisionnels

Ils sont difficiles à évaluer précisément. La discussion du chapitre III permet d'estimer les taux de transition collisionnels pour n autour de 40 à environ 10^9 Hz/Torr de gaz résiduel. La pression dans notre enceinte à vide étant de l'ordre de 10^{-7} Torr, les effets collisionnels contribuent certainement de manière négligeable à la largeur de raie. Aucun effet n'a d'ailleurs été observé si on augmente légèrement la pression du gaz résiduel, comme cela a été constaté dans nos expériences de durées de vie.

c) Effet d'un champ électrostatique

La très grande sensibilité des niveaux de Rydberg aux champs électrostatiques implique nécessairement une limite inférieure à la résolution ultime de telles expériences. Une telle limite dépend évidemment de la valeur du champ électrostatique vu par les atomes, qu'il importe donc de déterminer avec précision. Pour cela, nous avons enregistré, avec notre dispositif expérimental et dans les mêmes conditions, une transition à deux photons entre niveaux D. Sur une telle transition, l'effet dominant d'élargissement de la raie est sans conteste la présence d'un champ électrostatique parasite inhomogène F_p . La transition 38D - 40D ayant été observée avec une largeur de 420 kHz, nous en déduisons que F_p est proche de 40 mV/cm, en extrapolant par la loi en n^7 de l'équation (III.8) les polarisabilités mesurées dans les niveaux D moins

excités. Nous avons donc gagné un facteur 5 sur le champ parasite sur l'ancien montage, en fait plus puisque dans le nouveau montage, les atomes sont sensibles aux inhomogénéités de champ dans un espace bien plus grand qu'auparavant. L'élargissement et déplacement $\Delta\nu_F$ de la résonance à deux photons est de l'ordre de :

$$\Delta\nu_F \approx \frac{1}{4} \left((\alpha_{40S})_0 - (\alpha_{39S})_0 \right) F_p^2 \quad (\text{VII.18})$$

Si on utilise les valeurs extrapolées de la formule (VII.10), dans laquelle $(\alpha_{nS})_0$ varie comme n^6 donc $(\alpha_{nS})_0 - (\alpha_{(n-1)S})_0$ comme n^5 environ, on obtient un déplacement de la résonance $4 \times 10^5 \text{ Hz} / (\text{V/cm})^2$, c'est-à-dire, avec la valeur estimée de F_p : 0,6 kHz (alors que chaque niveau se déplace de 10 kHz environ). L'effet est encore plus faible pour les transitions $nS \rightarrow (n+1)S$ avec de plus petites valeurs de n . Nous sommes donc assurés que la présence du faible champ parasite F_p n'affecte pas la mesure des fréquences de résonance S-S, même au niveau de précision que nous avons atteint.

d) Effets magnétiques

Ils ont deux origines : le champ magnétique interne créé par le moment magnétique du noyau d'une part, le champ magnétique externe qui règne au niveau de la zone d'interaction, c'est-à-dire principalement le champ terrestre, d'autre part.

Le premier effet est responsable de la structure hyperfine des niveaux S. La formule de FERMI-SEGRE indique que cette structure est proportionnelle à ν^{-3} : cela n'a rien d'étonnant puisqu'elle dépend uniquement de la valeur du carré de la fonction d'onde sur le noyau, dont on sait qu'il est proportionnel à ν^{-3} . Cette formule va nous permettre de prévoir la levée de dégénérescence de chacun des niveaux S.

Les mesures effectuées par spectroscopie à deux photons sans effet Doppler (⁷⁶) ont donné les valeurs suivantes dans les niveaux peu excités :

$$\Delta E_{3S} = 1771 \text{ MHz} \quad \Delta E_{4S} = 404 \text{ MHz} \quad \Delta E_{5S} = 155 \text{ MHz} \quad (\text{VII.19})$$

On en déduit la formule d'extrapolation :

$$\Delta E_{nS} \approx \frac{7,4 \times 10^6}{(n - 1,348)^3} \text{ kHz} \quad (\text{VII.20})$$

Cette expression permet de prévoir les structures suivantes pour les niveaux 39S et 40S :

$$\Delta E_{39S} = 139 \text{ kHz} \quad \Delta E_{40S} = 128 \text{ kHz} \quad (\text{VII.21})$$

Ces structures sont grandes devant la précision de nos expériences. On peut donc espérer pouvoir les mesurer. En fait, il faut tenir compte des règles de sélection des transitions à deux photons (⁷⁶). L'opérateur de transition à deux photons, pris entre des niveaux S, est un scalaire vis-à-vis de L, donc vis-à-vis de J et F puisqu'il n'affecte ni le spin électronique ni le spin nucléaire. On a alors la règle de sélection : $\Delta F = 0$. Nous ne verrons donc de résonance qu'entre niveaux de même valeur de F. En champ magnétique nul, les raies de résonance à deux photons seront formées de deux composantes F = 1 et F = 2 séparées de la valeur $\Delta \nu$ donnée dans le tableau suivant :

	32S → 33S	33S → 34S	34S → 35S	36S → 37S	39S → 40S	40S → 41S
$\Delta \nu$ (kHz)	11,8	10,4	9,2	7,3	5,2	4,7

Cette structure est maintenant plus faible que la largeur des raies observées et ne pourrait donc pas être observée.

En fait, il y a un autre effet qui peut masquer cette structure : il s'agit de l'effet Zeeman qui lève la dégénérescence en m_F des deux niveaux S considérés. Nous avons mesuré le champ magnétique au niveau de la région d'interaction : il est de l'ordre de 600 mG, c'est-à-dire qu'il est à peu près égal au champ magnétique terrestre. Les facteurs de Landé des niveaux F = 1 et F = 2 sont respectivement +1/2 et -1/2. Les composantes extrêmes du niveau F = 2 sont donc séparées de plus de 2 MHz dans ce champ B_0 . Ceci indique que la structure hyperfine, qui est dix fois plus petite que ce déplacement, est à peu près totalement découplée dans le champ terrestre, et nous sommes donc dans la région des champs "forts". Les niveaux d'énergie sont alors données par la formule de BACK-GOUDSMIT :

$$E_{nm_I m_J} = E_{nS} + g_J \mu_B B_0 m_J + g_I \mu_N B_0 m_I + A_n m_I m_J \quad (\text{VII.22})$$

où g_I et g_J sont les facteurs de Landé de l'électron et du noyau, A_n la constante de structure hyperfine du niveau considéré (égale à la moitié de la structure ΔE_{nS}). Dans les niveaux S, $g_J = 2$. L'effet Zeeman des niveaux a l'aspect bien connu de deux multiplicités formées chacune de 4 niveaux équidistants et séparées de $2\mu_B B_0$, c'est-à-dire dans le champ B_0 de 1,6 MHz. Il en résulte que les niveaux sont déplacés d'une quantité environ 1000 fois plus grande que la résolution absolue de nos expériences !

Il n'est cependant pas nécessaire de compenser le champ terrestre, car nous allons voir que les règles de sélection et le fait que l'effet Zeeman est identique dans les deux niveaux S impliquent que la raie observée n'est pas affectée par le champ B_0 . En effet, le caractère scalaire de l'opérateur de transition à deux photons implique les règles de sélection ⁽⁷⁶⁾(¹⁶⁰) :

$$\Delta m_I = \Delta m_J = 0 \quad (\text{VII.23})$$

Ces règles impliquent que l'on n'observe de transitions qu'entre des niveaux déplacés de la même quantité. Seul subsiste le terme venant de l'interaction hyperfine. Les positions des raies observées sont alors données par :

$$\begin{aligned} \Delta v_{m_I m_J} &= \frac{E_{(n+1)S} - E_{nS}}{2} + \frac{A_{n+1} - A_n}{2} m_I m_J \\ &= \frac{E_{(n+1)S} - E_{nS}}{2} + \frac{\Delta E_{(n+1)S} - \Delta E_{nS}}{4} m_I m_J \end{aligned} \quad (\text{VII.24})$$

On observe donc en fait 4 raies, chacune d'entre elles étant doublement dégénérées, symétriques par rapport à la valeur de la résonance "sans structure hyperfine" et déplacée par rapport à cette valeur de

$$\pm \frac{3}{4} \frac{\Delta E_{(n+1)S} - \Delta E_{nS}}{4}, \pm \frac{1}{4} \frac{\Delta E_{(n+1)S} - \Delta E_{nS}}{4}.$$

Il est facile en outre de montrer que ces 4 raies sont d'égale intensité (alors que le rapport était 3 à 5 entre les raies $F = 1$ et $F = 2$ en champ nul). On obtient donc 4 raies dont la position ne dépend pas du champ magnétique, dont l'écart total vaut

$$\frac{3}{4} \frac{E_{(n+1)S} - E_{nS}}{2} \quad (\text{il est donc plus petit que la structure hyperfine en champ})$$

nul) et dont le barycentre donne l'écart énergétique exact entre les niveaux S. On voit donc qu'on a intérêt à conserver ce champ magnétique puisqu'il diminue la levée de dégénérescence de 75% par rapport au champ nul. Par contre, notre méthode ne permet pas d'atteindre la structure hyperfine des niveaux de Rydberg qui aurait constitué une donnée intéressante sur ces niveaux.

Dans 0,6 Gauss, la structure hyperfine n'est en fait pas complètement découplée. La figure 77 montre la position des raies à deux photons observables lorsqu'on fait varier le champ magnétique de 0 à 0,9 Gauss. A 0,6 Gauss, on observe en fait 7 raies, dont une (la raie non déplacée) a une intensité double des autres, qui se groupent en 1 plus trois doublets. L'écart entre les composantes des doublets est très faible, de l'ordre de 300 Hz.

Nous avons vu de plus, dans le chapitre III, que les effets diamagnétiques, qui croissent pourtant comme n^4 , nécessitaient cependant des champs forts : dans un champ de 0,6 Gauss, le niveau 39S est déplacé de 200 Hz et le niveau 40S de 180 Hz. De même, il est facile de voir que l'effet Zeeman traité au second ordre de perturbation conduit à des déplacements négligeables.

e) Effets liés à la vitesse des atomes

Ces effets sont de deux sortes : il y a ceux liés à l'effet Doppler et ceux liés au temps de vol dans la région d'interaction.

Notre dispositif expérimental comporte en fait trois causes de réduction ou d'élimination de l'effet Doppler, qui donne a priori une largeur de raie de $\Delta\nu \frac{2\bar{v}}{c}$ où $\bar{v} \approx 600$ ms est la vitesse thermique moyenne des atomes soit, dans notre cas, 200 kHz.

- Il y a d'abord la technique de détection qui sélectionne une classe de vitesse. Celle-ci dans notre cas a une largeur égale à 15% environ de la vitesse moyenne, soit une largeur de raie de l'ordre de 30 kHz.

- Il y a ensuite la collimation. Pour des raisons de rapport signal sur bruit et parce que nous éliminons l'effet Doppler par un autre processus, celle-ci est très mauvaise à la fois à cause de la dispersion des directions des vitesses du jet et de la dispersion des vecteurs d'onde de l'onde millimétrique dans la cavité semi-confocale. Le facteur de collimation est alors de

POSITION DE LA RESONANCE 39S-40S EN FONCTION
DU CHAMP MAGNETIQUE

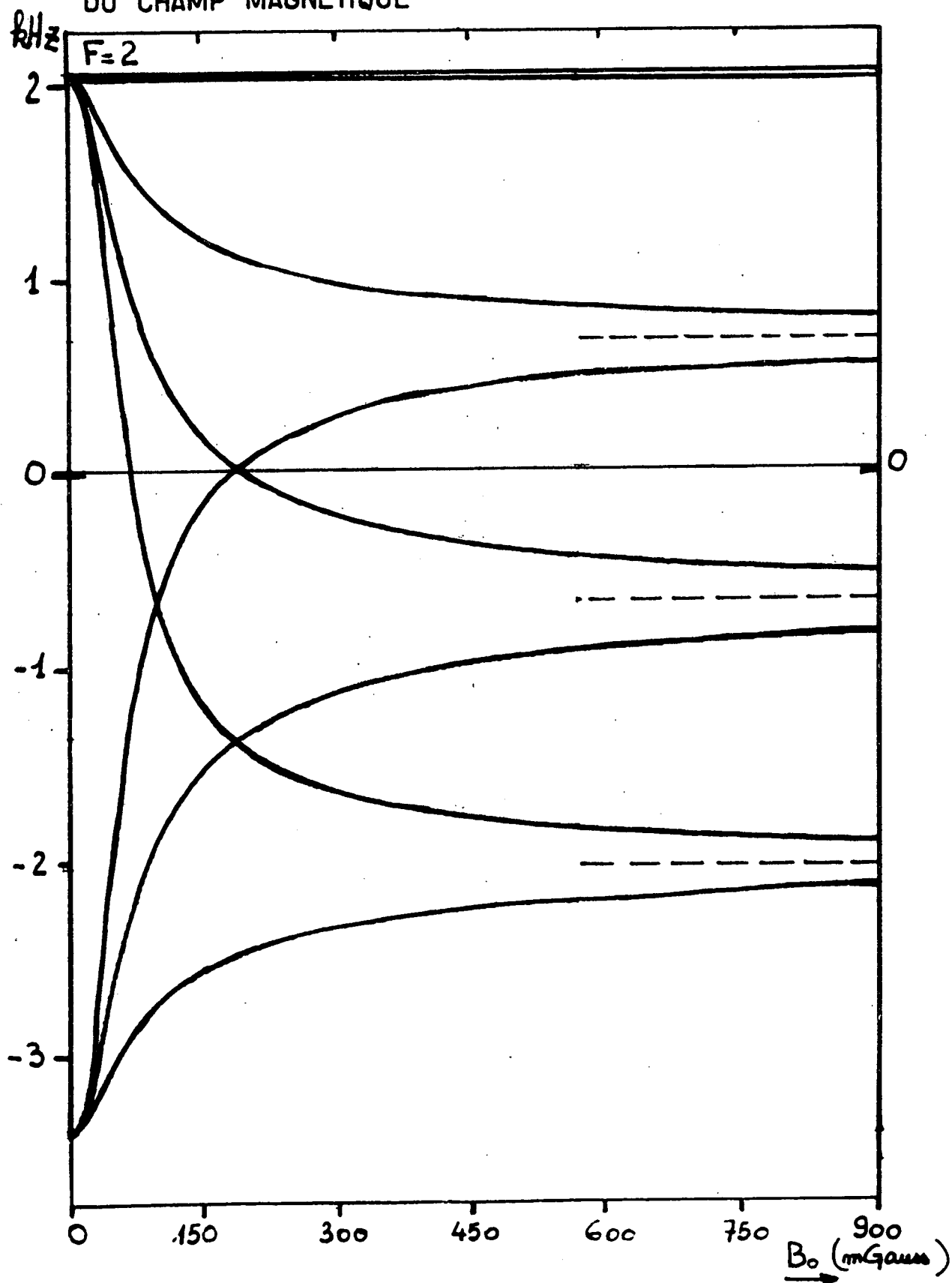


Fig. 77

l'ordre de 0,2. Cet effet joue sur la valeur moyenne de la vitesse et non pas sur sa dispersion; il donne donc une largeur de 40 kHz environ à la raie. C'est cette largeur que l'on observerait sur une transition à 1 photon vers 50 GHz, s'il n'y avait pas d'autre cause d'élargissement. Notons que cette largeur peut être réduite en prenant certaines précautions, donc qu'il serait possible d'observer des transitions à 1 photon, par exemple des transitions S - P avec une très bonne résolution. Malheureusement, dans le cas des transitions S - P, il n'y a plus compensation des effets Stark et Zeeman et la largeur des raies dépasse de beaucoup celle due aux effets de vitesse des atomes.

■ Nous avons choisi les transitions à 2 photons pour pouvoir nous affranchir totalement de l'effet Doppler sur la transition. On montre alors que la raie se décompose entre une raie large, dont la largeur est le double de la largeur Doppler (60 kHz dans notre cas) et d'une raie fine insensible à l'effet Doppler, dont les surfaces sont dans le rapport 2. La hauteur de la raie large est donc, dans le cas de la raie 39S - 40S de 11 kHz de largeur, 12 fois plus faible que la hauteur de la raie étroite. Sur un balayage de quelques dizaines de kHz, l'effet de la raie large ne gêne pas l'observation de la raie fine, n'affectant que la ligne de base de la raie étroite.

Nous allons pouvoir maintenant calculer de manière approximative la forme de la raie étroite, dans l'hypothèse où seul le temps de transit compte. Ce calcul est très simple, car on n'a pas à sommer les contributions d'atomes de vitesses différentes à la forme de raie, du moins en première approximation. En d'autres termes, la sélectivité en vitesse de notre dispositif a pour effet d'éliminer la dispersion des temps de transit. Nous allons simplement calculer la forme de raie d'absorption pour un atome de vitesse v fixée, qui vaut $\ell/\Delta t$ où ℓ est la distance excitation-détection et Δt le délai entre les lasers et le signal d'ionisation observé.

Le champ électromagnétique E de fréquence ω dans la cavité est un mode gaussien, de largeur w_0 . Nous supposons, dans un premier temps, que les atomes passent au "waist" du mode, c'est-à-dire au ras du miroir plan de la cavité. Le champ E varie alors selon l'expression :

$$E(x) = E_0 e^{-\frac{x^2}{w_0^2}} \quad (\text{VII.25})$$

où x (voir figure 78) est la distance à l'axe de la cavité. Un atome de vitesse v qui passe dans le mode est donc sensible à un champ qui varie au cours du temps selon la loi :

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{v^2}{w_0^2} t^2} e^{-i\omega t} \quad (\text{VII.26})$$

Un simple calcul de règle d'or de Fermi montre alors que la probabilité de transition p de transfert sous l'effet de deux photons de l'onde électromagnétique est proportionnelle au carré du module de la transformée de Fourier de $E^2(t)$ prise à la fréquence de la transition ω_0 :

$$p = \alpha \left| \int_0^t E^2(t) e^{i\omega_0 t} dt \right|^2 \quad (\text{VII.27})$$

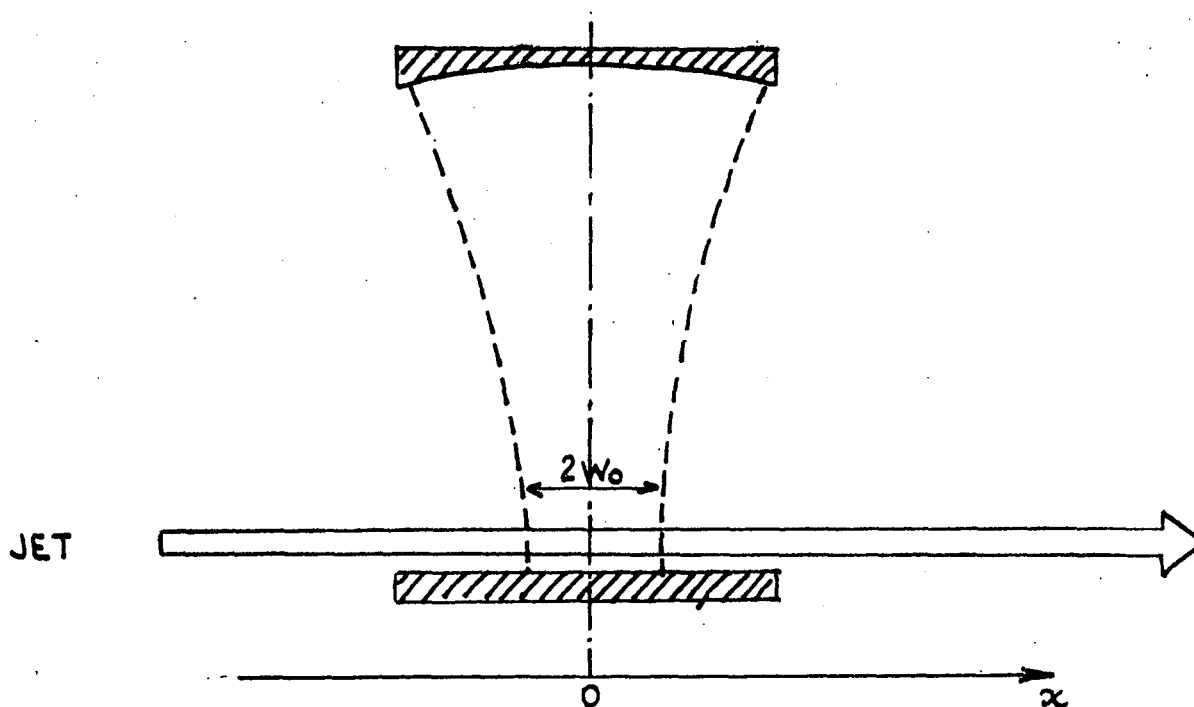


FIGURE 78

le champ $E(t)$ s'annulant rapidement hors de la cavité, on peut intégrer de $-\infty$ à $+\infty$. On obtient alors :

$$p(\omega) = \alpha \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_0^2 e^{-\frac{2v^2}{w_0^2} t^2} e^{i(\omega_0 - 2\omega)t} dt \right|^2 \quad (\text{VII.28})$$

Le calcul de l'intégrale est bien connu; on obtient une gaussienne centrée sur la demi-fréquence de la transition et qui a pour expression :

$$p(\omega) = \alpha' E_0^4 \exp \left(- \frac{w_0^2 (2\omega - \omega_0)^2}{4v^2} \right) \quad (\text{VII.29})$$

$$= \alpha' E_0^4 \exp \left(- \frac{w_0^2}{v^2} \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{VII.30})$$

La largeur à mi-hauteur d'une telle courbe est alors de $1,67 \frac{v}{w_0}$ en pulsation, et $0,26 \frac{v}{w_0}$ en unités de fréquence. Une telle expression montre qu'on a intérêt à prendre des atomes de faible vitesse et une cavité dont le mode soit le plus large possible, de manière à accroître au maximum le temps d'interaction entre l'onde et les atomes.

On peut penser alors qu'il peut être avantageux de faire passer le jet dans une région de l'espace où le mode a une largeur plus importante, c'est-à-dire près du miroir sphérique. Nous allons voir qu'il n'en est rien, car l'onde n'est plus plane au niveau du jet et la distorsion de phase due à la sphéricité de l'onde implique un élargissement de la raie qui vient exactement compenser l'affinement dû à l'augmentation du temps d'interaction. En effet, le champ d'un mode gaussien s'écrit de manière générale ⁽¹⁶¹⁾ :

$$E(x) = E_0 e^{-x^2 \left(\frac{1}{w^2} + i \frac{k}{2R} \right)} \quad (\text{VII.31})$$

où $k = \frac{2\pi c}{\omega}$ est le vecteur d'onde, R le rayon de courbe de l'onde au point considéré, w la largeur du mode. w et R varient en fonction de la distance z au "waist" selon les relations :

$$w^2 = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{2z}{kw_0^2} \right)^2 \right); \quad R = z \left(1 + \left(\frac{kw_0^2}{2z} \right)^2 \right); \quad \frac{k^2 w^2}{4R} = \frac{z}{w_0^2} \quad (\text{VII.32})$$

où w_0 est la largeur du mode au waist. La probabilité $p(\omega)$ est alors donnée par l'intégrale :

$$p(\omega) = \alpha \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_0^2 e^{-2v^2 t^2 \left(\frac{1}{w^2} + i \frac{k}{2R} \right)} e^{i(2\omega - \omega_0)t} dt \right|^2 \quad (\text{VII.33})$$

L'intégrale se calcule aisément. On obtient alors :

$$p(\omega) = \alpha E_0^4 \exp \left[- \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} \right)^2 \frac{1}{w^2 v^2} \left(\frac{1}{w^4} + \frac{k^2}{4R^2} \right)^{-1} \right] \quad (\text{VII.34})$$

La largeur $\Delta\omega$ de la gaussienne vaut donc :

$$\Delta\omega = 1,67 v w \left(\frac{1}{w^4} + \frac{k^2}{4R^2} \right)^{1/2} = 1,67 \frac{v}{w} \left(1 + \frac{k^2 w^4}{4R^2} \right)^{1/2} \quad (\text{VII.35})$$

La racine carrée de l'expression (VII.35), grâce aux expressions (VII.32) est aussi égale à w/w_0 . $\Delta\omega$ est alors indépendant de z et égal à la valeur au waist : la largeur de la courbe de résonance est donc indépendante de la position du jet dans le mode. Pour affiner la raie, la seule solution est de changer de cavité et d'augmenter le rayon de courbure du miroir sphérique, ou d'utiliser plusieurs cavités.

Le nombre d'atomes transféré par ce processus à deux photons est proportionnel à $p(\omega)$. Les populations des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ de départ et d'arrivée de la transition valent donc :

$$n_i = N_i^0 - A p(\omega) \quad (\text{VII.36})$$

$$n_f = N_f^0 + A p(\omega) \quad (\text{VII.37})$$

où N_i^0 et N_f^0 sont les populations de ces deux niveaux en l'absence de micro-onde au moment de la détection (N_i^0 est créé par excitation laser, N_f^0 par transfert thermique). Le signal S que nous enregistrons est le quotient de ces deux grandeurs :

$$S(\omega) = \frac{N_f^0 + e - \left(\frac{w_0 \Delta\omega}{v} \right)^2}{N_i^0 - e - \left(\frac{w_0 \Delta\omega}{v} \right)^2} \quad (\text{VII.38})$$

N_i^0 et N_f^0 qui sont les populations initiales normalisées s'obtiennent à partir des courbes expérimentales. Loin de la résonance, le fond du signal fournit

N'_f / N'_i . Le sommet de la résonance permet de déterminer la valeur de $\frac{N'_f + 1}{N'_i - 1}$. Il faut enfin sommer les intensités des 4 raies de structure hyperfine qui contribuent à la raie de résonance. On constate que si l'écart de ces 4 composantes est inférieur à 0,3 fois la largeur de la raie pour une composante, la largeur de la raie totale est à 7% près la largeur de chacune de ses composantes. C'est bien le cas pour la transition 39S - 40S.

Sur la figure 75 qui donne les courbes expérimentales obtenues sur la transition 39S - 40S, les quatre composantes de structure hyperfine sont indiquées par 4 flèches. Les points correspondent à la forme de raie donnée par l'équation (VII-38) (sommée sur les 4 composantes), en ajustant le sommet et le fond aux valeurs expérimentales. La largeur de la résonance n'a, par contre, aucun paramètre ajustable puisqu'on a pris :

$$\begin{array}{lll} v = 705 \text{ m/s} & w_0 = 10,8 \text{ mm} & \text{pour le cas } \Delta = 85 \text{ } \mu\text{s} \quad (a) \\ v = 600 \text{ m/s} & w_0 = 10,8 \text{ mm} & \text{pour le cas } \Delta = 100 \text{ } \mu\text{s} \quad (b) \end{array}$$

On observe un excellent accord général qui montre que l'effet du temps de transit est l'effet dominant d'élargissement de nos résonances.

L'ensemble des considérations que nous venons de développer indiquent que les raies observées sont déplacées par les effets parasites de moins d'un kHz et que leur largeur est due au temps d'interaction (sauf pour la raie 33S - 34S). L'incertitude expérimentale sur la fréquence de transition peut être alors estimée à 4×10^{-8} incluant 1/10 de largeur de raie d'incertitude sur la position du sommet de la résonance, ± 1 kHz de déplacement systématique par un effet parasite, 2×10^{-8} d'erreur systématique de calibration de la fréquence (les mesures ont été faites avant que l'étalon de fréquence à 10^{-10} Adret 4101A soit disponible au laboratoire).

4. AMELIORATIONS ET APPLICATIONS POSSIBLES

La précision actuelle de 4×10^{-8} sur nos mesures n'est pas encore la limite ultime de ce qu'il est possible de faire sur ces états de Rydberg nS du sodium.

• Il est possible d'obtenir des raies qui soient limitées par leur largeur naturelle. Pour cela, il faut augmenter la taille du mode (ou utiliser la méthode de Ramsey), ou bien prendre des atomes plus lents. Le signal à mesurer sera alors nécessairement moins intense, mais il est envisageable d'améliorer beaucoup la sensibilité de la détection, donc le rapport signal sur bruit. En effet, dans le montage actuel, la plupart des atomes excités ne sont pas détectés : tous ceux dont la vitesse n'est pas celle qui leur permet d'être ionisés dans la région utile de détection. La détection sera donc améliorée si elle a lieu lorsque les atomes sont encore à l'intérieur de la cavité. Il faut alors utiliser un très grand condensateur qui contienne la cavité nécessitant des tensions d'ionisation importantes. D'autre part, il est possible de mieux écranter les champs électrostatiques, en utilisant des méthodes délicates, mais déjà éprouvées (¹⁵⁸) (amélioration de la propreté du vide, utilisation d'une cage de Faraday à parois de cuivre électroformées et refroidies à très basse température).

De tels progrès technologiques permettent donc d'envisager un pointé du sommet de la raie à 100 Hz près (1/10 de la largeur).

• Il est d'autre part possible d'étudier des transitions analogues de plus grande fréquence comme les transitions $nS \rightarrow (n+3)S$ ou $nS \rightarrow (n+5)S$ qui ont les mêmes caractéristiques que les transitions $nS \rightarrow (n+1)S$ mais tombent dans la gamme 300 à 500 GHz. Pour les induire, on peut utiliser un carcinotron submillimétrique ou un harmonique 2 ou 3 d'un carcinotron asservi à plus basse fréquence.

La résolution relative ultime de ce type d'expérience semble être donc du domaine de quelques 10^{-10} .

La résolution actuelle et ses améliorations envisagées permettent de penser à des applications métrologiques, qui sont de deux sortes :

(i) On peut mesurer de cette manière des constantes fondamentales. La proposition, déjà ancienne (¹⁶²), de mesure de la constante de Rydberg, devient alors une perspective réalisable à moyen terme. Il suffit de répéter les mêmes expériences sur les niveaux de Rydberg de l'hydrogène, qui n'ont pas de défauts quantiques dus à l'effet d'un coeur et pour lesquels tout est calculable. On peut donc envisager de mesurer R_y avec une précision de quelques

10^{-10} , ce qui représenterait une amélioration sensible par rapport à la précision actuelle de 3×10^{-9} (¹⁶³). Un autre avantage, et non le moindre, est que la valeur du Ry ainsi déterminée serait obtenue directement en Hz, donc rattachée à l'étalon de temps, qui est actuellement, et de très loin, le meilleur des étalons fondamentaux de la physique. Tandis que les mesures optiques actuelles de la constante de Rydberg permettent d'obtenir le Rydberg en longueur d'onde et c'est la précision de l'étalon de longueur qui limite alors la précision des mesures.

Il est aussi possible de déterminer une valeur de c par nos mesures. En effet, J. HALL et al. (⁹⁴)(⁹⁵) ont mesuré avec une grande précision les transitions optiques à deux photons reliant le niveau fondamental du rubidium aux états de Rydberg nS (ils obtiennent des raies de largeur légèrement supérieures aux nôtres, mais dans le domaine optique). Ils en déduisent avec la valeur admise du Rydberg les défauts quantiques des niveaux S du rubidium. Si nous répétons nos expériences sur les niveaux S du rubidium, avec la même précision, nous n'avons pas l'incertitude sur les défauts quantiques comme dans le cas du sodium, puisqu'ils ont été indépendamment mesurés. La précision de nos mesures se reporte donc sur le Rydberg. La comparaison de la valeur en Hz que nous en tirons avec la valeur en cm^{-1} qui a servi à dépouiller les expériences optiques fournit la valeur de c . Une telle mesure n'est limitée que par la précision de la formule de détermination des défauts quantiques. Les niveaux de Rydberg forment une échelle à pas variable dont les écarts sont déterminés par la formule de Rydberg. C'est cette échelle qui permet de relier les mesures optiques de longueurs et les mesures millimétriques de fréquence, de façon analogue aux chaînes de multiplication par diodes qui réalisent le même lien dans les expériences déjà réalisées de mesure de c .

(ii) La deuxième application métrologique est la réalisation d'étalons secondaires de fréquence, comme peuvent l'être les raies d'un laser CO_2 asservi dans une autre gamme de fréquence. En effet, la détermination précise des fréquences de transitions à deux photons permet, comme nous allons le voir, de trouver une loi empirique donnant très précisément la position de tous les niveaux de Rydberg nS pour $n \geq 30$, même ceux qui n'ont pas été mesurés directement. Ces niveaux, entre $n = 30$ et $n = \infty$, couvrent une gamme de fréquence

large de 4 THz. La fréquence de n'importe quelle transition entre ces niveaux est connue avec une précision de 10^{-7} environ actuellement et on peut espérer une précision de 10^{-9} . On dispose ainsi d'un peigne de fréquences bien connues dans le domaine submillimétrique et infrarouge lointain qui peut permettre, par exemple, de mesurer la fréquence de lasers moléculaires fonctionnant dans cette gamme. Celle-ci peut être agrandie vers les courtes longueurs d'onde si on peut connaître les défauts quantiques de niveaux plus profonds. Il est par exemple possible de mesurer précisément la fréquence d'une transition $10S \rightarrow nS$ ($30 \leq n \leq 40$) en l'induisant à l'aide d'un photon millimétrique de fréquence accordable et d'un photon infrarouge de fréquence connue (en utilisant un laser CO_2 dont les fréquences d'émission sont bien connues). Une telle mesure donnerait les défauts quantiques de niveaux autour de 10 et permettrait donc de connaître la position de tous les niveaux nS pour $n \geq 10$, donc la fréquence d'un très grand nombre de transitions dans l'infrarouge proche et lointain.

E. MESURE PRECISE DE FREQUENCE DES TRANSITIONS A UN PHOTON

L'amélioration du montage exposée dans le paragraphe C permet, outre des mesures de très grande précision sur les niveaux S que nous venons de décrire, d'améliorer notre connaissance des fréquences de transition entre les autres niveaux très excités du sodium. Elle permet en particulier de mesurer avec une bonne précision ces fréquences dans toute la gamme des carnotrons, même lorsque ces derniers ne peuvent pas être asservis. La procédure de mesure des fréquences grâce à l'analyse spectrale du battement sur la diode a été décrite dans le paragraphe C de ce chapitre.

Nous avons mesuré les fréquences de transitions S - P par cette méthode, en excitant les niveaux S à l'extérieur de la cavité et en utilisant des délais excitation-détection de l'ordre de 20 μs . La caractéristique essentielle de ces résonances est leur extrême sensibilité au rayonnement résonnant incident. D'après la relation (II-11), si on prend une largeur de 500 kHz, il suffit d'un flux de 4×10^{-12} W/cm² pour saturer la transition $36S \rightarrow 36P$. Il se révèle en fait difficile d'atténuer un carnotron émettant 100 mW jusqu'à

des valeurs aussi infimes (atténuation supérieure à 100 dB), à cause des "fuites" de microondes de cet ordre de grandeur, qui ne passent pas par les guides d'onde. La plupart des résonances S - P ont été observées sans qu'aucun guide d'onde ne relie le jet atomique au carcinotron, dont le guide d'onde de sortie pouvait être bouché par un absorbant millimétrique sans que le signal ne décroisse !! On conçoit que de cette manière, nous n'avions aucune idée sur la carte du champ millimétrique au voisinage des atomes. De fait, beaucoup des transitions observées commençaient à être saturées, donc légèrement élargies par ce champ de fuite. La seule manière de diminuer la puissance vue par les atomes est alors de disposer l'ensemble carcinotron-alimentation dans une autre pièce que celle où se trouve le jet, si possible à grande distance ! La sensibilité de ces transitions est telle que nous avons pu en observer certaines en utilisant directement l'harmonique du klystron généré par la diode pour induire la transition.

La largeur des résonances observées est de l'ordre de 500 kHz (soit un gain de 20 par rapport à nos premières expériences). Elle est due à l'effet Doppler, qui est ici important puisque la sélection des vitesses est faible à cause des petits délais Δt utilisés, mais aussi de l'effet du champ électrostatique inhomogène de l'ordre de 40 mV/cm (ou plus, puisque les atomes interagissent avec l'onde pas uniquement dans la cavité). Pour certaines transitions, l'élargissement par effet de puissance contribuait aussi. La largeur de ces résonances est telle qu'elle rend inutile un asservissement de la fréquence d'émission du carcinotron, du moins pour la plupart d'entre elles. Nous avons observé aussi bien des transitions en absorption $nS \rightarrow nP$ ou $nS \rightarrow (n+1)P$ que des transitions en émission $nS \rightarrow (n-1)P$. Nous ne donnons ici que les fréquences des transitions montantes car elles sont plus précisément déterminées. En effet, dans le cas "descendant", les signaux d'ionisation des niveaux nS et $(n-1)P$ se mélangent partiellement et le rapport signal sur bruit est plus mauvais que dans le cas montant. Nous parlerons plus abondamment des transitions S - P en émission dans le chapitre suivant à propos de l'effet maser.

Le tableau suivant donne les fréquences mesurées pour les transitions $nS \rightarrow n'P_{1/2}$ et $nS \rightarrow n'P_{3/2}$ ($n' = n$ ou $n+1$) respectivement, en mentionnant

la largeur $\delta\nu$ de la raie observée. Pour la plupart d'entre elles, ces transitions n'ont pas été enregistrées sur table traçante, mais repérées en inspectant les modifications de la forme du signal d'ionisation et l'apparition du pic d'ionisation du niveau P. L'incertitude sur la fréquence mesurée est de ce fait de l'ordre de la largeur de la raie observée.

Transition	$\nu_{nS \rightarrow nP_{1/2}}$ (MHz)	$\delta\nu$ (MHz)	$\nu_{nS \rightarrow n'P_{3/2}}$ (MHz)	$\delta\nu$ (MHz)
23S $\rightarrow$ 23P	308 621,93	0,5	308 116,56	0,7
24S $\rightarrow$ 24P	269 926,26	0,5	270 359,46	0,3
25S $\rightarrow$ 25P	237 440,70	1,3	237 820,77	0,6
32S $\rightarrow$ 32P	109 862,90	6,3	110 038,73	1,6
33S $\rightarrow$ 33P	99 848,75	0,6	100 010,30	0,4
34S $\rightarrow$ 34P	91 018,41	1,5	91 165,86	1
34S $\rightarrow$ 35P	263 859,26	0,3	263 993,93	0,3
35S $\rightarrow$ 36P	241 496,14	1	241 619,94	0,3
36S $\rightarrow$ 36P	76 248,20	0,5	76 372,00	0,5

La précision relative de ces mesures est donc de quelques 10^{-6} et pourrait être améliorée en pointant avec plus de précision le centre de la raie.

Nous avons observé, par la même méthode, des transitions D - P en excitant les niveaux D. Celles-ci ont les mêmes caractéristiques que les transitions S - P. Elles sont simplement encore plus sensibles aux champs électrostatiques parasites, et présentent donc des largeurs de l'ordre de 10 MHz ou plus. Le pointé au sommet se fait à quelques MHz près.

Le tableau suivant donne les fréquences des transitions observées, en mentionnant l'écart type σ des mesures du sommet de la raie et la largeur $\delta\nu$ à mi-hauteur des résonances.

Transition	ν (MHz)	σ (MHz)	$\delta\nu$ (MHz)
$21D \rightarrow 22P_{1/2}$	112 011,76	1,5	
$22D \rightarrow 23P_{1/2}$	97 504,41	4	30
$22D \rightarrow 23P_{3/2}$	97 991,81	1,1	
$24D \rightarrow 25P_{1/2}$	75 176,33	1,4	5
$24D \rightarrow 25P_{3/2}$	75 560,81	2,2	14
$26D \rightarrow 27P_{1/2}$	59 194,57	2	25
$26D \rightarrow 27P_{3/2}$	59 495,02	3,4	30
$27D \rightarrow 28P_{1/2}$	52 882,87	2,2	18
$27D \rightarrow 28P_{3/2}$	53 148,78	1,9	25

La précision relative des mesures est ici de quelques 10^{-5} .

Nous n'avons par repris les mesures des transitions D - F car leur largeur est telle que la résolution de 10^{-4} des premières expériences est suffisante pour en déterminer les fréquences.

F. DONNEES SUR LES DEFAUTS QUANTIQUES ET LES STRUCTURES FINES DANS LE SODIUM

L'ensemble des mesures de fréquence que nous venons d'exposer va nous permettre maintenant d'atteindre des paramètres caractéristiques des ni-

veaux de Rydberg du sodium et d'en donner des valeurs très précises. Nous pourrons alors les discuter et comparer nos mesures avec d'autres effectuées sur des niveaux moins excités.

1. STRUCTURE FINE DES NIVEAUX P

La valeur de la structure s'obtient simplement par différence des fréquences de transitions $n'S \rightarrow nP_{1/2}$ et $n'S \rightarrow nP_{3/2}$, ou bien $n'D \rightarrow nP_{1/2}$ et $n'D \rightarrow nP_{3/2}$. La meilleure précision est bien entendu obtenue sur les transitions $S \rightarrow P$ moins polarisables que les transitions $D \rightarrow P$. Mais pour les niveaux 27P et 28P par exemple, la gamme d'émission des carcinotrons disponibles ne permet de mesurer leur structure qu'à partir des niveaux D. Le tableau suivant récapitule l'ensemble des structures fines mesurées $\Delta F(n)$ en mentionnant le type de raie observé, l'incertitude expérimentale δF .

n	$\Delta F(n)$ (MHz)	transition	δF (MHz)	$\Delta F_{\text{exp}} - \Delta F_{\text{th}}$
{ 23	494,63	23S - 23P	1,2	0,43
{ 23	487,40	22D - 23P	5,1	-6,80
24	433,20	24S - 24P	0,8	+0,33
{ 25	380,07	25S - 25P	1,9	-1,21
{ 25	384,48	24D - 25P	6,6	+3,20
27	300,45	26D - 27P	5,4	0,15
28	265,91	27D - 28P	4,1	-2,41
32	175,80	32S - 32P	8	-1,85
33	161,50	33S - 33P	1	-0,08
34	147,40	34S - 34P	2,5	+0,01
35	134,67	34S - 35P	0,6	-0,14
{ 36	124,20	35S - 36P	1	0,57
{ 36	123,80	36S - 36P	1,3	-0,17

La précision des mesures est de quelques millièmes à quelques centièmes.

Tous ces résultats peuvent être retrouvés à partir de la formule empirique simple :

$$\Delta F(n) = A \times (n-0,855)^{-3} \quad (\text{VII.39})$$

où $A = (5,367 \pm 0,005) \times 10^6 \text{ MHz}$.

La dernière colonne du tableau précédent donne l'écart $\delta F'$ entre valeur expérimentale et valeur déduite de la formule (VII.39). On constate un excellent accord, la valeur théorique tombant très près de la valeur mesurée, à l'exception de la transition 22D - 23P.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus sur des niveaux moins excités. Les tables de niveaux d'énergie du sodium ⁽⁵⁸⁾ et les mesures de GALLAGHER ⁽⁵⁵⁾ donnent les valeurs suivantes :

n	$\Delta F(n)$ (MHz)	$\Delta F_{\text{exp}} - \Delta F_{\text{th}}$ (MHz)	$\frac{\Delta F_{\text{exp}} - \Delta F_{\text{th}}}{\Delta F_{\text{exp}}} (\%)$
3	515 532	0	0
4	168 800	1 200	0,7
5	75 500	1 400	1,8
6	37 500	-1 400	3,7
7	22 000	- 900	4,1
8	14 000	- 600	4,3
16	1 548,7 (20)	- 4,8	0,3
17	1 279,2 (25)	- 4,6	0,3
18	1 068,4 (15)	- 3,9	0,4
19	902,9 (15)	- 4,7	0,5

Le très bon accord de l'expression (VII.39) avec nos mesures de précision nous incite à conserver le même terme en $1/v^3$ dans l'expression de la structure fine en puissance de $1/v$. Le terme suivant est donc en $1/v^5$. La meilleure manière de le préciser est de s'appuyer sur la structure du niveau 3P, qui est la plus précise des structures connues dans les niveaux peu excités ($\sim 10^{-5}$ de précision relative). Les structures des niveaux 4 à 8 données dans les tables ont une moins bonne précision, de l'ordre de 1% ou moins (la table donne de plus une structure aberrante du niveau 9P). On obtient de la sorte :

$$\Delta F(n) \sim \left(\frac{5,367}{v^3} - \frac{2,129}{v^5} \right) \times 10^6 \text{ MHz} \quad (\text{VII.40})$$

où ν est le nombre quantique effectif du niveau considéré calculé d'après les expressions de la référence (36). La dernière colonne du tableau précédent donne la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales. On constate un accord meilleur que 1% sur toutes les valeurs expérimentales déterminées avec précision (c'est-à-dire $n = 3, 4$ et 16 à 19), et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur les autres. Cet accord pour n compris entre 3 et 36 est remarquable, compte tenu du fait que la structure fine varie de plus de 4 ordres de grandeur dans cet intervalle. On constate néanmoins un désaccord systématique de 4 MHz environ avec les résultats de GALLAGHER, donnés à ± 2 MHz environ. Aucun terme en $1/\nu^5$ ne permet de rendre compte de ce désaccord. Ce léger écart, ainsi que la très médiocre précision des mesures pour n faible, rend nécessaire la détermination expérimentale précise des structures fines pour n autour de 10. De telles mesures permettraient de déterminer si on peut ou non rendre compte avec précision de toutes les structures mesurées par une formule en puissances impaires de $1/\nu$.

2. DETERMINATION DES DEFAUTS QUANTIQUES

Comme nous mesurons des transitions entre niveaux de Rydberg, la fréquence de ces transitions reflète l'existence des défauts quantiques des 2 niveaux bordant la transition, par la formule bien connue :

$$\nu_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{Ry}{h} \left(\frac{1}{(n - \delta_{n\ell})^2} - \frac{1}{(n' - \delta_{n'\ell'})^2} \right) \quad (\text{VII.41})$$

La procédure de détermination d'un défaut quantique donné à partir de la connaissance des fréquences de transition n'est donc pas totalement immédiate.

a) Valeur de la constante de Rydberg

La première étape consiste à retranscrire toutes les fréquences mesurées en unités atomiques, en les divisant par la constante de Rydberg exprimée en hertz. Nous avons donc besoin d'une constante dont la précision soit supérieure à celle de nos mesures de fréquences. Les valeurs admises actuellement pour la constante de Rydberg pour une masse nucléaire infinie R_∞ (163) et pour la vitesse de la lumière (164) sont les suivantes :

$$R_{\infty} = 10\,973\,731,476\,(32)\,m^{-1} \quad (\text{VII.42})$$

$$c = 299\,792\,458\,(1)\,m/s \quad (\text{VII.43})$$

$$\text{d'où : } R_{\infty} = 3,289\,841\,933\,(20) \times 10^{15}\,Hz \quad (\text{VII.44})$$

La précision sur R_{∞} est de 6×10^{-9} . Nous avons en fait besoin de la constante de Rydberg R_{Na} en tenant compte de la masse finie du noyau Na^+ .

$$R_{Na} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m_e}{M_{Na^+}}} \quad (\text{VII.45})$$

$$\text{avec } M_{Na^+} = M_{\text{noyau } Na} + 10\,M_{e^-} \quad (\text{VII.46})$$

La référence (¹⁶⁵) donne les valeurs suivantes :

$$M_{\text{noyau } Na} = 22,989\,771\,\text{masses atomiques},$$

$$M_{\text{proton}} = 1,0078252, \quad \frac{m_e}{M_{\text{proton}}} = 5,4461663 \times 10^{-4}.$$

La correction est de l'ordre de 2×10^{-5} , elle est connue à quelques 10^{-6} .

L'incertitude sur le facteur correctif est donc de quelques 10^{-11} . Nous obtenons finalement la valeur suivante de la constante de Rydberg du sodium :

$$R_{Na} = 3,289\,763\,408\,(20) \times 10^{15}\,Hz \quad (\text{VII.47})$$

Elle est connue à 6×10^{-9} , précision suffisante, puisque nos meilleures expériences ont une résolution de 4×10^{-8} .

b) Défauts quantiques des niveaux S

Il paraît légitime de nous appuyer sur les niveaux S pour commencer à déterminer les défauts quantiques, et cela pour deux raisons :

- ce sont les mesures les plus précises;
- les transitions mesurées ont lieu entre niveaux homologues, dont les défauts quantiques sont peu différents.

On peut donc, dans un premier temps, chercher un défaut quantique moyen aux deux niveaux de la transition.

Cette procédure n'est pas la seule utilisable. Dans l'article (1⁴⁷) qui reprenait l'ensemble des résultats à moyenne résolution que nous avons précédemment obtenus, nous adoptons une démarche différente en partant des niveaux S, mais aussi des niveaux D dont le défaut quantique est faible pour obtenir ensuite le défaut quantique des niveaux P. Cette méthode avait permis d'obtenir les valeurs suivantes des défauts quantiques dans la gamme $23 \leq n \leq 41$:

$$\begin{aligned} \delta_S &= 1,3470 + 0,0014 \\ &\quad - 0,0007 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \delta_P &= 0,8541 + 0,0013 \\ &\quad - 0,0006 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \delta_D &= 0,0144 + 0,0004 \\ &\quad - 0,0003 \end{aligned} \quad (\text{VII.48})$$

Nous savons donc que le défaut quantique du niveau S est proche de 1,347. Dans un premier temps, il est possible de calculer un défaut quantique moyen de la transition $\delta_S^*(n, n+1)$ par l'expression :

$$\frac{E_{(n+1)S} - E_{nS}}{R_{Na}} = (n - \delta_S^*(n, n+1))^{-2} - (n+1 - \delta_S^*(n, n+1))^{-2} \quad (\text{VII.49})$$

Nous obtenons ainsi 6 valeurs de cette quantité pour les 6 transitions observées, déterminées avec une précision relative de quelques 10^{-7} (en effet δ_S^* intervient de manière différentielle dans l'équation (VII.49)). Le chapitre I nous a montré que le défaut quantique est une fonction analytique de l'énergie. Il en est donc de même de δ_S^* . La figure 79 montre les valeurs obtenues de $\delta_S^*(n, n+1)$ portées en fonction de l'énergie moyenne de la transition, c'est-à-dire de $(n-1,347+0,5)^{-2}$. (L'éventuelle petite différence entre $\delta_S(n)$ et 1,347 influe très peu sur la position horizontale des points de la figure 79). Les courbes autour de chaque valeur de δ_S^* donnent la largeur de la raie $nS \rightarrow (n+1)S$ mesurée, réécrite en termes de δ_S^* . On remarque que l'on peut mettre facilement et précisément en évidence une variation de $\delta_S^*(n, n+1)$ avec n , qui n'était pas visible dans nos premières expériences à moyenne résolution. On remarque, d'autre part, que les sommets des raies s'alignent parfaitement sur une droite, indiquant qu'une variation linéaire de $\delta_S^*(n, n+1)$ avec l'énergie est une très bonne approximation. Si on extrapole cette variation à énergie nulle, on obtient :

$$\delta_S^*(\infty) = 1,3479692 \quad (4) \quad (\text{VII.50})$$

Ce n'est cependant pas cette grandeur qui nous intéresse, mais le défaut quantique $\delta_S(n)$ lui-même. Nous le cherchons sous la forme d'une fonction en puissances de l'énergie :

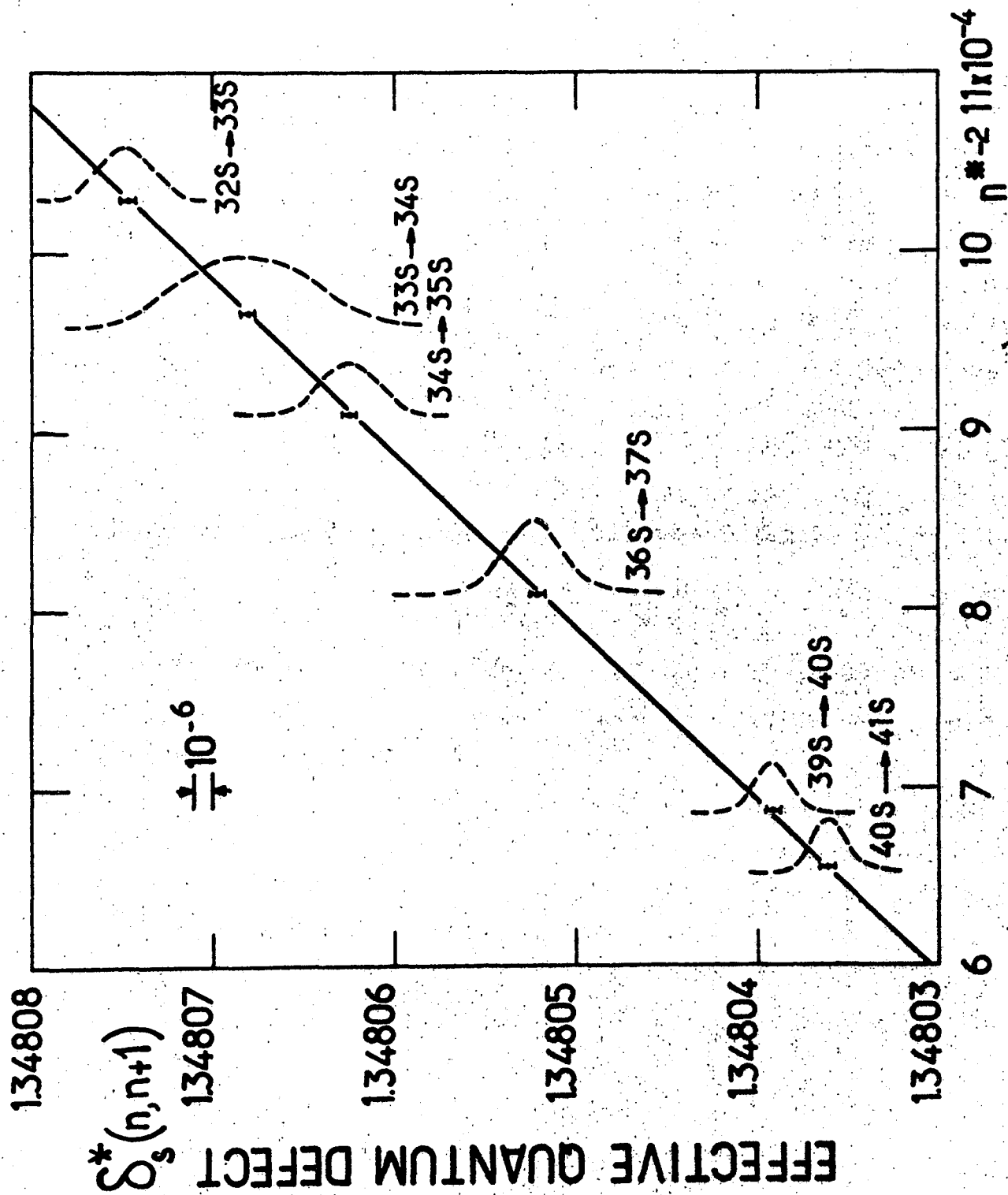


Fig 79

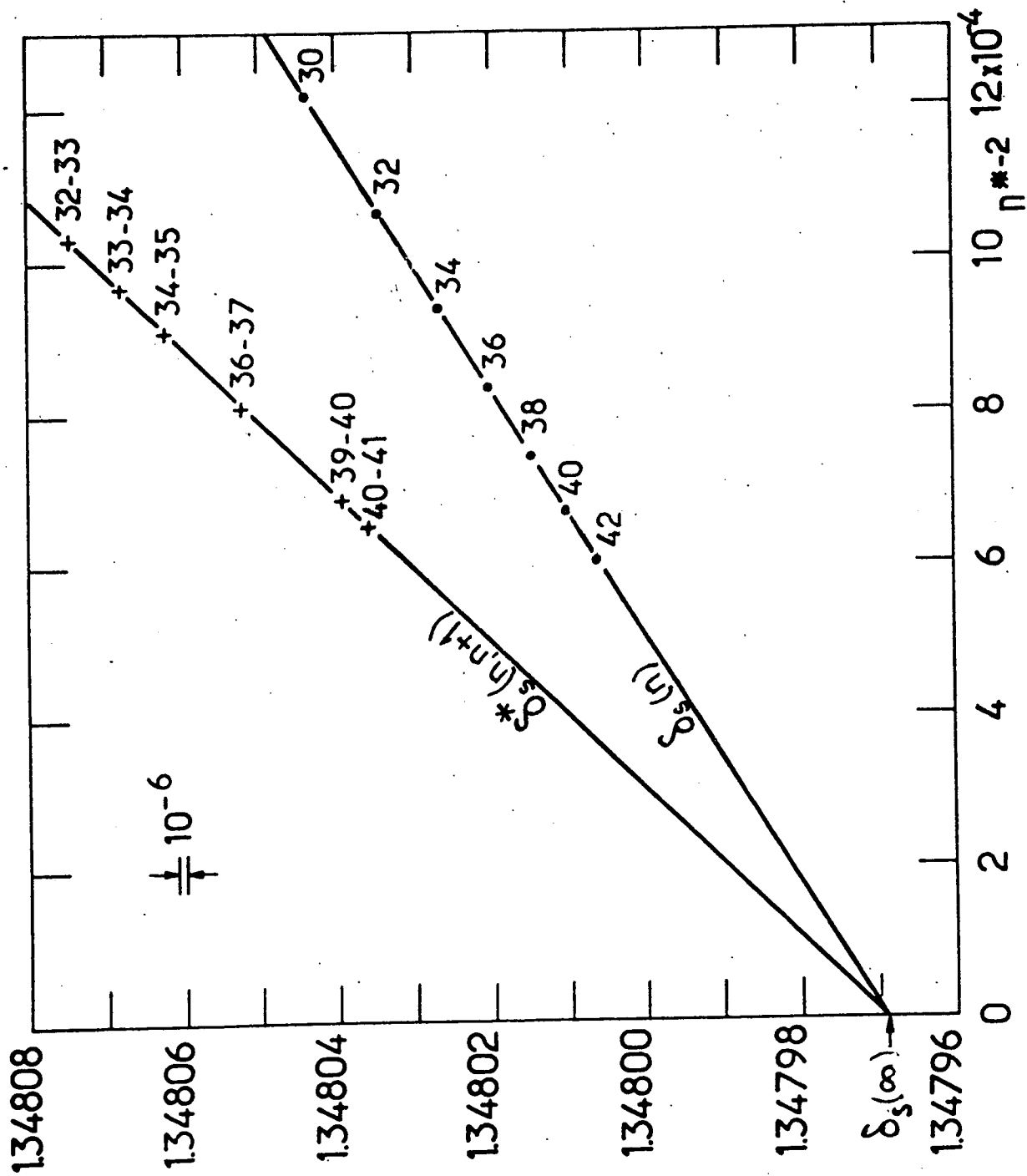


FIGURE 80

$$\delta_s(n) = p_0 + \frac{p_2}{(n - \delta_s(n))^2} + \frac{p_4}{(n - \delta_s(n))^4} + \dots \quad (\text{VII.51})$$

L'énergie de la transition à deux photons étant alors donnée par la relation :

$$\frac{E_{(n+1)S} - E_{nS}}{R_{Na}} = (n - \delta_s(n))^{-2} - (n + 1 - \delta_s(n+1))^{-2} \quad (\text{VII.52})$$

En insérant l'expression (VII.51) de $\delta_s(n)$ dans la relation (VII.52) et en comparant la relation obtenue avec la relation (VII.49) à la limite $n \rightarrow \infty$ on se convainc facilement que :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \delta_s^*(n, n+1) = p_0 \quad (\text{VII.53})$$

La valeur de p_0 est donc fournie par l'équation (VII.50). Il suffit alors d'introduire cette valeur dans la relation (VII.51), de supposer dans un premier temps $p_4 = 0$, et de calculer l'inconnue p_2 pour chaque transition à partir des valeurs expérimentales et des relations (VII.51) et (VII.52). On trouve de la sorte une valeur de p_2 à peu près indépendante de la transition considérée :

$$p_2 = 0,06137 \quad (10) \quad (\text{VII.54})$$

Ainsi, à notre niveau de précision, il suffit de prendre les deux premiers termes du développement (VII.51) pour rendre compte des résultats expérimentaux.

La courbe inférieure de la figure 80 donne la valeur des défauts quantiques des niveaux nS , déterminés par l'expression explicite :

$$\delta_s(n) = 1,3479692 \quad (4) + \frac{0,06137 \quad (10)}{(n - 1,348)^2} \quad (\text{VII.55})$$

Les défauts quantiques des niveaux S sont donc connus avec une précision absolue de 4×10^{-7} ; ils varient de 2×10^{-5} dans la gamme 30 - 40. Si on calcule la fréquence théorique des transitions $nS \rightarrow (n+1)S$ à l'aide de la formule (VII.55) et qu'on la compare avec la valeur expérimentale, on trouve la différence que nous indiquons dans le tableau suivant :

	32S→33S	33S→34S	34S→35S	36S→37S	39S→40S	40S→41S	(en kHz)
$\nu_{th} - \nu_{exp}$	1,3	-2,5	3	3,5	-3	-1	
incertitude expérimentale	4	4	6	7	12	9	

L'accord relatif est de l'ordre de 10^{-8} , c'est-à-dire nettement à l'intérieur des barres d'erreur expérimentales.

Il est intéressant de comparer nos valeurs avec celles obtenues sur les niveaux inférieurs. Les meilleures déterminations sont celles de RISBERG (³⁶) dans la gamme $3 \leq n \leq 12$, qui sont représentées sur la figure 13. RISBERG donne l'impressionnante formule suivante :

$$\delta_s(n) = 1,347\,950\,6 + \frac{0,061\,369}{\nu^2} + \frac{0,015\,852}{\nu^4} + \frac{0,009\,033}{\nu^6} \quad (\text{VII.56})$$

Ses mesures lui fournissent donc les valeurs de p_4 et de p_6 puisqu'il explore une gamme plus importante d'énergie. Nous pouvons en déduire une estimation de la contribution de ces termes d'ordre supérieur dans notre gamme de n . Pour $n = 40$, le terme p_4 rajoute 7×10^{-9} au défaut quantique, le terme p_6 3×10^{-12} . Ces corrections ne sont effectivement pas visibles dans nos expériences. On constate d'autre part une différence dans les deux formules d'extrapolation d'environ 2×10^{-5} . Cette valeur semble due entièrement à l'incertitude des données spectroscopiques de RISBERG. En particulier, son calcul s'appuie de manière essentielle sur la valeur de la limite d'ionisation du sodium (alors que le nôtre n'en dépend pas). Celle-ci est difficile à connaître, à cause de son caractère de limite de série. RISBERG prend d'ailleurs pour valeur de cette limite une quantité qui diffère de quelques 10^{-5} de la valeur communément admise. On peut donc affirmer que la précision de ses données est de quelques 10^{-5} . En conséquence, le nombre de chiffres significatifs donnés dans l'expression (VII.57) est très exagéré. Nos mesures ont donc permis d'améliorer la connaissance de p_0 et p_2 . Elles ont aussi permis de vérifier la variation linéaire de $\delta_s(n)$ en fonction de l'énergie.

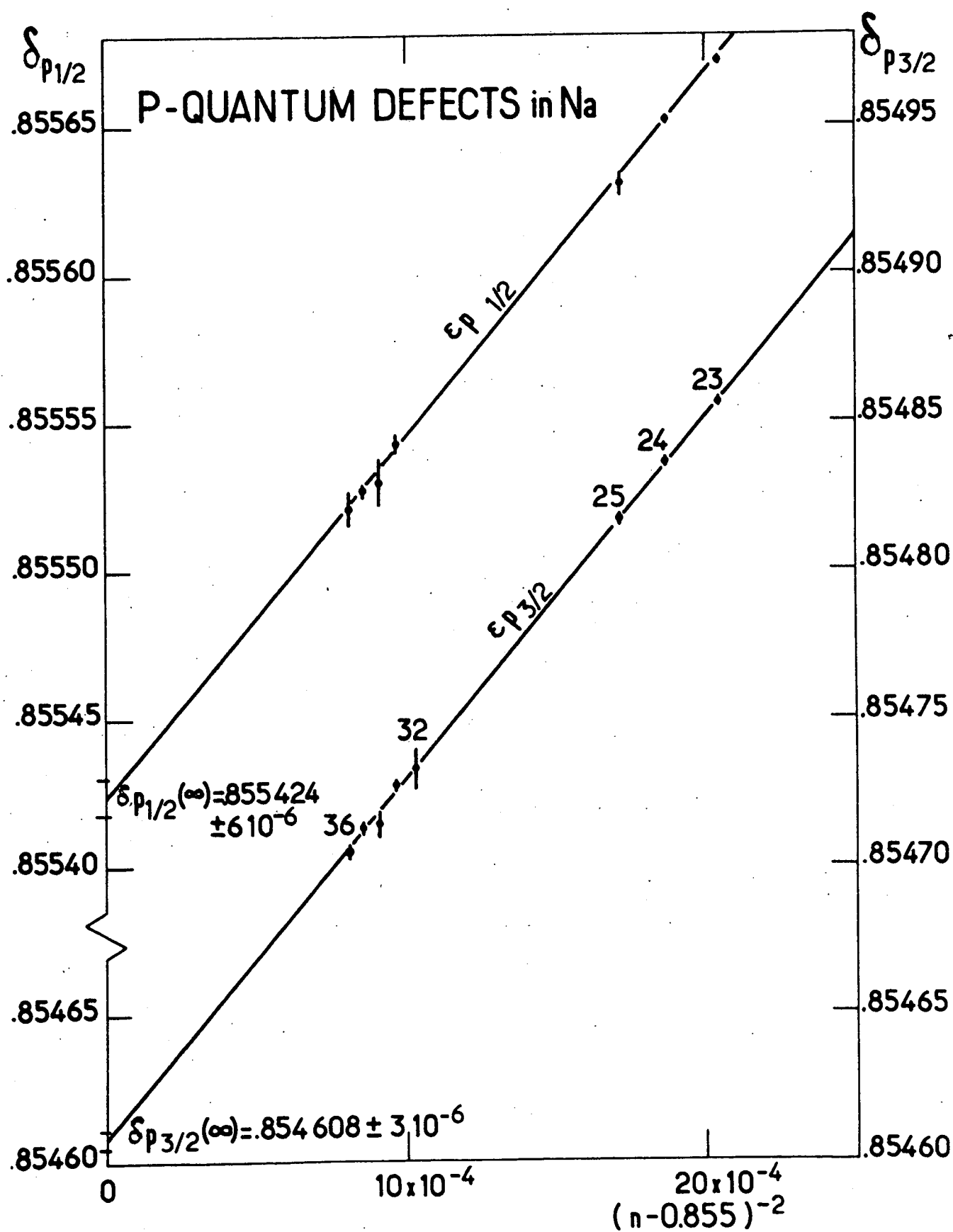


Fig. 81

c) Défauts quantiques des niveaux P

La très bonne connaissance des défauts quantiques des niveaux S constitue maintenant une base solide qui va nous permettre de déterminer les défauts quantiques des autres séries.

La fréquence de transition $nS - n'P$, décrite dans le paragraphe nous fournit très facilement le défaut quantique du niveau $n'P$ connaissant celui du niveau nS . Les deux composantes de structure fine de la raie permettent de déterminer les défauts quantiques $\delta_{P1/2}(n)$ et $\delta_{P3/2}(n)$ des deux sous-niveaux. La précision obtenue, de l'ordre de 1×10^{-5} , est limitée par l'incertitude sur la fréquence expérimentale et non pas sur le défaut quantique $\delta_S(n)$. La figure 81 donne la valeur des défauts quantiques δ_P en fonction de l'énergie du niveau $\frac{1}{(n - \delta_P(n))^2}$. On observe une importante varia-

tion de δ_P avec n , dont on peut rendre compte de manière précise à l'aide d'une loi linéaire en énergie. Un ajustement par moindre carré donne les formules suivantes d'interpolation :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{P1/2}(n) &= 0,855\,424\,(6) + \frac{0,122\,2\,(2)}{(n-0,855)^2} \\ \delta_{P3/2}(n) &= 0,854\,608\,(3) + \frac{0,122\,0\,(2)}{(n-0,855)^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.57})$$

On remarque que les pentes des 2 courbes en fonction de n sont identiques.

On peut aussi déterminer le défaut quantique du niveau nP "en l'absence de couplage spin-orbite". On obtient l'expression suivante :

$$\delta_P(n) = 0,854\,880\,(5) + \frac{0,122\,1\,(2)}{(n-0,855)^2} \quad (\text{VII.58})$$

A l'aide des expressions (VII.57), on peut recalculer les fréquences des transitions mesurées, et les comparer avec les valeurs expérimentales. Le tableau suivant donne les écarts entre les deux valeurs, ainsi que l'incertitude sur la valeur expérimentale δv .

(toutes fréquences en MHz)

Transition	23S-23P	24S-24P	25S-25P	32S-32P	33S-33P	34S-34P	34S-35P	35S-36P	36S-36P
$\nu_{th} - \nu_{exp}$ $J=1/2$	0,37	0,25	1,5	2,2	-0,1	0,9	0,1	0,2	-0,9
$\delta\nu$	0,5	0,5	1,3	6,3	0,6	1,5	0,3	1	0,5
$\nu_{th} - \nu_{exp}$ $J=3/2$	0,4	-0,3	0	0,2	-0,25	0,9	0,1	0,3	0,3
$\delta\nu$	0,7	0,3	0,6	1,6	0,4	1	0,3	0,3	0,5

L'accord est ici aussi excellent. RISBERG (³⁶) donne pour les niveaux P de $n \leq 12$ les formules d'interpolation suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{P_{3/2}} &= 0,854\,629\,6 + \frac{0,111\,669}{\nu^2} + \frac{0,058\,813}{\nu^4} + \frac{0,013\,13}{\nu^6} \\ \delta_{P_{1/2}} &= 0,855\,409\,2 + \frac{0,112\,453}{\nu^2} + \frac{0,048\,139}{\nu^4} + \frac{0,039\,99}{\nu^6} \end{aligned} \right\} \quad (VII.59)$$

On constate un bon accord avec nos déterminations, en prenant une incertitude de quelques 10^{-5} sur les déterminations de RISBERG.

COOKE et GALLAGHER (¹⁶⁶) ont mesuré les défauts quantiques pour $n = 31, 32, 33$. Ils obtiennent la valeur $\delta_p = 0,855\,00\,(4)$. Leurs valeurs sont en bon accord avec les nôtres ($\delta_p = 0,855\,006\,(5)$ pour $n \approx 32$ selon (VII.58)).

d) Défauts quantiques des niveaux D

Nous nous servons maintenant des formules (VII.58) et (VII.41) pour obtenir les défauts quantiques des niveaux D à partir des fréquences des transitions D-P. Celles-ci étant définies à 4×10^{-5} près, on obtient une valeur de δ_D que l'on peut estimer précise à 2×10^{-4} (en valeur absolue), la limitation venant de l'incertitude sur la fréquence de la transi-

tion et pas sur la valeur des défauts quantiques des niveaux P. Les défauts quantiques de ces niveaux étant très faibles, de l'ordre de 0,014, la précision relative de nos mesures de δ_D tombe à 1%. Les expériences que nous venons de décrire sont mal adaptées à la détermination de très faibles défauts quantiques, qu'il est préférable d'atteindre à partir de la mesure de transitions basse fréquence $nD \rightarrow nF$ par exemple ⁽¹⁶⁷⁾.

Le tableau suivant donne les valeurs des défauts quantiques ainsi obtenus.

n	21	22	24	26	27
$\delta_D(n)$	0,0148	0,0148	0,0148	0,0149	0,0149

La variation observée est de 10^{-4} , c'est-à-dire inférieure à l'incertitude de la mesure. Nous pouvons donc adopter la valeur constante suivante :

$$\delta_D = 0,0148 \text{ (2)} \quad \text{(VII.60)}$$

Il est aussi possible de déterminer directement δ_D à partir de la connaissance des fréquences des transitions D - D à deux photons. Nous avons mesuré la transition 38D - 40D à $2 \times [111\ 190,66]$ MHz et la transition 43D - 45D à $2 \times [77\ 396,4]$ MHz. Les raies enregistrées sont fortement élargies et déplacées par l'effet Stark dans le champ résiduel. Il est donc difficile d'en tirer une valeur précise de δ_D . On peut dire toutefois que ces mesures sont compatibles avec la valeur (VII.60) de δ_D , puisque les valeurs prédites des fréquences de résonance sont respectivement de $2 \times [111\ 190,3 \text{ (15)}]$ MHz et $2 \times [77\ 397,00 \text{ (10)}]$ MHz.

La valeur (VII.60) recoupe bien celle que nous avons obtenue par les mesures précédentes $\{0,0144 \text{ (4)}\}$. Elle est compatible avec la formule de RISBERG ⁽³⁶⁾ ($3 \leq n \leq 8$)

$$\delta_D = 0,014\ 897\ 2 - 0,042\ 146\ v^{-2} \quad \text{(VII.61)}$$

ainsi qu'avec les valeurs mesurées par GALLAGHER (¹⁶⁷) dans les niveaux de n compris entre 13 et 17.

e) Défauts quantiques des niveaux F

Les mesures décrites dans le paragraphe B.3.b de ce chapitre ont permis d'observer simultanément les raies $28D \rightarrow 29D$ et $28D \rightarrow 29F$ (ainsi que les raies $29D \rightarrow 28D$ et $29D \rightarrow 28F$). La détermination de la différence de fréquence entre ces deux transitions permet de remonter simplement à la différence des défauts quantiques $\delta_D - \delta_F$ dans les niveaux 28 et 29. On obtient (¹⁴⁶) :

	$\frac{E_{nF} - E_{nD}}{h}$	$\delta_D - \delta_F$
$n = 28$	4040 (60) MHz	0,0135 (3)
$n = 29$	3570 (60) MHz	0,0132 (3)

On en déduit à partir de la valeur de l'équation (VII.60) de δ_D :

$$\delta_F = 0,0015 \text{ (5)} \quad (\text{VII.62})$$

Cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues par RISBERG (³⁶) et GALLAGHER (¹⁶⁷) .

f) Récapitulation

Le tableau suivant donne les défauts quantiques du sodium tels que nous les avons déterminés dans nos expériences.

$\delta_S(n) = 1,347\,969\,2 \text{ (4)} + \frac{0,06137 \text{ (10)}}{(n - 1,348)^2}$	$n \geq 30$	(VII.63)
$\delta_{P_{1/2}}(n) = 0,855\,424 \text{ (6)} + \frac{0,122\,2 \text{ (2)}}{(n - 0,855)^2}$	$n \geq 20$	
$\delta_{P_{3/2}}(n) = 0,854\,608 \text{ (3)} + \frac{0,122\,0 \text{ (2)}}{(n - 0,855)^2}$	$n \geq 20$	
$\delta_D = 0,0148 \text{ (2)}$	$20 \leq n \leq 30$	
$\delta_F = 0,0015 \text{ (5)}$	$n \approx 30$	

Il montre que notre méthode est remarquablement adaptée à la mesure des défauts quantiques voisins de 1, mais qu'elle perd considérablement de sa précision pour la détermination des petits défauts quantiques (orbites non pénétrantes).

A ma connaissance, il n'existe pas de calcul théorique *ab initio* qui fournisse ces coefficients. En général, seules les positions de niveaux de n déterminé ont été calculées. RILEY et al. ⁽¹⁹⁾, par un calcul semi-classique des défauts quantiques du sodium, ont obtenu les valeurs suivantes pour $n \approx 10$:

$$\delta_S = 1,348 \quad \delta_P = 0,855 \quad \delta_D = 0,0148 \quad \delta_F = 0,00168 \quad (\text{VII.64})$$

qui sont en bon accord avec nos mesures. Le besoin de calculs théoriques précis des coefficients $p_0, p_2, p_4 \dots$ se fait donc sentir.

Pour les niveaux non pénétrants, la valeur des défauts quantiques et leur variation avec ℓ permet de remonter à la polarisabilité du coeur. Par cette méthode, FREEMAN et KLEPPNER ⁽³⁵⁾ ont obtenu la valeur suivante :

$$\alpha'_0 \approx 1,0015 \text{ (15) unités atomiques}$$

en bon accord avec les déterminations directes sur l'ion Na^+ .



☆ ☆ CHAPITRE VIII ☆ ☆

"LES ETATS DE RYDBERG COMME SOURCES ET DETECTEURS D'ONDES"

Nous avons déjà maintes fois signalé l'exceptionnelle force de couplage qui existe entre les atomes très excités et les ondes électromagnétiques capables de les faire transiter vers d'autres états très excités voisins. Cette propriété permet d'observer de nombreux effets radiatifs dans des conditions inhabituelles et intéressantes. Nous l'avons mise à profit pour réaliser, à l'aide des états de Rydberg, des sources de rayonnement millimétrique et submillimétrique d'un type particulier. Ce chapitre est consacré à la description d'expériences qui mettent en évidence une émission d'ondes millimétriques par les atomes de sodium excités dans des états de Rydberg par autooscillation de type MASER. Ces expériences, qui ont débuté récemment, ont un caractère préliminaire ⁽¹⁶⁸⁾⁽¹⁶⁹⁾. L'étude détaillée du phénomène est actuellement en cours. Nous nous attacherons surtout à la mise en évidence et à la description qualitative des effets, en mettant en relief les prolongements et les applications possibles de telles expériences. On trouvera dans la thèse de M. GROSS ⁽¹⁷⁰⁾ une étude détaillée de la dynamique de l'effet maser et des relations entre ce phénomène et le phénomène de superradiance.

A. EFFET MASER ENTRE ETATS DE RYDBERG

1. CONDITIONS D'AUTOOSCILLATION

Lorsqu'on excite un atome dans un état de Rydberg $|n\ell\rangle$, on crée par là même une inversion de population sur toutes les transitions qui relient ce niveau à tout niveau $|n'\ell'\rangle$ (avec $\ell'=\ell\pm 1$) d'énergie inférieure (excepté le niveau fondamental). Un ensemble de N atomes excités constitue donc un milieu capable de restituer au rayonnement une partie de son énergie d'excitation; c'est donc un milieu amplificateur de rayonnement, et cela sur un grand nombre de fréquences possibles (les fréquences de Bohr $\omega_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ de toutes les transitions $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell'\rangle$). Une telle inversion de population peut être utilisée dans plusieurs phénomènes :

- (i) Quel que soit le nombre N d'atomes excités, toute onde incidente de fréquence coïncidant avec une fréquence propre $\omega_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ sera amplifiée par émission stimulée. Le gain en énergie G d'un tel milieu est donné par :

$$G = \sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'} n L \quad (\text{VIII.1})$$

où $\sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ est la section efficace d'émission d'un photon sur la transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell'\rangle$, donnée par la relation (II.12), n la densité d'atomes excités et L la longueur sur laquelle l'onde interagit avec le milieu amplificateur. D'après (VIII.1), G peut aussi s'exprimer en fonction de l'élément de matrice radial par la relation :

$$G = \frac{4\pi}{3} \alpha \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \frac{\omega_{n\ell \rightarrow n'\ell'}}{\Delta\omega} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 n L \quad (\text{VIII.2})$$

A nombre d'atomes excités donné, et pour une largeur $\Delta\omega$ fixe, le gain maximum sera donc obtenu sur la transition qui a le produit $\omega_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2$ maximum, c'est-à-dire le produit $\Delta\nu \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2$ maximum ($\Delta\nu$: différence des nombres quantiques effectifs des 2 niveaux). Or $R_{n\ell}^{n'\ell'}$ varie comme $\Delta\nu^{-5/3}$ (équation (I.134)). Il en résulte que le gain maximum est obtenu sur la transition compatible avec les règles de sélection dipolaire électrique avec $\Delta\nu \sim 1$.

■ (ii) Si le nombre d'atomes excités est suffisant et si l'excitation est percussionnelle, il peut y avoir émission spontanée collective du milieu excité. On observera alors le phénomène de superradiance des N atomes excités, sous la forme d'une brève impulsion d'énergie rayonnée retardée par rapport au moment de l'excitation des atomes, dont l'intensité est proportionnelle à N^2 et la largeur proportionnelle à $1/N$. Une telle émission superradiante des états de Rydberg a été effectivement observée ⁽¹⁶⁸⁾⁽¹⁷¹⁾ et est décrite en détail dans la référence ⁽¹⁷⁰⁾. Nous n'en parlerons donc pas ici. Mentionnons simplement qu'elle est caractérisée par un temps de superradiance τ_{SR} donné par :

$$\tau_{SR} = \frac{1}{N\gamma_{nn'}\mu} \quad (\text{VIII.3})$$

où $\gamma_{nn'}$ est la probabilité d'émission spontanée sur la transition considérée et μ un facteur géométrique de couplage dépendant de la forme du milieu actif $\left(\mu = \frac{3}{8\pi} \frac{\lambda_{nn'}^2}{a^2} \right)$ où $\lambda_{nn'}$ est la longueur d'onde de la transition et a le diamètre du milieu excité. La superradiance se produit lorsque N est suffisamment grand

pour que le temps τ_{SR} soit inférieur à la durée de vie du niveau initialement excité, ou aux autres temps de relaxation du système.

■ (iii) Tout système amplificateur peut devenir un système oscillateur si on le boucle sur lui-même, avec les bonnes conditions de phase. Dans le cas d'amplificateurs d'ondes millimétriques, la manière la plus simple de boucler l'entrée et la sortie est de placer le milieu actif dans une cavité résonnante pour une fréquence de transition $\omega_{nl} \rightarrow n'l'$. Soit $\mathcal{F}$ la finesse de cette cavité (c'est-à-dire en gros le nombre d'aller-retours utiles de l'onde dans la cavité). Dans les conditions de nos expériences, $\mathcal{F}$ a une valeur moyennement élevée, et le temps d'amortissement de la cavité, de l'ordre de 15 ns à 100 GHz, est inférieur à tous les autres temps caractéristiques du problème. On peut alors considérer que l'ensemble N atomes excités + cavité est équivalent à un ensemble de $N \cdot \mathcal{F}$ atomes excités susceptibles d'émettre de manière cohérente une impulsion superradiante d'ondes millimétriques. Le seuil N_s de l'émission de ce maser en régime transitoire est donc $1/\mathcal{F}$ fois le seuil de l'émission superradiante, soit :

$$N_s \sim \frac{1}{\mathcal{F} \mu} \frac{\gamma_{nl}}{\gamma_{nl} + n'l'} \quad (\text{VIII.4})$$

Ce seuil dépend des propriétés de la cavité par le facteur $\mathcal{F} \mu$ et des propriétés des atomes par le rapport des taux de transfert $\frac{\gamma_{nl}}{\gamma_{nl} + n'l'}$.

Pour un nombre quantique principal de l'ordre de 25, ce rapport est de l'ordre de 10^3 , μ est de l'ordre de 10^2 pour une longueur d'onde voisine de 1 mm et L de l'ordre de 5 mm. Le seuil de l'effet maser est donc de l'ordre de 10^3 à 10^4 atomes pour une finesse de l'ordre de 100. Ce seuil est beaucoup plus petit que le seuil d'effets maser observés sur des transitions entre niveaux moins excités. Par exemple, N_s est de l'ordre de 10^9 dans le cas du maser à ammoniac ($\lambda \sim 12$ mm). On peut donc provoquer dans nos conditions expérimentales une émission cohérente pulsée d'un très petit nombre d'atomes, mettant en jeu une très faible énergie $N \hbar \omega_{nl \rightarrow n'l'}$ (de l'ordre de 1 eV au seuil).

Les caractéristiques du pulse maser sont considérées en détail dans la référence (170). La discussion que nous venons d'esquisser montre

qu'on peut s'attendre à une évolution temporelle qui ressemble à celle de la superradiance. Il y a par contre une différence importante entre les deux phénomènes : alors que l'émission superradiante "choisit" elle-même sa longueur d'onde d'émission (celle correspondant à la transition de T_{SR} minimal), c'est la cavité qui fixe la longueur d'onde du rayonnement émis dans le cas de l'effet maser.

2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour réaliser les expériences de spectroscopie à très haute résolution sur les transitions à deux photons $nS \rightarrow (n+1)S$ permet aussi d'obtenir l'effet maser sur des transitions entre niveaux de Rydberg. Il permet en effet d'exciter un ensemble de N atomes dans un état $|n\ell\rangle$ à l'intérieur d'une cavité semi-confocale de fréquence propre variable. Si la fréquence de résonance de celle-ci est ajustée de manière à coïncider avec une fréquence $\omega_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ de transition de l'atome, et si le nombre N est supérieur au seuil de l'effet maser sur la transition $n\ell \rightarrow n'\ell'$, alors une impulsion d'ondes millimétriques sera engendrée par les atomes, et les atomes passeront de l'état $|n\ell\rangle$ dans l'état de Rydberg voisin $|n'\ell'\rangle$.

L'effet maser est cependant difficile à observer, car il met en jeu un très faible nombre d'atomes et donne lieu à une très faible émission d'énergie électromagnétique (On peut s'attendre à une puissance crête au seuil de l'ordre de 10^{-13} W). Il existe en fait deux manières de le mettre en évidence :

- Mesurer l'effet sur les atomes eux-mêmes, c'est-à-dire enregistrer la variation de population des niveaux $|n\ell\rangle$ et $|n'\ell'\rangle$ en présence et en absence d'effet maser.
- Mesurer directement l'émission de rayonnement millimétrique à l'aide de détecteurs très sensibles.

Nous avons réalisé les deux expériences (rapportées dans les références (168) et (169)), que nous allons maintenant décrire plus précisément dans les paragraphes B et C respectivement.

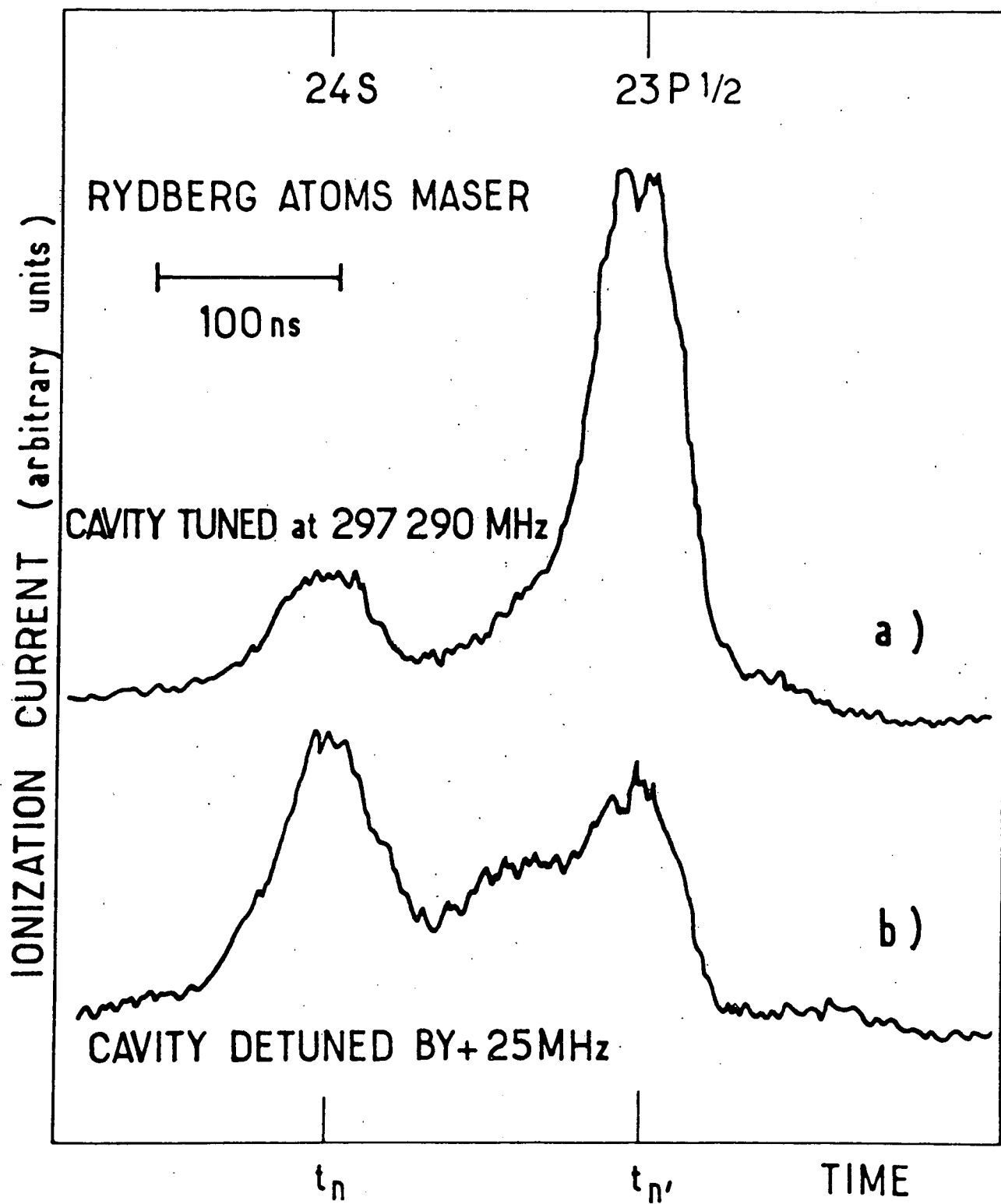


FIGURE 32

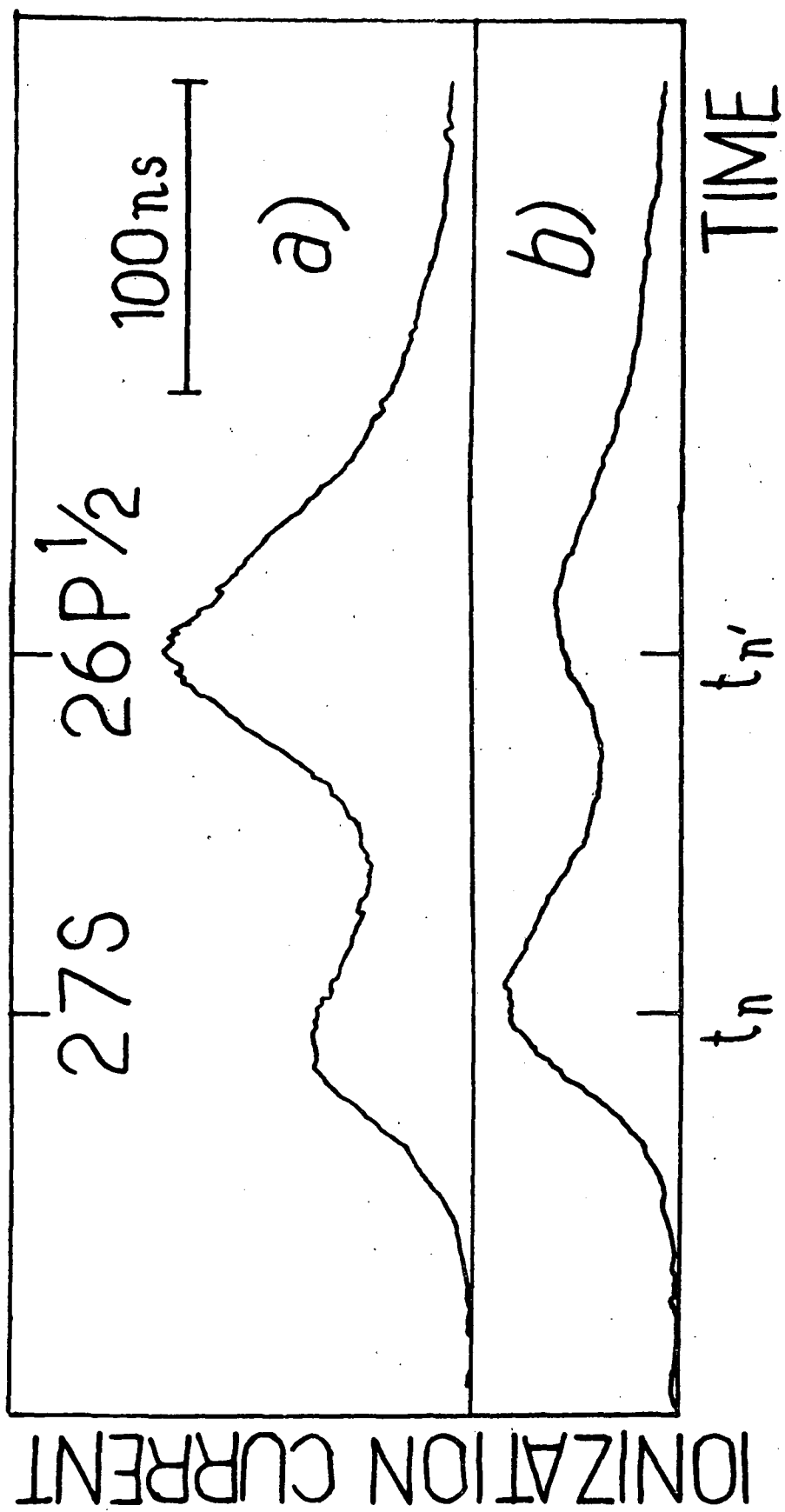


Fig . 83

B. DETECTION DE L'EMISSION LASER SUR LES POPULATIONS

Il suffit pour cela d'exciter les atomes à l'entrée de la cavité millimétrique, de telle sorte que N soit supérieur au seuil et de mesurer les populations des différents niveaux dans le condensateur à la sortie de la cavité. Pour obtenir un nombre suffisant d'atomes excités, nous avons rapproché le four de la zone d'interaction et augmenté la température de celui-ci ($\sim 400^\circ$). Il est alors possible d'exciter 10^4 à 10^5 atomes à chaque impulsion laser.

Les figures 82 et 83 montrent le courant d'ionisation en fonction du temps dans le cas de l'excitation des niveaux 24S et 27S respectivement pour différentes positions de la cavité, moyenné sur quelques dizaines d'impulsions laser successives, lorsque le temps Δt entre l'excitation et la détection est de l'ordre de 30 μs .

Les enregistrements b) correspondent à une position quelconque de la cavité, c'est-à-dire à une situation où les fréquences propres de la cavité ne correspondent à aucune fréquence propre $\omega_{nl \rightarrow n'l'}$ de l'atome. On observe un signal formé de deux pics, correspondant aux niveaux $|nS\rangle$ et $|n'P\rangle$ (24S et 23P sur la figure 82, 27S et 26P sur la figure 83). La population du niveau $|n'P\rangle$ est due principalement à des transferts d'origine thermique à partir du niveau $|nS\rangle$.

Les enregistrements a) correspondent à un accord de la cavité sur la fréquence $nS \rightarrow (n-1)P$. On observe alors un très net accroissement de la population du niveau $|n'P\rangle$, ainsi qu'une décroissance de la population du niveau initial $|nS\rangle$. Cet effet de transfert de population ne dépend que de la distance entre les miroirs de la cavité, donc de sa fréquence de résonance. Il est donc caractéristique de l'existence d'une émission maser sur la transition $nS \rightarrow (n-1)P$. Les enregistrements des figures 82 et 83 montrent que la population du niveau initial nS ne s'annule pas à l'accord de la cavité. Il y a deux raisons à cela : la première est que l'effet maser ne met pas en jeu

tous les atomes excités et donc que le transfert $nS \rightarrow n'P$ n'est pas total après l'émission de l'impulsion maser; la seconde, moins importante, est qu'il y a aussi transfert thermique, entre la fin de l'émission maser et la détection, qui repeuple le niveau nS à partir du niveau $n'P$. Il faut enfin tenir compte de la différence importante des durées de vie des niveaux nS et $n'P$, qui entraîne une désexcitation beaucoup plus grande du niveau nS que du niveau $n'P$. Cet effet explique la différence de contraste entre les enregistrements correspondants des figures 82 et 83. Dans le cas de la figure 82, la durée de vie du niveau $24S$ ne permet qu'à 10% des états S initialement excités d'atteindre la région de détection, alors que ce pourcentage s'élève à 70% pour les états P . Le niveau P est donc beaucoup plus "visible" à la détection que le niveau S , et l'effet du transfert $S \rightarrow P$ est ainsi amplifié. Sur la figure 83, les niveaux S et P ont tous deux des durées de vie qui leur permettent de se désexciter avec des taux moins différents (40% des états $27S$ et 75% des états $26P$ subsistent au moment de la détection). L'effet est donc moins apparent.

Le nombre d'états de Rydberg N excités par laser est, dans les deux cas, d'environ 10^4 , c'est-à-dire nettement au-dessus du seuil estimé pour l'effet maser. En effet, pour ces expériences préliminaires, le seuil est plus un seuil de sensibilité de la technique de mesure qu'un seuil de l'effet lui-même : lorsque le nombre d'atomes excités est trop faible (≈ 1000), à cause de l'effet de sélection des vitesses et à cause des durées de vie des niveaux, le nombre d'électrons détectés tombe à moins de 100, rendant de ce fait difficile la mise en évidence de l'effet maser.

Lorsqu'on balaie la longueur de la cavité ℓ , on observe un tel transfert de population pour un certain nombre de valeurs de ℓ . On observe tout d'abord les positions correspondant à la même fréquence de résonance $\omega_{n\ell} \rightarrow n'\ell'$, qui sont espacées de $\Delta\ell = \lambda/2$. De plus, lorsque le nombre N d'atomes excités est largement au-dessus du seuil, on observe le transfert pour quelques valeurs de ℓ entre les valeurs correspondant aux différents modes de la cavité. Ces positions correspondent certainement à des modes parasites de structure complexe dont la fréquence est aussi celle de la transition. Mais ces résonances disparaissent si on diminue N : on observe alors

uniquement le peigne des modes propres de la cavité distants de $\lambda/2$. Mais on observe aussi l'apparition de l'effet maser pour des déplacements δl beaucoup plus petits que l'intervalle spectral libre. Ces positions rapprochées d'accord correspondent à une émission maser sur les deux composantes de structure fine de la transition $nS \rightarrow n'P_{1/2}$ et $nS \rightarrow n'P_{3/2}$. La mesure du déplacement permet donc de mesurer la structure fine du niveau P d'arrivée avec une précision absolue qui est de l'ordre de la précision de pointé de la cavité (~ 30 MHz). Nous avons ainsi pu obtenir les valeurs suivantes des structures fines $\Delta E(n)$ des niveaux 27P, 28P et 33P :

$$\Delta E(27P) = 314(30) \text{ MHz} ; \quad \Delta E(28P) = 295(30) \text{ MHz} ; \quad \Delta E(33P) = 159(30) \text{ MHz} \quad (\text{VIII.5})$$

Ces mesures coïncident (dans la limite des incertitudes expérimentales) avec les mesures de la même structure par la méthode de double résonance exposée au chapitre précédent, où on obtenait :

$$\Delta E(27P) = 300(5) \text{ MHz} ; \quad \Delta E(28P) = 266(4) \text{ MHz} ; \quad \Delta E(33P) = 161,5(1) \text{ MHz} \quad (\text{VIII.6})$$

Elles coïncident donc aussi avec les valeurs obtenues avec la formule d'interpolation (VII.39).

Nous avons ici un exemple d'application de l'effet maser : il est ainsi possible de mesurer des fréquences propres de l'atome qui participe à l'émission maser. Une telle méthode de spectroscopie est intéressante dans la mesure où elle ne nécessite l'emploi d'aucune source accordable de rayonnement millimétrique, dispositif généralement coûteux. Comme dans le cas des battements quantiques, les atomes délivrent eux-mêmes leurs fréquences de transition, qui sont ensuite analysées spectralement par la cavité Fabry-Perot. Une autre manière de voir ce phénomène est de considérer la cavité comme un filtre sélectif du rayonnement thermique ambiant. La source de rayonnement utilisée en fait dans ces expériences est la portion du rayonnement du corps noir qui est à la fréquence de résonance de la cavité. Celle-ci est ensuite amplifiée par les atomes dans le cas d'une coïncidence avec une fréquence atomique. La résolution dans cette méthode de spectroscopie est simplement la résolution spectrale de la cavité utilisée.

Précisons enfin que la cavité a été préalablement étalonnée en mesurant sa transmission (ou sa réflexion) à différentes fréquences à l'aide du carcinotron asservi décrit dans le chapitre précédent. Il est ainsi possible de connaître, pour chaque fréquence ν , les différentes positions du miroir qui donnent une résonance à cette fréquence, et de mesurer le facteur de qualité Q correspondant. Chaque fois que cela a été possible (c'est-à-dire quand nous disposions d'un carcinotron fonctionnant à la fréquence de l'émission maser), ces positions ont été directement déterminées en observant sur les atomes le signal de double résonance $nS \rightarrow (n-1)P$ induit par la source extérieure accordée sur la fréquence atomique et en cherchant ensuite les positions d'accord de la cavité donnant un pic de transmission à la même fréquence.

Toutes ces expériences ont été réalisées à l'aide d'une cavité de surtension moyenne, formée de miroirs de cuivre ou de laiton à la température ambiante. Il est possible d'améliorer cette surtension de plusieurs ordres de grandeur en diminuant les pertes dans les miroirs. Pour cela, il suffit de les refroidir à la température de l'azote (on gagne un facteur 7 sur la résistivité du cuivre), ou mieux de l'hélium liquide (on gagne alors un facteur considérable en utilisant un supraconducteur tel que le niobium). Une telle amélioration permet d'augmenter la précision des mesures spectroscopiques obtenues par l'intermédiaire de l'émission maser. Elle permet aussi de diminuer le seuil de l'effet, qui est inversement proportionnel à Q . Il suffit de gagner trois ordres de grandeur sur ce facteur, ce qui semble possible, pour obtenir un seuil qui soit de l'ordre de 1 atome. Il paraît difficile alors de parler de "maser à un atome", il s'agit plutôt d'échange d'énergie entre un atome et un mode isolé du champ électromagnétique. L'étude d'un tel effet sera certainement très intéressante d'un point de vue fondamental.

C. DETECTION DIRECTE DE L'EMISSION MASER

Vu la très faible puissance mise en jeu dans un tel phénomène, il nous faut un détecteur très sensible pour mesurer directement l'énergie rayonnée par les états de Rydberg. De tels détecteurs existent : ils ont été mis au point

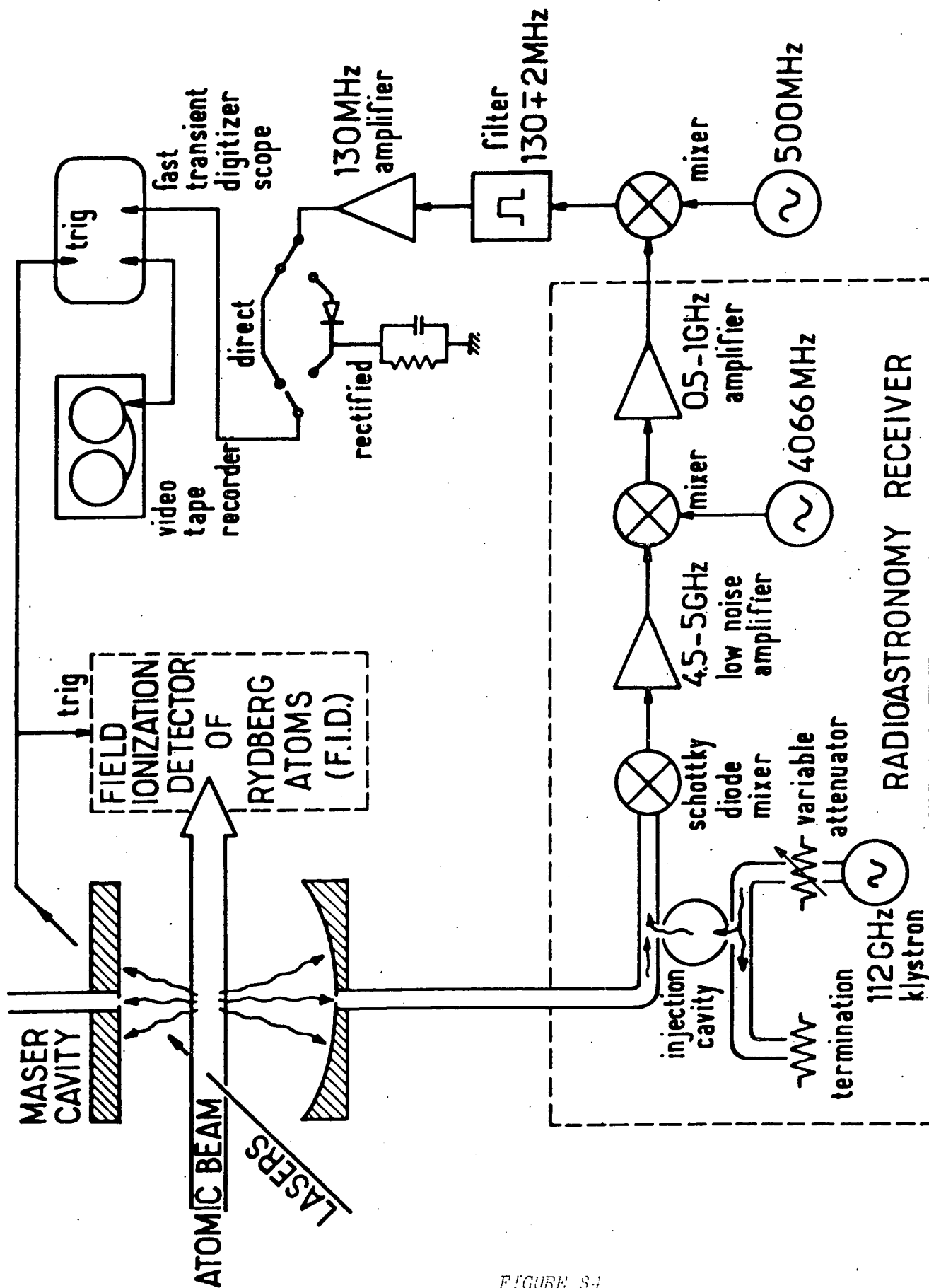


FIGURE 84

en particulier par les radioastronomes pour détecter le rayonnement millimétrique très faible arrivant sur la terre après traversée de l'atmosphère. Les études radioastronomiques réalisées à l'aide de tels détecteurs portent sur l'émission des molécules interstellaires, mais aussi sur celle des états de Rydberg qui existent dans le milieu interstellaire et qui rayonnent nécessairement aux longueurs d'onde qui nous intéressent. Nous avons heureusement bénéficié de la collaboration du groupe de radioastronomie millimétrique de Meudon et de l'E.N.S. qui a développé et mis au point de tels détecteurs. On retrouve ici un exemple de cette corrélation entre l'astrophysique et l'étude des états très excités que nous avons signalée dans l'introduction.

1. LE DETECTEUR UTILISE

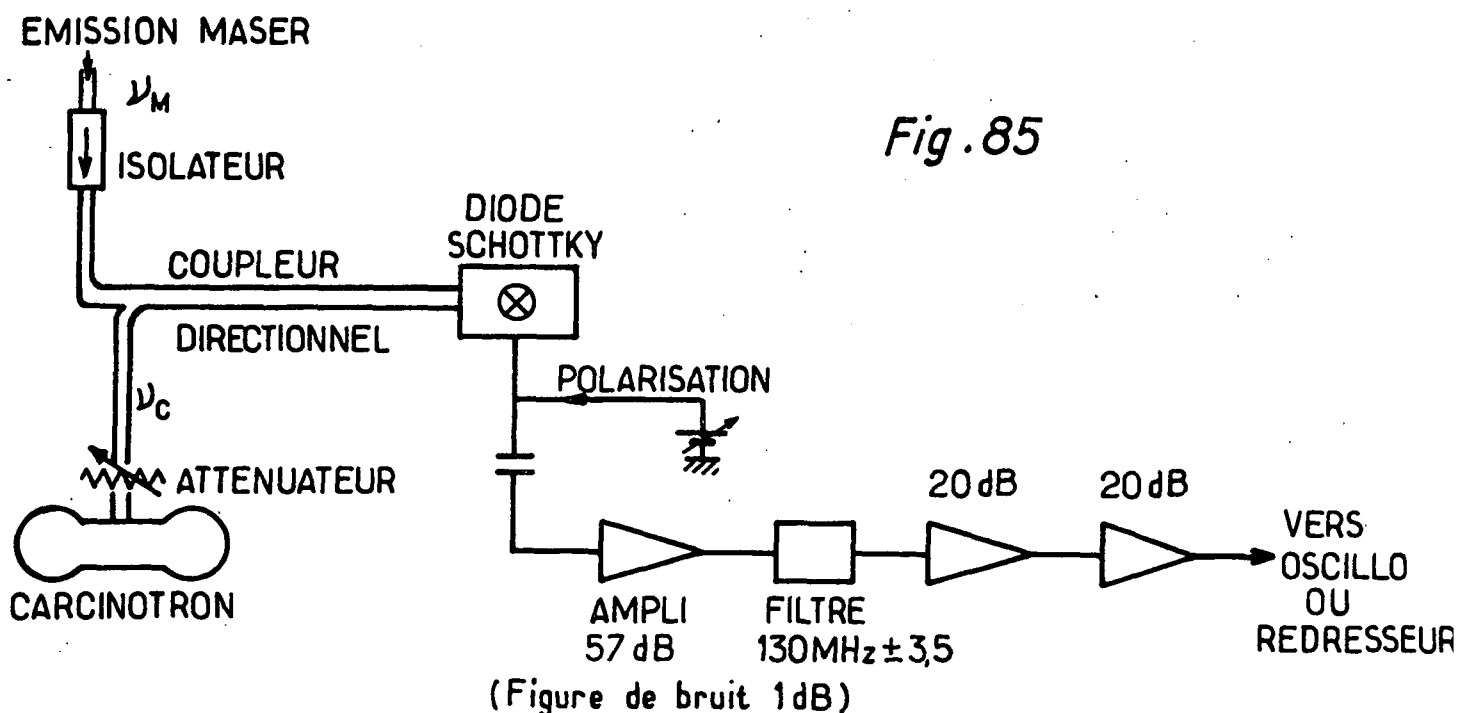
Ce détecteur, décrit en détail dans la référence (¹⁷²), est schématisé sur la figure 84. Il est du type hétérodyne, c'est-à-dire que l'on fait battre l'onde à mesurer (issue de la cavité dans notre cas) avec un oscillateur local, constitué ici par un klystron millimétrique. Le signal de battement est alors à fréquence suffisamment basse pour pouvoir être amplifié et filtré, de manière à donner un signal mesurable.

Le klystron (Varian VRB 2113 A) est réglé de manière à émettre à 4,696 GHz au-dessus de la fréquence du signal à mesurer (qui est aux alentours de 107,8 GHz). Le signal de référence issu de l'oscillateur local et le signal maser sont couplés à travers une cavité d'injection; ils sont tous deux envoyés sur une diode Schottky AsGa Pt/Au, spécialement conçue pour cet usage. La diode elle-même (le "chip") est fabriquée par G.T. WRIXON (Cork, Irlande) et montée sur un substrat de silice fondue par P. LANDRY (Meudon) (¹⁷²), de manière à obtenir un signal de battement à 4,696 GHz avec un bruit de fond minimal. Ce signal de battement est ensuite amplifié dans un préamplificateur 4,5 - 5 GHz à très faible bruit (Avantek ASD 9262 M), converti en onde à plus basse fréquence (630 MHz) par mélange avec un oscillateur local (solide) à 4,066 GHz, et enfin amplifié à nouveau. Pour obtenir un signal de fréquence voisine de 100 MHz qui puisse être visible sur un oscilloscope rapide, nous avons rajouté un étage basse fréquence, constitué par un nouveau mélange avec un oscillateur à 500 MHz qui donne un signal à 130 MHz. Ce signal basse fré-

quence est alors filtré dans un filtre étroit (130 ± 2 MHz) de manière à éliminer le maximum de bruit thermique, puis à nouveau amplifié. On obtient alors un signal de 300 mV environ. Celui-ci peut être envoyé directement sur le digitaliseur de transitoire Tektronix R 7912 couplé avec un enregistreur vidéo. On enregistre alors sur la bande un signal proportionnel à l'amplitude du champ maser à chaque impulsion du laser.

Il est aussi possible de redresser le signal à 130 MHz. Dans le cas où le redresseur travaille dans le régime quadratique, on obtient ainsi un signal proportionnel à la puissance émise qui peut être moyenné sur un certain nombre d'impulsions laser.

Pour des expériences ultérieures, nous avons utilisé un détecteur formé d'une chaîne simplifiée, aux performances légèrement moins bonnes (voir figure 85). L'oscillateur local est alors constitué par le carcinotron qui réalise directement un battement à la plus basse fréquence, laquelle est ensuite amplifiée et filtrée comme précédemment.



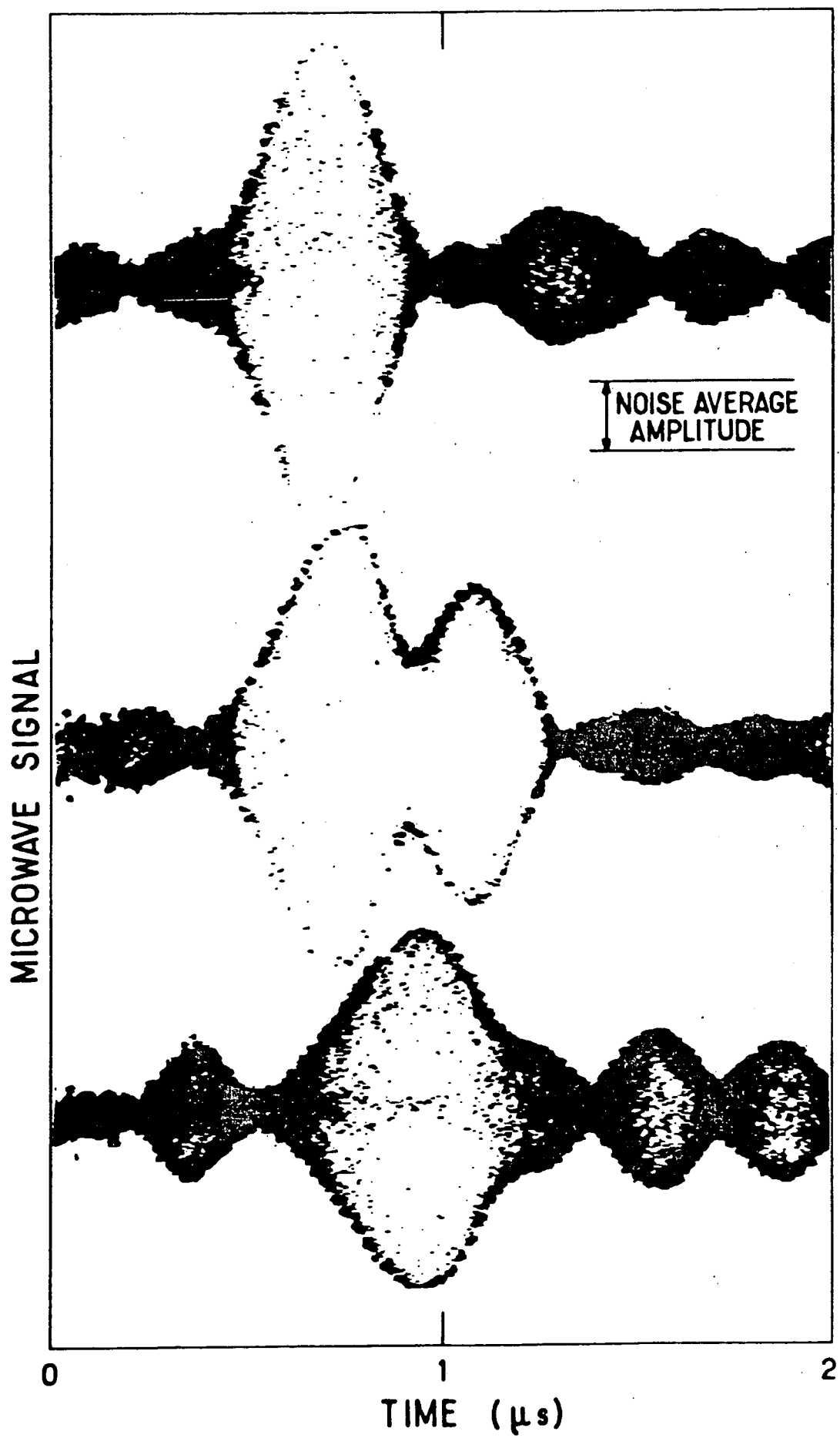


FIGURE 8c

Rectified Microwave Signal

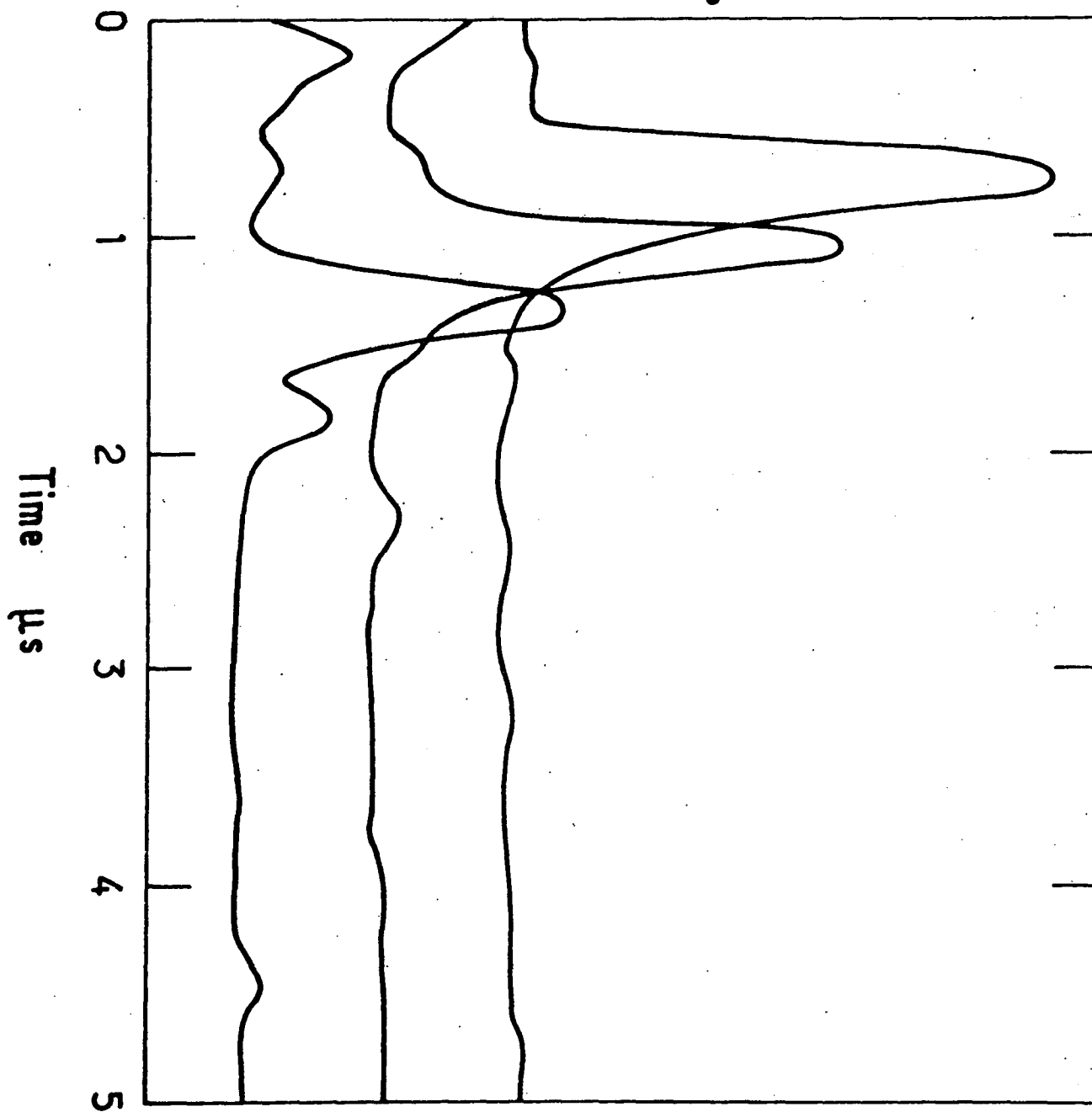


FIGURE 87

Le signal équivalent au bruit sur une bande de 8 MHz est, dans le premier cas, de 3×10^{-13} W et dans le second de 6×10^{-13} W, ce qui correspond à une température effective du détecteur de 2500°K et 5000 °K. Cette température peut être fortement réduite (¹⁷²) si on refroidit le mélangeur à 20°K, et si on utilise un amplificateur paramétrique à 20°K et un amplificateur FET à 77°K. La température de bruit du détecteur peut alors être aussi faible que 450°K. Cet accroissement de sensibilité n'est pas nécessaire pour nos expériences, et les détecteurs non refroidis que nous venons de décrire s'avèrent bien adaptés à la mesure des puissances de nos masers "microscopiques".

2. EXPERIENCE ET RESULTATS

Le niveau 33S est excité dans la cavité. Il peut donc y avoir effet maser sur les transitions $33S \rightarrow 32P_{1/2}$ (à 107,714 GHz) et $33S \rightarrow 32P_{3/2}$ (à 107,882 GHz). La cavité, qui a un facteur de qualité de 10 000 et une finesse de 200, est ajustée pour être résonnante sur l'une quelconque de ces fréquences. Le signal est alors observé sur l'oscilloscope déclenché par l'impulsion laser excitatrice. On obtient les enregistrements de la figure 86 dans le cas non redressé, et de la figure 87 dans le cas redressé, tous deux observés sur une seule impulsion laser.

On détecte bien une impulsion de signal microonde, retardée de 0,5 μ s à 1 μ s par rapport à l'excitation laser, et qui dure de 0,3 à 0,5 μ s. La variation temporelle réelle de l'impulsion maser est certainement plus rapide car le filtre à bande étroite limite à 0,2 μ s les temps de montée des signaux observés. L'amplitude, la forme et le retard des signaux fluctue beaucoup de coup à coup. On remarque donc une forte analogie entre la dynamique de l'impulsion maser et la dynamique des impulsions superradiantes.

La figure 88 montre le signal redressé et moyenné sur 200 coups du laser, en a) lorsque la cavité est accordée, et en b) lorsque la cavité est décalée de 30MHz par rapport à la résonance. Le rapport signal sur bruit est évidemment amélioré mais la durée de l'impulsion maser est rallongée à cause des fluctuations de coup à coup.

Pour calibrer de manière absolue les signaux, on compare le signal obtenu à l'amplitude moyenne du bruit. Ce bruit, qui correspond à la température effective de 2500°K du détecteur, a été étalonné en mesurant des sources thermiques de températures connues. Il correspond, d'après la loi de Planck, à une puissance de $2,8 \times 10^{-13}$ W dans la bande de fréquence considérée (2×4 MHz, le facteur 2 étant dû à l'existence de 2 bandes latérales associées au changement de fréquence). Les signaux de battement des figures 86 et 87 sont 2 à 7 fois plus grands que le bruit, ce qui correspond à une puissance crête au niveau du détecteur variant entre $1,1 \times 10^{-12}$ W et $1,3 \times 10^{-11}$ W, et une énergie totale émise comprise entre 2 et 30 eV. Pour en déduire l'énergie de l'impulsion maser elle-même, il faut estimer la perte entre la sortie de la cavité et le détecteur, qui vaut environ 7 db; d'autre part, la cavité ayant 2 trous, un dans chaque miroir, la puissance recueillie n'est que la moitié de la puissance émise. On en déduit que le maser émet une puissance 10 fois plus grande que celle qui est mesurée, soit entre 20 et 300 eV, correspondant à un nombre de photons millimétriques variant entre 4×10^4 et 6×10^5 .

Si on évalue le seuil d'après la formule (VIII.4) dans les conditions de cette expérience, on obtient une valeur proche de 2×10^4 , ce qui est compatible avec les nombres de photons émis que nous venons de calculer.

D. UTILISATION DES ETATS DE RYDBERG COMME DETECTEURS DE RAYONNEMENT

Dans un très grand nombre d'expériences décrites dans ce mémoire, nous avons mis à profit la très grande section efficace d'interaction entre les états de Rydberg et le rayonnement capable d'induire des transitions entre états de Rydberg. Ce paragraphe a pour objet de discuter de cet aspect très intéressant des états très excités de manière plus systématique et de donner des éléments de réponse à la question : les atomes très excités peuvent-ils constituer des détecteurs efficaces et opérationnels de rayonnements de grande longueur d'onde ?

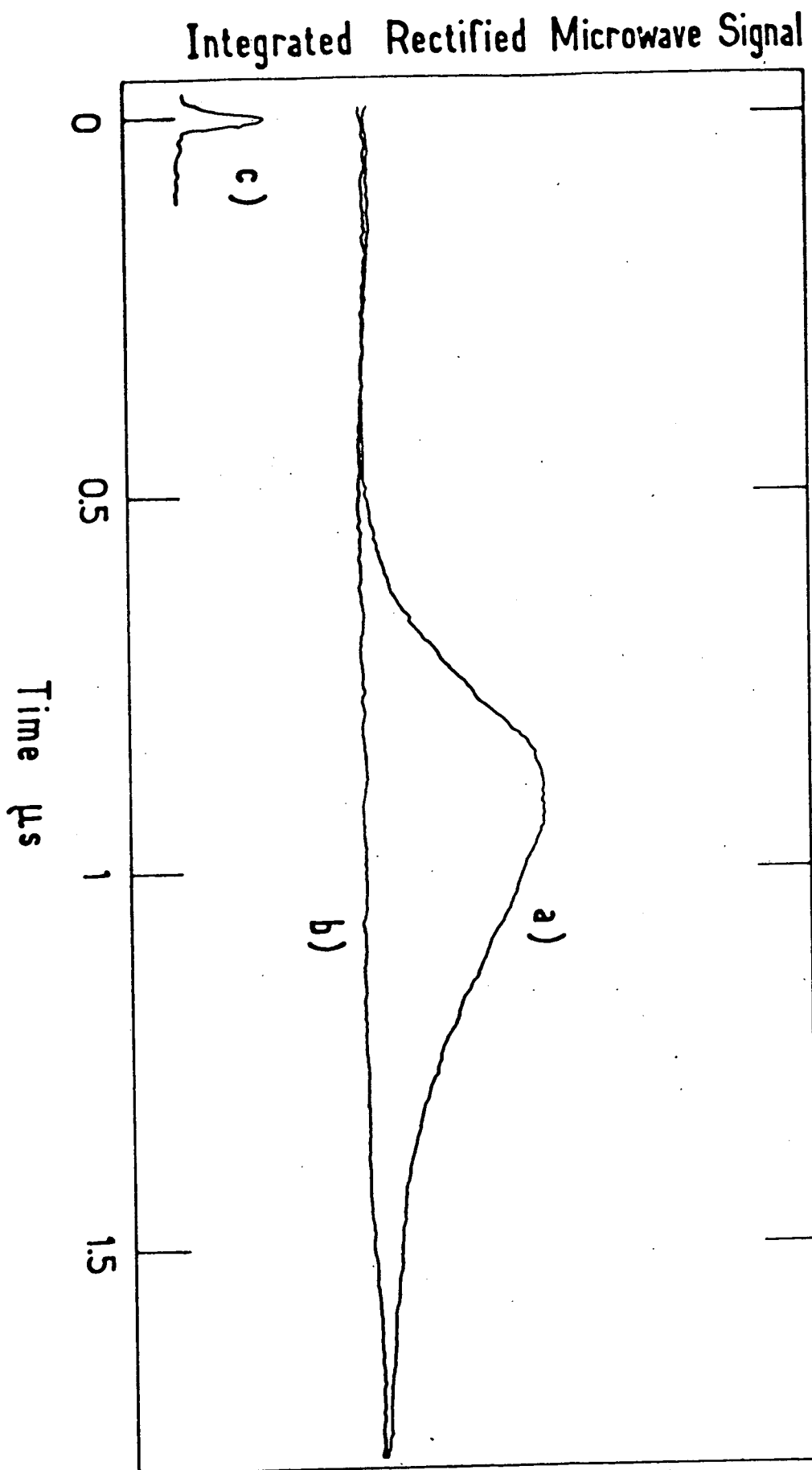


FIGURE 33

1. PERFORMANCES ACTUELLES DU MONTAGE UTILISE EN DETECTEUR

Les expériences décrites dans cette thèse montrent, à l'évidence, qu'il suffit d'une très faible puissance d'onde millimétrique pour que nous puissions observer un signal de transfert sur le courant d'ionisation. La dernière série d'expériences sur l'effet maser nous permet en particulier de comparer les efficacités relatives du détecteur à états de Rydberg et des détecteurs les plus performants actuels, puisque l'émission maser a été détectée à la fois par un détecteur hétérodyne et par transfert de population. Les figures 82 et 86 montrent que, dans les deux cas, le signal sort nettement du bruit, avec des rapports signal/bruit comparables.

On peut objecter valablement que le détecteur à états de Rydberg est particulièrement adapté à la détection d'un signal maser qu'il émet lui-même et peut ne pas l'être autant pour la détection de signaux extérieurs. Mais il faut aussi remarquer que notre dispositif expérimental n'a en rien été conçu pour en faire un détecteur aux performances optimales et qu'il peut certainement être grandement amélioré.

Pour caractériser de manière plus quantitative la sensibilité de ce type de détecteur, on peut, par exemple, déterminer la puissance équivalente au bruit P^* (NEP) ⁽¹⁷³⁾ de notre dispositif, c'est-à-dire le quotient :

$$P^* = \frac{P}{\sqrt{\Delta\nu}} \quad (\text{VIII.7})$$

de la puissance nécessaire pour obtenir un signal égal au bruit de fond à la racine carrée de la bande passante. L'inverse de P^* , $D^* = \frac{1}{P^*}$, est appelé détectivité. Cette notion a été introduite pour caractériser les détecteurs à bande large et filtrés, pour lesquels ce quotient est à peu près indépendant de la largeur $\Delta\nu$ choisie au niveau de la détection.

Considérons donc une expérience du type de celle décrite dans le paragraphe VII.E où on peuple un niveau n_S ($n \sim 30$) et où on mesure la population du niveau n_P immédiatement supérieur. La fréquence de la transition $n_S \rightarrow n_P$ tombe aux alentours de 100 GHz (3 mm). Lorsqu'il n'y a pas de rayonne-

ment extérieur appliqué sur le guide d'onde d'entrée de notre "détecteur", le boxcar enregistre tout de même un signal à l'emplacement de l'ionisation du niveau P, comme nous l'avons montré dans le chapitre VI.B.3, qui constitue donc un bruit de fond constant. Lorsqu'on applique un signal sur le guide d'onde (par exemple l'harmonique élevé du klystron centimétrique, plutôt que l'onde émise par le carcinotron qu'il est difficile d'atténuer très fortement de manière contrôlable), on observe un accroissement du signal de sortie du boxcar. La puissance donnant un signal qui commence à émerger du bruit correspond à environ 10^{-12} W au niveau des atomes. L'onde étant dispersée sur une surface de l'ordre du cm^2 au niveau de la région d'interaction avec les atomes, cela correspond à des flux de 10^{-12} W/ cm^2 . D'autre part, la bande passante de la détection est de l'ordre du MHz autour de la fréquence de résonance. On en déduit les paramètres de puissance équivalente au bruit et de détectivité de notre dispositif :

$$P^* \approx 10^{-15} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}} , \quad D^* \approx 10^{15} \text{ W}^{-1} \times \text{Hz}^{1/2} .$$

Cet ordre de grandeur correspond à celui indiqué par GALLAGHER (⁸³) à 4,3 mm. Il est meilleur que celui donné par DUCAS et al. (¹⁷⁴) pour une longueur d'onde beaucoup plus petite de l'onde incidente (496 μ). Cette valeur trouvée est compatible avec la valeur théorique de la probabilité de transition telle qu'elle est donnée par l'équation (II.30) : 10^{-12} W/ cm^2 sur 1 MHz saturent la transition $30S \rightarrow 30P$ en 300 μ s. Le signal observé correspond donc à 5% environ de la saturation. Notre dispositif a donc une détectivité légèrement inférieure à celle des détecteurs hétérodynes ($\approx 10^{16} \text{ W}^{-1} \times \text{Hz}^{1/2}$).

2. AMELIORATIONS POSSIBLES

Les ordres de grandeur ainsi déterminés montrent que notre détecteur est déjà compétitif avec bien d'autres détecteurs existants. Quelles sont les améliorations envisageables et quel gain résultant sur la détectivité peut-on attendre ?

L'amélioration essentielle consiste évidemment à réduire le bruit de fond. Or, les expériences décrites dans le chapitre VI et d'autres expériences (⁸³)(⁸⁴) ont montré que celui-ci avait pour principale origine le

rayonnement thermique à température ambiante. La formule (II.33) indique par exemple que le flux thermique à 300°K susceptible d'induire des transferts $30S \rightarrow 30P$ est de l'ordre de $5 \times 10^{-13} \text{ W/cm}^2$. Une fois tenu compte du facteur géométrique (le rayonnement thermique vient de toutes directions, le signal à mesurer d'une seule), on obtient une puissance de bruit compatible avec nos mesures. La solution consiste donc à refroidir les parois de l'enceinte à une température suffisamment basse pour que le rayonnement thermique ne soit plus le facteur dominant de transfert parasite. Des expériences ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾ ont montré que le rayonnement thermique était encore essentiel jusque vers 10°K. En refroidissant à la température de l'hélium liquide, on peut donc espérer gagner un facteur 10 à 100 sur le bruit de fond.

Il est d'autre part possible d'améliorer le couplage géométrique entre l'onde et les atomes de façon à ce que toute l'énergie incidente soit utilisée par les atomes : on peut par exemple utiliser une cavité semi-confo-cale comme celle des chapitres VII et VIII qui focalise l'énergie au waist du mode et constituer une nappe d'atomes excités qui couvre toute la surface transverse du mode de la cavité : un gain d'un facteur 10 environ semble alors possible.

Cette brève discussion montre que la détectivité peut être améliorée d'un facteur 100 à 1000, c'est-à-dire se rapprocher de $10^{18} \text{ W}^{-1} \times \text{Hz}^{1/2}$ sur une bande de 1 MHz. Une telle détectivité n'a encore été obtenue sur aucun détecteur actuellement opérationnel.

Un autre paramètre important est la taille du signal obtenu par unité de puissance incidente sur le détecteur. Ce paramètre est tout à fait ajustable dans notre cas (à la différence de nombreux autres détecteurs), puisqu'il suffit d'augmenter le nombre d'atomes excités ou d'augmenter le temps utile d'expérience (= temps d'interaction $\times$ taux de répétition) en utilisant par exemple des lasers continus.

Mentionnons enfin une autre possibilité : on peut utiliser l'effet maser en tant qu'amplificateur de rayonnement et construire ainsi un détecteur mixte : le faible rayonnement incident est amplifié par le maser à états de Rydberg, puis détecté ensuite par un détecteur classique. Nous étudions actuellement un tel dispositif.

3. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU DETECTEUR A ETATS DE RYDBERG

Nous ne revenons pas ici sur la sensibilité, qui a été analysée dans le paragraphe précédent. Examinons maintenant les autres caractéristiques de notre détecteur :

- Il est intrinsèquement à bande très étroite, à la différence de tous les autres détecteurs existants. On peut l'élargir par des champs électriques inhomogènes, par des champs électriques oscillants ..., mais au détriment de la sensibilité. Il est donc adapté principalement à la détection de sources à bande étroite, comme par exemple les sources étudiées en radio-astronomie.
- Les bandes de détection possibles, centrées sur les différentes transitions $nS \rightarrow n'P$, ne recouvrent évidemment pas tout le spectre : il faut donc balayer ces bandes. Ceci peut être fait notamment par effet Stark, comme l'ont montré KLEPPNER et al. ⁽¹⁷⁴⁾ . On peut aussi utiliser des processus à plusieurs photons de type Raman avec une source extérieure de fréquence ν_{ext} de manière que $|\nu \pm \nu_{\text{ext}}|$ (où ν est la fréquence du rayonnement à mesurer) tombe sur une fréquence atomique, mais là encore au détriment de la sensibilité. On peut donc penser recouvrir par ces méthodes tout le spectre des ondes millimétriques, submillimétriques et infrarouge lointain, avec des "pics" de détectivité au voisinage des fréquences de transition atomique.
- Un défaut inséparable de la grande sensibilité du dispositif est sa faible dynamique, car il suffit d'une faible puissance pour saturer les transitions : le domaine de variation linéaire est donc restreint aux très faibles puissances.

Le "détecteur à états de Rydberg" ne paraît donc pas appelé à remplacer les autres types de détecteur dans un très grand nombre d'applications, car il paie le prix de l'accroissement de sensibilité par un certain nombre de défauts. Néanmoins, il peut s'avérer utile dans un certain nombre d'applications spécifiques, comme par exemple la radioastronomie millimétrique. Son développement, qui nécessite évidemment de nombreuses études plus poussées, apparaît donc comme prometteur, notamment dans le domaine submillimétrique où peu de détecteurs très performants existent à l'heure actuelle.



☆ ☆ CONCLUSION ☆ ☆

En résumé, les principaux résultats du travail exposé dans ce mémoire sont les suivants :

(a) Nous avons mesuré un grand nombre de paramètres caractéristiques des niveaux très excités dans les alcalins, plus précisément :

- ★ Les écarts de structure fine des niveaux D du sodium ($9 \leq n \leq 16$) par battement quantique, des niveaux P du sodium par double résonance et par effet maser ($23 \leq n \leq 36$).
- ★ Les défauts quantiques des séries S, P, D et F dans le sodium avec une très grande précision pour les séries S et P; leur variation avec n pour les séries S et P.
- ★ Les polarisabilités statiques des niveaux S, P, D du sodium ($10 \leq n \leq 40$).
- ★ Le rapport des forces d'oscillateur $\frac{f(6S \rightarrow nP_{3/2})}{f(6S \rightarrow nP_{1/2})}$ dans le césium.

Les valeurs expérimentales ainsi obtenues ont permis de déterminer des formules analytiques simples pour les différentes grandeurs, valables pour toute valeur de n.

(b) Nous avons expérimentalement mis en évidence un certain nombre de propriétés spécifiques des états de Rydberg :

- ☆ leur très grande sensibilité aux champs électrostatiques;
- ☆ l'existence de transferts de population entre niveaux très excités voisins;
- ☆ leur très grande finesse spectrale, par une démonstration des possibilités métrologiques des expériences de double résonance entre états de Rydberg;
- ☆ leur capacité à émettre des impulsions de rayonnement millimétrique de très faible puissance par effet maser;
- ☆ leur très grande sensibilité à tout rayonnement incident capable de les faire transiter vers un niveau voisin.

(c) Nous avons été d'autre part en mesure de prévoir et de calculer un certain nombre d'effets physiques relatifs à ces niveaux : par exemple le déplacement énergétique des niveaux de Rydberg sous l'effet d'une irradiation haute fréquence, à l'aide d'un formalisme général de hamiltonien effectif, ou l'effet du rayonnement thermique sur les niveaux très excités, grâce à une étude détaillée des éléments de matrice du dipôle électrique mettant en jeu au moins un niveau de Rydberg.

En ce qui concerne les prolongements de ce travail, il faut distinguer nettement ce que nous venons de regrouper sous les rubriques a) et b) :

■ La partie spectroscopique proprement dite (a) ne paraît pas devoir être prolongée sur le sodium même, dans la mesure où la précision atteinte dépasse largement celle des déterminations théoriques actuelles. Des études spectroscopiques dans la lignée de celles exposées ici seraient intéressantes si elles portaient sur des états très excités plus compliqués, comme ceux d'atomes à plusieurs électrons ou de molécules.

■ La partie regroupée dans le paragraphe (b) précédent est, par contre, plus une étude préliminaire qu'un travail achevé et appelle un grand nombre de prolongements :

- * dans le domaine métrologique : mesure du Rydberg sur les états très excités de l'hydrogène;
- * sur l'effet maser : étude détaillée de sa dynamique et mise en évidence d'un effet maser mettant en jeu un nombre d'atomes proche de l'unité; éventuellement maser à deux photons;
- * sur la détection de rayonnement : mise au point d'un détecteur opérationnel et compétitif utilisable en radioastronomie par exemple.



☆ ☆ APPENDICE ☆ ☆

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

Classification
Physics Abstracts
2.600 — 3.340

EFFECT OF HIGH FREQUENCY IRRADIATION ON THE DYNAMICAL PROPERTIES OF WEAKLY BOUND ELECTRONS

P. AVAN, C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC and C. FABRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S. (*) et Collège de France,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 18 mars 1976, accepté le 23 avril 1976)

Résumé. — On étudie comment le comportement d'un électron dans des champs statiques électrique ou magnétique est modifié lorsque cet électron interagit également avec une onde électromagnétique haute fréquence. Les nouvelles propriétés dynamiques de l'électron sont décrites par un hamiltonien effectif dont l'expression est établie en utilisant une description quantique du champ électromagnétique et en tenant compte des corrections relativistes jusqu'à l'ordre $1/c^2$. Outre une correction de masse bien connue, on trouve que les nouvelles propriétés dynamiques de l'électron peuvent être comprises en termes de facteurs de forme électrique et magnétique qui ont une interprétation physique simple. Ces résultats généraux sont enfin appliqués à 2 cas simples : perturbation des niveaux de Rydberg d'un atome et modification des fréquences cyclotron et de précession de spin d'un électron dans un champ magnétique uniforme.

Abstract. — We study how the behaviour of an electron in d.c. electric or magnetic fields changes when this electron is simultaneously interacting with a high frequency electromagnetic wave. The new dynamical properties of the electron are described by an effective hamiltonian that we derive using a quantum description of the electromagnetic field and including relativistic corrections up to order $1/c^2$. Besides a well-known mass-shift correction, one finds that the new dynamical properties of the electron can be described in terms of electric and magnetic form factors which have a simple physical interpretation. Finally, these general results are applied to 2 simple cases : perturbation of atomic Rydberg states and modification of the cyclotron and spin precession frequencies of an electron in a static homogeneous magnetic field.

1. Introduction. — 1.1 MOTIVATIONS FOR THIS WORK. — The initial motivation of this work was to extend some previous calculations dealing with the effect of a non-resonant irradiation on a neutral atomic system.

It is well known for example that atomic energy levels are shifted when atoms are interacting with a non-resonant light beam. These so called *light-shifts* have been mainly studied in cases where the main part of the effect is due to virtual transitions to a quasi-resonant state [1, 2, 3, 4, 5] or to a few excited states [6, 7, 8]. But such an approximation is not always possible. For example, when atoms in highly excited states (Rydberg states) interact with an intense light beam having a frequency much higher than the

spacing and the ionization energy of these states, it is necessary to consider the effect of virtual transitions to all atomic states including the continuum. One can ask if it would not be possible in this case to make a convenient approximate evaluation of the infinite sum appearing in the second order term of the perturbation series, which would not require the knowledge of all atomic oscillator strengths.

Another example of a problem which motivated this work is the modification of the g factor of an atomic state under the influence of non-resonant RF irradiation (having a frequency ω much higher than the spin precession frequency ω_0) [9, 10, 11]. The important point is that one always finds a reduction of the g factor, never an enhancement. But it is well known that the g factor of a free electron is increased above the value 2 predicted by the Dirac equation when one takes into account the coupling with the

(*) Associé au C.N.R.S.

quantized electromagnetic field vacuum : the $g - 2$ anomaly [12] is positive. What is the origin of this difference of sign ? Is it due to the fact that one considers in the first case a neutral atomic system, in the second one a charged particle ? Or to the fact that the system is coupled in the first case to a filled mode of the electromagnetic field, in the second one, to the vacuum ? A first step to answer these questions is to determine precisely how the cyclotron and the spin precession frequencies are modified by high frequency irradiation.

We present in this paper a simple approach to these various problems. We consider an electron weakly bound in a d.c. electric field (for example, an electron in a Rydberg state), or orbiting in a d.c. magnetic field, and we try to understand the perturbation of the energy levels of such an electron, when irradiated by a high frequency electromagnetic wave, in terms of corrections to its dynamical properties (corrections to its mass, appearance of electric and magnetic form factors, ...). In other words, we try to understand how the high frequency vibration of the electron (in the incident wave) changes the slow motion of this electron (in the applied d.c. fields).

1.2 CONNECTIONS WITH PREVIOUS WORKS. — The possibility of irradiating electrons with intense laser beams has already stimulated a lot of theoretical works. Most of these treatments consider essentially free electrons. Their purpose is to investigate some non-linear effects appearing in the scattering by the electron of the high intensity incident radiation : harmonic production, intensity dependent frequency shift in Compton scattering, ... or to study some associated effects on the electron itself : mass-shift of an electron in a plane wave, deviation by a high intensity standing wave (Kapitza-Dirac effect), reflection and refraction of free electrons in spatially inhomogeneous laser beams, ... (An important list of references may be found in reference [13] which is a review paper on the subject.)

We will not consider here such scattering problems. Our interest lies in the modifications induced by the light irradiation on the dynamical properties of an electron which is supposed to be weakly bound in a d.c. external field (the electron wave function is confined to a sufficiently small region of space so that one can neglect any spatial variation of the laser intensity within this region and all the corresponding intensity gradient forces). We will show that the electron moves in the static fields as if it had an effective mass greater than m by an amount which is nothing other than the mass shift derived previously for a free electron interacting with a strong electromagnetic wave ⁽¹⁾. But we will also derive a lot of other corrections, which are not related to such a mass

shift, and which may be interpreted in terms of electric and magnetic form factors induced by the incident wave and modifying the coupling of the electron to the static fields. We will discuss in detail these corrections, their physical interpretation and their possible observation.

Most of the previous theoretical treatments mentioned above make use of the exact solutions of the Dirac equation for an electron in a classical plane electromagnetic wave (Volkov's states, see ref. [14]), or of the Green function associated with such a wave equation [15]. Some progress has recently been made in finding exact solutions of the Dirac equation for an electron in a quantized plane wave [16, 17], or in a quantized plane wave and in a constant magnetic field [18]; the motivation of these calculations being essentially to calculate the radiation absorbed or emitted by such an electron.

In the present paper, we do not start from Volkov's solutions, although it would be possible to study the perturbation of such solutions by the external static fields in order to get the modified response of the electron to these static fields (such an approach is suggested in reference [19] but we have not found in the literature any further progress in this direction). We have preferred to work in the non-relativistic limit and use the Foldy-Wouthuysen hamiltonian for describing (up to order v^2/c^2) the coupling of the electron with the static fields and the incident wave. We then derive an effective hamiltonian giving the new perturbed Bohr frequencies associated with the slow motion of the electron in the static fields. We have chosen such an approach for three reasons : (i) It gives the modifications of the dynamical properties of the electron as correction terms to a non-relativistic hamiltonian and the physical interpretation is straightforward. Furthermore, the corrections can be readily evaluated using non-relativistic (2-components) wave functions. (ii) From an experimental point of view, the higher order terms appear to be completely negligible. (iii) It may seem questionable to compute higher order terms from exact solutions of Dirac equation and not from the Q.E.D. formalism.

Let us finally explain why we have chosen a quantum description of the incident wave, rather than a classical one. A quantum treatment of the electromagnetic field gives simultaneously the effect of the coupling with the photons of the mode (stimulated effects) and the effect of the coupling with the empty mode (spontaneous effects). In this paper, we will focus on the stimulated effects. But we will come back later on to the spontaneous effects in connection with the $g - 2$ anomaly. Such an approach will give us the possibility of comparing the 2 types of effects and to get some physical insight into the $g - 2$ problem which has received a lot of attention [20].

1.3 OUTLINE OF THE PAPER. In section 2, we present the effective hamiltonian method and we discuss the classification and the order of magnitude

⁽¹⁾ Let us emphasize however that such a mass shift correction is only valid for a weakly bound electron (see discussion of section 3.1 D).

of the various terms of this hamiltonian. These terms are explicitly given in section 3, and one shows how they can be classically interpreted. Finally, in section 4, we apply our results concerning the effect of high frequency irradiation to 2 cases : the perturbation of Rydberg states and the modification of the cyclotron and spin precession frequencies in a static homogeneous magnetic field.

2. General method. — 2.1 HAMILTONIAN OF THE SYSTEM. — Consider an electron of charge e , rest mass m , which is irradiated by an intense and monochromatic plane wave of pulsation ω , wave vector $\mathbf{k}$ (with $\kappa = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$), polarization ε (linear or circular), and submitted to d.c. electric and magnetic fields, described by the fields $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{B}_0$ or the potentials $\mathbf{A}_0$, φ_0 .

As mentioned above, we will treat quantum-mechanically the interaction with the electromagnetic fields. For the sake of simplicity, we will describe the incident electromagnetic wave (i.e.w.) by a state vector with N photons in the mode $(\mathbf{k}, \varepsilon)$ and 0 in all other modes, represented by the ket $|N\rangle$. We call a and $a^\dagger$ the annihilation and creation operators operating in this mode.

In order to describe the interaction between the electron and the different fields, we can of course use the Pauli hamiltonian. But we thus neglect several interesting relativistic effects, which may be not negligible in some cases. To take into account such effects, we will use the non-relativistic limit of the Dirac equation, computed up to 2nd order in powers of v/c : all relativistic effects up to $1/c^2$ will then be described.

It is possible, by the method of Foldy and Wouthuysen, to derive from the Dirac equation the relativistic corrections to the Pauli hamiltonian. In our special case, we must slightly modify this technique, because the fields we deal with are quantized, and the corresponding operators do not commute. The final result is the same if we ignore a constant term. In the Coulomb gauge this non-relativistic hamiltonian can be written as :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{FW} = & \hbar\omega a^\dagger a + \frac{\pi^2}{2m} + e\varphi_0 - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_t - \\ & - \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla \cdot \mathbf{E}_t - \frac{e\hbar}{8m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}_t \times \boldsymbol{\pi} - \boldsymbol{\pi} \times \mathbf{E}_t) - \\ & - \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\pi^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_t \right)^2. \quad (2.1) \end{aligned}$$

In this expression, $\mathbf{E}_t$ and $\mathbf{B}_t$ are the total fields (static + plane wave).

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}_0 - e\mathbf{A}_r \quad (2.2)$$

$$= \boldsymbol{\pi}_0 - e\mathbf{A}_r \quad (2.3)$$

is the electron linear momentum. The radiation field vector potential $\mathbf{A}_r$ has the following expression :

$$\mathbf{A}_r = \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega L^3}} (a\varepsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a^\dagger \varepsilon^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (2.4)$$

(L^3 : quantization volume). We will also use the r.m.s. value E of the radiation electric field $\mathbf{E}_r$, which is related to the number N of photons by the equation :

$$N\hbar\omega = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 L^3. \quad (2.5)$$

This equation expresses the equality between the two expressions (quantum-mechanical and classical) of the i.e.w. energy within the volume L^3 .

In the expression (2.1), the first line gives the free radiation hamiltonian and the electronic Pauli hamiltonian. In the second line the following terms appear successively : the Darwin term, the spin-orbit term, the relativistic mass correction.

Let us now separate the contributions of the different fields. $\mathcal{H}_{FW}$ is then a sum of three terms :

- The free field hamiltonian $\mathcal{H}_f$:

$$\mathcal{H}_f = \hbar\omega a^\dagger a. \quad (2.6)$$

- The electronic hamiltonian $\mathcal{H}_e$, describing the electron in presence of the static fields only :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e = & \frac{\pi_0^2}{2m} + e\varphi_0 - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 + \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta\varphi_0 + \\ & + \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla\varphi_0 \times \boldsymbol{\pi}_0) - \\ & - \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \right)^2. \quad (2.7) \end{aligned}$$

- The interaction hamiltonian $\mathcal{H}_i$, describing the interaction between the electron and the i.e.w. splits into two terms : $\mathcal{H}_{i1}$, linear in a and $a^\dagger$, $\mathcal{H}_{i2}$, containing all higher order terms in a and $a^\dagger$, which are respectively given, when one takes into account only terms up to $\frac{1}{c^2}$ (with $|\mathbf{B}_r| = \frac{\omega}{c} |\mathbf{A}_r|$), by the following expressions :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{i1} = & -\frac{e}{m} \mathbf{A}_r \cdot \boldsymbol{\pi}_0 - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_r + \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}_0 \times \mathbf{A}_r) - \\ & - \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}_r \times \boldsymbol{\pi}_0) + \frac{e}{2m^2 c^2} \times \\ & \times \left\{ \mathbf{A}_r \cdot \boldsymbol{\pi}_0 \left(\frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \right) + \text{herm. conj.} \right\} \quad (2.8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{i2} = & \frac{1}{2m} e^2 \mathbf{A}_r^2 + \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}_r \times \mathbf{A}_r) - \\ & - \frac{e^2 \mathbf{A}_r^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \right) - \\ & - \frac{e^2}{8m^3 c^2} (2 \mathbf{A}_r \cdot \boldsymbol{\pi}_0 - e\mathbf{A}_r^2)^2. \quad (2.9) \end{aligned}$$

2.2 EFFECTIVE HAMILTONIAN METHOD. — We first consider the energies of the system electron + photons without any mutual interaction. Let $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \dots$ be the eigenvalues of the electronic hamiltonian $\mathcal{H}_e$, corresponding to eigenstates $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \dots$. The hypothesis of a high frequency, non-resonant field can be specified in the following way :

For every pair α, β :

$$|\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta| \ll \hbar\omega. \quad (2.10)$$

The energy diagram is represented on figure 1. As we will see later, the relevant states bunch into well separated multiplicities ε_N , corresponding to tensorial product states $|N\rangle \otimes |\alpha\rangle$.

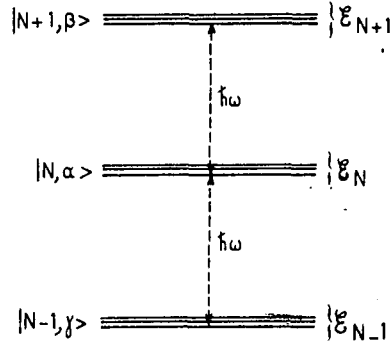


FIG. 1. — Energy diagram of the system electron + photons without interaction (N : number of photons, α, β, γ : electron states). The high frequency condition ensures that the multiplicities... $\varepsilon_{N-1}, \varepsilon_N, \varepsilon_{N+1}, \dots$ are well separated.

The hamiltonian $\mathcal{H}_I$, describing the interaction between the electron and the photon field, can be divided into two parts :

- an *off-diagonal* part, coupling multiplicities ε_N and $\varepsilon_{N'}$, corresponding to different photon numbers ;
- a *diagonal* part, only operating inside the multiplicity ε_N .

We now suppose that the off-diagonal part of the coupling is small compared to the splitting between two multiplicities, i.e. :

$$|\langle N, \alpha | \mathcal{H}_I | N', \beta \rangle| \ll \hbar\omega \quad \text{if } N \neq N'. \quad (2.11)$$

It is therefore possible to apply perturbation theory to obtain the eigenfrequencies and the eigenstates of the total hamiltonian. Due to the coupling $\mathcal{H}_I$, these eigenstates do not correspond to a well-defined value of N : in the evolution of the electronic variables, some frequencies close to ω and its multiples appear, corresponding to the classical picture of an electron vibrating in the electric field of the i.e.w. Moreover, the energy splittings inside a given multiplicity, and consequently the slow motion of the electron, are modified. This modification of the dynamical electronic properties in the static fields is precisely what we call *dressing* of the electron, and can be interpreted in two different ways :

- In quantum language, the virtual absorption and reemission of incident photons (and the reverse process) influence the electronic behaviour in an applied static field.

- In classical language, the slow motion of the electron due to the applied fields is affected by the high frequency vibration induced by the i.e.w.

As we are mainly interested in this modification of the electron's dynamical properties, we only need the low Bohr frequencies of the system. We will now show that these frequencies can be obtained by a purely operator method, called the effective hamiltonian method. The idea is to apply a unitary transformation U to the total hamiltonian in such a way that it eliminates the off-diagonal part of the coupling to a given order of perturbation. The transformed hamiltonian $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, called effective hamiltonian, has thus the same eigenvalues as the total hamiltonian, but it only acts within a given multiplicity, i.e. operates only on electronic variables.

Before giving the explicit form of the effective hamiltonian, let us make two important remarks :

(i) The energy spectrum of any electron has not, in fact, an upperbound : rigorously speaking, it is not correct to consider that the multiplicities ε_N are well separated since some states of ε_N are degenerate with some states of $\varepsilon_{N'}$ ($N' \neq N$) ; this simply expresses the fact that real transitions are possible between electronic states under the influence of the i.e.w. We can ignore the coupling between these degenerate states provided that the corresponding matrix elements are sufficiently small. More precisely, we will suppose that the time constants associated with the resonant (or quasi-resonant) couplings are much longer than the characteristic evolution times in the applied static fields (of the order of $\frac{2\pi}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}$). This condition must be checked in each particular case.

(ii) The effective hamiltonian method yields the eigenvalues of the total hamiltonian, but not its eigenstates. If they are needed, we must perform the inverse unitary transformation $U^\dagger$ on the eigenstates of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$.

We show in appendix A (see also [21]) that the matrix elements of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, up to 2nd order of perturbation, can be expressed as :

$$\begin{aligned} \langle N, \alpha | \mathcal{H}_{\text{eff}} | N, \beta \rangle &= \langle \alpha | \mathcal{H}_e | \beta \rangle + \\ &+ N\hbar\omega + \langle N, \alpha | \mathcal{H}_I | N, \beta \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\gamma, \gamma' \\ (N' \neq N)}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{N,\alpha} - \varepsilon_{N',\gamma}} + \frac{1}{\varepsilon_{N,\beta} - \varepsilon_{N',\gamma'}} \right) \\ &\times \langle N, \alpha | \mathcal{H}_I | N', \gamma \rangle \langle N', \gamma' | \mathcal{H}_I | N, \beta \rangle. \quad (2.12) \end{aligned}$$

This expression reduces to the usual perturbation development for the diagonal elements

$\langle N, \alpha | \mathcal{H}_{\text{eff}} | N, \alpha \rangle$. It is different for the off-diagonal elements inside δ_N : instead of taking the usual energy fraction $\frac{1}{\delta_{N,\alpha} - \delta_{N',\gamma}}$, we take the mean value of the 2 possible fractions.

The energy denominators are more precisely written as

$$\delta_x - \delta_y + (N - N') \hbar \omega.$$

We can thus take into account the inequality (2.10) and expand the energy fractions in powers of $\frac{\delta_x - \delta_y}{\hbar \omega}$, so that the electronic energies do not appear any more in the denominator.

So far, $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ is only defined by its matrix elements.

We now show that we can obtain a pure operator form of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, only acting on electronic variables.

2.3 OPERATOR FORM OF THE ELECTRONIC EFFECTIVE HAMILTONIAN. — Let us disentangle in $\mathcal{H}_{\text{e}1}$ and in $\mathcal{H}_{\text{e}2}$ the electronic and field operators :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{e}1} &= V^+ a^\dagger + V^- a \\ \mathcal{H}_{\text{e}2} &= V^{++} (a^\dagger)^2 + V^{+-} a^\dagger a + \\ &\quad + V^{-+} a a^\dagger + V^{--} (a)^2 + V_3 \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

V_3 contains the terms of (2.9) which are proportional to e^3 and e^4 , whereas the four first terms of $\mathcal{H}_{\text{e}1}$ are proportional to e^2 . The electronic operators have the following expressions :

$$\begin{aligned} V^- &= \sqrt{\frac{\hbar}{2 \epsilon_0 \omega L^3}} \left[-\frac{e}{m} e^{ik \cdot r} \epsilon \cdot \pi_0 - \frac{ie\hbar}{2m} e^{ik \cdot r} \sigma \cdot (\mathbf{k} \times \epsilon) + \frac{e^2 \hbar}{4 m^2 c^2} e^{ik \cdot r} \sigma \cdot (\mathbf{E}_0 \times \epsilon) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{ie\hbar \omega}{4 m^2 c^2} e^{ik \cdot r} \sigma \cdot (\epsilon \times \pi_0) + \frac{e}{4 m^2 c^2} \left\{ (2 e^{ik \cdot r} \epsilon \cdot \pi_0 + i\hbar e^{ik \cdot r} \mathbf{k} \times \epsilon) \left(\frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \sigma \cdot \mathbf{B}_0 \right) + \text{herm. conj.} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$V^+ = (V^-)^\dagger$$

$$\begin{aligned} V^{--} &= \frac{\hbar}{2 \epsilon_0 \omega L^3} \left[\frac{e^2}{2m} + \frac{ie^2 \hbar \omega}{4 m^2 c^2} \sigma \cdot (\epsilon \times \epsilon^*) - \frac{e^2}{2 m^2 c^2} \left(\frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2m} \sigma \cdot \mathbf{B}_0 \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{8 m^3 c^2} (2 \epsilon \cdot \pi_0 + i\hbar \sigma \cdot (\mathbf{k} \times \epsilon)) (2 \epsilon^* \cdot \pi_0 - i\hbar \sigma \cdot (\mathbf{k} \times \epsilon^*)) \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

V^{+-} is obtained from V^{--} by changing ϵ to ϵ^* and i to $-i$.

The $V^{--} a^2$ and $V^{++} (a^\dagger)^2$ terms, which couple the δ_N and $\delta_{N \pm 2}$ multiplicities, give rise to 4-photon processes (2 absorptions, 2 emissions). These terms have the same order of magnitude as 4th order perturbation terms, and we can therefore neglect them. For the same reason, taking into account the V_3 term in $\mathcal{H}_{\text{e}2}$ is inconsistent with a second order perturbation treatment, and we will therefore neglect V_3 .

Now, if we develop the energy fractions up to 2nd order in powers of $\left(\frac{\delta_x - \delta_y}{\hbar \omega} \right)$, we obtain the following expression of the effective hamiltonian, where all field operators have disappeared :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} &= \mathcal{H}_e + N V^{+-} + (N + 1) V^{-+} - \frac{N}{\hbar \omega} [V^-, V^+] - \frac{1}{\hbar \omega} V^- V^+ - \\ &\quad - \frac{N}{2 \hbar^2 \omega^2} ([V^-, [V^+, \mathcal{H}_e]] + [V^+, [V^-, \mathcal{H}_e]]) - \frac{1}{2 \hbar^2 \omega^2} ([\mathcal{H}_e, V^-] V^+ - V^- [\mathcal{H}_e, V^+]) \\ &\quad - \frac{N}{2 \hbar^3 \omega^3} ([V^-, [[V^+, \mathcal{H}_e], \mathcal{H}_e]] - [V^+, [[V^-, \mathcal{H}_e], \mathcal{H}_e]]) \\ &\quad - \frac{1}{2 \hbar^3 \omega^3} (\mathcal{H}_e [\mathcal{H}_e, V^-] V^+ - V^- [\mathcal{H}_e, V^+] \mathcal{H}_e + V^- \mathcal{H}_e [\mathcal{H}_e, V^+] - [\mathcal{H}_e, V^-] \mathcal{H}_e V^+). \end{aligned} \quad (2.16)$$

The effective hamiltonian (2.16) exhibits two kinds of terms :

(i) N -independent terms, which describe the contribution of the considered $(\mathbf{k}, \epsilon)$ mode to *spontaneous* effects, due to the coupling of the electron with the vacuum. We will focus on the physical interpretation of these terms in a subsequent paper.

(ii) Terms proportional to N , which are proportional to the light intensity and describe effects

stimulated by the i.e.w. As mentioned in the introduction, in the present paper we will only consider these terms (we ignore all spontaneous effects)⁽²⁾.

⁽²⁾ Strictly speaking, all modes contribute to spontaneous effects and should be considered. The corresponding effects can be accounted for by introducing the usual radiative corrections in the electronic hamiltonian (see for example ref. [22]). Such a procedure renormalizes the unperturbed hamiltonian and also slightly modifies the stimulated terms of the effective hamiltonian. To simplify, we will discard these radiative corrections to the stimulated terms.

The expression (2.16) of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ contains terms like : $V^+ \mathcal{H}_e V^- / (\hbar\omega)^2$: such terms take into account not only the effect of a virtual transition via $\delta_{N\pm 1}$, but also the effect of an intermediate evolution inside $\delta_{N\pm 1}$ due to $\mathcal{H}_e$, i.e. due to the applied static fields : these terms describe the dressed electron polarization under the effect of the applied static fields.

The expressions (2.14) and (2.15) of V^+ and V^- contain a lot of propagation factors $e^{\pm ikr}$. These factors are important and we cannot make the dipole approximation $e^{ikr} = 1$, because the development of these factors gives powers of $ikr = i\omega r/c$, proportional to $1/c, 1/c^2, \dots$: we must keep such terms since we want to make a consistent calculation up to 2nd order in powers of $1/c$. As a matter of fact, this factor can be exactly accounted for, because it is nothing else than a translation operator in momentum space.

To summarize, we can say that the final expression of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ is obtained by making several developments :

(i) Development in powers of $1/c$ up to $1/c^2$ in the Foldy-Wouthuysen hamiltonian and in the calculation of the effective hamiltonian.

(ii) Perturbation development up to 2nd order in E (r.m.s. electric field of the i.e.w.) in the expression (2.12) of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$.

(iii) Development of the energy fraction $\frac{1}{\delta_x - \delta_y \pm \hbar\omega}$ in powers of $\mathcal{H}_e/\hbar\omega$.

A great number of terms therefore appear in $\mathcal{H}_{\text{eff}}$: we then need a precise determination of their order of magnitude (in terms of the characteristic parameters of the problem) in order to keep in the hamiltonian all the terms up to a well defined order of magnitude, and only these ones.

2.4 CLASSIFICATION OF THE DIFFERENT TERMS. — The problem we deal with depends on a small number of independent characteristic energies :

— The coupling between the electron and the plane wave can be specified by the vibrational kinetic energy δ_v of the electron in the classical electric field of the i.e.w. (see eq. (B. 7) of appendix B) :

$$\delta_v = \frac{e^2 E^2}{2 m \omega^2}. \quad (2.17)$$

— The coupling between the electron and the applied static fields is characterized by the energy δ_b : the expression of δ_b depends on the particular problem we are interested in : it can be for example $\hbar\omega_c$ (ω_c : cyclotron frequency) in the case of a static magnetic field, or $x^2 m c^2 / 2 n^2$ in the case of a Coulomb field, etc...

— The free photon field and the free electron are characterized by the energies $\hbar\omega$ and $m c^2$.

It is easy to see that the order of magnitude of each term in V^- or V^+ , and hence in the effective hamiltonian can be expressed as a function of these four characteristic energies. For example, the second term

in NV^- (eq. (2.15)) has the following order of magnitude :

$$\begin{aligned} \frac{ie^2 \hbar^2 N}{8 \epsilon_0 L^3 m^2 c^2} \sigma \cdot (\epsilon \times \epsilon^*) &\approx \frac{e^2 \hbar^2 N}{\epsilon_0 m^2 c^2 L^3} = \\ &= \frac{e^2 \hbar E^2}{m^2 c^2 \omega} \approx \delta_v \frac{\hbar\omega}{m c^2}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

In order to be sure of the convergence of the different developments which appear in the calculation of the effective hamiltonian, we will suppose that the following conditions are fulfilled :

(i) High frequency condition :

— well separated multiplicities i.e. :

$$\delta_b \ll \hbar\omega, \quad (2.19)$$

— negligible real transitions.

(ii) Weak coupling condition :

$$\delta_v \ll \hbar\omega. \quad (2.20)$$

(iii) Non-relativistic condition for the photon energy :

$$\hbar\omega \ll m c^2 \quad (2.21)$$

which implies, according to (2.19) and (2.20), that all the energies involved in the problem are also small compared to $m c^2$.

With the help of these inequalities, we are now able to classify the different terms in $\mathcal{H}_{\text{eff}}$. We need now some criteria to stop the different developments in the final expression of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$. In this paper :

— we compute all terms in $1/c$ up to $1/c^2$,

— we keep linear terms with respect to δ_v ,

— we keep linear terms with respect to δ_b (linear response to the applied fields), but also the major quadratic terms, of the order of $\delta_b^2/mc^2, \delta_v \delta_b^2/(\hbar\omega)^2$. We will neglect the smallest ones, of the order of $\delta_v \delta_b^2/\hbar\omega m c^2$.

3. Explicit form of the effective hamiltonian-physical interpretation of the results. — In this section, we give the explicit form of the effective hamiltonian, more precisely of the *stimulated* terms of this hamiltonian. As the general method for calculating and classifying these terms has been explained in detail in the previous section, we don't give here the details of the calculation. We prefer to focus on physical discussions and to show how each term of this effective hamiltonian can be classically interpreted as a result of the vibration of the electron and of its spin in the i.e.w. Some results concerning the classical motion of an electron in a plane wave, and which are referred to in the following discussion, are recalled in appendix B.

We will consider separately the spin independent and the spin dependent terms of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$.

3.1 SPIN INDEPENDENT PART OF $\mathcal{H}_{\text{eff}}^1$: $\mathcal{H}_{\text{eff}}^1$. — We find for $\mathcal{H}_{\text{eff}}^1$ the following expression :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^1 = & mc^2 + \frac{\pi_0^2}{2m} + e\phi_0 + \frac{e\hbar^2 \Delta\phi_0}{8m^2 c^2} - \frac{\pi_0^4}{8m^3 c^2} + \\ & + \delta_v - \frac{\delta_v}{mc^2} \frac{\pi_0^2}{2m} + \\ & + e\phi_0' - \frac{e}{2m} (\mathbf{A}_0' \cdot \pi_0 + \pi_0 \cdot \mathbf{A}_0') + \\ & + W_p + W_d + W_p'. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Where ϕ_0' , $\mathbf{A}_0'$, W_p , W_d , W_p' are defined and discussed below (see eq. (3.3), (3.4), (3.6), (3.7), (3.8), (3.11)).

The first line of (3.1) does not depend on the i.e.w. It represents the well known spin independent hamiltonian of an electron interacting with the static potentials $\mathbf{A}_0$, ϕ_0 (we have discarded a small term proportional to $\mathbf{B}_0^2$). The three last lines of (3.1) represent corrections due to the vibration of the electron in the i.e.w. and can be associated with three different physical processes.

(i) *The vibrating electron has an effective mass greater than m .* — The two terms of the second line of (3.1) represent corrections (to mc^2 and $\pi_0^2/2m$) which are easily interpreted as resulting from a change of the electron mass :

$$m \rightarrow m_{\text{eff}} = m + \frac{\delta_v}{c^2} \quad (3.2)$$

where δ_v is the vibrational kinetic energy given in (2.17).

The mass shift $\delta_v/c^2 = e^2 E^2 / 2m\omega^2 c^2$ can be considered as due to the high frequency vibration of the electron which is induced by the i.e.w. and which is superimposed on its slow motion in the static fields. This physical picture clearly shows that such a mass shift does not exist for low frequency irradiation ($\hbar\omega \ll \delta_b$) since, in that case, the i.e.w. appears to the electron as a quasi-static electric field which polarizes the electronic orbit and produces a Stark-shift independent of ω .

(ii) *The vibrating electron averages the applied static fields in a small region around its mean position.* — The quantities ϕ_0' and $\mathbf{A}_0'$ appearing in the third line of (3.1) satisfy :

$$\phi_0' = \frac{e^2 E^2}{2m^2 \omega^4} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \nabla) \phi_0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{A}_0' = \frac{e^2 E^2}{2m^2 \omega^4} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \nabla) \mathbf{B}_0. \quad (3.4)$$

The interpretation of the corresponding terms of (3.1) is quite simple. In the electric field of the i.e.w., the electron vibrates around its mean position $\mathbf{r}_0$ with a frequency ω and an amplitude of the order of $eE/m\omega^2$. Consequently, it averages the applied static fields in a small region around $\mathbf{r}_0$ having linear dimensions of the order of $eE/m\omega^2$.

More precisely, consider for example the electrostatic energy of the electron which can be written as $e\phi_0(\mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\rho})$ where $\boldsymbol{\rho}$ is the deviation from the average position $\mathbf{r}_0$. A Taylor expansion of $e\phi_0(\mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\rho})$ gives :

$$\begin{aligned} e\phi_0(\mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\rho}) = & e\phi_0(\mathbf{r}_0) + e(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \phi_0(\mathbf{r}_0) + \\ & + \frac{1}{2} e(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \phi_0(\mathbf{r}_0) + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

Using the expression of $\boldsymbol{\rho}$ calculated in appendix B (see eq. (B.6)), and averaging over one period $2\pi/\omega$ of the i.e.w., one finds that the first order correction vanishes ($\bar{\boldsymbol{\rho}} = 0$) and that the second order one reduces to $e\phi_0'$ where ϕ_0' is given by (3.3).

A similar calculation shows that the electron *sees* an average magnetic field which is

$$\mathbf{B}_0 + \frac{e^2 E^2}{2m^2 \omega^4} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \nabla) \mathbf{B}_0.$$

Such a correction in $\mathbf{B}_0$ is obtained by replacing $\mathbf{A}_0$ by $\mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0'$, where $\nabla \times \mathbf{A}_0'$ satisfies (3.4), so that the kinetic energy term becomes

$$(\mathbf{p} - e\mathbf{A}_0 - e\mathbf{A}_0')^2 / 2m = (\pi_0 - e\mathbf{A}_0')^2 / 2m.$$

The lowest order correction in $\mathbf{A}_0'$ is

$$-e(\pi_0 \mathbf{A}_0' + \mathbf{A}_0' \pi_0) / 2m,$$

i.e. the last term of the fourth line of (3.1) (the $\mathbf{A}_0'^2$ term does not appear in $\mathcal{H}_{\text{eff}}^1$ since it is fourth order in E).

(iii) *The vibration of the electronic charge gives rise to a small orbital magnetic moment which is coupled to the static fields.* — The 2 terms W_p and W_d of the last line of (3.1) are given by :

$$W_p = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.6)$$

where :

$$\boldsymbol{\mu} = i\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}^* \frac{e^3 E^2}{2m^2 \omega^3} \quad (3.7)$$

and

$$W_d = \frac{e^4 E^2}{2m^3 \omega^4} [\mathbf{B}_0^2 - (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B}_0) (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{B}_0)] \quad (3.8)$$

W_p is proportional to B_0 (paramagnetic term), W_d to B_0^2 (diamagnetic term). They can be interpreted in the following way :

The vibrating charge has an orbital magnetic moment :

$$\mathcal{M}_v = \frac{e}{2m} (\boldsymbol{\rho} \times m\mathbf{v}) = \frac{e}{2} (\boldsymbol{\rho} \times \mathbf{v}) \quad (3.9)$$

which can be calculated from the expressions of $\boldsymbol{\rho}$ and $\mathbf{v}$ given in appendix B (eq. (B.8) and (B.9)). When averaging $\mathcal{M}_v$ over one period $2\pi/\omega$ of the i.e.w. one gets (neglecting terms in B_0^2) :

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{M}_v} = & i\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}^* \frac{e^3 E^2}{2m^2 \omega^3} + \frac{e^4 E^2}{2m^3 \omega^4} \times \\ & \times [(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B}_0) \boldsymbol{\varepsilon}^* + (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{B}_0) \boldsymbol{\varepsilon} - 2\mathbf{B}_0]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

The first term of (3.10) coincides with (3.7) and represents the B_0 -independent part of $\mathcal{M}_v$. Its coupling with B_0 gives just the W_p term of (3.1) : μ is parallel to κ ($\varepsilon \times \varepsilon^*$ is proportional to κ) and vanishes for linear polarization ($\varepsilon \times \varepsilon^* = 0$ when $\varepsilon = \varepsilon^*$). This is obvious since in that case the electron vibrates along a straight line and ρ and v are parallel (see appendix B). For elliptical polarization of the i.e.w., the electron moves along an ellipse in a plane perpendicular to κ and μ gets a non-zero value, proportional to the area of the ellipse. One can easily show that μ is maximum for a circular polarization of the i.e.w. in which case the electron moves along a circle.

The second term of (3.10) represents the corrections to μ associated with the modifications of the electronic motion induced by B_0 . This term is different from zero even for linear polarization. This is due to the fact that the magnetic force $ev \times B_0$ transforms the rectilinear motion of the electron into an elliptical one (see appendix B), giving rise to a magnetic moment proportional to B_0 . The coupling of the last term

of (3.10) to the static magnetic field (integrated from 0 to B_0 , which gives rise to a factor 1/2) reproduces the W_d term of (3.1).

The last term W_p'' of (3.1) may be written as :

$$W_p'' = \mu \cdot \kappa \left[B_0 \cdot \frac{\pi_0}{mc} - (\kappa \cdot B_0) \left(\kappa \cdot \frac{\pi_0}{mc} \right) - \left(\kappa \cdot \frac{\pi_0}{mc} \right) (\kappa \cdot B_0) \right] \quad (3.11)$$

W_p'' , which is smaller than W_p by a factor of the order of $\sqrt{\varepsilon_b/mc^2} \sim v/c$, represents kinematic relativistic corrections to W_p . These corrections can be computed classically when one takes into account the Doppler effect, the aberration, and the variation of the electric field intensity experienced by the electron moving with the (slow) velocity π_0/m .

3.2 SPIN DEPENDENT PART OF $\mathcal{H}_{\text{eff}}$: $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{II}}$. — We find for $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{II}}$ the following expression :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{II}} = & -\frac{e\hbar}{2m} \sigma \cdot B_0 - \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \sigma \cdot (E_0 \times \pi_0) + \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \left(\frac{\pi_0^2}{2m} \sigma \cdot B_0 + \sigma \cdot B_0 \frac{\pi_0^2}{2m} \right) + \\ & + \frac{\varepsilon_v}{2mc^2} \frac{e\hbar}{2m} \{ 2(\kappa \cdot B_0)(\kappa \cdot \sigma) + (\varepsilon^* \cdot B_0)(\varepsilon \cdot \sigma) + (\varepsilon \cdot B_0)(\varepsilon^* \cdot \sigma) + \\ & + 2\sigma \cdot B_0 - \\ & - 2\sigma \cdot B_0 + (\varepsilon^* \cdot B_0)(\varepsilon \cdot \sigma) + (\varepsilon \cdot B_0)(\varepsilon^* \cdot \sigma) + \\ & + 2[(\kappa \times \varepsilon^*) \cdot B_0][(\kappa \times \varepsilon) \cdot \sigma] + 2[(\kappa \times \varepsilon) \cdot B_0][(\kappa \times \varepsilon^*) \cdot \sigma] \}. \quad (3.12) \end{aligned}$$

The terms of the first line of (3.12) do not depend on ε_v . They represent the coupling of the spin magnetic moment $\frac{e\hbar}{2m} \sigma$ to B_0 , the spin orbit interaction and velocity dependent mass corrections. The last four lines represent corrections due to the coupling with the i.e.w. Before discussing them, let us note that they can be rewritten simply as :

$$-\frac{e}{2m} \sum_{ij} \delta g_{ij} \sigma_i B_{0j} \quad (3.13)$$

where δg_{ij} appears as an anisotropic Landé factor correction. This tensor is particularly simple for linear or circular polarization. In both cases, it is given by :

$$\delta g_{ij} = \frac{\varepsilon_v}{mc^2} (\kappa_i \kappa_j - 2\delta_{ij}). \quad (3.14)$$

The physical interpretation of the last 4 lines of (3.12) can be given in terms of 4 different physical processes :

(i) *The spin magnetic moment is reduced as a consequence of its coupling with the magnetic field B_r of the i.e.w.* — The correction associated with the second line of (3.12) is due to the vibration of the spin

magnetic moment $\frac{e\hbar}{2m} \sigma$ which is driven by the magnetic field B_r of the i.e.w. (this correction is obtained when replacing V by $-\frac{e\hbar}{2m} \sigma \cdot B_r$ in the third line of (2.16)).

This explains why the terms contained in the second line of (3.12) have the same structure as the ones which describe the modification of the magnetic moment of a neutral atom interacting with a non-resonant RF field (having a frequency ω higher than the atomic Larmor frequency ω_0). Their physical meaning is the same. The spin magnetic moment oscillates at frequency ω around a mean direction (see Fig. 2). The length of

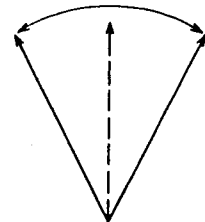


FIG. 2. The oscillation of the spin magnetic moment in the incident wave leads to a smaller effective moment (dashed arrow).

the magnetic moment does not change during this oscillation but, as its direction is smeared out over a

finite angle, its average value over a period $2\pi/\omega$ is reduced and this reduces the coupling of the spin with an applied static field $\mathbf{B}_0$. The effect is of course anisotropic since it depends on the relative directions of $\mathbf{B}_0$ and $\mathbf{B}_r$.

Remark : When the polarization is circular or elliptical, the magnetic coupling $-\frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_r$ gives rise to another term in $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{II}}$ which can be written for right circular polarization as :

$$-\frac{e^2 \hbar E^2}{4 m^2 c^2 \omega} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (3.15)$$

This term is well known for neutral atoms and corresponds to the coupling of the spin with the fictitious d.c. magnetic field associated with the rotating magnetic field $\mathbf{B}_r$ [23]. A simple classical derivation of this effect is given in appendix C.

We have not written (3.15) in (3.12), since this term is exactly cancelled by another one which will be discussed later on (and which does not exist for neutral atoms).

The three last lines of (3.12) represent spin-dependent interactions which do not exist for a neutral particle since they are direct consequences of the vibration of the charged particle in the i.e.w.

(ii) *The vibrating electron has a greater mass and, consequently, a smaller g factor.* — The third line of (3.12) may be interpreted as a correction resulting from the substitution of

$$m_{\text{eff}} = m + \frac{\varepsilon_v}{c^2}$$

to m in the electron g factor e/m appearing in the first term of $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{II}}$.

(iii) *The electron, vibrating in $\mathbf{E}_r$, sees a moving magnetic field which interacts with its spin magnetic moment.* — The moving magnetic field seen by the electron vibrating in $\mathbf{E}_r$ may be written as :

$$\mathbf{B}_{\text{mot}} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}_r \quad (3.16)$$

As $\mathbf{v}$ oscillates at the same frequency as $\mathbf{E}_r$, $\mathbf{B}_{\text{mot}}$ has a d.c. component which can be calculated by replacing in (3.16) $\mathbf{v}$ and $\mathbf{E}_r$ by the expressions (B.8) and (B.3) of appendix B and by averaging over a period $2\pi/\omega$ of the i.e.w. One gets in this way :

$$\overline{\mathbf{B}_{\text{mot}}} = -i\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}^* \frac{eE^2}{2mc^2\omega} - \frac{e^2 E^2}{4m^2 c^2 \omega^2} \times \\ \times [(\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{B}_0) \boldsymbol{\varepsilon} + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B}_0) \boldsymbol{\varepsilon}^* - 2\mathbf{B}_0] \quad (3.17)$$

The spin magnetic moment couples to $\overline{\mathbf{B}_{\text{mot}}}$ giving

rise to an interaction :

$$-\frac{1}{2} \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \overline{\mathbf{B}_{\text{mot}}} \quad (3.18)$$

We have added a factor $\frac{1}{2}$ because of the Thomas precession.

The first term of (3.17) gives a B_0 -independent interaction which only exists for circular or elliptical polarization and which can be written as

$$\frac{e^2 \hbar E^2}{4 m^2 c^2 \omega} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (3.19)$$

in the case of right circular polarization (for which $i\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}^* = \boldsymbol{\kappa}$). As mentioned above, we see that this term exactly cancels (3.15). It can be seen however that such a cancellation only occurs because we have taken the electron g factor exactly equal to 2 and also as a consequence of the relation $|\mathbf{E}_r| = c|\mathbf{B}_r|$ between $|\mathbf{E}_r|$ and $|\mathbf{B}_r|$ (the term (3.15) comes from the coupling with $\mathbf{B}_r$ whereas (3.19) involves $\mathbf{E}_r$). With other configurations of the electromagnetic field (such as those existing in cavities), one expects that a net effect should remain when one adds the expressions corresponding to (3.15) and (3.19).

The second term of (3.17) represents the consequences on $\mathbf{B}_{\text{mot}}$ of the modifications of the electronic vibration induced by the static field $\mathbf{B}_0$. For example, for linear polarization, the first term of (3.17) vanishes ($\mathbf{E}_r$ and $\mathbf{v}$ are parallel for $\mathbf{B}_0 = 0$), but the effect of $\mathbf{B}_0$ is to transform the rectilinear motion of the electron into an elliptical one (see appendix B), and $\mathbf{v} \times \mathbf{E}_r$ gets a non-zero value. When inserted into (3.18), the last term of (3.17) gives exactly the fourth line of (3.12).

(iv) *The vibrating electron can rectify the magnetic field $\mathbf{B}_r$ of the i.e.w.* — The modulation of $\mathbf{B}_r(\mathbf{r}, t)$ due to the sinusoidal variation of the position $\mathbf{r}$ of the electron can combine with the temporal dependence of $\mathbf{B}_r(\mathbf{r}, t)$ ($e^{\pm i\omega t}$ factors) to give a d.c. term.

In the expansion of $\mathbf{B}_r(\mathbf{r}, t)$ in powers of $(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r})$, the lowest order term depending on $\mathbf{r}$ is (see equation (B.2) of appendix B) :

$$-\frac{E\omega}{c^2 \sqrt{2}} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}) [e^{-i\omega t} \boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon} + e^{i\omega t} \boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}^*] \quad (3.20)$$

Let us replace $\mathbf{r}$ in (3.20) by its oscillating component $\boldsymbol{\rho}$ computed in appendix B (expression (B.9)). After averaging over a period $2\pi/\omega$, one gets for the rectified magnetic field $(\mathbf{B}_r)_{\text{rect}}$:

$$(\mathbf{B}_r)_{\text{rect}} = -\frac{e^2 E^2}{2 m^2 c^2 \omega^2} \times \\ \times \{ (\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}^*) [(\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{B}_0] + (\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}) [(\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}^*) \cdot \mathbf{B}_0] \} \quad (3.21)$$

It is clear from (3.20) that such a field only exists when $\kappa \cdot \mathbf{r} \neq 0$, i.e. when the vibration of the electron has a component along κ . This explains why $(\mathbf{B}_r)_{\text{rect}}$ vanishes when $B_0 = 0$ since in that case the electron vibrates in a plane perpendicular to κ .

$(\mathbf{B}_r)_{\text{rect}}$ couples to the spin magnetic moment, giving rise to an interaction $-\frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{B}_r)_{\text{rect}}$ which exactly coincides with the last line of (3.12).

To summarize the results of this section, we see that all the terms of the effective hamiltonian have a very simple physical meaning and can be quantitatively interpreted in classical terms. Let's emphasize that the spin dependent terms have a completely different structure according to whether the particle which carries the magnetic moment is charged or not. A lot of new magnetic couplings appear as a consequence of the spatial vibration of the charge and cannot be simply interpreted through a change of the electron mass. Let us explain why, at this order of the calculation ($\delta_v \delta_b/mc^2$), no spin dependent terms appear which involve the static electric field $\mathbf{E}_0$. This is due to the fact that the electric force $e\mathbf{E}_0$ is static and does not affect the characteristics of the electron vibration. This is to be contrasted with the magnetic force $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0$ which, through the sinusoidal variation of $\mathbf{v}$, can combine with $e\mathbf{E}_r$ to change appreciably the vibration of the charge, and, consequently, the magnetic coupling of the spin.

4. Application to two simple problems. — In this section, we apply the previous general results to two particular questions :

— how atomic Rydberg states are perturbed by a high frequency non-resonant light beam ?

— how the electron cyclotron motion and its spin precession are modified by an intense electromagnetic wave ?

We have seen that δ_v is the important parameter of the problem ; let us give an order of magnitude for two experimental conditions : a focused nitrogen laser delivering a flux of 1 GW/cm^2 or a focused CO_2 laser of 1 MW/cm^2 gives the same value 0.1 cm^{-1} (or 3 GHz) for δ_v . We will take these orders of magnitude as typical in the following.

4.1 PERTURBATION OF ATOMIC RYDBERG STATES. — It is well known that atomic energy levels are shifted by irradiation with non-resonant light (references are given in section 1). The calculation of those shifts requires the computation of the dipole matrix elements between the considered level and all the others, and a numerical summation of all their contributions. The effective hamiltonian, the eigenvalues of which are the perturbed energies, gives directly the result of this infinite summation. In counterpart of this great simplification, we are limited to states (n, l) which fulfill the high frequency condition :

$$-\hbar\omega \ll \varepsilon_{nl} < 0. \quad (4.1)$$

If we exclude the case of far UV light ($\hbar\omega > \text{Ry}$), only weakly bound states satisfy the condition (4.1). For these states, one can then make the Rydberg state approximation, i.e. consider the unperturbed energy levels as those of a single electron moving in a core potential $\mathcal{V}(r)$, which is central and coulombic at long range. The unperturbed Hamiltonian is then

$$\mathcal{H}_e = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{V}(r) + \mathcal{H}_{f.s.} \quad (4.2)$$

where $\mathcal{H}_{f.s.}$ is the fine structure hamiltonian. The perturbed energy levels then appear as those of a *dressed* electron moving in the same potential $\mathcal{V}(r)$.

In fact the condition (4.1) is not sufficient to ensure that the coupling of the initial state with energy levels far from it (at a distance $\hbar\omega$ or more) has negligible effects and thus that the complete high frequency condition (i) of section (2.4) is fulfilled. Photoionization or virtual transitions to deep bound states may occur. But, in such processes the velocity of the electron undergoes a large change, which implies that the electron be close to the nucleus in order to give it the recoil necessary to the momentum conservation. We thus expect the high frequency condition to be fulfilled when the electron remains far from the nucleus, that is for states with large angular momentum ($l \gg 1$). In the following, we essentially consider such states. We will precise later the exact validity conditions of the high frequency approximation.

4.1.1 Effective hamiltonian. — The effective hamiltonian in the presence of the light wave is deduced from (2.1). One finds :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & \mathcal{H}_e + \delta_v - \frac{\delta_v}{mc^2} \frac{p^2}{2m} + \frac{\delta_v}{3m\omega^2} \left(\frac{d^2\mathcal{V}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\mathcal{V}}{dr} \right) + \\ & + \frac{\delta_v}{3m\omega^2} \left(\frac{d^2\mathcal{V}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d\mathcal{V}}{dr} \right) \left(3 \frac{(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{r})}{r^2} - 1 \right). \end{aligned} \quad (4.3)$$

The effect of the light beam is thus accounted for by adding four terms to the atomic hamiltonian :

i) The first term δ_v is positive and represents the oscillatory kinetic energy of the electron in the light wave ; it appears as a mass shift of the dressed electron.

ii) The second term which is much smaller gives the corresponding correction to the electron kinetic energy.

iii) The third and the fourth terms arise from the electrostatic potential averaging by the vibrating electron (apparition of an electric form factor). We have split the corresponding corrective potential into its isotropic and anisotropic parts.

None of these terms concerns the electron spin. Corrections to the spin orbit coupling indeed exist, but are smaller than the terms considered here at least by a factor $\varepsilon_{nl}/\hbar\omega$.

4.1.2 *Perturbed energy diagram.* — Consider now the perturbation of the atomic energy levels brought by these four new terms in the electron hamiltonian.

The first term $\mathcal{E}_v$ shifts upwards all the Rydberg levels by the same quantity and cannot be detected on a transition between these states. Nevertheless in the cases considered here, the high frequency approximation cannot be applied also to the ground state and its energy shift is different from the one of the Rydberg states. For instance, if the perturbing light has a frequency lower than the atomic resonance line, the ground state is shifted downwards (see Fig. 3). Two-photon spectroscopy between the ground state and the Rydberg states [24, 25] could be used to measure the energy shift difference. In the typical examples described above, the 0.1 cm^{-1} expected shift is huge compared to the two-photon line width and could be easily detected.

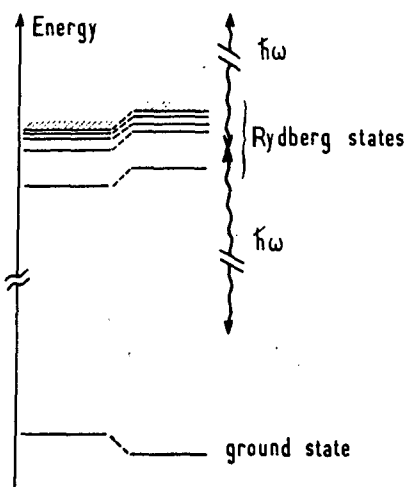


FIG. 3. — Effect of the first term of the effective hamiltonian : all the Rydberg states are shifted by the same amount with respect to the ground state which generally undergoes a different shift.

The second term changes the level energies by about 10^{-10} in the considered experimental examples, without perturbing the Zeeman degeneracy or the fine structure. We therefore neglect it in the following.

Only the third and fourth terms affect the relative positions of the Rydberg states. The third term commutes with the orbital angular momentum and only produces a shift of all the sublevels of a (n, l) configuration by the same quantity. This shift strongly depends on the atomic pseudo-potential $\mathcal{V}(r)$ seen by the outer electron. If $\mathcal{V}(r)$ is simply the mean potential due to the other atomic electrons, the shift can be written as

$$\mathcal{E}_v \frac{16 \pi a_0^3}{3} \langle -\rho(r) + Z\delta(r) \rangle_n \left(\frac{\text{Ry}}{\hbar\omega} \right)^2 \quad (4.4)$$

where $\rho(r)$ is the core electron density. For $l \gg 1$, the mean value of the δ -function corresponding to the

nucleus charge is zero, and the shift appears to be negative, proportional to the probability of finding the outer electron in the core.

The fourth term is an anisotropic zero mean value potential. For Rydberg states of many electron atoms, the fine structure is generally larger than this term and it can be treated as a perturbation in each fine structure sublevel. In each of these states, it is proportional to $\frac{3}{2}(\mathcal{E}\mathbf{J})(\mathcal{E}^*\mathbf{J}) + \frac{3}{2}(\mathcal{E}^*\mathbf{J})(\mathcal{E}\mathbf{J}) - J(J+1)$, and removes the Zeeman degeneracy of the atomic level in a way similar to the Stark effect. The splitting is about 40 MHz for $n = 10$ D state of sodium irradiated by the N_2 laser.

Hydrogen is a special case, because of the properties of Coulomb potential. The third term reduces to a δ -function (see formula (4.4)) and only shifts the (n, s) states. The other states ($l > 1$) are unaffected. The fourth term of (4.3) has to be diagonalized within the whole set of (n, l) states (n fixed, and $0 < l < n-1$), since they are degenerate. Fortunately, selection rules on both the angular and the radial parts of the matrix elements [26] make the fourth term of the effective hamiltonian diagonal in l . For a (n, l) level, it is equal to :

$$\frac{16}{n^3(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \mathcal{E}_v \left(\frac{\text{Ry}}{\hbar\omega} \right)^2 \times \frac{3(\mathcal{E}\cdot\mathbf{L})(\mathcal{E}^*\cdot\mathbf{L}) - l(l+1)\hbar^2 + \text{c.c.}}{2l(l+1)\hbar^2} \quad (4.5)$$

The ratio of this term to the (n, l) level fine structure is approximately $\mathcal{E}_v mc^2 / l(\hbar\omega)^2$ and can be either smaller than 1 (it splits each fine structure state in a Stark-line pattern), or larger than 1 (the fine structure is then decoupled by the perturbation into separate spin doublets).

4.1.3 *Discussion.* — We have considered so far that the excited electron moves in the unperturbed core potential $\mathcal{V}(r)$. In fact, the atomic core is also subjected to the light wave and becomes polarized : this oscillating dipole interacts with the oscillating electron and creates another effective interaction potential between the core and the dressed electron. Quantum mechanically, this phenomenon is accounted for by the coupling of the one electron spectrum with the many excited electron spectra. If no particular resonance occurs, the corresponding effects are smaller than the fourth term of (4.3) by a factor $(\hbar\omega)^2 / \text{Ry} \hbar\omega_c$ ($\hbar\omega_c$ being the core excitation energy).

We have already seen that the validity of the high frequency approximation seems questionable for low values of l . We have to discuss the magnitude of the matrix elements of $\mathcal{H}_1$, (formula (2.8)) between the Rydberg state (n, l) and other energy levels $\mathcal{E}'$, either in the discrete spectrum or in the continuum, which do not satisfy the condition $|\mathcal{E}_n - \mathcal{E}'| \ll \hbar\omega$, and we have to verify under what conditions their effects

are smaller than those studied so far which are of the order of $\varepsilon_n \left(\frac{\varepsilon_{nl}}{\hbar\omega} \right)^2$. The leading term of $\mathcal{H}_1$ is $\frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ and its matrix elements are more easily evaluated in momentum space. We separate the angular part of the matrix element which obeys the selection rule $\Delta l = \pm 1$ and the radial part. Apart from the propagation factors in $\mathbf{A}$, which account for the photon momentum and which are negligible (the photon momentum is much smaller than that of the atomic electron), the radial matrix element is diagonal in p . Thus, if the wave functions of two atomic states do not overlap in the momentum space, they are not coupled by the interaction with the light wave. The radial momentum wave function of the Rydberg state (n, l) is centered at $p \approx \sqrt{2m|\varepsilon_{nl}|}$ (see ref. [27]). Its extension around this mean value is weak for $l \approx n$ (classically, the electron is orbiting at a nearly constant speed) and is much broader for low l (large speeds are reached by the electron near the nucleus).

Consider first the coupling of the Rydberg state with deep bound states ($\varepsilon_{n'l'} \leq -\hbar\omega$). The extension of such deep bound states in the momentum space is roughly $\sqrt{2m\hbar\omega}$ and the two wave functions clearly overlap. Hence, the radial matrix elements are generally not small. For instance, one can easily find that in hydrogen the coupling with the ground state produces a shift of the $(n, l=1)$ state of the order of $\varepsilon_n(\varepsilon_{nl}/\hbar\omega)^{3/2}$, larger than the effects considered here. But if we restrict ourselves to Rydberg states such that $l \gg \sqrt{\text{Ry}/\hbar\omega}$, they are coupled only to states (n', l') such that $l' = l \pm 1$, and hence $n' \gg \sqrt{\text{Ry}/\hbar\omega}$; the energy of such states verifies $-\hbar\omega \ll -\text{Ry}/n'^2 < 0$, so that all the bound states, to which the Rydberg state is coupled, fill the high frequency condition $|\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'}| \ll \hbar\omega$.

The Rydberg state (n, l) is also coupled to continuum states whose energy is equal to or larger than $\varepsilon_{nl} + \hbar\omega \approx \hbar\omega$. In momentum space, the wave function of a continuum state with energy ε has a very small value for $0 < p < \sqrt{2m\varepsilon}$ (the probability to find the electron with a velocity smaller than its velocity at infinity is very small). The momentum distribution is mainly centered around $\sqrt{2m\varepsilon}$, and decreases at infinity as a power of $1/p$ which increases with l . Thus for $\varepsilon \gtrsim \hbar\omega$, the continuum wave function overlaps only the large p tail of the Rydberg state, for which analytical forms for hydrogenic wavefunctions are easily found [27]. Starting from those considerations, the level shift and the broadening due to the coupling with the continuum can be roughly evaluated. They appear to be smaller than the terms considered here, provided that $l \gg \sqrt{\text{Ry}/\hbar\omega}$. This condition has a simple semi-classical interpretation: the maximum electron momentum in the Rydberg state is reached when the electron is at its closest distance from the nucleus and is equal to $\hbar/l a_0$; if it is smaller than the minimum momentum

$\sqrt{2m\hbar\omega}$ for the continuum state, the two wave functions do not overlap and matrix elements are very small. Finally for Rydberg states, the high frequency condition is fulfilled if

$$-\hbar\omega \ll \varepsilon_{nl} < 0 \quad (4.6)$$

and

$$\sqrt{\frac{\text{Ry}}{\hbar\omega}} \ll l. \quad (4.7)$$

One must also mention that, for very high n Rydberg states, energy shifts become smaller than the width of the levels due to Raman and Compton scattering (these processes are roughly independent of n and are characterized by a cross-section of the order of r_0^2 , where r_0 is the electron classical radius). A simple calculation shows that n is thus restricted by:

$$n < (\alpha^{-1} \text{Ry}/\hbar\omega)^{3/4} \quad (4.8)$$

which is about $n \approx 100$ for N_2 laser light, $n \approx 1000$ for CO_2 laser.

To conclude, Rydberg states are not in general dramatically affected by powerful optical irradiation. But observable changes of the level energies are nevertheless expected, which can be described by a simple effective hamiltonian. It would be interesting to investigate in more detail the case of low angular momentum states, for which the high frequency approximation made in the present theory is not appropriate.

4.2 MODIFICATION OF THE CYCLOTRON AND SPIN PRECESSION FREQUENCIES IN A STATIC MAGNETIC FIELD. — We investigate now how the cyclotron and spin precession frequencies of an electron are modified by high frequency irradiation. We consider an electron orbiting in a constant uniform magnetic field $\mathbf{B}_0$ with a non-relativistic energy. As explained in section (2.3), we neglect in this paper the radiative corrections to the electron g -factor so that the cyclotron and the spin precession frequencies are equal:

$$\omega_0 = \omega_s = \frac{eB_0}{m}. \quad (4.9)$$

The uniform magnetic field is described by the usual vector potential:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}. \quad (4.10)$$

The non-relativistic limit of the unperturbed hamiltonian $\mathcal{H}_c$ is sufficient for our purpose (the electron is orbiting with a non-relativistic energy):

$$\mathcal{H}_c = \frac{\pi_0^2}{2m} + \frac{-e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (4.11)$$

$$\pi_0 = \mathbf{p} - e\mathbf{A}_0. \quad (4.12)$$

For a given value of the velocity along $\mathbf{B}_0$, the eigenvalues of the kinetic energy $\pi_0^2/2m$ are the Landau level energies $q\hbar\omega_0$ ($q = 0, 1, 2, \dots$); the spin magnetic energy is $\pm \frac{1}{2}\hbar\omega_s$, so that one gets the energy diagram represented on figure 4a. As $\omega_0 = \omega_s$, there is a degeneracy between the two levels ($q, +$) and ($q+1, -$). Using the matrix elements of $\mathbf{r}$, π_0 and σ between these energy levels, it is easy to show that the interaction of the electron with the i.e.w. only couples adjacent energy levels in the non-relativistic limit,

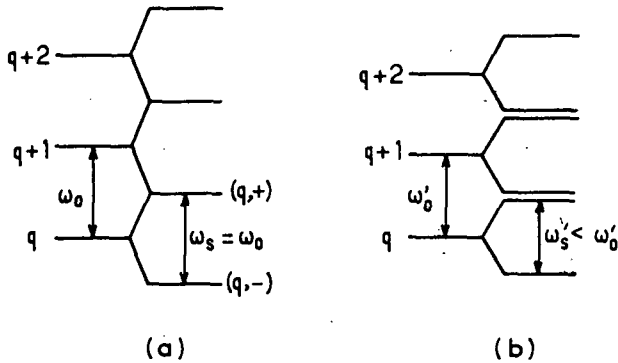


FIG. 4. — a) Unperturbed energy diagram of an electron in a magnetic field (radiative corrections to the electron g factor have been neglected). b) Energy diagram in an intense electromagnetic wave.

and obeys the selection rule $\Delta q \leq 3$ if the $1/c^2$ corrections are included. Thus if $\omega_0, \omega_s \ll \omega$, the high frequency condition is very well fulfilled. The motion in presence of the i.e.w. is described by the effective hamiltonian deduced from expressions (3.1) and (3.12) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & \frac{\pi_0^2}{2m} - \frac{\varepsilon_v}{mc^2} \frac{\pi_0^2}{2m} + \\ & + (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\kappa}) \left(\frac{\mathbf{B}_0 \cdot \boldsymbol{\pi}_0}{mc} - 2 \frac{(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{B}_0)(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\pi}_0)}{mc} \right) + \\ & + \left(\frac{-e\hbar}{2m} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 - \frac{\varepsilon_v}{mc^2} \left(\frac{-e\hbar}{2m} \right) \left[\frac{(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{B}_0)(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\sigma})}{2} + \right. \\ & \left. + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{B}_0) + ((\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \boldsymbol{\sigma})((\boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon}^*) \cdot \mathbf{B}_0) + \text{c.c.} \right]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

In this expression of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, constant terms independent of the electron variables have been discarded; μ is defined by formula (3.7).

The effective hamiltonian is the sum of an orbital hamiltonian (first two lines) and a spin hamiltonian (last two lines). The cyclotron motion and the spin precession remain decoupled and can be studied separately. The new terms displayed by $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ represent the dressing of the electron by the i.e.w. and have the following consequences :

i) *The cyclotron motion is slowed down.* — Let us suppose first that the i.e.w. is linearly polarized;

$\mu = 0$ and the term of the second line vanishes. The orbital hamiltonian reduces to $\pi_0^2/2m_{\text{eff}}$, taking into account the increased effective mass of the dressed electron defined by (3.2). The cyclotron frequency is proportional to m^{-1} so that the new cyclotron pulsation ω'_0 is smaller than ω_0 :

$$\omega'_0 = \omega_0 \left(1 - \frac{\varepsilon_v}{mc^2} \right) \quad (4.14)$$

For an arbitrary polarization, the third term is non-zero, but does not change the previous result. It is linear in π_0 and can be written as $-\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\pi}_0$, where $\mathbf{P}$ is a vector proportional to ε_v . Neglecting terms in ε_v^2 , we can express the whole first line of (4.13) as $(\pi_0 - \mathbf{P})^2/2m_{\text{eff}}$. The components of $\mathbf{P}$ are c -numbers; the commutation rules of the components of $\pi_0 - \mathbf{P}$ are identical to those of π_0 so that the hamiltonian $(\pi_0 - \mathbf{P})^2/2m_{\text{eff}}$ has the same Bohr frequencies than $\pi_0^2/2m_{\text{eff}}$. It can be shown that the only physical consequence of this third term is a very slow drift velocity $\mathbf{P}/m$ added to the cyclotron motion.

Remark : One must remember that the evolution of the expectation values of the electronic observables cannot be computed simply by putting $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ in the Ehrenfest (or Heisenberg) equations. The observables must be transformed first by U^+ as mentioned in paragraph 2.2 (remark ii).

ii) *The spin precession is slowed down more than the cyclotron motion.* — The second line of (4.13) may be interpreted as a Zeeman spin hamiltonian in a magnetic field $\mathbf{B}'_0$ slightly different from $\mathbf{B}_0$. For circular or linear polarization, this apparent magnetic field $\mathbf{B}'_0$ seen by the spin has a simple expression which can be easily calculated from (3.14) :

$$\mathbf{B}'_0 = \mathbf{B}_0 - \frac{\varepsilon_v}{mc^2} (2\mathbf{B}_0 - \boldsymbol{\kappa}(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{B}_0)). \quad (4.15)$$

The component of $\mathbf{B}_0$ along the wave vector is reduced by $(1 - \varepsilon_v/mc^2)$, the other ones by $(1 - 2\varepsilon_v/mc^2)$. The perturbed spin precession is $\omega'_s = (-e\hbar/2m)B'_0$. According to (4.15), it depends on the direction of $\mathbf{B}_0$, but lies clearly between two limits :

$$\omega_s \left(1 - 2 \frac{\varepsilon_v}{mc^2} \right) \leq \omega'_s \leq \omega_s \left(1 - \frac{\varepsilon_v}{mc^2} \right). \quad (4.16)$$

It can be easily shown that this result holds also for all the possible polarizations of the i.e.w. Therefore the spin precession frequency is always reduced by the interaction with the i.e.w. A more careful investigation of the contribution of the 4 different physical processes described in section (3.2) shows that :

(i) The first two processes (smearing of the spin magnetic moment over a finite angle and increase of the electron mass) always reduce ω_s ; (ii) The corrections associated with the last two processes (motional

fields and rectification effects) may have both signs, but cannot change the sign of the overall correction which is always negative. Comparing (4.16) to (4.14), it appears that the spin precession frequency is reduced more than the cyclotron frequency. It follows that the energy diagram of figure 4a is perturbed as shown in figure 4b. To realize experimentally such an energy diagram, stimulated corrections are required to be at least 10^{-2} (at least larger than the spontaneous radiative corrections which are known to be 10^{-3} and that we have neglected so far). To achieve this, one finds that a light flux of about 10^{15} W/cm² would be necessary. Such a light intensity is for the moment beyond the experimental possibilities. With the available fluxes given in the introduction of section 4, the corrections to the cyclotron and spin precession frequencies are expected to be of the order of 10^{-9} .

The results discussed in this section are nevertheless interesting from a theoretical point of view, in connection with the questions raised in the introduction. Many attempts have been made to derive simply the $g - 2$ correction of the electron magnetic moment [28, 20]. Following Welton [28] some of these derivations try to interpret $g - 2$ as resulting from the vibration of the electron spin induced by the electromagnetic field vacuum fluctuations, considered as an applied field. From the results obtained in the present paper, we think that we can put forward the following points :

(i) A consistent calculation must start from an electronic hamiltonian which includes relativistic corrections to the interaction between the electron and the electromagnetic field (mass correction, spin-orbit coupling, retardation effects). Taking into account only the coupling of the spin magnetic moment with the magnetic field of the i.e.w. leads to incomplete results.

(ii) Even a consistent calculation, which includes relativistic corrections, fails to produce an enhancement of the electron magnetic moment. If one averages over the polarization and the direction of the wave, the electron g -factor is in fact more reduced than a neutral particle g -factor. This fact can be clearly attributed to the existence of the electron charge, which causes supplementary couplings between the spin and the fields. Thus, one cannot invoke the electron charge nor the relativistic nature of the spin to explain the failure of a Welton type calculation.

(iii) Finally, even if one considers that only the relative magnitude of the spin precession frequency to the cyclotron frequency has a physical significance, one always finds a negative correction. This seems to indicate that spontaneous renormalization of the electron properties is qualitatively different from the stimulated one. A term to term comparison between spontaneous and stimulated effects associated to a given mode of the e.m. field would be interesting to understand this difference. The effective hamiltonian

formalism developed here appears to be very well suited for such a comparison, since stimulated and spontaneous terms are given in the same way by a unique calculation (see formula (2.16)). We will consider such a problem elsewhere.

Appendix A : Calculation of the effective Hamiltonian matrix elements. — Let us rename $|a\rangle, |a'\rangle \dots$ the eigenstates of the unperturbed Hamiltonian $\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r$ belonging to the multiplicity $\mathcal{E}_N$, $|b\rangle, |b'\rangle \dots$ those belonging to all other multiplicities $\mathcal{E}_{N'}$ ($N' \neq N$), and $\lambda \mathcal{H}_1$ the perturbation which couples the states $|a\rangle$ and $|b\rangle$.

We want to find a unitary transformation $U = e^{iS}$ (S : hermitian operator) which eliminates up to λ^2 , the *off-diagonal* part of the coupling i.e. : For each $|a\rangle$ and $|b\rangle$:

$$\langle a | e^{iS} (\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r + \lambda \mathcal{H}_1) e^{-iS} | b \rangle = o(\lambda^2). \quad (\text{A.1})$$

As a matter of fact, this condition does not completely specify the transformation e^{iS} : if a given operator e^{iS} satisfies (A.1), the whole set of operators of the form $A e^{iS}$ also satisfies (2.1), if A is a *diagonal* unitary operator (i.e. only acting inside each multiplicity $\mathcal{E}_N$). We therefore require S to be completely *off-diagonal*, more precisely : For each $|a\rangle, |a'\rangle, |b\rangle, |b'\rangle$:

$$\langle a | S | a' \rangle = \langle b | S | b' \rangle = 0. \quad (\text{A.2})$$

Let us now expand S in powers of λ :

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots \quad (\text{A.3})$$

If we use the identity :

$$e^{iS} A e^{-iS} = A + i[S, A] - \frac{1}{2}[S, [S, A]] + \dots \quad (\text{A.4})$$

we are now able to expand the left side of eq. (A.1) in powers of λ . The $(\lambda)^0$ coefficient is 0 if we take $S_0 = 0$. Equating the $(\lambda)^1$ coefficient to 0, we obtain the following equation for S_1 :

$$\langle a | \mathcal{H}_1 | b \rangle + i \langle a | [S_1, \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r] | b \rangle = 0 \quad (\text{A.5})$$

which gives for the *off-diagonal* matrix elements of S_1 :

$$\langle a | S_1 | b \rangle = i \frac{\langle a | \mathcal{H}_1 | b \rangle}{\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a} \quad (\text{A.6})$$

(all other matrix elements of S_1 are 0).

We can now use expression (A.6) to calculate the matrix elements of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ inside the multiplicity $\mathcal{E}_N$:

$$\begin{aligned} \langle a | \mathcal{H}_{\text{eff}} | a' \rangle &= \langle a | e^{iS} (\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r + \lambda \mathcal{H}_1) e^{-iS} | a' \rangle = \\ &= \langle a | \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r | a' \rangle + i \lambda^2 \langle a | [S_1, \mathcal{H}_1] | a' \rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2} \lambda^2 \langle a | [S_1, [S_1, \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r]] | a' \rangle + \dots \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

We have used eq. (A.4) and condition (A.2). S_2 only contributes to higher order terms in λ . So, we only need the expression (A.6) of S_1 in order to

compute $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ up to second order in λ . After a few calculations, we obtain the final expression of the matrix elements of $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ inside the multiplicity δ_N :

$$\begin{aligned} \langle a | \mathcal{H}_{\text{eff}} | a' \rangle &= \langle a | \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_f | a' \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \lambda^2 \sum_b \left(\frac{1}{\delta_a - \delta_b} + \frac{1}{\delta_{a'} - \delta_b} \right) \times \\ &\times \langle a | \mathcal{H}_1 | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_1 | a' \rangle. \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

If we come back to the notations of paragraph 2.2, we are led to the expression of eq. (2.12).

Appendix B : Classical vibration of an electron in a plane electromagnetic wave. — **• ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS OF THE PLANE WAVE.** — The expressions of $\vec{E}_r(\mathbf{r}, t)$ and $\vec{B}_r(\mathbf{r}, t)$ are obtained by replacing the corresponding quantum operators a and a^+ by $\sqrt{N} e^{-i\omega t}$ and $\sqrt{N} e^{i\omega t}$

$$\vec{E}_r(\mathbf{r}, t) = \frac{iE}{\sqrt{2}} (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{B}_r(\mathbf{r}, t) = \frac{iE}{c\sqrt{2}} (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} \boldsymbol{\kappa} \times \boldsymbol{\varepsilon} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*). \quad (\text{B.2})$$

• VIBRATION OF THE ELECTRON. — Since we are interested in small corrections due to the vibration of the electron, one can show that it is sufficient to calculate this vibration to zeroth order in v/c . So, we will neglect the effect of the magnetic force $e\mathbf{v} \times \vec{B}_r$, which is v/c times smaller than the electric force $e\vec{E}_r$, and we will replace $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ by 1, which gives for $\vec{E}_r$:

$$\vec{E}_r(t) = \frac{iE}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} - e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*). \quad (\text{B.3})$$

The equation of motion of the electron is :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{ieE}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} - e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) + e\mathbf{E}_0 + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0 \quad (\text{B.4})$$

where $\mathbf{E}_0$ and $\mathbf{B}_0$ are the static electric and magnetic fields which are eventually applied.

(i) *Vibration in absence of external static fields* ($\mathbf{E}_0 = \mathbf{B}_0 = 0$). — Let us call $\boldsymbol{\rho}$ the deviation of the electron from its average position. When $\mathbf{E}_0 = \mathbf{B}_0 = 0$, eq. (B.4) is readily integrated to give :

$$\mathbf{v} = -\frac{eE}{m\omega\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} + e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) \quad (\text{B.5})$$

$$\boldsymbol{\rho} = -i \frac{eE}{m\omega^2\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} - e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) = -\frac{e}{m\omega} \vec{E}_r(t). \quad (\text{B.6})$$

The electron vibrates in phase with $\vec{E}_r$ ($e < 0$).

For a linear polarization ($\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^*$), the electron vibrates along $\boldsymbol{\varepsilon}$ with an amplitude $eE\sqrt{2}/m\omega^2$ (Fig. 5a).

For a circular polarization, it moves at frequency ω on a small circle of radius $eE/m\omega^2$, in a plane perpendicular to $\boldsymbol{\kappa}$ (Fig. 5b).

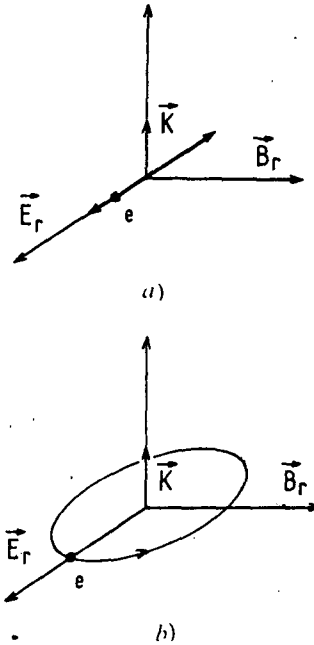


FIG. 5. — Classical motion of an electron : a) in a linearly polarized plane wave, b) in a circularly polarized plane wave ($\vec{E}_r$, $\vec{B}_r$, electric and magnetic fields of the plane wave).

In all cases, the mean kinetic energy (averaged over a period $2\pi/\omega$ of the i.e.w.) is :

$$\varepsilon_v = \overline{\frac{1}{2} m v^2} = \frac{1}{4} \frac{e^2 E^2}{m\omega^2} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^* + \boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{e^2 E^2}{2 m\omega^2}. \quad (\text{B.7})$$

(ii) *Vibration in presence of external static fields.* — The electric force $e\mathbf{E}_0$ is static and cannot affect the high frequency vibration of the electron. This is not the case for the magnetic force $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0$ which oscillates at frequency ω as a consequence of the modulation of $\mathbf{v}$. So, we will completely ignore $\mathbf{E}_0$ in the following.

We are interested in corrections to the electronic vibration to first order in $\mathbf{B}_0$. So, we can replace in the magnetic force $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0$ of eq. (B.4) $\mathbf{v}$ by the zeroth order solution (B.5), independent of $\mathbf{B}_0$. The equation of motion so obtained is readily integrated to give :

$$\mathbf{v} = -\frac{eE}{m\omega\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} + e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) - i \frac{e^2 E}{m^2 \omega^2 \sqrt{2}} \times \\ \times (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{B}_0 - e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^* \times \mathbf{B}_0) \quad (\text{B.8})$$

$$\boldsymbol{\rho} = -i \frac{eE}{m\omega^2\sqrt{2}} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} - e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^*) + \frac{e^2 E}{m^2 \omega^3 \sqrt{2}} \times \\ \times (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{B}_0 + e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}^* \times \mathbf{B}_0). \quad (\text{B.9})$$

The last terms of eq. (B.8) and (B.9) give the modification introduced by $\mathbf{B}_0$.

For a linear polarization ($\varepsilon = \varepsilon^*$), the electronic vibration which was rectilinear in the absence of $\mathbf{B}_0$ becomes elliptical. The large axis of the ellipse is along ε and has a length $eE\sqrt{2}/m\omega^2$. The small axis is along $\varepsilon \times \mathbf{B}_0$ with a length $\frac{eE\sqrt{2}}{m\omega^2} \frac{eB_0}{m\omega}$. As $\varepsilon \times \mathbf{B}_0$ is not in general perpendicular to κ , the vibration of the electron gets a small component along κ .

For circular polarization, one can show from (B.9) that the motion of the electron consists of a circular motion at frequency ω in the plane perpendicular to κ with a radius

$$\left(1 - \frac{e}{m\omega} \mathbf{B}_0 \cdot \kappa\right) \frac{eE}{m\omega^2},$$

and of a vibration along κ which depends on the projection of $\mathbf{B}_0$ in the plane perpendicular to κ . So, the effect of $\mathbf{B}_0$ is to change slightly the radius of the circle of figure 5a and to introduce a component of the vibration along κ .

Appendix C : Fictitious d.c. magnetic field associated with a circularly polarized plane wave. — We have represented on figure 6, the electric and magnetic fields $\mathbf{E}_r$ and $\mathbf{B}_r$ of the circularly polarized plane wave. Let us consider the reference frame Σ_r rotating with $\mathbf{B}_r$ around κ (we suppose a right circular polarization).

In Σ_r , $\mathbf{B}_r$ is static, but the spin sees another static field $-\frac{\omega}{\gamma} \kappa$ (where $\gamma = \frac{e}{m}$ is the gyromagnetic ratio), much larger than $\mathbf{B}_r$ (Larmor's theorem). The Larmor frequency around the total field $\mathbf{B}_e = \mathbf{B}_r - \frac{\omega}{\gamma} \kappa$ is :

$$\gamma \left(B_r^2 + \frac{\omega^2}{\gamma^2} \right)^{1/2} = \omega \left(1 + \frac{e^2 B_r^2}{m^2 \omega^2} \right)^{1/2} \approx \omega + \frac{e^2 B_r^2}{2 m^2 \omega}$$

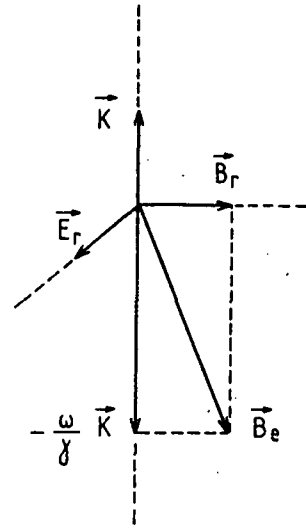


FIG. 6. — Various fields acting on the spin in the reference frame Σ_r rotating with $\mathbf{B}_r$ around κ .

When coming back to the laboratory frame, we see that the main motion of the spin is a precession around κ with a frequency

$$\omega - \left(\omega + \frac{e^2 B_r^2}{2 m^2 \omega} \right) = - \frac{e^2 B_r^2}{2 m^2 \omega}.$$

This precession can be considered as due to a fictitious magnetic field

$$\mathbf{B}_f = \frac{e}{2m} \frac{B_r^2}{\omega} \kappa$$

giving rise to a magnetic energy $-\frac{\hbar}{2m} \sigma \cdot \mathbf{B}_f$ which exactly coincides with (3.15) when we use the relation

$$|\mathbf{B}_f| = \frac{|\mathbf{E}_r|}{c} = \frac{E}{c} \quad (\text{C.1})$$

between the magnetic and electric fields of a circularly polarized plane wave.

References

- [1] BARRAT, J. P., COHEN-TANNOUDJI, C., *J. Phys. Radium* **22** (1961) 329 and 443.
- [2] COHEN-TANNOUDJI, C., *Annls. Phys.* **7** (1962) 423 and 469.
- [3] COHEN-TANNOUDJI, C., DUPONT-ROC, J., *Phys. Rev. A* **5** (1972) 968.
- [4] HAPPER, W., *Rev. Mod. Phys.* **44** (1972) 169.
- [5] BJORKHOLM, J. E., LIAO, P. F., *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1.
- [6] ALEKSANDROV, E. B., BONCH-BRUEVICH, A. M., KOSTIN, N. N., KHODOVOI, V. A., *Sov. Phys. JETP* **29** (1969) 82.
- [7] PLATZ, P., *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 70.
- [8] DUBREUIL, B., RANSON, P., CHAPPELLE, J., *Phys. Lett.* **42A** (1972) 323.
- [9] COHEN-TANNOUDJI, C., *Cargèse Lectures in Physics*, Edited by M. Levy, Vol. 2 (Gordon and Breach) 1968.
- [10] HAROCHE, S., COHEN-TANNOUDJI, C., AUDOUIN, C., SCHERMANN, J. P., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 861.
- [11] HAROCHE, S., *Annls. Phys.* **6** (1971) 189 and 327 and refs in •
- [12] SCHWINGER, J. S., *Phys. Rev.* **73** (1947) 416.
- [13] EBERLY, J. H., *Progress in Optics* VII, E. Wolf editor (North Holland) 1969, p. 361.
- [14] LANDAU, L. D., LIFCHITZ, E. M., Vol. 4, Part 1 : *Relativistic Quantum Theory* (Pergamon Press) 1971.
- [15] REISS, H. R., EBERLY, J. H., *Phys. Rev.* **151** (1966) 1058.
- [16] BERNSON, I., *Sov. Phys. JETP* **29** (1969) 871.
- [17] BAGROV, V. G., BOSRIKOV, P. V., GITMAN, D. M., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Radiofiz.* **16** (1973) 129.
- [18] FEDOROV, M. V., KAZAKOV, A. E., *Z. Phys.* **261** (1973) 191.
- [19] JANNER, A., JANSSEN, T., *Physica* **60** (1972) 292.
- [20] LAI, S. A., KNIGHT, P. L., EBERLY, J. H., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 494 and ref. in •

See for instance :

- ARUNASALAM, V., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 1499 ;
 SENITZKY, I. R., *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 955 ;
 BOURRET, R., *Lett. Nuovo Cimento* **7** (1973) 801 ;

- ITZYKSON, C., *Commun. Math. Phys.* **36** (1974) 19;
 LAI, S. B., KNIGHT, P. L., EBERLY, J. H., *Phys. Rev. Lett.* **32**
 (1974) 494 and **35** (1975) 124;
 BABIKER, M., *Phys. Rev. A* **12** (1975) 1911.
 [21] FABRE, C., Thèse de 3^e cycle, Paris (1974).
 [22] HEGSTROM, A., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 451.
 [23] LE DOURNEUF, M., COHEN-TANNOUDJI, C., DUPONT-ROC, J.,
 HAROCHE, S., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1971) 1048.
 [24] LEVENSON, M. D., HARPER, C. D., EISLEY, G. L., in *Laser*
Spectroscopy Proceedings of the 2nd International Conference, Haroche S. et al. editors (Springer Verlag) (1975)
 p. 452.
 [25] KATO, Y., STOICHEFF, B. B., *J. Opt. Soc. Am.* **66** (1976) 490.
 [26] PASTERNAK, S., STERNHEIMER, R. M., *J. Math. Phys.* **3** (1962)
 1280.
 [27] BETHE, H. A., SALPETER, E. E., *Quantum Mechanics of one-
 and two-electron atoms* (Springer Verlag) 1957.
 [28] WELTON, T. A., *Phys. Rev.* **74** (1948) 1157.
-

☆ ☆ REFERENCES ☆ ☆

- (1) W. WOLLASTON, Phil. Trans. Roy. Soc. II, 365 (1802)
- (2) J. FRAUNHOFER, Gilbert's Ann. 56, 264 (1817)
- (3) H.A. ROWLAND, Phil. Mag. 13, 469 (1882)
- (4) G.D. LIVEING, J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. London, 29, 398 (1879)
- (5) J.R. RYDBERG, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 110, 394 (1890)
- (6) J.R. RYDBERG, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 5, 227 (1890)
- (7) E. SCHRÖDINGER, Zeits. f. Phys. 4, 347 (1921)
- (8) M. BORN, W. HEISENBERG, Zeits. f. Phys. 23, 388 (1924)
- (9) E. AMALDI, E. SEGRE, Nuovo Cim. 11, 145 (1934)
- (10) E. FERMI, Nuovo Cim. 11, 157 (1934)
- (11) B. HOGLUND, P.B. MEZGER, Science, 150, 339 (1965)
- (12) H. WHITE, "Introduction to Atomic Spectra", Mc Graw Hill (1934)
- (13) G. WENTZEL, Zeits. f. Phys. 19, 53 (1923)
- (14) A. SOMMERFELD, "Atombau und Spectralinien", p. 422 (1931)
- (15) A. VAN URK, Zeits. f. Phys. 13, 268 (1923)
- (16) L. SPRUCH, E. KELSEY, Phys. Rev. A, 18, 1055 (1978)
- (17) E. KELSEY, L. SPRUCH, Phys. Rev. A, 18, 845 (1978)
- (18) J.C. SLATER, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- (19) M. RILEY, D. TRUHLAR, J. Chem. Phys. 63, 2182 (1975)
- (20) L. LANDAU, E. LIFSCHITZ, "Mécanique Classique", Editions Mir
Moscou (1966)
- (21) H. GOLDSTEIN, "Mécanique Classique", PUF (1964)
- (22) E. DURAND, "Mécanique Quantique", tome 1, Masson (1976)
- (23) P. NACCACHE, J. Phys. B, 5, 1308 (1972)
- (24) W. LENZ, Z. Phys. 24, 197 (1924)
- (25) L. LANDAU, E. LIFSCHITZ, "Mécanique Quantique", Editions Mir
Moscou (1966)
- (26) H. BETHE, E. SALPETER, Quantum Mechanics of One- and Two- Elec-
tron Atoms, Springer Verlag (1957)
- (27) M. ABRAMOVITZ, I. STEGUN, "Handbook of Mathematical Functions",
NBS (1964)
- (28) M. SEATON, Mon. Not. R. Astron. Soc. A, 245, 469 (1958)
- (29) R. SHAKESHAFT, J. Phys. B, 12, L-139 (1979)
- (30) F. HAM, Solid State Physics, 1, 127 (1955)
- (31) A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Dunod (1964)

- (32) R. LANGER, Phys. Rev. 51, 669 (1937)
- (33) A. MIGDAL, V. KRAINOV, Approximation Methods in Quantum Mechanics, Benjamin (1969)
- (34) C. JAFFÉ, W. REINHARDT, J. of Chem. Phys. 66, 1285 (1977)
- (35) R. FREEMAN, D. KLEPPNER, Phys. Rev. A, 14, 1614 (1976)
- (36) P. RISBERG, Arkiv. Fys. 10, 583 (1956)
- ✓ (37) D. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89-111-426 (1927)
- ✓ (38) K. LU, U. FANO, Phys. Rev. A, 2, 81 (1970)
- (39) A. BURGESS, M. SEATON, Mon. Not. R. Astron. Soc. 120, 121 (1960)
- (40) C. GREENE, Phys. Rev. A, 20, 656 (1979)
- (41) W. GORDON, Ann. der Physik, 2, 1031 (1929)
- (42) I.C. PERCIVAL, D. RICHARDS, Adv. At. Mol. Physics, 11, 1 (1975)
- (43) A. BURGESS, Mon. Not. R. Astron. Soc. 118, 477 (1958)
- (44) J. VIGUÉ, Thèse d'Etat, Paris VI (1978)
- (45) D. BATES, A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. A 242, 101 (1949)
- (46) J.F. GOUNAND, J. Phys. (Paris), 40, 457 (1979)
- (47) G.K. OERTEL, L.P. SHOMO, Astroph. J. Suppl. 16, 175 (1968)
- (48) J.M. RAIMOND, Communication privée (1978)
- (49) A.R. EDMONDS, B.A. KELLY, à paraître
- (50) J. PICART, A. EDMONDS, TRANH Minh, R. PULLEN, J. Phys. B, 11, L-651 (1978)
- (51) J. PICART, A. EDMONDS, TRANH Minh, R. PULLEN, J. Phys. B, 12, 2781 (1979)
- (52) H. VAN REGEMORTER, HOANG BINH Dy, M. PRUD'HOMME, J. Phys. B, 12, 1053 (1979)
- (53) J. PICART, Communication privée (1979)
- (54) T.N. CHANG, F. LARIJANI, J. Phys. B, à paraître (1980)
- (55) T. GALLAGHER, L. HUMPHREY, R. HILL, W. COOKE, S. EDELSTEIN, Phys. Rev. A, 15, 1937 (1977)
- (56) I. JOHANSSON, Ark. Fys. 20, 135 (1962)
- (57) C. FABRE, M. GROSS, S. HAROCHE, Opt. Comm. 13, 393 (1975)
- (58) Ch. MOORE, Atomic Energy Levels, NBS Tables (1971)
- (59) M. PHILLIPS, Phys. Rev. 44, 644 (1933)
- (60) M. PHILLIPS, Phys. Rev. 45, 428 (1934)
- (61) H. FOLEY, R. STERNHEIMER, Physics Letters, 55A, 276 (1975)
- (62) E. LUC-KOENIG, Phys. Rev. A, 13, 2114 (1976)

- (63) L. HOLMGREN, I. LINDGREN, J. MORRISON, A. MÄRTENSSON, Z. Phys. A 276, 179 (1976)
- (64) R. STERNHEIMER, J. RODGERS, T. LEE, T. DAS, Phys. Rev. A, 14, 1595 (1976)
- (65) R. STERNHEIMER, J. RODGERS, T. DAS, Phys. Rev. A, 17, 505 (1978)
- (66) F. RASETTI, Nuovo Cim. 1, 115 (1924)
- (67) C. FÜCHTBAUER, H.M. WOLFF, Ann. der Phys. 3, 359 (1929)
- (68) E. FERMI, Z. Phys. 59, 680 (1930)
- (69) U. FANO, Phys. Rev. 178, 131 (1969)
- (70) U. FANO, Phys. Rev. 184, 150 (1969)
- (71) D.W. NORCROSS, Phys. Rev. A 7, 606 (1973)
- (72) J.C. WEISHEIT, Phys. Rev. A 5, 1621 (1972)
- (73) J.M. RAIMOND, Thèse de 3ème cycle, Paris VI (1979)
- (74) C. THEODOSIOU, J. Phys. B, 13, L-1 (1980)
- (75) C. COHEN-TANNOUDJI, F. LALOË, B. DIU, Mécanique Quantique, Hermann (1977)
- (76) G. GRYNBERG, Thèse d'Etat, Paris VI (1976)
- (77) J. LEOPOLD, I. PERCIVAL, J. Phys. B, 12, 709 (1979)
- (78) M. AYMAR, E. LUC-KOENIG, F. COMBET-FARNOUX, J. Phys. B, 9, 1279 (1976)
- (79) M. AYMAR, J. Phys. B, 11, 1413 (1978)
- (80) HOANG-BINH Dy, H. VAN REGEMORTER, J. Phys. B, 12, L-715 (1979)
- (81) U. FANO, J.W. COOPER, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)
- (82) T. GALLAGHER, W. COOKE, Phys. Rev. Letters, 42, 835 (1979)
- (83) T. GALLAGHER, W. COOKE, Appl. Phys. Lett. 34, 369 (1979)
- (84) E. BEITING, G. HILDEBRANDT, F. KELLERT, G. FOLTZ, K. SMITH, F. DUNNING, R. STEBBINGS, J. Chem. Phys. 70, 3551 (1979)
- (85) S. HAROCHE, C. FABRE, P. GOY, M. GROSS, J.M. RAIMOND, Laser Spectroscopy, H. Walther ed., Springer Verlag (1979)
- (86) G. HILDEBRANDT, C. HIGGS, E. BEITING, K. SMITH, F. DUNNING, R. STEBBINGS, BAPS, 24, 1205 (1979)
- (87) G. LEUCHS, H. WALTHER, Opt. Comm., à paraître
- (88) C. COHEN-TANNOUDJI, Ann. Phys. 7, 423, 469 (1962)
- (89) S. LIBERMAN, J. PINARD, Phys. Rev. A 20, 507 (1979)
- (90) P. AVAN, C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC, C. FABRE, J. Phys. (Paris), 37, 993 (1976)
- (91) C. FABRE, Thèse de 3ème cycle, Paris VI (1974)

- (92) G. BARTON, Phys. Rev. A, 5, 468 (1972)
- (93) P. KNIGHT, J. Phys. A 5, 417 (1972)
- (94) S. LEE, J. HELMCKE, J. HALL, B. STOICHEFF, Opt. Letters, 3, 141 (1978)
- (95) S. LEE, J. HELMCKE, J. HALL, Laser Spectroscopy IV, p. 130, H. Walther ed. (1979)
- (96) A. KHADJAVI, A. LURIO, W. HAPPER, Phys. Rev. 167, 128 (1968)
- (97) K. FREDERIKSSON, S. SVANBERG, Zeits. f. Physik A, 281, 189 (1977)
- (98) C. FABRE, S. HAROCHE, Opt. Comm. 15, 254 (1975)
- (99) K. HEFFRICH, Theor. Chim. Acta, 24, 271 (1972)
- (100) M. ZIMMERMAN, M. LITTMAN, M. KASH, D. KLEPPNER, Phys. Rev. A 6, 2251 (1979)
- (101) E. LUC-KOENIG, S. LIBERMAN, M. PINARD, Phys. Rev. A 20, 519 (1979)
- (102) M. LITTMAN, M. KASH, D. KLEPPNER, Phys. Rev. Letters, 41, 103 (1978)
- (103) S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, J. PINARD, P. JACQUINOT, CRAS, 281, B 291 (1977)
- (104) J.L. VIALLE, H.T. DUONG, J. Phys. B, 12, 1407 (1979)
- (105) J.L. VIALLE, Thèse d'Etat, Paris (1980)
- (106) T. JEYS, G. FOLTZ, K. SMITH, E. BEITING, F. KELLERT, F. DUNNING, R. STEBBINGS, BAPS, 24, 1193 (1979)
- (107) W. COOKE, T. GALLAGHER, Phys. Rev. A, 17, 1226 (1978)
- (108) M. ZIMMERMAN, J. CASTRO, D. KLEPPNER, Phys. Rev. Letters, 40, 1083 (1978)
- (109) F. JENKINS, E. SEGRÉ, Phys. Rev. 55, 52 (1939)
- (110) C. HARPER, M. LEVENSON, Opt. Comm. 20, 107 (1977)
- (111) T. JEYS, G. FOLTZ, K. SMITH, E. BEITING, F. KELLERT, F. DUNNING, R. STEBBINGS, Phys. Rev. Letters, 44, 390 (1980)
- (112) A. OMONT, J. de Phys. (Paris), 38, 1343 (1977)
- (113) J. PASCALE, J. de Phys. (Paris), 39, C1-20 (1978)
- (114) F. GOUNAND, P. FOURNIER, J. BERLANDE, Phys. Rev. A 15, 2212 (1977)
- (115) J. DEECH, R. LUYPAERT, L. PENDRILL, G. SERIES, J. Phys. B, 10, L-137 (1977)
- (116) M. MAZING, P. SERAPINAS, Sov. Phys. JETP, 33, 291 (1971)
- (117) K. HARVEY, B. STOICHEFF, Phys. Rev. Letters, 38, 537 (1977)
P. CAMUS, C. MORILLON, J. Phys. B 5, L-133 (1977)
- (118) M. ZIMMERMAN, M. LITTMAN, M. KASH, D. KLEPPNER, Phys. Rev. A 6, 2251 (1979)

- (119) T.W. HÄNSCH, Appl. Optics, 11, 895 (1972)
- (120) M.G. LITTMAN , H.J. METCALF, Applied Optics, 17, 2224 (1978)
- (121) T. DUCAS, M. LITTMAN , R. FREEMAN, D. KLEPPNER, Phys. Rev. Letters, 35, 366 (1975)
- (122) R. STEBBINGS, C. LATTIMER, W. WEST, F. DUNNING, T. COOK, Phys. Rev. A 12, 1453 (1975)
- (123) M. GROSS, Thèse de 3ème cycle, Paris VI (1975)
- (124) S. HAROCHE, M. GROSS, P. SILVERMANN, Phys. Rev. Letters, 33, 1063 (1974)
- (125) K. MEISSNER, L. MUNDIE, P. STELSON, Phys. Rev. 74, 932 (1948) et 75, 891L (1949)
- (126) D. PRITCHARD, J. APT, T. DUCAS, Phys. Rev. Letters, 32, 641 (1974)
- (127) T. HÄNSCH, K. HARVEY, G. MEISEL, A. SCHAWLOW, Opt. Comm. 11, 50 (1974)
- (128) F. BIRABEN, B. CAGNAC, G. GRYNBERG, Phys. Letters, 48A, 469 (1974)
- (129) M. LEVENSON, M. SALOUR, Phys. Letters, 48A, 331 (1974)
- (130) S. HAROCHE, J.A. PAISNER, A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. Letters, 30, 948 (1973)
- (131) S. HAROCHE, in "High Resolution Spectroscopy", p. 253, K. Shimoda ed. (Springer Verlag)
- (132) M.P. SILVERMANN, S. HAROCHE, M. GROSS, Phys. Rev. A, 18, 1507 et 1517 (1978)
- (133) K. FREDERIKSSON, S. SVANBERG, J. Phys. B, 9, 1237 (1976)
- (134) G. LEUCHS, Laser Spectroscopy IV, p. 255, H. Walther, K. Rothe ed., Springer Verlag (1979)
- (135) G. LEUCHS, Thèse de doctorat d'Etat, Munich (1978)
- (136) I.L. BEIGMAN, L.A. VAINSHTEIN, V.P. SHEVELKO, Optics and Spectr. 28, 229 (1970)
- (137) G. PICHLER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 16, 147 (1976)
- (138) J. EXTON, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 16, 309 (1976)
- (139) G.F. FÜLOP, H.H. STROKE, "Atomic Physics III", (Plenum Press, New York 1973), p. 543
- (140) D. POPESCU, I. POPESCU, J. MAURER, C. COLLINS, B. JOHNSON, Phys. Rev. A 12, 1425 (1975)
- (141) C.J. LORENZEN, K. NIEMAX, J. Phys. B, 11, L-723 (1978)
- (142) J.M. RAIMOND, M. GROSS, C. FABRE, S. HAROCHE, H. STROKE, J. Phys. B, 11, L-765 (1978)
- (143) D. NORCROSS, Phys. Rev. A 20, 1285 (1979)
- (144) T. GALLAGHER, S. EDELSTEIN, R. HILL, Phys. Rev. A 14, 2360 (1976)

- (145) J. BROSSEL, F. BITTER, Phys. Rev. 86, 308 (1952)
- (146) C. FABRE, P. GOY, S. HAROCHE, J. Phys. B, 10, L-183 (1977)
- (147) C. FABRE, S. HAROCHE, P. GOY, Phys. Rev. A 18, 229 (1978)
- (148) S. HAROCHE, C. FABRE, P. GOY, Colloque CNRS, Aussois 13-17 Juin 1977, éd. du C.N.R.S.
- (149) P. GOY, C. FABRE, M. GROSS, S. HAROCHE, à paraître J. Phys. B Lett. (1980)
- (150) C. FABRE, S. HAROCHE, P. GOY, à paraître Phys. Rev. A (1980)
- (151) P. GOY, thèse d'Etat, Paris (1970)
- (152) P. GOY, B. CASTAING, Phys. Rev. B, 7, 4409 (1973)
- (153) F. BIRABEN, B. CAGNAC, G. GRYNBERG, Phys. Rev. Letters, 32, 643 (1974)
- (154) M.D. LEVENSON, N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. Letters, 32, 645 (1974)
- (155) R.T. HAWKINS, W. HILL, F. KOVALSKI, A. SCHAWLOW, S. SVANBERG, Phys. Rev. A 15, 967 (1977)
- (156) R. SCHMIEDER, A. LURIO, W. HAPPER, Phys. Rev. A 3, 1209 (1971)
- (157) H. RAUSCH, V. TRAUTENBERG, Z. Physik, 54, 307 (1929)
- (158) F. WITTEBORN, W. FAIRBANK, Rev. Sci. Instrum. 48, 1 (1977)
- (159) Laser Spectroscopy IV, H. Walther, K. Rothe ed., p. 120, Springer-Verlag (1979)
- (160) N. BLOEMBERGEN, M. LEVENSON, M. SALOUR, Phys. Rev. Lett. 32, 867 (1974)
- (161) H. KOGELNIK, T. LI, Proc. IEEE, 54, 1312 (1966)
- (162) D. KLEPPNER, BAPS, 20, 1458 (1975)
- (163) J. GOLDSMITH, E. WEBER, T. HÄNSCH, Phys. Rev. Letters, 41, 1525 (1978)
- (164) K. EVENSON, J. WELLS, F. PETERSEN, L. DAVIDSON, G. DAY, R. BARGER, J. HALL, Phys. Rev. Letters, 29, 1346 (1972)
- (165) E. COHEN, K. CROWE, J. DUMOND, "Fundamental Constants of Physics", Interscience (1957)
- (166) W. COOKE, T. GALLAGHER, R. HILL, S. EDELSTEIN, Phys. Rev. A 16, 2473 (1977)
- (167) T. GALLAGHER, R. HILL, S. EDELSTEIN, Phys. Rev. A 14, 744 (1976)
- (168) M. GROSS, P. GOY, C. FABRE, S. HAROCHE, J.M. RAIMOND, Phys. Rev. Letters, 43, 343 (1979)
- (169) L. MOI, C. FABRE, P. GOY, M. GROSS, S. HAROCHE, P. ENCRENAZ, G. BEAUDIN, B. LAZAREFF, à paraître Opt. Comm.
- (170) M. GROSS, Thèse d'Etat, Paris VI (1980)
- (171) M. HUGON, F. GOUNAND, P. FOURNIER, J. Phys. B 11, 605 (1978)
- (172) G. BEAUDIN, B. LAZAREFF, J.R. MAHIEU, 7th European Microwave Conference, Copenhagen (1977), publié par Microwave Exhibitions and Publishers Ltd, Great Britain
- (173) T. BLANEY, J. Phys. E, 11, 856 (1978)
- (174) T. DUCAS, W. SPENCER, A. VAIDYANATHAN, W. HAMILTON, D. KLEPPNER, Appl. Phys. Lett. 35, 382 (1979)