



HAL
open science

Etude de l'effet Zeeman des configurations 2P₅nd du néon. Mise en évidence de l'importance des interactions de configurations. Contribution à l'étude des perturbations de l'état A₁π_i de CO

Nicolas Billy

► **To cite this version:**

Nicolas Billy. Etude de l'effet Zeeman des configurations 2P₅nd du néon. Mise en évidence de l'importance des interactions de configurations. Contribution à l'étude des perturbations de l'état A₁π_i de CO. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1982. Français. NNT: . tel-00011843

HAL Id: tel-00011843

<https://theses.hal.science/tel-00011843>

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.

UNIVERSITÉ DE PARIS

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 VI)

par

Nicolas BILLY

=====

pour obtenir

le grade de DOCTEUR - ES - SCIENCES

Sujet de la thèse : "ETUDE DE L'EFFET ZEEMAN DES CONFIGURATIONS $2p^{5nd}$
DU NEON. MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DES
INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS.
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PERTURBATIONS DE
L'ETAT $A^1 \Pi$ DE CO".

Soutenu le 16 Février 1982 devant le Jury :

MM. J. BROSEL)	Président
J. BAUCHE)	
J.P. CONNERADE)	
J.P. FAROUX)	
S. FENEUILLE)	Examineurs
J.C. LEHMANN)	
Mme C. LHUILLIER)	

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée à

l'Université Pierre et Marie Curie

(Paris VI)

par

Nicolas BILLY

=====

pour obtenir

le grade de DOCTEUR - ES - SCIENCES

Sujet de la thèse : "ETUDE DE L'EFFET ZEEMAN DES CONFIGURATIONS $2p^{5nd}$
DU NEON. MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DES
INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS.
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PERTURBATIONS DE
L'ETAT $A^1 \Pi$ DE CO".

Soutenue le 16 Février 1982 devant le Jury :

MM. J. BROSEL)	Président
J. BAUCHE	}	Examineurs
J.P. CONNERADE		
J.P. FAROUX		
S. FENEUILLE		
J.C. LEHMANN		
Mme C. LHUILLIER)	

Ce mémoire est le compte-rendu d'un travail effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure. Je tiens tout d'abord à remercier MM. les Professeurs A. KASTLER et J. BROSEL qui, en m'accueillant dans leur laboratoire, m'ont fait bénéficier d'un environnement scientifique stimulant et de conditions matérielles exceptionnelles.

Le première partie de ce travail a été effectuée sous la responsabilité de J.P. FAROUX. Durant plusieurs années, j'ai pu profiter de sa grande compétence, en particulier dans les domaines les plus variés de la physique expérimentale. Je tiens à lui exprimer ici mes sincères remerciements.

Tout au long de ce travail, j'ai eu la chance de collaborer avec Claire LHUILLIER. Cette étude, tant dans ses aspects expérimentaux que théoriques, lui doit beaucoup. Claire, par sa compétence et son dynamisme, m'a apporté une aide déterminante dont je lui suis reconnaissant. Je tiens aussi à dire combien j'ai apprécié sa patience et son esprit critique durant les nombreuses discussions que nous avons eues lors de l'élaboration des différents modèles présentés dans ce mémoire.

La seconde partie de ce travail a été effectuée sous la direction de J.C. LEHMANN. Malgré ses nombreuses responsabilités, il a su trouver le temps de soutenir ce travail par ses conseils et ses encouragements et je l'en remercie.

L'expérience d'excitation multiphotonique de CO a été réalisée en collaboration avec J. VIGUE. Son enthousiasme et sa profonde connaissance de la physique m'ont été d'une aide précieuse. Qu'il en soit ici vivement remercié.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. S. FENEUILLE qui a suivi de près la réalisation de ce travail depuis son début et m'a fait profiter de ses conseils pertinents.

A l'époque où les croisements de niveaux $4d$ nous semblaient une énigme insoluble, MM J. BAUCHE et J.P. CONNERADE ont manifesté de l'intérêt pour ce problème. Je les remercie de leurs judicieux conseils.

J'ai fait appel en plusieurs circonstances aux compétences d'E. LUC ; ses suggestions et ses conseils m'ont été très utiles. Je la remercie également pour m'avoir facilité l'accès à certains programmes du laboratoire Aimé Cotton.

J'ai très fréquemment sollicité le concours des techniciens et des ingénieurs du laboratoire, sans lesquels les expériences présentées dans ce mémoire n'auraient pu être menées à bien. J'ai beaucoup apprécié l'accueil qu'ils m'ont réservé et la compétence dont ils ont fait preuve en ces occasions. Enfin, j'ai beaucoup appris à leur contact, et de cela, je leur en suis tout particulièrement reconnaissant.

J'adresse enfin mes sincères remerciements à Mme C. EMO qui a assuré avec beaucoup de patience et de soin la dactylographie de ce volumineux mémoire. Je remercie encore Mme A. MOISSENET qui a réalisé avec goût les nombreux dessins et diagrammes de cette thèse, Madame AUDOIN qui en a assuré le tirage avec une grande gentillesse et Monsieur R. MANCEAU qui s'est chargé de la reliure.

SOMMAIRE
=====

1ère partie : ETUDE DE L'EFFET ZEEMAN DES CONFIGURATIONS $2p^5$ nd
DU NEON. MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DES
INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS.

INTRODUCTION.....	I
<u>CHAPITRE I - L'HAMILTONIEN DE L'ATOME DE NEON.....</u>	1
<u>I - INTRODUCTION.....</u>	1
A - Point de vue adopté pour l'étude de l'hamiltonien du néon.....	1
B - Hypothèse du champ central.....	2
C - Propriétés des sous-couches presque pleines. Théorème de Racah.....	4
<u>II - METHODE D'ETUDE D'UN HAMILTONIEN BASEE SUR LA SECONDE QUAN- TIFICATION.....</u>	9
A - Seconde quantification et diagrammes de Feynman.....	10
1°/ Le formalisme de la seconde quantification.....	10
a - Propriétés des opérateurs création et annihilation en seconde quantification.....	10
b - Phase de la fonction d'onde et ordre standard des états quantiques.....	12
c - Propriétés tensorielles des opérateurs de création et d'annihilation.....	13
2°/ Représentation diagrammatique d'un opérateur.....	15
3°/ Calcul de la partie angulaire d'un diagramme de Feynman.....	20
B - Seconde quantification et notion de trou. Formalisme de Goldstone.....	27
1°/ Seconde quantification dans le point de vue de Goldstone.....	27
2°/ Propriétés tensorielles des opérateurs b^+ et b . Moment ciné- tique et spin d'un trou.....	31
a - Propriétés tensorielles des opérateurs b^+ et b	31
b - Propriétés angulaires d'un trou.....	32
3°/ Décomposition diagrammatique d'un opérateur dans le formalisme des quasiparticules.....	33

a - Diagrammes de Feynman - Goldstone.....	33
b - Calcul de la partie angulaire d'un diagramme de Feynman - Goldstone.....	37
4°/ Formalisme de Goldstone et théorème de Racah.....	39
a - Opérateur de conjugaison.....	40
b - Théorème de Racah.....	42
III - HAMILTONIEN DE L'ATOME DE NEON.....	46
A - Les hamiltoniens non centraux.....	47
1°/ Interaction électrostatique.....	47
2°/ Interaction spin-orbite.....	57
3°/ Fonctions d'onde du néon. Couplage de Racah.....	60
4°/ Interactions relativistes.....	62
5°/ Effets d'entraînement du noyau.....	74
B - Les interactions de configurations.....	76
C - Analyse paramétrique des configurations $2p^5nd$	86
IV - HAMILTONIEN D'INTERACTION AVEC UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR	90
A - Introduction.....	90
B - Interactions magnétiques ; corrections relativistes et d'entraînement du noyau.....	91
1°/ Termes linéaires.....	91
2°/ Termes quadratiques. Hamiltonien diamagnétique.....	95
C - Influence des interactions de configurations.....	95
D - Analyse paramétrique.....	96
<u>CHAPITRE II - EFFETS ZEEMAN DES CONFIGURATIONS d DU NEON. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</u>	99
I - <u>MONTAGE EXPERIMENTAL.....</u>	101
A - Schéma général.....	101
B - Le jet atomique.....	103
1°/ La source d'ions utilisée.....	103
2°/ Analyse qualitative du fonctionnement d'une source d'ions à radiofréquence.....	105
3°/ Modifications de la source d'ions utilisée.....	109
4°/ Focalisation et accélération du jet atomique.....	114
5°/ Neutralisation du jet.....	114
C - Le champ magnétique.....	115
1°/ Production.....	115
2°/ Mesure.....	116

D - La cellule de collision.....	116
E - Détection et acquisition de données.....	120
II - <u>LES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	124
A - Croisements de niveaux étudiés.....	124
1°/ Forme des résonances de croisement de niveaux.....	128
2°/ Configuration $2p^5 3d$	130
3°/ Configuration $2p^5 4d$	133
4°/ Configuration $2p^5 5d$	137
B - Durées de vie.....	138
III - <u>ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE DES POSITIONS DES CROISEMENTS DE NIVEAUX</u>	141
A - Système à deux niveaux en découplage ks_2	141
1°/ Configuration $3d$	143
2°/ Configuration $4d$	145
3°/ Configuration $5d$	148
4°/ Conclusion.....	149
B - Effet Stark.....	150
1°/ Position du problème.....	150
2°/ Analyse des déplacements Stark dans un modèle à 2 niveaux en couplage jk	155
3°/ Discussion de la forme des courbes de résonance.....	156
4°/ Expériences en présence d'un champ électrique extérieur.....	158
5°/ Conclusion.....	162
C - Analyse de l'effet Zeeman des doublets $4d, d'_1$ et $4d, d'_2$ par des modèles à deux niveaux moins restrictifs.....	163
1°/ Introduction.....	163
2°/ Système isolé de deux niveaux en dehors du couplage de Racah.....	164
3°/ Prise en compte des effets des niveaux extérieurs au doublet. Hamiltoniens quadratiques en champ.....	165
a - Discussion de la méthode utilisée.....	165
b - Ajustement d'un hamiltonien quadratique.....	167
c - Discussion des niveaux perturbateurs.....	170
4°/ Effet diamagnétique.....	171
5°/ Conclusion.....	172
<u>CHAPITRE III - ANALYSE PARAMETRIQUE DE LA CONFIGURATION $2p^5 3d$</u>	175
<u>I - PRESENTATION DE L'ANALYSE PARAMETRIQUE UTILISEE</u>	177

A - Principe de la méthode paramétrique.....	177
B - Nature du couplage angulaire dans les configurations $2p^5nd$	179
C - Utilisation pratique de la méthode paramétrique.....	181
II - <u>ANALYSE PARAMETRIQUE DE LA CONFIGURATION $3d$</u>	183
A - Prise en compte des interactions non centrales (ordre 1)	183
1°/ Interactions électrostatique et spin-orbite.....	183
2°/ Corrections relativistes.....	185
B - Les interactions de configurations.....	187
1°/ Prise en compte explicite des couplages avec la configuration $4s$	187
2°/ Autres interactions de configurations. Hamiltonien effectif...	189
C - Description numérique de la configuration $3d$	193
D - Conclusion.....	198
<u>CHAPITRE IV - ANALYSE DE LA CONFIGURATION $2p^54d$. IMPORTANCE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS</u>	199
I - <u>ANALYSE PARAMETRIQUE DE LA CONFIGURATION $4d$ DANS LE CADRE DE L'HYPOTHESE DE CHAMP CENTRAL</u>	200
A - Les interactions non centrales à l'ordre 1.....	200
B - Les interactions de configurations.....	201
C - Conclusion.....	205
II - <u>DESCRIPTION EXPLICITE D'UN ECART A L'HYPOTHESE DE CHAMP CENTRAL : UNE AUTRE APPROCHE AU PROBLEME DES CORRELATIONS ELECTRONIQUES</u>	206
A - Analyse des aspects radiaux dans les configurations simplement excitées des gaz rares et des ions isoélectroniques.....	207
1°/ La fonction d'onde d dans les configurations p^5d	207
2°/ Influence des interactions non scalaires sur la fonction d'onde radiale.....	211
B - Etude du potentiel effectif de l'électron externe dans une configuration $2p^5nd$	216
1°/ Introduction. Nature de la description des états atomiques....	217
2°/ Expressions des potentiels effectifs en fonction des fonctions d'onde radiales pour une configuration p^5d	221
a - Le terme scalaire du potentiel effectif.....	221
b - Les termes non scalaires du potentiel effectif.....	223

3°/ Choix de fonctions d'onde approchées pour l'électron externe et les électrons du coeur.....	224
4°/ Le potentiel effectif de l'électron d dans les configurations p ⁵ d du néon et de l'argon.....	227
a - Néon.....	227
b - Argon.....	234
C - Modèle paramétrique décrivant l'écart au champ central dans les configurations nd.....	236
III - <u>ANALYSE PARAMETRIQUE DES CONFIGURATIONS d TRADUISANT UN ECART A L'HYPOTHESE DE CHAMP CENTRAL.....</u>	243
A - Analyse paramétrique de la configuration 4d.....	243
B - Importance comparée de l'écart à l'hypothèse de champ central dans les configurations nd (n = 3, 4, 5).....	246
IV - <u>LES CONFIGURATIONS d DU NEON. RESUME ET COMMENTAIRES DES RESULTATS DES CHAPITRES III ET IV.....</u>	249
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	253
 <u>2ème partie : ETUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DES PERTURBATIONS DE L'ETAT A ¹Π DE CO.</u>	
I - INTRODUCTION.....	257
II - <u>LES PREMIERS ETATS ELECTRONIQUES DU MONOXYDE DE CARBONE.....</u>	259
A - Quelques rappels sur la notion de terme moléculaire.....	259
B - Description sommaire des premiers états moléculaires de CO.....	261
C - Perturbations.....	267
III - CHOIX DE L'EXCITATION OPTIQUE DE L'ETAT A ¹ Π.....	269
IV - <u>POSSIBILITES EXPERIMENTALES OFFERTES PAR L'EXCITATION SELECTIVE DES NIVEAUX ROVIBRATIONNELS DE L'ETAT A ¹Π.....</u>	278
A - Analyse des perturbations locales de l'état A ¹ Π.....	278
B - Etude des transferts singulet-triplet induits par collision.....	279
C - Etudes de nature spectroscopique.....	279
V - <u>MONTAGE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</u>	280
A - La source ultraviolette.....	281
1°/ Pompage d'un laser à colorant par un laser à excimère.....	282
2°/ Le laser à colorant pompé par laser à YAG.....	283
3°/ Le doublage de fréquence.....	289

B - Le montage expérimental.....	290
C - Les premiers résultats expérimentaux.....	293
VI - ANALYSE DES PERTURBATIONS LOCALES DE L'ETAT A $^1\Pi$ ($v = 0$)...	295
VII - <u>CONCLUSION</u>	304

<u>APPENDICE 1</u> : Démonstration du théorème de Wick.	305
<u>APPENDICE 2</u> : Formulaire graphique d'algèbre angulaire.	309
A - Formulaire graphique.	309
B - Opérateurs tensoriels normés $v^{(K)}$ et $\omega^{(Kk)}\chi$	315
1°/ Définitions.	315
2°/ Expressions graphiques des opérateurs $v^{(K)}$ et $\omega^{(Kk)}\chi$	316
<u>APPENDICE 3</u> : Intégrales radiales introduites par les interactions magnétiques.	319
<u>APPENDICE 4</u> : Définitions et propriétés des formes tensorielles $D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ et $E[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$.	323
<u>APPENDICE 5</u> : Décomposition tensorielle de l'opérateur effectif décrivant les interactions de configurations.	327
A - Diagrammes croisés électrostatique spin-orbite.	332
B - Diagrammes biélectroniques à deux "ponts".	
<u>APPENDICE 6</u> : Interactions électrostatique et spin-orbite et effet Zeeman dans une configuration $(2p^5 nd + 2p^5 (n+1)s)$.	335
A - Interaction électrostatique	335
B - Interaction spin-orbite	338
C - Hamiltonien Zeeman	340
<u>APPENDICE 7</u> : Méthodes numériques de l'analyse paramétrique	345
A - Méthode de moindres carrés	345
B - Minimisation de la fonction d'erreur	349
<u>APPENDICE 8</u> : Fonctions d'onde des niveaux 3d et 4s	351
<u>APPENDICE 9</u> : Description phénoménologique de la sous-configuration 4d, $j_1=3/2$.	353
REFERENCES	357

Dans ce mémoire, deux sujets sont abordés :

- L'étude expérimentale de l'effet Zeeman des configurations $2p^5$ nd du néon et la mise en évidence de l'importance des interactions de configurations qui affectent ces niveaux.

- et l'étude des perturbations de l'état $A^1 \pi$ du monoxyde de carbone.

Bien que ces deux sujets relèvent l'un et l'autre d'études de structure atomique ou moléculaire, ils se différencient tant par la nature de l'espèce étudiée que par les méthodes expérimentales mises en oeuvre. C'est pourquoi nous avons préféré les présenter ici de façon entièrement distincte ; ce mémoire est donc composé de deux parties indépendantes, traitant successivement de l'un et l'autre de ces sujets.

P R E M I E R E P A R T I E

.....

ETUDE DE L'EFFET ZEEMAN DES CONFIGURATIONS $2p^5nd$ DU NEON

MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DES INTERACTIONS DE
CONFIGURATIONS

I N T R O D U C T I O N

Pour déterminer la nature des fonctions d'onde atomiques, l'étude des spectres atomiques, c'est-à-dire la détermination des positions des niveaux discrets de l'atome isolé reste une source d'informations privilégiée. Toutefois divers types d'études permettent de compléter ces informations ; c'est le cas des études d'effets isotopiques, de structures hyperfines, d'effet Zeeman, d'effet Stark, de forces d'oscillateur, etc.... Parmi ces diverses approches, les études d'effet Zeeman en champ intermédiaire présentent un grand intérêt dans la mesure où elles sont susceptibles d'apporter simultanément des informations sur les structures fines des niveaux étudiés, sur leurs facteurs de Landé et sur les couplages entre les sous-niveaux Zeeman. On conçoit donc que ces études permettent d'obtenir des résultats d'une grande richesse pour la détermination des fonctions d'onde atomiques, surtout lorsqu'elles sont abordées avec des méthodes de spectroscopie sans effet Doppler, telles les méthodes de double résonance, de croisements de niveaux ou d'anticroisements de niveaux.

Jusqu'à maintenant , les études sub-Doppler d'effet Zeeman en champ intermédiaire ont presque toujours été effectuées sur des espèces atomiques simples , à un ou deux électrons ⁽¹⁻⁶⁾ ; ces travaux, en particulier

-
- (1) W.E. Lamb Jr., R.C. Retherford, Phys. Rev. 72, 241 (1947)
On trouvera aussi une bibliographie des études de l'effet Zeeman des hydrogénoïdes dans :
- M. Glass , Thèse , Paris, 1974
 - N. Billy, Thèse de 3ème Cycle, Paris, 1977
 - H.J. Beyer, p. A 529 , dans "Progress in Atomic Spectroscopy" Plenum Press, New York (1978)
- (2) F.D. Colegrove, P.A. Franken, R.R. Lewis, R.H. Sands, Phys. Rev. Lett. 3, 420 (1959)
- (3) J.P. Descoubes, thèse , Paris, 1967
- (4) S.A. Lewis, F.M.J. Pichanick, V.W. Hughes, Phys. Rev. A2, 86 (1970)

ceux portant sur l'atome d'hélium ⁽²⁻⁶⁾, montrent d'ailleurs la qualité des informations qu'on peut extraire de telles études. Mais très peu de travaux analogues ont été réalisés sur les atomes plus complexes ⁽⁷⁾ et les seules études en champ magnétique de ces atomes sont en général des mesures de facteurs de Landé, caractérisant l'effet Zeeman en champ faible (effet Zeeman linéaire). Bien sûr on ne peut tirer réellement parti des informations, nécessairement complexes, apportées par l'étude de l'effet Zeeman en champ intermédiaire, que si l'on dispose par ailleurs de connaissances approfondies sur les niveaux étudiés. Mais il apparaît cependant possible de ne pas limiter de telles études aux atomes les plus légers, hydrogène ou hélium, dont la compréhension théorique est très avancée. Le travail présenté dans la première partie de ce mémoire, concernant l'étude de l'effet Zeeman des configurations $2p^5nd$ ($n=3,4,5$) du néon par la méthode des croisements de niveaux, en est une illustration.

Les informations apportées par le type d'étude expérimentale effectuée ici, c'est-à-dire l'analyse détaillée de l'effet Zeeman en champ intermédiaire d'un atome à plusieurs électrons, ne peuvent être utilisées au mieux que si on étudie un système simple, sur lequel on dispose de données expérimentales antérieures précises. A cet égard, le néon semble un système intéressant : en effet, l'atome de néon est encore un atome simple, dont on peut montrer que l'étude se ramène à celle d'un atome à deux électrons. Sur le plan expérimental, le spectre du néon est bien connu : la première étude de ce spectre a été réalisée par Paschen ⁽⁸⁾, elle a été complétée par de nombreux auteurs ⁽⁹⁾. Plus récemment encore, le spectre de la configuration $4d$ a été étudiée en spectroscopie d'absorption à deux photons

(5) C. Lhuillier, Thèse, Paris, 1976

(6) J. Derouard, M. Lombardi, R. Jost, J. Physique 41, 819 (1980)

(7) K.C. Brog, T.G. Eck, H. Wieder, Phys. Rev. 153, 91 (1967)

(8) F. Paschen, Ann. der Phys. 60, 405 (1919)
Ann. der Phys. 63, 201 (1920)

(9) Voir en particulier

C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", N.B.S. (1971)

V. Kaufman, L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. 62, 92 (1972)

S. Bashkin, J.O. Stoner Jr., "Atomic Energy Levels and Grotian Diagrams", Tome 1, North Holland Publishing Company (1975)

sans effet Doppler ⁽¹⁰⁾. D'autre part, on connaît des déterminations expérimentales des facteurs de Landé des niveaux $2p^5nd$ ⁽¹¹⁾. Enfin le couplage angulaire dans les configurations $3d$ et $4d$ semble bien compris, puisqu'une analyse paramétrique standard permet de rendre compte du spectre en champ magnétique nul de ces configurations avec une bonne précision ⁽¹²⁾.

Ainsi il apparaît possible d'envisager une étude de l'effet Zeeman en champ intermédiaire des premières configurations d du néon. Cette étude présente un intérêt incontestable dans la mesure où elle constitue un test très sévère tant de la qualité des déterminations des structures fines que de celle des fonctions d'onde. De plus, elle permet d'obtenir des informations sur les termes de couplages entre sous-niveaux Zeeman. Pour illustrer l'intérêt d'une telle étude, il suffit de remarquer que, compte tenu de l'ordre de grandeur de la durée de vie des niveaux étudiés, on peut s'attendre à une précision de l'ordre du Gauss sur les déterminations des positions des croisements de niveaux, soit à une précision inférieure à 10^{-3}cm^{-1} sur les énergies et à 10^{-3} sur les couplages. Ces quelques ordres de grandeur montrent d'ailleurs la difficulté de rendre compte de la totalité de l'information contenue dans les mesures de croisements de niveaux (et plus généralement dans les résultats de toute étude sub-Doppler de l'effet Zeeman en champ intermédiaire). En effet la description des positions des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde fournie par l'analyse standard du spectre en champ nul d'un atome à plusieurs électrons est très nettement plus imprécise (de deux ordres de grandeur ou plus).

Comme il était prévisible, la grande sensibilité et la très bonne précision des mesures de croisements de niveaux nous ont conduit à améliorer l'analyse standard des configurations $2p^5nd$; au niveau de précision atteint par cette analyse, deux types d'effets peuvent jouer un rôle important dans la description tant du spectre en champ magnétique nul d'une configuration que de l'hamiltonien Zeeman de ces niveaux : ce sont d'une part les interactions magnétiques d'origine relativiste (interactions spin-spin, spin-autre orbite, etc) et d'autre part l'effet des interactions de configurations.

(10) E. Giacobino, F. Biraben, G. Grynberg, B. Cagnac, J. Physique 38, 623 (1977)
E. Giacobino, F. Biraben, E. De Clercq, K. Wohrer-Beroff, G. Grynberg
J. Physique 40, 1139 (1979)

(11) J.B. Green, J.A. Peoples Jr., Phys. Rev. 54, 602 (1938)

(12) S. Liberman, Physica 69, 598 (1973)

Les différentes interactions d'origine relativiste ont été étudiées sur la base d'une description des fonctions d'onde dans l'hypothèse de champ central. Une analyse détaillée des couplages dont elles sont responsables n'a été possible qu'en introduisant un formalisme spécifiquement adapté à l'étude de l'hamiltonien d'un atome à plusieurs électrons (cf chapitre I).

La prise en compte des interactions de configurations s'est avérée de loin la plus délicate. Pour pouvoir rendre compte de façon précise de leur influence tant sur le spectre d'une configuration que sur son effet Zeeman, nous en avons successivement utilisé deux descriptions différentes:

- Nous avons d'abord adopté la présentation traditionnelle, basée sur l'hypothèse de champ central; les interactions de configurations sont alors décrites sous la forme d'un développement perturbatif, qui en général est limité à l'ordre 2. Cette méthode convient bien à l'analyse des interactions de configurations faibles, mais elle ne permet pas de décrire simplement les principales corrections apportées à l'hamiltonien Zeeman.

- C'est pourquoi nous l'avons remplacée par une nouvelle présentation des interactions de configurations, basée sur une analyse détaillée des différences entre fonctions d'onde radiales des niveaux d'une même configuration. Cette présentation se situe donc en dehors de l'approximation de champ central; son point de vue se rapproche de celui des méthodes Hartree-Fock. L'avantage de cette nouvelle présentation est qu'elle permet de prendre en compte les effets de certaines interactions de configurations à tous les ordres en perturbation. Il est possible d'en déduire une meilleure compréhension des couplages entre configurations et de leurs effets, en particulier des corrections qu'ils apportent à l'hamiltonien Zeeman.

Cette analyse très détaillée des interactions de configurations s'est avérée nécessaire pour comprendre la nature d'un certain nombre de nos résultats expérimentaux dont l'interprétation fut longtemps problématique.

Quatre chapitres sont consacrés à l'exposé de ce travail :

Le but du premier chapitre est d'étudier l'ensemble des termes de l'hamiltonien de l'atome de néon dans le cadre de l'hypothèse de champ

central. Pour ce faire, nous avons exposé une méthode adaptée à l'étude de l'hamiltonien d'un atome à plusieurs électrons. Les différents outils utiles à une étude de ce type, formalisme de la seconde quantification, décomposition des opérateurs en diagrammes de Feynman et méthodes graphiques d'algèbre angulaire, y sont introduits de manière cohérente. On a insisté plus particulièrement sur deux aspects importants pour cette étude qui sont d'une part, l'étude des couches complètes et le rôle symétrique joué par une lacune dans une sous-couche presque complète et un électron dans une sous-couche externe et d'autre part, l'analyse angulaire des décompositions diagrammatiques, c'est-à-dire le lien entre diagrammes de Feynman et graphes de Yutsis. Cette méthode est ensuite utilisée pour faire l'analyse angulaire des différents termes non centraux de l'hamiltonien de l'atome de néon dans une configuration simplement excitée (interactions électrostatiques, interactions spin-orbite et autres interactions relativistes, effet d'entraînement du noyau), ainsi que de l'hamiltonien effectif caractérisant les effets des interactions de configurations (à l'ordre 2). Enfin, on a étudié de la même façon l'hamiltonien Zeeman. L'intérêt de l'étude présentée dans ce chapitre est de préciser la signification exacte des différents paramètres intervenant dans l'analyse paramétrique des configurations $2p^5nd$. Bien que les résultats qui y sont établis sont souvent utilisés dans la suite de ce mémoire, la lecture de ce chapitre n'est pas indispensable à la compréhension des chapitres ultérieurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental utilisé et des résultats qu'il a permis d'obtenir : nous avons étudié les croisements de niveaux $\Delta M = 2$ dans les doublets d_4d_4' et d_1d_1'' des configurations $2p^5nd$ ($n=3,4,5$). Une première analyse de ces résultats sur la base de modèles à deux niveaux est ensuite présentée : elle permet de mettre en évidence une très nette différence de comportement entre les configurations étudiées et permet une première discussion de nos résultats. La possibilité de déplacements systématiques des signaux observés est également discutée.

Au chapitre III, l'ensemble des données expérimentales disponibles sur la configuration 3d (croisements de niveaux et spectre en champ nul de la configuration) est étudié par un modèle paramétrique déduit de l'analyse de l'hamiltonien atomique dans l'hypothèse de champ central. L'importance des corrections magnétiques et des interactions de configurations y est successivement envisagée. On montre qu'une prise en compte détaillée des interactions de configurations permet de rendre compte simultanément de l'ensemble des données expérimentales et on obtient ainsi une description très précise des couplages angulaires à l'intérieur de la configuration 3d.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des interactions de configurations dans la configuration 4d. Après avoir montré qu'on ne peut interpréter les résultats concernant l'effet Zeeman des signaux 4d dans le cadre d'un modèle paramétrique basé sur l'hypothèse de champ central, nous introduisons une nouvelle description des interactions de configurations, traduisant l'existence de différences entre les fonctions d'onde radiales des différents états de la configuration 4d. L'origine physique de ces différences est d'abord analysée, puis une étude qualitative des fonctions d'onde 4d est obtenue à partir du calcul du potentiel effectif de l'électron externe dans ces différents états, enfin un modèle paramétrique traduisant ces effets en est déduit et est utilisé pour rendre compte des déterminations expérimentales du spectre en champ nul et des croisements de niveaux de la configuration 4d. Les résultats obtenus traduisent bien les limitations de la prise en compte perturbative des interactions de configurations et montrent l'intérêt d'une description plus proche des méthodes de type Hartree-Fock.

C H A P I T R E I

=====

L'HAMILTONIEN DE L'ATOME DE NEON

I - INTRODUCTION

A) Point de vue adopté pour l'étude de l'hamiltonien du néon

Le but de ce chapitre est d'étudier l'hamiltonien de l'atome de néon, pour permettre l'analyse des fonctions d'onde des configurations simplement excitées, et plus particulièrement des configurations $2p^5nd$, de cet atome. Cette étude est basée sur l'hypothèse classique du champ central et la prise en compte perturbative des termes non centraux de l'hamiltonien.

Une partie importante de ce chapitre est donc consacrée au calcul d'éléments de matrice de ces opérateurs entre niveaux d'une configuration $2p^5nl$, ainsi que de ceux d'hamiltoniens effectifs caractérisant les ordres plus élevés en perturbation. Ces calculs peuvent être menés à bien par des méthodes conventionnelles ⁽¹⁾⁽²⁾, en utilisant les similitudes de propriétés entre les états d'une configuration $2p^5nl$ et ceux d'une configuration à deux électrons $2pn\ell$ ⁽³⁾. Cependant, même dans les cas les plus simples, par exemple pour les interactions électrostatiques directes et d'échange ⁽⁴⁾, cette méthode d'approche conduit à des calculs longs et délicats ; de plus, elle élude certaines difficultés (dont, en particulier, les interactions des électrons du cœur $2p^5$ entre eux). Nous lui avons préféré une approche plus puissante, basée sur un formalisme de type seconde quantification, où le trou dans la sous-couche $2p^5$ est considéré comme une particule au même titre que l'électron $n\ell$. Complété par l'emploi des méthodes de diagrammes de Feynman et des techniques graphiques d'algèbre angulaire, ce formalisme est très efficace et simple d'emploi ; il nous a permis de calculer les éléments de matrice des différents hamiltoniens intervenant dans l'étude d'une configuration $2p^5nd$, tant à l'ordre 1 en perturbation qu'aux ordres supérieurs. Dans la mesure où nous envisageons d'effectuer ensuite une analyse paramétrique des données expérimentales, qui n'implique une connaissance précise que de la nature angulaire des fonctions d'onde, nous nous sommes plus spécialement intéressés à l'aspect tensoriel de chacun des termes de l'hamiltonien.

Le plan adopté pour ce chapitre est le suivant :
 après quelques brefs rappels sur l'hypothèse de champ central (paragraphe I.B),
 et les propriétés des sous-couches presque pleines (paragraphe I.C),
 nous présentons d'abord le formalisme que nous avons utilisé (Partie II).
 L'étude des divers hamiltoniens (interactions électrostatiques et spin-orbite, autres interactions relativistes, effet d'entraînement du noyau) est abordée au paragraphe III, ainsi que celle des interactions de configurations (correspondant aux ordres supérieurs en perturbation). Enfin, au paragraphe IV, on étudiera l'hamiltonien Zeeman.

B) Hypothèse du champ central

Les notions abordées dans ce paragraphe sont exposées dans de nombreux ouvrages de spectroscopie atomique ^{(1) (2)}. Nous n'en présenterons ici qu'un résumé.

Dans le repère du centre de masse, l'hamiltonien d'un atome à Z électrons s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-1})$$

où \vec{r}_i et \vec{p}_i désignent la position et l'impulsion du $i^{\text{ème}}$ électron (de charge $-e$, de masse m)

et où $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

Cet hamiltonien a été écrit :

- à la limite classique, c'est-à-dire en négligeant tous les termes relativistes. Nous reviendrons au paragraphes III A-2°) et III A-4°) sur cette approximation.
- en considérant le noyau comme infiniment lourd. Nous aborderons au paragraphe III-A.5°) les effets d'entraînement du noyau.

Dans cet hamiltonien, la séparation des variables caractérisant chacune des particules est impossible, du fait de l'existence du terme de répulsion entre électrons, qui introduit un opérateur à deux particules. La méthode du champ central, introduite par Slater ⁽⁵⁾ en 1929, consiste à représenter la majeure partie de cette interaction par un potentiel central $U(r)$. L'hamiltonien H s'écrit alors :

$$H = H_0 + H_1$$

$$\text{où } H_1 = - \sum_i U(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-2})$$

est traité en perturbation par rapport à :

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + U(r_i) \right) = \sum_i h_i \quad (\text{I-3})$$

Ainsi l'hamiltonien non perturbé H_0 est la somme d'hamiltoniens monoélectroniques h_i qui ne font intervenir qu'un potentiel central, ce qui rend possible la séparation des variables angulaires et radiales de chaque particule. Les fonctions d'onde $|\phi_{nlm}\rangle$ de l'hamiltonien h , associées à l'énergie propre e_{nl} , se décomposent en un produit d'une harmonique sphérique $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ et d'une fonction d'onde radiale $\frac{R_{nl}(r)}{r}$ vérifiant :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} + \left(-\frac{Ze^2}{r} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{nl} = e_{nl} R_{nl} \quad (\text{I-4})$$

Les fonctions propres de H_0 physiquement acceptables doivent être antisymétriques, on les cherchera donc sous la forme $|\psi\rangle = A \left[\prod_{i=1}^Z |\phi_{n_i \ell_i m_{\ell_i} s_i m_{s_i}}\rangle \right]$ où A est l'antisymétriseur à Z particules. Ainsi une fonction propre $|\psi\rangle$ de H_0 n'est caractérisée que par l'ensemble des états quantiques $\alpha(n_{\alpha}, \ell_{\alpha}, m_{\ell_{\alpha}}; m_{s_{\alpha}})$ occupés par un électron. L'énergie propre associée à cette fonction est alors $\sum_{\alpha=1}^Z e_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}$. Enfin il existe plusieurs états $|\psi\rangle$ différents ayant la même énergie propre : ce sont en général tous les états définis à partir des mêmes n_{α} et ℓ_{α} , mais différant par les $m_{\ell_{\alpha}}$ et $m_{s_{\alpha}}$. L'ensemble de ces états forme une configuration. Tous ces états sont dégénérés si l'on se limite à l'ordre 0 en perturbation.

La perturbation H_1 prend en compte l'aspect angulaire de l'interaction électrostatique entre électrons. Les effets de cette perturbation sont doubles :

- elle lève la dégénérescence entre termes de la même configuration.
- elle mélange les fonctions d'onde de deux configurations différentes, donnant lieu à des interactions de configurations.

C) Propriétés des sous-couches presque pleines. Théorème de Racah.

L'état fondamental du néon est le niveau de la configuration $1s^2 2s^2 2p^6$. Compte tenu de la forte énergie nécessaire pour exciter un électron 2p, les seules configurations du néon d'énergie inférieure à la limite d'ionisation sont du type $1s^2 2s^2 2p^5 n\ell$. Hormis deux sous-couches pleines, ces configurations possèdent une sous-couche incomplète à laquelle il manque un électron, et un électron supplémentaire dans un état plus excité. Le problème qui se pose est celui des propriétés angulaires de ces configurations. A cet égard, on peut considérer que les sous-couches pleines, de symétrie sphérique, ne jouent aucun rôle angulaire (la prise en compte des interactions auxquelles elles participent n'induit que des translations d'ensemble de chaque configuration). On est ainsi ramené à un problème à six particules. Ce problème serait encore passablement compliqué si les propriétés angulaires de la sous-couche presque pleine $2p^5$ n'étaient très proches de celles d'une sous-couche 2p. Ce type de résultat a été mis en forme pour la première fois par Racah ⁽³⁾. Nous allons voir maintenant comment, en utilisant ces propriétés, on peut réduire l'étude d'une configuration simplement excitée à celle d'une configuration $2p n\ell$ à deux particules.

Les similitudes de propriétés entre une sous-couche presque pleine et la sous-couche "complémentaire" sont basées sur le théorème de Racah. Ce théorème, tel qu'il a été démontré par Racah ⁽³⁾, relie les éléments de matrice réduits d'un double opérateur tensoriel irréductible calculés entre états à a particules prises dans une sous-couche $(n\ell)^a$ aux mêmes quantités calculées entre états complémentaires à $b=2(2\ell+1)-a$ particules prises dans une sous-couche $(n\ell)^b$. Avant d'explicitier cette relation, nous allons définir un double opérateur tensoriel irréductible (en abrégé d.o.t.i.).

Le d.o.t.i. $t^{(Kk)}$ agissant sur les états à une particule du moment cinétique ℓ et de spin s est une quantité qui se comporte à la fois comme un opérateur tensoriel irréductible (o.t.i.) de rang K vis à vis des rotations d'espace et comme un o.t.i. de rang k vis-à-vis des rotations de spin. On peut donc définir ses composantes standard par les relations de commutation :

$$[l_{\pm}, t_{Qq}^{(Kk)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} t_{Q, q \pm 1}^{(Kk)}$$

$$[l_z, t_{Qq}^{(Kk)}] = q t_{Qq}^{(Kk)} \quad (I-5)$$

$$[s_{\pm}, t_{Qq}^{(Kk)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} t_{Q, q \pm 1}^{(Kk)}$$

$$[s_z, t_{Qq}^{(Kk)}] = q t_{Qq}^{(Kk)}$$

Les propriétés des opérateurs tensoriels irréductibles se généralisent facilement aux d.o.t.i. . Enfin l'opérateur totalement symétrique $\sum_i t_{Qq}^{(Kk)}(i)$ qui agit sur l'ensemble des particules de la sous-couche $(n\ell)$ est un d.o.t.i. de rang K par rapport à $\sum_i \vec{l}_i$ et de rang k par rapport à $\sum_i \vec{s}_i$. On le notera :

$$T_{Qq}^{(Kk)} = \sum_i t_{Qq}^{(Kk)}(i) \quad (I-6)$$

Soit $|(n\ell)^a \psi L S M_L M_S\rangle$ un état à a particules de moment cinétique total et de spin total définis (respectivement par L, M_L et S, M_S). Eventuellement la façon dont les différents moments cinétiques sont couplés est caractérisée par un ou plusieurs nombre quantiques, symbolisés par ψ . Le fondement des analogies entre une configuration $(n\ell)^a$ et la configuration "complémentaire" $(n\ell)^{4\ell+2-a}$ est qu'il existe une bijection entre états à a particules et états à $b=4\ell+2-a=N-a$ particules. Il existe plusieurs façons possibles de définir cette relation de conjugaison ⁽³⁾ ⁽⁶⁾. Celle introduite par Racah ⁽³⁾ consiste à construire un état à $N-a$ particules à partir d'un état à a particules en laissant vides les états quantiques occupés dans l'état à a particules et réciproquement. De cette façon, on conjugue $|(n\ell)^{N-a} \psi L S -M_L -M_S\rangle$ à $|(n\ell)^a \psi L S M_L M_S\rangle$. Cependant le changement de signe de M_L et de M_S introduit par cette conjugaison est une gêne lorsqu'il s'agit de coupler les états à a ou $N-a$ électrons de la sous-couche $(n\ell)$ avec ceux caractérisant d'autres sous-couches. La conjugaison introduite par Judd ⁽⁶⁾ permet d'échapper à cette difficulté : elle consiste à inverser les signes de M_L et de M_S dans l'état

obtenu par Racah (*). On conjugue ainsi $|(nl)^{N-a} \psi_{L S M_L M_S} \rangle$ à

$|(nl)^a \psi_{L S M_L M_S} \rangle$. Nous adopterons ici ce dernier choix.

Le théorème de Racah permet d'exprimer l'élément de matrice réduit d'un d.o.t.i. totalement symétrique du type (I-6) pris entre deux états à $N-a$ particules, en fonction de l'élément de matrice réduit du même opérateur pris entre les deux états conjugués à a particules. Si le d.o.t.i. n'est pas un scalaire ($k \neq 0$ ou $K \neq 0$), on a :

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^{N-a} \psi_{L S} || T^{(Kk)} || (nl)^{N-a} \psi'_{L' S'} \rangle \\ & = (-)^{K+k+1} (-)^{\frac{1}{2}(\nu'-\nu)} \langle (nl)^a \psi_{L S} || T^{(Kk)} || (nl)^a \psi'_{L' S'} \rangle \quad (I-7) \end{aligned}$$

où ν et ν' sont les séniorités ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ des deux états ψ et ψ' considérés.

Dans un état à a particules de la sous-couche nl , ν représente le nombre de particules n'occupant pas des paires d'états $[(l, s, m_l, m_s), (l, s, -m_l, -m_s)]^1 S$. Ce nombre quantique vaut :

- 0 pour l'état à $N = 4l+2$ particules (sous-couche pleine)
- 1 pour tous les états à 1 ou $4l+1 = N-1$ particules.
- 0 ou 2 pour les états à 2 ou $N-2$ particules, etc..

Dans ce travail, nous ne calculerons des éléments de matrice qu'entre états à $N-1$ particules (ou entre sous-couches complètes), pour lesquels $\nu = \nu'$.

Nous ne rencontrerons donc plus le coefficient $(-)^{\frac{1}{2}(\nu'-\nu)}$

(*) La conjugaison C introduite par Judd (réf ⁽⁶⁾, eq. 4-1) s'obtient à partir de celle introduite par Racah (appelée D) par multiplication de l'opérateur renversement du sens du temps T

$$C = TD$$

Les propriétés des scalaires ($k = K = 0$) sont différentes :

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^{N-a} \psi_{L S} \parallel T^{(0,0)} \parallel (nl)^{N-a} \psi_{L S} \rangle \\ &= \frac{N-a}{a} \langle (nl)^a \psi_{L S} \parallel T^{(0,0)} \parallel (nl)^a \psi_{L S} \rangle \end{aligned} \quad (I-8)$$

Ces deux propriétés peuvent être exprimées par une seule équation (*) :

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^{N-a} \psi_{L S} \parallel T^{(Kk)} \parallel (nl)^{N-a} \psi'_{L' S'} \rangle \\ &= (-)^{K+k+1} (-)^{\frac{1}{2}(\nu'-\nu)} \left[1 - \frac{2(2\ell+1)}{a} \delta(\psi, \psi') \delta(K, 0) \delta(k, 0) \right] \\ & \times \langle (nl)^a \psi_{L S} \parallel T^{(Kk)} \parallel (nl)^a \psi'_{L' S'} \rangle \end{aligned} \quad (I-9)$$

La relation entre éléments de matrice est souvent plus utile que celle entre éléments de matrice réduits ; elle se déduit immédiatement de l'équation (I-9) :

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^{N-a} \psi_{L S M_L M_S} \parallel T_{Qq}^{(Kk)} \parallel (nl)^{N-a} \psi'_{L' S' M'_L M'_S} \rangle \\ &= (-)^{K+k+1} (-)^{\frac{1}{2}(\nu'-\nu)} \left[1 - \frac{2(2\ell+1)}{a} \delta(\psi, \psi') \delta(k, 0) \delta(K, 0) \right] \\ & \times \langle (nl)^a \psi_{L S M_L M_S} \parallel T_{Qq}^{(Kk)} \parallel (nl)^a \psi'_{L' S' M'_L M'_S} \rangle \end{aligned} \quad (I-10)$$

(*) Cette équation est celle obtenue par Judd (réf (6) , éq. 46). Racah (réf (3) , éq. 74) obtient ce résultat sous une forme légèrement différente. Ceci est dû à la façon avec laquelle cet auteur associe les états à a particules et ceux à $N-a$ particules. Remarquons que ces différences n'apparaissent pas pour le cas qui nous intéresse ($a=1$; tenseurs hermitiques, dont les éléments de matrice réduits sont réels).

Rappelons les conditions de validité de ce résultat tel qu'il a été démontré par Judd ou Racah :

a) $T^{(Kk)}$ doit être une somme de d.o.t.i. agissant sur une seule particule de moment cinétique l déterminé. L'utilisation du théorème de Racah pour le calcul des éléments de matrice des hamiltoniens du néon implique donc préalablement une décomposition tensorielle de chaque interaction, ne faisant intervenir que des d.o.t.i. de ce type.

b) Ce théorème ne permet de calculer des éléments de matrice de d.o.t.i. qu'entre configurations faisant intervenir le même nombre d'électrons n_l . Il peut donc être utilisé pour calculer des éléments de matrice entre configurations simplement excitées du néon ($2p^5 ns$ et $2p^5 n'd$ par exemple), mais ne s'applique pas au calcul d'éléments de matrice entre une configuration simplement excitée et une configuration doublement excitée ($2p^5 nd$ et $2p^4 n'sn''p$ par exemple).

Le théorème de Racah permet donc de ramener l'étude des propriétés angulaires des configurations $2p^5 n_l$ du néon à celle de configurations à deux particules $2p n_l$.

En ayant recours de façon systématique à ce théorème, le calcul des éléments de matrice des hamiltoniens du néon entre configurations simplement excitées est donc possible. Cependant cette approche présente plusieurs défauts :

- Même dans des cas simples, par exemple pour l'interaction électrostatique entre un électron $2p$ et l'électron externe n_l , et tout particulièrement pour l'interaction d'échange ⁽⁴⁾, la décomposition tensorielle rendue indispensable par le théorème de Racah est délicate. Il est alors difficile d'envisager l'étude d'hamiltoniens plus complexes (tels les hamiltoniens relativistes) par la même méthode ; elle entraînerait en effet des mises en forme dont la complexité est dissuasive.

- Le problème des interactions des électrons $2p$ entre eux est en général négligé. Or il n'est pas évident a priori que ces interactions aient une symétrie sphérique et ne conduisent de ce fait qu'à un déplacement d'ensemble de tous les niveaux d'une même configuration.

- Enfin cette approche ne permet de traiter des interactions de configurations qu'entre configurations simplement excitées, du fait de la

condition de validité b du théorème de Racah. En particulier elle ne permet pas d'aborder le problème des interactions entre une configuration simplement excitée et une configuration doublement excitée.

Pour pallier à ces différents défauts, nous avons utilisé une autre méthode de calcul des éléments de matrice des hamiltoniens du néon, basée sur le formalisme de la seconde quantification.

II- Méthode d'étude d'un hamiltonien basée sur la seconde quantification.

Lorsqu'on désire étudier le comportement angulaire de l'hamiltonien et des vecteurs d'état d'un système atomique comme le néon, on est confronté à plusieurs problèmes fondamentaux qui impliquent le choix de méthodes capables d'en rendre compte simplement :

- Tout d'abord, les vecteurs d'état décrivant le système doivent être antisymétriques dans l'échange de deux électrons. Cette propriété conduit tout naturellement à utiliser le formalisme de la seconde quantification pour en rendre compte. En effet ce formalisme est particulièrement bien adapté à la description de fonctions d'onde antisymétriques.

- Le problème posé est un problème à Z électrons ; mais sa complexité n'est qu'apparente, car la plupart de ces particules occupent dans tous les cas les états d'énergie les plus profonds ; la simplicité des propriétés des sous-couches presque pleines en est une preuve supplémentaire. C'est pour rendre compte de façon plus transparente de cette simplicité sous-jacente que nous adopterons une description des fonctions d'onde différente, basée sur le point de vue de Goldstone ⁽⁹⁾, selon lequel les lacunes existant dans une sous-couche profonde sont assimilées à des particules. Selon ce point de vue, une configuration simplement excitée $2p^5 n\ell$ du néon est une configuration à deux particules : une lacune dans la sous-couche $2p$ et un électron excité $n\ell$.

- Enfin, on désire tout particulièrement étudier l'aspect angulaire de l'hamiltonien et des vecteurs d'état du système. Pour simplifier cette description, on utilisera d'une part le formalisme des diagrammes de Feynman, d'autre part les techniques graphiques d'algèbre angulaire intro-

duites par Yutsis, Levinson et Vanagas ⁽¹⁰⁾, en mettant à profit les relations existant entre ces deux méthodes graphiques.

Cette démarche utilise pour une large part les idées développées par Judd ⁽⁶⁾. Elle permet de mener à bien la décomposition tensorielle et le calcul de la partie angulaire des éléments de matrice d'un hamiltonien, même complexe, comme par exemple les hamiltoniens effectifs permettant de rendre compte des interactions de configurations.

Dans un premier temps, après avoir rappelé les bases du formalisme de la seconde quantification, nous précisons comment introduire une représentation diagrammatique (en diagrammes de Feynman) d'un opérateur ou d'un produit d'opérateurs, et nous calculerons l'élément de matrice d'un tel diagramme sous forme graphique, en mettant en évidence l'équivalence entre la partie géométrique de ce diagramme et un graphe de Yutsis.

Ensuite, pour étudier plus particulièrement le problème des sous-couches presque complètes, nous utiliserons le point de vue de Goldstone, où les lacunes d'une telle sous-couche sont considérées comme des particules. Après une étude sommaire des propriétés de ces particules, nous introduirons une décomposition diagrammatique des opérateurs dans cette représentation, de façon à pouvoir calculer aisément les éléments de matrice d'un opérateur donné pris entre deux fonctions d'onde atomique. Nous montrerons enfin que notre méthode de calcul prend en compte le théorème de Racah lorsqu'interviennent des sous-couches presque complètes.

L'ensemble de ce paragraphe ne traite que la justification et de l'emploi pratique de cette méthode d'analyse d'un opérateur. Le lecteur plus intéressé par l'étude de l'hamiltonien de l'atome de néon pourra se reporter directement au paragraphe III.

A) Seconde quantification et diagrammes de Feynman.

1°) Le formalisme de la seconde quantification

a) Propriétés des opérateurs création et annihilation en seconde quantification.

Selon le principe de Pauli, le vecteur d'état électronique décrivant un atome à Z électrons doit être antisymétrique dans l'échange de

deux particules. C'est précisément le but du formalisme de la seconde quantification ⁽¹¹⁾ que de rendre compte simplement de ce type de propriété.

L'état quantique d'un électron dans un atome est caractérisé par plusieurs nombres quantiques : n, l, m_l, s ($s = \frac{1}{2}$), m_s ; on le notera plus succinctement par α . Si, dans un atome à Z électrons, les états quantiques à une particule $\alpha, \beta, \dots, \nu$, sont occupés, le vecteur d'état antisymétrique ^(*) s'écrit :

$$|\alpha \beta \dots \nu\rangle = a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} \dots a_{\nu}^{+} |0\rangle \quad (\text{I-11})$$

où $|0\rangle$ représente l'état du vide (état à zéro particule) et où a_{α}^{+} est l'opérateur création d'un électron dans l'état quantique α . Son adjoint a_{α} apparaît comme l'opérateur annihilation d'un électron dans le même état quantique

$$a_{\alpha}^{+} |0\rangle = |\alpha\rangle \quad a_{\alpha} |\alpha\rangle = |0\rangle \quad (\text{I-12})$$

Pour satisfaire les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde $|\alpha, \beta, \dots, \nu\rangle$, il faut que les opérateurs création anticommulent :

$$[a_{\alpha}^{+}, a_{\beta}^{+}]_{+} = a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} + a_{\beta}^{+} a_{\alpha}^{+} = 0 \quad (\text{I-13})$$

De même :

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}]_{+} = 0 \quad (\text{I-14})$$

Enfin pour que les fonctions d'onde $|\alpha, \beta, \dots, \nu\rangle$ soient orthonormées, il faut :

$$[a_{\alpha}^{+}, a_{\beta}]_{+} = \delta(\alpha, \beta) \quad (\text{I-15})$$

et

$$a_{\alpha} |0\rangle = 0 \quad (\text{I-16})$$

Des expressions précédentes, on déduit :

(*) Cette quantité sera désormais appelée indifféremment vecteur d'état ou fonction d'onde.

$$a_{\alpha}^{+} a_{\alpha}^{+} = 0 \qquad a_{\alpha} a_{\alpha} = 0 \qquad (I-17)$$

ce qui traduit directement le principe d'exclusion de Pauli.

Puisque les électrons sont indiscernables, parler d'un opérateur agissant sur un seul de ces électrons n'a aucun sens physique. En général on aura affaire :

• soit à la somme d'opérateurs agissant sur une particule, qui s'écrit :

$$F = \sum_i f_i = \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{+} \langle \alpha | f | \beta \rangle a_{\beta} \qquad (I-18)$$

où la sommation porte sur l'ensemble des états quantiques possibles.

• soit à la somme d'opérateurs agissant sur deux particules

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\xi\eta} a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} \langle 1\alpha, 2\beta | g_{12} | 1\xi, 2\eta \rangle a_{\eta} a_{\xi} \qquad (I-19)$$

Un cas particulier d'opérateur à une particule est l'opérateur

$$N = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{+} a_{\alpha} \qquad (I-20)$$

construit à partir de l'identité 1 sur les états à un électron (que l'on définit par : $\langle \beta | 1 | \alpha \rangle = \delta(\alpha, \beta)$); si $|\psi_Z\rangle$ est une fonction antisymétrique à Z électrons, on a :

$$N |\psi_Z\rangle = Z |\psi_Z\rangle \qquad (I-21)$$

C'est pourquoi N est souvent appelé "opérateur nombre de particules".

Ce formalisme a été introduit par Dirac ⁽¹¹⁾. On en trouvera un exposé plus détaillé dans la référence ⁽¹²⁾.

b) Phase de la fonction d'onde et ordre standard des états quantiques.

Puisque les opérateurs de création anticommulent, la phase d'une fonction d'onde :

$$|\psi\rangle = \prod_{\alpha} a_{\alpha}^{+} |0\rangle = a_{\alpha_n}^{+} \dots a_{\alpha_1}^{+} |0\rangle \qquad (I-22)$$

n'est définie de façon non ambiguë que dans la mesure où les opérateurs de création

a_{α}^{+} sont rangés dans un ordre standard, préalablement défini (ou dans tout ordre qui s'en déduit par une permutation paire). On peut par exemple décider de ranger les crateurs a_{α}^{+} de droite à gauche suivant que les états $\alpha_1 \dots \alpha_n$ appartiennent à des configurations de plus en plus excitées. Les crateurs qui correspondent à des états appartenant à la même configuration doivent aussi être rangés dans un ordre préétabli. Si chaque état est défini de façon découplée (c'est-à-dire par les nombres quantiques $n, \ell, s, m_{\ell}, m_s$), on peut convenir de les ranger de droite à gauche suivant l'ordre :

$$m_s = -1/2, m_{\ell} = -\ell \rightarrow +\ell ; m_s = +1/2, m_{\ell} = -\ell \rightarrow +\ell \quad (\text{I-23})$$

On a ainsi défini de façon univoque un ordre standard pour les crateurs concernant des états définis de façon découplée, donc la phase d'une fonction d'onde décrite avec ces opérateurs.

Les états quantiques peuvent aussi être définis de façon couplée (c'est-à-dire par les nombres quantiques n, ℓ, s, j, m_j). Le crateur d'un électron dans l'état (n, ℓ, s, j, m_j) peut s'exprimer en fonction des crateurs dans les états découplés $(n, \ell, s, m_{\ell}, m_s)$:

$$a_{j, m_j}^{+} = \sum_{m_{\ell}, m_s} \langle \ell s m_{\ell} m_s | j m_j \rangle a_{m_{\ell}, m_s}^{+} \quad (\text{I-24})$$

Si une fonction d'onde est construite à partir de ces crateurs a_{j, m_j}^{+} , on peut convenir de les ranger de droite à gauche suivant l'ordre :

$$j = \ell - \frac{1}{2}, m_j = -\ell + \frac{1}{2} \rightarrow \ell - \frac{1}{2} ; j = \ell + \frac{1}{2}, m_j = -\ell - \frac{1}{2} \rightarrow \ell + \frac{1}{2} \quad (\text{I-25})$$

d'où la définition d'un ordre standard pour les états définis de façon couplée.

c) Propriétés tensorielles des opérateurs de création et d'annihilation.

Rappelons enfin qu'il est possible de préciser les propriétés tensorielles des crateurs a_{m_{ℓ}, m_s}^{+} et des annihilateurs a_{m_{ℓ}, m_s} d'un électron dans un état découplé. Si \vec{L} et \vec{S} sont le moment cinétique orbital et le spin total du système :

$$\vec{L} = \sum_{\alpha \beta} a_{\alpha}^{+} \langle \alpha | \vec{L} | \beta \rangle a_{\beta} \quad \vec{S} = \sum_{\alpha \beta} a_{\alpha}^{+} \langle \alpha | \vec{S} | \beta \rangle a_{\beta} \quad (\text{I-26})$$

on peut montrer (cf chapitre 6 de la réf. (6)) :

$$\begin{aligned}
 [L_z, a_{m_\ell, m_s}^+] &= m_\ell a_{m_\ell, m_s}^+ \\
 [L_\pm, a_{m_\ell, m_s}^+] &= \sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell \pm 1)} a_{m_\ell \pm 1, m_s}^+ \quad (\text{I-27}) \\
 [S_z, a_{m_\ell, m_s}^+] &= m_s a_{m_\ell, m_s}^+ \\
 [S_\pm, a_{m_\ell, m_s}^+] &= \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} a_{m_\ell, m_s \pm 1}^+
 \end{aligned}$$

Ainsi a_{m_ℓ, m_s}^+ apparait comme la composante $t_{m_\ell, m_s}^{(\ell, s)}$ d'un d.o.t.i. $a^{+(\ell, s)}$ (double opérateur tensoriel irréductible) de rang s par rapport aux variables de spin et de rang ℓ par rapport aux variables orbitales. Les propriétés de l'opérateur d'annihilation sont moins immédiates ; cependant, si on définit :

$$\tilde{a}_{-m_\ell, -m_s} = (-)^{\ell+s-m_\ell-m_s} a_{m_\ell, m_s} \quad (\text{I-28})$$

on peut montrer que \tilde{a}_{m_ℓ, m_s} apparait aussi comme la composante $t_{m_\ell, m_s}^{(\ell, s)}$ d'un autre d.o.t.i. $a^{(\ell, s)}$.

Des propriétés analogues peuvent être démontrées pour le créateur a_{j, m_j}^+ et l'annihilateur a_{j, m_j} d'une particule dans un état quantique couplé (j, m_j) . Si $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est le moment cinétique total du système, on montre :

$$[J_z, a_{j, m_j}^+] = m_j a_{j, m_j}^+ \quad (\text{I-29})$$

$$[J_\pm, a_{j, m_j}^+] = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)} a_{j, m_j \pm 1}^+$$

et a_{j, m_j}^+ est la composante $t_{m_j}^{(\ell, s)j}$ d'un d.o.t.i. couplé. Si on définit :

$$\tilde{a}_{j, -m_j} = (-)^{j-m_j} a_{j, m_j} \quad (\text{I-30})$$

on peut montrer que \tilde{a}_{j, m_j} vérifie la même propriété. Compte tenu de ces propriétés tensorielles, la relation (I-24) peut être interprétée comme

la définition des composantes standard du produit tensoriel d'ordre j du d.o.t.i. $a^{+(\ell,s)}$ (comparer avec la relation (A2-35) de l'appendice 2).

2°) Représentation diagrammatique d'un opérateur

On a vu comment s'exprime un opérateur à une ou deux particules dans le formalisme de la seconde quantification (cf. relations I-18 et I-19). Ce type de description peut s'étendre à des opérateurs plus compliqués (comme par exemple des produits d'opérateurs à une ou deux particules), mais conduit à des développements lourds et dont la signification physique n'est pas immédiate. L'introduction des diagrammes de Feynman permet de simplifier ces développements et d'en rendre plus facile l'interprétation physique.

Les diagrammes de Feynman (*) sont traditionnellement présentés avec une approche faisant intervenir explicitement le temps. Ils représentent alors des propagateurs. Puisque nous avons adopté jusque là un formalisme indépendant du temps, il semble plus logique de les introduire ici par une présentation entièrement indépendante du temps, dans laquelle un diagramme représente un hamiltonien ou, plus généralement, un opérateur (**). Cette présentation reste très voisine de la présentation traditionnelle : comme celle-là, elle est basée sur le théorème de Wick ^{(14) (15)}, dont elle utilise une forme indépendante du temps ⁽¹⁶⁾.

(*) Ce type de diagramme a été introduit par Feynman ⁽¹³⁾ en 1949

(**) Les diagrammes de Feynman représentent soit un opérateur d'évolution, soit éventuellement sa transformée de Fourier, donc une résolvante. A proprement parler, les diagrammes introduits ici ne sont donc pas des diagrammes de Feynman, mais dans la mesure où ils caractérisent le même type de phénomènes physiques, nous leur donnerons le même nom.

Si l'on veut développer un produit d'opérateurs avec un formalisme de seconde quantification, on est amené à écrire des produits d'opérateurs a^+ et a qui ne sont pas dans l'ordre "normal" (opérateurs de création à gauche, d'annihilation à droite). On s'en rend compte immédiatement par exemple en explicitant le produit de deux opérateurs à une particule :

$$F_a F_b = \sum_{\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2} \langle \alpha_1 | f_a | \beta_1 \rangle \langle \alpha_2 | f_b | \beta_2 \rangle a_{\alpha_1}^+ a_{\beta_1} a_{\alpha_2}^+ a_{\beta_2} \quad (I-31)$$

Or l'avantage de ranger les a_{α}^+ et les a_{β} dans l'ordre normal est que les opérateurs produits n'agissent que sur les fonctions d'onde pour lesquelles les états β sont occupés. Dans le cas de l'exemple choisi en (I-31), il n'est pas difficile d'écrire $F_a F_b$ de façon à ce que tous les opérateurs a^+ et a soient dans l'ordre normal (Ce résultat est immédiat en utilisant la relation d'anticommuation entre $a_{\alpha_2}^+$ et a_{β_1}). Mais il faut convenir que cette transformation serait moins simple pour un produit de deux opérateurs à deux particules, et à plus forte raison pour des produits de trois ou quatre opérateurs. Le but du théorème de Wick est de rendre cette transformation plus systématique. Pour exposer les résultats de ce théorème, nous allons d'abord introduire quelques notions très utiles.

Soit $XY \dots Z$ un produit d'opérateurs de création et d'annihilation. Définissons d'abord un opérateur N qui réécrit le produit $XY \dots Z$ sous une forme normale en convenant que ce réarrangement soit fait comme si tous les opérateurs $X, Y, \dots Z$ anticommutaient ⁽¹⁵⁾. On a donc :

$$\begin{aligned} N(a_{\alpha}^+ a_{\beta}) &= a_{\alpha}^+ a_{\beta} & N(a_{\beta} a_{\alpha}^+) &= -a_{\alpha}^+ a_{\beta} \\ N(a_{\alpha}^+ a_{\beta}^+) &= a_{\alpha}^+ a_{\beta}^+ & N(a_{\alpha} a_{\beta}) &= a_{\alpha} a_{\beta} \end{aligned} \quad (I-32)$$

et plus généralement :

$$N(X_1 X_2 \dots X_n) = \sigma_p X_{p(1)} X_{p(2)} \dots X_{p(n)} \quad (I-33)$$

où la permutation p , de signature σ_p , est telle que le produit $X_{p(1)} \dots X_{p(n)}$ soit sous une forme normale. Définissons ensuite le produit contracté $X^* Y^*$ par ⁽¹⁶⁾

$$X^* Y^* = X Y - N(XY) \quad (I-34)$$

En utilisant les relations (I-32), on montre que :

$$\begin{aligned} a_{\alpha}^{+} \cdot a_{\beta} &= 0 & a_{\alpha} \cdot a_{\beta}^{+} &= \delta(\alpha, \beta) \\ a_{\alpha}^{+} \cdot a_{\beta}^{+} &= 0 & a_{\alpha} \cdot a_{\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I-35})$$

On remarque que le produit contracté n'est pas commutatif et que, quel que soit X , $X \cdot a_{\alpha} = 0$ et $a_{\alpha}^{+} \cdot X = 0$.

Par analogie avec la relation (I-33), on définit enfin :

$$N(X_1 X_2 \dots X_i \dots X_j \dots X_n) = \sigma_p (X_{p(1)}^{+} X_{p(2)}^{+}) N(X_{p(3)} \dots X_{p(n)}) \quad (\text{I-36})$$

où p vérifie $i=p(1)$ et $j=p(2)$.

On montre alors qu'on peut décomposer un produit $XY \dots Z$ en produits normaux suivant la relation (*) :

$$\begin{aligned} XY \dots Z &= N(XY \dots Z) + N(X^{+} Y^{+} \dots Z) + \dots + N(X^{+} Y \dots Z^{+}) \\ &+ \dots + N(X^{+} Y^{+} \dots T^{+} Z^{+}) \end{aligned} \quad (\text{I-37})$$

où, dans le membre de droite, figurent toutes les combinaisons possibles de produits contractés. Ce type de résultat est connu sous le nom de théorème de Wick. Une démonstration en est donnée dans l'appendice 1.

A l'aide de ce théorème, un opérateur quelconque peut être développé en produits normaux. Les diagrammes de Feynman sont des représentations graphiques des différents termes apparaissant dans ce développement. Reprenons, à titre d'exemple, le cas du produit $F_a F_b$ de deux opérateurs à une particule (cf équation I-31). Cet opérateur s'écrit, sous forme normale :

$$F_a F_b = \sum_{\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2} \langle \alpha_1 | f_a | \beta_1 \rangle \langle \alpha_2 | f_b | \beta_2 \rangle (-a_{\alpha_1}^{+} a_{\alpha_2}^{+} a_{\beta_1} a_{\beta_2} + \delta(\beta_1, \alpha_2) a_{\alpha_1}^{+} a_{\beta_2}) \quad (\text{I-38})$$

(*) Pour distinguer les produits contractés, on indique chaque paire d'opérateurs contractés par des symboles différents.

d'où son développement en diagrammes de Feynman :

$$F_a F_b = \sum_{\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2} \text{diagram 1} + \sum_{\alpha_1 \beta_1 \beta_2} \text{diagram 2}$$

(I-39)

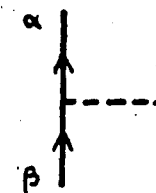
Précisons explicitement les règles d'écriture des diagrammes

ci-dessus :

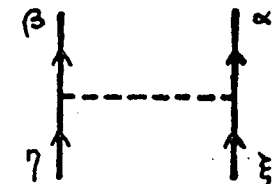
- chaque diagramme représente un opérateur, écrit sous forme normale ; c'est le produit d'un coefficient appelé désormais amplitude et d'un produit normal.
- l'interaction est symbolisée par une ligne pointillée horizontale (séparant le plan en deux demi-plans , inférieur et supérieur)
- un opérateur de création (respectivement d'annihilation) d'un électron est représenté par une ligne continue, issue d'un noeud et contenue dans le demi-plan supérieur (respectivement inférieur) défini par l'interaction correspondant à ce noeud. Chacune de ces lignes porte une flèche pointant vers le haut (*)
- un produit contracté entre un annihilateur et un créateur est représenté en joignant les extrémités des lignes caractérisant ces opérateurs (cf second diagramme de la relation I-39).

(*) Tels qu'ils sont traditionnellement présentés, les diagrammes de Feynman ont une signification temporelle : chaque diagramme représente alors un terme, rangé suivant l'ordre normal, du développement en perturbation de l'opérateur d'évolution. Le sens du temps est de bas en haut. La flèche portée par chacune des lignes rappelle cette convention.

Les interactions à une ou deux particules sont figurées par :

$$\langle \alpha | f | \beta \rangle = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}$$


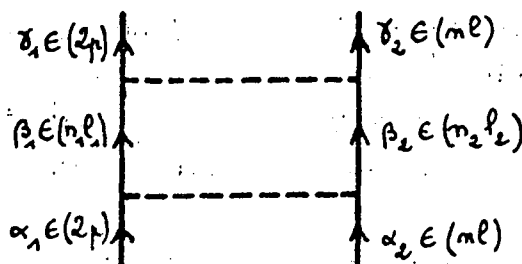
(I-40)

$$\langle \alpha\beta | g | \xi\eta \rangle = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\eta} a_{\xi}$$


La conservation du nombre d'électrons se traduit par le fait que, à chaque noeud du diagramme, il arrive une ligne avec une flèche entrante, symbolisant un annihilateur a , et une ligne avec une flèche sortante, symbolisant un créateur a^{\dagger} (plus une ligne pointillée, symbolisant l'interaction).

Inversement, il est facile de voir comment écrire le produit normal et l'amplitude correspondant à un diagramme de Feynman donné. La méthode utilisée découle de la définition même des diagrammes. Pour écrire les différents opérateurs de création et d'annihilation apparaissant de droite à gauche dans le produit normal, on considère chaque interaction l'une après l'autre en commençant par la plus profonde (donc par l'opérateur le plus à droite dans un produit d'opérateurs). Pour chaque interaction, on s'intéresse d'abord aux états quantiques concernés par un opérateur d'annihilation a , donc aux flèches entrantes (en commençant par exemple par celle de droite). On énumère ensuite les opérateurs de création a^{\dagger} , donc les flèches sortantes (en commençant alors par celle de gauche). On fait enfin figurer les contractions éventuelles. Les éléments de matrice des interactions s'écrivent suivant la même méthode.

Ainsi le diagramme (*)



(I-41)

(*) La notation $\alpha_1 E(2p)$ signifie que α_1 doit être pris parmi les états quantiques de la sous-couche $(2p)$.

représente l'opérateur

$$\langle \gamma_2 \gamma_1 | g | \beta_2 \beta_1 \rangle \langle \beta_2 \beta_1 | g | \alpha_2 \alpha_1 \rangle N(a_{\gamma_2}^+ a_{\gamma_1}^+ a_{\beta_1}^{**} a_{\beta_2}^* a_{\beta_2}^+ a_{\beta_1}^{**} a_{\alpha_1} a_{\alpha_2})$$

En anticipant sur les développements du paragraphe III, on constate qu'il rend compte d'un couplage au second ordre à l'intérieur d'une configuration simplement excitée par l'intermédiaire d'une configuration doublement excitée, couplage caractéristique des interactions de configurations.

3°) Calcul de la partie angulaire d'un diagramme de Feynman

L'amplitude associée à un diagramme de Feynman peut être décomposée en intégrales radiales et parties angulaires. Nous allons exposer ici une technique de calcul des parties angulaires.

Ce calcul utilise abondamment les méthodes graphiques d'algèbre angulaire introduites par Yutsis, Levinson et Vanagas ⁽¹⁰⁾. Nous ne présenterons pas ici ces méthodes, qui ont fait l'objet de nombreux exposés. Citons en particulier, celui, très pédagogique, de Sandars ⁽¹⁷⁾. On trouvera cependant dans l'appendice 2, un formulaire facilitant l'emploi de ces graphes. Les notations utilisées dans ce mémoire sont les notations simplifiées introduites par Brink et Satcher ⁽¹⁸⁾ (qui sont également employées par Sandars dans la référence ⁽¹⁷⁾).

Plusieurs auteurs ^{(6) (19)} ont signalé les similitudes existant entre les diagrammes de Feynman et les graphes de Yutsis. En effet la partie angulaire d'un diagramme de Feynman correspond à un graphe de Yutsis topologiquement équivalent ⁽²⁰⁾. Nous allons justifier ici ce résultat pour un opérateur à une ou deux particules, puis le généraliser à des diagrammes plus compliqués.

Tout opérateur à une ou deux particules peut toujours être décomposé en terme d'opérateurs tensoriels irréductibles à une particule. Sans justifier ici cette propriété, nous pouvons constater qu'elle est vraie pour les différents opérateurs auxquels nous aurons affaire, en particulier pour l'interaction électrostatique (cf relation I-104) et pour l'interaction spin-orbite (cf relation I-126) et plus généralement pour tout hamiltonien ^(*) à une ou deux particules ⁽¹⁸⁾.

Il est souvent utile d'introduire une base d'opérateurs tensoriels irréductibles normés. Nous utiliserons ici les opérateurs

(*) Un hamiltonien se caractérise par le fait qu'il est un scalaire vis à vis du moment cinétique total de la ou des deux particules considérées.

$v^{(k)}$ et $w^{(Kk)}$ définis par Judd ⁽⁸⁾ et Feneuille ⁽²²⁾ dont les définitions et les expressions en terme de graphes de Yutsis sont présentées dans l'appendice 2. Un hamiltonien à deux particules peut alors être développé sous la forme :

$$g = \sum_{\substack{\ell_1 \ell_1' \ell_2 \ell_2' \\ k_1 K_1 k_2 K_2 \chi}} \theta_r \{ w^{(k_1 k_1) \chi}(\ell_1', \ell_1) \cdot w^{(K_2 k_2) \chi}(\ell_2', \ell_2) \}^{(0)} \quad (\text{I-42})$$

où θ_r est un opérateur n'agissant que sur la partie radiale de la fonction d'onde (et qui dépend à priori de $K_1 k_1 K_2 k_2 \chi$). En base entièrement découplée, les éléments de matrice de g s'écrivent :

$$\langle \ell_1' m_{\ell_1}', s_1' m_{s_1}'; \ell_2' m_{\ell_2}', s_2' m_{s_2}' | g | \ell_1 m_{\ell_1}, s_1 m_{s_1}; \ell_2 m_{\ell_2}, s_2 m_{s_2} \rangle =$$
$$\sum_{k_1 K_1 k_2 K_2 \chi} C_r \quad (\text{I-43})$$

où C_r est une constante radiale, dépendant de $K_1 k_1 K_2 k_2 \chi$, et proportionnelle à l'intégrale $\langle n_1' \ell_1' ; n_2' \ell_2' | \theta_r | n_1 \ell_1 ; n_2 \ell_2 \rangle^{(*)}$.

L'expression des éléments de matrice de g en base couplée jj se déduit de la relation précédente ^(**) :

(*) On a :

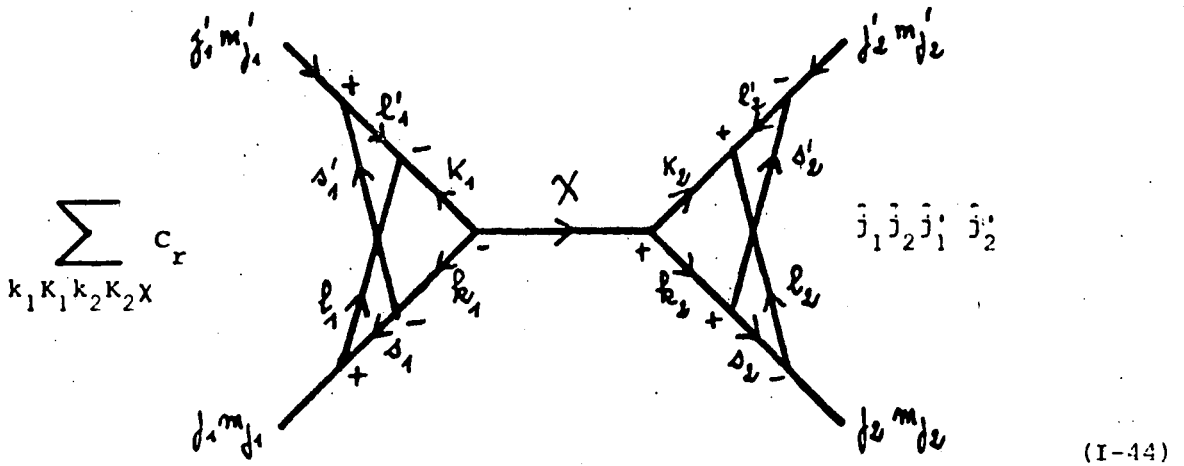
$$C_r = \bar{\chi} \bar{K}_1 \bar{K}_2 \bar{k}_1 \bar{k}_2 (-)^{2K_1 + 2K_2} \langle n_1' \ell_1' ; n_2' \ell_2' | \theta_r | n_1 \ell_1 ; n_2 \ell_2 \rangle$$

(**) On a adopté ici la notation :

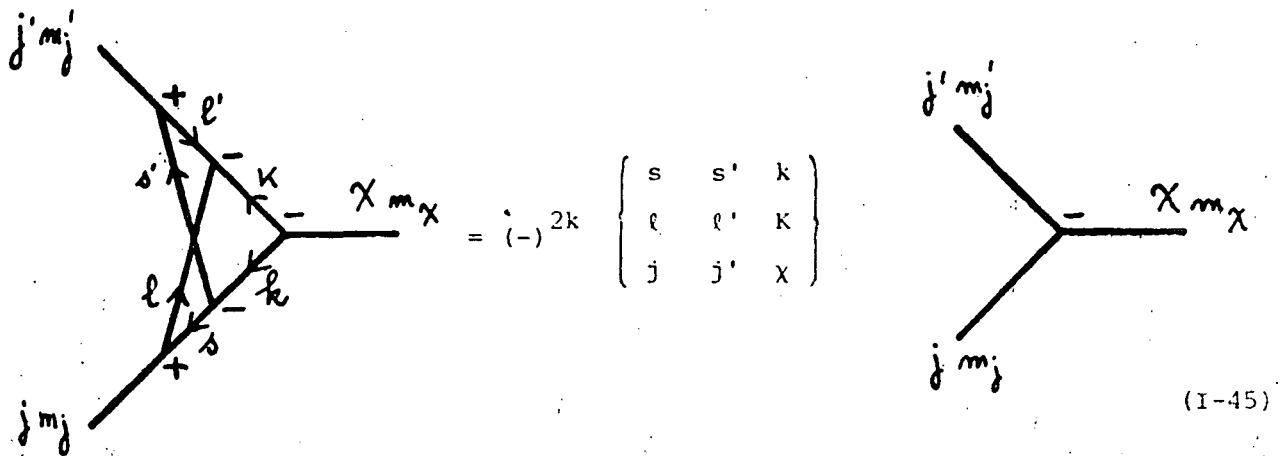
$$\bar{j} = (2j+1)^{1/2}$$

$$\check{j} = (2j+1)^{-1/2}$$

$$\langle l'_1 s'_1 j'_1 m'_{j'_1} ; l'_2 s'_2 j'_2 m'_{j'_2} | g | l_1 s_1 j_1 m_{j_1} ; l_2 s_2 j_2 m_{j_2} \rangle =$$

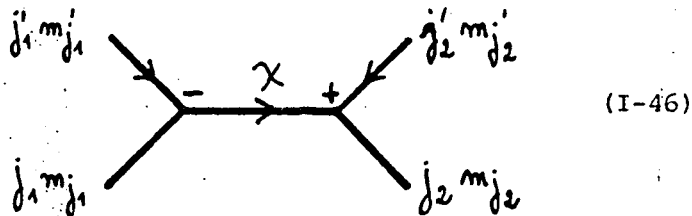


Une forme simplifiée de ce graphe peut être obtenue en utilisant le théorème YLV 3 (cf appendice 2). On montre en effet :



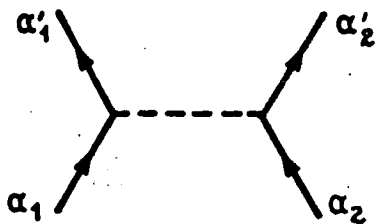
D'où l'expression de l'élément de matrice de g en base jj (*):

$$G_{j_1 j_2}^{j'_1 j'_2} = \sum_{k_1 K_1 k_2 K_2 X} C_r \begin{matrix} j_1 & j_2 & j'_1 & j'_2 \\ \hline \end{matrix} \begin{matrix} s_1 & s'_1 & k_1 \\ l_1 & l'_1 & K_1 \\ j_1 & j'_1 & X \end{matrix} \begin{matrix} s_2 & s'_2 & k_2 \\ l_2 & l'_2 & K_2 \\ j_2 & j'_2 & X \end{matrix}$$



(*) Le facteur de phase $(-)^{2k}$ précisé dans l'équation (I-45) est égal à 1 ; en effet k, moment obtenu par addition de deux spins 1/2, est entier.

C'est encore l'amplitude du diagramme :

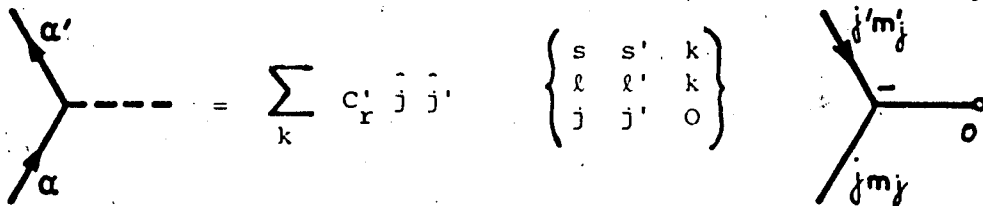


$$= G \begin{matrix} j'_1 & j'_2 \\ j_1 & j_2 \end{matrix} N(a_{\alpha'_2}^+, a_{\alpha'_1}^+, a_{\alpha_1}, a_{\alpha_2}) \quad (I-47)$$

si les états α sont définis de façon couplée, donc caractérisés par les nombres quantiques (n, ℓ, s, j, m_j) .

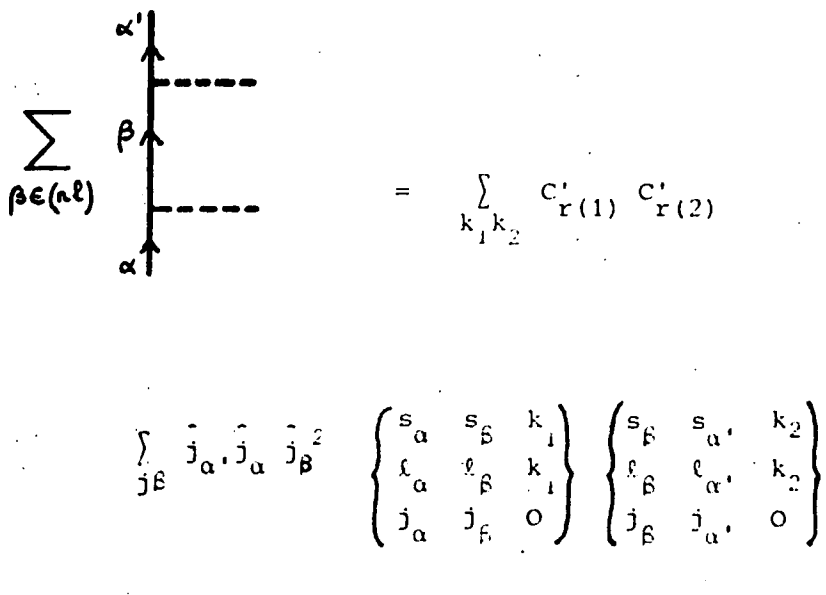
On voit sur cet exemple la relation existant entre diagrammes de Feynman et graphes de Yutsis, dès lors que les diagrammes sont construits à partir de créateurs et d'annihilateurs dans des états couplés.

Pour un hamiltonien à une particule, on montre de la même façon :



$$= \sum_k C'_R \begin{matrix} \hat{j} & \hat{j}' \\ \hat{j} & \hat{j}' \end{matrix} \begin{pmatrix} s & s' & k \\ \ell & \ell' & k \\ j & j' & 0 \end{pmatrix} N(a_{\alpha'}^+, a_{\alpha}) \quad (I-48)$$

où C'_R est une nouvelle constante radiale caractéristique du type d'hamiltonien à une particule considéré (et dépendant de n', ℓ', n, ℓ et k). Enfin cette équivalence entre élément de matrice d'un diagramme de Feynman et graphe de Yutsis correspondant peut être étendue aux diagrammes présentant des contractions ; dans ce cas, il est nécessaire de sommer tous les diagrammes pour lesquels chacun des états contractés appartient à une sous-couche donnée. Ceci est illustré par l'exemple suivant :



$$\sum_{\beta \in (n\ell)} \begin{matrix} \alpha' \\ \beta \\ \alpha \end{matrix} = \sum_{k_1 k_2} C'_R(1) C'_R(2) \begin{pmatrix} s_{\alpha} & s_{\beta} & k_1 \\ \ell_{\alpha} & \ell_{\beta} & k_1 \\ j_{\alpha} & j_{\beta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{\beta} & s_{\alpha'} & k_2 \\ \ell_{\beta} & \ell_{\alpha'} & k_2 \\ j_{\beta} & j_{\alpha'} & 0 \end{pmatrix} N(a_{\alpha}^+, a_{\beta}^+, a_{\beta}, a_{\alpha}) \quad (I-49)$$

En généralisant les résultats précédents, on peut en déduire l'expression de l'amplitude d'un diagramme de Feynman donné : c'est une somme de termes, chaque terme étant le produit d'une constante radiale et d'une partie angulaire (contenant toute la dépendance angulaire de l'élément de matrice).

- La somme porte sur tous les ordres tensoriels introduits par la décomposition en o.t.i. des N interactions intervenant dans le diagramme de Feynman.

- La constante radiale est le produit de N intégrales radiales (une par interaction). Chaque intégrale est caractéristique de l'interaction qu'elle décrit, elle dépend des ordres tensoriels introduits et des paramètres radiaux (n_i, ℓ_i) des états quantiques concernés (mais non de leurs paramètres angulaires : j_i, m_{j_i}). Comme par la suite, ces constantes radiales ne seront pas calculées, mais considérées comme des paramètres ajustables, il est inutile d'en donner ici une expression explicite.

- La partie angulaire est un graphe de Yutsis, qui se déduit du diagramme de Feynman par les règles suivantes :

a) L'un et l'autre ont même géométrie. Le segment correspondant à un état quantique i dans le diagramme représente le moment cinétique total (j_i, m_{j_i}) de cet état dans le graphe. Les flèches entrantes sont supprimées et les flèches sortantes sont inversées. On en déduit que les flèches affectant un segment interne du diagramme, correspondant à un état contracté (par exemple le segment β dans le diagramme I-49) doivent être inversées, puisqu'elles sont entrantes vis-à-vis d'un noeud et sortantes vis-à-vis de l'autre. Enfin la ligne pointillée représentant une interaction dans le diagramme devient une ligne représentant l'ordre tensoriel de couplage de l'interaction, affectée d'une flèche (l'orientation de cette flèche est quelconque, dans la mesure où l'ordre tensoriel introduit ne peut être qu'entier).

b) Chaque noeud du graphe est orienté : il est affecté d'un signe + si les vecteurs caractérisant l'état de départ α_1 (flèche entrante dans le diagramme), l'état d'arrivée α_2 (flèche sortante dans le diagramme) et l'interaction sont décrits dans le sens direct (ou trigonométrique) ; si ces vecteurs sont décrits dans le sens rétrograde, le noeud est affecté d'un signe - .

c) A chaque noeud, on associe un coefficient numérique de recouplage, égal à :

$$\{ j_1, j_2, \chi \} = \begin{matrix} \hat{j}_1 & \hat{j}_2 \\ \left\{ \begin{array}{ccc} s_1 & s_2 & k \\ \ell_1 & \ell_2 & K \\ j_1 & j_2 & \chi \end{array} \right\} \end{matrix} \quad (\text{I-50})$$

si α_1 et α_2 sont les états d'arrivée et de départ tels qu'ils ont été définis précédemment.

d) Si le diagramme comprend des contractions, il est plus utile de calculer la somme des amplitudes de tous les diagrammes pour lesquels chacun des états contractés appartient à une sous-couche donnée (*). Il convient donc de sommer le graphe correspondant sur toutes les valeurs possibles des moments cinétiques totaux des états contractés.

Ainsi l'amplitude d'un diagramme donné s'exprime très simplement. Reprenons par exemple le diagramme étudié en (I-41) : l'amplitude du diagramme

$$\sum_{\substack{\beta_1 \in (n_1 \ell_1) \\ \beta_2 \in (n_2 \ell_2)}} \begin{array}{c} \gamma_1 \uparrow \\ \beta_1 \uparrow \\ \alpha_1 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \gamma_2 \uparrow \\ \beta_2 \uparrow \\ \alpha_2 \uparrow \end{array} \quad (\text{I-51})$$

s'écrit :

$$\sum_{\substack{\text{ordres} \\ \text{tensoriels}}} c_{r_1} c_{r_2} \sum_{j\beta_1 j\beta_2} \begin{array}{c} j\gamma_1 m_j \gamma_1 \downarrow \\ - \bullet \xrightarrow{\chi_2} \bullet + \\ j\beta_1 \downarrow \quad j\beta_2 \downarrow \\ - \bullet \xrightarrow{\chi_1} \bullet + \\ j\alpha_1 m_j \alpha_1 \downarrow \quad j\alpha_2 m_j \alpha_2 \downarrow \end{array}$$

(*) En effet ces diagrammes ne diffèrent que par leurs amplitudes ; leurs produits normaux sont les mêmes.

où le point affectant un noeud rappelle l'existence du coefficient (I-50) associé à ce noeud. (Cette notation est désormais utilisée pour simplifier l'écriture de ces graphes)

L'intérêt de cette équivalence entre diagrammes de Feynman et graphes de Yutsis est de faciliter l'analyse tensorielle des diagrammes en autorisant l'usage des méthodes graphiques d'algèbre angulaire.

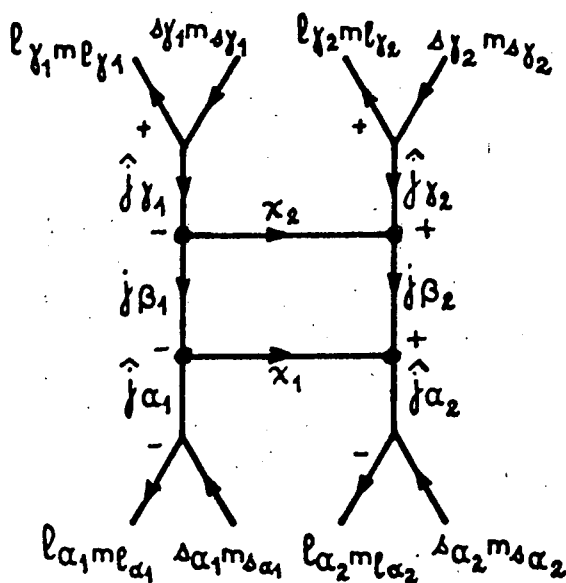
Remarquons enfin que les éléments de matrice non nuls, en base $j_1 \dots j_n$, d'un diagramme construit à partir de créateurs et d'annihilateurs d'une particule dans un état couplé, sont égaux, à un coefficient de phase ± 1 près, à son amplitude (le coefficient de phase étant alors l'élément de matrice du produit normal).

Dans certains cas, on peut s'intéresser à des diagrammes construits à partir de créateurs et d'annihilateurs dans des états découplés ⁽¹⁹⁾. On peut alors facilement obtenir une expression de leurs amplitudes en décomposant ces états sur la base des états couplés. Par exemple, pour le diagramme étudié en (I-51), cette amplitude s'écrit :

\sum
ordres
tensoriels

$c_{r_1} c_{r_2}$

\sum
 $j_{\beta_1} j_{\beta_2}$



(I-52)

B) Seconde quantification et notion de trou. Formalisme de Goldstone

Le formalisme de seconde quantification, tel qu'on vient de le développer au paragraphe précédent, permet formellement de décrire une fonction d'onde d'un atome à Z électrons et de calculer les éléments de matrice d'un opérateur entre de telles fonctions d'onde. Mais à cet égard, l'emploi de ce formalisme entraîne certaines lourdeurs :

- Pour décrire une fonction d'onde, il faut utiliser Z opérateurs de création, dont un certain nombre n'apporte comme seule information que les sous-couches les plus profondes de l'atome sont pleines.
- Les propriétés d'une sous-couche presque pleine (cf paragraphe IC) n'y sont pas clairement mises en évidence.

Pour pallier à ces difficultés, nous allons introduire une nouvelle approche, de type seconde quantification, dans laquelle les lacunes existant dans une sous-couche profonde sont considérées comme des particules à part entière. Ce point de vue est dû à Goldstone ⁽⁹⁾.

1°) Seconde quantification dans le point de vue de Goldstone

Considérons un atome à Z électrons, qu'on étudie par la méthode du champ central. Son hamiltonien non perturbé s'écrit :

$$H_0 = \sum_i e_i a_i^+ a_i \quad (\text{I-53})$$

où $|i\rangle$ sont les différents états propres de l'hamiltonien monoélectronique de champ central h , d'énergie e_i . Supposons que l'hamiltonien non perturbé H_0 ait un état fondamental $|\psi_0\rangle$ non dégénéré. Cette hypothèse est indispensable dans le point de vue de Goldstone. Elle implique que l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ de l'atome soit tel que toutes les sous-couches pleines occupées soient entièrement remplies, ce qui est le cas pour le néon ^(*). $|\psi_0\rangle$ s'écrit :

$$|\psi_0\rangle = \left(\prod_{i=1}^Z a_{\alpha_i}^+ \right) |0\rangle \quad (\text{I-54})$$

(*) Dans les cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée, les fonctions d'onde de l'atome à Z électrons peuvent être décrites à partir du fondamental - non dégénéré - d'un ion correspondant à Z' électrons.

où les états α_i sont les Z états quantiques de plus basse énergie, appelés états non excités. Tous les états quantiques d'énergie plus élevée sont appelés états excités.

Les fonctions propres de H_0 , à Z particules, peuvent être décrites en précisant les états excités occupés et les états non excités qui ne sont pas occupés. Par exemple, une fonction propre d'une configuration simplement excitée

$$|\psi\rangle = a_n^+ \left(\prod_{\alpha_i \neq \alpha} a_{\alpha_i}^+ \right) |0\rangle \quad (\text{I-55})$$

s'écrit (*) :

$$|\psi\rangle = (-)^{\theta(\alpha)} a_n^+ a_\alpha | \psi_0 \rangle \quad (\text{I-56})$$

où $(-)^{\theta(\alpha)}$ est la signature de la permutation

$$\left(\begin{array}{ccccccc} \alpha_1 & \dots & \alpha_{j-1} & , & \alpha_j = \alpha & , & \alpha_{j+1} & \dots & \alpha_Z \\ \alpha_j = \alpha & , & \alpha_1 & \dots & \alpha_{j-1} & , & \alpha_{j+1} & \dots & \alpha_Z \end{array} \right)$$

Un état non excité qui n'est pas occupé peut être considéré comme un trou. C'est dire qu'une fonction d'onde $|\psi\rangle$ peut être décrite à partir du fondamental $|\psi_0\rangle$ en termes d'électrons dans des états excités et de trous dans des états non excités. Un état non excité qui n'est pas affecté par un trou est considéré comme étant occupé par un électron.

Ce point de vue consiste donc à interpréter l'opérateur d'annihilation a_α (respectivement de création a_α^+) d'un électron dans un état non excité comme un opérateur de création b_α^+ (respectivement d'annihilation b_α) d'un trou dans le même état ⁽²³⁾. Ce trou est désormais considéré comme une

(*) On convient désormais de noter les états non excités par des lettres grecques et les états excités par les lettres latines n, m, \dots .

particule, de la même façon qu'un électron dans un état excité. Convenons de les désigner l'un et l'autre sous le nom de "quasiparticules" : une quasiparticule dans un état excité est un électron; dans un état non excité, c'est un trou. Par définition, les opérateurs de création et d'annihilation d'une quasiparticule sont :

- pour un électron dans un état excité :

$$b_n = a_n \quad ; \quad b_n^+ = a_n^+ \quad (\text{I-57A})$$

- pour un trou dans un état non excité :

$$b_\alpha = (-)^{\theta(\alpha)} a_\alpha^+ \quad ; \quad b_\alpha^+ = (-)^{\theta(\alpha)} a_\alpha \quad (\text{I-57B})$$

L'état fondamental $|\psi_0\rangle$ apparaît comme un état sans aucune quasiparticule, il joue donc le rôle de niveau du vide. Avec ce formalisme, un état d'une configuration simplement excitée apparaît comme un état à deux quasiparticules :

$$|\psi\rangle = b_n^+ b_\alpha^+ |\psi_0\rangle \quad (\text{I-58})$$

Le coefficient de phase $(-)^{\theta(\alpha)}$ introduit dans les définitions de b_α^+ et de b_α est indispensable pour que la phase d'une fonction d'onde $|\psi\rangle$ soit définie de façon univoque, que cette fonction d'onde soit décrite en termes de particules (cf équation I-55) ou en termes de quasiparticules (cf équation I-58). Pour que cette condition soit remplie, il faut aussi que dans les expressions du type (I-58) les opérateurs de création de quasiparticules b_i^+ soient rangés suivant l'ordre standard selon lequel on a convenu de ranger les opérateurs a_i^+ .

Dans le cas où les états quantiques sont définis par les nombres quantiques $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$, c'est-à-dire de façon non couplée, si on adopte l'ordre standard défini en (I-23) on montre que :

$$(-)^{\theta(\alpha)} = (-)^{\ell_\alpha - m_{\ell_\alpha} + s_\alpha - m_{s_\alpha}} \quad (\text{I-59})$$

d'où la définition des opérateurs de création et d'annihilation d'un trou dans un état non excité $\alpha = (n, \ell, s, m_\ell, m_s)$:

$$b_{m_\ell, m_s}^+ = (-)^{\ell - m_\ell + s - m_s} a_{m_\ell, m_s} \quad (\text{I-60})$$

$$b_{m_\ell, m_s} = (-)^{\ell - m_\ell + s - m_s} a_{m_\ell, m_s}^+$$

Si, au contraire, les états quantiques sont définis de façon couplée et si on adopte alors l'ordre standard défini en (I-25), on montre :

$$(-)^{\theta(\alpha)} = (-)^{j_\alpha - m_{j_\alpha}} \quad (\text{I-61})$$

d'où l'on déduit les définitions du créateur et de l'annihilateur d'un trou dans un état non excité couplé (n, ℓ, s, j, m_j) :

$$b_{j, m_j}^+ = (-)^{j - m_j} a_{j, m_j} \quad ; \quad b_{j, m_j} = (-)^{j - m_j} a_{j, m_j}^+ \quad (\text{I-62})$$

Nous justifierons plus tard que les définitions (I-60) et (I-62) sont compatibles.

Il est facile de montrer que les opérateurs b_i^+ et b_j introduits par les relations (I-57) vérifient les propriétés habituelles d'opérateurs de création et d'annihilation en seconde quantification (*) :

$$[b_i, b_j]_+ = 0 \quad ; \quad [b_i^+, b_j^+]_+ = 0 \quad ; \quad [b_i, b_j^+]_+ = \delta(i, j) \quad (\text{I-63})$$

et

$$b_i |\psi_0\rangle = 0 \quad (\text{I-64})$$

Les quasiparticules vérifient donc aussi le principe d'exclusion.

Avec ce formalisme, l'hamiltonien non perturbé H_0 s'écrit :

$$H_0 = E_0 + \sum_i \epsilon_i b_i^+ b_i \quad (\text{I-65})$$

où E_0 est l'énergie du fondamental. L'énergie ϵ_i de l'état quantique i d'une quasiparticule est :

- égale à e_i si i est un état excité
 - égale à $-e_i$ si i est un état non excité, donc si la quasiparticule est un trou,
- soit :

$$\epsilon_n = e_n \quad ; \quad \epsilon_\alpha = -e_\alpha \quad (\text{I-66})$$

(*) i, j , désignent des états quantiques quelconques, excités ou non. On ne préjuge pas ici de la façon avec laquelle ils ont été définis.

Cette description d'un système de fermions indépendants est utilisée outre en physique atomique et moléculaire, en physique nucléaire (les fermions sont alors les nucléons constituant le noyau) et en physique du solide. Son avantage est de simplifier notablement la description des fonctions d'onde : plutôt que de décrire une fonction d'onde par Z particules, on la décrit par un petit nombre de quasiparticules, caractérisant ses excitations.

2°) Propriétés tensorielles des opérateurs b^+ et b .
Moment cinétique et spin d'un trou

a) Propriétés tensorielles des opérateurs b^+ et b

Des propriétés tensorielles des opérateurs a^+ et a , il est possible de déduire celles des opérateurs b^+ et b . Elles sont évidemment inchangées si b^+ et b sont des opérateurs concernant un électron dans un état excité : si b_{m_ℓ, m_s}^+ et b_{m_ℓ, m_s} sont respectivement le créateur et l'annihilateur d'un électron dans l'état excité $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$, les opérateurs b_{m_ℓ, m_s}^+ et \tilde{b}_{m_ℓ, m_s} avec

$$\tilde{b}_{-m_\ell, -m_s} = (-)^{\ell+s-m_\ell-m_s} b_{m_\ell, m_s} \quad (I-67)$$

se comportent comme les composantes $t_{m_\ell m_s}^{(\ell, s)}$ de deux d.o.t.i. $b^{(\ell, s)}$ et $b^{(\ell, s)}$

Si b_{m_ℓ, m_s}^+ et b_{m_ℓ, m_s} sont maintenant le créateur et l'annihilateur d'un trou dans un état non excité $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$, on peut montrer :

$$[L_z, b_{m_\ell, m_s}^+] = -m_\ell b_{m_\ell, m_s}^+ \quad (I-68)$$

$$[L_\pm, b_{m_\ell, m_s}^+] = \sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell \mp 1)} b_{m_\ell \pm 1, m_s}^+$$

ainsi que les deux relations équivalentes pour \vec{S} . L'opérateur \tilde{b}_{m_ℓ, m_s} défini à partir de l'annihilateur par (I-67) vérifie des relations du même type. C'est dire que b_{m_ℓ, m_s}^+ et \tilde{b}_{m_ℓ, m_s} apparaissent comme les composantes standard $t_{m_\ell m_s}^{(\ell, s)}$ de deux d.o.t.i. $b^{(\ell, s)}$ et $b^{(\ell, s)}$.

Les opérateurs de création et d'annihilation d'une quasiparticule dans un état quantique défini de façon couplée vérifient des propriétés analogues. Plus précisément, si b_{j,m_j}^+ et b_{j,m_j} sont le créateur et l'annihilateur d'un électron dans l'état excité (n, ℓ, s, j, m_j) , b_{j,m_j}^+ et \tilde{b}_{j,m_j} , défini par :

$$\tilde{b}_{j,-m_j} = (-)^{j-m_j} b_{j,m_j} \quad (\text{I-69})$$

sont les composantes $t_{+m_j}^{(\ell,s)j}$ des deux d.o.t.i. couplés $b^{+(\ell,s)j}$ et $b^{(\ell,s)j}$. Si au contraire, ces deux opérateurs concernent un trou dans l'état non excité (n, ℓ, s, j, m_j) , b_{j,m_j}^+ et \tilde{b}_{j,m_j} sont les composantes $t_{-m_j}^{(\ell,s)j}$ des deux d.o.t.i. couplés $b^{+(\ell,s)j}$ et $b^{(\ell,s)j}$.

La relation entre créateurs (ou annihilateurs) dans des états couplés et découplés est directement liée à la nature tensorielle de ces opérateurs. Ces relations pour les opérateurs b^+ et b se déduisent de l'équation (I-24). On obtient :

- pour des opérateurs concernant des électrons dans des états excités :

$$b_{j,m_j}^+ = \sum_{m_\ell m_s} \langle \ell s m_\ell m_s | j m_j \rangle b_{m_\ell, m_s}^+ \quad (\text{I-70A})$$

- pour des opérateurs concernant des trous dans des état non excités :

$$b_{j,m_j}^+ = \sum_{m_\ell m_s} \langle \ell s -m_\ell -m_s | j -m_j \rangle b_{m_\ell, m_s}^+ \quad (\text{I-70B})$$

Ces propriétés justifient a posteriori la compatibilité des définitions (I-60) et (I-62).

b) Propriétés angulaires d'un trou.

L'état du vide $|\psi_0\rangle$, tel qu'il a été défini plus haut, est un état 1S , de moment cinétique et de spin nuls. A partir des relations de commutation (I-68), on peut facilement calculer le moment cinétique orbital et le spin de la fonction d'onde $b_{m_\ell, m_s}^+ |\psi_0\rangle$, où b_{m_ℓ, m_s}^+ est le créateur d'un trou dans l'état non excité $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$; on obtient par exemple pour le moment cinétique orbital :

$$L^2 b_{m_\ell, m_s}^+ |\psi_0\rangle = \ell(\ell+1) b_{m_\ell, m_s}^+ |\psi_0\rangle$$

(I-71)

$$L_z b_{m_\ell, m_s}^+ |\psi_0\rangle = -m_\ell b_{m_\ell, m_s}^+ |\psi_0\rangle$$

Le moment cinétique orbital et le spin associé à un trou occupant l'état non excité $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$ sont donc respectivement $\ell, -m_\ell$, et $s, -m_s$. De même un trou occupant l'état (n, ℓ, s, j, m_j) est porteur d'un moment cinétique total $j, -m_j$ (tandis qu'un électron occupant le même état, considéré alors comme un état excité, serait porteur d'un moment $j, +m_j$).

Ces résultats sont à rapprocher de l'interprétation que Feynman donne du positron ⁽²⁴⁾. Le positron, présenté par Pauli comme une lacune occupant les états d'énergie négative d'un électron, peut être représenté, selon l'idée de Feynman, comme un électron se propageant vers les temps négatifs. Un trou occupant un état non excité peut être interprété avec le même schéma. Son moment cinétique est alors le résultat du renversement du temps sur le moment cinétique d'un électron occupant le même état quantique.

3°) Décomposition diagrammatique d'un opérateur dans le formalisme des quasiparticules.

a) Diagrammes de Feynman - Goldstone

Le but de ce paragraphe est de développer un opérateur ou un produit d'opérateurs en produits normaux de créateurs b^+ et d'annihilateurs b de quasiparticules, et d'en déduire une décomposition diagrammatique (les diagrammes correspondants sont alors appelés diagrammes de Feynman-Goldstone).

A l'aide de la définition des opérateurs b_i et b_j^+ (cf équations I-57), il est facile d'exprimer des opérateurs à une ou deux particules, F et G :

$$F = \sum_{ij} \langle i | f | j \rangle a_i^+ a_j \quad (I-18)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{iji'j'} \langle ij | g | i'j' \rangle a_i^+ a_j^+ a_j a_i \quad (I-19)$$

en fonction des b_i et b_j^+ . Il suffit de distinguer différents cas, suivant que i et j sont des niveaux excités ou non excités. Par exemple, un opérateur à une particule s'écrit (*) :

$$F = \sum_{nm} \langle n | f | m \rangle b_n^+ b_m + \sum_{\alpha\beta} \langle \beta | f | \alpha \rangle (-)^{\theta(\beta) + \theta(\alpha)} b_\beta b_\alpha^+ \\ + \sum_{n\alpha} \langle n | f | \alpha \rangle (-)^{\theta(\alpha)} b_n^+ b_\alpha^+ + \sum_{m\beta} \langle \beta | f | m \rangle (-)^{\theta(\beta)} b_\beta b_m$$

(I-72)

On peut constater sur cette expression que, même dans le développement d'un opérateur à une particule, les b_i^+ et b_j ne sont pas toujours dans l'ordre normal. Il en serait de même pour un opérateur à deux particules G (et, bien entendu, pour un produit d'opérateurs).

Ces opérateurs peuvent être développés en produits normaux de b_i^+ et de b_j , à l'aide du théorème de Wick. Poursuivons l'exemple de l'opérateur à une particule F ; il s'écrit sous forme normale :

$$F = \sum_{nm} \langle n | f | m \rangle b_n^+ b_m + \sum_{\alpha\beta} \langle \beta | f | \alpha \rangle (-)^{\theta(\alpha) + \theta(\beta)} (-b_\alpha^+ b_\beta^+ \delta(\alpha, \beta)) \\ + \sum_{n\alpha} \langle n | f | \alpha \rangle (-)^{\theta(\alpha)} b_n^+ b_\alpha^+ + \sum_{m\beta} \langle \beta | f | m \rangle (-)^{\theta(\beta)} b_\beta b_m$$

(I-73)

d'où son développement en termes de diagrammes de Feynman-Goldstone :

(*) On utilise ici la convention d'écriture définie précédemment, suivant laquelle les états non excités sont symbolisés par des lettres grecques (α, β, \dots) et les états excités par des lettres latines (m, n, \dots)

$$\begin{aligned}
 F = & \sum_{nm} \begin{array}{c} \nearrow n \\ \text{---} \\ \nwarrow m \end{array} + \sum_{\alpha\beta} \begin{array}{c} \nearrow \alpha \\ \text{---} \\ \nwarrow \beta \end{array} + \sum_{\alpha} \alpha \text{---} \bigcirc \text{---} \\
 & + \sum_{n\alpha} \begin{array}{c} \nearrow \alpha \\ \text{---} \\ \nwarrow n \end{array} + \sum_{m\beta} \begin{array}{c} \nearrow \beta \\ \text{---} \\ \nwarrow m \end{array}
 \end{aligned}
 \tag{I-74}$$

Les règles d'écriture de ces diagrammes sont très proches de celles explicitées précédemment (cf § A 2°).

- Chaque diagramme représente toujours un opérateur, écrit sous forme normale. C'est le produit d'un coefficient (amplitude) et d'un produit normal d'opérateurs b^+ et b .

- L'interaction reste symbolisée par une ligne pointillée horizontale (séparant le plan en deux demi-plans, inférieur et supérieur).

- Un opérateur de création (respectivement d'annihilation) d'une quasiparticule est encore représenté par une ligne continue, issue d'un noeud et contenu dans le demi-plan supérieur (respectivement inférieur) défini par l'interaction correspondant à ce noeud. Ainsi le quatrième terme du développement (I-74) caractérise un opérateur contenant uniquement deux créateurs, tandis que le terme suivant ne contient que deux annihilateurs.

- Suivant que l'opérateur de création ou d'annihilation concerne un électron dans un état excité ou un trou dans un état non excité, le segment le représentant est affecté d'une flèche vers le haut ou vers le bas (*)

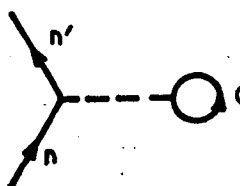
(*) On sait que les diagrammes de Feynman peuvent avoir une signification temporelle, le sens du temps est alors du bas vers le haut. La représentation proposée ici est donc conforme à l'interprétation du trou comme étant un électron se dirigeant vers les temps négatifs.

- Enfin le produit contracté entre un annihilateur et un créateur est toujours représenté en joignant les extrémités des lignes caractérisant ces opérateurs (cf troisième diagramme de la relation I-74).

Par rapport aux diagrammes de Feynman construits à partir d'opérateurs a et a^+ concernant des particules, les diagrammes de Feynman - Goldstone présentent plusieurs particularités :

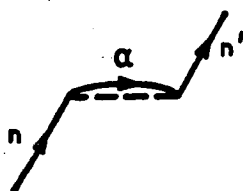
- Certains de ces diagrammes ne conservent pas le nombre de quasiparticules (par exemple les deux derniers diagrammes de la relation (I-74), décrivant la création ou l'annihilation d'une paire de quasiparticules. Cependant chacun de ces opérateurs conserve le nombre de particules (c'est-à-dire le nombre total d'électrons). Cette conservation se traduit par le fait que, à chaque noeud du diagramme, il arrive deux lignes continues, l'une portant une flèche entrante, et l'autre une flèche sortante.

- L'existence de produits contractés, donc de diagrammes présentant des segments internes, dans l'expression d'une interaction à une ou deux particules est liée à l'existence d'électrons occupant les états non excités, qui n'apparaissent plus explicitement dans le formalisme de Goldstone. Ainsi la signification physique de :



$$= \langle \alpha n' | g | \alpha n \rangle N(b_{\alpha}^{\cdot} b_{n'}^{+}, b_n b_{\alpha}^{+}) \quad (I-75)$$

est l'interaction entre deux électrons, l'un étant diffusé de l'état n à l'état n' (où n et n' sont deux états excités), l'autre restant dans l'état α , non excité. De même, l'interaction d'échange correspondante est symbolisée par :



$$= \langle n' \alpha | g | \alpha n \rangle N(b_{n'}^{+}, b_{\alpha}^{\cdot} b_n b_{\alpha}^{+}) \quad (I-76)$$

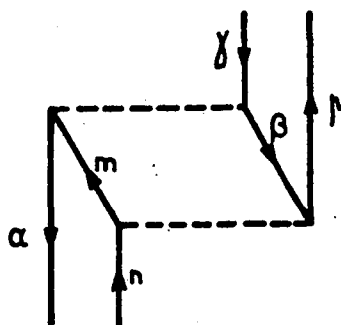
Sur ces deux exemples, on peut voir comment écrire le produit normal et l'amplitude d'un diagramme de Feynman-Goldstone. La méthode utilisée est la même que celle envisagée pour les diagrammes de Feynman (cf § A 2°) : Pour écrire le produit normal (de droite à gauche), on énumère pour chaque interaction (en commençant par la plus profonde)

- d'abord les opérateurs d'annihilation a , donc les flèches entrantes (en commençant par exemple par celle de droite),

- ensuite les opérateurs de création a^+ , donc les flèches sortantes (en commençant alors par celle de gauche).

Chacun de ces opérateurs est alors transcrit en termes de quasiparticules (donc d'opérateurs b et b^+). On fait enfin figurer les contractions éventuelles. L'amplitude du diagramme est le produit d'éléments de matrice correspondant à chacun des interactions mises en cause, multiplié par un coefficient de phase : le produit des éléments de matrice s'explique suivant la même méthode que le produit normal. Le coefficient de phase est le produit des facteurs $(-)^{\theta(\alpha)}$ existant pour chaque opérateur de création ou d'annihilation d'un trou. Remarquons qu'en fait, ces facteurs de phase ne concernent que les opérateurs b_α^+ ou b_α non contractés (si b_α^+ et b_α figurent sous la forme d'un produit contracté, il intervient alors un facteur $(-)^{2\theta(\alpha)} = +1$)

Ainsi le diagramme



représente l'opérateur :

$$\langle \beta \alpha | g | \gamma m \rangle \langle p m | g | \beta n \rangle (-)^{\theta(\alpha) + \theta(\gamma)} N(b_\beta^+ b_\alpha b_m^+ b_\gamma^+ b_p^+ b_m^+ b_n b_\beta^+ \dots)$$

(I-77)

Il caractérise un couplage au second ordre de deux configurations simplement excitées par l'intermédiaire d'une configuration doublement excitée.

b) Calcul de la partie angulaire d'un diagramme de Feynman-Goldstone

L'amplitude d'un diagramme de Feynman -Goldstone construit à partir de créateurs et d'annihilateurs de quasiparticules dans des états couplés, peut être calculée par les mêmes méthodes que nous avons déjà employées au paragraphe A 3°/ pour calculer l'amplitude d'un diagramme de Feynman, Hormis le coefficient de phase $\pi(-)^{\theta(\alpha)}$, cette amplitude se calcule même exactement par les règles justifiées au paragraphe A 3°/, auquel on se reportera. Le segment correspondant à un état quantique i (défini par $n_i, l_i, s_i, j_i, m_{j_i}$) dans le diagramme

représente alors dans le graphe le moment cinétique total (j_i, m_{j_i}) associé à cet état, et non le moment cinétique total de la quasiparticule occupant cet état (soit $(j_i, +m_{j_i})$ pour un électron dans un état excité, et $(j_i, -m_{j_i})$ pour un trou dans un état non excité).

Ainsi :

$$\begin{array}{c} \nearrow \\ n \\ \searrow \\ \alpha \end{array} \text{---} = (-)^{\theta(\alpha)} \sum_{kK\chi} C'_r \hat{j}_\alpha \hat{j}_n \begin{pmatrix} s_\alpha & s_n & k \\ l_\alpha & l_n & K \\ j_\alpha & j_n & \chi \end{pmatrix} \begin{array}{c} \nearrow \\ j_n m_{j_n} \\ \searrow \\ j_\alpha m_{j_\alpha} \\ + \\ \chi, q \end{array} N(b_n^+ b_\alpha^+) \quad (I-78)$$

où $(-)^{\theta(\alpha)} = (-)^{j_\alpha - m_{j_\alpha}}$ est le coefficient de phase qui n'a pas été pris en compte par les règles énoncées au § A 3°/.

Il existe un facteur $(-)^{\theta(\alpha)}$ par opérateur b_α^+ ou b_α , non contracté, concernant un trou. On peut inclure chacun de ces facteurs dans le graphe de Yutsis en utilisant :

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} j, m \\ (-)^{j-m} \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} j, -m \end{array} \quad (I-79)$$

(où le rectangle représente un graphe quelconque). L'expression de l'opérateur (I-78) devient alors :

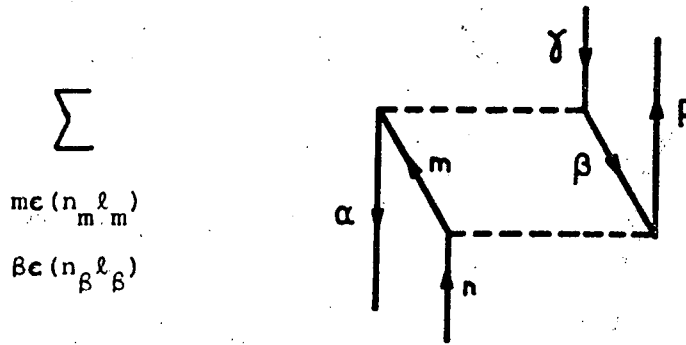
$$\begin{array}{c} \nearrow \\ n \\ \searrow \\ \alpha \end{array} \text{---} = \sum_{kK\chi} C'_r \begin{array}{c} \nearrow \\ j_n m_{j_n} \\ \searrow \\ j_\alpha, -m_{j_\alpha} \\ + \\ \chi, q \end{array} N(b_n^+ b_\alpha^+) \quad (I-80)$$

Pour calculer l'amplitude d'un diagramme de Feynman-Goldstone, il faut donc compléter les règles énoncées au § A 3°) en deux points :

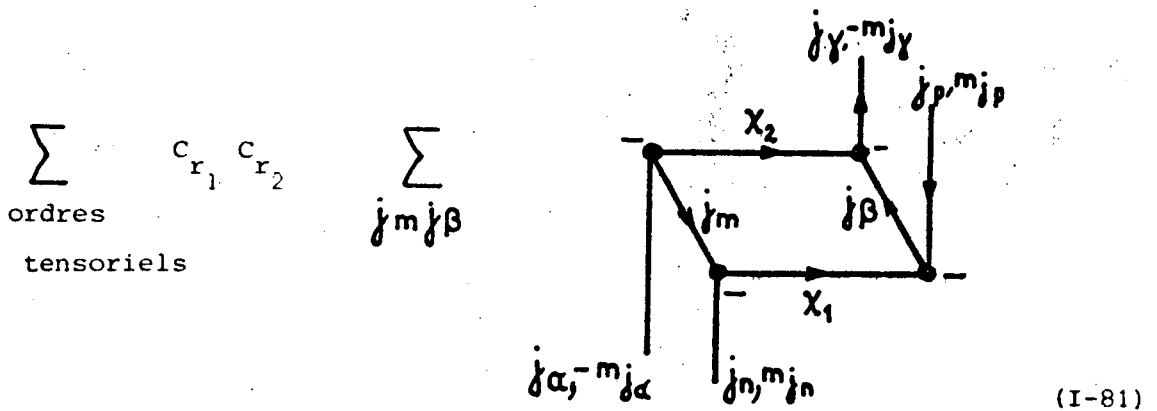
- Le segment correspondant à un état quantique $i(n_i, l_i, s_i, j_i, m_{j_i})$ dans le diagramme représente désormais dans le graphe le moment cinétique total de la particule occupant cet état (soit $(j_i, +m_{j_i})$ pour un électron et $(j_i, -m_{j_i})$ pour un trou).
- Sur chaque segment non interne correspondant à un trou, on ajoute une flèche sortante.

La première de ces modifications est intéressante, car elle permet de représenter facilement l'élément de matrice d'un diagramme dans une base entièrement couplée $(j_1, j_2, \dots, J M_J)$ de façon graphique (dans la mesure où on peut coupler graphiquement les moments cinétiques de chacune des particules).

A titre d'exemple, on peut calculer l'amplitude du diagramme



déjà étudié en (I-77) ; elle s'écrit :



Ces modifications s'appliquent également à l'étude des diagrammes de Feynman-Goldstone construits à partir de créateurs et d'annihilateurs de quasiparticules dans des états découplés.

4°) Formalisme de Goldstone et théorème de Racah.

Le but de ce paragraphe n'est pas de déduire le théorème de Racah du formalisme de quasiparticules qui vient d'être développé, mais de montrer que ce théorème est inclus dans ce formalisme, et que, dès lors, l'étude d'une sous-couche presque pleine ne passe plus nécessairement par la mise en oeuvre de ce théorème.

Rappelons que le théorème de Racah relie les éléments de matrice d'un d.o.t.i. pris entre fonctions d'onde à p électrons dans la sous-couche $(n\ell)$ aux éléments de matrice du même opérateur pris entre fonctions d'onde à $4\ell + 2 - p$ électrons dans la même sous couche $(n\ell)$. Le fondement de ce théorème est l'existence d'une bijection (conjugaison) entre états à p électrons et états à $4\ell + 2 - p$ électrons. Le choix de cette conjugaison n'est pas unique ; nous ne nous intéresserons ici qu'à celui effectué par Judd ⁽⁶⁾.

a) Opérateur de conjugaison

Pour caractériser son choix de conjugaison, Judd introduit un opérateur unitaire C , appelé opérateur de conjugaison (vis à vis de la sous-couche $n\ell$), qu'il définit par son action sur le créateur et l'annihilateur d'un électron dans la sous-couche $n\ell$ (cf équation (41) de la réf ⁽⁶⁾). En adoptant cette définition, on a, avec nos notations :

$$C a_{m_\ell, m_s}^+ C^{-1} = (-)^{\ell+s-m_\ell-m_s} a_{-m_\ell, -m_s}$$

d'où (*) :

$$C b_{m_\ell, m_s} C^{-1} = a_{-m_\ell, -m_s} \quad (\text{I-82a})$$

On a de même :

$$C b_{m_\ell, m_s}^+ C^{-1} = a_{-m_\ell, -m_s}^+ \quad (\text{I-82B})$$

Ainsi l'opérateur C conjugue la création (ou l'annihilation) d'un trou dans un état quantique $i = (n, \ell, s, m_\ell, m_s)$ à la création (ou l'annihilation) d'un électron dans l'état "symétrique" $T(i) = (n, \ell, s, -m_\ell, -m_s)$ (**)

(*) Dans ce paragraphe, les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans un état $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$, considéré comme excité, sont notés a_{m_ℓ, m_s}^+ et a_{m_ℓ, m_s} , tandis que les créateurs et annihilateurs d'un trou dans le même état quantique $(n, \ell, s, m_\ell, m_s)$ considéré cette fois-ci comme non excité, sont notés b_{m_ℓ, m_s}^+ et b_{m_ℓ, m_s} .

(**) $T(i)$ peut être considéré comme l'état obtenu à partir de l'état i , par renversement du temps.

En utilisant les relations entre créateurs (ou annihilateurs) dans des états couplés ou découplés (relations I-24 et I-70B), on montre que des équations analogues à (I-82) sont vraies pour des états définis de façon couplée :

$$C \quad b_{j,m_j}^+ \quad C^{-1} = a_{j,-m_j}^+$$

(I-83)

$$C \quad b_{j,m_j} \quad C^{-1} = a_{j,-m_j}$$

Ces résultats permettent de caractériser l'action de C sur une fonction d'onde décrivant l'état de la sous-couche (nl) .

On ne s'intéresse ici qu'à la partie des fonctions d'onde qui concernent les électrons occupant des états quantiques de la sous-couche (nl). Sans limiter la généralité du raisonnement, on peut donc considérer que tous les états α d'énergie inférieure à cette sous-couche sont occupés. L'état de la sous-couche (nl) peut alors être décrit :

- soit en terme d'électrons, à partir du niveau du vide $|\psi_{01}\rangle$, pour lequel tous les états α d'énergie inférieure à ceux de la sous-couche (nl) sont occupés :

$$|\psi_{01}\rangle = \left(\prod_{\alpha} a_{\alpha}^+ \right) | 0 \rangle \quad (\text{I-84})$$

- soit en terme de trous, à partir du niveau du vide $|\psi_{02}\rangle$, pour lequel les états quantiques α et ceux de la sous-couche (nl) sont occupés :

$$|\psi_{02}\rangle = \left(\prod_{i \in (nl)} a_i^+ \right) \left(\prod_{\alpha} a_{\alpha}^+ \right) | 0 \rangle \quad (\text{I-85})$$

Ainsi un état $|\psi\rangle$ à $4l+2-p$ électrons dans la sous-couche (nl) peut être décrit par p trous, occupant p états de cette sous-couche, considérés alors comme des états non excités.

$$|\psi\rangle = b_{i_1}^+ \dots b_{i_p}^+ |\psi_{02}\rangle \quad (\text{I-86})$$

Il est possible de montrer (voir chapitre 7 de la ref (6)) que $C|\psi_{02}\rangle$ est proportionnel à $|\psi_{01}\rangle$. Par un choix de phase approprié, on peut obtenir :

$$C |\psi_{02}\rangle = |\psi_{01}\rangle \quad (\text{I-87})$$

La conjugaison C permet donc d'associer à $|\psi\rangle$ une fonction d'onde à p électrons dans la sous-couche $(n\ell)$:

$$C |\psi\rangle = a_{T(i_1)}^+ \dots a_{T(i_p)}^+ |\psi_{01}\rangle \quad (\text{I-88})$$

Les états $T(i_1) \dots T(i_p)$ sont maintenant considérés comme des états excités, le niveau du vide $|\psi_{01}\rangle$ étant situé "au dessous" de la sous-couche $(n\ell)$. Il faut remarquer que, dans l'expression (I-88), les opérateurs $a_{T(i_1)}^+ \dots a_{T(i_p)}^+$ ne sont pas dans l'ordre standard (dans la mesure où les opérateurs b de (I-86) le sont). Ainsi, à un coefficient de phase près (dû à la remise en ordre standard des a^+ dans l'expression (I-88)), le conjugué d'une fonction d'onde à $4\ell+2-p$ électrons, soit à p trous occupant les états quantiques i , est une fonction d'onde à p électrons occupant les états quantiques "symétriques" par renversement du temps $T(i)$.

b) Théorème de Racah

Le théorème de Racah concerne le calcul d'éléments de matrice d'un d.o.t.i. symétrique (défini en (I-6)) entre états de moment cinétique orbital, de spin et de séniorité définis (cf paragraphe I-C), c'est-à-dire entre états propres de \vec{L}^2 , \vec{S}^2 et \vec{Q}^2 (*). La fonction d'onde $|\psi\rangle$, telle qu'elle a été construite en (I-86), ne possède pas en général de telles propriétés (ces propriétés ne sont vérifiées que pour $p \leq 1$). Donc, pour retrouver le théorème de Racah, c'est-à-dire une équation analogue à (I-10), il faut être capable de construire les fonctions d'onde couplées, de L, S, ν définis, à partir de fonctions d'onde "factorisées" du type (I-86). Ce problème est trivial si $p=1$. Dans la mesure où seule cette situation nous intéresse pour l'étude des configurations simplement excitées du néon, nous allons maintenant, en nous limitant à ce cas, rechercher directement une relation du type (I-10). Nous verrons ainsi que le théorème de Racah est pris en compte par le formalisme de Goldstone si $p=1$ (ou $p = 4\ell+1$). Nous discuterons ensuite du cas plus général $p \neq 1$.

(*) où \vec{Q} est le quasispin (6)

Dans le cas $p=1$, $|\psi_i\rangle = b_i^+ |\psi_{02}\rangle$ est une fonction d'onde de moment cinétique orbital ($L = \ell_i = \ell$), de spin ($S = s_i = \frac{1}{2}$) et de séniorité ($\nu = 1$) définis. A l'aide du formalisme de Goldstone, nous allons maintenant calculer et comparer les éléments de matrice d'un d.o.t.i. couplé $T^{(K,k)\chi}_q$, soit entre deux fonctions d'onde $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_{i'}\rangle$ à $4\ell+1$ électrons dans la sous-couche ($n\ell$), soit entre les fonctions d'onde conjuguées $C|\psi_i\rangle$ et $C|\psi_{i'}\rangle$ à un électron, les états quantiques $i, i' \dots$ étant définis de façon couplée. Notons qu'on ne s'intéresse ici qu'à la partie du d.o.t.i. qui ne concerne que les électrons ($n\ell$). Donc, si les états quantiques de la sous-couche ($n\ell$) sont considérés comme non excités (i.e. niveau du vide = $|\psi_{02}\rangle$), ce d.o.t.i. s'écrit dans cette représentation :

$$T^{(K,k)\chi}_{(b)q} = \sum_{\alpha, \beta \in (n\ell)} \begin{array}{c} \alpha \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ \beta \end{array} + \sum_{\alpha \in (n\ell)} \begin{array}{c} \alpha \\ \circ \\ \text{---} \end{array}$$

Ses éléments de matrice entre deux fonctions d'onde à $4\ell+1$ électrons

$|\psi_i\rangle = b_i^+ |\psi_{02}\rangle$ et $|\psi_{i'}\rangle = b_{i'}^+ |\psi_{02}\rangle$ sont donc la somme de deux termes :

$$\langle \psi_i | T^{(Kk)\chi}_q | \psi_{i'} \rangle = A_1 + A_2$$

avec :

$$A_1 = -C_r \begin{array}{c} j_i, m_j i \\ \swarrow \\ \text{---} \chi, q \\ \searrow \\ j'_i, m_j i' \end{array} (j_i, j'_i, \chi) \quad (I-90A)$$

$$A_2 = C_r \left(\sum_{j_\alpha} j_\alpha \begin{array}{c} \alpha \\ \circ \\ \text{---} \chi, q \end{array} (j_\alpha, j_\alpha, \chi) \right) \delta(i, i') \quad (I-90B)$$

Dans ces expressions, on a d'ores et déjà explicité les éléments de matrice des produits normaux :

$$\langle \psi_{02} | b_i N(b_i, b_i^+) b_i^+ | \psi_{02} \rangle = -1$$

$$\langle \psi_{02} | b_i N(b_\alpha, b_\alpha^+) b_\alpha^+ | \psi_{02} \rangle = \delta(i, i')$$

Par ailleurs, on peut préciser la valeur de la constante radiale C_r :

$$C_r = \langle \ell s || T^{(K,k)} || \ell s \rangle \hat{\chi} \quad (I-91)$$

Si maintenant les états quantiques de la sous-couche ($n\ell$) sont considérés comme des états excités (donc niveau du vide = $|\psi_{01}\rangle$), le même d.o.t.i. s'écrit dans cette nouvelle représentation :

$$T_{(a)}^{(K,k)\chi} = \sum_{n, m \in (n\ell)} \begin{array}{c} n \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ m \end{array} \quad (I-92)$$

d'où l'expression de ses éléments de matrice B entre les fonctions d'onde

conjuguées $C|\psi_i\rangle = a_{T(i)}^+ |\psi_{01}\rangle$ et $C|\psi_{i'}\rangle = a_{T(i')}^+ |\psi_{01}\rangle$:

$$B = \langle \psi_{01} | a_{T(i)} T^{(K,k)\chi} a_{T(i')}^+ | \psi_{01} \rangle = C_r \begin{array}{c} j_i, -m_{j_i} \\ \swarrow \\ \text{---} \chi_q \\ \searrow \\ j_{i'}, -m_{j_{i'}} \end{array} \{ j_{i'}, j_i, \chi \} \quad (I-93)$$

Pour retrouver une relation analogue à (I-10), caractéristique du théorème de Racah, il ne reste plus qu'à exprimer A_1 et A_2 en fonction de B, ce qui ne pose aucune difficulté de principe ; en utilisant les propriétés de permutation de deux colonnes dans un $9j$, il vient :

$$\{ j_i, j_{i'}, \chi \} = (-)^x \{ j_{i'}, j_i, \chi \}$$

avec $x = 2s + 2\ell + K + k + j_i + j_{i'} + \chi$

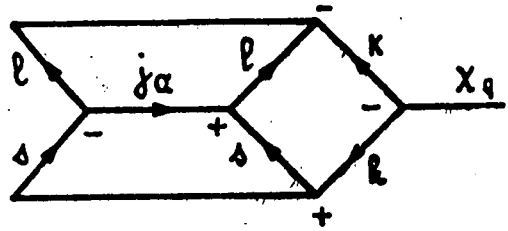
On montre ainsi :

$$A_1 = B (-)^{K+k+1} \quad (I-94)$$

De même, en explicitant graphiquement le coefficient de noeud $\{ j_\alpha, j_\alpha, \chi \}$, on a :

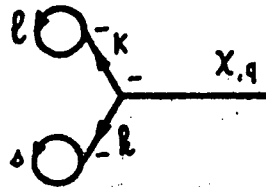
$$A_2 = C_r \delta(i, i')$$

$$\sum_{j_\alpha} \bar{j}_\alpha^2$$



soit, en éliminant la relation de fermeture des $3j$ et en utilisant le théorème YLV1 (*) :

$$A_2 = C_r \delta(i, i')$$



$$= - C_r \hat{l} \hat{s} \delta(k, 0) \delta(K, 0) \delta(i, i') \quad (I-95)$$

En explicitant $\langle \psi_{01} | a_{T(i)} T^{(0,0)} a_{T(i')}^+ | \psi_{01} \rangle = B \delta(k, 0) \delta(K, 0)$ par des méthodes analogues, on montre :

$$A_2 = \hat{l}^2 \hat{s}^2 \delta(k, 0) \delta(K, 0) B \quad (I-96)$$

Ainsi on retrouve la relation (I-10) dans le cas particulier $p=1$ (pour lequel $v' = v = 1$) :

$$\langle \psi_{02} | b_i T^{(Kk)} \chi_q b_i^+ | \psi_{02} \rangle = (-)^{K+k+1} [1 - \hat{s}^2 \hat{l}^2 \delta(k, 0) \delta(K, 0)] \langle \psi_{01} | a_i T^{(Kk)} \chi_q a_i^+ | \psi_{01} \rangle$$

(I-97)

Cette relation, vérifiée ici par un d.o.t.i. couplé $T^{(Kk)} \chi_q$, l'est aussi par un d.o.t.i. non couplé $T_{Qq}^{(Kk)}$ (Il suffit en effet d'exprimer ce d.o.t.i. non couplé en fonction des d.o.t.i. couplés qui lui sont associés). Ainsi nous avons justifié là que le théorème de Racah est pris en compte par le formalisme

(*) Pour effectuer ces calculs, on utilise les résultats présentés dans l'appendice 2, en particulier les relations 13, 15 et 18.

de Goldstone (tout au moins si $p=1$). Ce dernier permet donc de calculer les éléments de matrice d'un opérateur entre états de configurations faisant intervenir une sous-couche presque pleine, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours explicitement au théorème de Racah.

• Dans le cas $p > 1$, une justification analogue implique de savoir construire des états $|\psi\rangle$ à p particules, de moment cinétique orbital L , de spin S et de séniorité ν définis, à partir des fonctions d'onde "factorisées" $|\psi\rangle = \left(\prod_{n=1}^p a_{i_n}^+ \right) |\psi_{01}\rangle$, et d'en connaître les conjugués $\langle\psi|$. Ce problème n'est pas simple et nous ne l'aborderons pas ici. On peut cependant commenter l'origine du coefficient de phase existant dans la relation (I-10) (6). Elle est double :

- Le coefficient $(-)^{K+k+1}$ provient de la relation existant entre un d.o.t.i. et son propre conjugué, c'est-à-dire entre les expressions de ce d.o.t.i. (n'agissant que sur les électrons ($n\ell$)) soit en termes de trous, donc d'opérateurs b_{α}^+ et b_{α} (cf expression I-90), soit en termes d'électrons, donc d'opérateurs a_{α}^+ et a_{α} (cf expression I-92). Nous avons calculé plus haut les amplitudes de ces diagrammes, et nous avons effectivement rendu compte du coefficient de phase $(-)^{K+k+1}$.

- Le coefficient $(-)^{\frac{1}{2}(\nu'-\nu)}$ provient de l'expression des conjugués des vecteurs d'état à $4\ell+2-p$ électrons en fonction de ceux à p électrons. Pour en rendre compte ici par les méthodes utilisées plus haut, il faudrait traiter le problème que nous venons de signaler.

III - HAMILTONIEN DE L'ATOME DE NEON

Dans l'hypothèse de champ central, la levée de dégénérescence, à l'ordre un en perturbation, entre niveaux d'une même configuration, est provoquée par l'interaction électrostatique entre électrons, par le biais de la perturbation H_1 (cf paragraphe IB). Mais, dans l'expression de l'hamiltonien d'un atome à Z électrons telle qu'elle a été écrite précédemment (éq. I-1), plusieurs termes ont été négligés dont certains, en particulier l'interaction spin-orbite H_{SO} , peuvent être a priori du même ordre de grandeur ou plus grands que la perturbation H_1 et, de ce fait, ont une importance primordiale dans la levée de dégénérescence des niveaux d'une même configuration. Nous allons maintenant étudier chacune de ces perturbations, en utilisant le formalisme introduit plus haut, puis nous discuterons la nature du couplage angulaire induit par ces interactions. Enfin, les termes de l'hamiltonien du néon qui

ont été négligés jusque là dans la mesure où ils sont beaucoup plus faibles que les deux perturbations prépondérantes H_1 et H_{SO} , seront pris en compte. Ces corrections sont de deux types : corrections d'origine relativiste (interactions spin-spin, spin-autre orbite, etc.) et corrections d'entraînement du noyau.

Ces perturbations, en particulier l'interaction électrostatique entre électrons H_1 et l'interaction spin-orbite, sont aussi responsables de couplage entre configurations. Nous étudierons ainsi les interactions de configurations qui en résultent, ce problème étant abordé comme un problème de perturbations à l'ordre deux.

Enfin, dans la perspective d'une étude paramétrique, nous discuterons l'origine physique de chacune des contributions tensorielles introduites par les différents hamiltoniens étudiés.

A) Les hamiltoniens non centraux

1°) Interaction électrostatique

Parmi les deux termes de la perturbation H_1

$$H_1 = -\sum_i U(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

le terme à une particule, $-\sum_i U(r_i)$, scalaire, ne peut coupler un état angulaire donné qu'avec lui-même. Cette partie de l'hamiltonien H_1 n'est donc responsable que d'une translation en énergie de tous les niveaux d'une configuration (*).

Le terme à deux particules $G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ peut être décomposé en diagrammes de Feynman-Goldstone. Si on ne garde dans ce développement que les termes ayant des éléments de matrice non nuls entre états de configurations

(*) Il peut également coupler deux configurations $2p^5 n l$ et $2p^5 n' l$ (l'électron externe ayant même moment cinétique). Ce couplage, scalaire, ne peut que mélanger les fonctions d'onde radiale des deux configurations.

simplement excitées (c'est-à-dire entre états à deux quasiparticules), on a

$$\begin{aligned}
 G = & \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha' \in (2p)}} \left(\begin{array}{c} n' \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) + \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha'}} \left(\begin{array}{c} n' \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ \alpha \end{array} \right) \\
 & + \sum_{n, n', \beta} \left(\begin{array}{c} n' \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowleft \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} n' \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \beta \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowright \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} n' \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) \\
 & + \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \in (2p) \\ \beta}} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowleft \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \beta \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowright \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) \\
 & + \sum_{\beta, \beta'} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowleft \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta' \\ \circlearrowright \\ \beta' \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowleft \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta' \\ \circlearrowleft \\ \beta' \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowright \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta' \\ \circlearrowright \\ \beta' \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \beta \\ \circlearrowright \\ \beta \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \beta' \\ \circlearrowleft \\ \beta' \end{array} \right)
 \end{aligned}
 \tag{I-98}$$

Dans cette expression, il existe plusieurs types de termes :

- des opérateurs à deux quasiparticules (1ère ligne), caractérisant les interactions de l'électron externe et du trou ; on distingue en particulier un terme direct H_D :

$$H_D = \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha' \in (2p)}} \left(\begin{array}{c} n' \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \downarrow \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right)
 \tag{I-99 A}$$

et un terme d'échange H_E :

$$H_E = \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha' \in (2p)}} \left(\begin{array}{c} n' \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ n \end{array} \right) \text{---} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \swarrow \\ \text{---} \\ \searrow \\ \alpha \end{array} \right)
 \tag{I-99 B}$$

- des opérateurs à une quasiparticule (2ème ligne), caractérisant l'interaction des sous-couches complètes soit avec l'électron externe, soit avec le trou.

- des diagrammes fermés (3ème ligne), caractérisant l'interaction des électrons des sous-couches complètes entre eux. Notons que, dans l'expression (I-98), figurent tous les termes d'interaction électrostatique entre électrons, en particulier ceux caractérisant l'interaction des électrons 2p entre eux (qui contribuent aux 4 derniers diagrammes).

Pour caractériser la nature tensorielle et calculer les éléments de matrice de chacun des diagrammes de l'expression (I-98), il faut décomposer l'interaction $g_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ en termes d'opérateurs tensoriels irréductibles à une particule. On a :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} (C_1^{(K)} \cdot C_2^{(K)}) = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \left(\sum_Q (-)^Q C_{1-Q}^{(K)} C_{2Q}^{(K)} \right) \quad (\text{I-100})$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont le plus petit et le plus grand de r_1 et r_2 , et où les $C^{(K)}$ sont les opérateurs construits à partir des harmoniques sphériques :

$$C_Q^{(K)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_K^Q(\theta, \phi) \quad (\text{I-101})$$

Ces opérateurs s'expriment facilement en fonction des opérateurs tensoriels normés $\omega^{(Kk)\chi}$ (dont les définitions sont données dans l'appendice 2) :

$$C_Q^{(K)} = \sum_{\ell\ell'} \langle \ell' || C^{(K)} || \ell \rangle \sqrt{\frac{2\ell'+1}{2\ell+1}} \omega^{(K,0)K}_Q(\ell', \ell) \quad (\text{I-102})$$

avec :

$$\langle \ell' || C^{(K)} || \ell \rangle = (-)^{\ell'} \sqrt{\frac{2\ell'+1}{2\ell+1}} \begin{pmatrix} \ell' & K & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-103})$$

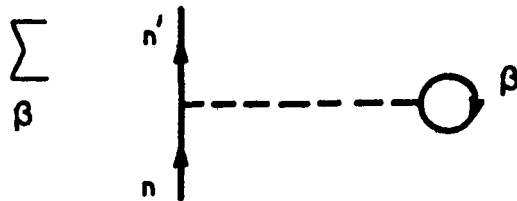
D'où la décomposition de l'interaction $\frac{e^2}{r_{12}}$ en termes d'opérateurs normés $\omega^{(Kk)\chi}$:

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \sum_{\ell_1 \ell_2} \sum_{\ell_1' \ell_2'} \sum_{K=0}^{\infty} \theta_r \left\{ \omega^{(K,0)K}(\ell_1', \ell_1) \cdot \omega^{(K,0)K}(\ell_2', \ell_2) \right\}^{(0)} \quad (\text{I-104})$$

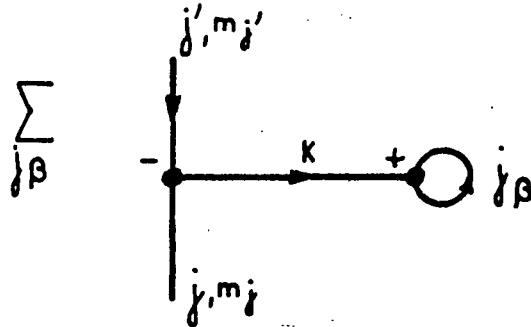
avec :

$$\theta_r = e^2 \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \langle \ell_1' || c^{(K)} || \ell_1 \rangle \langle \ell_2' || c^{(K)} || \ell_2 \rangle \hat{s}^2 (-)^K \frac{V}{K}$$

Cette décomposition permet d'étudier chacun des diagrammes de l'expression (I-98). Un certain nombre d'entre eux sont des opérateurs entièrement scalaires, qui ne sont responsables que d'une translation en énergie de tous les niveaux d'une même configuration. C'est le cas en particulier des diagrammes fermés qui laissent invariants l'état de l'électron externe et celui du trou. C'est aussi le cas des opérateurs à une seule quasiparticule. En effet, l'élément de matrice, en base jj, de l'opérateur direct :



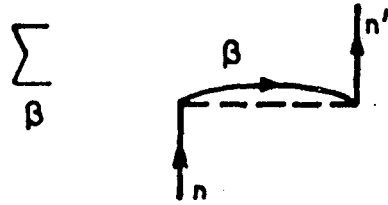
est proportionnel à :



(I-105)

Ce graphe n'est non nul que si $K=0$ (*). De même l'élément de matrice, en base découplée ℓs , de l'opérateur d'échange correspondant :

(*) D'après le théorème YLV 1



est proportionnel à :

$$\sum_{\beta} \left(\begin{array}{c} l'm_e \\ \hat{j} \\ \beta \\ \hat{k} \\ l'm_e \quad s'm_s \end{array} \right) = \sqrt{k^2} \left(\begin{array}{c} l'm_e \\ \beta \\ l'm_e \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} l'm_e \\ \beta \\ s'm_s \end{array} \right)$$

$$= \sqrt{k^2} \sqrt{l^2} \sqrt{s^2} (-)^{l+l'+k} \delta(l m_l, l' m'_l) \delta(s m_s, s' m'_s)$$

(I-106)

Les seuls termes du développement (I-98) qui soient non scalaires, donc susceptibles de participer à la levée de dégénérescence entre niveaux d'une même configuration sont les interactions entre l'électron externe et le trou 2p, c'est-à-dire les hamiltoniens direct H_D et d'échange H_E à deux quasiparticules. On note en particulier que les termes caractérisant l'interaction des électrons 2p entre eux, soit :

$$\sum_{\alpha, \alpha', \beta \in (2p)} \left(\begin{array}{c} \alpha' \\ \alpha \\ \beta \end{array} \right) + \sum_{\beta, \beta' \in (2p)} \left(\begin{array}{c} \beta \\ \beta' \end{array} \right)$$

(I-107)

sont de symétrie sphérique et ne participent pas à cette levée de dégénérescence.

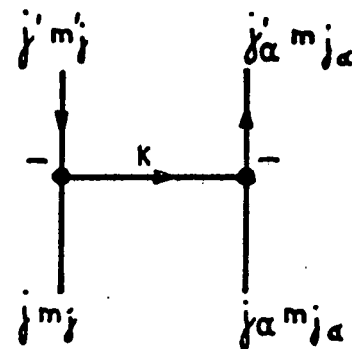
Il reste donc à calculer les éléments de matrice des deux hamiltoniens H_D et H_E . Ce calcul ne présente aucune difficulté si on utilise les résultats du paragraphe II.

• Terme direct

L'élément de matrice, en base jj , de l'hamiltonien direct H_D (défini en I-99 A) est le produit de l'amplitude A du diagramme concerné et de l'élément de matrice du produit normal associé, qui vaut -1 :

$$\begin{aligned} & \langle (2p^5)j'_\alpha m'_{j\alpha} ; (n'l')j' m'_j | H_D | (2p^5)j_\alpha m_{j\alpha} ; (nl)j m_j \rangle \\ & = A \langle \psi_0 | b_{\alpha'} b_{n'} N(b_{\alpha'} b_{n'}^+, b_n b_{\alpha'}^+) b_n^+ b_{\alpha'}^+ | \psi_0 \rangle = -A \end{aligned} \quad (I-108)$$

où A s'écrit :

$$A = \sum_K C_r^D$$


(I-109)

L'expression de la constante radiale C_r^D se déduit de celle de l'opérateur radial θ_r (cf éq. I-43) :

$$C_r^D = e^2 R^{(K)}(2p, n'l'; 2p, nl) \begin{pmatrix} l' & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\alpha & K & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \widehat{l}' \widehat{l} \widehat{l}_\alpha^2 (-)^{l'+l_\alpha+K} \widehat{K}^2 \widehat{S}^2 \quad (I-110)$$

où $R^{(K)}$ désigne l'intégrale radiale :

$$R^{(K)}(a,b;c,d) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 R_a(r_1) R_b(r_2) \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} R_c(r_1) R_d(r_2) \quad (I-111)$$

On a calculé ici les éléments de matrice de H_D en base jj , car le choix de cette base permet de simplifier considérablement le calcul des éléments de matrice d'un diagramme donné (cf paragraphe II). Il est toutefois très simple d'en déduire les éléments de matrice du même hamiltonien H_D dans d'autres bases (ces changements de base n'affectent que le graphe), ainsi, en base découplée $l s$:

$$\begin{aligned}
 & \langle (2p^5) m'_{\ell} m'_{s\alpha} ; (n'\ell') m'_{\ell} m'_s | H_D | (2p^5) m_{\ell} m_{s\alpha} ; (n\ell) m_{\ell} m_s \rangle \\
 & = - \sum_K C_R^D \check{K}^2
 \end{aligned}$$

(I-112)

ou en base LS :

$$\langle 2p^5 n'\ell' ; L'M'_L, S'M'_S | H_D | 2p^5 n\ell ; LM_L, SM_S \rangle$$

$$= - \sum_K C_R^D \check{K}^2 \hat{L} \hat{L}'$$

(I-113)

$$= - \sum_K C_R^D \check{K}^2 \left((-)^{\ell'+\ell_\alpha+L'} \begin{Bmatrix} K & \ell & \ell' \\ L & \ell_\alpha & \ell_\alpha \end{Bmatrix} \begin{vmatrix} L'M'_L \\ LM_L \end{vmatrix} \right) \left(\frac{1}{2} \begin{vmatrix} S'M'_S \\ SM_S \end{vmatrix} \right)$$

D'où l'expression, littérale, des éléments de matrice de l'hamiltonien électrostatique direct en couplage LS ⁽⁴⁾ :

$$\langle 2p^5 n'l'; L'S'J'M' | H_D | 2p^5 n\ell; L S J M \rangle = \delta(L,L') \delta(S,S') \delta(J,J') \delta(M,M')$$

$$\times \sum_K e^2 R^{(K)}(2p, n'l'; 2p, n\ell) (-)^{K+1+L} \hat{l}_\alpha^2 \hat{l} \hat{l}' \begin{pmatrix} l_\alpha & K & l_\alpha \\ l & L & l' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\alpha & K & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(I-114)

La sommation ne porte en fait que sur les termes de rang K pair, car l'opérateur $C^{(K)}$, de parité $(-)^{(K)}$, ne peut coupler deux états l_α du coeur que s'il est pair. Cet hamiltonien ne peut coupler que des états de même parité (l et l' de même parité). Enfin le terme de rang $K=0$ est un terme scalaire qui ne participe pas à la levée de dégénérescence à l'intérieur d'une configuration.

• Terme d'échange

Les éléments de matrice de l'hamiltonien électrostatique d'échange H_E se calculent de la même façon que ceux de H_D . En base jj , on a :

$$\langle (2p^5) j'_\alpha m'_{j'_\alpha} ; (n'l') j' m'_j | H_D | (2p^5) j_\alpha m_{j_\alpha} ; (n\ell) j m_j \rangle$$

$$= \sum C_r^E$$

avec :

$$C_r^E = e^2 R^{(K)}(n'l', 2p ; 2p, n\ell) \langle l' || C^{(K)} || l_\alpha \rangle \langle l_\alpha || C^{(K)} || l \rangle \hat{l}_\alpha^2 (-)^K \hat{K}^2$$

(I-116)

D'où l'expression des éléments de matrice de H_E en base découplée ls :

$$\sum_K C_R^E \check{K}^2$$

(I-117)

ou en couplage L S :

$$\sum C_R^E \check{K}^2$$

(I-118)

En réduisant ce diagramme , on obtient :

$$\langle 2p^5 n'l'; L'S'J'M' | H_E | 2p^5 n l; L S J M \rangle = \delta(L,L') \delta(S,S') \delta(J,J') \delta(M,M')$$

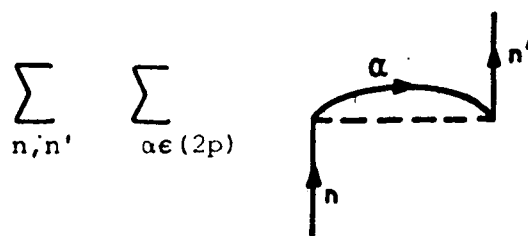
$$\times 2 \sum_K e^2 R^{(K)} (n'l', 2p; 2p, n l) \delta(L,K) \delta(S,0) \check{K}^2 \hat{l}_\alpha^2 \hat{l} \hat{l}' \begin{pmatrix} l' & K & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\alpha & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(I-119)

Les seuls ordres tensoriels K intervenant dans ces sommations ont la parité de $l_\alpha + l$ (En effet, l'opérateur $C^{(K)}$ ne couple que des états quantiques de moment cinétique l_1 et l_2 tels que $l_1 + l_2 + K$ soit pair). On retrouve aussi que l'hamiltonien d'échange ne couple que des états de même parité (l et l' de même parité).

Si on compare l'expression (I-118) au résultat obtenu par Decomps ⁽⁴⁾, on constate qu'ils diffèrent par un terme. Cette différence vient de ce que Decomps a étudié l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron externe et les électrons du coeur $2p$, tandis que nous avons étudié ici l'interaction d'échange entre l'électron externe et le trou. Dans le formalisme

que nous avons utilisé, la sous-couche 2p est considérée comme étant occupée par 7 particules : 6 électrons et un trou. L'interaction électrostatique d'échange entre l'électron externe et les 5 électrons 2p (terme étudié par Decomps) se décompose donc pour nous en deux parties : l'interaction entre l'électron externe et le trou (terme que nous avons étudié ici) et l'interaction entre l'électron externe et la sous-couche 2p pleine, caractérisée par l'hamiltonien :



C'est cet hamiltonien qui est à l'origine du terme supplémentaire obtenu par Decomps. On peut facilement en calculer les éléments de matrice en couplage L S ; ils s'écrivent (*) (cf eq. I-106) :

$$-\delta(L,L') \delta(S,S') \delta(J,J') \delta(M,M') \sum_K C_R^E \frac{\sqrt{K^2} \sqrt{l^2}}{K^2} (-)^{l+l+K} \delta(l,l') \frac{\sqrt{S^2}}{S^2}$$

soit :

$$-\delta(L,L') \delta(S,S') \delta(J,J') \delta(M,M') \sum_K e^2 R^{(K)}(n'l', 2p; 2p, nl) \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{1}{\alpha} \delta(l,l')$$

(I-120)

Comme on l'a déjà montré plus haut, ce terme est un scalaire ; il ne participe pas à la levée de dégénérescence entre niveaux d'une même configuration simplement excitée, son seul effet est de translater tous ces niveaux d'une même énergie.

(*) Le signe - vient de l'élément de matrice du produit normal.

Dans ce paragraphe, nous avons ainsi montré que le seul terme de l'interaction électrostatique qui lève la dégénérescence entre états d'une même configuration est l'interaction, directe et d'échange, entre l'électron externe et le trou $2p^{(21)}$. Ce terme est aussi le seul qui crée des couplages non scalaires entre configurations simplement excitées.

2°) Interaction spin-orbite

Jusqu'ici, nous avons négligé tous les effets relativistes. Mais le plus important d'entre eux, l'interaction spin-orbite, est d'un ordre de grandeur comparable à celui de l'interaction électrostatique entre électrons ; il doit donc être abordé conjointement avec celle-là.

Dans le référentiel du centre de masse, l'interaction spin-orbite s'écrit ^{(28) (*)} :

$$H_{SO} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e_j \hbar}{m_i c^2} (g_i - 1) \mu_{oi} \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{s}_i (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i) \quad (I-121)$$

Les sommations portent sur toutes les particules de l'atome : électrons et noyau. Chaque particule est caractérisée par sa masse m_i , sa charge e_i (égale à Ze pour le noyau, à $-e$ pour les électrons), son facteur de Landé g_i , son moment magnétique $\mu_{oi} = \frac{e_i}{2m_i}$, son spin \vec{s}_i , sa position \vec{r}_i et son impulsion \vec{p}_i (dans le référentiel du centre de masse). Rappelons enfin $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Cet hamiltonien se partage en deux termes H_2 et H_{SOe} , suivant que la particule indiquée j est le noyau ou un électron :

$$H_2 = \sum_i \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} (g_e - 1) \frac{1}{r_i^3} \vec{s}_i \vec{l}_i \quad (I-122)$$

où g_e désigne le facteur de Landé de l'électron, et

$$H_{SOe} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} (g_e - 1) \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{s}_i (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i) \quad (I-123)$$

(*) \vec{s}_i et \vec{l}_i sont ici des vecteurs sans dimension. Le moment cinétique de la $i^{\text{ème}}$ particule est donc :

$$\vec{r}_i \wedge \vec{p}_i = \hbar \vec{l}_i$$

Notons que l'expression (I-122) de H_2 n'est valable que dans l'hypothèse d'un noyau infiniment lourd.

Pour les atomes de Z élevé, le terme prépondérant est H_2 . C'est celui dont nous allons maintenant calculer les éléments de matrice. Nous tiendrons compte de la correction H_{SOe} en même temps que des autres corrections relativistes, au paragraphe 4°).

L'hamiltonien spin-orbite $H_2 = \sum_i h_{2i}$ est un opérateur à une particule. Le développement en diagrammes de Feynman-Goldstone d'un tel opérateur est connu (cf équation I-74). On ne souhaite calculer ici les éléments de matrice de H_2 qu'entre états de configurations simplement excités. Dans le développement (I-74), seuls deux termes conduisent alors à des éléments de matrice non nuls :

- l'interaction spin-orbite du coeur :

$$H_{2(c)} = \sum_{\alpha, \alpha' \in (2p)} \begin{array}{c} \downarrow \alpha' \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \uparrow \alpha \end{array} \quad (\text{I-124 A})$$

- et l'interaction spin-orbite de l'électron externe :

$$H_{2(e)} = \sum_{n, n'} \begin{array}{c} \uparrow n' \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \uparrow n \end{array} \quad (\text{I-124 B})$$

L'expression de l'hamiltonien spin-orbite en termes d'opérateurs tensoriels normés $\omega^{(K,k)} \chi$ est immédiate ; en posant :

$$\xi(r) = \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} (g_e - 1) \frac{1}{r^3} \quad (\text{I-125})$$

on a :

$$h_2 = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} = - \sum_{\ell} \frac{1}{\sqrt{2}} \xi(r) \sqrt{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \omega^{(1,1)} O_{(\ell, \ell)} \quad (\text{I-126})$$

D'où l'expression des éléments de matrice, en couplage jj , des opérateurs $H_2(c)$ et $H_2(e)$ ^(*) :

$$\begin{aligned} & \bullet \quad \langle (2p^5)j'_\alpha, (n'l')j' ; J'M' | H_2(c) | (2p^5)j_\alpha, (nl)j ; JM \rangle \\ & = -\xi_{2p} \frac{1}{2} [j_\alpha(j_\alpha+1) - l_\alpha(l_\alpha+1) - s_\alpha(s_\alpha+1)] \delta(nl, n'l') \delta(j_\alpha, j'_\alpha) \delta(j, j') \delta(JM, J'M') \end{aligned}$$

(I-127)

avec :

$$\begin{aligned} \xi_{2p} &= \int_0^{+\infty} R_{2p}(r) \xi(r) R_{2p}(r) dr \\ & \bullet \quad \langle (2p^5)j'_\alpha, (n'l')j' ; J'M' | H_2(e) | (2p^5)j_\alpha, (nl)j ; JM \rangle \\ & = \xi_{nl, n'l'} \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \delta(l, l') \delta(j_\alpha, j'_\alpha) \delta(j, j') \delta(JM, J'M') \end{aligned}$$

(I-128)

avec

$$\xi_{nl, n'l'} = \int_0^{+\infty} R_{n'l'}(r) \xi(r) R_{nl}(r) dr$$

Remarquons que l'hamiltonien spin-orbite du coeur $H_2(c)$, n'agissant pas sur l'électron externe, ne peut pas être cause d'interactions entre configurations simplement excitées. L'hamiltonien spin-orbite de l'électron externe $H_2(e)$ peut coupler deux configurations simplement excitées nl et $n'l'$ à condition que l'électron externe y ait même moment cinétique ($l=l'$). Par exemple,

(*) Si, pour effectuer ce calcul, on passe par l'intermédiaire des graphes de Yutsis associés à $H_2(c)$ et $H_2(e)$, on utilisera la relation ⁽²⁹⁾ :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j & l & s \\ 1 & s & l \end{array} \right\} = (-)^{j+l+s} \frac{2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}{[2l(2l+1) (2l+2) \cdot 2s(2s+1) (2s+2)]^{1/2}}$$

H_1 (e) peut coupler les configurations 4d et 5d, mais pas les configurations 4d et 5s.

3°) Fonctions d'onde du néon . Couplage de Racah

Les deux hamiltoniens H_1 (interaction électrostatique) et H_2 (interaction spin-orbite) sont traités simultanément en perturbation. A l'ordre 1, ils lèvent la dégénérescence entre niveaux d'une même configuration. Les nouvelles fonctions d'onde obtenues ont toutes même partie radiale, et ne diffèrent que par leurs parties angulaires. Le couplage des 4 moments cinétiques $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2$ introduit par la perturbation $V = H_1 + H_2$ n'est pas un couplage pur, c'est le résultat d'une compétition entre l'interaction électrostatique (diagonale en couplage LS) et l'interaction spin-orbite (diagonale en couplage jj). La nature du couplage obtenu dépend donc essentiellement des ordres de grandeurs respectifs de ces interactions, qu'il n'est pas facile de comparer a priori. On peut cependant s'attendre à ce que l'interaction spin-orbite du coeur soit plus importante que celle de l'électron externe ; en effet les électrons du coeur, plus proches du noyau que l'électron externe, sont animés d'une vitesse plus grande ; les effets relativistes les affectant sont donc plus importants que ceux concernant l'électron externe $n\ell$ (cela, d'autant plus que ce dernier est plus excité). On a donc :

$$\xi_{2p} \gg \xi_{n\ell}$$

Suivant l'ordre de grandeur Q de l'interaction électrostatique, on distingue 3 cas de couplage limite ⁽³⁰⁾ :

$$\begin{array}{ll} Q \gg \xi_{2p} \gg \xi_{n\ell} & \text{couplage L S} \\ \xi_{2p} \gg Q \gg \xi_{n\ell} & \text{couplage j k soit } \{[(\ell_1, s_1)j_1, \ell_2]k, s_2\}J \\ \xi_{2p} \gg \xi_{n\ell} \gg Q & \text{couplage jj} \end{array}$$

Dans les configurations intermédiaires du néon, en particulier les configurations $2p^5nd$ ($n=3,4,5$) auxquelles nous nous sommes intéressés, l'ordre de grandeur de l'interaction électrostatique (quelques dizaines de cm^{-1}) est

intermédiaire entre l'interaction spin-orbite du coeur ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) et celle de l'électron externe (de l'ordre de 1 cm^{-1}). C'est pourquoi le couplage intermédiaire jk , appelé couplage de Racah ⁽⁴⁾ ^(*), est bien adapté à l'étude de ces configurations. Les fonctions propres sont en effet très proches d'états $|j_1, k, J, M\rangle$. L'écart au couplage de Racah est dû :

- pour ce qui concerne le nombre quantique j_1 , aux interactions électrostatiques directe et d'échange,
- pour ce qui concerne le nombre quantique k , à l'interaction électrostatique d'échange et à l'hamiltonien spin-orbite de l'électron externe.

Il est utile de connaître les matrices de passage des couplages LS ou jj au couplage de Racah :

$$\begin{aligned} \langle L S J M | j_1 k J M \rangle = & (-)^{\ell_2 + s_2 + j_1 + J + 2k} \hat{L} \hat{S} \hat{j}_1 \hat{k} \\ & \times \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ k & s_1 & j_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_1 & s_2 & S \\ J & L & k \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{I-129})$$

$$\langle j_1 j_2 J M | j'_1 k J M \rangle = \delta(j_1, j'_1) (-)^{\ell_2 + s_2 + j_1 + J} \hat{j}_2 \hat{k} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ s_2 & k & \ell_2 \end{Bmatrix} \quad (\text{I-130})$$

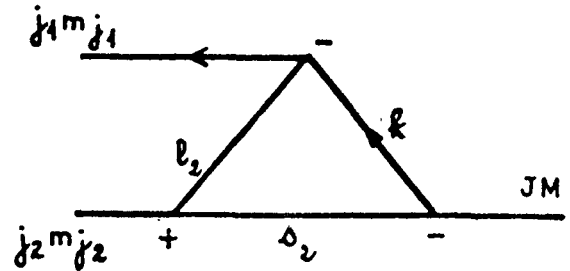
où les phases des divers vecteurs utilisés sont définies suivant :

$$\begin{aligned} |L S J M\rangle &= | \{ (\ell_1, \ell_2) L ; (s_1, s_2) S \} J M \rangle \\ |j_1 j_2 J M\rangle &= | \{ (\ell_1, s_1) j_1 ; (\ell_2, s_2) j_2 \} J M \rangle \\ |j_1 k J M\rangle &= | \{ (\ell_1, s_1) j_1, \ell_2 \} k, s_2 \} J M \rangle \end{aligned} \quad (\text{I-131})$$

Enfin, pour calculer les éléments de matrice en base de Racah d'un diagramme de Feynman, on a besoin de l'expression graphique de la matrice de passage de la base jj à la base de Racah. :

(*) Bien qu'il ait été introduit par Shortley et Fried ⁽³¹⁾, et non par Racah.

$$\langle j_1 m_{j_1}, j_2 m_{j_2} | j_1 k J M \rangle = (-)^{2l_2} \hat{j}_2 \hat{k} \hat{J}$$



(I-132)

Dès lors, le calcul des éléments de matrice en base de Racah des hamiltoniens électrostatique et spin-orbite est immédiat. On trouvera dans l'appendice 6 les résultats de ce calcul pour une configuration $2p^5nd$.

4°) Interactions relativistes

Si l'on réduit l'hamiltonien de Breit d'un atome à plusieurs électrons à sa limite non relativiste ⁽²⁸⁾, on obtient, outre l'hamiltonien classique de Schrödinger (cf équation I-1), un certain nombre de termes correctifs, d'origine relativiste qui décrivent soit les interactions magnétiques entre particules, soit des effets cinématiques (précéssion de Thomas). Jusqu'à maintenant, ces termes n'ont pas été pris en compte, à l'exception de l'interaction spin-orbite (abordée au paragraphe 2). Le but de ce paragraphe est d'étudier les couplages que ces effets introduisent entre des configurations simplement excitées.

Dans le référentiel du centre de masse, ces corrections d'origine relativiste sont :

- l'interaction spin-orbite entre électrons H_{SOe} (négligée au paragraphe 2) :

$$H_{SOe} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} (g_e - 1) \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{s}_i (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i) \quad (I-133)$$

- l'interaction spin-autre orbite H_{SOO} :

$$H_{SOO} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} g_e \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{s}_i (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_j) \quad (I-134)$$

- l'interaction spin-spin H_{SS} :

$$H_{SS} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} g_e^2 \left(\frac{\vec{s}_i \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{s}_i \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (I-135)$$

- l'interaction spin-spin contact H_{SSc} :

$$H_{SSc} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} g_e^2 \frac{8\pi}{3} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \delta^3(\vec{r}_{ij}) \quad (I-136)$$

- l'interaction orbite-orbite H_{OO} :

$$H_{OO} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} \right) \quad (I-137)$$

- la correction de masse H_m :

$$H_m = - \sum_i \frac{p_i^4}{8m^3 c^2} \quad (I-138)$$

- et le terme de contact de Darwin H_D :

$$H_D = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} (g_e - 1) \delta^3(\vec{r}_{ij}) \quad (I-139)$$

Ces expressions ont été écrites dans l'hypothèse d'un noyau infiniment lourd. Les notations utilisées sont celles définies au paragraphe 2°, et les sommations portent sur tous les électrons de l'atome.

Parmi ces effets, seule la correction de masse H_m est une interaction à une particule. L'opérateur qui la caractérise ne concernant que la partie orbitale de la fonction d'onde, est donc entièrement scalaire (c'est-à-dire proportionnel à $\omega^{(0,0)0}$). La correction de masse H_m n'est donc responsable que d'une translation en énergie de tous les niveaux d'une même configuration.

Tous les autres effets sont des interactions à deux particules. Les développements de ces opérateurs en diagrammes de Feynman-Goldstone sont donc déjà connus, ils sont analogues à celui de l'interaction électrostatique entre électrons (développement (I-98), dans lequel ont été éliminés tous les diagrammes dont tous les éléments de matrice entre configurations simplement excités sont nuls) :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha' \in (2p)}} \left(\begin{array}{c} \uparrow n' \\ \uparrow n \\ \text{---} \\ \downarrow \alpha' \\ \downarrow \alpha \end{array} \right) + \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha' \in (2p)}} \left(\begin{array}{c} \swarrow n' \quad \searrow \alpha' \\ \text{---} \\ \swarrow n \quad \searrow \alpha \end{array} \right) \\
 & + \sum_{nn'\beta} \left(\begin{array}{c} \uparrow n' \\ \uparrow n \\ \text{---} \circlearrowleft \beta \\ \uparrow n' \\ \uparrow n \end{array} \right) + \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \in (2p) \\ \beta}} \left(\begin{array}{c} \downarrow \alpha' \\ \downarrow \alpha \\ \text{---} \circlearrowright \beta \\ \downarrow \alpha' \\ \downarrow \alpha \end{array} \right) \\
 & + \sum_{\beta\beta'} \left(\begin{array}{c} \circlearrowleft \beta \text{---} \circlearrowright \beta' \\ \text{---} \circlearrowleft \beta \quad \circlearrowright \beta' \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{---} \circlearrowleft \beta \\ \text{---} \circlearrowright \beta' \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

(I-98)

Dans ce développement, on a tenu compte des interactions entre tous les électrons. Parmi ces différents diagrammes, on distingue :

- des diagrammes fermés (3ème ligne), qui sont des opérateurs entièrement scalaires vis à vis des deux quasiparticules.

- des hamiltoniens à une quasiparticule ; leur décomposition tensorielle ne peut introduire que des termes $\omega^{(k,k)0}$, avec $k=0$ ou 1 ; donc soit ces opérateurs sont des scalaires, soit ils ont même nature tensorielle que les interactions spin-orbite.

- des hamiltoniens à deux quasiparticules, caractérisant les interactions directes et d'échange entre l'électron externe et le trou. Ces hamiltoniens sont donc les seuls qui puissent introduire des formes tensorielles nouvelles qui n'ont pas été envisagées lors de l'étude des interactions électrostatiques entre électrons ou spin-orbite.

Pour caractériser la nature tensorielle de ces hamiltoniens, il faut maintenant décomposer chacune des interactions à deux particules h_{S^0e} , h_{S^0O} , h_{SS} , h_{SSc} , h_{OO} et h_D en opérateurs tensoriels irréductibles à une particule. Ces

réductions ont été menées à bien par plusieurs auteurs, en particulier par Armstrong et Feneuille ⁽³²⁾ ⁽³³⁾. Elles impliquent des manipulations algébriques lourdes qui sont grandement simplifiées par l'utilisation des méthodes graphiques d'algèbre angulaire. Le principe de ces réductions est d'abord de décomposer chacun des constituants des expressions des interactions considérées en opérateurs tensoriels normés $\omega^{(Kk)\chi}$. Pour cela, on utilise les développements en polynômes de Legendre des différentes fonctions de r_{12} intervenant dans ces expressions ^(*) :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_K \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} (C_1^{(K)} \cdot C_2^{(K)}) \quad (\text{I-100})$$

$$\frac{1}{r_{12}^3} = \sum_K \frac{1}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \hat{K}^2 (C_1^{(K)} \cdot C_2^{(K)}) \quad (\text{I-140})$$

$$\frac{1}{r_{12}^5} = \sum_K \frac{(2K+3)r_{>}^2 - (2K-1)r_{<}^2}{3(r_{>}^2 - r_{<}^2)^3} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \hat{K}^2 (C_1^{(K)} \cdot C_2^{(K)}) \quad (\text{I-141})$$

$$\delta^3(\vec{r}_{12}) = \frac{1}{4\pi r_1^2} \delta(r_1 - r_2) \sum_K \hat{K}^2 (C_1^{(K)} \cdot C_2^{(K)}) \quad (\text{I-142})$$

Si on complète ces résultats par les expressions :

$$\vec{r} = rC^{(1)} \quad \text{donc} \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = r_1 C_1^{(1)} - r_2 C_2^{(1)}$$

$$\vec{p} = i\hbar \left(\sqrt{2} \frac{1}{r} \{C^{(1)} \vec{\ell}\}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial r} C^{(1)} \right) \quad (\text{I-143})$$

et par les décompositions de $\vec{\ell}, \vec{s}$ et $C^{(K)}$ en opérateurs normés $\omega^{(Kk)\chi}_{(\ell', \ell)}$:

(*) On trouvera les démonstrations des résultats (I-140) à (I-142) soit au chapitre 4-7 de la référence ⁽⁸⁾ soit au chapitre 6-3 de la référence ⁽¹⁸⁾ et la justification de (I-143) dans la référence ⁽³⁴⁾.

$$\vec{l} = \sum_{\ell} \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \omega^{(1,0)1}(\ell, \ell)$$

$$\vec{s} = \sum_{\ell} \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\ell} \omega^{(0,1)1}(\ell, \ell) \quad (\text{I-144})$$

$$C^{(K)} = \sum_{\ell, \ell'} \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \ell' || C^{(K)} || \ell \rangle_{\check{K}} \omega^{(K,0)K}(\ell', \ell)$$

où

$$\langle \ell' || C^{(K)} || \ell \rangle = (-)^{\ell'} \hat{\ell}' \hat{\ell} \begin{pmatrix} \ell' & K & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

on est susceptible d'exprimer entièrement la dépendance angulaire des interactions relativistes à l'aide d'opérateurs $\omega^{(K,k)\chi}$. La deuxième étape de cette réduction consiste à recoupler les opérateurs tensoriels agissant sur le même espace. C'est d'ailleurs ce recouplage qui est considérablement simplifié par l'emploi de méthodes graphiques (*).

Les détails de ces réductions ont été exposés par différents auteurs. On se reportera par exemple à Innes⁽³⁵⁾ et Judd⁽⁸⁾ pour l'étude de l'interaction spin-spin, à Blume et Watson⁽³⁶⁾ et Judd⁽⁸⁾ pour celle de l'interaction spin-autre orbite, et à Yanagawa⁽³⁷⁾ pour celle de l'interaction orbite-orbite. Enfin Armstrong et Feneuille^{(32) (33)} ont obtenu les décompositions tensorielles, en couplage $(K_1 k_1)(K_2 k_2)$, de ces diverses interactions.

Ces résultats ont été regroupés dans le tableau I-1. On y trouve les expressions, en termes d'opérateurs $\omega^{(K,k)\chi}$, des différentes interactions à deux particules introduites par les corrections relativistes à l'ordre le plus bas en $\frac{1}{c}$ (on a donc pris $g_e = 2$). Il faut noter que l'opérateur de "spin-autre orbite" h_{12} rend compte à la fois des interactions de spin-autre orbite H_{SOO} et des interactions de spin-orbite entre électrons H_{SOe} :

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} h_{ij} = H_{SOO} + H_{SOe} \quad (\text{I-145})$$

(*) Ce recouplage d'un hamiltonien à deux particules, donc d'un scalaire (vis à vis de $\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 + \vec{s}_1 + \vec{s}_2$) agissant sur 4 espaces différents (les 2 espaces orbitaux $\{|\ell_1 m_{\ell_1}\rangle$ et $\{|\ell_2 m_{\ell_2}\rangle$ et les deux espaces de spin $\{|s_1 m_{s_1}\rangle$ et $\{|s_2 m_{s_2}\rangle$) est formellement résolu par le théorème YLVS (cf appendice 2).

TABLEAU I-1

■ Interaction spin-spin :

$$\begin{aligned}
 h_{SS\ 12} &= \sum_{\ell'_1 \ell_1 \ell'_2 \ell_2} 2\sqrt{5} \mu_0^2 \sum_K \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ K+2 & K & K+1 \end{matrix} \right\} \sqrt{(K+1)(K+2)(2K+3)} \\
 &\times \left[\langle \ell'_1 \| c^{(K+2)} \| \ell_1 \rangle \langle \ell'_2 \| c^{(K)} \| \ell_2 \rangle \theta(r_1 - r_2) \frac{r_2^K}{r_1^{K+3}} \left(\omega^{(K+2,1)K+1}(\ell'_1, \ell_1) \cdot \omega^{(K,1)K+1}(\ell'_2, \ell_2) \right) \right. \\
 &\left. + \langle \ell'_1 \| c^{(K)} \| \ell_1 \rangle \langle \ell'_2 \| c^{(K+2)} \| \ell_2 \rangle \theta(r_2 - r_1) \frac{r_1^K}{r_2^{K+3}} \left(\omega^{(K,1)K+1}(\ell'_1, \ell_1) \cdot \omega^{(K+2,1)K+1}(\ell'_2, \ell_2) \right) \right]
 \end{aligned}$$

■ Interaction orbite-orbite :

$$\begin{aligned}
 h_{OO\ 12} &= \sum_{\ell'_1 \ell_1 \ell'_2 \ell_2} -8 \mu_0^2 \sum_K \frac{1}{K+2} \langle \ell'_1 \| \{ c^{(K)} \vec{\ell} \}^{(K+1)} \| \ell_1 \rangle \langle \ell'_2 \| \{ c^{(K)} \vec{\ell} \}^{(K+1)} \| \ell_2 \rangle \\
 &\cdot \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+3}} \left(\omega^{(K+1,0)K+1}(\ell'_1, \ell_1) \cdot \omega^{(K+1,0)K+1}(\ell'_2, \ell_2) \right)
 \end{aligned}$$

■ Interaction spin-spin contact :

$$\begin{aligned}
 h_{SSc\ 12} &= \sum_{\ell'_1 \ell_1 \ell'_2 \ell_2} \frac{4}{3} \mu_0^2 \frac{1}{r_1^2} \delta(r_1 - r_2) \sum_{K\chi} \langle \ell'_1 \| c^{(K)} \| \ell_1 \rangle \langle \ell'_2 \| c^{(K)} \| \ell_2 \rangle \\
 &\cdot (-)^{K+\chi} \left(\omega^{(K,1)\chi}(\ell'_1, \ell_1) \cdot \omega^{(K,1)\chi}(\ell'_2, \ell_2) \right)
 \end{aligned}$$

■ Interaction de contact de Darwin :

$$\begin{aligned}
 h_{D\ 12} &= \sum_{\ell'_1 \ell_1 \ell'_2 \ell_2} -\frac{1}{2} \mu_0^2 \frac{1}{r_1^2} \delta(r_1 - r_2) \sum_K \langle \ell'_1 \| c^{(K)} \| \ell_1 \rangle \langle \ell'_2 \| c^{(K)} \| \ell_2 \rangle \\
 &\cdot \left(\omega^{(K,0)K}(\ell'_1, \ell_1) \cdot \omega^{(K,0)K}(\ell'_2, \ell_2) \right)
 \end{aligned}$$

■ Interaction spin-autre orbite :

$$h_{12} = \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha}(1,2) + V_{\alpha}(2,1)$$

$$\bullet V_1(i,j) = \sum_{l'_i l_i l'_j l_j} - 2 \mu_0^2 \sum_K \frac{\sqrt{K(K+1)}}{2K+1} \langle l'_i || C^{(K)} || l_i \rangle \langle l'_j || C^{(K)} || l_j \rangle$$

$$\cdot \frac{r_{<}}{r_{>}}^{K-1} r_j \frac{\partial}{\partial r_i} \left[\left(\omega^{(K,1)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K,0)K}(l'_j, l_j) \right) - 2 \left(\omega^{(K,0)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K,1)K}(l'_j, l_j) \right) \right]$$

$$\bullet V_2(i,j) = V_2^+(i,j) + V_2^-(i,j)$$

$$V_2^+(i,j) = \sum_{l'_i l_i l'_j l_j} 2 \mu_0^2 \sum_K \sqrt{2K-1} \frac{r_j^{K-1}}{r_i^{K+2}} \theta(r_i - r_j) \langle l'_i || \{C^{(K-1)}\}^{(K)} || l_i \rangle$$

$$\cdot \langle l'_j || C^{(K-1)} || l_j \rangle \left[\frac{1}{\sqrt{2K-1}} \left(\omega^{(K,1)K-1}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K-1,0)K-1}(l'_j, l_j) \right) \right.$$

$$\left. - 2 \frac{1}{\sqrt{2K+1}} \left(\omega^{(K,0)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K-1,1)K}(l'_j, l_j) \right) \right]$$

$$V_2^-(i,j) = \sum_{l'_i l_i l'_j l_j} - 2 \mu_0^2 \sum_K \sqrt{2K+3} \frac{r_i^{K-1}}{r_j^{K+2}} \theta(r_j - r_i) \langle l'_i || \{C^{(K+1)}\}^{(K)} || l_i \rangle$$

$$\langle l'_j || C^{(K+1)} || l_j \rangle \left[\frac{1}{\sqrt{2K+3}} \left(\omega^{(K,1)K+1}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K+1,0)K+1}(l'_j, l_j) \right) \right.$$

$$\left. - 2 \frac{1}{\sqrt{2K+1}} \left(\omega^{(K,0)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K+1,1)K}(l'_j, l_j) \right) \right]$$

$$\bullet V_3(i,j) = \sum_{l'_i l_i l'_j l_j} 2 \mu_0^2 \sum_K \frac{1}{2K+1} \left[(K+1) \frac{r_i^{K-2}}{r_j} \theta(r_j - r_i) - K \frac{r_j^K}{r_i^{K+3}} \theta(r_i - r_j) \right]$$

$$\cdot \langle l'_i || \{C^{(K)}\}^{(K)} || l_i \rangle \langle l'_j || C^{(K)} || l_j \rangle \left[\left(\omega^{(K,1)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K,0)K}(l'_j, l_j) \right) \right.$$

$$\left. - 2 \left(\omega^{(K,0)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K,1)K}(l'_j, l_j) \right) \right]$$

Notations utilisées : $\theta(x) = 1$ si $x > 0$
 $= 0$ si $x < 0$

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$$

Cet opérateur est décomposé en trois termes V_1 , V_2 et V_3 , qui coïncident avec ceux définis dans la référence ⁽³⁵⁾. Enfin, pour utiliser numériquement les développements du tableau I-1, il est bon de connaître l'expression des éléments de matrice réduits de $\{c^{(K)} \vec{l}\}^{(\chi)}$:

$$\langle l' || \{c^{(K)} \vec{l}\}^{(\chi)} || l \rangle = \langle l' || c^{(K)} || l \rangle \langle l || \vec{l} || l \rangle (-)^{l'+l+\chi} \widehat{X} \begin{Bmatrix} 1 & \chi & K \\ l' & l & l \end{Bmatrix} \quad (\text{I-146})$$

Les développements tensoriels figurant dans le tableau I-1 permettent de calculer les éléments de matrice des hamiltoniens, directs et d'échange, caractérisant les corrections relativistes. Ces éléments de matrice s'expriment à partir de plusieurs types d'intégrales radiales dont les définitions et quelques propriétés sont consignées dans l'appendice 3. Le calcul de leur partie angulaire relève des méthodes développées dans le paragraphe II. Sans aborder ce calcul, nous allons maintenant discuter des formes tensorielles introduites par les divers hamiltoniens relativistes susceptibles de lever la dégénérescence entre états d'une même configuration simplement excitée du néon.

■ Interaction de contact de Darwin

Cette interaction se décompose exactement suivant les mêmes formes tensorielles que l'interaction électrostatique entre électrons (en l'occurrence $D[(K,0),(K,0)K]$ avec K pair, et $E[(K,0),(K,0)K]$ avec K de la parité de $l+l_\alpha$ ^(*)).

(*) Les interactions directe et d'échange à deux particules

$$\{\omega^{(K_1 k_1)} \chi_{(l, l)} \cdot \omega^{(K_2 k_2)} \chi_{(l_\alpha, l_\alpha)}\}^{(0)} \text{ et } \{\omega^{(K_1 k_1)} \chi_{(l, l_\alpha)} \cdot \omega^{(K_2 k_2)} \chi_{(l_\alpha, l)}\}^{(0)}$$

sont des opérateurs agissant sur les variables angulaires de deux électrons (un électron l et un électron l_α). Les formes tensorielles introduites dans l'hamiltonien du néon par ces interactions sont notées $D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ et $E[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$; ce sont des opérateurs agissant sur les variables angulaires de deux quasiparticules, un électron l et un trou l_α (voir définition exacte de ces opérateurs dans l'appendice 4).

Elle n'introduit donc pas de forme tensorielle nouvelle ; son seul effet est de corriger le poids de chacune des formes tensorielles introduites par l'interaction électrostatique.

■ Interaction orbite-orbite

Les formes tensorielles introduites par cette interaction, soit $D [(KO)(KO)K]$ avec K impair (donc $K=1$), et $E [(K,O),(K,O)K]$ avec K de la parité de $\ell + \ell_\alpha + 1$ (donc $K = \ell$) interviennent ici pour la première fois. Elles interviendront également dans la prise en compte des interactions de configurations (cf paragraphe III-B où ces formes sont plus longuement étudiées). Notons cependant que la première d'entre elle, $D [(1O)(1O)1]$, est proportionnelle à $\vec{\ell}_\alpha \cdot \vec{\ell}$, soit à L^2 , si l'on élimine les termes scalaires de symétrie sphérique $\vec{\ell}_\alpha^2$ et $\vec{\ell}^2$ (d'où l'existence, dans l'hamiltonien, d'un terme proportionnel à $L(L+1)$). On montrera plus loin que la seconde forme $E [(\ell,O),(\ell,O)\ell]$ justifie aussi l'introduction d'un terme proportionnel à S^2 .

■ Interaction spin-spin contact

Avant d'aborder l'étude de cette interaction, il faut remarquer que les formes tensorielles directes et d'échange ne sont pas linéairement indépendantes. On peut par exemple convenir de développer les opérateurs d'échange E sur la base des opérateurs directs $D [(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ (*); ces développements ne font que traduire un changement de couplage (cf relation A2-27). Par un processus analogue, on montre :

$$\sum_{K\chi} \langle \ell || c^{(K)} || \ell' \rangle \langle \ell' || c^{(K)} || \ell \rangle (-)^{\chi} \left(\omega^{(Kk)} \chi_{(\ell, \ell')} \cdot \omega^{(K, k)} \chi_{(\ell', \ell)} \right)$$

$$= \sum_{r_s=0,1} f(r_s) \sum_{r\rho} \langle \ell || c^{(r)} || \ell \rangle \langle \ell' || c^{(r)} || \ell' \rangle (-)^{\rho} \left(\omega^{(rr_s)\rho}(\ell, \ell) \cdot \omega^{(rr_s)\rho}(\ell', \ell') \right)$$

(I-147)

(*) Ce problème est formellement résolu par la relation (A 4-9) de l'appendice 4.

$$\text{avec } f(r_s) = +k^2 \hat{r}_s^2 \left\{ \begin{array}{ccc} 1/2 & 1/2 & r_s \\ 1/2 & 1/2 & k \end{array} \right\}$$

Ainsi cette relation, dans le cas $k=1$, montre que l'hamiltonien spin-spin contact d'échange est la somme de deux termes dont l'un ($r_s=1$) est proportionnel à l'hamiltonien spin-spin contact direct et l'autre ($r_s=0$, donc $r=\rho$) a même dépendance tensorielle que l'interaction électrostatique directe. Dans le cas $k=0$, la même relation montre que l'hamiltonien spin-spin contact direct est la différence de deux termes dont la dépendance tensorielle est, pour l'un, celle de l'interaction électrostatique d'échange et pour l'autre, celle de l'interaction électrostatique directe. Ainsi, comme le terme de Darwin, l'interaction spin-spin contact n'introduit pas de forme tensorielle nouvelle.

■ Interaction spin-spin

On se limitera ici au cas d'une configuration p^5d . L'interaction spin-spin directe introduit alors 3 formes tensorielles nouvelles, pondérées par trois intégrales radiales différentes, tandis que l'interaction spin-spin d'échange introduit deux autres formes tensorielles, dont les poids ne dépendent que d'une seule intégrale radiale $N^1(pd)$ (cf tableau I-2). Ainsi l'interaction spin-spin peut être paramétrée par 4 constantes.

Tableau I-2

Interaction	Forme tensorielle	intégrale radiale mise en cause
spin-spin direct	D [(0,1) (2,1) 1]	M^0 (pd)
	D [(2,1) (0,1) 1]	M^0 (dp)
	D [(4,1) (2,1) 3]	M^2 (dp)
spin-spin échange	E [(1,1) (3,1) 2]	} N^1 (pd)
	E [(3,1) (1,1) 2]	

■ Interaction spin-autre orbite.

L'interaction spin-autre orbite est plus complexe que les autres interactions relativistes. Il faut toutefois remarquer que les termes V_1 et V_3 ont même dépendance tensorielle. En introduisant explicitement les intégrales radiales définies dans l'appendice 3, leur somme V_1+V_3 s'écrit :

$$V_1(i,j) + V_3(i,j) = \sum_{l'_i l_i l'_j l_j} \frac{\sqrt{K(K+1)}}{2K+1} \langle l'_i || c^{(K)} || l_i \rangle \langle l'_j || c^{(K)} || l_j \rangle$$

$$\cdot \left\{ Q^{K-1} (l'_j l'_i, l_j l_i) - [l'_i (l'_i+1) - l_i (l_i+1)] \left[\frac{1}{K} P^{K-2}(l'_i l'_j, l_i l_j) - \frac{1}{K+1} P^K(l'_j l'_i, l_j l_i) \right] \right\}$$

$$\cdot [2(\omega^{(KO)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(K1)K}(l'_j, l_j)) - (\omega^{(K1)K}(l'_i, l_i) \cdot \omega^{(KO)K}(l'_j, l_j))]]$$

(I-148)

Sur cette expression, on voit clairement que la contribution de $V_1 + V_3$ à l'hamiltonien direct est nulle ⁽³⁶⁾ (*). Cet opérateur n'intervient que pour l'interaction d'échange. Les formes tensorielles introduites par les différents termes des interactions spin-autre orbite directe et d'échange affectant une configuration $p^5 d$ et les intégrales radiales qui les pondèrent sont présentées dans le tableau I-3. On constate que l'interaction caractérisée par V_2 est paramétrée par les 4 mêmes intégrales radiales que l'interaction spin-spin. Il faut encore deux autres paramètres radiaux pour décrire l'interaction d'échange introduite par $V_1 + V_3$. Ce sont donc au total 6 paramètres radiaux différents qui sont nécessaires pour décrire l'ensemble des interactions spin-spin et spin-autre orbite ⁽³³⁾.

(*) Ceci est vrai non pour chacun des termes V_1 et V_3 pris séparément, mais seulement pour leur somme (du fait de la relation (A 3-14)).

Tableau I-3

Opérateur	Forme tensorielle	Intégrale radiale mise en oeuvre
$V_1 + V_3$ échange	$E [(10) (11) 1] ; E [(11) (10) 1]$ $E [(30) (31) 3] ; E [(31) (30) 3]$	$A(K=1)$ $A(K=3)$
V_2^+ direct	$D [(00) (11) 0] ; D [(01) (10) 1]$ $D [(11) (00) 0] ; D [(10) (01) 1]$ $D [(31) (20) 2] ; D [(30) (21) 3]$	M^0 (pd) M^0 (dp) M^2 (dp)
V_2^+ échange	$E [(10) (21) 1] ; E [(21) (10) 1]$ $E [(11) (20) 2] ; E [(20) (11) 2]$	N^1 (pd)
V_2^- direct	$D [(20) (11) 2] ; D [(21) (10) 1]$ $D [(11) (20) 2] ; D [(10) (21) 1]$	M^0 (dp) M^0 (pd)
V_2^- échange	$E [(30) (21) 3] ; E [(31) (20) 2]$ $E [(21) (30) 3] ; E [(20) (31) 2]$	N^1 (pd)

avec : $A(K) = Q^{K-1} (dp, pd) + 4 \left[\frac{1}{K} N^{K-2} (pd) - \frac{1}{K+1} N^K (pd) \right]$

Dans ce paragraphe, nous avons ainsi montré que seules les interactions relativistes, directes ou d'échange, entre l'électron externe et le trou 2p peuvent introduire des contributions tensorielles nouvelles au couplage entre états d'une même configuration. A cet égard, nous avons vu l'intérêt que présente la décomposition d'un opérateur en diagrammes de Feynman et l'emploi des méthodes graphiques développées précédemment (*). En fait n'introduisent des formes tensorielles nouvelles que les interactions spin-spin, spin-autre orbite et orbite-orbite.

(*) Des méthodes analogues ont été employées récemment pour étudier l'interaction spin-spin ⁽³⁸⁾.

La prise en compte totale de ces effets à l'intérieur d'une configuration p^5d nécessite l'introduction de 8 constantes radiales, dont deux, paramétrant l'interaction orbite-orbite, joueront aussi un rôle important dans la prise en compte des interactions de configurations.

5°) Effets d'entraînement du noyau

Jusqu'ici, le noyau atomique a été considéré comme infiniment lourd ; dans ce paragraphe, nous allons tenir compte des effets dus à sa masse finie, Dans le repère du centre de masse, l'hamiltonien d'un atome à Z électrons s'écrit alors :

$$H = \frac{p_N^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_{iN}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-149})$$

où \vec{r}_i et \vec{p}_i désignent la position et l'impulsion du i ème électron, et \vec{r}_N et \vec{p}_N la position et l'impulsion du noyau, de masse M. (Ces grandeurs étant prises dans le référentiel du centre de masse). Pour décrire le système à Z+1 particules que forme cet atome, dans le repère lié à son centre de masse, Z vecteurs position suffisent ; en général, plutôt que les vecteurs \vec{r}_i , on choisit d'utiliser les vecteurs $\vec{r}_{iN} = \vec{r}_i - \vec{r}_N$, pour deux raisons :

a) L'énergie d'interaction entre particules ne dépend directement que des distances entre particules ; en particulier l'énergie d'interaction entre l'électron i et le noyau est uniquement une fonction de r_{iN} .

b) La variable conjuguée de \vec{r}_{iN} est l'impulsion \vec{p}_i de l'électron i dans le référentiel du centre de masse. Cet opérateur s'écrit :

$$\vec{p}_i = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{iN}} \quad (\text{I-150})$$

Ces deux raisons conduisent à utiliser la variable \vec{r}_{iN} pour caractériser la fonction d'onde monoélectronique de l'électron i (*). Alors l'hamiltonien (I-149) d'un atome à Z électrons ne diffère de l'hamiltonien du même atome écrit en considérant le noyau comme infiniment lourd (cf équation I-1) que par le terme d'énergie cinétique du noyau. Celui-ci se décompose en deux termes :

$$\frac{P_N^2}{2M} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{P}_i \vec{P}_j}{M} \quad (\text{I-151})$$

Le premier appelé effet de masse normal, conduit uniquement à remplacer la masse de l'électron par la masse réduite $\frac{M}{M+m} m$ dans l'hamiltonien de champ central H_0 . Le second, appelé effet de masse spécifique, se traduit par une interaction à deux particules $\frac{\vec{P}_i \vec{P}_j}{M}$.

Il est facile de montrer (***) que cette interaction à deux particules ne comporte que des termes proportionnels à :

$$\langle \ell'_i || c^{(1)} || \ell_i \rangle \langle \ell'_j || c^{(1)} || \ell_j \rangle \omega^{(10)1}(\ell'_i, \ell_i) \cdot \omega^{(10)1}(\ell'_j, \ell_j) \quad (\text{I-152})$$

(*) Il faut noter que le moment associé $\vec{\ell}_i$:

$$\hbar \vec{\ell}_i = \vec{r}_{iN} \wedge \vec{p}_i$$

s'interprète comme étant le moment cinétique de l'électron i par rapport au noyau dans le référentiel du centre de masse. L'interaction spin-orbite H_2 s'écrit alors :

$$H_2 = \sum_i \xi(r_{iN}) \vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i$$

Ainsi la prise en compte des effets d'entraînement du noyau n'introduit aucune correction à cet hamiltonien.

(**) On utilisera par exemple les relations (I-143) et (I-146)

pour des raisons analogues à celles invoquées lors de l'étude de l'interaction électrostatique entre électrons, seules les interactions entre l'électron externe et le trou peuvent introduire des contributions non scalaires au couplage entre états d'une configuration simplement excitée du néon. De plus, l'opérateur $C^{(1)}$ ne couplant que des états quantiques de parité opposée, l'hamiltonien direct déduit de l'interaction (I-152) est nul, et l'hamiltonien d'échange n'existe que si le trou et l'électron externe n'ont pas même parité (ce qui est le cas pour une configuration p^5d). Dans ce cas, il n'introduit que la forme tensorielle $E \left[\begin{smallmatrix} (10) & (10) & 1 \end{smallmatrix} \right]$, qui a déjà été rencontrée dans l'hamiltonien électrostatique d'échange. Son seul effet est donc de corriger le poids de cette forme tensorielle (donc l'intégrale $G^1(pd)$)
(39) (40)

En conclusion, les effets d'entraînement du noyau n'introduisent aucune forme tensorielle nouvelle (*) .

B)- Les interactions de configurations

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, les hamiltoniens non centraux les plus importants de l'atome de néon sont dus aux interactions électrostatiques (H_1) et spin-orbite (H_2). Ces hamiltoniens provoquent la levée de dégénérescence entre états d'une même configuration, mais ils sont aussi responsables de couplages entre configurations. Suivant

(*) Si on se limite à leur influence sur les hamiltoniens de champ central H_0 , d'interaction électrostatique H_1 et d'interaction spin-orbite H_2 .

l'importance du mélange des fonctions d'onde occasionné par ce couplage, on peut ranger les interactions de configurations en deux classes ⁽⁴¹⁾ :

a) les interactions de configurations fortes, pour lesquelles l'hamiltonien de couplage est d'un ordre de grandeur comparable (ou supérieur) à la distance en énergie entre les configurations concernées. Ces interactions fortes ne peuvent être traitées perturbativement ; il convient alors de diagonaliser les hamiltoniens $H_0 + H_1 + H_2$ sur une base élargie incluant les configurations concernées. Ce traitement présente l'inconvénient pour une méthode paramétrique d'introduire des intégrales radiales supplémentaires (termes croisés entre configurations différentes) qui sont autant de nouveaux paramètres ajustables.

b) Les interactions de configurations faibles, qu'on peut traiter perturbativement. Il faut remarquer que, bien que ces interactions, prises séparément, soient petites, leurs effets cumulés peuvent être importants du fait du grand nombre de configurations perturbatrices. On peut rendre compte de l'influence de ces interactions sur une configuration c_0 par un hamiltonien effectif Ω qui s'écrit, en se limitant au deuxième ordre dans un développement de Rayleigh-Schrödinger :

$$\Omega = P_0 V \frac{Q_0}{E_0 - H_0} V P_0 = \sum_{c \neq c_0} \frac{1}{E - E_c} P_0 (H_1 + H_2) P_c (H_1 + H_2) P_0 \quad (\text{I-153})$$

Dans cette expression, P_0 et P_c représentent les projecteurs sur les configurations c_0 et c , tandis que $Q_0 = 1 - P_0 = \sum_{c \neq c_0} P_c$. Enfin E_0 et E_c sont les énergies non perturbées des configurations c_0 et c .

Le but de ce paragraphe est de calculer l'opérateur effectif Ω pour une configuration monoexcitée du néon. Cet opérateur peut être considéré comme un cas particulier de l'opérateur effectif affectant une configuration $(nl)^N n'l'$, étudié par S. Feneuille ⁽⁴²⁾. Pour mener à bien ce calcul, l'emploi de la méthode de décomposition des hamiltoniens en diagrammes de Feynman et des techniques graphiques qui ont été développées au paragraphe II est très profitable. Dans la mesure où on se propose d'utiliser par la suite une méthode paramétrique, on s'est surtout intéressé ici, comme pour les interactions relativistes, à mettre en évidence les formes tensorielles introduites par l'hamiltonien

effectif Ω et on n'a pas cherché à déterminer systématiquement les coefficients radiaux qui les pondèrent.

De la même façon qu'on a déjà développé l'hamiltonien spin-orbite H_2 ou l'hamiltonien électrostatique H_1 en diagrammes de Feynman (cf équations (I-74) et (I-98)), on peut développer l'opérateur Ω : dans ce développement intervient un grand nombre de produits normaux, mais seuls nous intéressent les termes pouvant coupler une configuration simplement excitée (c'est-à-dire une configuration à deux quasiparticules) avec elle-même. Ces opérateurs doivent donc conserver le nombre de quasiparticules, de plus, ce ne peut être que des hamiltoniens à zéro, à une ou à deux quasiparticules (*)

Comme on l'a déjà vu en étudiant les interactions relativistes, les diagrammes fermés ne peuvent être que des scalaires. Les hamiltoniens à une quasiparticule peuvent être soit des opérateurs entièrement scalaires $\omega^{(0,0)0}$, soit des opérateurs $\omega^{(1,1)0}$ de même nature tensorielle que les interactions spin-orbite.

Les hamiltoniens à deux quasiparticules sont plus complexes ^{(6) (19)}. Plutôt que de tous les écrire, on peut les étudier de façon plus systématique en utilisant les relations existant entre diagrammes de Feynman et graphes de Yutsis. Au préalable, il faut remarquer qu'un diagramme de Feynman est formé de lignes, c'est-à-dire de suites de segments représentant divers états quantiques, ces lignes peuvent être ouvertes ou fermées, elles sont éventuellement reliées en elles par des interactions à deux particules. Alors les diagrammes caractérisant les hamiltoniens à deux quasiparticules peuvent être rangés en trois classes suivant que leurs deux lignes ouvertes sont reliées par zéro, un ou deux "ponts" d'interaction (comprenant éventuellement des lignes fermées, cf Fig 1-d). Des exemples de chacun de ces trois types d'opérateurs sont donnés figure 1.

(*) Dans le cas général où l'opérateur effectif concerne une configuration plus complexe, c'est-à-dire faisant intervenir plus de deux quasiparticules, il existe dans son développement des hamiltoniens à trois ou quatre quasiparticules ^{(6) (42)}.

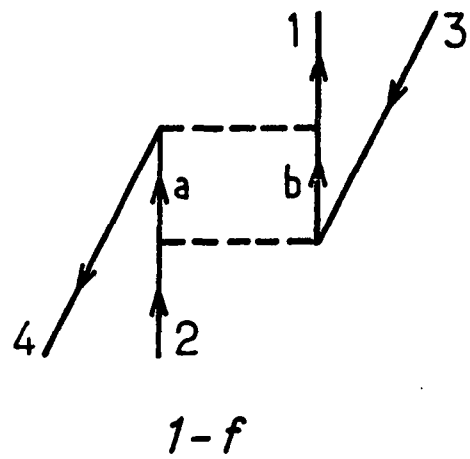
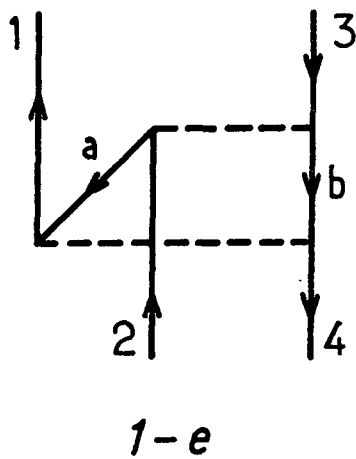
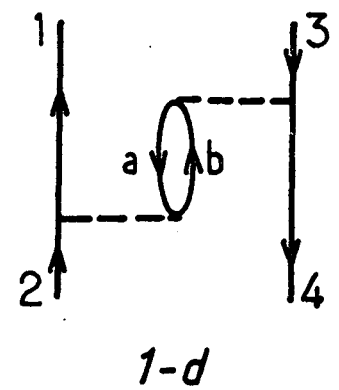
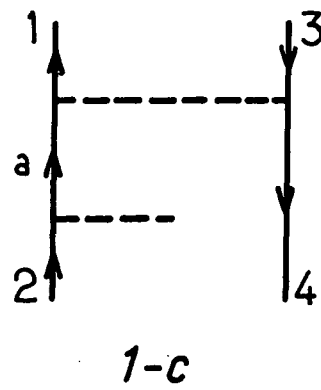
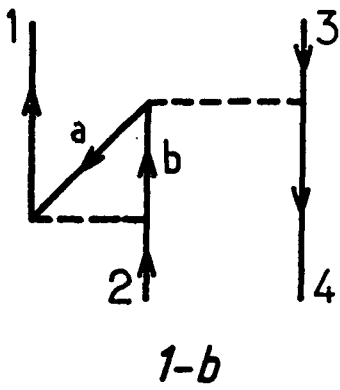
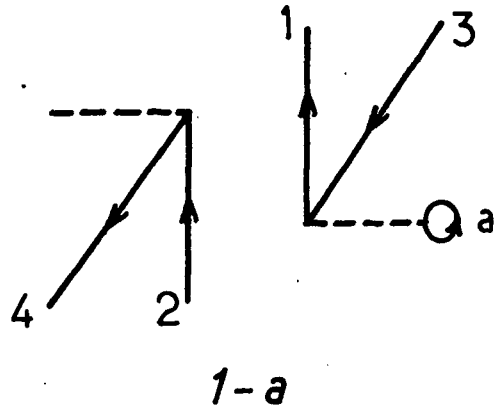
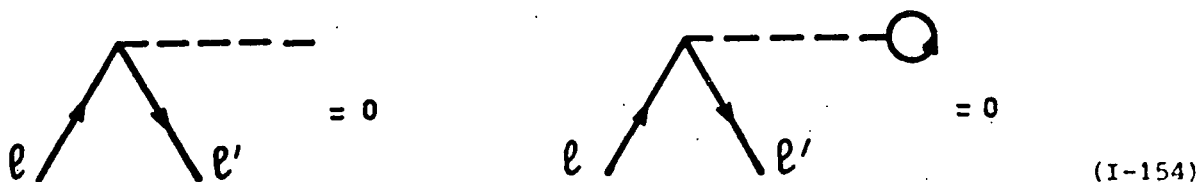


Figure 1 : Exemples d'opérateurs à 2 quasiparticules intervenant dans le développement de l'hamiltonien effectif qui caractérise les interactions de configurations à l'ordre 2.

a) Parmi les diagrammes de la première catégorie (exemple figure 1-a), ne figurent que des interactions avec le fondamental $2p^6$ ou la configuration doublement excitée $2p^4(nl)^2$. Cependant l'interaction spin-orbite ou l'interaction électrostatique avec le coeur ne peuvent coupler un trou et un électron que si ces deux particules sont dans des états quantiques de même moment orbital l . Ainsi, si $l \neq l'$:



Dans le cas des configurations $2p^5 nd$ qui nous intéresse, les diagrammes de cette première catégorie sont tous nuls (*).

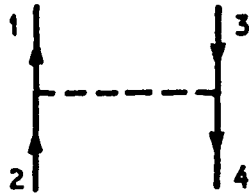
b) Les diagrammes de la deuxième catégorie présentent soit deux interactions électrostatiques consécutives (cf figures 1-b et 1-d), soit une interaction électrostatique et une interaction spin-orbite (cf figure 1-c). En utilisant l'équivalence entre diagrammes de Feynman et graphes de Yutsis, il est facile de montrer que tous les diagrammes de cette catégorie présentant deux interactions électrostatiques consécutives ont tous même dépendance angulaire que l'interaction électrostatique H_1 à l'ordre 1. Par exemple, l'amplitude du diagramme présenté figure 1-b s'écrit :

$$\sum_{K_1 K_2} \sum_{j_a j_b} C_{r_1} C_{r_2} \left[\text{Diagram 1} \right] = \sum_{K_1 K_2} C_{r_1} C_{r_2} \left\{ \begin{matrix} l & l_2 & K_1 \\ & b & a & K_2 \end{matrix} \right\} \left[\text{Diagram 2} \right]$$

(I-155)

(*) Dans le cas général, il est préférable de traiter globalement l'ensemble $(l + l')^N$ des configurations $l^{N-n} l'^n$. Des diagrammes à deux particules, au premier type, ainsi que des diagrammes à quatre particules, ne peuvent alors apparaître dans le développement de Ω (42).

donc cet opérateur a même dépendance angulaire que :



Par contre, les diagrammes faisant intervenir une interaction électrostatique et une interaction spin-orbite ne se réduisent pas, du point de vue angulaire, à ceux de $H_1 + H_2$. Un certain nombre de ces diagrammes sont présentés sur la figure 2. Les diagrammes 2-a à 2-d sont des opérateurs directs, les suivants sont des opérateurs d'échange. Le diagramme 2-b est l'hermitique conjugué de l'opérateur 2-a. Les hermitiques conjugués des opérateurs 2-c à 2-g n'ont pas été représentés. La décomposition tensorielle de ces opérateurs ne pose pas de problème particulier. Elle est présentée dans l'appendice 5 et on n'en donnera ici que les résultats ^{(42) (19)}.

• Opérateurs directs dont l'interaction spin-orbite concerne l'électron externe $n\ell$ (diagrammes 2-a à 2-c ; la somme de ces opérateurs s'écrit :

$$\sum_{\substack{K \\ \text{pair}}} W^K(n_\alpha \ell_\alpha, n\ell) \left(\sum_{\substack{r \\ \text{impair}}} \hat{r} \begin{Bmatrix} K & 1 & r \\ \ell & \ell & \ell \end{Bmatrix} D[(r1)(KO)K] \right) \quad (\text{I-156})$$

où les $W^K(n_\alpha \ell_\alpha, n\ell)$ sont des constantes radiales (cf appendice 5).

• Opérateurs directs dont l'interaction spin-orbite concerne le trou $n_\alpha \ell_\alpha$ (diagramme 2-d et hermitique conjugué) ; leur somme s'écrit :

$$\sum_{\substack{K \\ \text{pair}}} W^K(n\ell, n_\alpha \ell_\alpha) \left(\sum_{\substack{r \\ \text{impair}}} \hat{r} \begin{Bmatrix} K & 1 & r \\ \ell_\alpha & \ell_\alpha & \ell_\alpha \end{Bmatrix} D[(KO)(r1)K] \right) \quad (\text{I-157})$$

• Opérateurs d'échange dont l'interaction spin-orbite concerne l'électron externe (diagrammes 2-e et 2-f) :

$$\sum_{\substack{K \\ \text{même parité} \\ \text{que } \ell + \ell_\alpha}} Z^K(n_\alpha \ell_\alpha, n\ell) \left[\sum_{\substack{r \\ \text{impair}}} \hat{r} \begin{Bmatrix} K & 1 & r \\ \ell & \ell_\alpha & \ell \end{Bmatrix} \times \right. \\ \left. \left(E[(KO)(r1)K] + (-)^{K+r+1} E[(r1)(KO)K] \right) \right] \quad (\text{I-158})$$

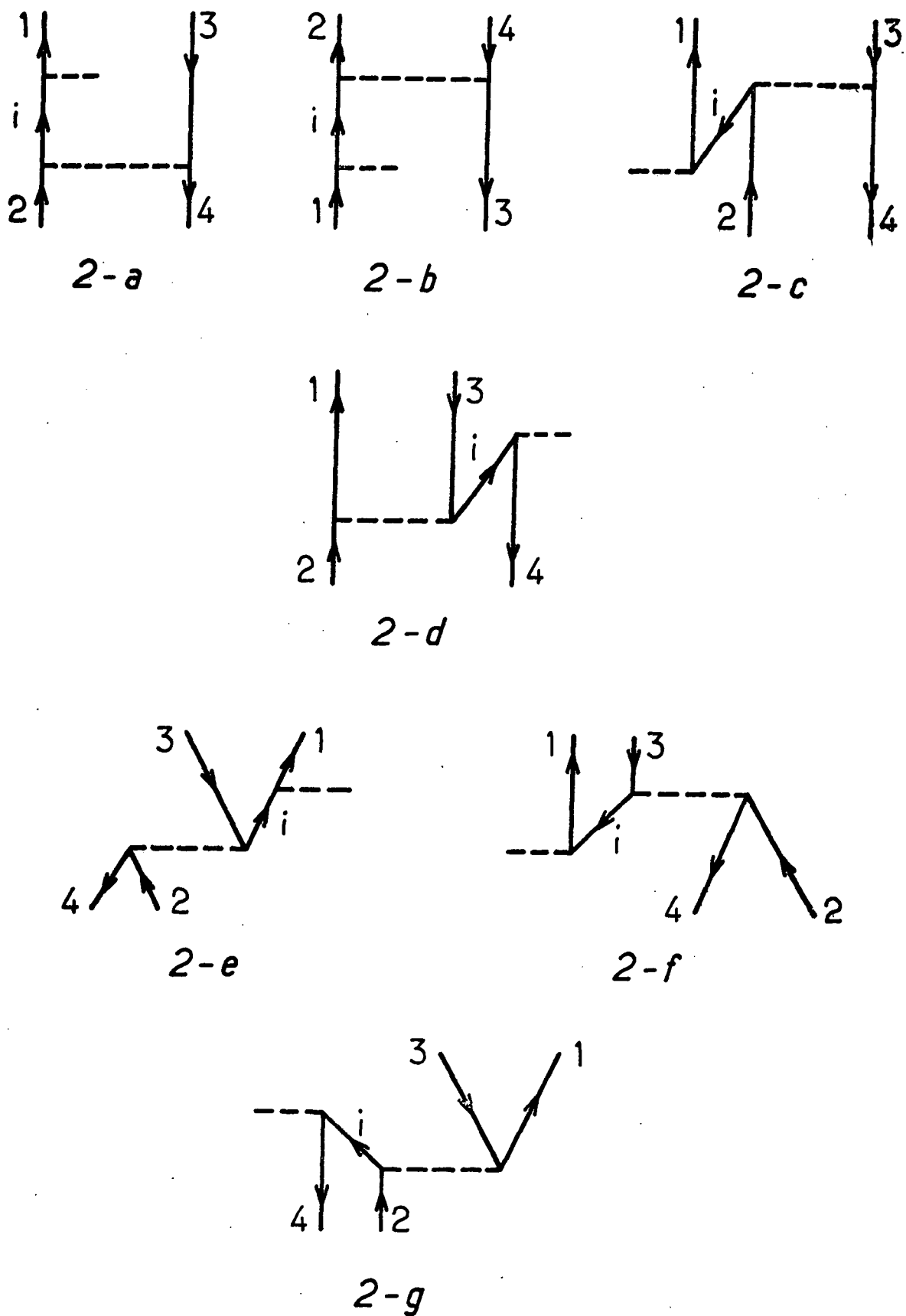


Figure 2 : Termes croisés électrostatique \times spin orbite de l'hamiltonien effectif caractérisant les interactions de configurations à l'ordre 2.

• Opérateurs d'échange dont l'interaction spin-orbite concerne le trou (diagramme 2g) :

$$\sum_K Z^K(nl, n_\alpha l_\alpha) \left[\sum_r \hat{r} \begin{Bmatrix} K & 1 & r \\ l_\alpha & l & l_\alpha \end{Bmatrix} (E [(r1) (KO) K] + (-)^{K+r+1} E [(KO) (r1) K]) \right]$$

même parité
que $l + l_\alpha$

(I-159)

Dans le cas particulier d'une configuration p^5d , les différentes formes tensorielles introduites par ces opérateurs et les constantes radiales qui les pondèrent sont présentées dans le tableau I-4.

Tableau I-4

Opérateur	Formes tensorielles	Constante radiale mise en cause
Opérateur direct avec spin-orbite externe	D [(11) (00) 0] D [(11) (20) 2] ; D [(31) (20) 2]	W^0 (2p, nd) W^2 (2p, nd)
Opérateur direct avec spin-orbite du coeur	D [(00) (11) 0] D [(20) (11) 2]	W^0 (nd, 2p) W^2 (nd, 2p)
Opérateur d'échange avec spin-orbite externe	E [(10) (11) 1] ; E [(11) (10) 1] E [(10) (21) 1] ; E [(21) (10) 1] E [(30) (21) 3] ; E [(21) (30) 3] E [(30) (31) 3] ; E [(31) (30) 3]	Z^1 (2p, nd) Z^3 (2p, nd)
Opérateur d'échange avec spin-orbite du coeur	E [(11) (10) 1] ; E [(10) (11) 1] E [(21) (10) 1] ; E [(10) (21) 1] E [(21) (30) 3] ; E [(30) (21) 3] E [(31) (30) 3] ; E [(30) (31) 3]	Z^1 (nd, 2p) Z^3 (nd, 2p)

Ainsi 8 constantes radiales différentes sont nécessaires pour décrire les termes croisés (électrostatique spin-orbite) de l'opérateur effectif Ω . Il faut toutefois remarquer que deux des formes tensorielles introduites par les hamiltoniens directs, $D[(11)(00)0]$ et $D[(00)(11)0]$, ont déjà été rencontrées lors de la prise en compte des interactions spin-orbite de l'électron externe et du coeur. Les deux constantes $W^0(2p,nd)$ et $W^0(nd,2p)$ n'interviennent donc que comme des corrections aux poids de ces formes tensorielles (soit ξ_{nd} et ξ_{2p}). Enfin les opérateurs d'échange introduisent en fait 4 dépendances angulaires différentes :

$$\begin{aligned} E[(10)(11)1] & - E[(11)(10)1] \\ E[(10)(21)1] & + E[(21)(10)1] \\ E[(30)(21)3] & + E[(21)(30)3] \\ E[(30)(31)3] & - E[(31)(30)3] \end{aligned}$$

dont deux (la première et la dernière) ont déjà été rencontrées lors de l'étude de l'interaction spin-autre orbite (opérateur d'échange associé à l'interaction $V_1 + V_3$). Les termes croisés électrostatique-spin-orbite de l'hamiltonien effectif Ω n'introduisent donc que 6 paramètres radiaux nouveaux, qui se réduisent à 4 si on a déjà pris en compte l'interaction spin-autre orbite.

c) Dans le développement de l'hamiltonien effectif Ω , il reste encore à étudier les diagrammes à deux quasiparticules dont les deux lignes ouvertes sont reliées par deux "ponts" d'interaction. (cf figures 1-e et 1-f). La décomposition tensorielle de ces opérateurs est menée à bien dans l'appendice 5 ; on n'en donnera ici que le résultat ⁽¹⁹⁾(42) :

- Opérateurs directs (exemple diagramme 1-e)

$$\sum_K X^K(n_\alpha \ell_\alpha, n\ell) D[(KO)(KO)K] \quad (I-160)$$

- Opérateurs d'échange (exemple diagramme 1-f)

$$\sum_K Y^K(n_\alpha \ell_\alpha, n\ell) E[(KO)(KO)K] \quad (I-161)$$

Dans ces expressions, les sommations portent sur toute valeur de K , paire ou impaire. Ainsi, en plus des formes tensorielles existant dans le développement de l'interaction électrostatique H_1 entre électrons (soit $D[(KO)(KO)K]$ avec K pair et $E[(KO)(KO)K]$ avec K de la parité de $\ell + \ell_\alpha$), ces opérateurs introduisent

d'autres formes tensorielles qui, toutes, interviennent aussi dans le développement de l'interaction orbite-orbite. Elles sont au nombre de deux ; ce sont $D[(KO)(KO)K]$ avec K impair (donc $K=1$, puisque $l_\alpha=1$) et $E[(KO)(KO)K]$ avec K de la parité de $l + l_\alpha + 1$ (donc $K=l$) ^(*). La première est proportionnelle à $\vec{l}_\alpha \cdot \vec{l}$; outre des termes scalaires, elle est donc caractérisée par un opérateur $\alpha \vec{L}^2$ (ce qui est précisément la forme angulaire de la correction introduite de façon empirique par Trees ⁽⁴³⁾ pour l'étude de certains spectres complexes). Enfin on peut écrire la seconde sous la forme (cf relation (A4-11) pour $l_\alpha = 1$) :

$$E[(l\ 0)(l\ 0)l] = - \sum_{K=l \pm 1} \left\{ E[(KO)(KO)K] \right\} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{l}(-)^l \{ D[(OO)(OO)0] - D[(O1)(O1)1] \} \quad (I-162)$$

Donc, si l'on excepte les contributions aux formes tensorielles existant dans le développement de l'interaction électrostatique H_1 , l'introduction de l'opérateur $E[(l\ 0)(l\ 0)l]$ équivaut à celle d'un opérateur proportionnel à $D[(O1)(O1)1]$ donc à $\vec{s}_\alpha \cdot \vec{s}$, soit encore (à des termes scalaires près) à l'introduction d'un opérateur $\beta \vec{S}^2$ ⁽⁴⁴⁾.

Ainsi, dans ce paragraphe, nous avons rendu compte de toutes les interactions de configurations à l'ordre le plus bas (ordre 2) par un hamiltonien effectif qui a été décomposé en diagrammes de Feynman. Il a été montré que seules les interactions électrostatiques doubles et les termes croisés d'interactions électrostatique-spin-orbite entre le trou et l'électron externe n'ont pas même dépendance angulaire que les hamiltoniens électrostatiques et spin-orbite perturbateurs à l'ordre un. La prise en compte totale de ces effets à l'intérieur d'une configuration p^5d nécessite l'introduction de 8 formes tensorielles nouvelles, dont 4 ont déjà été envisagées lors de l'étude des interactions relativistes. Il faut remarquer que nous avons tenu compte ici de toutes les interactions entre configurations, y compris celles avec des configurations multiplement excitées.

(*) Pour une configuration p^5d , ce sont $D[(10)(10)1]$ et $E[(20)(20)2]$.

On peut comparer nos résultats à ceux, plus généraux, obtenus par S. Feneuille ⁽⁴²⁾. L'existence d'une sous-couche presque pleine (présentant une seule lacune) dans les configurations simplement excitées du néon permet de simplifier notablement la description de l'hamiltonien effectif Ω ; en effet, traitant le cas d'une configuration $(nl)^N n'l'$, S. Feneuille est amené à décomposer l'hamiltonien effectif Ω en termes d'opérateurs agissant sur 1, 2 ou 3 électrons nl ou $n'l'$ ^(*). L'existence d'une sous-couche ne présentant qu'une seule lacune nous a conduit à décomposer l'hamiltonien effectif en termes d'opérateurs agissant sur le trou et l'électron (c'est-à-dire sur des quasiparticules et non plus sur des électrons) et ainsi à éliminer les interactions à 3 quasiparticules. Enfin, si le développement des opérateurs à 2 quasiparticules qu'on a obtenu ici est identique, terme par terme, au développement d'opérateurs à deux particules figurant dans la référence ⁽⁴²⁾, les significations physiques des interactions qu'ils représentent sont différentes ^(**).

C) - Analyse paramétrique des configurations $2p^5nd$.

L'étude de l'hamiltonien du néon qui a été effectuée dans les deux paragraphes précédents permet une analyse paramétrique des configurations p^5d (et, plus généralement, des configurations simplement excitées). Le principe d'une telle analyse consiste à traiter les coefficients, d'origine radiale, qui pondèrent les différentes formes tensorielles figurant dans l'hamiltonien comme autant de paramètres ajustables. Dans ce paragraphe, nous allons d'abord discuter du nombre de paramètres à introduire suivant que l'on prend en compte telle ou telle partie de l'hamiltonien d'une configuration p^5d . Puis la signification physique de chacun de ces paramètres sera analysée.

L'option minimum pour étudier une configuration p^5d consiste à ne tenir compte que des hamiltoniens les plus importants, en l'occurrence l'interaction électrostatique entre électrons H_1 et l'interaction spin-orbite H_2 . Pour décrire H_1+H_2 , 6 paramètres sont nécessaires, qui pondèrent les formes tensorielles figurant au tableau I-5. Chacun de ces paramètres est directement relié

(*) Si dans ce développement, il n'intervient pas de terme à 4 électrons, c'est que S. Feneuille a en fait traité globalement l'ensemble des configurations $(nl)^{N_1} (n'l')^{N_2}$ avec $N_1 + N_2 = N + 1$

(**) En quelque sorte, on a effectué là, sur un hamiltonien d'ordre supérieur, une transformation de conjugaison du type de celle caractérisée par le théorème de Racah.

Tableau I-5

Interaction	Forme tensorielle	Intégrale radiale
Champ central + électrostatique	$D[(00)(00)0]$	scalaire
électrostatique directe	$D[(20)(20)2]$	$F^2(2p, nd)$
électrostatique d'échange	$E[(10)(10)1]$	$G^1(2p, nd)$
	$E[(30)(30)3]$	$G^3(2p, nd)$
spin-orbite du coeur	$D[(00)(11)0]$	ξ_{2p}
spin-orbite de l'électron externe	$D[(11)(00)0]$	ξ_{nd}

à une intégrale radiale précisée dans ce tableau. On y a utilisé les notations traditionnelles:

$$\begin{aligned}
 F^K(a, b) &= R^K(ab, ab) \\
 G^K(a, b) &= R^K(ab, ba)
 \end{aligned}
 \tag{I-163}$$

Cette description peut être complétée de deux façons différentes, suivant qu'on prend en compte les interactions relativistes ou les interactions de configurations. Dans chacun de ces deux cas, on est amené à introduire 8 nouveaux paramètres, ce qui porte le nombre total de paramètres à 14. Il faut aussi remarquer que, dans ces deux cas, certaines corrections introduites ont même dépendance angulaire que les hamiltoniens $H_1 + H_2$ (cf tableau I-6). On peut encore envisager de tenir compte à la fois des interactions relativistes et des interactions de configurations. 18 paramètres sont alors nécessaires pour décrire l'hamiltonien total. En effet 4 dépendances angulaires sont communes à la description de ces deux types d'interactions. Enfin, la méthode utilisée pour prendre en compte les interactions de configurations est une méthode perturbative (limitée à l'ordre 2). Si les mélanges entre configurations sont notables, cette méthode

peut être insuffisante. On pourrait alors envisager de tenir compte des termes d'ordre supérieur de l'hamiltonien effectif (ordre 3 et au delà) ; cependant ces termes introduiraient alors toutes les formes tensorielles envisageables (Il existe 24 formes tensorielles hermitiques linéairement indépendantes, cf appendice 4). En fait il existe un nombre très limité de configurations susceptibles d'être mélangées notablement avec une configuration $2p^5nd$. Il est alors préférable de les traiter conjointement avec celle-là. En pratique, seule la configuration $2p^5(n+1)s$ peut éventuellement justifier un tel traitement non perturbatif.

Le nombre de paramètres qu'il est possible d'introduire dans une analyse paramétrique est limité par le nombre de résultats expérimentaux disponibles. Or l'hamiltonien qui a été étudié dans ce paragraphe décrit essentiellement le spectre (en champ magnétique nul) d'une configuration $2p^5nd$ et celle-ci comporte 12 niveaux. C'est dire qu'il n'est possible de tenir compte simultanément de toutes les interactions relativistes et de toutes les interactions de configurations. En pratique, pour tester l'influence de ces différents effets, il est utile de limiter le nombre de paramètres introduits en éliminant parmi les termes de l'hamiltonien, ceux dont on peut penser qu'ils sont les plus faibles.

Parmi les interactions relativistes, la plus importante est certainement l'interaction spin-spin. Nous avons donc tenu compte des dépendances angulaires pondérées par les intégrales $M^0(pd)$, $M^1(dp)$, $M^2(dp)$ et $N^1(pd)$. Par contre l'hamiltonien d'échange associé à la partie $V_1 + V_3$ de l'interaction spin-orbite a été négligé.

Pour comparer les différents termes caractérisant les interactions de configurations, deux paramètres interviennent : l'intensité du couplage entre les configurations et leur distance. Les termes purement électrostatiques (soit $\propto L^2 + \vec{S}^2$) sont les plus importants (couplages importants avec des configurations proches). Parmi les termes croisés électrostatique-spin-orbite, il est difficile de comparer les termes directs entre eux ; en effet on peut penser que les couplages par interaction spin-orbite du coeur sont beaucoup plus importants que ceux par interaction spin-orbite de l'électron externe (*) ; mais

(*) Rappelons que le coeur ξ_{2p}/ξ_{nd} des constantes caractéristiques des interactions spin-orbite du coeur et de l'électron externe à l'intérieur d'une configuration p^5d est supérieur à 500.

Paramètre ou dépendance angulaire étudiée	H_1, H_2 , entraînement du noyau	Interactions relativistes	Interactions de configurations
D [(20) (20) 2]	int. électrostatique directe F^2 (pd)	<ul style="list-style-type: none"> • int. de contact de Darwin 	X^2 (pd)
E [(10) (10) 1]	int. électrostatique d'échange G^1 (pd), entraînement du noyau	<ul style="list-style-type: none"> • spin-spin contact 	+ diagrammes
E [(30) (30) 3]	int. électrostatique d'échange G^3 (pd)	<ul style="list-style-type: none"> • int. de contact de Darwin • spin-spin contact 	+ composante de Y^2 (pd)
D [(00) (11) 0]	spin-orbite du coeur ξ_{2p}	<ul style="list-style-type: none"> • int. de contact de Darwin • spin-spin contact 	bi-électrostatiques à un "pont"
D [(11) (00) 0]	spin-orbite de l'électron externe ξ_{nd}	<ul style="list-style-type: none"> • int. de contact de Darwin • spin-spin contact 	+ composante de Y^2 (pd)
$\alpha \vec{L}^2$		certains diagrammes à une quasiparticule	W^0 (d, p)
$\beta \vec{S}^2$		int. orbite-orbite directe	+ certains diagrammes à une quasiparticule
M^0 (pd)		composante de l'int. orbite-orbite d'échange	W^0 (p, d)
M^0 (dp)		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin directe 	X^1 (pd)
M^2 (dp)		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-autre orbite V_2^+ et V_2^- directe 	composante de Y^2 (pd)
N^1 (pd)		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange 	
w^2 (pd)		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	
w^2 (dp)		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	
E [(10) (11) 1] - E [(11) (10) 1]		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	interaction croisée (électrostatique - spin-orbite) directe
E [(30) (31) 3] - E [(31) (30) 3]		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	opérateurs d'échange des termes croisés électrostatique - spin-orbite
E [(10) (21) 1] + E [(21) (10) 1]		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	
E [(30) (21) 3] + E [(21) (30) 3]		<ul style="list-style-type: none"> • int. spin-spin d'échange • int. spin-autre-orbite V_2^+ et V_2^- d'échange 	

à une configuration simplement excitée, on ne peut coupler par effet spin-orbite du coeur qu'une configuration doublement excitée, beaucoup plus lointaine ($\Delta E \sim 200.000 \text{ cm}^{-1}$), tandis que par effet spin-orbite de l'électron externe, on peut coupler une autre configuration simplement excitée (voir figure 2). La comparaison des termes d'échange entre eux pose les mêmes problèmes. Par contre on peut penser que les termes d'échange sont plus faibles que les termes directs, de la même façon que pour l'interaction électrostatique. Les hamiltoniens d'échange correspondant aux termes croisés ont donc été négligés. Si on admet ces simplifications, la description de l'hamiltonien de l'atome de néon nécessite 14 paramètres, dont 4 caractérisent uniquement des corrections relativistes et 2 des interactions de configurations

Les contributions physiques des différents hamiltoniens à ces paramètres ainsi qu'aux 4 paramètres éliminés ont été consignées dans le tableau I-6 (les contributions aux termes scalaires ne figurent pas dans ce tableau). On constate en particulier que les paramètres pondérant les formes tensorielles introduites par les interactions électrostatique et spin-orbite ne représentent plus uniquement les intégrales radiales correspondantes dès lors qu'on tient compte des interactions relativistes, des interactions de configurations et des effets d'entraînement du noyau.

IV - Hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique extérieur.

A) Introduction

Pour pouvoir rendre compte de nos résultats expérimentaux, on doit aussi étudier l'hamiltonien d'interaction de l'atome de néon avec un champ magnétique externe, constant et uniforme. En première approximation, cet hamiltonien peut être écrit :

$$H_{ZO} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (\text{I-164})$$

où μ_B est le magnéton de Bohr électronique :

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \hbar$$

En adoptant cette expression traditionnelle de l'hamiltonien Zeeman, on a cependant négligé plusieurs corrections, qui traduisent des effets d'origine relativiste ou des effets d'entraînement du noyau. Par ailleurs, l'influence des

interactions de configurations n'a pas été prise en compte. Les couplages que ces diverses corrections introduisent entre états de configurations simplement excités du néon sont étudiés aux paragraphes B et C. L'expression de l'hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique à laquelle ces corrections conduisent est plus complexe que (I-164). Pour rendre compte de cet hamiltonien dans une analyse paramétrique avec un nombre raisonnable de paramètres, on est alors amené à négliger certains de ces effets. Ce problème sera discuté au paragraphe D.

B) Interactions magnétiques : corrections relativistes et d'entraînement du noyau.

Pour rendre compte de l'influence d'un champ magnétique statique sur un atome à plusieurs électrons ⁽⁴⁵⁾, il suffit de remplacer dans l'hamiltonien de cet atome, écrit dans le référentiel de son centre de masse, l'impulsion \vec{p}_i d'une particule (de charge e_i) par sa quantité de mouvement $\vec{\pi}_i$:

$$\vec{\pi}_i = \vec{p}_i - e_i \vec{A}_i \quad (\text{I-165})$$

où \vec{A}_i est le potentiel vecteur au point \vec{r}_i décrivant le champ magnétique extérieur \vec{B} (uniforme) ^(*) ; on prend :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r} \quad (\text{I-166})$$

Dans l'expression de l'hamiltonien d'interaction, on ne considère en général que les termes linéaires ou quadratiques en champ ⁽²⁸⁾.

1) Termes linéaires

Parmi les termes linéaires, le plus important est celui décrivant l'interaction des mouvements orbitaux et des spins avec le champ magnétique :

$$H_{\ell} = \sum_i \mu_B (\vec{\ell}_i + g_e \vec{s}_i) \cdot \vec{B} \quad (\text{I-167})$$

Les corrections à ce terme sont dues tout d'abord aux modifications, sous l'effet du champ magnétique, des interactions relativistes déjà rencontrées au paragraphe III-A-4°/ ^(**) :

^(*) \vec{B} est l'induction magnétique mesurée dans le référentiel du centre de masse

^(**) On se limite ici aux corrections d'ordre le plus bas en $1/c$. On trouvera dans la référence ⁽²⁸⁾ ces corrections explicitées jusqu'à l'ordre $\alpha^2 \mu_B H$ et $m/M \cdot \alpha^2 \mu_B H$.

■ Modification de la correction de masse :

$$H'_m = - \sum_i \frac{1}{mc^2} \mu_B \frac{p_i^2}{2m} \vec{l}_i \vec{B} \quad (\text{I-168})$$

■ Modification de l'interaction orbite-orbite :

$$H'_{OO} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{e}{2m} \left[\frac{\vec{r}_i \wedge \vec{p}_j}{r_{ij}} - \frac{\vec{r}_i \wedge \vec{r}_j}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j) \right] \vec{B} \quad (\text{I-169})$$

■ Modification de l'interaction spin-orbite H_2 :

$$H'_2 = \sum_i \frac{Ze^2}{2mc^2} \mu_B \left[\vec{r}_i \wedge (\vec{s}_i \wedge \frac{\vec{r}_i}{r_i^3}) \right] \vec{B} \quad (\text{I-170})$$

■ Modifications de l'interaction spin-orbite entre électrons (terme proportionnel à \vec{s}_i) et de l'interaction spin-autre orbite (terme proportionnel à $2\vec{s}_j$) :

$$H'_{SOe} + H'_{SOO} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{2mc^2} \mu_B \left[\vec{r}_i \wedge \left\{ (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j) \wedge \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \right\} \right] \vec{B} \quad (\text{I-171})$$

Il existe aussi une correction relativiste (d'origine cinématique (28)) à l'interaction des spins avec le champ magnétique :

$$H'_{SB} = - \sum_i \frac{2}{mc^2} \mu_B \frac{p_i^2}{2m} \vec{s}_i \vec{B} \quad (\text{I-172})$$

Enfin les corrections d'entraînement du noyau s'écrivent, à l'ordre le plus bas en $\frac{m}{M}$ (*) :

(*) Rappelons (cf § III A5°/) que, dès lors qu'on s'intéresse aux effets d'entraînement du noyau, l'impulsion \vec{p}_i d'un électron dans le référentiel du centre de masse et \vec{r}_{in} , position relative de l'électron par rapport au noyau sont variables conjuguées. (Dans les équations (I-167) à (I-172), la masse du noyau étant supposée infinie, on pouvait confondre \vec{r}_{in} et \vec{r}_i). Les deux termes de l'expression (I-173) apparaissent lors du développement du potentiel vecteur $\vec{A}_i = \vec{A}(\vec{r}_i)$ en fonction des \vec{r}_{in} , variables conjuguées des \vec{p}_i (46).

$$H'_{n_1} + H'_{n_2} = - \frac{m}{M} \sum_i \mu_B \vec{\ell}_i \cdot \vec{B} - \frac{m}{M} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e}{2m} (\vec{r}_{jn} \wedge \vec{p}_i) \cdot \vec{B} \quad (I-173)$$

On va maintenant étudier les couplages angulaires introduits par ces hamiltoniens à l'intérieur d'une configuration simplement excitée du néon. On peut tout d'abord constater que, si certaines de ces corrections sont des interactions à une particule, d'autres sont caractérisées par des interactions à deux particules. Pour rappeler dans ces interactions le caractère vectoriel des opérateurs agissant sur les variables atomiques, les diagrammes de Feynman les représentant seront notés :



Les hamiltoniens (I-167) à (I-173) peuvent être développés en diagrammes de Feynman-Goldstone (cf développements (I-74) et (I-98)). Leurs restrictions à une configuration simplement excitée ne fait apparaître que des diagrammes conservant le nombre de quasiparticules. Dans les développements des hamiltoniens correspondant à des interactions à une particule, il ne figure que des diagrammes à une quasiparticule. Dans ceux correspondant à des interactions à deux particules, il y a des diagrammes à une ou à deux quasiparticules (*).

Pour des raisons d'algèbre angulaire, ces diagrammes à une quasiparticule ne peuvent introduire que les formes tensorielles :

$$\omega^{(10)} \vec{1}_B, \quad \omega^{(01)} \vec{1}_B, \quad \omega^{(11)} \vec{1}_B, \quad \omega^{(21)} \vec{1}_B$$

agissant sur l'une ou l'autre des deux quasiparticules. De plus, pour intervenir

(*) Les diagrammes à zéro quasiparticule sont nuls (cf théorème YLV1)

dans le développement d'un hamiltonien, ces opérateurs doivent être hermitiques, ce qui n'est pas le cas de $\omega^{(11)1} \vec{B}$ (*). A l'intérieur d'une configuration, les 3 formes tensorielles restantes peuvent encore s'écrire :

$$\vec{l} \cdot \vec{B}, \quad \vec{s} \cdot \vec{B}, \quad \{ C_a^{(2)} \vec{s}_a \}^{(1)} \vec{B}$$

de sorte que l'ensemble des diagrammes linéaires en champ à une quasiparticule sont représentés par l'hamiltonien :

$$H_{Z1} = \mu_B \sum_a \left(g_{\ell a} \vec{l}_a \cdot \vec{B} + g_{s a} \vec{s}_a \cdot \vec{B} + g_{x a} \{ C_a^{(2)} \vec{s}_a \}^{(1)} \vec{B} \right) \quad (I-174)$$

où la somme porte sur les deux quasiparticules (trou et électron externe). Les deux premiers termes prennent en compte l'effet Zeeman habituel ($H_\ell + H_{n1}^i$) ainsi que les corrections de masse ($H_m^i \sim \omega^{(10)1} \vec{B}$) et d'interaction spin-champ magnétique ($H_{SB}^i \sim \omega^{(01)1} \vec{B}$). Le dernier terme trouve en partie son origine dans la correction à l'interaction spin-orbite H_2^i . En effet, on peut encore écrire cet hamiltonien sous la forme ⁽⁴⁷⁾ :

$$H_2^i = \sum_i \frac{Ze^2}{3mc^2} \mu_B \frac{1}{r_i} \left[\vec{s}_i + \sqrt{\frac{5}{2}} \{ C_i^{(2)} \vec{s}_i \}^{(1)} \right] \vec{B} \quad (I-175)$$

Enfin l'hamiltonien (I-174) représente aussi les interactions entre une quasiparticule et les électrons d'une couche complète dues aux opérateurs à deux particules (hamiltoniens H_{OO}^i , H_{SOe}^i , H_{SOO}^i et H_{n2}^i).

Les diagrammes à deux quasiparticules traduisent l'effet des interactions entre le trou et l'électron externe dues aux opérateurs à deux particules. Leur développement tensoriel est plus complexe ⁽²⁸⁾⁽⁴⁷⁾, et fait apparaître de nouvelles dépendances angulaires. Dans l'analyse paramétrique, nous ne prendrons pas en compte ces termes (qui introduiraient de nombreux paramètres supplémentaires), car on peut penser qu'ils représentent des effets très petits.

(*) En effet $\omega^{(Kk)\chi}_0$ est hermitique si $K + k + \chi$ est pair (et antihermitique si cette somme est impaire). De plus, quelles que soient leurs origines, les coefficients pondérant les opérateurs $\omega^{(Kk)\chi}_0 B_z$ dans le développement des diagrammes à une quasiparticule sont réels.

2°) Termes quadratiques - Hamiltonien diamagnétique.

Dans l'hamiltonien d'interaction d'un atome à plusieurs électrons avec un champ magnétique, le terme quadratique le plus important est l'hamiltonien diamagnétique :

$$H_Q = \sum_i \frac{(e\vec{A}_i)^2}{2m} = \sum_i \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \wedge \vec{r}_i)^2 \quad (\text{I-176})$$

soit, en prenant comme axe de quantification la direction du champ magnétique \vec{B} :

$$H_Q = \sum_i \frac{1}{6R_\infty} \left(\frac{r_i}{a_0} \right)^2 (1 - C_{i0}^{(2)}) (\mu_B B)^2 \quad (\text{I-177})$$

où a_0 est le rayon de Bohr et R_∞ la constante de Rydberg :

$$a_0 = \frac{h^2}{e^2 m} \quad ; \quad R_\infty = \frac{me^4}{2h^2} \quad (\text{I-178})$$

H_Q est un hamiltonien à une particule. Sa description à l'intérieur d'une configuration simplement excitée du néon nécessite l'introduction de 3 constantes

- les valeurs moyennes de r^2/a_0^2 pour chacune des deux quasi-particules :

$$\left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle_a = \int_0^\infty R_a^2(r) \frac{r^2}{a_0^2} dr \quad (\text{I-179})$$

- et une constante A caractérisant l'intensité du terme scalaire, à laquelle nos mesures de croisements de niveaux ne sont pas sensibles.

$$H_Q = \frac{1}{6R_\infty} \left(A - \sum_a \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle_a C_a^{(2)} \right) (\mu_B B)^2 \quad (\text{I-180})$$

C) Influence des interactions de configurations.

Le terme le plus important de l'hamiltonien d'interaction d'un atome à plusieurs électrons avec le champ magnétique est l'hamiltonien Zeeman sous la forme (I-164) :

$$H_{ZO} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (\text{I-164})$$

Cet opérateur ne peut coupler deux états de configurations différentes. Ainsi, si l'on restreint l'hamiltonien Zeeman à sa forme H_{ZO} , les termes dépendant du champ magnétique dans le développement de l'opérateur effectif caractérisant les interactions de configurations n'apparaissent qu'au troisième ordre en perturbation. Ce sont des termes linéaires en champ :

$$\sum_{c \neq c_0} P_0 (H_1 + H_2) \frac{P_c}{E_0 - E_c} H_{ZO} \frac{P_c}{E_0 - E_c} (H_1 + H_2) P_0 \quad (I-181)$$

qui se décomposent en opérateurs à une à deux quasiparticules. De même, les premiers termes quadratiques en champ apparaissent à l'ordre 4.

Ces corrections, d'ordre supérieur, peuvent être d'un ordre de grandeur comparable ou inférieur aux corrections, d'ordre plus bas, introduites par les plus importants des termes Zeeman d'origine relativiste, étudiés au paragraphe précédent. On peut penser que, parmi ces hamiltoniens, le plus important est celui introduit par la modification de l'interaction spin-orbite. L'opérateur H'_2 qui en rend compte peut coupler des états de configurations différentes (cf équation I-175). Il est donc responsable de l'existence de termes linéaires et quadratiques en champ magnétique dans l'expression de l'hamiltonien effectif à l'ordre 2 en perturbation.

En conclusion, les interactions de configurations introduisent des termes correctifs à l'hamiltonien qui décrit les couplages dépendant du champ magnétique entre états d'une configuration simplement excitée du néon. L'ensemble des termes linéaires en champ, à une quasiparticule, est décrit par un hamiltonien du type (I-174). Les termes complémentaires, linéaires à deux quasiparticules ou quadratiques, introduisent des dépendances angulaires plus complexes.

D) Analyse paramétrique

L'analyse de nos résultats expérimentaux nécessite une description aussi précise que possible de l'hamiltonien dépendant du champ magnétique, et en particulier des facteurs de Landé des niveaux étudiés. C'est pourquoi il est important de tenir compte des effets correctifs étudiés dans ce paragraphe.

La prise en compte de toutes les composantes de l'hamiltonien Zeeman à une quasiparticule par l'hamiltonien H_{Z1} (cf relation I-174) nécessite l'introduction de 6 paramètres (les constantes g_{l_a} , g_{s_a} , g_{x_a} pour chacune des deux quasiparticules). On négligera les termes de l'hamiltonien

Zeeman à deux quasiparticules, introduits soit par des corrections relativistes, soit par les interactions de configurations. Il est en effet vraisemblable que ces effets soient peu importants, et leur prise en compte nécessiterait l'introduction de trop nombreux paramètres.

Parmi les termes quadratiques en champ, on ne tiendra compte que de l'hamiltonien diamagnétique (I-180) . Sa description complète nécessite l'introduction de deux paramètres seulement (les intégrales $\langle (\frac{r}{a_0})^2 \rangle_a$ concernant l'une et l'autre des deux quasiparticules). En effet toute mesure de distance en énergie entre deux sous-niveaux Zeeman d'une même configuration (à un champ magnétique donné) n'est pas sensible au terme scalaire proportionnel à B^2 (donc à la constante A). Les autres effets quadratiques seront négligés. Ce sont donc au total 8 paramètres différents qu'on utilisera pour décrire les termes de l'hamiltonien dépendant du champ magnétique.

C H A P I T R E I I

EFFET ZEEMAN DES CONFIGURATIONS d DU NEON

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude expérimentale de l'effet Zeeman des configurations $2p^5nd$ du néon que nous présentons dans ce mémoire a été réalisée en utilisant la technique maintenant classique des croisements de niveaux ⁽⁴⁸⁾. L'excitation anisotrope nécessaire à la détection de ces signaux est produite par collision. Il est en effet connu que le bombardement d'une vapeur atomique par un jet électronique ⁽⁴⁹⁾ ou ionique ⁽⁵⁰⁾ crée un alignement dans les états excités des atomes. L'originalité de notre dispositif expérimental réside dans la nature du jet exciteur, qui est un jet de particules neutres. Ce type d'excitation présente plusieurs avantages : tout d'abord, comme toutes les méthodes collisionnelles, c'est une excitation non sélective ; compte tenu de l'absence de règle de sélection et de l'importance de l'énergie qu'il est possible de transférer à la particule cible, tous les niveaux excités de celle-là sont a priori accessibles. De plus, l'emploi d'un jet d'atomes électriquement neutres rend possible l'excitation de la cible, même en présence de champs magnétiques (ou électriques) intenses. Compte tenu de l'ordre de grandeur des positions des croisements de niveaux recherchés (0,8 à 2,2 T), ce dernier avantage est important.

Néanmoins, le mode d'excitation choisi a conduit à un certain nombre de difficultés expérimentales, qui trouvent leur origine de façon générale dans la faible anisotropie créée par la collision. Ceci nous a amené à rechercher des signaux de croisements de niveaux très faibles, qui, de plus, sont superposés à un fond continu important (dû à l'excitation isotrope des niveaux étudiés). Dans ces conditions, la principale source de bruit a pour origine les instabilités en intensité du jet exciteur (qui se traduisent par autant d'instabilités de l'intensité de la lumière de fluorescence). Nous avons donc été amenés à éliminer tant les fluctuations à court terme que les dérives à long terme du faisceau atomique ; et c'est ce qui nous a posé les problèmes techniques les plus délicats.

Malgré les résultats intéressants que nous avons pu obtenir dans ce domaine, on ne peut espérer atteindre une stabilité de jet, et de ce fait un rapport signal sur bruit suffisant pour que notre dispositif expérimental soit encore compétitif avec les méthodes de spectroscopie sans effet Doppler associées à une excitation optique, dès lors que celle-ci est possible. Il est désormais banal de constater les progrès spectaculaires durant la dernière décennie de la physique des lasers, en particulier des lasers accordables et le développement rapide de la spectroscopie sans effet Doppler qui utilise ces sources lumineuses. Cette évolution diminue d'autant le domaine d'application des méthodes d'excitation collisionnelle en physique atomique. Telle ou telle étude de spectroscopie atomique qu'il était très difficile ou impossible d'aborder il y a dix ans (c'est-à-dire lors de l'élaboration de notre montage expérimental) par des méthodes autres que l'excitation collisionnelle, est désormais possible, et même plus aisée, par excitation optique. Ceci est en particulier le cas de la configuration $2p^54d$ du néon, dont la spectroscopie a récemment été étudiée par F. BIRABEN ⁽⁵¹⁾ par excitation à deux photons à partir du métastable. Il faut toutefois remarquer que si, pour ce type d'études, on peut désormais préférer des techniques utilisant une excitation optique à la spectroscopie de croisements de niveaux associée à une excitation par jet telle que nous l'avons utilisée, ce n'est pas tant la précision des résultats expérimentaux que cette dernière méthode permet d'obtenir qui est en cause, mais la facilité d'obtention de ces résultats. Cependant, malgré le développement des lasers accordables, l'excitation de certains niveaux d'atomes électriquement neutres et de la plus grande partie des états des espèces ionisées ne sont encore accessibles que par des techniques collisionnelles. Les méthodes d'investigation telles que celle que nous avons utilisée conservent alors tout leur intérêt.

Dans ce chapitre, après avoir décrit notre montage expérimental (paragraphe I), nous présentons les résultats concernant les configurations $3d$, $4d$ et $5d$ du néon (paragraphe II). Dans un troisième paragraphe, nous en donnons une première analyse basée sur un modèle à deux niveaux qui met en évidence les différences de comportement entre les configurations étudiées et permet une première discussion de nos résultats.

I - Montage expérimental

A) Schéma général

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 3 . La cible gazeuse est placée entre les pièces polaires d'un électroaimant. Le jet excitateur, formé d'atomes neutres H ou He est obtenu par neutralisation d'un jet ionique, produit par un petit accélérateur (énergie comprise entre 10 et 50 keV). L'excitation cohérente nécessaire à la mise en évidence de croisements de niveaux est réalisée par bombardement transversal : la direction du jet est perpendiculaire à celle du champ magnétique. Les croisements de niveaux sont détectés sur la lumière de fluorescence des atomes cibles, qui est étudiée suivant les directions \vec{k}_0 ou \vec{k}_1 , perpendiculaire au champ magnétique. Dans ces conditions, on ne peut mettre en évidence que des croisements de niveaux $\Delta m = 2$.

Le champ magnétique maximum est de l'ordre de 2,3T , ce qui nous limite à l'étude de multiplets dont la séparation en énergie, en champ nul , est inférieure à 2cm^{-1} . Ce champ magnétique est mesuré avec une grande précision (10^{-5} ou mieux) par résonance magnétique nucléaire.

Comme nous l'avons déjà signalé, les fluctuations d'intensité du jet exciteur induisent des fluctuations de l'intensité de la lumière de fluorescence, qui gênent considérablement la détection des résonances de croisements de niveaux. C'est pourquoi nous avons utilisé une détection synchrone de ces signaux avec une faible modulation du champ magnétique, à une fréquence voisine de 10kHz. Le rapport signal sur bruit qu'on obtient alors est quelquefois tout juste suffisant pour la mise en évidence d'une résonance ; il faut encore avoir recours au moyennage sur de nombreux passages. Toutefois l'inertie de l'électroaimant interdit l'emploi de balayages rapides en champ magnétique. On est donc amené à augmenter notablement la durée de l'enregistrement : un système complexe d'acquisition de données permet alors d'éliminer les dérives lentes du champ magnétique.

Dans les paragraphes qui suivent, on trouvera une description plus détaillée des différentes parties de notre montage expérimental : les problèmes posés par le jet atomique sont étudiés au paragraphe B ; on décrit ensuite

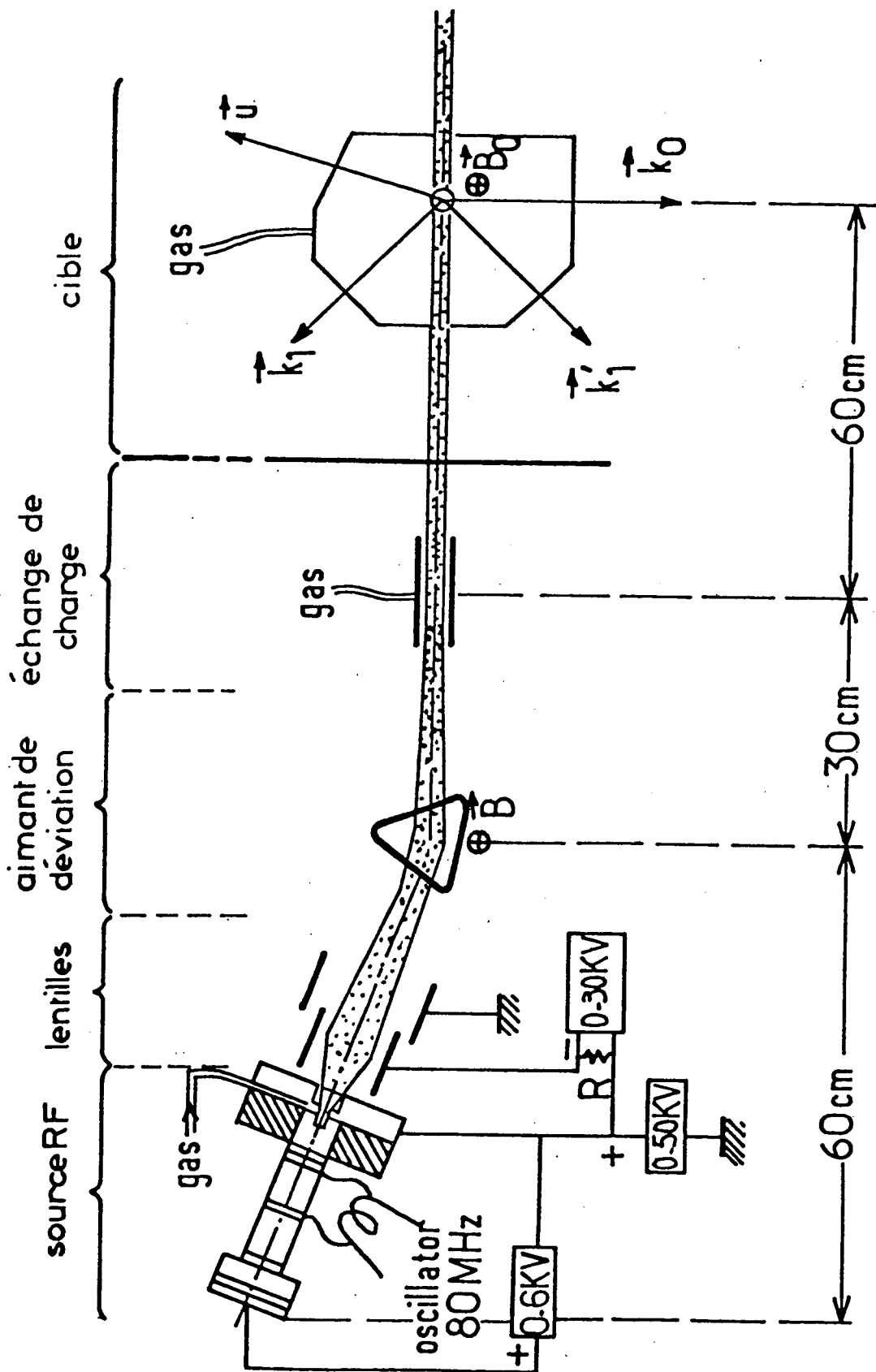


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental

la production et la mesure du champ magnétique (paragraphe C), la chambre de collision (paragraphe D) et enfin la détection de la lumière de fluorescence et l'acquisition des données (paragraphe E).

Certains aspects de ce montage expérimental (champ magnétique, échange de charge) ayant été discutés en détail dans plusieurs mémoires (28,52,53) et publications ⁽⁵⁴⁾ antérieures, on en présentera ici une description rapide, et on s'intéressera plus longuement à d'autres problèmes expérimentaux (sources ioniques, etc) qui ont été abordés à l'occasion de l'étude de l'effet Zeeman du néon.

B) Le jet atomique

Le jet atomique utilisé est un jet rapide, produit par neutralisation d'un faisceau ionique. Comme nous l'avons déjà souligné, le paramètre le plus critique est la stabilité en intensité. Pour l'améliorer, nous avons été amenés à effectuer de nombreux essais et à modifier très largement le dispositif prévu initialement. Il s'agissait d'un petit accélérateur commercialisé par ORTEC, équipé d'une source d'ions à radiofréquence, d'une lentille de focalisation et d'un aimant de déviation permettant la sélection des espèces ioniques produites. Dans un tel dispositif, les instabilités les plus délicates à maîtriser proviennent de la source d'ions.

1°) La source d'ions utilisée

Le modèle de source d'ions utilisée est représenté figure 4. C'est une source de type Thonemann ⁽⁵⁵⁾ dont la géométrie est très voisine de celle préconisée par Moak et coll. ⁽⁵⁶⁾. Une ampoule en pyrex ou en quartz contient un plasma d'hydrogène ou d'hélium excité par couplage capacitif avec un oscillateur HF (80 MHz, 80 W). Un champ magnétique auxiliaire, axial, de l'ordre de 600 Gauss, permet, en augmentant la longueur de la trajectoire des électrons, d'améliorer l'efficacité de la décharge. Pour extraire les ions du plasma, on applique une différence de potentiel comprise entre 0 et 6 kV entre les deux extrémités de l'ampoule. La sonde d'extraction (cf figure 5) est dérivée de celle utilisée par Moak et coll ⁽⁵⁶⁾ : une cathode métallique, percée d'un canal d'extraction (longueur 12,5 mm diamètre 1,55 mm) est entourée par un manchon isolant (saphir). La géométrie du faisceau émergent est définie par les dimensions du canal d'extraction : dans nos conditions expérimentales, sa divergence angulaire est de 14°. Ce faisceau doit donc être refocalisé par une lentille électrostatique.

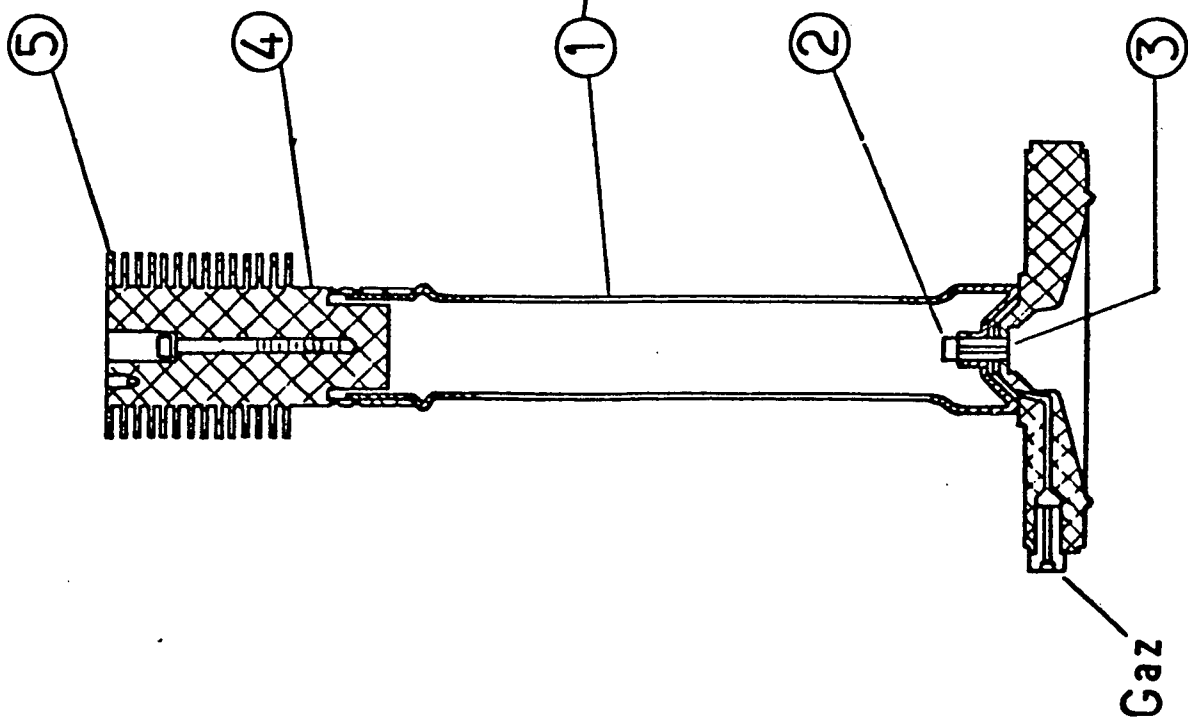


Fig -4 Source ionique

- 1 - ampoule (quartz ou pyrex)
- 2 - manchon isolant
- 3 - canal d'extraction (aluminium ou nickel)

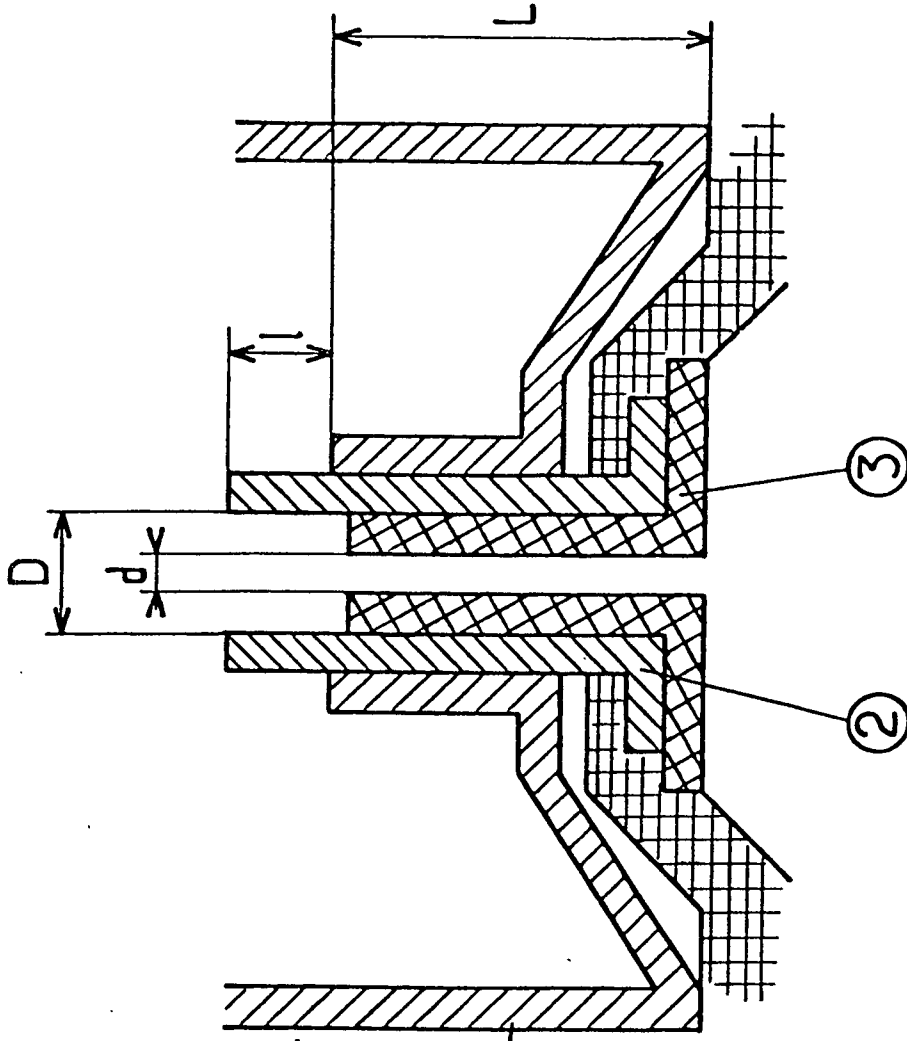


Fig. 5 Détail de la sonde d'extraction

- 4 - anode
- 5 - radiateur

On peut faire fonctionner ce type de source avec de l'hydrogène ou de l'hélium suivant la nature des matériaux utilisés (On reviendra plus loin sur ce problème du choix des divers matériaux). Les performances caractéristiques annoncées sont résumées dans le tableau II-1. La dispersion en énergie des ions est de l'ordre de 70 eV.

Tableau II-1

Gaz utilisé	Intensité totale du jet	Composition
H ₂	750 μ A	85% ou plus d'ions H ⁺
He	400 μ A	90% ou plus d'ions He ⁺

2°) Analyse qualitative du fonctionnement d'une source d'ions à radiofréquence.

Les conditions de fonctionnement d'une source à radiofréquence ont été analysées par plusieurs auteurs (citons en particulier l'exposé bibliographique de Blanc et Degeilh ⁽⁵⁷⁾). De ces études, il ressort que l'intensité et la qualité du faisceau produit dépend crucialement de la géométrie et de la nature de la sonde d'extraction. En effet le plasma forme un volume équipotentiel, dont le potentiel est presque égal à celui de l'anode. Pour le type de sonde que nous avons utilisé (cf figure 5), la surface limite Σ du plasma s'appuie sur l'extrémité supérieure du manchon isolant (cf figure 6). De ce fait, la chute de tension entre l'anode et la cathode est presque entièrement localisée entre la surface Σ et la cathode ; cette surface correspond à une anode virtuelle que le manchon isolant a permis de fixer. Les ions extraits du plasma sont émis perpendiculairement à la surface Σ . C'est pourquoi la qualité du fonctionnement de la source d'ions dépend essentiellement de la forme de cette surface, qui est définie par la géométrie de la cathode et du manchon isolant et par la tension d'extraction. Moak et coll. ⁽⁵⁶⁾ ont étudié l'influence de la nature de la surface supérieure A de la cathode et ont montré que cette surface doit être plane. Dès lors la géométrie de la sonde d'extraction ne dépend plus que des paramètres D et l , ainsi que des dimensions L et d du tube d'extraction. L'influence de ces paramètres a été étudiée par plusieurs auteurs. Selon Serbinov ⁽⁵⁸⁾, les

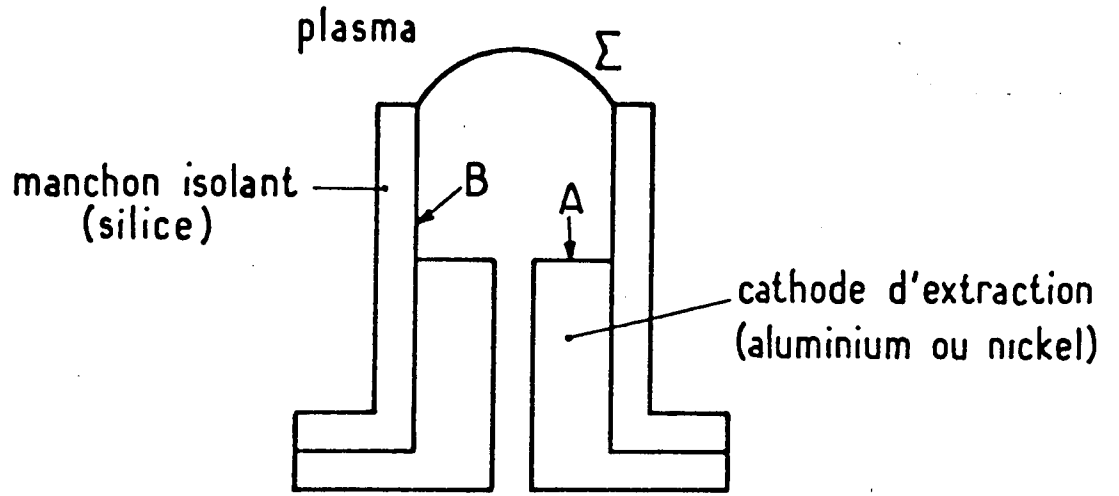


Fig . 6

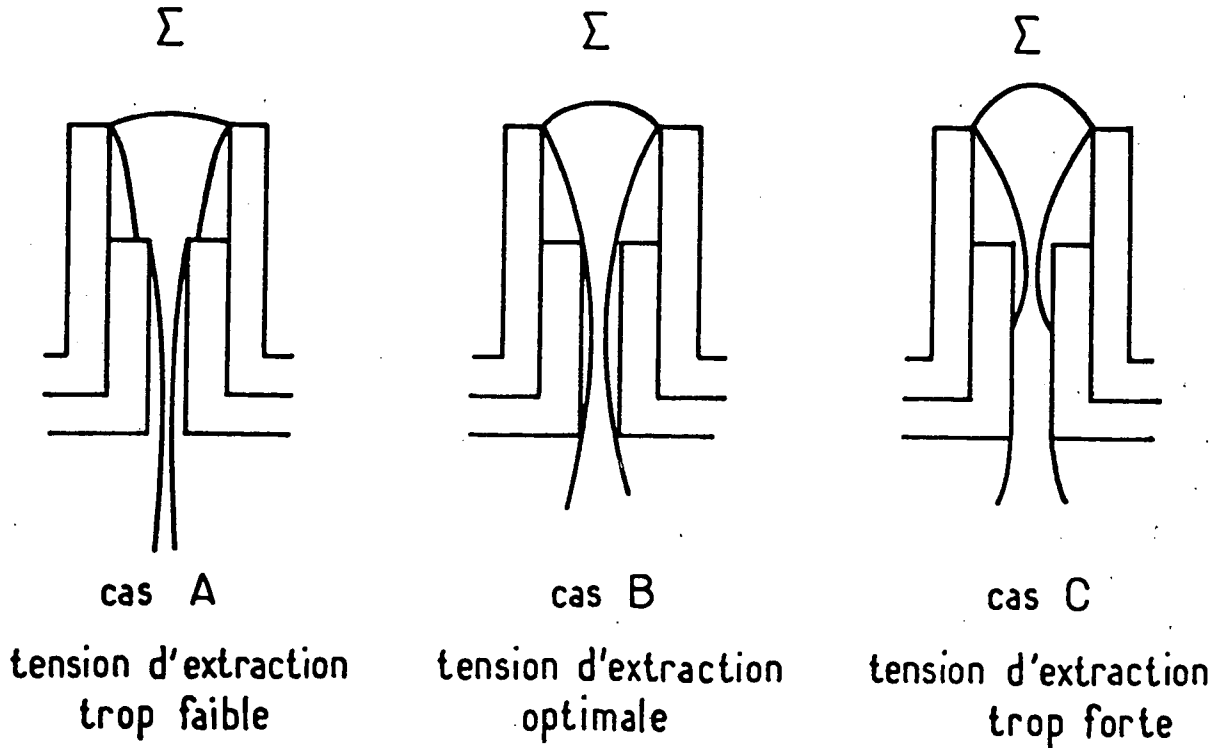


Fig.7

conditions optimales de focalisation du faisceau dans le canal d'extraction correspondent à :

$$\frac{L}{d} \sim 5 \quad ; \quad \frac{D}{d} \sim 2 \quad ; \quad 0,6 \leq \frac{\ell}{D} \leq 0,8 \quad (\text{II-1})$$

D'autres études conduisent à des résultats légèrement différents :

- Concernant la détermination du rapport optimal $\frac{\ell}{D}$, citons les travaux de Goodwin (59) et de Yar Khan et coll (60) qui, l'un et l'autre, conduisent à la condition $\frac{\ell}{D} = 1$.

- Les conditions sur les dimensions L et d du canal d'extraction sont encore moins précises. Le choix de ces paramètres est souvent guidé par des contraintes liées au débit gazeux s'écoulant par ce canal et à l'ouverture angulaire du faisceau émergent. La forme de la surface émettrice \int dépend aussi de la tension d'extraction : pour chaque géométrie de la sonde d'extraction, il existe une valeur optimale de la tension d'extraction qui, selon Eubank et coll (61)

correspond à une focalisation des ions émis au centre du canal d'extraction. Ce processus est illustré par la figure 7 : le rayon de courbure de la surface émettrice \int dépend de la tension d'extraction ; si ce paramètre varie, le jet ionique est focalisé plus ou moins loin et est ainsi plus ou moins diaphragmé par le canal d'extraction. Si la tension d'extraction est insuffisante (cf figure 7-A), la surface supérieure de la cathode est bombardée. Comme Moak et coll. (56), nous avons pu alors constater de visu l'existence sur cette surface d'une zone fluorescente annulaire autour de l'extrémité du canal d'extraction ; en augmentant la tension d'extraction, cette zone diminue en diamètre, puis disparaît dans le canal ; la tension d'extraction est alors très proche de sa valeur optimale.

Le bon fonctionnement d'une source à radiofréquence nécessite aussi l'établissement d'un haut degré d'ionisation du plasma, dont on peut qualitativement discuter quelques conditions. Le matériau constituant le corps de la source d'ions doit être choisi de façon à éviter la recombinaison des ions. Pour l'hydrogène, il semble que le pyrex soit le matériau qui présente le taux de recombinaison le plus faible ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$) ; c'est pourquoi il est presque toujours utilisé pour la construction des sources à hydrogène. Pour l'hélium, il semble qu'il soit préférable d'utiliser le quartz. Au contraire, tous les métaux favorisent beaucoup les recombinaisons, les surfaces métalliques exposées à la décharge doivent donc être réduites au strict minimum. Pour la même raison, les parois de l'ampoule

doivent être parfaitement propres. D'autre part, le plasma doit être dense dans la zone où les ions sont extraits, c'est-à-dire face à la cathode : le champ magnétique auxiliaire permet de le concentrer dans cette région. Enfin l'intensité de la décharge dépend aussi de la puissance HF dissipée dans la source et de la pression de gaz dans celle-ci (typiquement de l'ordre de quelques 10^{-2} Torr). De plus, les deux critères discutés, production d'un plasma dense et très ionisé et extraction efficace sont interdépendants ; en particulier, la tension d'extraction optimale dépend de la densité du plasma dans la zone proche de la cathode.

Avant de recenser les causes d'instabilité d'une source à radiofréquence, il est bon de comprendre comment évolue une telle source au cours de son fonctionnement. Même dans les conditions d'extraction optimales, la cathode est bombardée en permanence par des ions qui ont été accélérés par la tension d'extraction (donc ayant une énergie typique de 3 à 5 keV). Sous l'effet de ce bombardement, du métal est arraché à la cathode : il va alors se déposer sur les différentes parties isolantes de la source, en particulier sur la surface intérieure B du manchon gainant la cathode d'extraction. Ce phénomène a plusieurs graves conséquences sur le fonctionnement de la source : d'abord l'existence de dépôts métalliques sur la surface B détériore les qualités de la lentille ionique formée par la limite du plasma et l'électrode d'extraction. Elle provoque aussi l'existence de microclaquages sur la paroi intérieure du manchon, de sorte que la forme de la surface émettrice } présente des instabilités. D'autre part la qualité de la surface supérieure A de la cathode d'extraction est détériorée. Le jet émis par la source devient alors moins intense, plus difficilement réglable et surtout plus instable. La source doit alors être reconditionnée. Leur durée de vie relativement brève (typiquement 200 heures de fonctionnement à intensité maximum) est l'inconvénient majeur des sources ioniques à radiofréquence. Pour limiter le phénomène de pulvérisation cathodique (qui est à l'origine de la destruction de la source), le choix du matériau constituant la cathode est très important. Il a été montré expérimentalement ⁽⁶²⁾ que l'aluminium est le métal qui, soumis à un bombardement ionique, donne lieu à une pulvérisation minimale ; bien que moins favorable que l'aluminium, le nickel est également peu sensible à ce phénomène (Des essais nous ont montré que, au contraire, les alliages (dural, inox) y sont très sensibles). C'est pourquoi le matériau le plus utilisé pour la cathode d'extraction est l'aluminium pur. Dans certains cas (sources à hélium), on lui préfère le nickel pour diverses raisons (l'enveloppe des sources à hélium

est souvent en quartz et l'aluminium diffuse très rapidement à travers le quartz ; d'autre part, le nickel étant moins sensible à l'oxydation, les pièces en nickel sont plus faciles à préparer et à nettoyer). Dans le cas des sources à hélium que nous avons utilisées, l'usage de l'un ou de l'autre de ces matériaux ne nous a pas semblé particulièrement décisif.

L'analyse des causes d'instabilité est peu abordée dans les études concernant les sources à radiofréquence. Précisément, le phénomène de pulvérisation cathodique et ses conséquences, en particulier la métallisation de la paroi intérieure du manchon isolant, sont sans doute l'une des causes d'instabilité les plus importantes. Pour les mêmes raisons, la propreté de la source et en particulier des surfaces isolantes est également critique ; c'est pourquoi il faut éviter toute contamination de la source d'ions par des vapeurs d'huile. La pureté du gaz utilisé apparaît aussi comme un paramètre important : il semble en effet que l'existence d'ions lourds dans le plasma favorise la pulvérisation cathodique. Il y a donc lieu d'être très attentif à la qualité du gaz injecté, à la purge soignée des canalisations d'arrivée, aux fuites, aux éventuels dégazages, etc. Enfin une régulation soignée de la pression dans la source, donc du débit d'arrivée du gaz et des différentes alimentations électriques (alimentation de l'oscillateur, champ magnétique, tension d'extraction) permet de limiter les instabilités du plasma (notons à ce sujet que l'existence du champ magnétique auxiliaire a comme propriété d'amortir les oscillations du plasma).

3°) Modifications de la source d'ions utilisée.

Les modifications apportées au matériel initialement utilisé ont essentiellement pour but d'en améliorer la stabilité et la durée de vie. Elles ont concerné la source d'ions proprement dite, mais aussi les dispositifs périphériques (alimentations électriques, de gaz, etc).

Comme nous l'avons déjà dit, après un certain temps de fonctionnement (de l'ordre de quelques centaines d'heures en moyenne), du fait de la pulvérisation cathodique, une source d'ions doit être reconditionnée. Cette opération consiste d'une part à remplacer la cathode d'extraction et le manchon isolant, d'autre part à éliminer les dépôts métalliques sur les parois de la source (sinon ce dépôt serait responsable d'une recombinaison excessive des ions dans la nouvelle

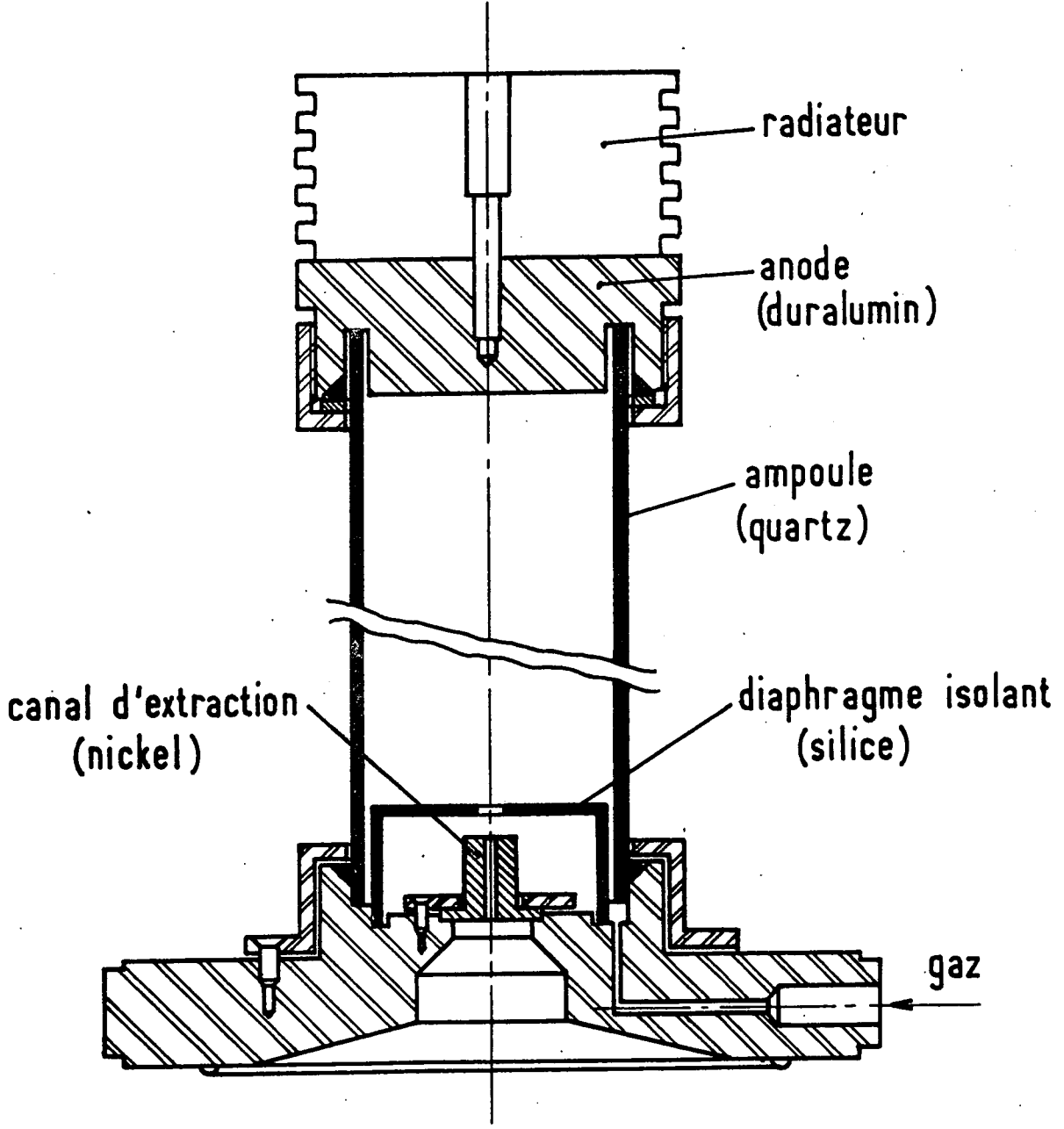


Fig . 8

source et d'une perte de couplage entre l'oscillateur et le plasma). Après nettoyage (*), l'enveloppe isolante de la source est réutilisée pour reconstruire la nouvelle source. On ne peut reconditionner ainsi une source un grand nombre de fois, car l'enveloppe isolante, après plusieurs nettoyages, est dégradée de façon irréversible (Le verre semble avoir absorbé des gaz étrangers et présenter des points d'échauffement sous l'effet de la radiofréquence) et doit être remplacée.

Cette difficulté nous a amené à construire de nouvelles sources : les diverses modifications introduites ont conduit au modèle présenté figure 8. Il s'agit là d'une source de type Gabovich⁽⁶³⁾, qui diffère des sources utilisées précédemment par la géométrie de la sonde d'extraction. Le manchon isolant est remplacé par un diaphragme en silice fondue, de façon à limiter les conséquences de la pulvérisation cathodique. Au cours du fonctionnement, la surface inférieure du diaphragme (surface C) se recouvre de dépôts métalliques ; cette métallisation est éventuellement responsable de déformations de la surface du plasma (qui s'appuie sur le diaphragme), mais ne peut être la cause de claquage entre cette surface et la cathode d'extraction. La stabilité et la durée de vie de la source doivent donc être améliorées. Les autres caractéristiques de la sonde d'extraction n'ont pas été modifiées ($D = \ell = 4,5 \text{ mm}$, $d = 1,6 \text{ mm}$; $L = 13,6 \text{ mm}$; cathode en aluminium ou en nickel). Le corps de la source est un cylindre en quartz, démontable, ce qui rend l'entretien de la source plus facile. L'étanchéité est assurée par des joints toriques (**), et non par des collages (on limite ainsi les causes de dégazage). La géométrie de l'anode (en duralumin) n'a pas été modifiée en dépit de l'importante surface métallique en contact avec le plasma. En effet, plusieurs essais ont été effectués avec des sources analogues à celle décrite par Moak et coll⁽⁵⁶⁾, commercialisées par SAMES, et équipées d'une anode filiforme protégée par un bouclier isolant (cf figure 9). Malgré cette protection, il semble que, dans nos conditions de fonctionnement, le bombardement électronique sur l'anode soit trop intense et que l'échauffement qu'il provoque endommage la soudure verre-métal. Les deux sources de ce type que nous avons utilisées ont été rapidement détériorées de cette façon. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser une anode massive, équipée d'un radiateur, malgré l'existence d'une surface métallique importante en contact avec le plasma. Ce défaut

(*) Ce nettoyage consiste à laver l'enveloppe de pyrex ou de quartz avec une solution concentrée d'acide fluorhydrique. Après rinçage et séchage au four, l'enveloppe peut alors être réutilisée. Les autres pièces doivent être très soigneusement dégraissées.

(**) Du fait de la température de fonctionnement assez élevée, ces joints sont en viton.

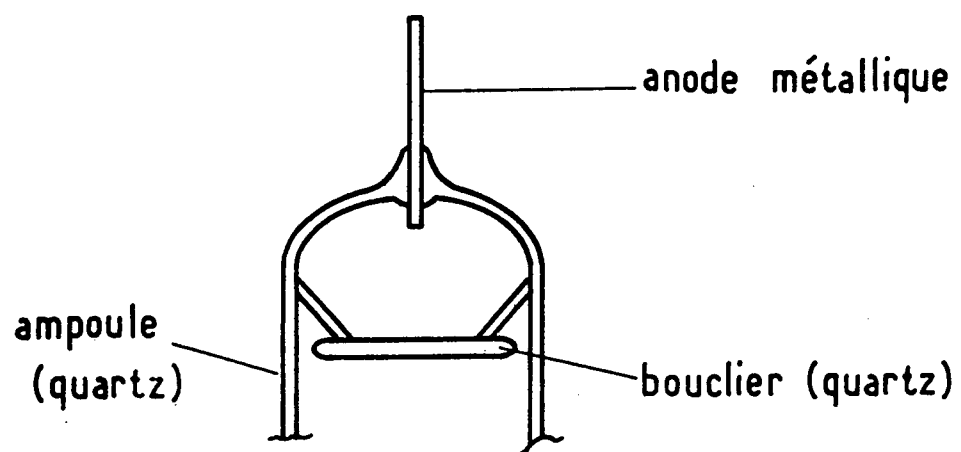


Fig. 9

n'est pas trop gênant dans la mesure où le plasma est peu intense dans les régions voisines de l'anode (Il est localisé près de la cathode par le champ magnétique).

Le principal problème posé par les sources que nous avons construites est lié à la nature et aux propriétés du matériau constitutif du corps de la source (quartz ou pyrex ^(*)) : en fonctionnement, ces sources présentent des plasmas pollués par des traces d'azote (Or on sait que la moindre pollution par des gaz étrangers a des conséquences sur l'intensité de la pulvérisation cathodique et donc sur la durée de vie du matériel). Il semble que ce phénomène soit dû au dégazage de la surface du quartz sous l'effet du chauffage par radiofréquence et de l'environnement du plasma. Pour résoudre ce problème, on peut alors envisager de faire dégazer préalablement les pièces en quartz à haute température sous atmosphère d'hélium excitée par radiofréquence.

Les autres modifications apportées au montage initial concernent surtout :

- l'alimentation en gaz de la source (utilisation de gaz de grande pureté et d'un filtre à charbon actif, régulation soignée du débit gazeux par un manomètre basse pression et une vanne mécanique de grande précision),

- les alimentations électriques (Stabilisation de la tension d'extraction et du courant d'alimentation de l'oscillateur à mieux que 10^{-4}),

- la production du champ magnétique. Ce champ est produit par une bobine dont le courant d'alimentation a été stabilisé. La tentative de remplacement de la bobine par un aimant permanent annulaire (pour éliminer les dérives thermiques) s'est avérée décevante, l'aimant créant une carte de champ, donc une géométrie de plasma moins favorable à la formation d'un jet intense.

Enfin, pour préserver au mieux la stabilité et la durée de vie d'une source, certaines précautions semblent être utiles à l'usage : il semble que la phase qui compromette le plus la longévité d'une source soit l'établissement de la tension d'extraction et les réglages qui l'accompagnent. La source étant en fonctionnement, on a tout intérêt à l'utiliser 24 heures sur 24 sans l'arrêter, et à limiter le nombre de mises en route au minimum rendu nécessaire par la

(*) Le pyrex présente l'inconvénient de limiter la puissance HF transmissible au plasma ; en fait, à puissance égale, l'ampoule en pyrex se dégrade plus vite que celle en quartz.

maintenance. Il semble également utile de faire précéder chaque mise en route par un dégazage de la source.

Ces diverses améliorations permettent d'utiliser une source dans des conditions d'intensité de jet, de stabilité et de longévité satisfaisantes. Par exemple, une source à hélium (équipée d'une ampoule en quartz, fournie par IONEX) a fonctionné pendant plus de 1500 heures, en produisant un courant ionique compris entre 400 et 500 μA , stable à mieux que 0,4% (*). Cette stabilité remarquable a été réobtenue après le premier reconditionnement.

4°) Focalisation et accélération du jet atomique

Le jet atomique produit par la source est ensuite accéléré ($E = 50 \text{ keV}$) et focalisé (par une lentille électrostatique à une électrode) dans le tube d'échange de charge (cf figure 3). Il peut être aussi dévié par un champ magnétique supplémentaire ce qui permet éventuellement de séparer spatialement les différents composants du jet. Cependant un tel procédé est susceptible de faire fluctuer la direction du jet (donc son intensité après collimation) dès lors que le courant d'alimentation de l'électroaimant de déviation ou la tension d'accélération présentent des instabilités. Nous l'avons éliminé dans la plupart des cas pour ne pas détériorer la stabilité du jet. Pour la même raison, les tensions de focalisation et d'accélération ont été stabilisées à mieux que 10^{-4} .

5°) Neutralisation du jet

Le jet ionique est focalisé dans un tube (cf figure 3) où il est neutralisé par capture d'électrons sur une cible gazeuse. Dans le domaine d'énergie considéré (50 keV), les sections efficaces de capture d'un électron sont favorables

(*) *Notre critère est la stabilité du jet, après collimation et échange de charge, au niveau de la cellule de collision (cf figure 3).*

(de l'ordre de 10^{-15} cm^2). Il suffit alors d'une pression de l'ordre de quelques 10^{-2} torr dans le tube d'échange de charge (longueur 10cm) pour que le jet atteigne sa composition d'équilibre. Pour neutraliser un faisceau d'ions He^+ , l'expérience montre qu'il est préférable d'utiliser une cible d'hélium gazeux : on obtient ainsi un rendement maximal (plus de 90% d'atomes neutres dans le jet) et une dispersion angulaire minimale (inférieure à 2°). La neutralisation d'un faisceau de protons est moins favorable : en utilisant une cible d'hydrogène moléculaire, le rendement d'échange de charge est 60%. Les problèmes posés par la neutralisation d'un jet ionique ont été analysés en détail par P. Rivière (52).

Si nécessaire, la détection du jet ionique est assurée par une cage de Faraday escamotable, située avant le tube d'échange de charge. Celle du faisceau d'atomes neutres est surtout effectuée par fluorescence de la cible de néon, située dans la chambre de collision.

C) Le champ magnétique

1°) Production

Le champ magnétique est produit par un électroaimant BRUKER à entrefer variable, piloté par une sonde à effet Hall. Suivant la gamme de champ explorée, nous avons utilisé deux types de pièces polaires :

- Soit des pièces polaires cylindriques, d'un diamètre de 20cm environ, avec un entrefer de 5cm. On peut alors obtenir un champ magnétique allant jusqu'à 12 kG. Si ces pièces polaires sont équipées d'anneaux de garde, et au prix d'un réglage délicat, le champ obtenu peut être très homogène (Inhomogénéités inférieures au p.p.m. dans la zone de collision).

- Soit des pièces polaires tronconiques, d'un diamètre de 11cm, avec un entrefer de 2cm. Le champ obtenu atteint alors 24 kG. Son homogénéité est alors moins bonne, mais néanmoins suffisante pour toutes nos expériences.

L'alimentation de l'électroaimant est une alimentation stabilisée (à 10^{-5}), pilotée par un gaussmètre à effet Hall. On obtient ainsi une bonne stabilité à court terme du champ magnétique (~ 10 mG). Mais l'échantillon Hall est très sensible aux variations de température, ce qui est la cause de dérives lentes importantes. On a remédié à ce défaut par une mesure permanente du champ (cf paragraphe E).

Enfin le balayage du champ magnétique est obtenu en faisant varier linéairement la tension de référence du gaussmètre à effet Hall, par l'introduction, dans le pont de résistances qui la délivre, d'un potentiomètre de grande linéarité entraîné par un petit moteur.

2°) Mesure.

La mesure du champ magnétique est assurée par un gaussmètre à résonance magnétique nucléaire de protons (de la glycérine), commercialisé par AEG. Equipé des sondes commercialisées par le même constructeur, cet appareil permet de mesurer des champs compris entre 300G et 17kG, avec une précision de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$. Cependant la gamme de champs que l'on désire mesurer s'étend jusqu'à 22kG. Pour cette raison, ainsi que pour des considérations d'encombrement géométrique, nous n'avons en général pas utilisé les sondes du commerce. Les sondes réalisées au laboratoire ont permis de mesurer des champs jusqu'à 22,5 kG.

La sonde utilisée est mobile dans la direction O \vec{U} (voir figure 3) Lorsqu'elle est placée au centre de la cellule, elle permet la mesure du champ magnétique dans le volume exact où se produit la collision ; on obtient ainsi un étalonnage in situ avant et après l'expérience. Pendant l'expérience, cette sonde est escamotée, hors de portée du jet ; elle permet alors de repérer le champ magnétique et ce faisant, de piloter le système d'acquisition de données (cf paragraphe E)

Les problèmes posés par la mesure précise du champ magnétique et les causes d'éventuelles erreurs systématiques ont été analysés en détail par C. LHUILLIER ⁽²⁸⁾. Dans la plupart des expériences présentées ici, les erreurs sur la mesure du champ magnétique (< 100 mG) sont nettement plus faibles que l'incertitude sur le pointé du centre de la résonance de croisement de niveaux (en général de l'ordre de 1G).

D - La cellule de collision

La collision excitatrice a lieu dans une cellule placée entre les pièces polaires de l'électroaimant ; suivant la valeur désirée du champ magnétique (donc la dimension de l'entrefer), plusieurs cellules, d'épaisseurs différentes, ont été réalisées. La cellule la plus fréquemment utilisée est présentée sur la figure 10 ; son épaisseur est de 20mm et elle est adaptée aux mesures en champ magnétique intense. Cette cellule, comme toutes les autres cellules

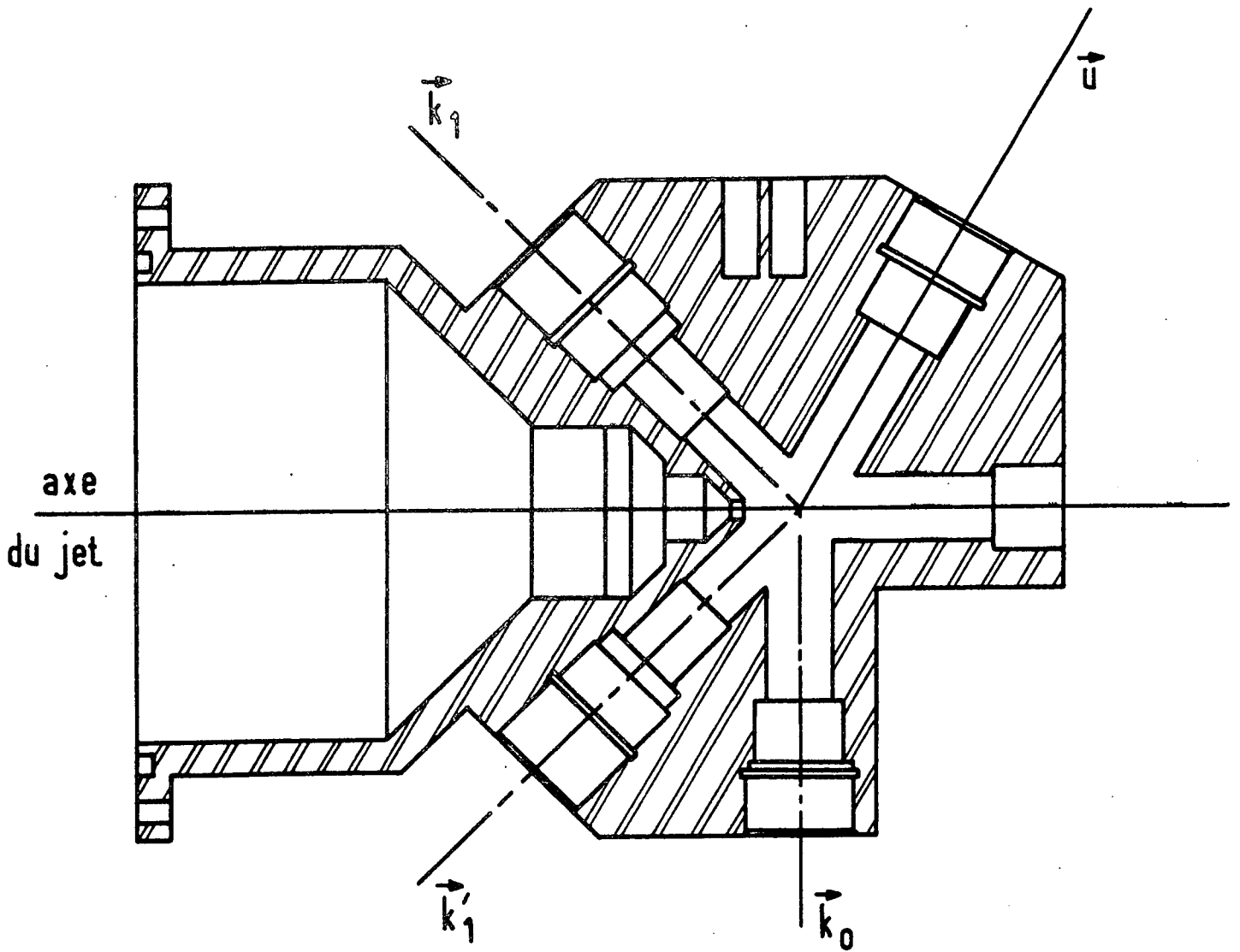


Fig. 10

utilisées, a été réalisée en duralinox. Certains de ses accessoires sont en laiton. On trouvera en figure 11 une vue éclatée de cette cellule et de ces accessoires.

Le jet pénètre dans la cellule par un diaphragme de 3mm de diamètre. La zone d'interaction entre le jet et le gaz cible qui est effectivement observée est un cylindre de 10mm de longueur et de 3mm de diamètre. La lumière de fluorescence des atomes cible excités dans ce volume peut être observée suivant plusieurs directions $\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}'_1$ perpendiculaires au champ magnétique et orientées à 90° ou à 45° du jet exciteur. L'existence des deux directions d'observation \vec{k}'_1 et \vec{k}_1 orientés à $\pm 45^\circ$ du jet permet la détection différentielle des croisements de niveaux et autorise ainsi une amélioration du rapport signal sur bruit. Dans chacune des directions \vec{k}_0, \vec{k}_1 et \vec{k}'_1 , la collection de lumière est assurée par un canon optique de diamètre 10mm dont l'extrémité est située à 20mm du centre de la cellule (ouverture angulaire $\sim 12^\circ$). Cette extrémité peut être équipée d'un polariseur (*). La lumière collectée par le canon optique est transmise (***) par fibre optique (longueur 2m ; section 80mm²) jusqu'au système de détection (photomultiplicateur) situé loin de l'influence du champ magnétique.

La sonde à R.M.N. est constituée d'un tube de laiton, rempli de glycérine, dans laquelle est plongée une petite bobine (4 tours de fil, dimensions approximatives : diamètre 3mm, longueur 6mm) dont l'axe est orienté perpendiculairement au champ magnétique principal. Cette sonde coulisse suivant la direction \vec{Oz} . Elle permet soit, en position rentrée (en l'absence de jet) de mesurer le champ magnétique avec précision, soit en position sortie (de 15mm) de repérer ce même champ pendant l'expérience. La modulation du champ magnétique est assurée par une paire de bobines noyées dans les parois de la cellule. Enfin l'échantillon Hall nécessaire au pilotage de l'électroaimant est situé dans le plan médian des pièces polaires, à 25mm du centre de la cellule.

(*) Les réflexions à l'intérieur du canon optique (et de la fibre optique) dépolarisent notablement la lumière transmise. Pour détecter une polarisation définie de la lumière de fluorescence, on doit donc placer le polariseur sur la face intérieure du canon optique.

(**) Dans ce transfert de lumière, il est possible de minimiser les pertes en noyant les extrémités du canon optique ($n = 1,62$) et de la fibre optique ($n = 1,47$) dans un milieu d'indice intermédiaire (styrène, glycérine, etc...)

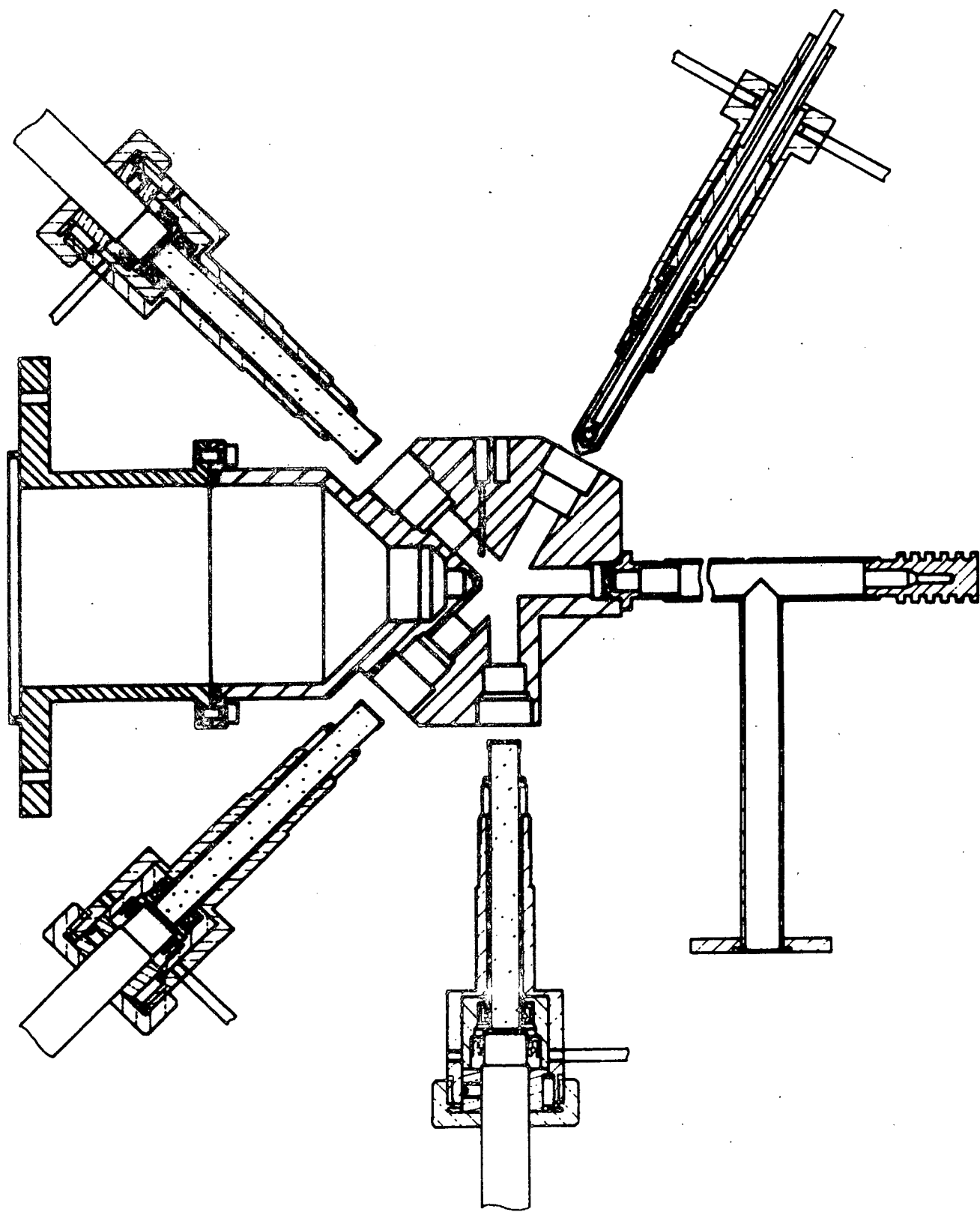


Fig 11

Les autres cellules de collision ont été réalisées suivant les mêmes principes et ne diffèrent de celle présentée sur la figure 10 que par des détails :

- l'une de ces cellules est plus épaisse (50mm) ; son emploi est limité aux expériences en champ "faible" ($H < 11kG$) . Les canons optiques y sont remplacés par de simples hublots (non dépolarisants) ; on peut alors adapter, sur chacune des voies de détection optique, des polariseurs tournants (sur cousin d'air ; $\nu \sim 100$ Hz), ce qui permet une modulation de la polarisation de la lumière détectée (à la fréquence $2\nu \sim 200$ Hz).

- Dans une autre cellule, on s'est ménagé la possibilité de créer un champ électrique statique, parallèle au jet, pour rendre possible la détection d'anticroisements de niveaux par effet Stark (cf paragraphe II-B).

La pression dans la chambre de collision est habituellement de l'ordre de quelques 10^{-2} Torr ; elle est repérée par une jauge Pirani. Après avoir traversé la cellule, le jet est arrêté par une cible métallique et pompé, de façon à éviter les pollutions du gaz de la chambre de collision.

Le pompage de l'enceinte est assuré par deux pompes à diffusion d'huile Varian , équipées de pièges à azote liquide. La première (vitesse de pompage 900 l/s) assure le pompage de la source d'ions et de la chambre d'échange de charge, tandis que la seconde (vitesse de pompage 400 l/s) assure celui de la cellule de collision. Le banc de pompage est complété par deux pompes à palettes Edwards. La pression résiduelle ainsi obtenue dans les régions autres que la source d'ions et les cibles gazeuses est de l'ordre de 10^{-6} Torr.

E - Détection et acquisition de données

La lumière de fluorescence des atomes cible, transmise par fibre optique, est d'abord filtrée par des filtres interférentiels, puis détectée à l'aide de photomultiplicateurs. Les filtres employés ont tous une demi-largeur de bande comprise entre 11 \AA et 15 \AA , et un taux de transmission variant entre 60% et 70%. Les photomultiplicateurs utilisés sont, dans le spectre visible, des EMI 9658B (dont le rendement , entre 5000 et 6000 \AA , est de l'ordre de 14% à 20%),

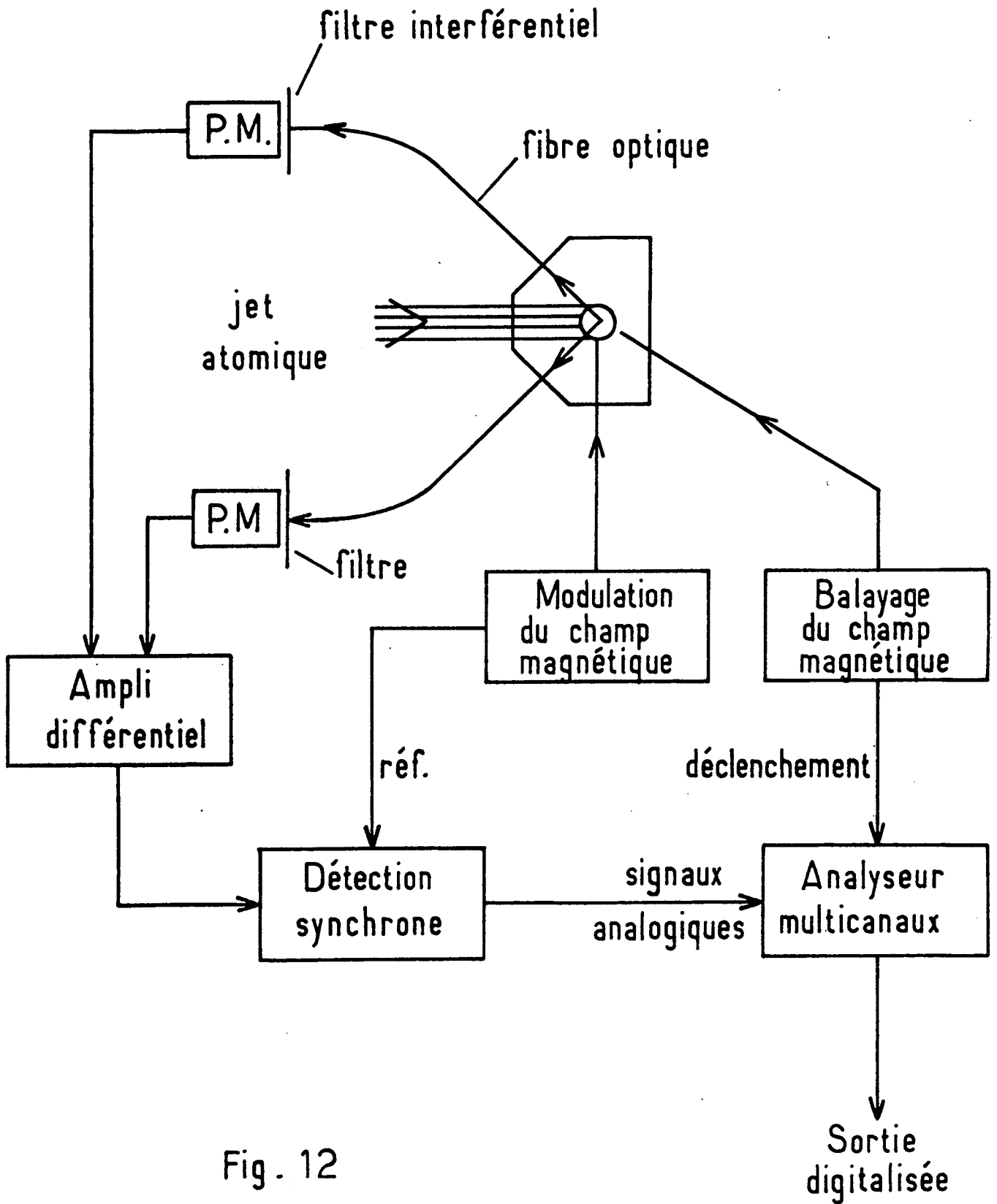


Fig. 12

et, dans le proche infrarouge, des RCA 31034 A (rendement 11% à 8400 Å). L'intensité des signaux obtenus est toujours suffisante pour permettre une détection analogique.

A ce point, le rapport signal sur bruit est trop faible pour autoriser l'observation directe du signal de résonance (qui est détecté en superposition d'un fond continu, important dont les fluctuations sont directement liées aux instabilités du jet). Pour améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs solutions sont utilisées (cf fig 12) : la détection différentielle des signaux de fluorescence dans les deux directions symétriques \vec{k}_1 et \vec{k}'_1 donne la possibilité d'éliminer une partie du bruit affectant le fond continu ; la modulation du champ magnétique ($\nu \approx 700$ Hz) permet, par l'utilisation d'une détection synchrone, de réduire le spectre de bruit et de mieux le filtrer. Enfin, pour atteindre un rapport signal sur bruit raisonnable, il est indispensable de moyennner le signal sur plusieurs balayages du champ.

Pour obtenir les résultats présentés dans ce mémoire (cf paragraphe II) il a fallu stocker le signal pendant plusieurs heures (de 2 à 10 heures, en général). Pour des enregistrements d'une telle durée, il est indispensable de corriger les dérives lentes du champ magnétique, qui sont surtout dues à la grande sensibilité de l'échantillon Hall aux fluctuations de température. Plusieurs précautions ont été prises pour minimiser ces dérives : l'échantillon Hall a été isolé thermiquement sa température a été régulée ; mais ces précautions étant insuffisantes, il est nécessaire de piloter l'acquisition des données par une mesure permanente du champ magnétique. Ce système est illustré par la figure 13.

Le gaussmètre à R.M.N. est asservi à une fréquence $\nu_0 = \gamma H_0$. Pendant l'expérience, la sonde à R.M.N., en position excentrée, permet de repérer le champ magnétique H. Lorsque celui-ci atteint la valeur H_0 , (c'est-à-dire à l'instant t_0), le signal de résonance nucléaire déclenche le stockage des données dans l'analyseur multicanaux. Le même signal déclenche aussi un compteur qui pilote l'inversion du balayage du champ magnétique après comptage d'un nombre prédéterminé de canaux, c'est-à-dire après un intervalle de temps $\tau = t_1 - t_0$ constant (cf fig 13). Le stockage des données se poursuit jusqu'à l'instant t_2 ; le balayage du champ s'inverse de nouveau au point de renversement automatique I qui peut éventuellement fluctuer. Le cycle recommence alors : à l'instant t'_0 tel que $H(t'_0) = H_0$, le gaussmètre à R.M.N. déclenche de nouveau le stockage des données au canal n°1. Ce mode

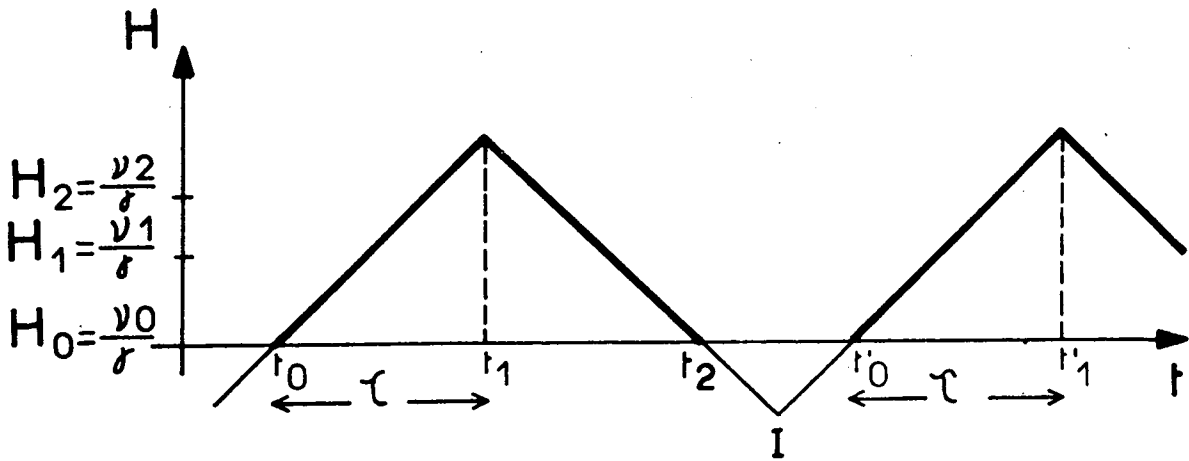
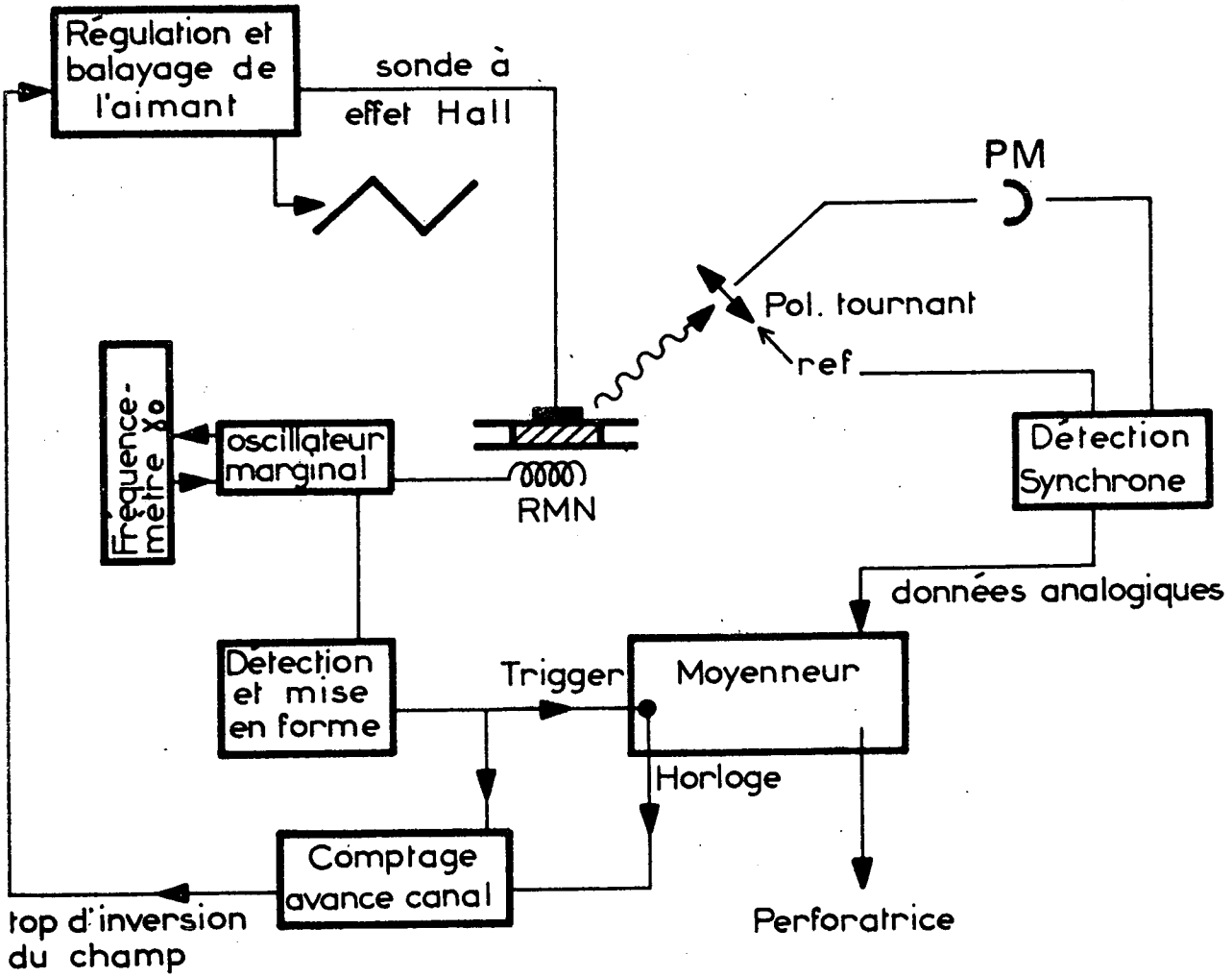


Fig. 13

d'acquisition de données permet donc de piloter à la fois le point de déclenchement du stockage et le point d'inversion I' du champ. Les signaux de résonance de croisement de niveaux s'accumulent ainsi sans décalage à la fois en champs montant et descendant. Après un nombre suffisant de cycles de balayage, les signaux enregistrés sont transférés sous forme digitale sur bande perforée, ce qui permet ensuite de les dépouiller numériquement sur ordinateur. Avant et après chaque expérience, les signaux d'étalonnage de champ magnétique sont enregistrés suivant le même processus.

II - Les résultats expérimentaux

A) Croisements de niveaux étudiés

Nous avons étudié les configurations 3d, 4d et 5d du néon et plus particulièrement, les doublets d_4 d'_4 et d'_1 d''_1 (cf fig 14) ^(*). Les diagrammes Zeeman de chacun de ces doublets sont présentés figures 15 et 16. Les croisements de niveaux $\Delta M = 2$ qui sont les seules résonances auxquelles nous avons accès expérimentalement y sont indiqués : ils sont au nombre de six pour un doublet d_4 d'_4 et de quatre pour un doublet d'_1 d''_1 . Avant de discuter les résultats obtenus, il convient de rappeler la forme des courbes de résonance de croisement de niveaux et de décrire brièvement notre méthode de dépouillement des données.

(*) On a utilisé ici la notation des niveaux du néon introduite par Paschen ⁽⁶⁴⁾.
En terme de couplage de Racah, ces niveaux correspondent à :

$$\begin{aligned}
 &| d_4 \rangle \quad \nu | j_1 = 3/2 \quad ; \quad k = 7/2 \quad ; \quad J = 3 \quad > \\
 &| d'_4 \rangle \quad \nu | j_1 = 3/2 \quad ; \quad k = 7/2 \quad ; \quad J = 4 \quad > \\
 &| d'_1 \rangle \quad \nu | j_1 = 3/2 \quad ; \quad k = 5/2 \quad ; \quad J = 3 \quad > \\
 &| d''_1 \rangle \quad \nu | j_1 = 3/2 \quad ; \quad k = 5/2 \quad ; \quad J = 2 \quad >
 \end{aligned}$$

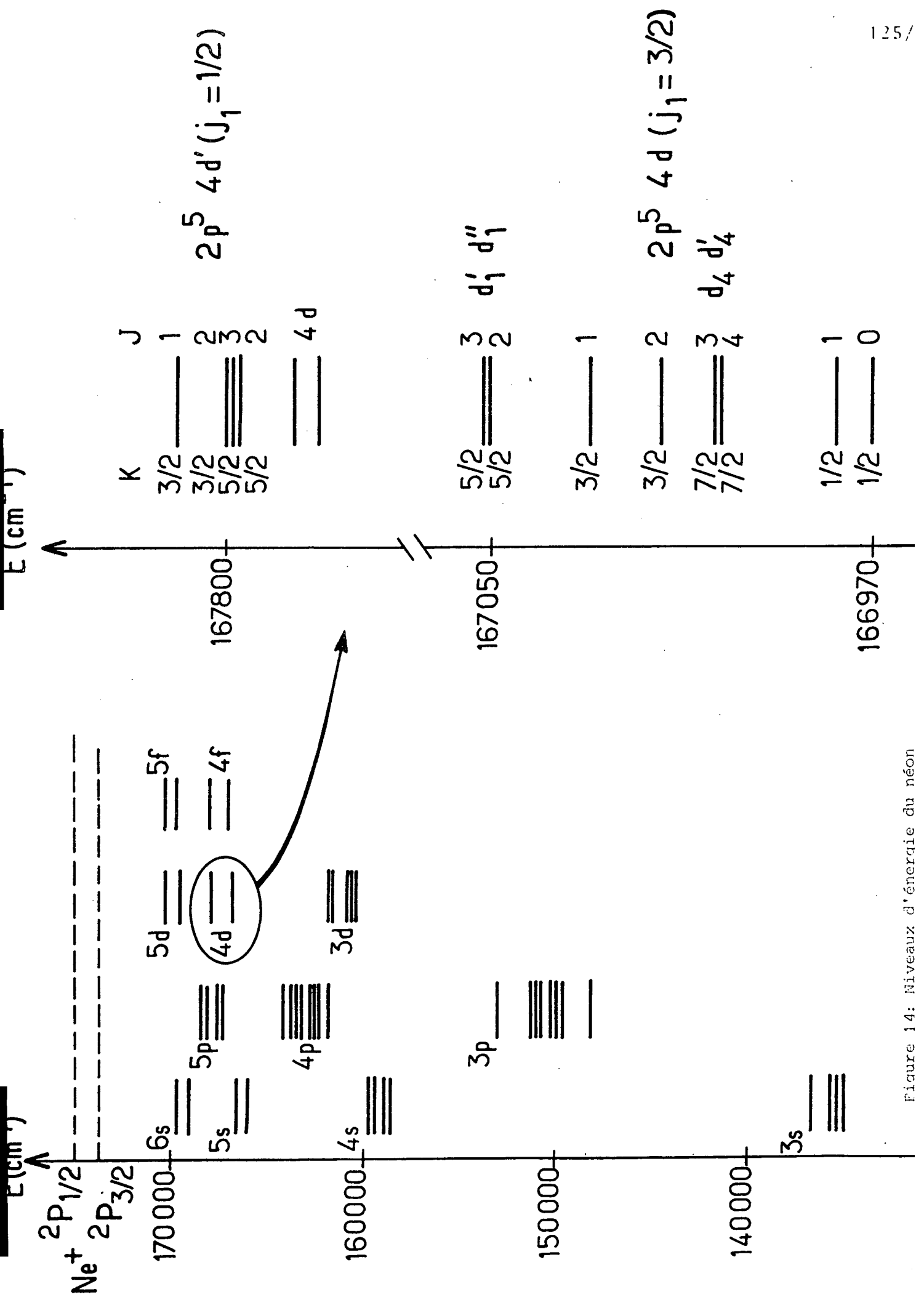


Figure 14: Niveaux d'énergie du néon

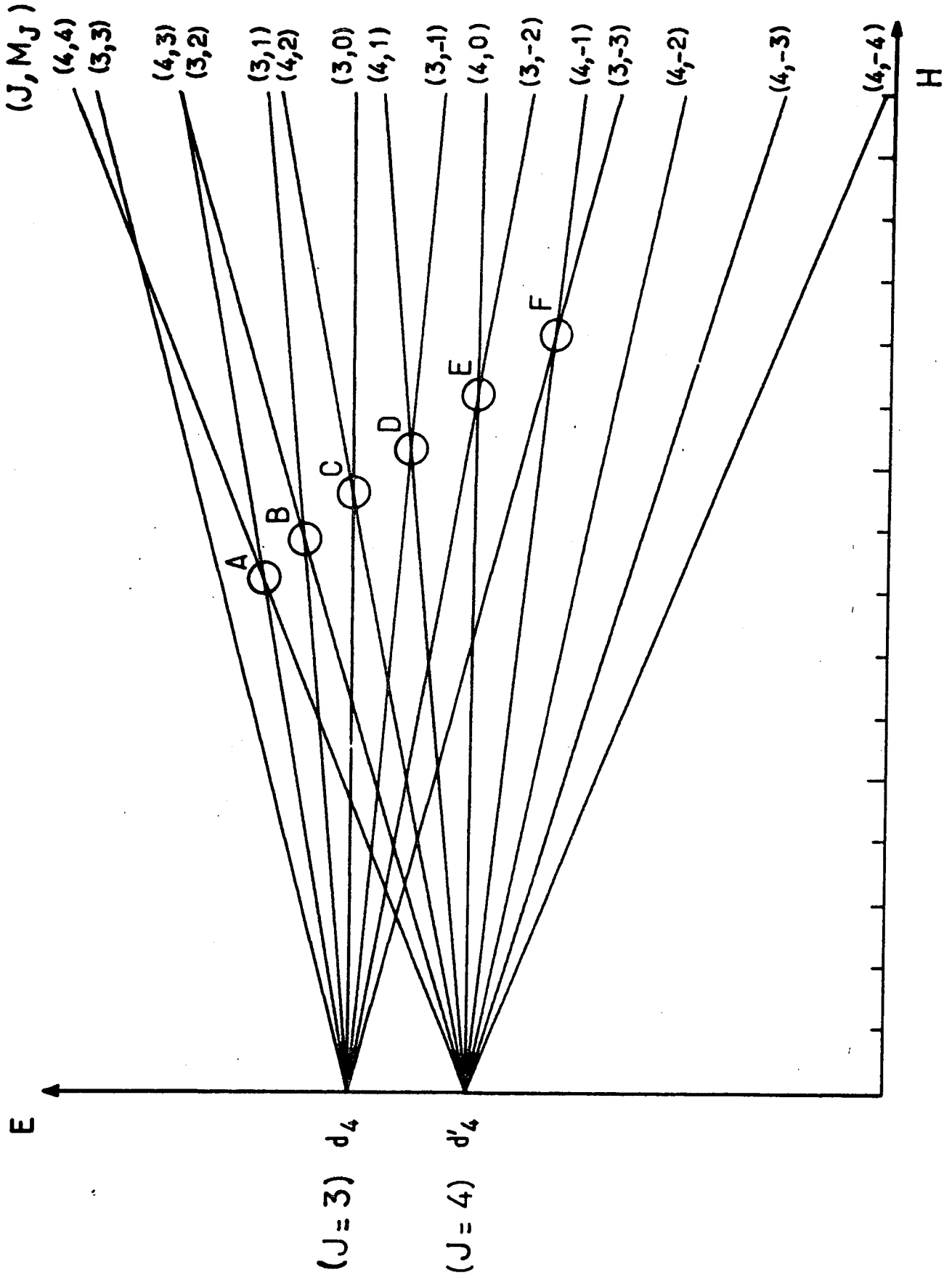
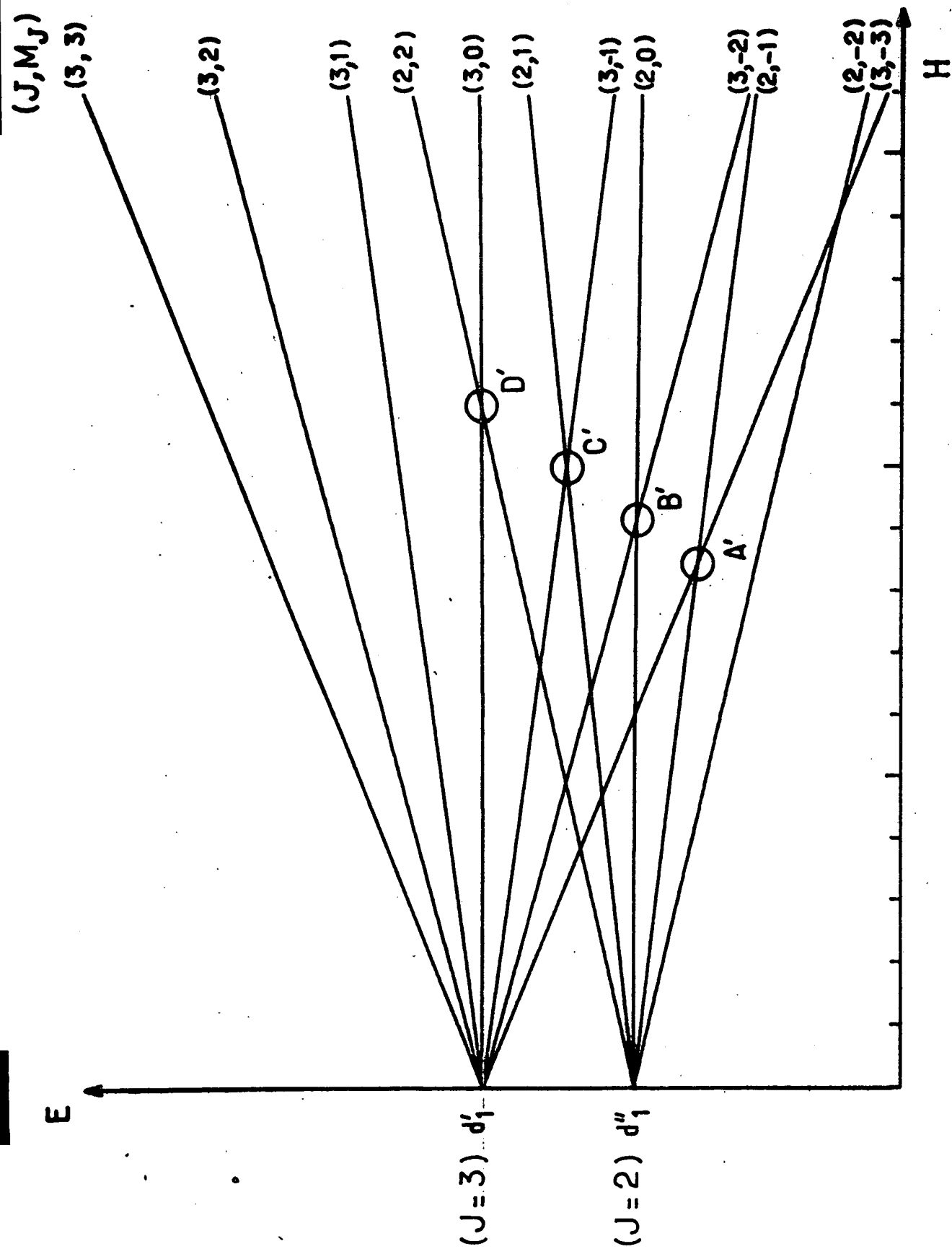


Fig. 15 Diagramme Zeeman d'un doublet \$d_4 d'_4\$

Fig. 16 Diagramme Zeeman d'un doublet $d_1' d_1''$

1°) Forme des résonances de croisement de niveaux

On sait que, au voisinage d'un croisement $\Delta M = 2$ entre deux sous-niveaux Zeeman $|a\rangle$ et $|b\rangle$, la partie résonante de l'intensité de la lumière de fluorescence s'écrit (53) :

$$I_C = (1 - \cos 2\theta) \left(\frac{\bar{\Gamma}R + I\Delta E}{\Delta E^2 + \bar{\Gamma}^2} \cos 2\phi + \frac{\bar{\Gamma}I - R\Delta E}{\Delta E^2 + \bar{\Gamma}^2} \sin 2\phi \right) \quad (\text{II-2})$$

où ΔE est la distance en énergie entre les deux sous-niveaux Zeeman $|a\rangle$ et $|b\rangle$, pour un champ magnétique H .

- $\bar{\Gamma} = \frac{1}{2} (\Gamma_a + \Gamma_b)$ si Γ_a et Γ_b sont les largeurs naturelles des niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

- R et I sont deux paramètres (indépendants du champ magnétique) caractérisant la création de cohérence entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

- θ et ϕ sont des angles caractérisant la direction d'observation \vec{k} et la polarisation $\vec{\epsilon}$ de la lumière observée, définis comme l'indique le schéma 1

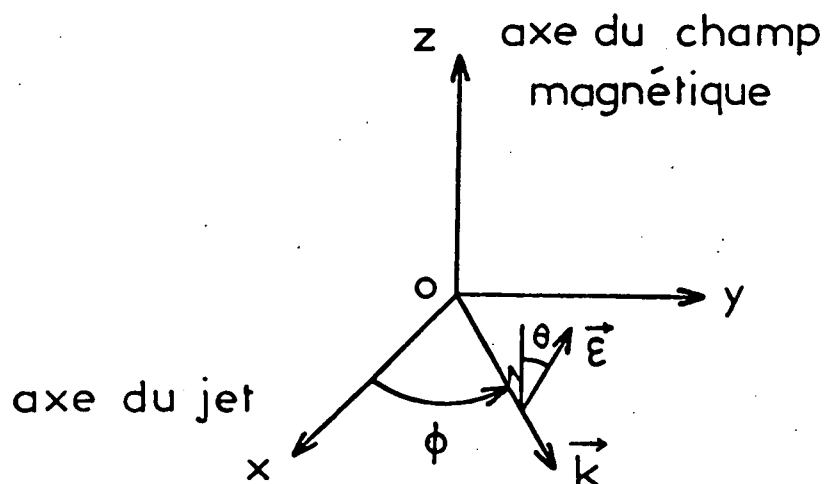


Schéma 1

De ce résultat, on peut déduire que :

- seule la lumière de fluorescence polarisée perpendiculairement au champ magnétique ($\theta = \pi/2$) présente des variations résonnantes au voisinage

du croisement de niveaux. L'introduction d'un polariseur (*) orienté dans cette direction permet donc de diminuer le fond continu de lumière de fluorescence (qui est la source de bruit) sans modifier le signal (d'où amélioration du rapport signal sur bruit).

• Si l'on admet que la distance en énergie ΔE entre les deux sous-niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ est une fonction linéaire du champ magnétique (on néglige alors la courbure des sous-niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ au voisinage du croisement), la forme des signaux de résonance $s(\phi, H)$ est toujours (quelle que soit la direction de détection $\phi = 90^\circ$ ou 45°) un mélange de courbes lorentziennes

d'absorption (soit $\frac{1}{(H - H_0)^2 + \Delta^2}$) et de dispersion (soit $\frac{H - H_0}{(H - H_0)^2 + \Delta^2}$)

centrées au point de croisement de niveau et dont la largeur est caractérisée par les durées de vie des niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

Le signal effectivement obtenu est rendu plus complexe par la méthode de détection utilisée (détection synchrone à la fréquence de modulation du champ magnétique). A l'instant t , la partie résonante du courant délivré par le photomultiplicateur est proportionnelle à :

$$s(\phi, H + h_m \cos \omega t)$$

où h_m et ω sont respectivement l'amplitude et la fréquence de modulation du champ. La détection synchrone détecte l'amplitude de la composante à ω de ce courant, donc le signal effectivement enregistré s'écrit :

$$S = \int_0^{2\pi/\omega} s(\phi, H + h_m \cos \omega t) \cos \omega t \, dt \quad (\text{II-3})$$

où l'amplitude finie de la modulation a été prise en compte. Dans l'hypothèse où cette amplitude est très faible, le signal

$$S \sim \frac{\partial s(\phi, H)}{\partial H} \cdot h_m \quad (\text{II-4})$$

(*) Ce polariseur est situé sur la face antérieure du canon optique.

peut être considéré comme un mélange de dérivées de courbes d'absorption et de dispersion.

Certaines résonances ont été étudiées en modulant non pas le champ magnétique, mais la polarisation θ de la lumière de fluorescence. Si celle-ci est modulée (par un polariseur tournant) à la fréquence ω , la composante à la fréquence 2ω du courant délivré par le photomultiplicateur s'écrit :

$$S \propto s(\phi, H) \quad (\text{II-5})$$

Le signal enregistré est alors un mélange de courbes d'absorption et de dispersion.

Lorsque le rapport signal sur bruit le permet, les signaux de croisement de niveaux sont traités numériquement sur ordinateur en même temps que les données d'étalonnage. Ces dernières sont d'abord ajustées à une dent de scie symétrique, puis la courbe de résonance est ajustée à la forme théorique prévue décrite par les relations II-3 (*) ou II-5.

2°) Configuration $2p^53d$

La fluorescence du multiplet $3d_4d'_4$ a été observée sur la transition $3d_4d'_4 \rightarrow 2p_9$ ($J=3$), à 8377 \AA tandis que celle du multiplet $3d'_1d''_1$ a été observée sur la transition $3d'_1d''_1 \rightarrow 2p_8$ ($J=2$) à 8418 \AA . Ces raies peuvent être facilement isolées par des filtres interférentiels.

Nous avons pu détecter et étudier avec un bon rapport signal sur bruit tous les croisements de niveaux $\Delta M = 2$ existant pour chacun des deux doublets $3d_4d'_4$ et $3d'_1d''_1$.

(*) L'amplitude de modulation du champ (qu'on ne peut mesurer) est alors considérée comme un paramètre ajustable.

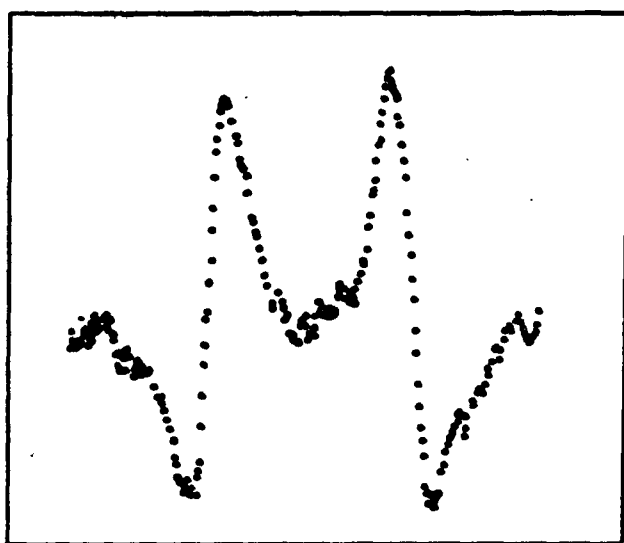
Les valeurs expérimentales de la position de ces résonances, ainsi que de leur largeur (*), sont présentées dans les tableaux II-2 et II-3. Dans la mesure où nous avons détecté tous les croisements de niveaux $\Delta M = 2$ pour chacun des doublets, l'identification de ces résonances est immédiate ; nous l'avons fait figurer dans les tableaux II-2 et II-3. (**)

Tableau II-2 - Doublet $3d_{3/2}d_{3/2}'$

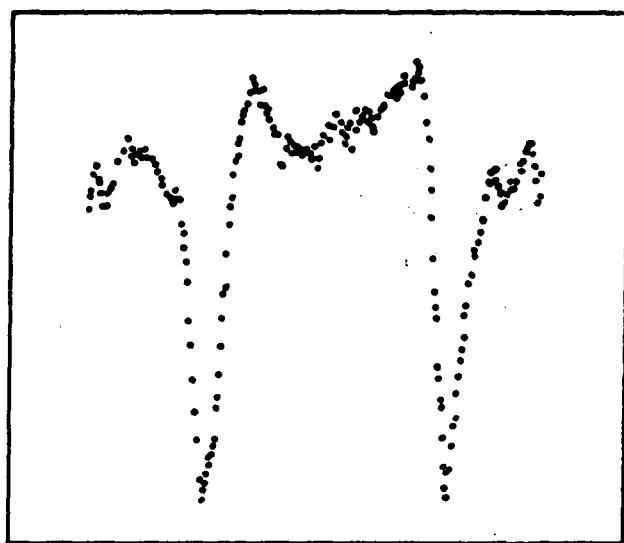
Croisements doublet $3d_{3/2}d_{3/2}'$	Position (en G)	Demi largeur (en G)
A $4,4 >$; $3,2 >$	$13245,6 \pm 0,25$	3,9
B $4,3 >$; $3,1 >$	$14621,7 \pm 0,6$	3,8
C $4,2 >$; $3,0 >$	$16170,9 \pm 0,5$	4,8
D $4,1 >$; $3,-1 >$	$17901,4 \pm 1$	6
E $4,0 >$; $3,-2 >$	$19818,3 \pm 1,5$	6,8
F $4,-1 >$; $3,-3 >$	$21905,1 \pm 1,5$	9,3

(*) Nous n'avons pas cherché à obtenir des déterminations expérimentales précises des largeurs de résonance. Les diverses causes d'élargissement (élargissement par pression, effet de "trainage" dû aux constantes de temps, etc) n'ont pas toujours été éliminées. En moyenne, on peut estimer la précision des résultats présentés à 50%

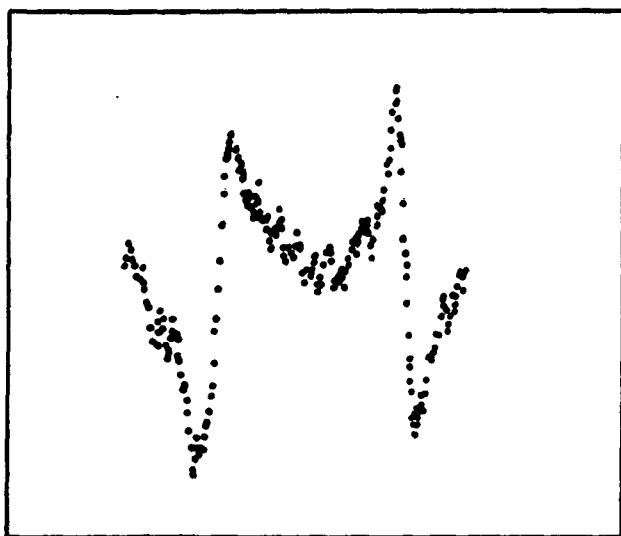
(**) Bien que J ne soit pas un bon nombre quantique en présence d'un champ magnétique, chaque sous-niveau Zeeman a été repéré par une valeur de J définie par "continuité" à partir de la structure en champ nul et par la valeur de M à laquelle il correspond (cf fig. 15 et 16)



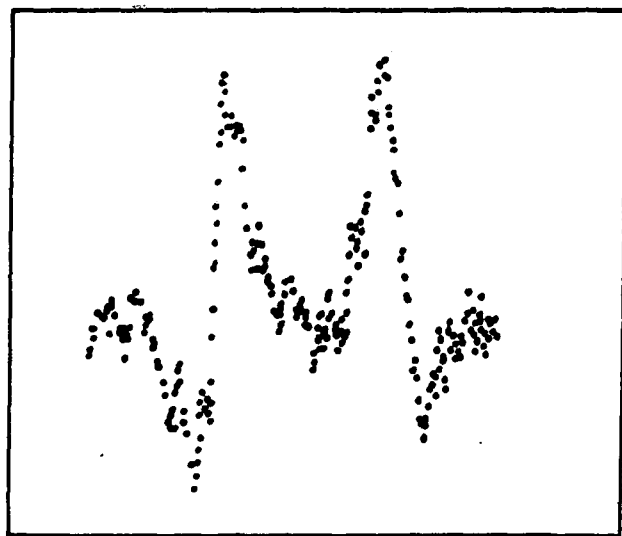
A'



B'



C'



D'

Figure 17 : Croisements de niveaux $3d_1, 3d_1''$

Tableau II-3 - Doublet $3d'_1 d''_1$

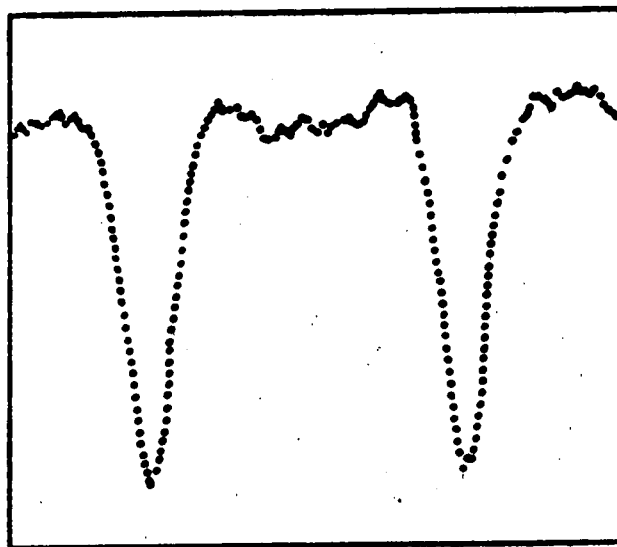
Croisements doublet $3d'_1 d''_1$	Position (en G)	Demi-largeur (en G)
A' $ 3, -3 \rangle; 2, -1 \rangle$	$14055,7 \pm 0,5$	3,7
B' $ 3, -2 \rangle; 2, 0 \rangle$	$16291,5 \pm 0,6$	4,7
C' $ 3, -1 \rangle; 2, 1 \rangle$	$18949,5 \pm 0,6$	4,6
D' $ 3, 0 \rangle; 2, 2 \rangle$	$22043,0 \pm 0,6$	5,2

En général, dans une série de croisements donnée, le rapport signal sur bruit est d'autant moins bon que l'on intéresse à des croisements en champ fort, comme on peut le constater sur la figure 17 (cette remarque est valable pour toutes les configurations étudiées).

3°) Configurations $2p^5 4d$

La fluorescence du doublet $4d_4 d'_4$ a été étudiée sur la raie $4d_4 d'_4 \rightarrow 2p_9$ ($J=3$) à 5764 \AA ; celle du doublet $4d'_1 d''_1$ a été observée sur les transitions $4d'_1 d''_1 \rightarrow 2p_9$ à 5748 \AA et $4d'_1 d''_1 \rightarrow 2p_6$ ($J=2$) à 5974 \AA . Cette dernière transition ne peut être isolée de la raie très intense $2p_5, 1s$ à 5975 \AA , ce qui est source de bruit. Par ailleurs les signaux de croisement de niveaux sont moins intenses sur cette transition que sur la raie $4d'_1 d''_1 \rightarrow 2p_9$. Ceci explique pourquoi nous avons étudié préférentiellement les signaux de résonance $4d'_1 d''_1$ sur la raie à 5748 \AA . Nous avons cependant pu les observer sur les deux raies (avec des formes identiques).

Comme nous le mettrons en évidence plus tard, les positions de la plupart de ces signaux diffèrent notablement des estimations basées sur l'analyse du spectre en champ nul de la configuration. Pour détecter ces signaux (de largeur typique 3 à 6G), le champ magnétique a été balayé très lentement sur des plages importantes (jusqu'à 1kG) autour des positions présumées des signaux (les constantes de temps utilisées variant alors de 30s à 300s). Nous avons ainsi pu détecter et étudier 9 des 10 croisements $\Delta M=2$ attendus. Il n'a malheureusement pas été possible de détecter le dernier croisement $4d_4 d'_4$, ce qui laisse subsister une incertitude quant à l'identification des 5 autres résonances $4d_4 d'_4$ observées; il est toutefois vrai-



A

Figure 18 : Croisement de niveau A : Doublet $3d_{44}$.

semblable que celles-ci correspondent aux 5 premiers croisements de niveaux (croisements A à E ; cf fig 15) (*). Nos résultats concernant ce multiplet sont présentés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 - Doublet $4d_4d_4'$

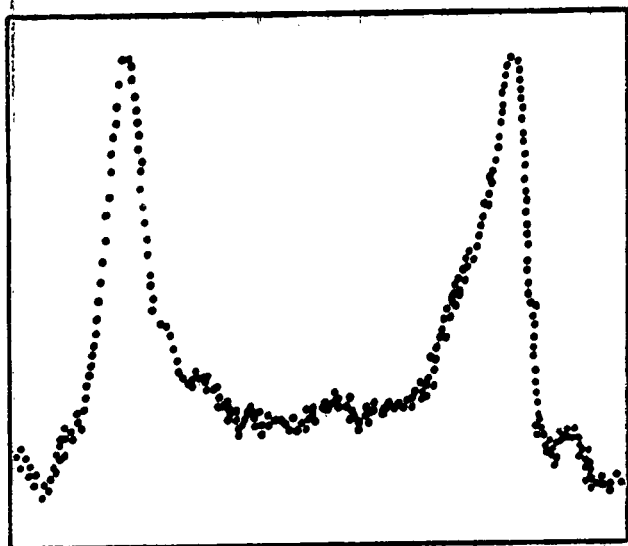
Croisements doublet $4d_4d_4'$	position (en G)	demi-largeur (en G)
A $4,4 >$; $3,2 >$	$8202,8 \pm 0,5$	1,0
B $4,3 >$; $3,1 >$	$9536,5 \pm 0,5$	1,7
C $4,2 >$; $3,0 >$	$11089,9 \pm 1,0$	3,6
D $4,1 >$; $3,-1 >$	$12759,9 \pm 1,0$	3,5
E $4,0 >$; $3,-2 >$	14695 ± 4	-

Tous les croisements $4d_1' d_1''$ ont été observés, ce qui permet de lever toute ambiguïté dans leur assignation (cf Tableau II-5). Ces résultats sont illustrés par la figure 19.

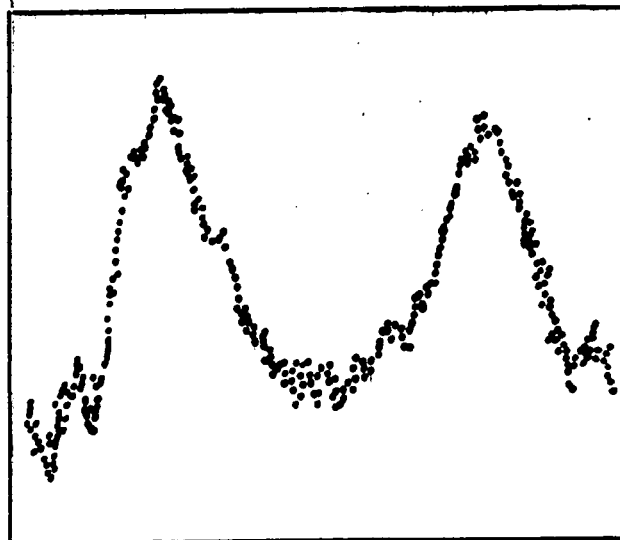
Tableau II-5 - Doublet $4d_1' d_1''$

Croisements doublet $4d_1' d_1''$	position (en G)	demi-largeur (en G)
A' $3,-3 >$; $2,-1 >$	$7950,3 \pm 0,5$	1,3
B' $3,-2 >$; $2, 0 >$	$9590,5 \pm 0,5$	2,1
C' $3,-1 >$; $2,1 >$	$11029,2 \pm 1,0$	3,8
D' $3, 0 >$; $2,2 >$	$12275,3 \pm 1,0$	4,4

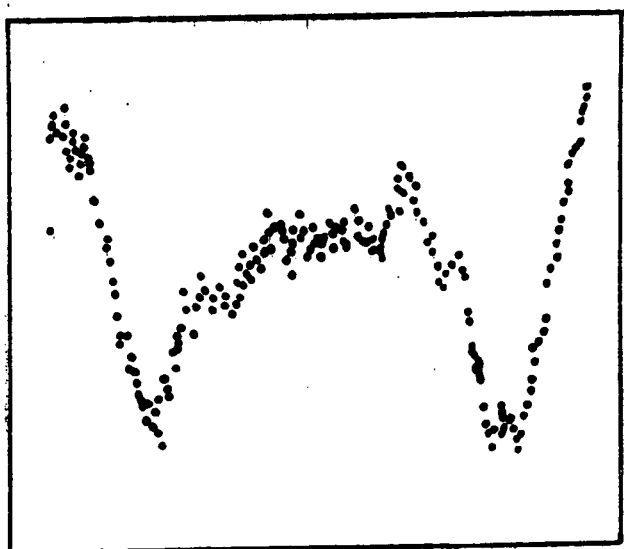
(*) Les résonances observées étant régulièrement réparties, il n'est pas possible que le croisement non détecté puisse s'intercaler entre deux de ces résonances. Nous verrons plus loin que l'hypothèse selon laquelle on aurait détecté les 5 derniers croisements (croisements B à F) conduit à des distorsions du diagramme Zeeman du doublet plus importantes que celles introduites par l'hypothèse retenue (croisements A à E). On notera aussi la similitude de forme entre la première résonance à $8202,8G$ et les croisements $|4,4 >$; $|3,2 >$ observés dans les autres doublets $nd_4 d_4'$ étudiés ($n=3,5$) (cf fig 18)



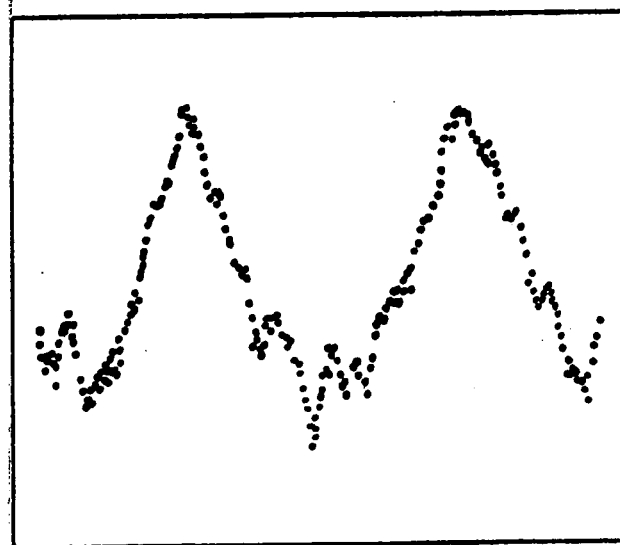
A'



B'



C'



D'

Figure 19 : Croisements de niveaux $4d; d_1''$

Enfin nous avons aussi étudié la fluorescence du multiplet $4s_1'' s_1''' s_1''''$ (*) sur la raie $4s_1' s_1'' s_1''' \rightarrow 2p_4$ ($J=2$) à 5902 \AA ; mais aucun croisement de niveaux n'a pu être mis en évidence pour ce multiplet.

4°) Configuration $2p^5 5d$

Les fluorescence des doublets $5d_4 d_4'$ et $5d_1' d_1''$ ont été étudiées sur les transitions :

$$\begin{array}{lll} 5d_4 d_4' \rightarrow 2p_9 & \text{à} & 5037 \overset{\circ}{\text{A}} \\ 5d_1' d_1'' \rightarrow 2p_9 & \text{à} & 5031 \overset{\circ}{\text{A}} \\ 5d_1' d_1'' \rightarrow 2p_6 & \text{à} & 5204 \overset{\circ}{\text{A}} \end{array}$$

Les deux premières raies ne sont pas résolues par nos filtres interférentiels. C'est pourquoi l'appartenance à tel ou tel doublet de chacune des résonances observées a dû être mis en évidence par l'étude de la raie $5204 \overset{\circ}{\text{A}}$. Comme pour la configuration $4d$, les signaux de croisement de niveaux $d_1' d_1''$ sont plus intenses sur la transition $d_1' d_1'' \rightarrow 2p_9$.

Nous avons ainsi détecté deux résonances $5d_4 d_4'$ et une résonance $5d_1' d_1''$, dont les caractéristiques et les identifications probables sont présentées dans le tableau II-6. Le mauvais rapport signal sur bruit ne nous a pas permis d'observer les croisements de niveaux suivants. Il semble en effet que l'excitation collisionnelle de cohérence entre les deux niveaux du doublet soit de moins en moins efficace lorsqu'on s'intéresse à des niveaux plus excités.

Tableau II-6 - Doublets $5d_4 d_4'$ et $5d_1' d_1''$

Croisements-doublets $5d_4 d_4'$ et $5d_1' d_1''$	Position (en G)	demi-largeur (en G)
$5d_4 d_4'$ A $ 4,4 \rangle; 3,2 \rangle$	$4864,5 \pm 0,6$	3,6
B $ 4,3 \rangle; 3,1 \rangle$	5515 ± 2	-
$5d_1' d_1''$ A' $ 3,-3 \rangle; 2,-1 \rangle$	$4796,1 \pm 1,0$	3,8

(*) Ces niveaux sont des niveaux $4d$ de coeur $j_1=1/2$; plus précisément :

$$\begin{array}{l} |4s_1'' \rangle \simeq |4d \rangle ; \quad j_1 = 1/2 ; \quad k = 3/2 ; \quad J = 2 > \\ |4s_1''' \rangle \simeq |4d \rangle ; \quad j_1 = 1/2 ; \quad k = 5/2 ; \quad J = 3 > \\ |4s_1'''' \rangle \simeq |4d \rangle ; \quad j_1 = 1/2 ; \quad k = 5/2 ; \quad J = 2 > \end{array}$$

B - Durées de vie

La largeur 2Δ d'une résonance de croisement de niveaux est directement reliée aux durées de vie τ des niveaux concernés (supposées égales). En effet, on a :

$$\delta p \mu_B \Delta = \bar{\Gamma} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{II-6})$$

où δp est la différence des pentes des deux sous-niveaux au point de croisement. Nos résultats expérimentaux permettent donc d'obtenir une estimation des durées de vie des niveaux étudiés.

Pour estimer les paramètres δp aux différents points de croisements, on suppose que chaque doublet est un système isolé de deux niveaux de Racah. Cette hypothèse est grossière (cf paragraphe III) , mais elle nous suffit ici, compte tenu de la précision recherchée. Les différences de pentes obtenues pour chacun des croisements sont données dans le tableau II-7. Ces résultats justifient en particulier que la largeur des résonances augmentent dans une série de croisements associée à un doublet.

Tableau II-7

doublet d_i, d_i'		doublet d_1', d_1''	
croisement	δp	croisement	δp
A	2,93	A'	2,83
B	2,72	B'	2,54
C	2,50	C'	2,25
D	2,29	D'	1,95
E	2,07		
F	1,86		

De l'estimation de la largeur de chaque croisement, on peut déduire la durée de vie ("moyenne") τ des niveaux du doublet. La signification de

ces résultats méritent un commentaire. Si les causes d'erreur sont nombreuses (*), la plus importante provient sans doute de l'estimation de la largeur de chacun des croisements. Dans la plupart des cas, les résultats présentés dans les tableaux II-2 à 6 sont des résultats expérimentaux bruts, qui surestiment notablement la largeur naturelle des résonances. En effet les différentes causes d'élargissement, élargissement par collisions, élargissement Stark (cf § III-B), effet de "trainage" dû aux constantes de temps, élargissement dû à la modulation du champ magnétique, n'ont pas toujours pu être estimées et éliminées. Seule la largeur du premier croisement (croisement A) du doublet $4d_4, d_4'$ a été extrapolée à pression nulle et peut être considérée comme fiable à 20%. Les premiers croisements de chaque série (excepté ceux concernant la configuration 5d) ont été étudiés dans de bonnes conditions expérimentales (signal relativement important et rapport signal sur bruit satisfaisant); les élargissements d'origine expérimentale (effets des constantes de temps d'intégration ou de la modulation du champ magnétique) ont donc pu être limités et les estimations des largeurs de ces résonances peuvent être considérées comme fiables à 30 ou 40%. Les valeurs des largeurs des autres résonances (derniers signaux de chaque série et signaux de la configuration 5d) semblent largement surestimées (d'un facteur 2 ou quelquefois plus) et ont figuré dans les tableaux II-2 à 6 à titre uniquement indicatif.

L'étude de la largeur de l'effet Hanle (croisement de niveaux en champ nul) permet aussi d'estimer la durée de vie des niveaux considérés. Ces résonances ont été étudiées pour les doublets $4d_4, d_4'$ et $4d_1', d_1''$ (sans distinguer la contribution au signal de chacun des niveaux du doublet), et leurs demi-largeurs sont respectivement 1,4 G (doublet $4d_4, d_4'$) et 1,65G (doublet $4d_1', d_1''$) (28). Les estimations des durées de vie auxquelles conduisent ces résultats sont en accord avec celles déduites des valeurs les plus significatives des largeurs de croisements de niveaux.

Les estimations des durées de vie déduites de l'ensemble de nos résultats sont regroupées dans le tableau II-8. Il est intéressant de les comparer

(*) Citons par exemple la non-séparation de l'effet de chacun des deux niveaux du doublet, l'estimation grossière du paramètre δp , etc...

aux déterminations antérieures et aux estimations théoriques. Nos résultats confirment les valeurs expérimentales obtenues par Martin et Campos ⁽⁶⁵⁾ pour les niveaux $4d_4$ et $4d'_4$, et les résultats théoriques de Grusdev et Loginov ⁽⁶⁶⁾ mais sont en net désaccord avec le résultat de Klose ⁽⁶⁷⁾ portant sur le niveau $4d'_1$. Pour la configuration $3d$, aucune autre donnée expérimentale concernant les doublets que nous avons étudiés n'est disponible à ce jour. L'ordre de grandeur de nos résultats est cependant compatible avec les quelques valeurs expérimentales concernant les niveaux de cette configuration.

Tableau II-8 - Durées de vie des niveaux $3d$ et $4d$

Niveaux	nos valeurs expérimentales (ns)	autres déterminations expérimentales (ns)	estimations théoriques (ns)
$3d_4$	} 11		26,5 (★)
$3d'_4$			18,5
$3d'_1$	} 11		17,4
$3d''_1$			19,2
$3d_2$		$7,25 \pm 0,6$ (68)	8,76
$3d_5$		$13,2 \pm 0,6$ (68)	15,1
$3s'_1$		$12,3 \pm 0,6$ (68)	11,3
$3s''_1$		$21,5 \pm 2,5$ (69)	15,5
$4d_4$	} 40	59 ± 7 (65)	$75,3$ (65)
$4d'_4$			$57,6$ (65)
$4d'_1$	} 35	58 ± 3 (67)	$53,9$ (65)
$4d''_1$			$55,5$ (65)
$4d_5$		480 ± 30	51,8
$4d_6$			$67,7$
		} 104 ± 3 (70)	37,0
			$46,5$

(★) Sauf indication contraire, les valeurs théoriques citées ici sont celles obtenues par Grusdev et Loginov, sur la base d'un calcul Hartree-Fock multiconfigurationnel ⁽⁶⁶⁾.

III - Analyse phénoménologique des positions des croisements de niveaux

Dans ce paragraphe, nous présentons une première analyse des positions des croisements de niveaux, basée sur des modèles à deux niveaux. Chaque doublet y est considéré comme un système à deux niveaux, isolé ou perturbé par d'autres niveaux extérieurs (appartenant ou non à la même configuration) ; mais l'effet de ces niveaux extérieurs est toujours pris en compte perturbativement. Cette étude, bien que sommaire et ne rendant pas compte globalement de tous les résultats expérimentaux concernant chaque configuration, permet cependant de mettre en évidence les différences importantes existant entre les configurations 3d et 4d.

A) Système à deux niveaux en découplage ks_2

On sait que, pour les configurations $2p^5 nd$ du néon ($n=3$ ou 4), le couplage de Racah (ou couplage jk) est un couplage presque pur ⁽⁷¹⁾. On peut donc, en première approximation, considérer que les deux niveaux de chaque doublet appartiennent à un sous-espace de nombre quantique k ^(*) déterminé. A l'intérieur de ce sous-espace, l'hamiltonien Zeeman (cf eq. I-164) s'écrit :

$$H_z = (g_k k_z + g_{s_2} s_{2z}) \mu_B H \quad (\text{II-7})$$

D'autre part, chacun des multiplets étudiés est assez nettement séparé des autres niveaux de la configuration. On peut alors admettre que ce doublet forme un système isolé. Dans la base $\{ |a\rangle = |k, J_a = k + \frac{1}{2}, m\rangle ; |b\rangle = |k, J_b = k - \frac{1}{2}, m\rangle \}$, la restriction de l'hamiltonien atomique (hamiltonien en champ nul + hamiltonien Zeeman) au système à deux niveaux ainsi défini s'écrit :

$$\begin{vmatrix} E_a + m g_a \mu_B H & \frac{g_a - g_b}{2} \sqrt{J_a^2 - m^2} \mu_B H \\ \frac{g_a - g_b}{2} \sqrt{J_a^2 - m^2} \mu_B H & E_b + m g_b \mu_B H \end{vmatrix} \quad (\text{II-8})$$

où g_a et g_b représentent les facteurs de Landé des niveaux $J_a = k + \frac{1}{2}$ et $J_b = k - \frac{1}{2}$:

(*) Rappelons $\vec{k} = \vec{j}_1 + \vec{l}_2$ où \vec{j}_1 est le moment cinétique total du coeur $2p^5$ et \vec{l}_2 le moment orbital de l'électron externe.

$$g_a = \frac{2}{2k+1} \left(k g_k + \frac{1}{2} g_{s_2} \right) ; \quad g_b = \frac{2}{2k+1} \left((k+1) g_k - \frac{1}{2} g_{s_2} \right) \quad (\text{II-9})$$

et où E_a et E_b sont les énergies en champ magnétique nul des deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ (l'écart d'énergie entre ces deux niveaux sera désormais noté $E_{ba} = E_b - E_a$).

La position des croisements de niveaux se déduit alors de l'hamiltonien (II-8). Par exemple, la valeur du champ magnétique au point de croisement de deux sous-niveaux Zeeman de nombre quantique magnétique m_1 et m_2 (avec $|m_1 - m_2| = 2$) s'écrit :

$$\mu_B H = \frac{E_{ba}}{G} \frac{-m_0 \theta \pm \sqrt{m_0^2 \theta^2 + (1 - J_a^2 \theta^2)(1 - \theta^2)}}{1 - J_a^2 \theta^2} \quad (\text{II-10})$$

suivant que E_{ba} est positif ou négatif, avec :

$$m_0 = \frac{m_1 + m_2}{2}$$

et

$$G = g_a + g_b ; \quad \theta = \frac{g_a - g_b}{g_a + g_b}$$

On constate donc que l'étude des croisements de niveaux ne permet de déterminer les trois paramètres E_{ba} , g_a et g_b caractéristiques de l'effet Zeeman du doublet qu'à une constante multiplicative près. On peut choisir de déterminer par exemple g_b/g_a et E_{ba}/g_a . Ces paramètres ont alors été ajustés de façon à minimiser la fonction

$$Y = \sum_{i=1}^n (H_{th} - H_{exp})^2 = n \overline{\Delta H^2} \quad (\text{II-11})$$

caractérisant l'écart entre les valeurs expérimentales H_{exp} et les prévisions théoriques H_{th} des positions de chacun des n croisements de niveaux étudiés (*),

(*) Le choix de la fonction Y est discuté dans l'appendice 7, ainsi que les méthodes utilisées pour minimiser cette fonction.

1°) Configuration 3d

Les résultats numériques concernant la configuration 3d sont présentés dans les tableaux II-9 (doublet d_4, d'_4) et II-10 (doublet d'_1, d''_1). Pour chacun des doublets étudiés, on constate que le modèle utilisé permet de rendre compte de nos résultats expérimentaux de façon très satisfaisante (précision $\sim 10^{-4}$). Ces deux doublets apparaissent donc comme des systèmes isolés, et sont très bien décrits par le couplage de Racah.

Dans l'atome de néon, le comportement de l'électron externe n'est pratiquement pas relativiste ; on peut donc considérer que le facteur de Landé associé à son spin \vec{s}_2 est celui de l'électron libre (soit $g_{s_2} = 2,002319$). Pour chaque doublet, il est alors possible de déduire les facteurs de Landé

Tableau II-9 - Doublet $3d_4, d'_4$

Paramètres : $\frac{g_b}{g_a} = 0,82829 (\pm 16)$; $\frac{E_{ba}}{g_a} = 1,4222 (\pm 11) \text{ cm}^{-1}$

Croisement	expérience (G)	Modèle à deux niveaux en découplage ks_2 (G)
A	13245,6	13249,1
B	14621,7	14622,3
C	16170,9	16169,6
D	17901,4	17899,1
E	19818,3	19813,5
F	21905,1	21910,1

$$\bar{\Delta H} = 3,4 \text{ G}$$

Tableau II-10 - Doublet $3d_1' d_1''$

Paramètres : $\frac{g_b}{g_a} = 0,75904 (\pm 5)$; $\frac{E_{ba}}{g_a} = -1,4323 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}$

Croisement	Expérience (G)	Modèle à deux niveaux en découplage ks_2 (G)
A'	14055,7	14054,2
B'	16291,5	16292,6
C'	18949,5	18950,5
D'	22043,0	22041,9

$$\bar{\Delta H} = 1,2 \text{ G}$$

g_a et g_b des deux niveaux et leur écart d'énergie en champ nul E_{ba} des paramètres g_b/g_a et E_{ba}/g_a déterminés à partir des positions des croisements de niveaux. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau II-11 (*)

On a aussi fait figurer dans ce tableau les écarts en champ nul déduits des positions des niveaux compilées par C. Moore ⁽⁷²⁾ (précision typique : quelques 10^{-3} cm^{-1})

(*) Dans ce tableau, ainsi que dans les tableaux II-9 et 10, à côté des valeurs des paramètres déterminés par optimisation d'un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 , on a fait figurer les déviations standard correspondantes. Ces grandeurs caractérisent l'incertitude sur la valeur des paramètres liée à l'écart entre les données expérimentales et le modèle utilisé, mais elles ne rendent pas compte des erreurs liées aux hypothèses constitutives du modèle. Dans le cas présent, ces erreurs sur les écarts d'énergie et les facteurs de Landé (influence du niveau $4d_3$ par exemple) sont de l'ordre de 10^{-3} (cf chapitre IV).

et les valeurs des facteurs de Landé déterminées par Green et Peoples ⁽⁷³⁾ par spectroscopie optique en effet Paschen-Back (La précision de ces résultats, difficile à déterminer, semble être de l'ordre de quelques 10^{-3}). Ces résultats sont en bon accord avec les nôtres.

Tableau II-11

<u>Doublet $3d_4 d'_4$</u>	Résultats d'un modèle à deux niveaux en découplage ks_2	valeurs compilées par C. Moore (72)
g_{d_4} (J=4)	1,2507 (± 4)	1,249
$g_{d'_4}$ (J=3)	1,0359 (± 6)	1,034
$E_{d_4 d'_4}$	1,7787 (± 8) cm^{-1}	1,773 cm^{-1}
<u>Doublet $3d'_1 d''_1$</u>		
$g_{d'_1}$ (J=3)	1,2496 (± 1)	1,249
$g_{d''_1}$ (J=2)	0,9485 (± 2)	0,948
$E_{d'_1 d''_1}$	1,7898 (± 3) cm^{-1}	1,790 cm^{-1}

L'ensemble de ces résultats montre que les fonctions d'onde de chaque niveau des doublets $3d_4 d'_4$ et $3d'_1 d''_1$ sont très proches du couplage de Racah : l'hypothèse selon laquelle, pour chacun de ces doublets, k serait un bon nombre quantique, est très bien vérifiée. Enfin chaque doublet peut être assimilé à un système isolé.

2°) Configuration 4d

La même analyse des positions des croisements de niveaux conduit, pour les doublets $4d_4 d'_4$ et $4d'_1 d''_1$, à des résultats tout à fait différents. Comme le montrent les tableaux II-12 et II-13, les positions des résonances $\delta M=2$ sont très mal interprétées par un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 : les écarts $\overline{\Delta H}$ entre positions expérimentales et calculées des résonances atteignent plus de 60G pour le doublet $4d_4 d'_4$ et plus de 200G pour le doublet $4d'_1 d''_1$.

Tableau II-12 - Doublet $4d_4 d_4'$

paramètres $E_{ba} = 1,1006 \text{ cm}^{-1}$; $g_a = 1,197$; $g_b = 0,929$

Croisement	expérience (G)	Modèle à deux niveaux en découplage ks_2 (G)
A	8202,8	8293,4
B	9536,5	9522,3
C	11089,9	10994,7
D	12759,9	12733,1
E	14695	14747,4

$$\bar{\Delta H} = 65 \text{ G}$$

Tableau II-13 - Doublet $4d_1' d_1''$

Paramètres $E_{ba} = -1,0614 \text{ cm}^{-1}$; $g_a = 1,275$; $g_b = 0,984$

Croisement	expérience (G)	Modèle à deux niveaux en découplage ks_2 (G)
A'	7950,3	8193,7
B'	9590,5	9401,5
C'	11029,2	10816,2
D'	12275,3	12443,6

$$\bar{\Delta H} = 205 \text{ G}$$

Ces résultats semblent à première vue indiquer que le doublet $4d_1' d_1''$ est celui qui s'écarte le plus d'un système à deux niveaux en découplage ks_2 . En fait, il n'en est rien : contrairement au cas de la configuration $3d$, on dispose pour la configuration $4d$ d'une spectroscopie précise, obtenue par E. Giacobino et coll (51) en utilisant une méthode d'excitation à deux photons : les écarts en

champ nul entre niveaux de chaque multiplet sont donc connus avec une bonne précision :

$$\begin{aligned} E_{d_4 d_4'} &= 1,1006 (\pm 7) \text{ cm}^{-1} \\ E_{d_1' d_1''} &= 1,0614 (\pm 6) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{II-12})$$

De l'étude des croisements de niveaux, on peut alors déduire des valeurs des facteurs de Landé de chacun des niveaux et des coefficients g_k et g_{s_2} . Cependant on ne peut envisager que le facteur de Landé g_{s_2} associé au spin de l'électron externe soit très différent de celui de l'électron libre. Un test plus sévère, mais plus vraisemblable du modèle à deux niveaux en découplage ks_2 pour les doublets de la configuration $4d$ consiste à fixer à la fois g_{s_2} (à la valeur du facteur de Landé de l'électron libre) et E_{ba} (à sa valeur expérimentale); il ne reste alors qu'un seul paramètre ajustable (g_k). Les résultats de cette analyse

$$\begin{aligned} 4d_4 d_4' & \quad \overline{\Delta H} = 250 \text{ G} \\ 4d_1' d_1'' & \quad \overline{\Delta H} = 205 \text{ G} \end{aligned}$$

montrent que l'un et l'autre des deux doublets étudiés s'écartent très largement d'un système à deux niveaux en découplage ks_2 .

Pour tenter d'expliquer ce désaccord, on peut mettre en cause plusieurs hypothèses du modèle utilisé. Ceci est l'objet du paragraphe B. Avant d'aborder cette étude, on peut aussi s'interroger sur la validité de l'identification des résonances observées. Cette question ne se pose en fait que pour les résonances $4d_4 d_4'$, puisque nous n'en avons observé que 5 sur les 6 attendues. Dans la mesure où les 5 résonances détectées sont régulièrement réparties, il n'est pas possible que le croisement non détecté puisse s'intercaler entre deux de ces résonances. Les deux seules hypothèses plausibles sont donc celles selon lesquelles on aurait observé les cinq premières résonances (hypothèse ABCDE) ou les cinq dernières (hypothèse BCDEF).

Le modèle à deux niveaux en découplage ks_2 ne permet pas de mieux rendre compte des signaux observés dans l'hypothèse BCDEF que dans l'hypothèse ABCDE. De plus l'identification BCDEF conduit alors à des distorsions très importantes du diagramme Zeeman du doublet $4d_4 d_4'$: les valeurs ajustées des facteurs de Landé en particulier de g_{s_2} ($g_{s_2} \sim 2,45$) ne sont pas vraisemblables. Si au contraire on fixe le paramètre g_{s_2} à la valeur du facteur de Landé de l'électron libre (et

$E_{d_4 d_4'}$ à la valeur expérimentale) , les meilleurs ajustements obtenus :

	Hypothèse	ABCDE	$\overline{\Delta H} = 250 \text{ G}$
$4d_4 d_4'$	Hypothèse	BCDEF	$\overline{\Delta H} = 616 \text{ G}$

laissent penser que l'identification BCDEF n'est pas plausible. L'ensemble de ces résultats nous a conduit à éliminer l'hypothèse BCDEF.

3°) Configuration 5d

Bien que les croisements de niveaux détectés dans chacun des doublets $5d_4 d_4'$ et $5d_1' d_1''$ soient en nombre limité, il est encore possible de déterminer si les effets Zeeman de ces doublets peuvent être décrits par le modèle à deux niveaux en découplage ks_2 .

Comme précédemment, on peut considérer que le comportement de l'électron externe n'est pratiquement pas relativiste, donc fixer le paramètre g_{s_2} à sa valeur pour l'électron libre. D'autre part les écarts d'énergie en champ nul des 2 niveaux des doublets $5d_4 d_4'$ et $5d_1' d_1''$ sont connus expérimentalement (72). Seul le paramètre g_k reste alors à déterminer. Dans le doublet $5d_4 d_4'$, deux croisements de niveaux ont été détectés ; il est donc encore possible de juger de la validité du modèle. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau II-14 ; l'écart notable entre positions expérimentales et calculées des résonances ($\overline{\Delta H} = 44\text{G}$) montre qu'un modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 ne peut rendre compte de l'effet Zeeman du doublet $5d_4 d_4'$.

Dans le doublet $5d_1' d_1''$, une seule résonance a été observée. On peut donc en déduire une valeur du paramètre g_k , donc des facteurs de Landé des deux niveaux du doublet (cf tableau II-14), mais on ne peut tester numériquement la validité du modèle utilisé.

Tableau II-14

Doublet $5d_4 d_4'$

Paramètres (*) : $E_{ba} = 0,646 \text{ cm}^{-1}$; $g_k = 1,10$; $g_s = 2,002$

($g_a = 1,21$; $g_b = 0,987$)

Croisement	expérience (G)	Modèle à deux niveaux en découplage ks_2 (G)
A	4864,5	4918
B	5515	5483

$$\overline{\Delta H} = 44 \text{ G}$$

Doublet $5d_1' d_1''$

Paramètres (*) : $E_{ba} = -0,621 \text{ cm}^{-1}$; $g_k = 1,129$; $g_s = 2,002$

($g_a = 1,274$; $g_b = 0,983$)

4°) Conclusion

Les analyses des positions des croisements de niveaux basées sur un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 ont ainsi permis de mettre en évidence une différence très importante entre les configurations $3d$ et $4d$: alors que les effets Zeeman des doublets $3d_4 d_4'$ et $3d_1' d_1''$ s'interprètent parfaitement dans le cadre d'un modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 , cette approximation ne peut rendre compte de nos résultats concernant les doublets $4d_4 d_4'$ et $4d_1' d_1''$. Enfin les doublets de la configuration $5d$, comme ceux de la configuration $4d$, ne semblent pas pouvoir être décrits par ce modèle.

(*) Seul le paramètre g_k a été ajusté. L'écart en énergie E_{ba} est fixé à la valeur expérimentale tabulée par C. Moore (72) et le paramètre g_s est fixé à la valeur du facteur de Landé de l'électron libre.

B) Effet Stark

La profonde différence dans l'analyse de nos résultats expérimentaux concernant les configurations 3d et 4d peut être imputée à un déplacement par effet Stark des résonances observées (dû à un champ électrique motionnel). A cet égard, les situations des configurations 3d et 4d (ou 5d) sont tout à fait différentes : tandis que la configuration 3d est nettement isolée de toute configuration de parité opposée, les doublets étudiés dans la configuration 4d sont très proches de niveaux 4f qui peuvent être couplés par un champ électrique aux niveaux 4d et perturber ainsi les effets Zeeman étudiés.

Cette hypothèse est présentée et analysée ici. Pour en juger le bien-fondé, trois types d'approches ont été utilisés :

- La position des croisements de niveaux a été analysée en introduisant un déplacement Stark d'intensité ajustable dans le cadre d'un modèle à deux niveaux en découplage ks_2
- Divers arguments ont été tirés de la forme des courbes de résonance observées.
- Enfin de nouvelles expériences ont été réalisées en introduisant un champ électrique statique ajustable.

1°) Position du problème

Non seulement la collision He+Ne excite les atomes de néon cible, mais elle leur transfère aussi une impulsion de recul. Dans leur référentiel propre, ces atomes sont donc soumis à un champ électrique motionnel \vec{E} :

$$\vec{E} = \vec{v} \wedge \vec{H} \quad (\text{II-13})$$

Malheureusement, leur vitesse de recul \vec{v} est très mal connue, tant en orientation qu'en module. Dans le cas, vraisemblable, d'un faible transfert d'impulsion entre le projectile et la cible, cette vitesse est pratiquement perpendiculaire à l'axe du jet (*) et le champ électrique motionnel qui en résulte est colinéaire au jet.

(*) On suppose alors que l'atome cible avant excitation est immobile et que la collision est élastique (On néglige les variations d'énergie interne des atomes face à l'énergie cinétique totale du système).

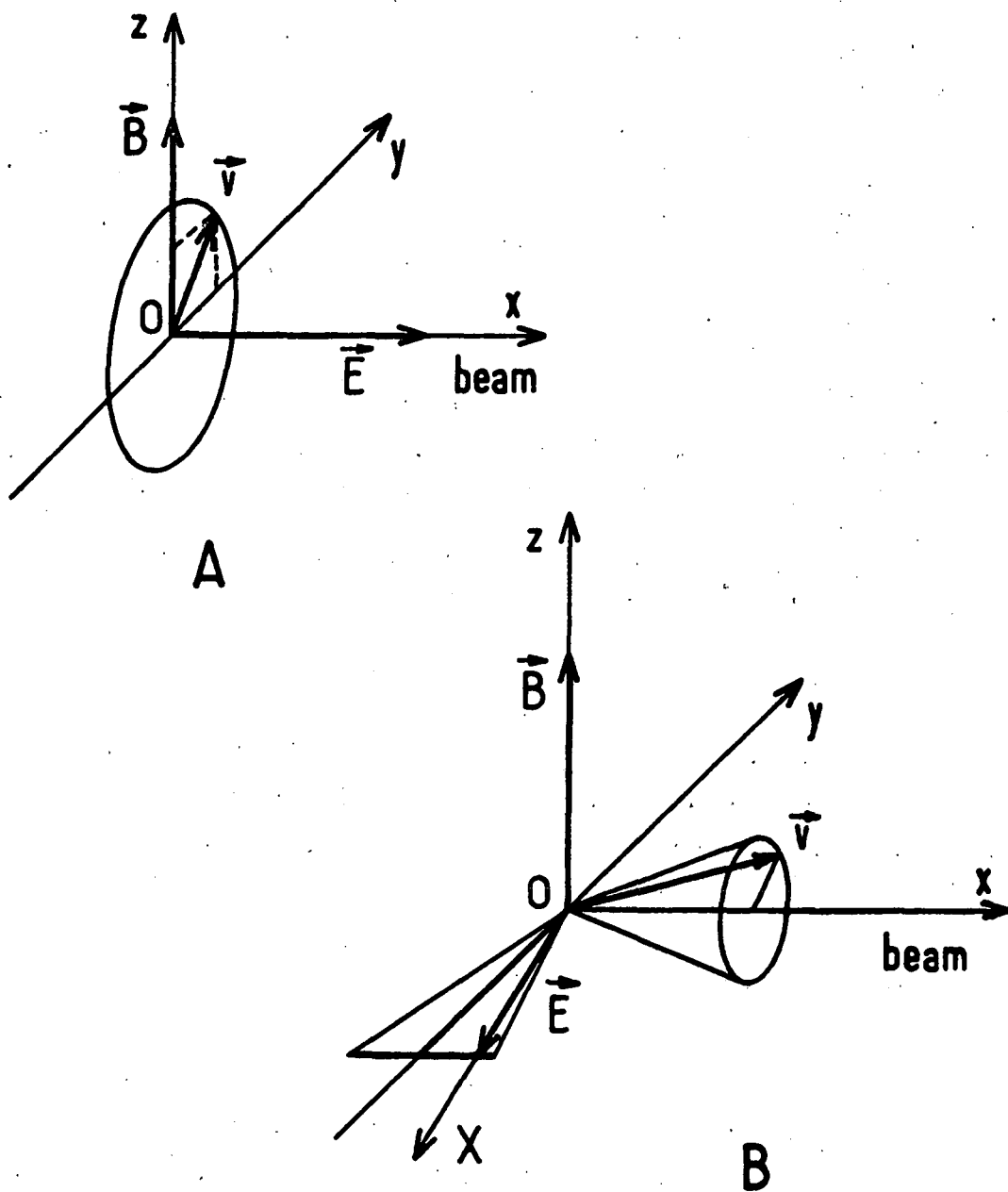


Figure 20 : A . Géométrie de la collision excitatrice à faible transfert d'énergie

B . Géométrie de la collision excitatrice à fort transfert d'énergie

Par ailleurs la symétrie de la collision est celle du jet ; en effet la durée d'une collision (de l'ordre de quelques 10^{-16} s) est beaucoup plus courte que le temps de couplage ($\sim 10^{-12}$ s) avec le champ magnétique perpendiculaire au jet. Donc les vitesses de recul des particules cible sont réparties avec la même symétrie. Il en résulte que le module du champ électrique motionnel varie de 0 à vH . Nous avons déjà observé expérimentalement cette géométrie de collision (illustrée par la figure 20A) dans le cas d'une collision $\text{He}+\text{He}$, lors d'une étude spectroscopique de l'ion He^+ : après collision avec un projectile (hélium neutre) d'énergie 50 keV (d'où $v \sim 1550$ km/s), la vitesse de recul de l'ion He^+ était de l'ordre de 5 km/s (53) (75). On peut a priori observer un transfert d'impulsion plus important : la vitesse de recul aura alors une composante suivant l'axe du jet, qui sera la cause d'une composante du champ électrique suivant l'axe Oy (ce cas plus général est illustré par la figure 20B). A la limite d'un transfert maximum d'impulsion, la vitesse de recul, dirigée suivant Oy , atteint 520 km/s (si l'énergie de l'atome d'hélium incident est 50 keV).

Le champ électrique motionnel résultant \vec{E} est la cause d'un hamiltonien Stark H_S (*) :

$$H_S = -D_x \cdot E = e X_2 E \quad (\text{II-14})$$

qui couple les niveaux 4d (impairs) aux niveaux de parité opposée, en particulier aux niveaux 4f très proches. Par l'intermédiaire de ces niveaux, le champ électrique est donc susceptible de coupler au deuxième ordre en perturbation, les deux sous-niveaux Zeeman qui se croisent. Cet effet est d'autant plus important que le niveau intermédiaire est plus proche du doublet étudié.

La spectroscopie de la configuration 4f est bien connue expérimentalement (76) (77) et son analyse indique que le couplage de Racah γ est un couplage presque pur (78). Les positions relatives des niveaux 4d et 4f de coeur $j_1 = 3/2$ sont présentées sur la figure 21 (l'hamiltonien H_S ne peut coupler que des niveaux de même coeur) ; on peut constater que les niveaux 4f les plus proches qui donnent lieu à un couplage Stark sont distants de 4cm^{-1} seulement du doublet $4d_1^{\prime}d_1^{\prime\prime}$ et de 60cm^{-1} du doublet $4d_4d_4^{\prime}$. Cette situation est très différente de celle des doublets 3d étudiés qui ne peuvent être couplés par effet Stark qu'à des niveaux distants de plus de 1100cm^{-1} (niveaux 4p).

(*) où $D_x = -eX_2$ est la composante suivant l'axe Ox (cf figure 20B) du dipole électrique introduit par l'électron externe.

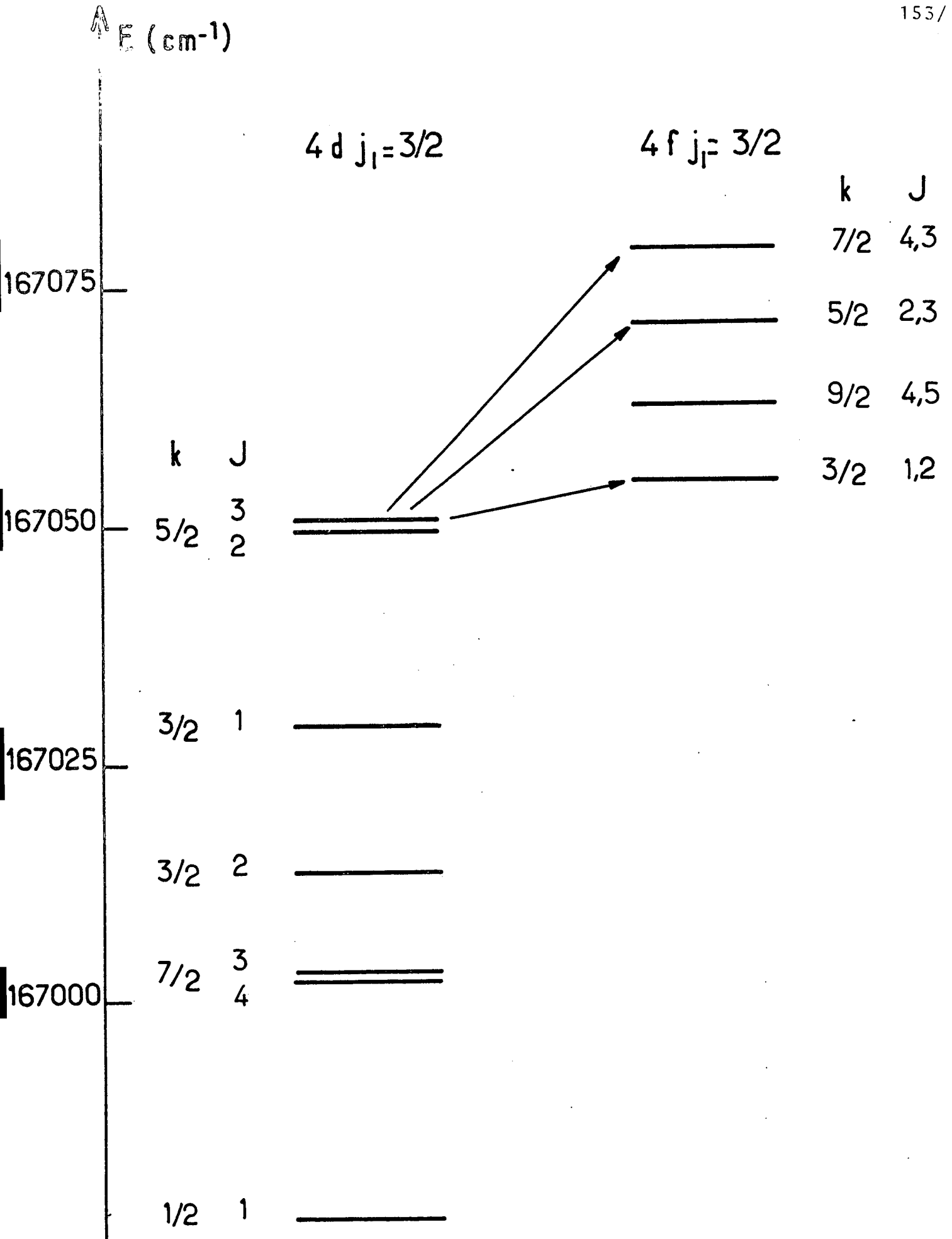


Fig. 21

L'influence du couplage Stark sur les signaux de croisements de niveaux est double (53) :

- Il déplace et élargit la résonance ; le déplacement est proportionnel à la différence $R_{\alpha\alpha} - R_{\beta\beta}$ des éléments diagonaux de l'hamiltonien Stark effectif $R^{(*)}$ dans la base des sous-niveaux Zeeman $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ au point de croisement, tandis que l'élargissement est caractérisé par le terme de couplage $R_{\alpha\beta}$: la largeur de la résonance est multipliée par

$$\sqrt{1 + \frac{4|R_{\alpha\beta}|^2}{\Gamma_a \Gamma_b}}$$

- En plus de la résonance de cohérence, caractéristique d'un signal de croisement de niveaux, il induit une résonance de population, caractéristique d'un signal d'anticroisement de niveaux ; il peut ainsi modifier l'intensité de la résonance.

C'est le premier effet qui justifie cette étude. En effet le déplacement des croisements de niveaux par un éventuel couplage Stark risque d'introduire des erreurs systématiques dans nos mesures. L'importance de ces déplacements est étudiée dans les paragraphes suivants.

(*) On admet ici pouvoir prendre en compte les couplages Stark entre les deux sous-niveaux Zeeman $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ de façon perturbative. L'hamiltonien Stark effectif est alors défini par :

$$R = H_S \sum_f \frac{|f\rangle\langle f|}{E - E_f} H_S$$

Pour que ce traitement soit justifié, il faut d'une part que l'ordre de grandeur de l'hamiltonien Stark soit faible devant la distance E_{d-f} du doublet d aux niveaux f perturbateurs et d'autre part que l'hamiltonien Stark effectif ne mélange pas notablement les deux sous-niveaux Zeeman de même M_J dans le doublet, donc que cet hamiltonien soit faible devant l'hamiltonien Zeeman, d'où :

$$H_S \ll E_{d-f} \quad \frac{H_S^2}{E_{d-f}} \ll H_Z$$

2°) Analyse des déplacements Stark dans un modèle à 2 niveaux en couplage jk.

Pour juger de l'importance d'un éventuel effet Stark motionnel, la position des croisements de niveaux observés dans le doublet $4d'_1 d''_1$ a été analysée en introduisant un déplacement Stark d'intensité ajustable dans le cadre d'un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 . Pour évaluer ce déplacement, on utilise plusieurs hypothèses:

- On admet que le couplage Stark entre les deux sous-niveaux Zeeman qui se croisent ne se fait que par l'intermédiaire des niveaux 4f. En effet les autres niveaux pairs susceptibles d'être couplés aux niveaux 4d par effet Stark sont soit les niveaux 4p à 4000 cm^{-1} , soit les niveaux 5p à 400 cm^{-1} ; de plus on peut penser, en suivant l'approximation hydrogénoïde, que le moment dipolaire 4d - 5p est nettement plus faible que les moments 4d-4f et 4d-4p. (74)

- Dans la configuration 4f, le couplage de Racah est considéré comme un couplage pur, comme le laisse penser l'analyse du spectre de cette configuration (78).

Dans le référentiel OXYZ où l'axe de quantification Oz est défini par la direction du champ magnétique et l'axe OX par la direction du champ électrique (cf. fig.20B- la direction OX n'est pas fixe par rapport au laboratoire, mais dépend de la vitesse de recul de l'atome étudié), l'hamiltonien Stark s'écrit :

$$H_S = \frac{eE}{\sqrt{2}} r_2 \begin{pmatrix} (1) & (1) \\ C_2 - 1 & -C_2 \ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II-15})$$

où $C_2^{(1)}$ est le vecteur unitaire $\frac{\vec{r}_2}{r_2}$ caractérisant la position de l'électron externe (indiqué 2) et où $E = v_{\perp} H$ (si v_{\perp} est la composante de la vitesse de recul perpendiculaire au champ magnétique). Alors, si on assimile les deux niveaux du doublet $4d'_1 d''_1$ à des niveaux de coeur $j_1 = 3/2$ et tels que $k = 5/2$, on peut calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien Stark entre l'un de ces niveaux et un niveau 4f quelconque :

$$\begin{aligned} & \langle 4d, j_1=3/2, k; J M_J | H_S | 4f, j'_1, k'; J' M'_J \rangle = H \left(e v_{\perp} \int R_{4d} R_{4f} r dr \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \langle j_1, k, J || C_2^{(1)} || j'_1, k', J' \rangle \\ & \times (-)^{J-M_J} \left[\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & -1 & M'_J \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 1 & M'_J \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-16})$$

où l'élément de matrice réduit s'écrit (*) :

(*) Rappelons la notation : $\hat{J} = \sqrt{2J+1}$

$$\langle j_1, k, J \parallel C_2^{(1)} \parallel j_1', k', J' \rangle = (-)^{J'+1} \delta(j_1, j_1') \sqrt{3} \begin{matrix} \hat{k} & \hat{k}' & \hat{J} & \hat{J}' \end{matrix}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 3 \\ k' & 3/2 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & 1 & k' \\ J' & 1/2 & J \end{matrix} \right\} \quad (\text{II-17})$$

L'intensité de l'hamiltonien Stark est donc caractérisée par le produit $x = v_1 \int R_{4d} R_{4f} r dr$, qui est considéré ici comme un paramètre ajustable.

Dans la mesure où on impute ici l'écart entre nos résultats expérimentaux et un modèle à deux niveaux en couplage de Racah à un effet Stark motionnel, on s'attend à des déplacements Stark importants (plusieurs centaines de Gauss), donc à un effet Stark intense (hamiltonien de l'ordre du cm^{-1}). Cet hamiltonien est d'un ordre de grandeur comparable à la distance entre le doublet $4d_1' d_1''$ et les niveaux 4f les plus proches (soit 4cm^{-1}). Il ne peut alors être pris en compte perturbativement. On doit donc traiter simultanément les hamiltoniens Zeeman du doublet $4d_1' d_1''$ (supposé isolé des autres niveaux de la configuration 4d) et des niveaux 4f et l'hamiltonien Stark de couplage. Ainsi les positions des croisements de niveaux dépendent à la fois des facteurs de Landé des deux niveaux du doublet (c'est-à-dire en fin de compte du facteur $g_k = 5/2$) et du paramètre x caractérisant l'intensité de l'effet Stark.

Les sens des déplacements Stark sont fixés par la nature angulaire et les positions relatives des niveaux considérés, mais sont indépendants de l'intensité x de l'hamiltonien Stark. Or les déplacements Stark affectant certains croisements sont de sens opposé aux déplacements expérimentalement observés pour ces résonances ; ainsi l'introduction d'un effet Stark, d'intensité quelconque, ne permet pas de mieux rendre compte des positions de ces signaux que le seul modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 . D'ailleurs si on ajuste le paramètre x de façon à rendre compte simultanément de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant le doublet $4d_1' d_1''$, les déviations minimales entre positions théoriques et expérimentales des croisements de niveaux s'obtiennent en l'absence d'effet Stark ($x=0$). Ceci montre qu'on ne peut en aucun cas expliquer l'écart entre nos résultats expérimentaux et un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 par l'existence de déplacements dus à un effet Stark motionnel.

3°) Discussion de la forme des courbes de résonance

Un éventuel couplage Stark entre les deux sous-niveaux Zeeman au voisinage d'un point de croisement est cause non seulement d'un déplacement

du signal de résonance, mais encore de son élargissement. Si on adopte un traitement perturbatif de l'hamiltonien Stark (*), cet élargissement est caractérisé par le terme de couplage $R_{\alpha\beta}$ de l'hamiltonien Stark effectif R entre les deux sous-niveaux Zeeman au point de croisement, tandis que le déplacement est proportionnel à $R_{\alpha\alpha} - R_{\beta\beta}$ (cf § 1°/).

L'hamiltonien effectif R , donc l'élargissement et le déplacement de la résonance, peuvent être calculés en utilisant les hypothèses développées au paragraphe précédent. (Notons que toutes ces quantités sont proportionnelles à x^2). On montre alors que pour chacun des croisements $4d_4d'_4$ et $4d_1d''_1$:

$$\left| \frac{R_{\alpha\alpha} - R_{\beta\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right| \leq 4 \quad (\text{II-18})$$

donc que la largeur totale de chaque résonance, soit $2\sqrt{\bar{\Gamma}^2 + 4R_{\alpha\beta}^2}$, est égale ou supérieure à son déplacement Stark, soit $|R_{\alpha\alpha} - R_{\beta\beta}|$.

Ainsi l'existence de déplacements Stark importants aurait entraîné un très net élargissement des résonances. Or les largeurs des signaux détectés tant dans la série $4d_4d'_4$ que dans la série $4d_1d''_1$ sont toutes de l'ordre de quelques Gauss (cf paragraphe II, Tableaux II-4 et 5). Ainsi on obtient la confirmation de ce que l'existence d'un éventuel effet Stark motionnel ne permet pas d'expliquer nos données expérimentales concernant la configuration $4d$.

Des résultats précédents, on peut encore déduire un majorant des déplacements Stark des croisements de niveaux $4d$. La première résonance de chacune des séries $4d_4d'_4$ et $4d_1d''_1$ a été moins affectée que les suivantes par les élargissements d'origine expérimentale. Si on admet que, pour ces résonances, l'élargissement est entièrement dû à un effet Stark motionnel, on peut obtenir un ordre de grandeur maximum de l'hamiltonien Stark, donc des déplacements dont il est responsable. Ces déplacements maximum pour chacun des croisements étudiés dans la configuration $4d$ sont présentés dans le tableau II-15. Tous sont faibles au plus de l'ordre de quelques Gauss. On peut donc affirmer que l'effet Stark

(*) Le choix d'un traitement perturbatif de l'hamiltonien Stark pour les croisements $4d_4d'_4$ est justifié (distance entre le doublet $4d_4d'_4$ et les niveaux $4f$ les plus proches $\sim 60\text{cm}^{-1}$). Pour les croisements $4d_1d''_1$ (distance $4d_1d''_1 - 4f \sim 4\text{cm}^{-1}$) ce choix n'est justifié que dans la mesure où la vitesse de recul des atomes de néon n'est pas trop importante. Nous avons donc vérifié que les estimations du rapport déplacement/élargissement des résonances $4d_1d''_1$ obtenues par un traitement non perturbatif d'un hamiltonien Stark important ne diffèrent pas notablement de celles obtenues par un traitement perturbatif.

Tableau II-15

Majoration des déplacements Stark des résonances 4d

croisement $4d_4 d'_4$	déplacement (G)	croisement $4d'_1 d''_1$	déplacement (G)
A	1,2	A'	-2,4
B	1,1	B'	-2,7
C	0,6	C'	-2,0
D	-0,8	D'	1,4
E	-3,8		

motionnel perturbe peu nos résultats.

Enfin si on suppose encore que l'intégrale radiale $\int R_{4d} R_{4f} r dr$ est voisine de sa valeur calculée dans un modèle hydrogénoïde, soit $\sqrt{252} a_0$ (on montrera plus loin que cette hypothèse est justifiée), on peut déterminer une valeur maximale de la vitesse de recul des atomes de néon ; celle-ci est de l'ordre de 120 km/s.

4°) Expériences en présence d'un champ électrique extérieur

On a vu au paragraphe 1°) que l'influence d'un couplage Stark sur les signaux de croisement de niveaux est double:

- Il y a déplacement, et élargissement de la résonance. Cet effet a été étudié aux paragraphes précédents.

- Le couplage Stark induit une résonance de population, qui se superpose à la résonance de cohérence ; il peut ainsi modifier l'intensité de la résonance et en particulier, l'augmenter.

On peut tirer parti de ce second effet pour tenter de mettre en évidence des signaux de croisement de niveaux peu intenses, pour lesquels les cohérences excitées par la collision sont faibles (par exemple dans la configuration 5d). C'est cette éventualité qui nous a incités à réaliser de nouvelles expériences en présence d'un champ électrique statique extérieur. L'intérêt de disposer d'un tel champ est d'éliminer toute incertitude quant à la direction et au module du champ perçu par les atomes et de pouvoir en ajuster l'intensité.

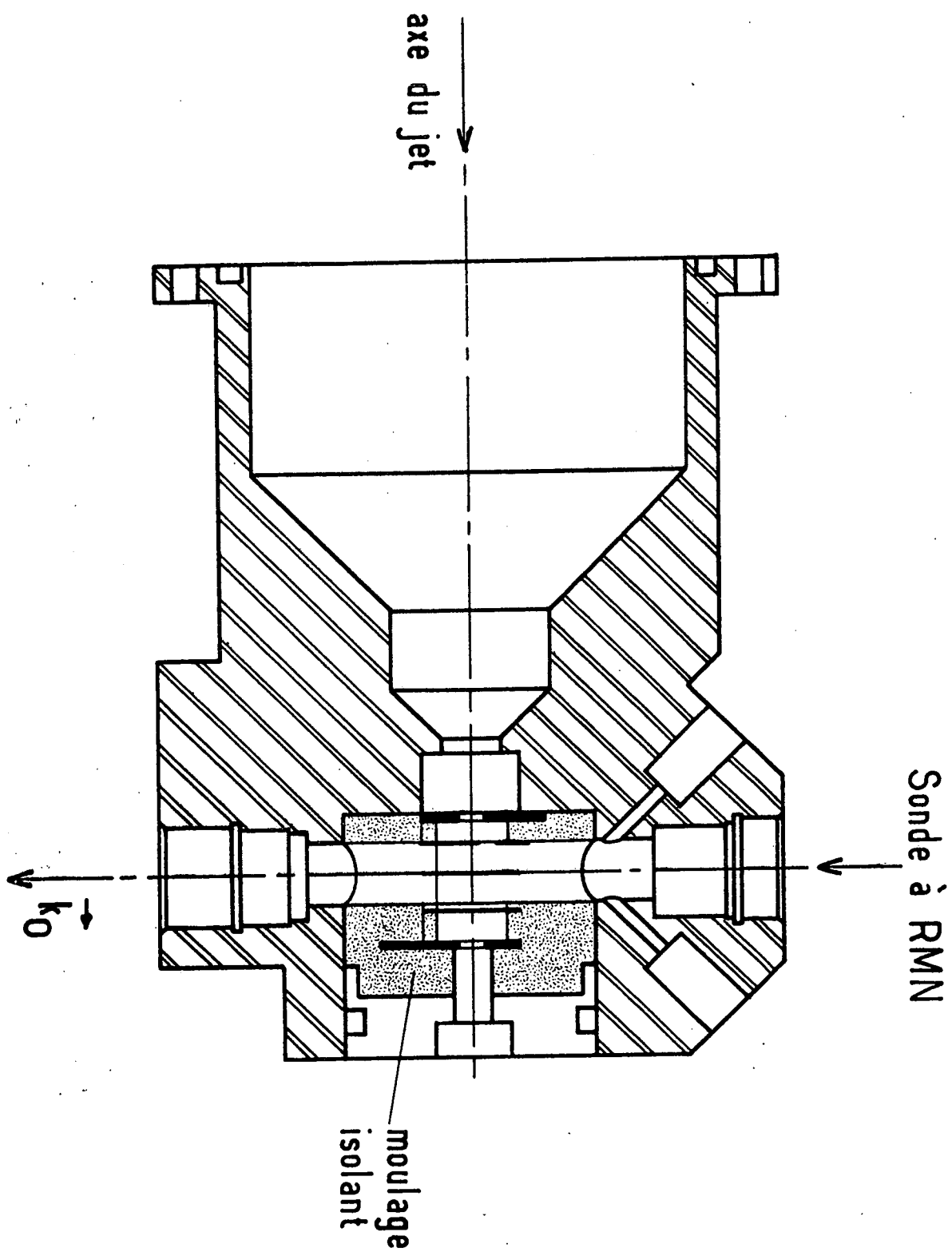


Fig. 22A

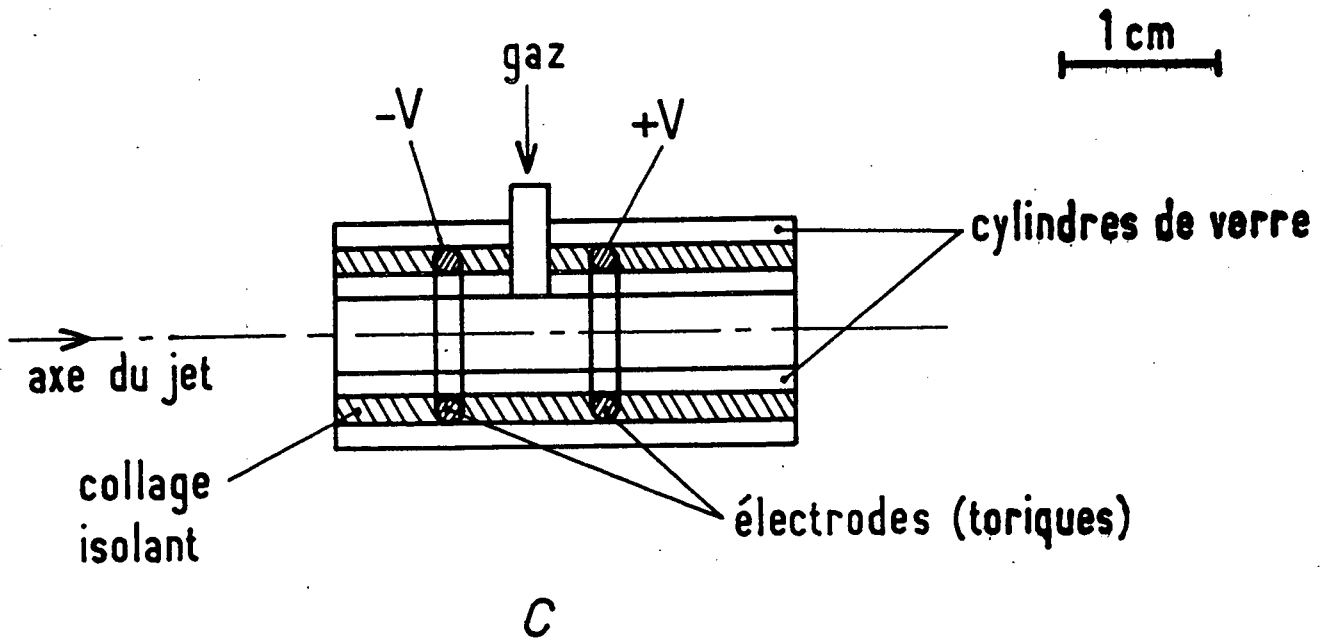
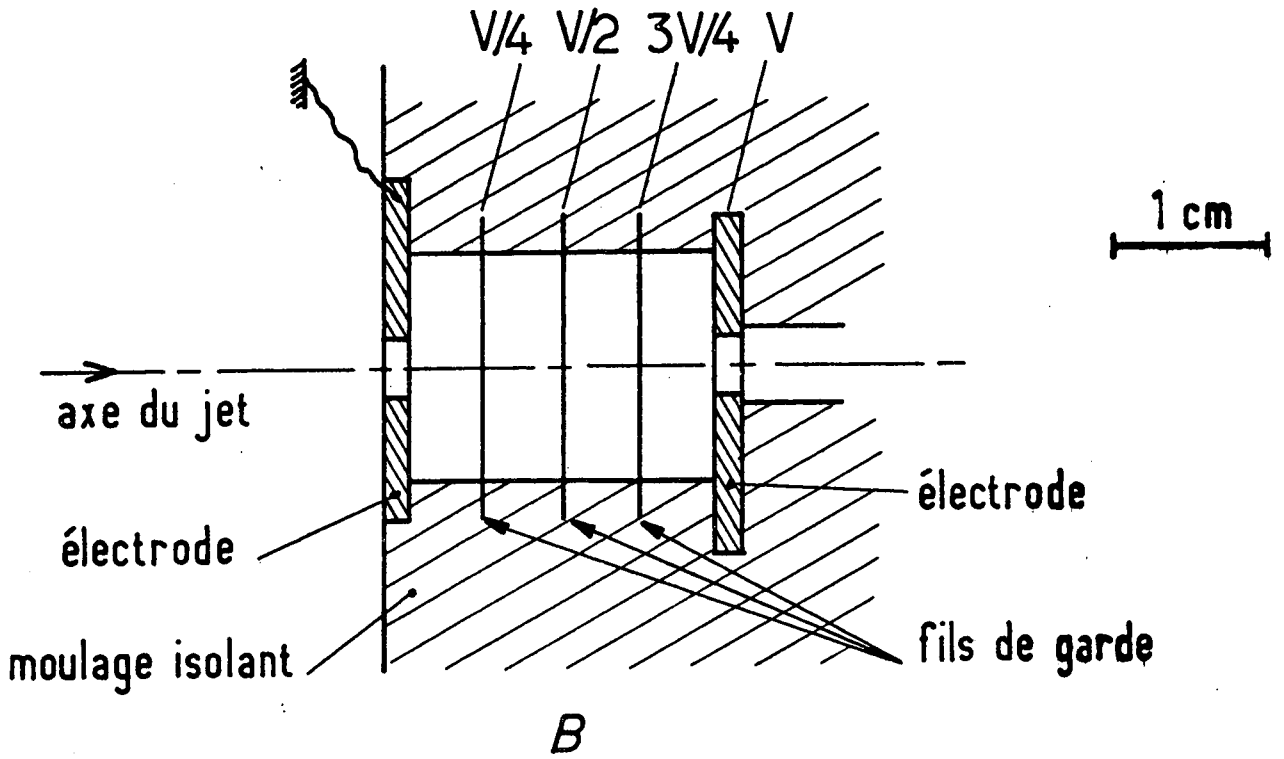


Fig. 22 B et C Systèmes d'électrodes

Cette étude a nécessité la construction d'une nouvelle cellule, présentée sur la figure 22 A. Le champ électrique statique, parallèle au jet, est créé par un système d'électrodes placé dans une cavité située au centre de la cellule. Plusieurs systèmes d'électrodes ont été utilisés. Le premier (cf figure 22B), constitué de deux plans métalliques (potentiels 0 et V), est complété par trois paires d'électrodes filiformes supplémentaires (potentiels V/4, V/2 et 3V/4) qui limitent les effets de bord. Toutes ces électrodes sont moulées dans une résine isolante. La fragilité de ce dispositif (claquages, pulvérisation) nous a amené à le remplacer par un second système d'électrodes (cf fig. 22C) dans lequel deux électrodes annulaires sont maintenues entre deux tubes de verre. Le reste de la cellule de collision est analogue à celle décrite précédemment (cf paragraphe I-D) : deux voies sont disponibles, l'une pour la détection optique (à 90° du jet), et l'autre pour la sonde à R.M.N..

Les expériences réalisées avec ce dispositif ont exclusivement concerné la première résonance (à 4796 G) du doublet $5d'_1d''_1$. En effet, la situation y est encore plus favorable à l'existence d'un couplage Stark important que dans le doublet $4d'_1d''_1$: d'une part les niveaux 5f les plus proches (niveaux 5f, $j_1=3/2$, $k=3/2$) sont à $3,4 \text{ cm}^{-1}$ du doublet $5d'_1d''_1$, d'autre part les niveaux 5d sont a priori plus polarisables que les niveaux 4d. La résonance a été observée avec les deux systèmes d'électrodes, en présence de champs électriques importants, de l'ordre de plusieurs centaines de V/cm (*), sans mettre en évidence ni déplacement, ni élargissement, ni augmentation du signal. En particulier, nos expériences montrent que, dans les conditions de champ électrique utilisées, la résonance est déplacée de moins de 5G. Si on admet que le couplage Stark entre les deux sous-niveaux Zeeman se fait surtout par l'intermédiaire des niveaux 5f et que le couplage de Racah est un couplage pur à la fois dans les configurations 5d et 5f, il est possible de calculer l'hamiltonien effectif de couplage entre les deux sous-niveaux Zeeman au point de croisement (cf paragraphe précédent): la seule inconnue est alors le moment dipolaire $\int R_{5d} R_{5f} r dr$.

(*) Avec le premier système d'électrodes, le champ électrique utilisé est de l'ordre de 100 V/cm (V=200V). Avec le second système, le champ est plus difficile à estimer ; on peut cependant penser qu'on a obtenu un champ de l'ordre de 500V/cm (V=1kV), si toutefois le verre n'écrante pas le champ.

Les expériences présentées ici montrent que cette intégrale ne peut être très supérieure à sa valeur calculée dans un modèle hydrogénoïde (*) soit :

$$\int R_{5d} R_{5f} r dr = 30 a_0$$

Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'intégrale évaluée est surtout sensible à la nature des fonctions d'onde aux grandes valeurs de r , c'est-à-dire dans la région très extérieure au coeur $2p^5$, où le potentiel de l'électron externe est pratiquement hydrogénoïde (cf chapitre IV).

Ainsi ces expériences n'ont pas permis de mettre en évidence de nouvelles résonances ou d'amplifier les signaux de croisement de niveaux déjà observés. Cependant elles montrent que, même dans les conditions les plus favorables et en présence de champs électriques importants, l'effet Stark ne peut induire que des déplacements très faibles des résonances étudiées. On obtient donc là une confirmation expérimentale des résultats obtenus aux paragraphes précédents.

5°) Conclusion

Dans les paragraphes précédents, l'éventualité d'un couplage Stark au deuxième ordre entre niveaux nd a été étudiée. Ce couplage, par l'intermédiaire des niveaux nf ($n=4,5$) pourrait en effet perturber nos résultats expérimentaux.

Par une analyse tant des positions que des largeurs des résonances observées, nous avons montré qu'on ne peut interpréter nos résultats expérimentaux concernant la configuration $4d$ par l'existence d'un couplage Stark entre niveaux $4d$ et $4f$. Il a été possible de majorer les déplacements des signaux $4d$ dont un tel couplage serait responsable : ces déplacements sont au

(*) En utilisant cette estimation de l'intégrale radiale de couplage, le déplacement du croisement de niveaux étudié induit par un champ $E = 500$ V/cm est de l'ordre de $5G$.

plus de l'ordre de quelques Gauss. Ces conclusions ont été confirmées par une analyse expérimentale de l'effet Stark dans la configuration 5d.

L'écart entre nos résultats concernant les doublets 4d et 5d et un modèle à 2 niveaux isolés en découplage ks_2 n'est donc pas lié à l'existence d'un champ électrique motionnel dans nos conditions expérimentales.

C) Analyse de l'effet Zeeman des doublets $4d_4 d'_4$ et $4d'_1 d_1$ par des modèles à deux niveaux moins restrictifs.

1°) Introduction

Au paragraphe A, on a montré que aucun des doublets étudiés dans la configuration 4d ne pouvait être assimilé à un système isolé de deux niveaux en découplage ks_2 . Pour tenter de rendre compte de l'effet Zeeman de ces doublets, on doit alors remettre en cause la validité des hypothèses du modèle utilisé. Ces hypothèses sont de deux types :

- hypothèse concernant la nature angulaire des fonctions d'onde des niveaux du doublet (k bon nombre quantique pour chacun des deux niveaux).
- hypothèse concernant les couplages entre les deux niveaux du doublet et les niveaux extérieurs (système isolé).

Donc, dans ce paragraphe, deux types de modèles ont surtout été utilisés :

- Dans un premier temps, chaque doublet va être assimilé à un système isolé à deux niveaux, sans aucune hypothèse supplémentaire sur la nature angulaire des fonctions d'onde.
- Ensuite le système à deux niveaux ne sera plus considéré comme isolé : les couplages entre chaque niveau du doublet et les niveaux extérieurs seront pris en compte de façon perturbative, ce qui nous amènera à envisager des termes quadratiques en champ magnétique dans l'hamiltonien du système à deux niveaux.

Enfin l'existence de termes quadratiques en champ dans l'hamiltonien peut aussi être attribué à l'effet diamagnétique. Cette dernière hypothèse sera aussi étudiée dans le cadre d'un modèle à deux niveaux en découplage ks_2 .

Les analyses auxquelles ont conduit ces différents modèles sont exposées en détail dans les paragraphes 2°, 3°, et 4°. Un résumé des conclusions qui en ont été tirées est présenté au paragraphe 5°. On y retrouvera, dégagées des détails de la méthode, les principales conclusions que les modèles à deux niveaux permettent d'obtenir.

2°) Système isolé de deux niveaux en dehors du couplage de Racah.

Dans le modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 , on a supposé que k est un bon nombre quantique pour les deux niveaux de chaque doublet. Cette hypothèse est maintenant abandonnée. Par contre chaque doublet est encore considéré comme un système isolé. La restriction de l'hamiltonien atomique au système à deux niveaux $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ s'écrit alors (*) :

$$\begin{vmatrix} E_a + mg_a \mu_B H & g_{ab} \sqrt{J_a^2 - m^2} \mu_B H \\ g_{ab} \sqrt{J_a^2 - m^2} \mu_B H & E_b + mg_b \mu_B H \end{vmatrix} \quad (\text{II-19})$$

Pour décrire l'hamiltonien Zeeman, trois constantes g_a , g_b et g_{ab} sont nécessaires (théorème de Wigner-Eckart). Et en l'absence d'hypothèse sur la nature des fonctions d'onde $|a\rangle$ et $|b\rangle$, on ne peut trouver de relation entre ces 3 constantes. L'hamiltonien (II-19) peut donc être considéré comme la forme la plus générale d'un hamiltonien linéaire en champ magnétique.

Dans la mesure où l'écart d'énergie E_{ba} en champ nul entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ est connu (cf éq. II-12), l'étude des croisements de niveaux permet de déterminer les trois paramètres g_a , g_b et g_{ab} .

Pour un doublet donné, en comparant les résultats de cet ajustement à ceux du paragraphe précédent, on peut juger de l'intérêt de l'hypothèse suivant laquelle k est un bon nombre quantique pour les deux niveaux du doublet. Le critère de ce test est la comparaison des écarts

$$\langle \Delta H \rangle = \sqrt{\frac{Y}{n-p}} \quad (\text{II-20})$$

(*) On utilise ici les mêmes notations qu'au paragraphe A.

où n est le nombre de résultats expérimentaux et p le nombre de paramètres à déterminer (cf appendice 7). Comme on peut le constater avec le tableau II-16, l'abandon de l'hypothèse k bon nombre quantique a permis une nette amélioration de l'accord entre valeurs expérimentales et théorique. Cette amélioration n'est pourtant pas suffisante pour être entièrement satisfaisante. Ceci montre qu'il est maintenant nécessaire de mettre en cause l'hypothèse selon laquelle chaque doublet forme un système isolé. Ces résultats montrent encore que, dans le cadre d'une approximation à deux niveaux, l'effet Zeeman des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1'd_1''$ ne peut pas être interprété par un simple hamiltonien linéaire en champ magnétique.

Tableau II-16

	Système isolé à 2 niveaux en dehors du couplage de Racah ($p=3$)	système isolé à 2 niveaux en découplage ks_2 ($p=2$)
Doublet $4d_4d_4'$	$\langle \Delta H \rangle = 44G$ $g_4 = 1,235$; $g_3 = 0,976$ $g_{34} = 0,157$	$\langle \Delta H \rangle = 84G$
Doublet $4d_1'd_1''$	$\langle \Delta H \rangle = 91G$ $g_3' = 1,39$; $g_2' = 1,14$ $g_{23}' = 0,26$	$\langle \Delta H \rangle = 296 G$

3°) Prise en compte des effets des niveaux extérieurs au doublet.

Hamiltoniens quadratiques en champ.

a) Discussion de la méthode utilisée.

Les deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ d'un doublet sont couplés par l'hamiltonien Zeeman aux autres niveaux $|c\rangle$ de la configuration (et éventuellement à des états d'autres configurations, en cas d'interactions de configurations). En considérant jusqu'ici le doublet $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ comme un système isolé, on a ignoré ce couplage. Il faut remarquer ici que cette hypothèse peut éventuellement être assez grossière, car les niveaux les plus proches de chacun des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1'd_1''$ sont distants de $\Delta E \sim 50\text{cm}^{-1}$

tandis que l'hamiltonien Zeeman, responsable du couplage, peut atteindre 1cm^{-1} . Ces ordres de grandeur montrent aussi qu'il est possible de tenir compte de ces couplages de façon perturbative. Ainsi l'influence de ces couplages sur les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ peut être prise en compte par un hamiltonien effectif H_E qui s'écrit (en se limitant au deuxième ordre en perturbation) :

$$H_E = P_0 H_Z \sum_c \frac{|c\rangle\langle c|}{E - E_c} H_Z P_0 \quad (\text{II-21})$$

avec $P_0 = |a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|$

Cet hamiltonien est donc quadratique en champ magnétique .

De ce fait, sa décomposition tensorielle se limite à :

$$H_Q = (T_0^{(0)} + T_0^{(2)}) (\mu_B H)^2 \quad (\text{II-22})$$

Ce résultat représente en effet la forme la plus générale d'un hamiltonien quadratique en champ. Ses éléments de matrice dans la base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ s'écrivent alors :

$$\begin{vmatrix} \left[S_a + Q_a [3m^2 - J_a(J_a+1)] \right] (\mu_B H)^2 & Q_{ab} m \sqrt{J_a^2 - m^2} (\mu_B H)^2 \\ Q_{ab} m \sqrt{J_a^2 - m^2} (\mu_B H)^2 & \left[S_b + Q_b [3m^2 - J_b(J_b+1)] \right] (\mu_B H)^2 \end{vmatrix} \quad (\text{II-23})$$

où S_i et Q_i sont proportionnels à $\langle J_i || T^{(0)} || J_i \rangle$ et $\langle J_i || T^{(2)} || J_i \rangle$ ($i=a$ ou b) et où Q_{ab} est proportionnel à $\langle J_a || T^{(2)} || J_b \rangle$.

La prise en compte de cet hamiltonien dans le calcul des croisements de niveaux introduit 4 nouveaux paramètres ajustables : $S_{ba} = S_b - S_a$, Q_a , Q_b et Q_{ab} (En effet le terme scalaire $\frac{1}{2}(S_a + S_b)(\mu_B H)^2$ ne provoque, pour un champ magnétique donné, qu'une translation d'ensemble de tous les sous-niveaux Zeeman du doublet et n'introduit donc pas de déplacement des croisements de niveaux). Donc la prise en compte simultanée des hamiltoniens linéaire et quadratique en champ sous leur forme la plus générale (hamiltoniens II-19 et II-23) nécessite l'introduction de 7 paramètres ajustables on ne dispose pas d'un nombre suffisant de résultats expérimentaux pour pouvoir

l'envisager. Il est donc impossible d'abandonner simultanément les deux hypothèses du modèle à deux niveaux en couplage de Racah (k bon nombre quantique et système isolé).

On peut cependant juger de l'importance de l'hamiltonien quadratique (II-23) en supposant par exemple que le couplage de Racah est un couplage pur pour l'ensemble de la configuration 4d. Dans ce cas, les facteurs de Landé de chacun des niveaux sont connus (si on néglige les corrections relativistes):

$$\begin{array}{llll} d_4 & : & g_4 = 1,2506 & ; & d_4 & : & g_3 = 1,0358 \\ d_1' & : & g_3' = 1,2704 & ; & d_1'' & : & g_2' = 0,9777 \end{array} \quad (\text{II-24})$$

L'hamiltonien Zeeman étant ainsi défini, on peut ajuster l'hamiltonien quadratique pour rendre compte des positions des croisements de niveaux. L'accord obtenu est bon pour le doublet $d_4 d_4'$ ($\overline{\Delta H} = 22G$), excellent pour le doublet $d_1' d_1''$ ($\overline{\Delta H} = 0G$), ce qui montre l'importance des effets non linéaires en champ. Les déterminations des paramètres de l'hamiltonien quadratique (comprises entre $10^{-2}cm$ et $10^{-1}cm$) sont trop corrélées aux valeurs introduites des facteurs de Landé pour avoir une signification quantitative, mais ces résultats laissent penser qu'un ajustement simultané des hamiltoniens linéaire et quadratique en champ permettrait de rendre compte de l'effet Zeeman des deux doublets de la configuration 4d.

b) Ajustement d'un hamiltonien quadratique.

Compte tenu du petit nombre de données expérimentales dont nous disposons, l'ajustement simultané des hamiltoniens linéaire et quadratique ne peut être effectué que dans le cadre d'hypothèses restrictives sur la nature des fonctions d'onde $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Comme au paragraphe A, on admet ici que les deux niveaux de chaque doublet appartiennent à un sous-espace de nombre quantique k déterminé. De plus, on peut admettre que le facteur de Landé g_{S_2} associé au spin \vec{S}_2 de l'électron externe est égal au facteur de Landé de l'électron libre (on néglige alors les corrections relativistes à l'hamiltonien Zeeman de l'électron externe, ainsi que certains termes correctifs dus aux interactions de configurations -cf chapitre I). Alors l'hamiltonien Zeeman du système à deux niveaux (cf équation II-8) est défini par un seul paramètre ajustable (g_k).

Par ailleurs, on ne peut tenir compte de l'hamiltonien quadratique sous sa forme la plus générale (qui nécessite l'introduction de 4 paramètres supplémentaires) ; il est donc nécessaire d'éliminer de cet hamiltonien les termes les moins significatifs. Dans la mesure où k est un bon nombre quantique dans le sous-espace $\{|a\rangle, |b\rangle\}$, l'hamiltonien quadratique en champ (sous sa forme la plus générale) peut être écrit :

$$H_Q = (\mu_B H)^2 \left[\sum_{r=0,1} A_r \{ k^{(r)} s_2^{(r)} \}_0^{(0)} + B_2 \{ k^{(2)} s_2^{(0)} \}_0^{(2)} + \sum_{r=1,2,3} C_r \{ k^{(r)} s_2^{(1)} \}_0^{(2)} \right] \quad (\text{II-25})$$

Le terme entièrement scalaire $A_0 \{ k^{(0)} s_2^{(0)} \}_0^{(0)} (\mu_B H)^2$ ne provoque (à un champ magnétique donné) qu'une translation d'ensemble de tous les sous-niveaux Zeeman du doublet ; ce terme n'introduit donc pas de déplacement des signaux de croisements de niveaux. Bien évidemment les 4 coefficients S_{ba} , Q_a , Q_b et Q_{ab} introduits en (II-23) peuvent être calculés en fonction des 5 paramètres A_1 , B_2 et C_r ($r = 1, 2, 3$).

Tous ces paramètres ne peuvent être déterminés simultanément à g_k . Pour pouvoir effectuer un ajustement simultané des termes linéaire et quadratique en champ de l'hamiltonien du système à deux niveaux, il est encore indispensable de faire des hypothèses sur la nature tensorielle de l'hamiltonien quadratique H_Q : dans ce dernier, on ne prend arbitrairement en compte qu'une ou deux des formes tensorielles apparaissant dans le développement (II-25). Il est alors possible de juger successivement de l'importance de chacune d'entre elles (*).

(*) Il est toutefois très difficile d'estimer le poids A_1 de la forme tensorielle $\{ k^{(1)} s_2^{(1)} \}_0^{(0)} (\mu_B H)^2$, qui est toujours très corrélé à g_k

Dans le cas du doublet $4d_4 d_4'$, on montre ainsi que l'hamiltonien quadratique est bien représenté par une somme de termes proportionnels respectivement à $\{ k^{(2)} s_2^{(0)} \}_0^{(2)} (\mu_B H)^2$ et à $\{ k^{(1)} s_2^{(1)} \}_0^{(2)} (\mu_B H)^2$, tandis que, dans le cas du doublet $4d_1' d_1''$ la contribution prépondérante à l'hamiltonien quadratique H_Q provient de la forme tensorielle $\{ k^{(1)} s_2^{(1)} \}_0^{(2)} (\mu_B H)^2$.

Les résultats des ajustements correspondants sont présentés dans le tableau II-17. On constate tout d'abord que la prise en compte d'un hamiltonien quadratique (même limitée à ses composantes tensorielles les plus importantes) dans le cadre d'un système à deux niveaux en couplage de Racah permet de mieux rendre compte des positions des croisements de niveaux qu'un modèle à deux niveaux isolés en dehors du couplage de Racah (les données comparatives des différents modèles sont regroupées dans le tableau II-18). Ceci indique l'importance du terme quadratique dans l'hamiltonien à deux niveaux, et laisse penser que la prise en compte de ce terme est plus justifiée que celle d'un écart au couplage de Racah des deux niveaux du doublet.

Tableau II-17

Modèle à deux niveaux - hamiltonien quadratique

<u>Doublet $4d_4 d_4'$</u>	$\langle \Delta H \rangle =$	31G
Hamiltonien linéaire :	$g_k =$	1,071
Hamiltonien quadratique :	$B_2 =$	$4,2 \cdot 10^{-4}$ cm ; $C_1 =$ 0,29 cm
	$g_4 =$ 1,19 ;	$g_3 =$ 0,95
	$Q_4 =$ 0,01 cm ;	$Q_3 =$ $3 \cdot 10^{-3}$ cm ; $Q_{34} =$ 0,02 cm
<u>Doublet $4d_1' d_1''$</u>	$\langle \Delta H \rangle =$	58G
Hamiltonien linéaire :	$g_k =$	1,146
Hamiltonien quadratique :	$C_1 =$	- 0,54 cm
	$g_3' =$ 1,29 ;	$g_2' =$ 1,00
	$Q_3' =$ -0,013 cm ;	$Q_2' =$ -0,013 cm ; $Q_{23}' =$ 0,04cm

Les ajustements présentés dans le tableau II-17 permettent aussi d'estimer l'ordre de grandeur de l'hamiltonien quadratique H_Q : ses constantes

caractéristiques Q_a , Q_b et Q_{ab} sont typiquement comprises entre $5 \cdot 10^{-3} \text{cm}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{cm}$, tant pour le doublet $4d_4 d'_4$ que pour le doublet $4d'_1 d''_1$. Ceci conduit, pour un champ de 1T. (soit 10^4G , donc $\mu_B H \sim 0,5 \text{cm}^{-1}$), à un hamiltonien quadratique de l'ordre de 10^{-3}cm^{-1} à 10^{-2}cm^{-1} , ce qui est important (*). Cette estimation nous sera utile pour interpréter l'origine de cet hamiltonien (cf paragraphes suivants et chapitre IV).

c) Discussion des niveaux perturbateurs .

L'hamiltonien quadratique qui vient d'être mis en évidence peut avoir a priori plusieurs origines qui seront discutées dans la suite de ce chapitre. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà montré, il peut être dû à l'existence de couplages entre les deux niveaux du doublet et les niveaux extérieurs. Les modèles à deux niveaux utilisés dans ce chapitre ne permettent pas d'identifier les niveaux perturbateurs. De l'estimation de l'hamiltonien quadratique, on peut cependant déduire une borne maximale de la distance ΔE_{\min} du plus proche niveau perturbateur. En effet les éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien effectif H_E peuvent être majorés suivant :

$$| \langle i | H_E | i \rangle | \leq \frac{ \langle i | H_Z^2 | i \rangle }{ \Delta E_{\min} } \quad (\text{II-26})$$

En utilisant les estimations des paramètres caractéristiques de l'hamiltonien quadratique (cf tableau II-17), on peut majorer ΔE_{\min} ; pour chacun des deux doublets $4d_4 d'_4$ et $4d'_1 d''_1$ on obtient ainsi :

$$\Delta E_{\min} \leq 50 \text{cm}^{-1}$$

(*) Ce résultat, basé sur de nombreuses hypothèses, ne peut pas être considéré comme une mesure de l'hamiltonien quadratique, mais comme une estimation de son ordre de grandeur. Notons que cette estimation a toujours été confirmée par les ajustements testant le poids des autres formes tensorielles.

Cet ordre de grandeur indique que les niveaux perturbateurs doivent être recherchés à l'intérieur de la configuration 4d, et même plus précisément parmi les niveaux les plus proches de chaque doublet (c'est-à-dire parmi les niveaux de coeur $j_1 = 3/2$).

4°) Effet diamagnétique

On peut ainsi envisager que l'effet diamagnétique soit la cause des termes quadratiques en champ mis en évidence précédemment.

A l'intérieur d'une configuration simplement excitée du néon, l'hamiltonien quadratique s'écrit (cf équation I-180) :

$$H_D = \frac{1}{6R_\infty} \left(A - \left\langle \left(\frac{r_1}{a} \right)^2 \right\rangle C_{10}^{(2)} - \left\langle \left(\frac{r_2}{a_0} \right)^2 \right\rangle C_{20}^{(2)} \right) (\mu_B H)^2 \quad (\text{II-27})$$

où les indices 1 et 2 caractérisent respectivement le coeur $2p^5$ et l'électron externe. Le terme scalaire $\frac{A}{6R_\infty} (\mu_B H)^2$ ne provoque qu'une translation d'ensemble de tous les sous-niveaux Zeeman, et n'introduit donc pas de déplacement des croisements de niveaux. Dans un sous-espace de nombre quantique k donné ($\vec{k} = \vec{l}_1 + \vec{s}_1 + \vec{l}_2$), les deux autres termes sont proportionnels à $\{ k^{(2)} s_2^{(0)} \}_O^{(2)} (\mu_B H)^2$. Cette dépendance tensorielle de l'hamiltonien diamagnétique ne correspond pas aux contributions prépondérantes à l'hamiltonien quadratique mises en évidence plus haut. Pour chacun des doublets $4d_4 d_4'$ et $4d_1' d_1''$, l'introduction de la seule forme tensorielle $\{ k^{(2)} s_2^{(0)} \}_O^{(2)} (\mu_B H)^2$ dans l'hamiltonien quadratique ne permet pas de rendre compte des positions des résonances observées :

$$\begin{aligned} 4d_4 d_4' : & \langle \Delta H \rangle = 209 \text{ G} \\ 4d_1' d_1'' : & \langle \Delta H \rangle = 267 \text{ G} \end{aligned}$$

D'autre part, parmi les deux termes non scalaires de l'hamiltonien diamagnétique, le plus important est celui dû à l'électron externe $\langle r_2^2 \rangle \gg \langle r_1^2 \rangle$. L'intégrale $\langle r_2^2 \rangle$ est surtout sensible à la nature de la fonction d'onde aux grandes valeurs de r_2 . Or on sait que dans cette région (région extérieure au coeur $2p^5$), le potentiel de l'électron externe est pratiquement hydrogénoïde (cf chapitre IV). On peut donc s'attendre à ce que l'intégrale $\langle r_2^2 \rangle$ ait une valeur proche de l'intégrale correspondante dans un hydrogénoïde, soit

pour un électron 4d ⁽⁷⁴⁾ :

$$\langle r_2^2 \rangle \approx 504 a_0^2 \quad (\text{II-28})$$

Or, si l'hamiltonien quadratique mis en évidence plus haut est attribué à l'effet diamagnétique, l'estimation de son ordre de grandeur conduirait à des valeurs de l'intégrale $\langle r_2^2 \rangle$ proches de $2.10^5 a_0^2$, en total désaccord avec la valeur précédente (II-28) déduite de l'analyse des fonctions d'onde radiales.

Ces divers arguments montrent que les effets quadratiques mis en évidence précédemment ne peuvent être attribués à l'hamiltonien diamagnétique.

5°) Conclusion

Dans les paragraphes précédents, deux modèles à deux niveaux ont été établis, qui permettent de rendre compte soit des écarts au couplage de Racah, soit des couplages Zeeman avec des niveaux extérieurs au doublet. Ces derniers se traduisent par l'existence d'un hamiltonien quadratique. Les principaux résultats que ces modèles ont permis d'obtenir sont résumés dans le tableau II-18. On peut constater que chacun de ces modèles permet de mieux rendre compte des positions expérimentales des croisements de niveaux que le modèle à deux niveaux isolés en couplage de Racah utilisé précédemment. Ceci semble indiquer que les deux hypothèses constitutives de ce dernier modèle ne sont pas valables pour chacun des doublets $4d_+d'_+$ et $4d'_1d''_1$. Malheureusement on ne dispose pas d'un nombre suffisant de données expérimentales pour pouvoir mettre en cause simultanément ces deux hypothèses. On remarque cependant que la prise en compte (même partielle) d'un hamiltonien quadratique permet d'expliquer nos résultats expérimentaux de façon plus satisfaisante qu'un modèle à deux niveaux isolés en dehors du couplage de Racah. Ceci laisse penser que, parmi les deux hypothèses du modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 , celle consistant à assimiler chaque doublet à un système isolé est la moins justifiée. L'ordre de grandeur de l'hamiltonien quadratique en champ nécessaire pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, soit 10^{-3} à 10^{-2} cm^{-1} à 10 kG, nous conduit à rechercher les niveaux perturbateurs parmi les niveaux très proches de chacun des deux doublets ($\Delta E \leq 50 \text{ cm}^{-1}$). Enfin on a montré de la même façon que les effets quadratiques mis en évidence ne peuvent en aucun cas être attribués à l'hamiltonien diamagnétique.

Tableau II-18

	Doublet $4d \underset{4}{d}'$	Doublet $4d' \underset{1}{d}''$
Système isolé à 2 niveaux en découplage ks_2 (p=2)	$\langle \Delta H \rangle = 84G$	$\langle \Delta H \rangle = 296 G$
Système isolé à 2 niveaux en dehors du couplage de Racah (p=3)	$\langle \Delta H \rangle = 44 G$	$\langle \Delta H \rangle = 91 G$
Système non isolé à 2 niveaux en découplage ks_2 (hamiltonien quadratique)	$\langle \Delta H \rangle = 31 G$ (p=3)	$\langle \Delta H \rangle = 58 G$ (p=2)
Système isolé à 2 niveaux en découplage ks_2 + hamiltonien diamagnétique (p=2)	$\langle \Delta H \rangle = 209 G$	$\langle \Delta H \rangle = 267 G$

p = nombre de paramètres ajustables

C H A P I T R E I I I

ANALYSE PARAMETRIQUE DE LA CONFIGURATION $2p^53d$

Dans le chapitre précédent, on a montré que les positions des croisements de niveaux détectés dans la configuration $2p^5 3d$ peuvent être analysées de façon très satisfaisante dans le cadre d'un modèle à deux niveaux isolés en découplage ks_2 . La limite de validité d'un tel modèle a été estimée de l'ordre de quelques 10^{-3} . Elle est donc supérieure d'un ordre de grandeur ou plus à la précision de nos déterminations expérimentales. Ce modèle à deux niveaux est donc insuffisant pour rendre compte de la totalité de l'information contenue dans nos résultats expérimentaux.

Comme il a été indiqué précédemment, les limitations de ce modèle sont liées à ses hypothèses constitutives :

. D'une part, $k^{(*)}$ est considéré comme un bon nombre quantique pour les deux niveaux d'un doublet. On néglige ainsi les écarts au couplage de Racah.

. D'autre part, un doublet est assimilé à un système isolé. Les couplages Zeeman entre les deux niveaux du doublet et les autres niveaux de la configuration sont donc également négligés.

Pour pouvoir établir un modèle plus précis, il faut donc tenir compte à la fois des écarts au couplage de Racah et des couplages Zeeman entre niveaux de la configuration. C'est précisément ce qui est fait dans l'analyse paramétrique de la configuration $2p^5 3d$ présentée dans ce chapitre.

(*) Rappelons $\vec{k} = \vec{j}_1 + \vec{l}_2$, où \vec{j}_1 est le moment cinétique total du coeur $2p^5$ et \vec{l}_2 le moment orbital de l'électron externe.

Cette analyse présente, en outre, l'avantage de permettre la description globale de toute la configuration. Elle peut donc rendre compte conjointement de nos résultats expérimentaux et du spectre en champ nul des niveaux de la configuration. On a d'ailleurs utilisé ces deux types de données expérimentales pour obtenir un meilleur ajustement des paramètres étudiés.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la méthode paramétrique qu'on a employée. Cette méthode utilisant abondamment les résultats du chapitre I, nous en avons rappelé de façon détaillée la nature et le contenu physique chaque fois qu'il a été nécessaire de le faire, de sorte que le lecteur puisse aborder ce chapitre sans avoir effectué une lecture détaillée du chapitre I.

Enfin, dans une deuxième partie, l'analyse paramétrique de la configuration $2p^53d$ est présentée.

I - Présentation de l'analyse paramétrique utilisée

A) Principe de la méthode paramétrique

L'analyse paramétrique présentée dans ce chapitre est basée sur la méthode de champ central. Rappelons que cette méthode consiste à représenter en première approximation les interactions entre chaque électron et les autres particules constitutives de l'atome par un potentiel central et à traiter en perturbation les termes non centraux de l'hamiltonien. A l'ordre 0, les 12 niveaux d'une configuration $2p^5nd$ sont donc dégénérés. Cette dégénérescence est levée à l'ordre 1, par les hamiltoniens non centraux, parmi lesquels les plus importants sont les interactions électrostatiques entre électrons et l'interaction spin-orbite.

Pour pouvoir décrire cette levée de dégénérescence, il faut pouvoir calculer les hamiltoniens qui en sont responsables : pour effectuer, ce calcul, on se donne d'abord une base permettant de décrire les états de la configuration $2p^5nd$; les vecteurs de cette base (sur le choix de laquelle on reviendra plus loin) se factorisent en une fonction radiale (la même pour tous) et une fonction angulaire (qui les différentie). Puis les différents termes de l'hamiltonien peuvent être calculés sur cette base ; chacun d'entre eux se factorise à son tour en une intégrale radiale, inconnue, et une partie angulaire entièrement calculable. Les intégrales radiales sont alors considérées comme des paramètres ajustables en fonction des résultats expérimentaux disponibles.

Revenons au cas d'une configuration $2p^5nd$ du néon qui nous intéresse. Parmi les termes non centraux de l'hamiltonien, les plus importants sont l'interaction électrostatique entre le coeur $2p^5$ et l'électron externe nd , et l'interaction spin-orbite. La description "minimum" des couplages dans une configuration $2p^5nd$ consiste à ne tenir compte que de ces deux hamiltoniens ; on néglige alors les effets relativistes autres que l'interaction spin-orbite, les effets d'entraînement du noyau et l'influence des interactions de configurations. Dans le cas d'une configuration p^5d , la prise en compte de ces deux hamiltoniens introduit 6 intégrales radiales différentes, donc 6 paramètres (cf chapitre I) :

. deux d'entre eux, F_0 et F_2 , décrivent l'interaction électrostatique directe ; F_0 est un terme scalaire, qui n'intervient pas dans la levée de dégénérescence entre états de la configuration, mais qui caractérise leur énergie moyenne. F_2 caractérise le terme quadrupolaire.

. L'interaction électrostatique d'échange introduit deux paramètres, G_1 et G_3 , caractérisant respectivement les termes dipolaire et octupolaire.

. Enfin les paramètres ξ_{2p} et ξ_{nd} décrivent respectivement les interactions spin-orbite du coeur $2p^5$ et de l'électron externe nd .

Si l'on néglige les effets d'entraînement du noyau et les effets relativistes autres que l'interaction spin-orbite (cf chapitre I), ces 6 paramètres permettent de décrire complètement la levée de dégénérescence à l'ordre 1 entre états d'une configuration $2p^5nd$. Si, de plus, on ne tient pas compte des interactions de configurations, c'est-à-dire des ordres supérieurs en perturbation, ces 6 paramètres sont suffisants pour décrire le spectre et les fonctions d'onde des niveaux d'énergie d'une configuration $2p^5nd$.

Dans la mesure où il n'apparaît explicitement aucune intégrale radiale, donc aucun paramètre nouveau dans l'expression de l'hamiltonien Zeeman (*), les 6 paramètres cités plus haut sont aussi suffisants pour décrire l'effet Zeeman des niveaux de la configuration $2p^5nd$, donc en particulier les positions des croisements de niveaux que nous avons étudiés. A cet égard, il faut noter l'intérêt que présentent les études de l'effet Zeeman dans la perspective d'une analyse paramétrique de la configuration: de telles études (mesures de facteurs de Landé, croisements de niveaux, etc..) permettent de tester les fonctions d'onde obtenues à partir du spectre en champ nul, sans pour autant nécessiter l'introduction d'autres paramètres ajustables, à la différence des autres moyens d'investigation de la fonction d'onde (mesures de structures hyperfines, de forces d'oscillateur, de durées de vie, etc).

(*) Ceci n'est vrai que si l'on adopte pour l'hamiltonien Zeeman l'expression:

$$H_z = [g_s \vec{S} + (1 - m/M)\vec{L}] \mu_B \vec{H}$$

On néglige alors les corrections relativistes et l'influence des interactions de configurations, ainsi que l'hamiltonien diamagnétique (cf chapitre I)

La méthode utilisée ici consiste à déterminer les paramètres ajustables, en l'occurrence F_0 , F_2 , G_1 , G_3 , ξ_{2p} et ξ_{nd} , à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant le spectre en champ magnétique nul et l'effet Zeeman de la configuration.

Si le modèle "minimum" à 6 paramètres que l'on vient de décrire n'est pas assez précis, les effets négligés (interactions de configurations, effets relativistes, etc) peuvent être à leur tour pris en compte par le même processus ce qui se traduit par l'introduction de nouveaux paramètres ajustables (cf chapitre I).

Nous allons maintenant discuter des problèmes pratiques posés par l'utilisation de modèles paramétriques : le premier problème concerne le choix de la base dans laquelle on va écrire l'hamiltonien (§ B). Nous exposerons ensuite (§ C) les méthodes utilisées pour déterminer les paramètres ajustables et pour comparer deux modèles paramétriques différents.

B) Nature du couplage angulaire dans les configurations $2p^5nd$

L'atome de néon, dans ses configurations simplement excitées, doit être considéré comme un atome à deux particules, en l'occurrence le coeur $2p^5$ (qui peut être représenté par un trou dans la sous-couche pleine $2p^6$, cf. chapitre I) et l'électron externe. Le couplage angulaire dans une telle configuration est donc un problème faisant intervenir 4 moments cinétiques : \vec{l}_1 et \vec{s}_1 , moment orbital et spin du coeur, et \vec{l}_2 et \vec{s}_2 moment orbital et spin de l'électron externe.

On a déjà vu que la levée de dégénérescence à l'ordre 1 en perturbation entre états d'une même configuration est essentiellement le fait de l'interaction électrostatique entre le coeur $2p^5$ et l'électron externe nd et de l'interaction spin-orbite. Le premier de ces hamiltoniens est diagonal en base LS et le second est diagonal en base jj ; ainsi le couplage des 4 moments cinétiques $\vec{l}_1, \vec{s}_1, \vec{l}_2, \vec{s}_2$ introduit par la somme de ces deux hamiltoniens n'est pas un couplage pur. La nature angulaire des états atomiques dépend essentiellement des ordres de grandeur respectifs des deux interactions mises en cause. Or dans les configurations intermédiaires du néon, en particulier les configurations $2p^5nd$ ($n=3,4,5$), l'interaction non centrale la plus importante est l'interaction spin-orbite du coeur ($\xi_{2p} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$) qui est responsable

du couplage entre \vec{l}_1 et \vec{s}_1 . Elle est suivie dans l'ordre d'importance par l'interaction électrostatique directe entre le coeur et l'électron externe (terme quadrupolaire F_2) qui est à son tour responsable du couplage entre $\vec{j}_1 = \vec{l}_1 + \vec{s}_1$ et \vec{l}_2 . Enfin le couplage entre $\vec{k} = \vec{j}_1 + \vec{l}_2$ et \vec{s}_2 est induit par les autres interactions : interaction électrostatique d'échange et interaction spin-orbite de l'électron externe. Ainsi dans les configurations intermédiaires du néon, comme les configurations $2p^5nd$, le couplage angulaire est très voisin du couplage jk , ou couplage de Racah. Ceci correspond à l'importance relative des paramètres :

$$\xi_{2p} \gg F_2 \gg G_1, G_3, \xi_{nd} \quad (\text{III-1})$$

Ainsi les fonctions d'onde des niveaux d'une configuration $2p^5nd$ sont très proches d'états $|j_1, k, J, M\rangle$.

Les écarts au couplage de Racah sont dus :

. d'une part, aux interactions électrostatiques directe et d'échange qui couplent des états de j_1 différents.

. d'autre part, aux interactions électrostatiques d'échange et spin-orbite de l'électron externe, qui couplent des états de k différents.

Ce rôle particulier du couplage de Racah nous a incité à adopter la base $\{|j, k, J, M\rangle\}$ comme base de référence permettant de décrire les états de la configuration $2p^5nd$. Chacun des termes non centraux de l'hamiltonien atomique doit alors être exprimé dans cette base, sous forme de matrices 12×12 . On a tabulé dans l'appendice 6 les éléments de matrice, en base de Racah, des hamiltoniens électrostatique (paramétré par F_2, G_1, G_3) et spin-orbite (paramétré par ξ_{2p}, ξ_{nd}) et de l'hamiltonien Zeeman (en l'occurrence des opérateurs $l_{1z}, l_{2z}, s_{1z}, s_{2z}$). Le calcul des éléments de matrice, en base de Racah, des autres hamiltoniens susceptibles d'intervenir dans les dépouillements paramétriques (interactions relativistes, effet d'entraînement du noyau, hamiltoniens effectifs introduits par les interactions de configuration, corrections relativistes à l'hamiltonien Zeeman, hamiltonien diamagnétique) ne pose aucun problème si l'on utilise les résultats du chapitre I.

C- Utilisation pratique de la méthode paramétrique

Pour déterminer les paramètres ajustables, on a utilisé une méthode de moindres carrés. Le principe d'une telle méthode est de déterminer les valeurs des p paramètres inconnus θ_α ($\alpha = 1, \dots, p$) qui minimisent la fonction d'erreur :

$$S(\theta_1, \dots, \theta_p) = \sum_{i=1}^n p_i (y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal})^2 \quad (\text{III-2})$$

où $y_i \text{ exp}$ est l'un des n résultats expérimentaux pris en compte dans cet ajustement, $y_i \text{ cal}$ sa valeur calculée à partir des paramètres θ_α , et p_i son poids (*).

Dans le cas qui nous intéresse ici, il existe deux types de résultats expérimentaux, de nature différente : d'une part les énergies en champ magnétique nul des niveaux de la configuration et, d'autre part, les positions des croisements de niveaux observés dans les doublets $d_4 d_4'$ et $d_1' d_1''$. Le premier type de résultats permet de déterminer avec précision les paramètres caractérisant les interactions non centrales les plus importantes (comme ξ_{2p} , F_2 et G_1), mais ne permet pas une étude précise des autres interactions, en particulier de celles qui sont à l'origine des structures fines des doublets $d_4 d_4'$ et $d_1' d_1''$ (G_3 , ξ_{nd}). Au contraire, les croisements de niveaux étudiés sont très sensibles aux écarts d'énergie entre les deux niveaux des doublets (donc en particulier aux paramètres G_3 et ξ_{nd}), mais comme les structures fines des doublets ils sont pratiquement insensibles aux autres paramètres (ξ_{2p} , F_2 , ...). Ce caractère complémentaire des deux groupes d'observations dont nous disposons

(*) On choisit en général :

$$p_i = \frac{1}{(\Delta y_i)^2}$$

où Δy_i est l'erreur affectant la valeur expérimentale $y_i \text{ exp}$ (cf appendice 7)

a été utilisé pour simplifier la méthode de détermination des paramètres (*).

. Dans un premier temps, on ajuste simultanément tous les paramètres caractérisant le spectre en champ nul de la configuration de façon à rendre compte des valeurs expérimentales de celui-ci. La fonction d'erreur utilisée est alors :

$$S_1 = \sum_{j=1}^N (E_j \text{ exp} - E_j \text{ cal})^2 \quad (\text{III-3})$$

où $E_j \text{ exp}$ et $E_j \text{ cal}$ sont respectivement les énergies en champ nul expérimentale et calculée du niveau j . Les paramètres n'intervenant pas ou pratiquement pas dans la structure fine des doublets $d_4 d_4'$ et $d_1' d_1''$ (par exemple ξ_{2p} , F_2 , G_1) sont considérés comme déterminés à l'issue de ce premier ajustement (**).

. Dans un second temps, on évalue les paramètres qui déterminent la structure en champ nul des doublets $d_4 d_4'$ et $d_1' d_1''$ (G_3 , ξ_{nd} , ...) et les éventuels paramètres supplémentaires caractérisant l'hamiltonien dépendant du champ magnétique de façon à rendre compte de nos mesures de croisements de niveaux. Pour ce faire, on minimise la fonction d'erreur :

$$S_2 = \sum_a [\Delta E_a (H_a \text{ exp})]^2 \quad (\text{III-4})$$

où $\Delta E_a (H)$ est la différence d'énergie, calculée au champ H , entre les deux sous-niveaux Zeeman impliqués dans le croisement de niveaux a , dont la position expérimentale est $H_a \text{ exp}$ (***).

(*) Notre principal souci a été ici de limiter le temps de calcul-machine nécessaire à la détermination de l'ensemble des paramètres d'un modèle.

(**) On considère là que la connaissance des positions de croisements de niveaux n'apporte aucune information complémentaire sur ces paramètres.

(***) La détermination de la valeur expérimentale $H_a \text{ exp} \pm \Delta H$ de la position d'un croisement de niveaux est ici interprétée comme une mesure de la différence d'énergie ΔE entre les deux sous-niveaux Zeeman pour le champ magnétique $H = H_a \text{ exp}$, dont le résultat est $\Delta E = 0 \pm \delta p_a \mu_B \Delta H_a$ (δp_a est la différence de pente entre les 2 sous-niveaux Zeeman au point de croisement).

Chaque fois qu'il a été possible, nous avons utilisé la méthode d'estimation des paramètres que nous venons de décrire. Dans plusieurs circonstances, nous avons vérifié que cette méthode conduit aux mêmes résultats que la minimisation de la fonction d'erreur (III-2) portant sur l'ensemble des données expérimentales (énergies en champ nul et croisements de niveaux).

Nous ne discuterons pas plus ici de l'aspect numérique de l'ajustement des paramètres ; en particulier, les exposés des méthodes utilisées pour minimiser les fonctions d'erreur et du calcul des déviations standard des paramètres sont reportés dans l'appendice 7.

Pour améliorer la description des résultats expérimentaux, on sera amené à compléter les modèles paramétriques par la prise en compte d'effets supplémentaires (interactions de configurations, interactions relativistes, etc). Il est alors nécessaire de pouvoir comparer la qualité de deux modèles paramétriques différents, de façon à pouvoir juger si la prise en compte de tel ou tel paramètre est significative. Un modèle interprétant n résultats expérimentaux à l'aide de p paramètres ajustables est caractérisé par son écart-type :

$$\langle \Delta y \rangle = \left(\frac{S_{\min}}{n-p} \right)^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

(où S_{\min} est le minimum de la fonction d'erreur S). Pour comparer deux modèles différents, on compare leurs écarts-type. Enfin dans la suite de ce travail, suivant la fonction d'erreur minimisée, on a adopté les notations :

$$\langle \Delta E \rangle = \left(\frac{S_{1\min}}{N - p_1} \right)^{1/2} \quad (\text{III-6})$$

$$\langle \Delta E(H) \rangle = \left(\frac{S_{2\min}}{N_c - p_2} \right)^{1/2}$$

II - Analyse paramétrique de la configuration 3d.

A) Prise en compte des interactions non centrales (ordre 1)

1°) Interactions électrostatique et spin-orbite

L'analyse paramétrique la plus simple de la configuration 3d consiste à ne tenir compte que des termes non centraux les plus importants de l'hamiltonien,

soit les interactions électrostatique et spin-orbite. Cette analyse nécessite l'introduction de 6 paramètres (cf paragraphe I). Plusieurs auteurs ^{(80) (81) (82)} ⁽⁴⁴⁾ l'ont utilisée pour interpréter le spectre en champ nul de la configuration.

Cette analyse conduit à une bonne description de la configuration. En effet, l'écart-type entre les énergies expérimentales et calculées des 12 niveaux de la configuration est ⁽⁴⁴⁾ :

$$\langle \Delta E \rangle = 0,58 \text{ cm}^{-1}$$

alors que ces niveaux sont répartis sur près de 1000 cm^{-1} . Les résultats obtenus (cf tableau III-1) confirment que dans la configuration 3d, le couplage de Racah est un couplage presque pur. Les ordres de grandeur relatifs des paramètres vérifient les relations (III-1) :

$$\xi_{2p} \gg F_2 \gg G_1, G_3, \xi_{nd} \quad (\text{III-1})$$

Les poids des interactions les moins intenses, interaction électrostatique octupolaire d'échange (G_3) et interaction spin-orbite de l'électron externe (ξ_{3d}), sont très mal déterminés, au point que la prise en compte de ξ_{3d} n'est pas significative ⁽⁴⁴⁾. Il n'est alors pas surprenant que ce modèle ne puisse décrire de façon satisfaisante les écarts d'énergie en champ nul entre les deux niveaux de chacun des doublets $d_4 d'_4$ et $d'_1 d''_1$ (cf tableau III-2). Dès lors, on ne peut espérer rendre compte de nos mesures de croisements de niveaux avec ce modèle.

Tableau III-1

Etude paramétrique de la configuration 3d ⁽⁴⁴⁾
(Interactions électrostatique et spin-orbite)

Paramètres	cm^{-1}
ξ_{2p}	$520,07 \pm 0,26$
F_2	$16,37 \pm 0,05$
G_1	$2,99 \pm 0,05$
G_3	$0,09 \pm 0,03$
ξ_{3d}	fixé à 0

$$\langle \Delta E \rangle = 0,58 \text{ cm}^{-1}$$

Tableau III-2

Doublet	Différence d'énergie en champ nul (cm^{-1})	
	expérimentale (72)	calculée à partir de l'étude paramétrique de la configuration (Interactions prises en compte : électrostatique et spin-orbite)
$3d_4 d'_4$	1,773	1,54
$3d'_1 d''_1$	1,790	0,35

Enfin certains auteurs (81) (82) ont comparé les valeurs expérimentales des facteurs de Landé des niveaux de la configuration (72) aux prévisions de ce modèle. L'écart quadratique moyen ainsi obtenu sur les facteurs de Landé est :

$$\langle \Delta g \rangle = 4 \cdot 10^{-3}$$

2°) Corrections relativistes

Dans la mesure où le modèle précédent, basé sur la simple prise en compte des interactions électrostatique et spin-orbite, est insuffisant pour rendre compte de façon satisfaisante des différences d'énergie en champ nul entre niveaux des doublets $d_4 d'_4$ et $d'_1 d''_1$, donc des croisements de niveaux détectés dans ces doublets, on est amené à tenir compte d'effets complémentaires qui ont été négligés jusque là.

Parmi les termes de l'hamiltonien susceptibles d'introduire une levée de dégénérescence à l'ordre 1 entre états de la configuration $2p^5 3d$, seules les interactions électrostatique et spin-orbite ont été prises en compte jusque là ; on a donc négligé les interactions relativistes autres que l'interaction spin-orbite (interactions spin-spin, spin-autre orbite, orbite-orbite, spin-spin contact, etc) et les effets d'entraînement du noyau. Comme nous l'avons montré

au chapitre I (cf tableau I-6) , certaines de ces interactions (interactions de contact de Darwin et spin-spin contact, effet d'entraînement du noyau) introduisent uniquement les mêmes dépendances tensorielles que les interactions électrostatique et spin-orbite. Leur seule influence est alors d'introduire des corrections aux paramètres F_2 , G_1 , G_3 , ξ_{2p} et ξ_{3d} (qui doivent ainsi être considérés comme les poids des formes tensorielles correspondantes, et non plus comme les valeurs des intégrales radiales auxquelles ils doivent leur nom). Ces interactions , qui n'introduisent aucune forme tensorielle nouvelle, ont de fait été prises en compte dans l'analyse paramétrique présentée au paragraphe précédent.

Par contre, les autres interactions relativistes (interactions spin-spin, spin-autre orbite et orbite-orbite) introduisent des contributions tensorielles nouvelles ; leur prise en compte dans l'analyse de la configuration 3d nécessitent donc l'introduction de paramètres supplémentaires. Au chapitre I, on a montré que 8 paramètres sont nécessaires pour prendre en compte l'ensemble de ces effets (cf tableau I-6):

. 4 intégrales radiales ($M^0(pd)$, $M^0(dp)$, $M^2(dp)$ et $N^1(pd)$) sont introduites par l'interaction spin-spin directe et d'échange entre l'électron externe et le coeur $2p^5$. Elles permettent également de décrire une grande partie de l'interaction spin-autre orbite (dont tous les termes directs et une partie des termes d'échange).

. 2 autres paramètres sont encore nécessaires pour compléter la description de l'interaction spin-autre orbite.

. Enfin l'interaction orbite-orbite introduit deux formes tensorielles nouvelles , $\alpha \vec{L}^2$ et $\beta \vec{S}^2$, qui jouent aussi un rôle important dans la prise en compte des interactions de configurations.

L'introduction dans l'analyse paramétrique de la configuration, de l'ensemble des formes tensorielles pondérées par les 4 premiers paramètres n'a conduit à aucune amélioration de la description du spectre en champ nul ou des positions des croisements de niveaux. Puisque la prise en compte de ces paramètres n'est pas significative, on peut penser que les hamiltoniens qu'ils représentent (c'est-à-dire l'hamiltonien spin-spin et la plupart des termes de l'hamiltonien spin-autre orbite) ont une importance négligeable dans la levée de dégénérescence entre niveaux de la configuration 3d.

Il faut remarquer que, parmi les corrections relativistes envisagées, la plus importante est en général l'interaction spin-spin. C'est pourquoi les deux paramètres introduits par des termes complémentaires de l'interaction spin-autre orbite d'échange, n'ont pas été pris en compte dans les ajustements testant l'importance des corrections relativistes. Enfin, comme nous le verrons au paragraphe suivant, la prise en compte, dans l'analyse paramétrique de la configuration, des deux formes tensorielles $\alpha L^{\rightarrow 2}$ et $\beta S^{\rightarrow 2}$ conduit à des améliorations notables de la description des données expérimentales, mais il n'est pas vraisemblable d'attribuer cet effet à l'interaction orbite-orbite (cf paragraphe suivant)

En conclusion, il est donc vraisemblable que l'ensemble des corrections relativistes joue un rôle négligeable dans la configuration 3d.

B) Les interactions de configurations

Dans le paragraphe précédent, tous les termes de l'hamiltonien atomique susceptibles de participer à la levée de dégénérescence à l'ordre 1 entre niveaux de la configuration 3d ont été étudiés. Pour améliorer la description des données expérimentales, il faut maintenant tenir compte des effets d'interactions de configurations.

1°) Prise en compte explicite des couplages avec la configuration 4s

Parmi les configurations susceptibles d'être couplées à la configuration $2p^5 3d$, la plus proche est la configuration 4s ($\Delta E \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$). Les couplages existant entre ces deux configurations sont d'origine électrostatique.

Pour tenir compte exactement de ces couplages, Liberman⁽⁸³⁾ a traité globalement ces deux configurations par un seul modèle paramétrique. La base des états auxquels on s'intéresse est alors élargie de 12 à 16 niveaux (la configuration 4s comprend 4 niveaux), et l'hamiltonien atomique est désormais représenté sous la forme d'une matrice 16×16 . Dans son modèle paramétrique, Liberman a pris en compte les restrictions aux 16 niveaux considérés des hamiltoniens d'interactions électrostatique et spin-orbite (cf appendice 6). Les paramètres introduits dans ce modèle se divisent alors en 3 groupes :

. les paramètres décrivant les interactions électrostatique et spin-orbite entre niveaux de la configuration 3d, qui sont au nombre de 6 :

F_0 (terme scalaire), F_2 , G_1 et G_3 , ξ_{2p} et ξ_{3d} .

. les paramètres décrivant ces mêmes interactions entre niveaux de la configuration 4s ; ces paramètres sont au nombre de 3 : S est la différence des termes scalaires affectant les configurations 4s et 3d, $G_1^{(s)}$ et $\xi_{2p}^{(s)}$ caractérisent respectivement les interactions électrostatique d'échange (terme dipolaire) et spin-orbite du coeur dans la configuration 4s.

. Enfin la description des couplages électrostatiques entre les deux configurations nécessite l'introduction de 2 paramètres J et K, décrivant respectivement les couplages par interactions électrostatique directe et d'échange.

Certains de ces 11 paramètres sont très mal déterminés ; ceci a conduit Liberman à ne pas prendre en compte l'interaction spin-orbite de l'électron d (ξ_{3d} est fixé à 0) et à fixer l'intégrale de couplage K (*).

Ce modèle a permis à Liberman d'améliorer de façon significative la description du spectre en champ nul des deux configurations 3d et 4s, puisque l'écart-type obtenu sur les énergies des 16 niveaux pris en compte est (**):

$$\langle \Delta E \rangle = 0,49 \text{ cm}^{-1}$$

Néanmoins la description ainsi obtenue des écarts d'énergie en champ nul des deux doublets d_4, d_4' et d_1', d_1'' reste mauvaise. Les couplages mis en évidence entre les deux configurations 3d et 4s sont peu importants ; en effet les constantes caractéristiques de ces couplages

$$J = -43 \pm 11,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$K \text{ fixé à } -8 \text{ cm}^{-1}$$

sont faibles par rapport à la distance entre ces deux configurations ($S = -2845,60 \pm 1,12 \text{ cm}^{-1}$).

(*) Nous avons vérifié que les résultats numériques sont peu sensibles à la valeur de l'intégrale d'échange K. La valeur utilisée par Liberman ($K = -8 \text{ cm}^{-1}$) et que nous avons conservée dans la suite de cette analyse se situe dans la plage de valeurs optima de ce paramètre.

(**) A titre de comparaison, l'ajustement sur les mêmes résultats du modèle paramétrique ne tenant pas compte des couplages entre les deux configurations 3d et 4s (J et K fixés à 0) conduit à un écart type :

$$\langle \Delta E \rangle = 0,59 \text{ cm}^{-1}$$

Pour rendre compte simultanément des énergies en champ nul des niveaux et des positions des croisements de niveaux, nous avons été amené à libérer l'intégrale ξ_{3d} . En effet l'interaction spin-orbite de l'électron externe introduit une forme tensorielle qui joue un rôle important dans la levée de dégénérescence entre niveaux des doublets $d_4 d_4'$ et $d_1' d_1''$. Pour décrire de façon vraisemblable les positions des croisements de niveaux par ce modèle paramétrique, on doit modifier sensiblement la valeur de certains paramètres (en particulier G_3 et ξ_{3d}), ce qui se traduit par une détérioration notable de la description du spectre en champ nul. Dans le cadre de ce modèle, les informations apportées par les croisements de niveaux et le spectre en champ nul sont contradictoires. Il faut donc de nouveau compléter ce modèle pour rendre compte de façon cohérente de l'ensemble des données expérimentales.

2°) Autres interactions de configurations. Hamiltonien effectif.

Dans le modèle développé au paragraphe précédent, seuls les couplages avec la configuration 4s ont été pris en compte. Or on peut craindre que des couplages avec d'autres configurations impaires jouent un rôle non négligeable dans la spectroscopie de la configuration 3d. Cependant le traitement explicite de ces couplages ne peut être envisagé. A cela, il y a plusieurs raisons : un tel traitement introduirait de nombreuses intégrales radiales, qui sont autant de nouveaux paramètres ajustables, sans qu'on dispose de résultats expérimentaux qui permettent de les déterminer avec précision. D'autre part, la base de travail serait élargie dans des proportions intolérables (*).

On peut toutefois penser que les mélanges de la configuration 3d avec ces autres configurations impaires sont encore plus faibles que ceux avec la configuration 4s (qui est la configuration impaire la plus proche des niveaux 3d. cf figure 14). On peut donc envisager de rendre compte de l'influence de ces interactions de configurations de façon perturbative, par un hamiltonien effectif caractérisant l'effet, à l'ordre 2 en perturbation, des termes non centraux de l'hamiltonien atomique (interactions électrostatique et spin-orbite) sur une configuration donnée. Cette méthode présente les avantages de ne pas élargir

(*) Par exemple l'extension de la base de travail de 12 à 16 niveaux, qu'on a effectuée pour tenir compte des couplages 3d-4s, multiplie le temps de calcul des énergies des niveaux et des positions des croisements par un facteur supérieur à 2.

la base de travail et de prendre en compte simultanément les couplages avec toutes les configurations impaires. Or, même si ces interactions de configurations, prises séparément, sont faibles, leurs effets cumulés peuvent être importants du fait du grand nombre de configurations perturbatrices.

Dans les modèles paramétriques, la prise en compte complète, au deuxième ordre en perturbation, de l'hamiltonien effectif décrivant les couplages entre configurations d'origine électrostatique ou spin-orbite a deux types de conséquences (cf chapitre I) : d'une part, elle introduit des corrections aux poids (F_2, G_1, G_3, ξ_{2p} et ξ_{3d}) des formes tensorielles introduites à l'ordre 1 par les interactions électrostatique et spin-orbite. D'autre part, il apparaît de nouvelles formes tensorielles; leur description nécessite l'introduction de 8 paramètres nouveaux, dont on va rappeler la signification.

Puisqu'on veut tenir compte à la fois des couplages entre configurations d'origine électrostatique et spin-orbite, il existe dans l'hamiltonien effectif (écrit à l'ordre 2) des termes purement électrostatiques, des termes purement spin-orbite et des termes croisés. Les termes purement électrostatiques sont à l'origine de deux formes tensorielles nouvelles, $\alpha \vec{L}^2$ et $\beta \vec{S}^2$ (caractérisant respectivement les termes directs et d'échange de l'hamiltonien effectif). Les 6 autres paramètres nouveaux introduits par l'hamiltonien effectif décrivent les termes croisés électrostatique-spin-orbite. Parmi ces 6 paramètres, deux ($\theta = W^2(2p, 3d)$ et $\phi = W^2(3d, 2p)$; cf chapitre I, paragraphe III-B) sont introduits par des termes croisés électrostatique direct-spin-orbite, tandis que les 4 autres sont introduits par des termes électrostatiques d'échange-spin-orbite. Enfin les termes purement spin-orbite ne font apparaître aucun paramètre supplémentaire (*). Remarquons que l'hamiltonien effectif, tel qu'il vient d'être décrit, tient compte de tous les couplages existant à l'ordre 2 (y compris les couplages avec les configurations multiplement excitées).

(*) En effet, leur décomposition tensorielle ne fait apparaître que des termes proportionnels à $l_1 s_1$ et $l_2 s_2$, donc de même dépendance angulaire que les interactions spin-orbite du coeur $2p^5$ et de l'électron externe.

Compte tenu du nombre de résultats expérimentaux disponibles dans notre problème, cette description des interactions de configurations, basée sur l'introduction de 8 paramètres supplémentaires, ne peut être envisagée. On est alors amené à ne prendre en compte que les paramètres décrivant les effets les plus importants. Or il est difficile de comparer a priori l'importance des différents termes de l'hamiltonien effectif (cf chapitre I, § III-C). On peut penser que les plus importants sont les termes purement électrostatiques (soit $\alpha \vec{L}^2 + \beta \vec{S}^2$), puisqu'il décrivent des couplages intenses avec des configurations proches. Parmi les termes croisés, il est vraisemblable que les termes d'échange soient moins importants que les termes directs (dans la mesure où les interactions électrostatiques d'échange sont en général plus faibles que les interactions électrostatiques directes); c'est pourquoi nous les avons négligés dans l'étude paramétrique de la configuration. Seuls 4 paramètres introduits par l'hamiltonien effectif ont ainsi été étudiés (en l'occurrence α , β , $\theta = W^2(2p, 3d)$ et $\phi = W^2(3d, 2p)$). Leur signification physique exacte est rappelée dans le tableau III-3.

Dans le modèle paramétrique utilisé pour juger de l'importance de ces 4 paramètres, les couplages entre les configurations 3d et 4s ont été traités explicitement (*).

On a ainsi montré que l'introduction des deux paramètres β et θ

(*) Les couplages 3d-4s étant uniquement d'origine électrostatique, leur description à l'ordre 2 en perturbation ne nécessite que l'introduction des termes purement électrostatiques ($\alpha \vec{L}^2 + \beta \vec{S}^2$) de l'hamiltonien effectif. La prise en compte perturbative de ces couplages (par l'intermédiaire des paramètres α et β) conduit à une description du spectre en champ nul de la configuration 3d notablement moins bonne que celle obtenue en prenant explicitement en compte ces couplages (par l'intermédiaire des paramètres J et K). Ce résultat indique que les couplages 3d-4s ne peuvent être décrits correctement par un hamiltonien effectif à l'ordre 2 en perturbation. Il est alors nécessaire de continuer à rendre compte explicitement de ces couplages, même lorsqu'on prend en compte les termes $\alpha \vec{L}^2$ et $\beta \vec{S}^2$ de l'hamiltonien. Les paramètres α et β caractérisent alors les couplages entre la configuration 3d et les configurations autres que 4s.

permet d'améliorer très nettement la description du spectre en champ nul ($\langle \Delta E \rangle = 0,32 \text{ cm}^{-1}$) et des croisements de niveaux ($\langle \Delta H \rangle = 3,3G$; cf paragraphe suivant). Par contre la prise en compte des formes tensorielles paramétrées par α et ϕ n'est pas significative (de même que l'introduction du paramètre ξ_{3d}). Ces résultats méritent quelques commentaires :

- les termes croisés électrostatique direct \times spin-orbite de l'électron externe, que décrit le paramètre θ , sont dus exclusivement aux couplages 3d-nd, car seules les configurations nd sont susceptibles d'être couplées à la configuration 3d à la fois par interaction spin-orbite de l'électron externe et par interaction électrostatique directe. La mise en évidence de l'importance du paramètre θ montrent donc l'existence de couplages non négligeables entre la configuration 3d et les autres configurations d.

Tableau III-3

paramètre	nature des couplages pris en compte
α	terme purement électrostatique (terme direct)
β	terme purement électrostatique (terme d'échange)
$\theta = W^2(2p, 3d)$	terme croisé électrostatique direct \times spin-orbite de l'électron externe
$\phi = W^2(3d, 2p)$	terme croisé électrostatique direct \times spin-orbite du coeur $2p^5$

- Par contre les seules configurations susceptibles d'être couplées à la configuration 3d par couplage spin-orbite du coeur (et par interaction électrostatique directe) sont les configurations doublement excitées $2p^4 np 3d$. Seuls les couplages entre ces configurations et la configuration 3d peuvent être à l'origine des termes croisés paramétrés par $\phi = W^2(3d, 2p)$. Le peu d'importance du paramètre ϕ semble indiquer que la configuration 3d est peu couplée aux configurations doublement excitées (*).

(*) Rappelons que la comparaison des termes de l'hamiltonien effectif paramétrés par θ et ϕ n'était pas évidente a priori (cf chapitre I).

. On note encore l'importance des termes d'échange de l'hamiltonien effectif d'origine purement électrostatique ($\beta \sim 1,6\text{cm}^{-1}$). L'origine de ce terme ne peut être déduite des modèles paramétriques utilisés mais, compte tenu de l'importance des couplages 3d-4s et du paramètre θ caractérisant les couplages 3d-nd, il paraît vraisemblable d'attribuer l'importance du paramètre β aux couplages avec les configurations proches ns et nd.

. Enfin le rôle négligeable du paramètre α (qui représente les termes directs de l'hamiltonien effectif d'origine purement électrostatique) doit être opposé à l'importance de β . La différence de comportement entre ces deux paramètres ne peut être comprise par des analyses paramétriques (qui permettent d'estimer les paramètres, mais non de les interpréter). Elle sera discutée au chapitre IV.

Les résultats numériques des ajustements que la prise en compte des interactions des configurations a permis d'obtenir sont présentés au paragraphe suivant.

C) Description numérique de la configuration 3d.

Les deux paragraphes précédents ont permis de distinguer quels devaient être les constituants d'un modèle paramétrique susceptible de décrire la configuration 3d avec une bonne précision. Ce modèle doit tenir compte :

- . des interactions électrostatiques et spin-orbite à l'ordre 1,
- . des couplages 3d-4s, introduits de façon explicite,
- . et des autres interactions de configurations, prises en compte sous la forme d'un hamiltonien effectif.

On a donc traité globalement les configurations 3d et 4s. Les paramètres dont l'introduction s'est avérée non significative (ξ_{3d} , α et ϕ) ont été fixés à 0. Au total, 11 paramètres ont été ajustés de façon à rendre compte à la fois du spectre en champ nul et des positions des croisements de niveaux, suivant les méthodes décrites au paragraphe I. En particulier il faut remarquer ici que aucun terme correctif à l'hamiltonien Zeeman n'a été introduit (*). Parmi les 11 paramètres introduits, seuls 3 d'entre eux

(*) L'hamiltonien Zeeman a été pris sous la forme :

$$H_Z = (g_s S_z + g_l L_z) \mu_B H$$

où g_s a été fixé à la valeur du facteur de Landé de l'électron libre ($g_s = 2,00232$) et où $g_l = 1 - m/M$

TABLEAU III-4

Paramètres des configurations $2p^5 (3d + 4s)$

Paramètres	cm^{-1}
ξ_{2p}	520,06 (0,11)
F_2	16,605 (0,033)
G_1	3,016 (0,026)
G_3	0,214 ($4 \cdot 10^{-5}$)
ξ_{3d}	fixé à 0
S	- 2842,1 (0,3)
$\xi_{2p}^{(s)}$	519,46 (0,20)
$G_1^{(s)}$	175,53 (0,26)
J	- 47,7 (3,1)
K	fixé à - 8
β	1,647 ($3 \cdot 10^{-4}$)
θ	- 0,215 ($5 \cdot 10^{-4}$)
$\langle \Delta E \rangle$	0,32 cm^{-1}
$\langle \Delta H \rangle$	3,3 G

(G_3 , β et θ) ont une influence notable sur les positions des croisements de niveaux d_4d_4' et $d_1'd_1''$.

Comme on peut le constater sur les tableaux III-5 et 6, ce modèle conduit à une très bonne description du spectre en champ nul des configurations 3d et 4s :

$$\langle \Delta E \rangle = 0,32 \text{ cm}^{-1}$$

et à une excellente description des positions des croisements de niveaux :

$$\langle \Delta H \rangle = 3,3 \text{ G}$$

Les valeurs des paramètres qui correspondent à cet ajustement sont présentées dans le tableau III-4, ainsi que leurs déviations standard (*). Dans le tableau III-5, on a comparé les valeurs calculées des énergies et des facteurs de Landé des niveaux 3d et 4s à leurs valeurs expérimentales tirées de la compilation de C. Moore⁽⁷²⁾. L'accord entre valeurs expérimentales et calculées des facteurs de Landé :

$$\langle \Delta g \rangle = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

n'a pas été nettement amélioré par la prise en compte des interactions de configurations. Mais ceci doit être en fait attribué à la précision (quelques 10^{-3})

(*) Dans la mesure où les 3 paramètres G_3 , β et θ ont une influence notable sur l'effet Zeeman des doublets d_4d_4' et $d_1'd_1''$, leurs valeurs ont été déterminées à partir des positions des croisements de niveaux observés dans ces doublets (par la seconde partie de l'ajustement présenté paragraphe I-C). C'est pourquoi leurs déviations standard sont très faibles (les méthodes de calcul des déviations standard sont exposées dans l'appendice 7). Cependant il convient de remarquer que ces déviations standard ne reflètent la qualité des déterminations des paramètres correspondants que dans le cadre d'un modèle préétabli. Or plusieurs paramètres dont la prise en compte a été jugée non significative ont été fixés à 0. Il paraît vraisemblable que ces paramètres aient de fait des valeurs faibles, mais non nulles, qui ne peuvent être déterminées compte tenu des données expérimentales dont nous disposons. Ne pas en tenir compte introduit une incertitude supplémentaire sur la détermination des paramètres et en particulier de G_3 , β et θ . Cette incertitude est liée au choix du modèle et non à la qualité de l'ajustement. Pour G_3 , β et θ , elle peut être estimée de l'ordre de quelques 10^{-3} .

TABLEAU III-5

Niveaux		Energies (cm ⁻¹)		Facteurs de Landé	
Paschen	Racah	expérimentales	calculées	expérimentaux	calculés
Configuration 3d					
3s ¹	$1/2, 3/2, 1 >$	162.437,642	162.437,58	0,752	0,7480
3s ¹	$1/2, 3/2, 2 >$	421,944	422,15	1,242	1,2468
3s ¹	$1/2, 5/2, 3 >$	412,138	411,99	1,125	1,1331
3s ¹	$1/2, 5/2, 2 >$	410,617	410,42	0,781	0,7828
3d ¹	$3/2, 5/2, 3 >$	161.703,413	161.703,40	1,249	1,2482
3d ¹	$3/2, 5/2, 2 >$	701,623	701,61	0,948	0,9478
3d ₂	$3/2, 3/2, 1 >$	638,581	638,56	0,860	0,8549
3d ₃	$3/2, 3/2, 2 >$	609,222	609,03	1,356	1,3565
3d ₄	$3/2, 7/2, 3 >$	594,081	594,04	1,034	1,0362
3d ₄	$3/2, 7/2, 4 >$	592,308	592,26	1,249	1,2506
3d ₅	$3/2, 1/2, 1 >$	526,134	526,34	1,397	1,3972
3d ₆	$3/2, 1/2, 0 >$	511,590	511,35	-	-
Configuration 4s					
2s ₂	$1/2, 1/2, 1 >$	159.536,57	159.536,91		1,3319
2s ₃	$1/2, 1/2, 0 >$	381,94	381,90		-
2s ₄	$3/2, 3/2, 1 >$	158.797,954	158.797,85		1,1690
2s ₅	$3/2, 3/2, 2 >$	603,070	603,45		1,5000

TABLEAU III-6

Croisement	H _{exp} (G)	H _{calc} (G)
<u>Doublet 3d₄d'₄</u>		
A	13.245,6	13.246,1
B	14.621,7	14.621,2
C	16.170,9	16.170,6
D	17.901,4	17.901,6
E	19.818,3	19.816,4
F	21.905,1	21.910,6
<u>Doublet 3d'₁d''₁</u>		
A'	14.055,7	14.052,8
B'	16.291,5	16.289,5
C'	18.949,5	18.949,0
D'	22.043,0	22.051,0

TABLEAU III-7

Doublet	Structure fine (cm ⁻¹)	
	expérimentale (⁷²)	calculée
3d ₄ d' ₄	1,773	1,7773
3d' ₁ d'' ₁	1,790	1,7877

des résultats expérimentaux de Green et People ⁽⁷³⁾ qui ont été reproduits par C. Moore. Enfin dans le tableau III-6, on a comparé les positions expérimentales et calculées des croisements de niveaux $3d_4d_4'$ et $3d_1'd_1''$. A cet égard, la précision de notre modèle est excellente (de l'ordre de 10^{-4}), ce qui montre que les structures fines des deux doublets $3d_4d_4'$ et $3d_1'd_1''$ (cf tableau III-7) et les fonctions d'onde de chacun des niveaux correspondants sont particulièrement bien décrites par le modèle utilisé.

Dans l'appendice 8, on trouvera les expressions, sur la base de Racah (jk), des fonctions d'onde des niveaux 3d et 4s.

D) Conclusion

L'analyse paramétrique effectuée dans ce chapitre nous a permis de mettre en évidence l'importance des interactions de configurations dans la spectroscopie de la configuration 3d : le couplage 3d-4s, mais aussi les interactions entre les niveaux 3d et les configurations impaires proches, en particulier les couplages entre configurations d, ne peuvent être négligés dans une étude précise de cette configuration.

L'étude présentée dans ce chapitre est aussi une illustration de la grande précision à laquelle peuvent prétendre les analyses paramétriques, lorsqu'elles prennent en compte des critères de test complémentaires, tels que spectre en champ nul (sensible aux énergies propres) et croisements de niveaux (sensibles simultanément à la qualité des énergies propres, mais aussi des vecteurs d'onde).

C H A P I T R E I V

=====

ANALYSE DE LA CONFIGURATION $2p^54d$

IMPORTANCE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS

L'analyse des positions expérimentales des croisements de niveaux 4d par des modèles à deux niveaux (cf chapitre II) a montré l'importance à la fois des écarts au couplage de Racah pour les deux niveaux de chacun des doublets étudiés et de leurs couplages Zeeman avec les autres niveaux de la configuration. Pour pouvoir interpréter nos résultats expérimentaux, il est donc indispensable de décrire les niveaux 4d en couplage intermédiaire, et de rendre compte de la totalité de l'effet Zeeman de la configuration. C'est précisément l'objet de la description paramétrique d'une configuration p^5d qui a été présentée au chapitre I. Cette description est utilisée ici pour rendre compte simultanément du spectre en champ nul de la configuration 4d et des positions des croisements de niveaux observés dans des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1d_1'$. Comme pour la configuration 3d, la prise en compte des interactions de configurations s'avère indispensable, mais dans la configuration 4d, leur importance est telle que les corrections à l'effet Zeeman qu'elles introduisent ne peuvent plus être négligées (cf paragraphe I).

La prise en compte perturbative des effets des interactions de configurations ayant conduit à des résultats jugés insuffisants, nous avons été amenés à analyser ces effets suivant un tout autre point de vue, basé sur la description explicite d'un écart à l'hypothèse de champ central. Pour analyser l'origine de cet écart, nous avons tout d'abord discuté les aspects radiaux de la fonction d'onde dans les configurations simplement excitées des gaz rares, et en particulier dans les configurations d du néon. Les principaux effets de cet écart ont ensuite été pris en compte dans un modèle paramétrique décrivant l'ensemble de la configuration 4d, et nous avons discuté en quoi cette nouvelle analyse des interactions de configurations pouvait être plus satisfaisante que l'analyse purement perturbative présentée au chapitre I (cf § II).

Ce nouveau modèle paramétrique a été utilisé pour analyser les données expérimentales disponibles sur la configuration 4d; les résultats de cette étude, présentés au paragraphe III, montrent l'intérêt de cette nouvelle description des interactions de configurations, comme le montre également l'étude de l'importance comparée de l'écart au champ central dans les configurations 3d, 4d et 5d, sur la seule base des spectres en champ nul

de ces configurations (cf § III-B). Enfin, pour conclure ce chapitre, nous avons regroupé les principaux renseignements obtenus sur les fonctions d'onde des niveaux des configurations d du néon.

I - Analyse paramétrique de la configuration 4d dans le cadre de l'hypothèse de champ central.

Les modèles utilisés ici pour analyser les couplages à l'intérieur de la configuration 4d sont ceux présentés au chapitre précédent à l'occasion de l'étude de la configuration 3d. L'exploitation pratique de ces modèles a été faite suivant les méthodes décrites au chapitre III (§ I). Dans un premier temps, nous discuterons des modèles décrivant la levée de dégénérescence à l'ordre 1 entre états de la configuration 4d. Les modèles prenant en compte les interactions de configurations seront présentés ensuite.

A- Les interactions non centrales à l'ordre 1 .

Dans la configuration 4d, comme dans la configuration 3d, les interactions non centrales les plus importantes sont l'interaction électrostatique entre l'électron externe et le coeur $2p^5$ et l'interaction spin-orbite. Le modèle paramétrique basé sur la seule prise en compte de ces deux interactions prépondérantes a été utilisé par plusieurs auteurs ⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾⁽⁸⁴⁾ pour interpréter le spectre en champ nul de la configuration ^(*). Il permet d'en obtenir une bonne description, dont la qualité est confirmée par les écarts-type concernant tant les positions en énergie des niveaux de la configuration:

$$\langle \Delta E \rangle = 0,65 \text{ cm}^{-1}$$

que leurs facteurs de Landé :

$$\langle \Delta g \rangle = 0,021$$

(*) Les résultats donnés par ces auteurs diffèrent légèrement . Il faut toutefois remarquer que les valeurs des paramètres citées dans la référence ⁽⁸⁴⁾ conduisent à une inversion de la structure fine du doublet $4d_1^1 d_1^1$. Les valeurs numériques présentées ici sont donc celles données dans la référence ⁽⁸¹⁾.

Cette analyse confirme que, dans la configuration 4d, le couplage de Racah est un couplage presque pur. Néanmoins elle ne permet pas de déterminer précisément les paramètres caractérisant les interactions les plus faibles (soit G_3 et ξ_{4d}) ; c'est pourquoi ce modèle ne peut décrire correctement les structures fines des doublets $4d_4d'_4$ et $4d'_1d''_1$ et, de ce fait, ne permet pas d'interpréter les positions des croisements de niveaux étudiés dans ces doublets.

Pour améliorer la description des couplages à l'intérieur de la configuration, les corrections relativistes ont été prises en compte : l'introduction de chacun des 4 paramètres caractérisant l'influence des interactions spin-spin et spin-autre orbite (intégrales $M^0(2p,4d)$, $M^0(4d,2p)$, $M^2(4d,2p)$ et $N^1(2p,4d)$; cf chapitre I) s'est avérée non significative. Il est donc vraisemblable que ces corrections relativistes jouent un rôle négligeable dans la configuration 4d (comme dans la configuration 3d).

B - Les interactions de configurations.

Pour améliorer la description de la configuration 4d, on est alors amené à prendre en compte les interactions de configurations.

La configuration impaire la plus proche des niveaux 4d est la configuration 5s ($\Delta E \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Pour tenir compte des couplages d'origine purement électrostatique entre les niveaux 4d et 5s, Liberman⁽⁸³⁾ a traité globalement ces deux configurations par un modèle analogue à celui décrit au chapitre III (paragraphe II B 1°). Ce modèle, prenant en compte les hamiltoniens d'interactions électrostatique et spin-orbite entre les 16 niveaux $2p^5(4d + 5s)$, permet d'améliorer de façon significative la description du spectre en champ nul de ces niveaux, puisqu'il conduit à un écart-type :

$$\langle \Delta E \rangle = 0,34 \text{ cm}^{-1}$$

Toutefois il décrit encore très mal la structure fine de chacun des doublets $4d_4d'_4$ et $4d'_1d''_1$ (Pour l'une de ces structures, les valeurs expérimentales et calculées diffèrent d'un facteur voisin de 4 ; cf tableau IV-1). La prise en compte du paramètre ξ_{4d} , caractérisant l'interaction spin-orbite de l'électron externe, et fixé à 0 par Liberman⁽⁸³⁾, ne permet pas d'améliorer la description des structures fines des 2 doublets, donc celle des croisements de niveaux étudiés, sinon au prix d'une détérioration notable de la description de l'ensemble du spectre en champ nul de la configuration.

Tableau IV-1

Doublet	Structure fine (cm ⁻¹)	
	expérimentale (72)	calculée (83) ¹
4d ₄ d ₄ '	1,097	1,30
4d ₁ 'd ₁ "	1,059	0,27

Cette situation est semblable à celle rencontrée lors de l'étude de la configuration 3d (cf chapitre III, § II-B) ; pour l'améliorer, il y a lieu de tenir compte des couplages existant entre les niveaux 4d et les configurations impaires plus lointaines que la configuration 5s. Comme il a été expliqué précédemment, ces couplages ne peuvent être traités de façon explicite, mais on peut en rendre compte par un hamiltonien effectif (traitement perturbatif limité à l'ordre 2).

Le modèle précédent a donc été complété par l'introduction de 4 nouveaux paramètres α , β , $\theta = W^2(2p,4d)$ et $\phi = W^2(4d,2p)$ dont la signification est indiquée dans le tableau III-3. Ces 4 paramètres pondèrent les 4 formes tensorielles supplémentaires les plus importantes introduites par l'hamiltonien effectif rendant compte, à l'ordre 2, des interactions entre la configuration 4d et les autres configurations impaires (cf chapitre I). Comme lors de l'étude de la configuration 3d, l'introduction des deux paramètres β et θ entraîne une amélioration notable de la description du spectre en champ nul, tandis que la prise en compte des autres paramètres α et ϕ (ainsi que celle de ξ_{4d}) n'est pas significative. Ce modèle, ainsi complété, permet de rendre compte simultanément du spectre en champ nul de la configuration ($\langle \Delta E \rangle = 0,32 \text{ cm}^{-1}$) et des croisements de niveaux observés dans les doublets 4d₄d₄' et 4d₁'d₁" ($\langle \Delta H \rangle \sim 600G$). Ce résultat mérite quelques commentaires :

- Il faut d'abord souligner l'importance des interactions de configurations dans la description de la configuration 4d, et en particulier des doublets 4d₄d₄' et 4d₁'d₁" (dont les structures fines ne peuvent être décrites, même qualitativement, sans la prise en compte des interactions de configurations). En effet l'hamiltonien

effectif caractérisant les couplages entre configurations est de l'ordre du cm^{-1} (voir valeurs de β et θ , dans le tableau IV-2). Rappelons d'autre part que les termes les plus importants de cet hamiltonien (termes pondérés par β et θ), qui seuls ont été pris en compte dans notre modèle paramétrique, sont respectivement le terme d'échange purement électrostatique (hamiltonien $\beta \vec{S}^2$) et le terme croisé électrostatique direct \times spin-orbite de l'électron externe (cf chapitre III, Tableau III-3). Ce dernier est dû exclusivement aux couplages $4d\text{-}nd$, car seules les configurations simplement excitées $2p^5nd$ sont susceptibles d'être couplées à la configuration $4d$ à la fois par l'interaction électrostatique et par l'interaction spin-orbite de l'électron externe. L'importance de l'hamiltonien paramétré par θ confirme donc l'existence de couplages importants entre configurations d , qui ont déjà été mis en évidence lors de l'étude de la configuration $3d$.

• Si les analyses des spectres en champ nul des configurations $3d$ et $4d$ présentent de grandes analogies, les données expérimentales concernant l'effet Zeeman des doublets $d_4d'_4$ et $d'_1d''_1$ de ces deux configurations conduisent à des interprétations très différentes. Alors que, dans la configuration $3d$, l'analyse détaillée des fonctions d'onde est suffisante pour interpréter avec une grande précision les résultats concernant l'effet Zeeman ($\langle \Delta H \rangle_{3d} \sim 3G$), elle conduit, pour la configuration $4d$, à une description médiocre de ceux-là ($\langle \Delta H \rangle_{4d} \sim 600G$) et montre que, dans ce cas, l'hamiltonien Zeeman doit être analysé plus en détail (*).

(*) Une analyse phénoménologique, décrivant a priori l'existence de couplages quelconques entre les niveaux $4d$ de coeur $j_1 = 3/2$, a confirmé que les positions des croisements de niveaux $4d_4d'_4$ et $4d'_1d''_1$ que nous avons mesurées ne peuvent être interprétées sans l'introduction de termes correctifs à l'hamiltonien Zeeman $H_Z = (g_s \vec{S} + g_l \vec{L}) \mu_B H$. Une présentation succincte de cette analyse phénoménologique est donnée dans l'appendice 9.

Jusque là, l'effet Zeeman de la configuration 4d a été décrit par l'hamiltonien :

$$H_Z = (g_s \vec{S} + g_l \vec{L}) \mu_B \vec{H} \quad (\text{IV-1})$$

où g_s est le facteur de Landé de l'électron libre et où $g_l = 1 - \frac{m}{M}$. Comme il a été montré au chapitre I (cf § IV), il existe deux types de corrections à cet hamiltonien, qui sont soit d'origine relativiste, soit introduites par les interactions de configurations (cf chapitre I, § IV B et C). Ces deux types de corrections sont difficiles à comparer : en effet on peut penser que les premières sont peu importantes, dans la mesure où les corrections relativistes à l'hamiltonien en champ magnétique nul se sont avérées négligeables (cf § A) ; mais dans l'hamiltonien effectif caractérisant l'effet des interactions de configurations à l'intérieur de la configuration 4d, les termes dépendant du champ magnétique n'apparaissent qu'à l'ordre 3 (termes linéaires en champ), car l'hamiltonien Zeeman (écrit sous sa forme IV-1) ne peut coupler deux états de configurations différentes. Toutes ces corrections introduisent des opérateurs à une ou deux particules. Leur prise en compte complète dans le cadre d'une analyse paramétrique nécessite l'introduction d'un nombre important de paramètres supplémentaires ; elle ne peut être envisagée ici compte tenu du peu de données expérimentales disponibles concernant l'effet Zeeman de la configuration 4d. On s'est limité ici à ne tenir compte que des corrections linéaires en champ à une quasi-particule. L'hamiltonien Zeeman s'écrit alors (cf chapitre I-§ IV) :

$$H_Z = \sum_{i=1,2} \left[g_{l_i} \vec{l}_i + g_{s_i} \vec{s}_i + g_{x_i} \{ C_i^{(2)} \vec{s}_i \}^{(1)} \right] \mu_B \vec{H} \quad (\text{IV-2})$$

(On a utilisé ici les mêmes notations que dans le chapitre I : \vec{l}_1 et \vec{s}_1 moments orbital et de spin du coeur $2p^5$, \vec{l}_2 et \vec{s}_2 moments orbital et de spin de l'électron externe). Il apparaît aussi 6 nouveaux paramètres ajustables. La prise en compte de trois d'entre eux (*) s'est avérée significative .

(*) Il s'agit des paramètres $g_{s_1} + 2g_{l_1}$, g_{s_2} et g_{l_2} .

L'ajustement simultané de ces paramètres et de ceux définissant l'hamiltonien en champ magnétique nul permet d'améliorer la description des croisements de niveaux (l'écart quadratique moyen ainsi obtenu entre les positions mesurées et calculées des croisements de niveaux est de l'ordre de 480 G), tout en conservant une bonne description du spectre en champ nul de la configuration ($\langle \Delta E \rangle = 0,33 \text{ cm}^{-1}$). Les valeurs des paramètres correspondant à cet ajustement sont présentées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2

Paramètres	cm^{-1}
ξ_{2p}	519,99
F_2	7,02
G_1	1,81
G_3	0,125
ξ_{4d}	fixé à 0
S	-1116,7
$\xi_{2p}^{(s)}$	519,67
$G_1^{(s)}$	67,07
J	-20,2
K	fixé à +4,17
β	0,88
θ	1,14
g_{ℓ_1}	0,962
g_{s_1}	1,983
g_{ℓ_2}	0,965
g_{s_2}	2,040
$\langle \Delta E \rangle$	0,33
$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta E(H)}$	0,048

C - Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons montré l'importance des interactions de configurations dans la spectroscopie de la configuration 4d. En particulier

les structures fines des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1'd_1''$ ne peuvent être interprétées que par la prise en compte des effets des interactions de configurations. Comme pour la configuration 3d, les couplages les plus importants affectant les niveaux 4d sont les interactions avec les configurations impaires proches, en particulier les couplages 4d-5s et les interactions entre configurations d. Cette conclusion doit être rapprochée du résultat obtenu par Cowan qui a montré l'importance des couplages entre configurations 3d-4d-5d-6d dans le spectre de l'argon neutre ⁽⁸⁵⁾.

L'interprétation de nos résultats expérimentaux concernant l'effet Zeeman des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1'd_1''$ nécessite la prise en compte de corrections à l'hamiltonien Zeeman. Ces corrections sont vraisemblablement dues aux interactions de configurations affectant les niveaux 4d. Dans le cadre d'un modèle paramétrique basé sur l'hypothèse de champ central, la structure de ces corrections est complexe et très difficile à décrire : leur analyse nécessite l'introduction de nombreux paramètres dont l'origine physique ne peut être interprétée en termes clairs. La seule prise en compte des corrections linéaires à une particule permet d'améliorer la description de l'effet Zeeman de la configuration 4d, mais cette amélioration est encore insuffisante (Les écarts entre positions calculées et mesurées des croisements de niveaux est de l'ordre de 480 G, alors que la précision expérimentale sur ces données est de l'ordre de quelques Gauss). La prise en compte de corrections plus complexes introduites par les interactions de configurations (corrections linéaires à deux quasi-particules, quadratiques, etc) ne peut être envisagée. Pour améliorer la description de la configuration 4d, et en particulier de son effet Zeeman, on est alors amené à introduire une nouvelle analyse des interactions de configurations, basée sur une autre description d'un écart à l'hypothèse de champ central.

II - Description explicite d'un écart à l'hypothèse de champ central : une autre approche au problème des corrélations électroniques.

Jusqu'ici, nous avons traité les interactions de configurations de façon perturbative, dans le cadre d'un modèle à champ central. Cette méthode présente un certain nombre de défauts : en particulier, elle ne permet pas d'analyser simplement les corrections à l'effet Zeeman d'une configuration

introduites par les couplages entre configurations. C'est pourquoi nous allons aborder une autre analyse des interactions de configurations, où l'on s'intéresse aux différences entre les fonctions d'onde radiales des niveaux d'une même configuration.

A ce jour, l'aspect radial des configurations $2p^5nd$ du néon a été peu étudié en détail. C'est pourquoi, dans un premier temps, on a discuté plus généralement des fonctions d'onde radiales dans les configurations simplement excitées p^5l des gaz rares et des ions atomiques isoélectroniques, en insistant plus particulièrement sur la mise en évidence d'un écart à l'hypothèse de champ central dans certaines de ces espèces (§ A). Pour analyser l'importance d'un tel phénomène dans le cas d'une configuration p^5d du néon, on a été amené à introduire ensuite un modèle simple permettant d'étudier qualitativement les fonctions d'onde radiales dans chacun des niveaux d (cf § B). Les résultats de cette étude ont permis d'élaborer un nouveau modèle paramétrique susceptible de rendre compte des données expérimentales dont nous disposons (énergies en champ nul et croisements de niveaux), et qui traduit les principaux effets d'un écart à l'hypothèse de champ central ; ce modèle est présenté au paragraphe C.

A - Analyse des aspects radiaux dans les configurations simplement excitées des gaz rares et des ions isoélectroniques (*).

1°) La fonction d'onde d dans les configurations p^5d

Il est connu que la fonction d'onde radiale de l'électron externe dans les configurations p^5d des gaz rares est proche d'une fonction d'onde hydrogénoïde. Mais la nature de cette fonction d'onde d évolue très rapidement

(*) Dans ce paragraphe, on s'est tout particulièrement attaché à mettre en évidence l'origine d'un écart à l'hypothèse de champ central dans les configurations étudiées. On n'y trouvera donc pas une liste exhaustive des travaux analysant les aspects radiaux des configurations simplement excitées des gaz rares : en effet certaines approches (potentiel paramétrique, défaut quantique, etc) qui ont été utilisées par plusieurs auteurs ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾ pour étudier ces configurations ne permettent pas d'obtenir des résultats clairement interprétables dans le point de vue que nous nous proposons d'adopter.

lorsqu'on passe de l'atome neutre de gaz rare aux ions isoélectroniques : son extension spatiale diminue beaucoup plus rapidement que celle d'une fonction hydrogénoïde ⁽⁸⁸⁾. Ce résultat est illustré par la figure 23 où sont comparées les valeurs moyennes $\langle r \rangle_{3d}$ de la distance noyau-électron externe dans les configurations $3p^5 3d$ de la série isoélectronique de l'argon qui ont été obtenues par Cowan ⁽⁸⁸⁾, à partir d'un calcul Hartree-Fock monoconfigurationnel, et les valeurs hydrogénoïdes correspondantes :

$$\langle r \rangle_{n\ell} = \left[3n^2 - \ell(\ell + 1) \right] \frac{1}{2Z} a_0 \quad (\text{IV-3})$$

On peut constater sur cette figure que, dans le cas de l'argon neutre, la fonction d'onde d a une extension spatiale comparable à celle de la fonction hydrogénoïde correspondante, mais, dès l'ion K^+ , elle est beaucoup moins diffuse.

Cet effondrement ^(★) de la fonction d'onde est associé à l'existence d'un potentiel effectif à double puits pour l'électron considéré ⁽⁸⁹⁾. Rappelons que le potentiel effectif ^(★★) est la somme du potentiel électrostatique et du terme centrifuge. Pour un électron ℓ :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (\text{IV-4})$$

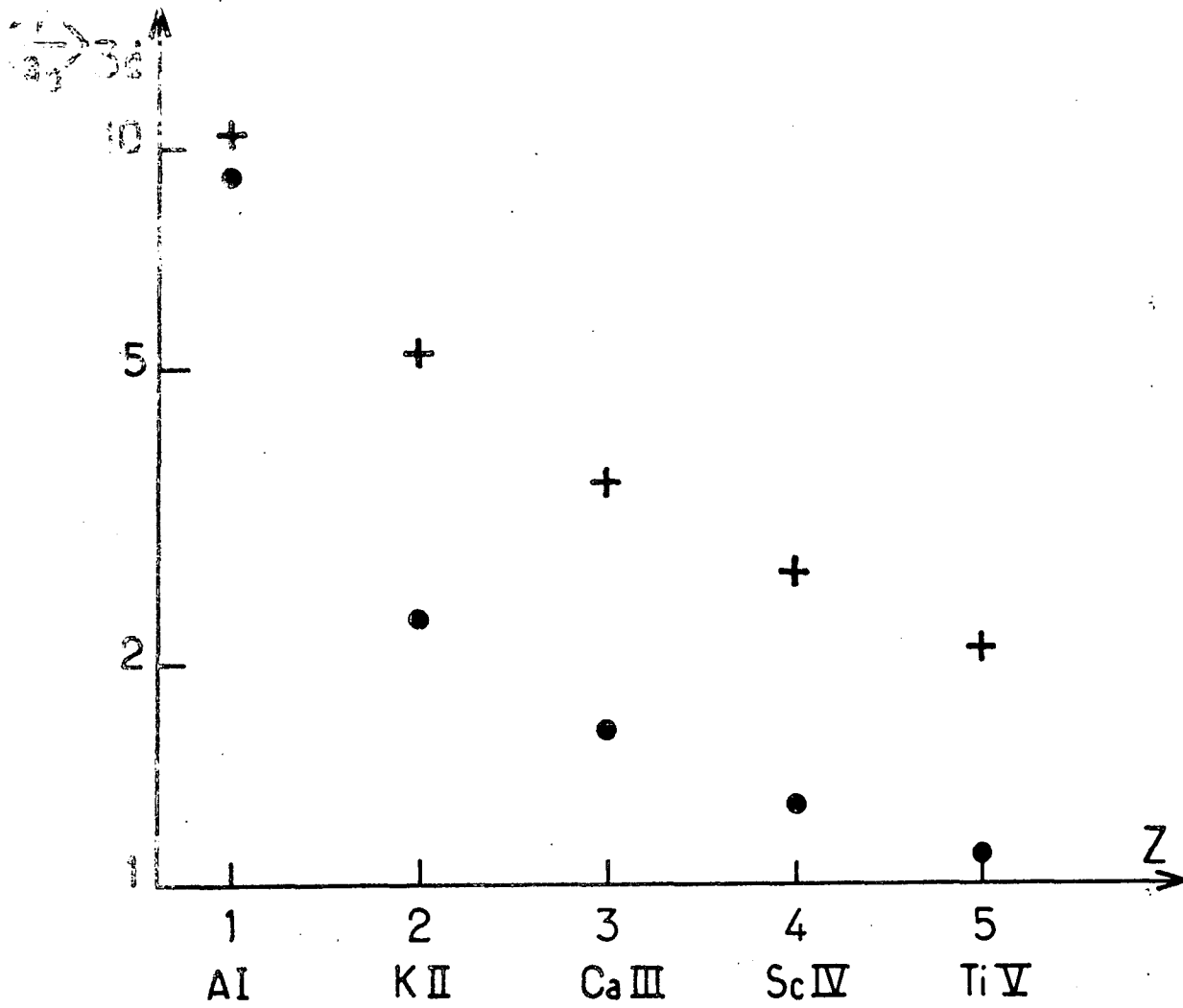
Dans le cas d'un hydrogénoïde ($V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$), ce potentiel présente un seul minimum, situé en :

$$r_{\text{min}} = \frac{\ell(\ell+1)}{Z} a_0 \quad (\text{IV-5})$$

Mais, dans les cas qui nous intéressent ici, la charge centrale (Ze) n'est pas ponctuelle : elle est constituée d'un noyau (charge $Z_1 e$) entouré d'un coeur électronique (Z_2 électrons ; $Z = Z_1 - Z_2$) ; lorsque l'électron pénètre dans le coeur (de rayon r_c), une partie de la charge électronique du coeur est écrantée. Ainsi, à courte distance, le potentiel électrostatique est plus attractif que celui d'un hydrogénoïde. Si cette diminution du potentiel

(★) en anglais "collapse"

(★★) C'est le potentiel qui intervient effectivement dans l'équation de Schrodinger (à une dimension) vérifiée par la fonction d'onde radiale de l'électron (cf éq. I-4).



- Cowan⁽⁸⁸⁾
- + Fonction hydrogénéoïde

Fig - 23

est suffisante pour compenser le terme centrifuge, le potentiel effectif présente un minimum situé à l'intérieur du coeur. Ainsi, dans certaines conditions (*), on peut observer un potentiel effectif à deux puits :

- l'un situé à l'extérieur du coeur, de nature hydrogénoïde,
 - et le second situé à l'intérieur du coeur, violemment non hydrogénoïde et dont l'existence est liée à l'écrantage des électrons du coeur.
- Suivant la forme de ces deux puits et de la barrière de potentiel qui les sépare, la fonction d'onde de l'électron considéré peut être localisée dans l'un ou l'autre des deux puits (ceci est illustré par les divers exemples présentés dans la référence (90)).

Dans le cas des configurations p^5d de l'argon (et du krypton), Rau et Fano (91) (***) ont montré que le potentiel effectif de l'électron externe d présente déjà deux minimums. Mais la fonction d'onde d occupe encore le puits extérieur au coeur (cf fonction d'onde $3d$ de A I, réf (92)) ; elle est très proche d'une fonction hydrogénoïde, dont elle ne diffère qu'à l'intérieur du coeur. Par contre, dans la série des ions isoélectroniques de l'argon, dès l'ion K^+ , mais encore plus pour l'ion Ca^{2+} , la fonction d'onde $3d$ est "effondrée" à l'intérieur du coeur p^5 (88) ; son extension spatiale est beaucoup plus faible que celle d'une fonction hydrogénoïde (qui serait localisée dans le puits extérieur du potentiel effectif). Cette transition de la fonction d'onde d de l'extérieur à l'intérieur du coeur p^5 permet donc d'interpréter les résultats de la figure 23 ; elle explique aussi l'évolution très rapide

(*) Il faut que le coeur ait une extension spatiale suffisante (A l'intérieur d'un coeur trop petit, le terme centrifuge, en r^{-2} , est toujours trop important et a une variation trop rapide pour laisser apparaître un minimum dans le potentiel effectif de l'électron externe), mais il ne faut pas que le coeur soit trop gros (si $r_c > r_{min}$, le minimum hydrogénoïde n'existe plus).

(**) par un calcul Hartree-Fock dans lequel le potentiel d'échange est décrit par l'approximation de Slater (approximation de l'électron libre ; potentiel d'échange proportionnel à $-\rho^{1/3}$; cf réf. (2), Appendice 22)

des intégrales électrostatiques directe et d'échange entre les électrons p et d dans la série isoélectrique de l'argon (due au meilleur recouvrement des fonctions d'onde 3p et 3d lorsque cette dernière est effondrée dans le coeur). Cet effondrement de la fonction d'onde 3d pour les ions isoélectro-⁽⁹³⁾ niques de l'argon (K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+}) a été mis en évidence expérimentalement.

2°) Influence des interactions non scalaires sur la fonction d'onde radiale

Les différents calculs Hartree-Fock dont nous venons de présenter les résultats ne prennent pas en compte les termes non scalaires de l'hamiltonien atomique (termes multipolaires de l'interaction électrostatique par exemple). La description des fonctions d'onde qu'ils proposent est donc implicitement basée sur l'hypothèse que les états d'une même configuration ont tous la même fonction d'onde radiale, et qu'ils ne diffèrent que par la nature de leurs fonctions d'onde angulaires. Cette description est conforme à l'hypothèse de champ central.

La prise en compte, dans un calcul Hartree-Fock, des termes non scalaires de l'hamiltonien (comme les termes multipolaires des interactions électrostatiques directe et d'échange) se traduit par l'existence de fonctions d'onde radiales différentes pour certains états d'une même configuration. Hansen⁽⁹⁴⁾ a tenu compte de ces effets pour étudier les fonctions d'onde radiales dans les configurations p^5d des ions K^+ et Ca^{++} ; il a ainsi montré l'existence de différences importantes entre les fonctions d'onde d des états $1p$ et $3p$ des configurations $3d$ et $4d$ de ces ions^(*). Dans la figure 24, on a présenté les potentiels effectifs de l'électron 3d dans chacun des états P des deux ions : c'est le terme dipolaire de l'interaction électrostatique d'échange qui est responsable des différences entre les

(*) Dans ces configurations, l'interaction spin-orbite du coeur est beaucoup plus faible que les interactions électrostatiques directe et d'échange; le couplage LS est donc un couplage presque pur.

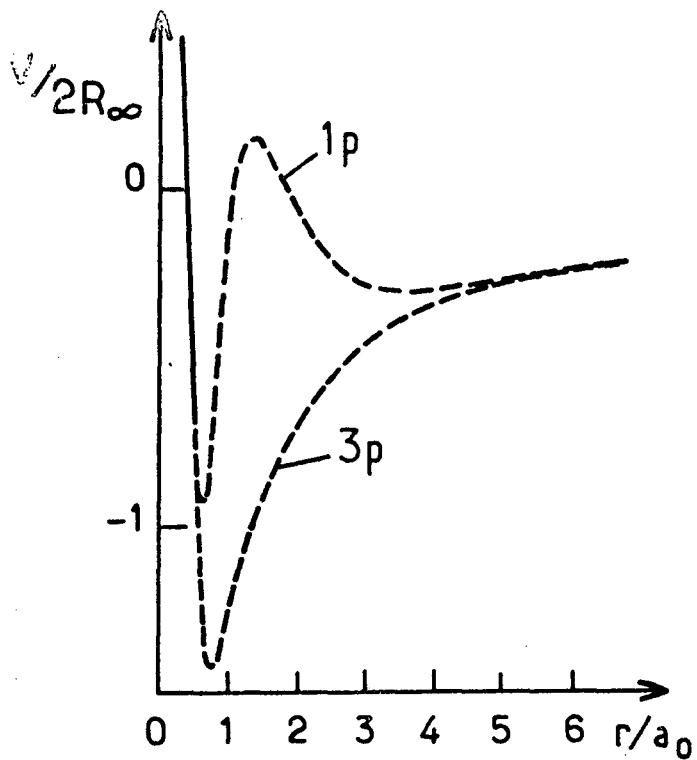
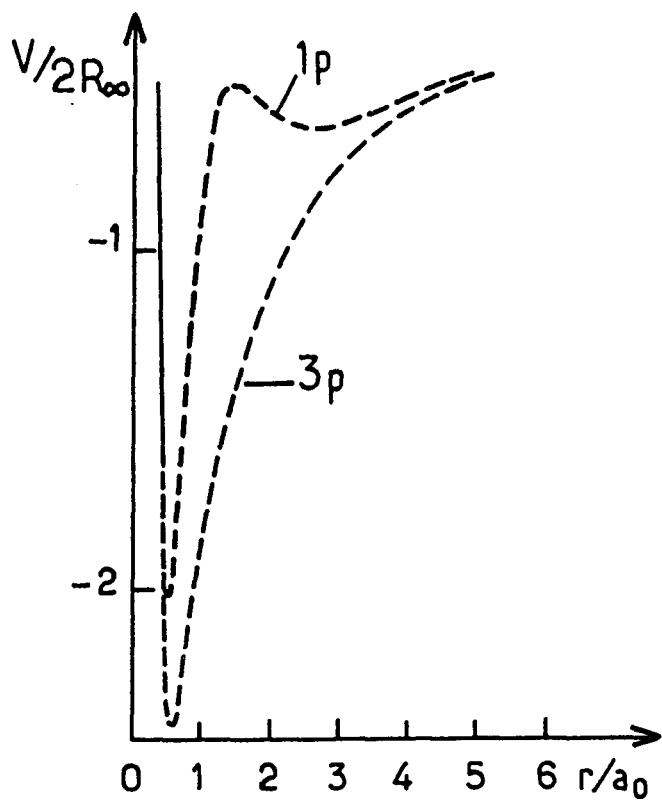
 K^+  Ca^{++}

Fig - 24

Potentiels effectifs de l'électron $3d$ dans les états $1p$ et $3p$ de la configuration $3p^5 3d$ des ions K^+ et Ca^{2+} (selon (94))

Tableau IV-3

Configuration $3p^5 3d$ dans les ions isoélectroniques de l'argon

ion	$\langle r \rangle_{3d}$ (en unités a_0)		valeur hydrogéoïde
	Calcul Hartree-Fock niveau 3P	(94) niveau 1P	
K^+	2,17	5,05	5,25
Ca^{++}	1,57	2,90	3,50

potentiels effectifs dans les états 1P et 3P . On peut constater sur la figure 24 que, dès l'ion K^+ , le potentiel effectif dans l'état triplet ne présente plus qu'un seul minimum situé à l'intérieur du coeur $3p^5$: la fonction d'onde $3d$ dans l'état 3P s'est déjà effondrée dans le coeur pour K^+ (et à plus forte raison pour Ca^{++} ; cf tableau IV-3) (*). Au contraire, du fait de la contribution répulsive de l'interaction électrostatique dipolaire d'échange, le potentiel effectif pour l'état singulet conserve deux minimums, même pour l'ion Ca^{++} . De plus, pour K^+ , la barrière de potentiel entre les deux minimums est encore positive ; la fonction d'onde $3d$ est encore concentrée dans le minimum extérieur au coeur et elle est encore quasi-hydrogéoïde (cf tableau IV-3). Mais, pour l'ion Ca^{++} , le puits de potentiel intérieur au coeur étant plus profond et la barrière étant plus basse (négative), la fonction d'onde $3d$ a pénétré dans le coeur. Ainsi la fonction d'onde radiale $3d$ du 3P perd son caractère hydrogéoïde entre A I et K II, tandis que celle du 1P le perd entre K II et Ca III. Mais cet effet, spectaculaire, ne doit pas cacher qu'il existe des différences importantes entre les fonctions d'onde 1P et 3P pour Ca^{++} comme pour K^+ . Selon Wilson (**), des problèmes analogues existent pour les fonctions d'onde radiales $3d$ de l'argon.

A notre connaissance, on ne dispose d'aucune analyse équivalente des fonctions d'onde d dans les configurations $2p^5 nd$ du néon ou de ses ions isoélectroniques. Par contre, les configurations p et s du néon ont fait l'objet de plusieurs calculs Hartree-Fock ⁽⁹⁵⁾ ⁽⁹⁶⁾, qui ont mis en évidence des différences notables entre les fonctions d'onde radiales des différents termes de ces configurations. Hansen ⁽⁹⁵⁾ montre ainsi que dans la configuration $3p$, la fonction d'onde du terme 1S a une extension spatiale nettement supérieure à celle des autres termes P et D , alors que la fonction d'onde 3S est nettement moins diffuse ; les différences existant

(*) La fonction d'onde $3p$ est maximum pour $r \sim a_0$; elle devient négligeable à partir de $r/a_0 = 5$ ou 6 .

(**) Communication privée citée dans la référence (94).

entre les fonctions des termes P et D sont plus faibles (cf tableau IV-4). L'évolution qualitative de l'extension spatiale de la fonction d'onde 3p du 1S au 3S est confirmée en tous points par les résultats de Millié ⁽⁹⁶⁾. Elle peut être comprise en termes simples : l'interaction électrostatique entre le coeur $2p^5$ et l'électron externe 3p est responsable de trois types de potentiels non scalaires, qu'on appelle ici $V(F^2)$, $V(G^0)$ et $V(G^2)$; ils représentent respectivement le terme quadrupolaire de l'interaction électrostatique directe et les termes scalaire ^(***) et quadrupolaire de l'interaction électrostatique d'échange. Ces trois potentiels sont répulsifs. Ainsi, compte tenu des poids respectifs de ces potentiels dans les expressions des potentiels effectifs de l'électron 3p dans chacun des termes LS (cf tableau IV-4) , on peut comparer qualitativement l'extension de la fonction

Tableau IV-4

Configuration $2p^5 3p$ du néon : extension spatiale de la fonction d'onde 3p dans chacun des termes de la configuration

terme	$\langle \frac{r}{a_0} \rangle_{3p}$ ⁽⁹⁵⁾	termes non scalaires du potentiel effectif (*)
1S	7,79 (**)	$-\frac{2}{5} V(F^2) + 6 V(G^0)$
$^1P \ ^3P$	6,29	$\frac{1}{5} V(F^2)$
1D	6,22	$-\frac{1}{25} V(F^2) + \frac{12}{25} V(G^2)$
3D	6,09	$-\frac{1}{25} V(F^2)$
3S	5,76	$-\frac{2}{5} V(F^2)$

(*) $V(F^2)$ est le potentiel (non scalaire) introduit par l'interaction électrostatique directe entre l'électron 3p et le coeur $2p^5$ (terme quadrupolaire). $V(G^0)$ et $V(G^2)$ sont les potentiels introduits par l'interaction électrostatique d'échange correspondante (termes scalaire et quadrupolaire)

(**) Dans ce calcul, la fonction d'onde du terme 1S a été orthogonalisée à celle du fondamental $2p^6 ^1S$.

(***) Le terme scalaire (de rang $K=0$) de l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron et le trou n'est pas une interaction scalaire (i.e. à symétrie sphérique ; cf appendice 4).

onde $3p$ dans chacun des termes :

. C'est l'interaction électrostatique directe qui est responsable des différences entre les fonctions d'onde des triplets. On constate sur le tableau IV-4 que le potentiel effectif du 3S est le plus attractif ; la fonction d'onde du 3S est donc la plus concentrée.

. Les différences entre les fonctions d'onde des triplets et des singulets sont introduites par l'interaction électrostatique d'échange. Ainsi, sauf pour les termes P qui ne sont différenciés par aucun potentiel d'échange, les fonctions d'onde des singulets sont plus diffuses que celles des triplets. Ceci est particulièrement sensible pour les termes S , car parmi les potentiels à symétrie non sphérique, celui introduit par l'interaction électrostatique d'échange ($V(G^0)$) est le plus important.

Ces résultats permettent d'interpréter l'existence d'une importante correction $\alpha L(L+1)$ mise en évidence par l'étude paramétrique de la configuration $3p$ ⁽⁹⁷⁾. Rappelons que, dans une approche basée sur l'hypothèse de champ central, cette correction traduit l'effet des couplages entre configurations par interaction électrostatique ($\alpha \vec{L}^2$ est la forme tensorielle introduite par le terme direct de la partie purement électrostatique de l'hamiltonien effectif qui rend compte, au deuxième ordre, des interactions de configurations ; cf chapitre I). L'analyse des fonctions d'onde radiales de la configuration $3p$ permet de réinterpréter l'origine de cette correction $\alpha \vec{L}^2$, qui traduit alors l'existence de fonctions d'onde radiales différentes pour chacun des 3 termes triplets ⁽⁹⁸⁾ : en effet, si l'on admet que les 3 termes triplets sont décrits par la même fonction d'onde radiale, leurs énergies électrostatiques sont reliées par deux paramètres seulement (l'intégrale F^2 et une constante A caractérisant la composante de symétrie sphérique H_{sph} de l'hamiltonien d'interaction électrostatique) ; si, au contraire, les 3 termes triplets ont des fonctions d'onde radiales différentes, les expressions de l'élément de matrice de l'hamiltonien H_{sph} et de l'intégrale caractérisant la partie quadrupolaire de l'interaction électrostatique directe sont différentes pour chacun des triplets. Alors, pour décrire leurs énergies électrostatiques, qui ne sont plus reliées par aucune relation, il faut introduire un troisième paramètre, comme le fait la correction $\alpha \vec{L}^2$.

De la même façon, dans la configuration $3s$, des différences notables entre fonctions d'ondes des termes 3P et 1P ont été mises en évidence par Millié ⁽⁹⁶⁾ : du fait de l'interaction dipolaire d'échange, la

fonction d'onde du 1P est plus diffuse que celle du 3P .

A ce jour, les fonctions d'onde radiales des configurations d n'ont fait l'objet d'aucune étude détaillée. Un seul calcul Hartree-Fock prenant en compte les dépendances en L et S des fonctions d'onde radiales a été effectué sur les niveaux J=1 des configurations nd (n = 3 à 6) ⁽⁹⁹⁾. Ce travail, tourné essentiellement vers l'obtention de données de nature spectroscopique (forces d'oscillateur), ne permet pas de discuter la nature des fonctions d'onde d. Toutefois les résultats présentés dans ce paragraphe rendent vraisemblable l'existence de différences notables entre fonctions d'onde radiales dans une configuration d du néon, sans que ces différences puissent être aussi spectaculaires que dans les ions isoélectroniques de l'argon. (Pour le néon, comme pour l'argon, l'électron externe d est quasi hydrogénoïde dans tous les cas). L'étude du potentiel effectif de l'électron externe dans les configurations d, présentée au paragraphe suivant, doit nous permettre de mesurer l'importance de ces différences.

B) Etude du potentiel effectif de l'électron externe dans une configuration $2p^5nd$

Pour étudier qualitativement les fonctions d'onde radiales dans les états d du néon, on a calculé le potentiel effectif de l'électron externe dans les configurations p^5d . Avant d'aborder l'exposé de ce calcul, il est utile de préciser la description des états atomiques qui y est adoptée (cf paragraphe 1).

Dans la mesure où on désire obtenir des informations sur d'éventuelles différences entre fonctions d'onde radiales dans les configurations d, on est amené à prendre en compte l'ensemble des termes à symétrie sphérique du potentiel effectif, mais aussi les termes non sphériques (caractérisant en particulier les parties non scalaires de l'interaction électrostatique, directe ou d'échange, entre le coeur $2p^5$ et l'électron externe), qui sont précisément à l'origine des différences entre fonctions d'onde radiales dans une même configuration. Il est en particulier indispensable de tenir compte des interactions d'échange (qui introduisent des potentiels non locaux). Ces différents termes du potentiel effectif sont étudiés au paragraphe 2.

Pour calculer ces différents termes, on utilise des expressions approchées des fonctions d'onde radiales des électrons du coeur et de l'électron externe. Le choix de ces fonctions d'onde est discuté au paragraphe 3.

Enfin les résultats numériques du calcul du potentiel effectif de l'électron externe, sont présentés au paragraphe 4. Ce calcul a été effectué dans le cas des configurations $2p^5 nd$ du néon, et à titre de comparaison, il a été étendu aux configurations $3p^5 nd$ de l'argon.

1°) Introduction. Nature de la description des états atomiques

Dans les paragraphes qui suivent, on s'intéresse exclusivement aux configurations simplement excitées du néon. L'atome de néon est formé d'un coeur $1s^2 2s^2 2p^5$ et d'un électron externe (de moment cinétique orbital l). On peut donc le considérer comme un atome à un électron, qui est soumis au champ électrique créé par le noyau et le coeur (*). Ce champ est plus complexe que celui vu par l'électron dans un atome hydrogénoïde ; en particulier il n'a pas une symétrie sphérique. Dans l'hamiltonien de l'atome du néon, nous nous proposons de tenir compte de l'ensemble des interactions électrostatiques (directes ou d'échange) et des interactions spin-orbite (du coeur et de l'électron externe).

D'une façon générale, l'étude d'un hamiltonien atomique (c'est-à-dire la recherche de ses états propres) est souvent effectuée en deux temps :

- Dans un premier temps, seuls un certain nombre de termes de l'hamiltonien (qui sont jugés prépondérants) sont pris en compte, pour former un hamiltonien approché H_0 , qui est diagonalisé.

- Puis les termes de l'hamiltonien atomique négligés dans la première étape sont étudiés sur la base des états propres de H_0 . Ainsi les états atomiques sont décrits sous forme de combinaisons linéaires d'états propres de H_0 .

Par exemple, la méthode de champ central, qui a été présentée au chapitre I, utilise une approche de ce type ; dans ce cas, l'hamiltonien

(*) Les fonctions d'onde radiales des électrons du coeur sont alors supposées connues. Il faut noter que ces fonctions d'onde peuvent a priori dépendre de l'état angulaire de l'atome, afin de rendre compte des effets de polarisation du coeur par l'électron externe.

l'approximé H_0 ne contient que des termes de symétrie sphérique. Si on réutilise ici l'image selon laquelle l'atome de néon est considéré comme un atome à un électron, une approche équivalente à celle du champ central consiste à ne prendre en compte dans un premier temps que l'ensemble des termes de symétrie sphérique de l'hamiltonien (qui sont à l'origine du potentiel $V_{\text{sph}}(r)$). Les fonctions propres de H_0 s'écrivent alors (*) :

$$\frac{R_{n\ell}^{n\ell}(r)}{r} \quad | \ell, L S J M \rangle \quad (\text{IV-6})$$

où la fonction d'onde de l'électron externe vérifie une équation de type Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right) R_{n\ell}^{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} R_{n\ell}^{n\ell}(r) \quad (\text{IV-7})$$

avec :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{sph}}(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (\text{IV-8})$$

L'existence de différences entre les fonctions d'onde radiales des états propres de H_0 appartenant à une même configuration est liée à la prise en compte dans l'hamiltonien H_0 , de termes de symétrie non sphérique. Si on introduit par exemple dans H_0 tous les termes non sphériques de l'interaction électrostatique à l'intérieur d'un espace de ℓ donné, les fonctions propres de H_0 s'écrivent ;

$$\frac{R_{LS}^{n\ell}(r)}{r} \quad | \ell, L S J M \rangle \quad (\text{IV-9})$$

En effet tous les termes de l'interaction électrostatique sont diagonaux en couplage LS. La fonction radiale de l'électron externe diffère maintenant entre les différents états propres de H_0 appartenant à une même configuration ; elle vérifie en effet une équation du type (IV-7) où le potentiel effectif dépend de L et S par l'intermédiaire des termes non sphériques introduits par les interactions électrostatiques directe et d'échange entre l'électron externe et le coeur : pour une configuration

(*) On négligera désormais de mentionner la partie de la fonction d'onde radiale caractérisant le coeur.

p^5d ($\ell=2$), on a par exemple :

$$V_{\text{eff}}^{(LS)}(r) = V_{\text{sph}}(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + \sum_{A=F_2, G_1, G_3} p_A(L,S) V_A(r) \quad (\text{IV-10})$$

Les termes de l'hamiltonien atomique qui n'ont pas été pris en compte dans H_0 sont d'une part les interactions spin-orbite du coeur et de l'électron externe, d'autre part les couplages électrostatiques entre états de configurations de ℓ différents (couplages s-d par exemple). Ils sont responsables de ce que les états atomiques sont des combinaisons linéaires de fonctions du type (IV-9).

L'intérêt d'une description des états atomiques sur la base des fonctions (IV-9) par rapport à celle de type champ central (sur la base des fonctions IV-6) est que l'ensemble des couplages d'origine électrostatique entre configurations de même ℓ existant dans une description de type champ central (c'est-à-dire entre fonctions d'onde IV-6) est pris en compte rigoureusement par les fonctions d'onde (IV-9). On peut donc espérer que les interactions entre configurations définies par (IV-9) soient beaucoup plus faibles que celles dans un modèle de champ central (IV-6). La prise en compte des différences entre fonctions d'onde radiales de l'électron externe des termes d'une même configuration offre d'autant plus d'intérêt que l'on sait l'importance des couplages entre configurations de même ℓ dans le spectre des gaz rares. (configurations p du néon ⁽⁹⁷⁾ ou configurations d de l'argon ⁽⁸⁵⁾).

Toutefois la décomposition des états atomiques sur une base du type (IV-9), en couplage LS, présente aussi certains inconvénients. En effet, on sait que le couplage LS décrit très mal les états des configurations intermédiaires des gaz rares, du fait de l'importance de l'interaction spin-orbite du coeur. Au contraire le couplage jk (ou couplage de Racah) y est un couplage presque pur. C'est pourquoi nous avons décomposé les états atomiques sur une base de fonctions :

$$\frac{R_{j_1 k J}^{n\ell}}{r} |\ell, j_1 k J M \rangle \quad (\text{IV-11})$$

Ce point de vue consiste à introduire dans l'hamiltonien approché H_0 les restrictions à l'intérieur d'un espace de ℓ , j_1 et k donnés des parties non sphériques des interactions électrostatique et spin-orbite. Les fonctions

onde radiales $R_{j_1 k J}^{n\ell}(r)$ vérifient alors une équation de type Schrödinger, où le potentiel effectif dépend de j_1 , k et J . Pour une configuration p^5d , ce potentiel s'écrit :

$$V_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}(r) = V_{\text{sph}}(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + \sum_{A=F^2, G^1, G^3, \xi_d} p_A(j_1, k, J) V_A(r) \quad (\text{IV-12})$$

où les poids $p_A(j_1, k, J)$ sont les poids affectant les intégrales A ($A = F^2, G^1, G^3, \xi_d$) dans les expressions des termes diagonaux en base de Racah de l'hamiltonien atomique dans la configuration p^5d (cf appendice 6).

Il faut remarquer que les interactions de configurations prises en compte par les fonctions du type (IV-11) ne sont pas les mêmes que celles prises en compte par les fonctions (IV-9). En particulier, les fonctions (IV-11) traduisent en partie les effets des couplages par interaction spin-orbite entre configurations d dont on a montré l'importance dans les configurations $3d$ et $4d$ (cf chapitre III et IV-A). C'est pourquoi il est ici préférable d'utiliser une description des états atomiques sur la base des fonctions (IV-11).

Précisons en outre que le but réel de cette analyse est d'obtenir une description paramétrique des couplages entre états d'une configuration d du néon qui traduise les principales différences entre fonctions d'onde radiales. Le souci d'obtenir un modèle paramétrique simple (introduisant peu de paramètres supplémentaires) et qui prenne en compte avec précision les effets auxquels nos données expérimentales sont les plus sensibles (c'est-à-dire ceux concernant les fonctions d'onde des niveaux des doublets d_4d_4' et d_1d_1'') conduit également à adopter une description des états atomiques sur la base des fonctions (IV-11).

Nous allons maintenant calculer explicitement les potentiels effectifs $V_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}(r)$. Dans un premier temps, ces potentiels vont être exprimés en fonction des fonctions d'onde radiales caractérisant l'électron externe et les électrons du coeur. Puis des expressions approchées de ces fonctions d'onde seront proposées, qui permettront de calculer numériquement ces potentiels effectifs.

et le potentiel les caractérisant s'écrit :

$$V_D(r) = 2 \sum_{i=1s,2s,2p} N_i \int_0^{\infty} R_i(r_1)^2 \frac{1}{r_>} dr_1 \quad (\text{IV-16})$$

où $\frac{1}{r_1} R_i(r_1)$ est la fonction d'onde radiale d'un électron de la sous-couche i du coeur, N_i est le nombre d'électrons dans cette sous-couche. On a utilisé les notations :

$$r_> = \sup(r_1, r) ; r_< = \inf(r_1, r) \quad (\text{IV-17})$$

• et les interactions d'échange entre l'électron externe et les électrons du coeur, qui sont caractérisées par les diagrammes :

$$\sum_{(\alpha \in 1s, 2s, 2p)} \begin{array}{c} \uparrow nd \\ \text{---} \\ \downarrow \alpha \\ \uparrow nd \end{array} \quad (\text{IV-18})$$

Le potentiel caractérisant les interactions d'échange n'est pas local. En effet leur contribution à l'énergie électrostatique est proportionnelle à des intégrales du type (cf chapitre I) ^(*) :

$$G^{(K)}(nd, n_i, l_i) = \int_0^{\infty} R_{nd}(r) R_{n_i, l_i}(r) \left(\int_0^{\infty} \frac{r_<^K}{r_>^{K+1}} R_{n_i, l_i}(r_1) R_{nd}(r_1) dr_1 \right) dr \quad (\text{IV-19})$$

Mais on s'intéresse essentiellement au potentiel effectif de l'électron externe d à l'intérieur du coeur (c'est-à-dire dans la seule région où ce potentiel peut différer notablement d'un potentiel hydrogénoïde), donc pour les faibles valeurs de r (rayon du coeur $2p^5$ du néon $\sim 2a_0$, rayon du coeur $3p^5$ de l'argon $\sim 3a_0$) ; dans cette région, la fonction d'onde $R_{nd}(r)$ de

(*) Lorsque la distinction entre fonctions d'onde radiales $R_{n_i, l_i}^{(nd)}(r)$ de l'électron externe dans des états de Racah différents $j_1^{k_1} j_2^{k_2}$ n'est pas indispensable, ces fonctions sont notées plus simplement $R_{nd}(r)$.

l'électron externe (qui est très proche d'une fonction hydrogénoïde) ne possède pas de noeuds (le premier noeud des fonctions hydrogénoïdes d se situe en $r \sim 12 a_0$). Ainsi, à l'intérieur du coeur, la fonction dépendante de r intégrée dans l'expression (IV-19) peut être réécrite sous la forme $R_{nd}(r)^2 v_{(n_i, l_i)}^{(K)}(r)$ où

$$v_{(n_i, l_i)}^{(K)}(r) = \frac{R_{n_i, l_i}(r)}{R_{nd}(r)} \int_0^{+\infty} \frac{r_<^K}{r_>^{K+1}} R_{n_i, l_i}(r_1) R_{nd}(r_1) dr_1 \quad (\text{IV-20})$$

joue le rôle d'un potentiel local.

Ainsi le potentiel (local) caractérisant (à l'intérieur du coeur) les interactions d'échange entre l'électron externe et les électrons du coeur s'écrit :

$$V_E(r) = -\frac{2}{5} [v_{(1s)}^{(2)}(r) + v_{(2s)}^{(2)}(r)] + 6 [\sqrt{\frac{3}{35}} v_{(2p)}^{(3)}(r) - \sqrt{\frac{2}{15}} v_{(2p)}^{(1)}(r)]$$

(IV-21)

b) Les termes non scalaires du potentiel effectif

La partie du potentiel effectif $v_{\text{eff}}^{(j, kJ)}(r)$ de symétrie non sphérique a déjà été explicitée dans la relation (IV-12) en fonction des 4 potentiels $V_A(r)$ (avec $A = F^2, G^1, G^3, \xi_d$) dont les expressions suivent :

● Potentiel caractérisant le terme quadrupolaire de l'interaction électrostatique directe entre l'électron d et les électrons 2p :

$$V_{F2}(r) = 2 \int_0^{+\infty} R_{2p}(r_1)^2 \frac{r_<^2}{r_>^3} dr_1 \quad (\text{IV-22})$$

où $r_<$ et $r_>$ ont été définis en (IV-17).

● Potentiels caractérisant les termes dipolaire ($K=1$) et octupolaire ($K=3$) de l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron d et les électrons 2p :

$$V_{GK}(r) = 2 v_{(2p)}^{(K)}(r) \quad (\text{IV-23})$$

• Potentiel caractérisant l'interaction spin-orbite de l'électron d (cf chapitre I - § III' A 2°) :

$$V_{\xi_d}(r) = \xi(r) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r^3} \quad (\text{IV-24})$$

où $\alpha = \frac{e^2}{hc}$ est la constante de structure fine ($\alpha^{-1} \approx 137$).

3°) Choix de fonctions d'onde approchées pour l'électron externe et les électrons du coeur.

Dans la mesure où on ne désire obtenir que des informations qualitatives sur les différences entre fonctions d'onde radiales $R_{nd}^{(j_1 kJ)}(r)$, il est inutile de rechercher une détermination très précise des potentiels effectifs $V_{\text{eff}}^{(j_1 kJ)}(r)$ (basée par exemple sur le calcul des fonctions d'onde radiales $R_{nd}^{(j_1 kJ)}$ et $R_{n_i l_i}^{(j_1 kJ)}$ de l'électron externe et des électrons du coeur par une méthode de champ self-consistant). Une détermination approximative de ces potentiels est suffisante ; elle est obtenue à partir d'expressions approchées des fonctions d'onde radiales de l'électron d et des électrons du coeur, dont le choix est discuté ici.

a) Electron externe

On sait que, dans les configurations d des gaz rares (cf réf ⁽⁸⁸⁾ pour l'argon), l'électron externe est bien décrit par une fonction d'onde hydrogénoïde ; on a donc utilisé :

$$R_{3d}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{r}{3}} r^3 \quad (\text{IV-25})$$

$$R_{4d}(r) = \frac{1}{64\sqrt{5}} e^{-\frac{r}{4}} r^3 \left(1 - \frac{r}{12}\right)$$

b) Electrons du coeur

Pour décrire les fonctions d'onde des électrons du coeur, nous avons utilisé des fonctions de Slater :

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} r^n e^{-\zeta r} \quad (\text{IV-26})$$

où N_{nl} est une constante de normalisation :

$$N_{nl} = \left(\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-27})$$

Le paramètre ζ est traditionnellement écrit sous la forme :

$$\zeta = \frac{Z_e}{n} \quad (\text{IV-28})$$

La fonction (IV-26) apparaît alors comme une approximation de la fonction d'onde d'un électron dans le champ d'une charge effective Z_e (*). Ce paramètre est souvent exprimé sous la forme :

$$Z_e = Z - s \quad (\text{IV-29})$$

Les valeurs de la constante d'écran s que nous avons utilisées ont été déduites des règles proposées par Clementi et Raimondi ⁽¹⁰⁰⁾, sur la base d'un calcul Hartree-Fock des états fondamentaux des atomes neutres de He à Kr. Ces valeurs, tant pour le néon (configuration $2p^5nd$) que pour l'argon (configuration $3p^5nd$) sont présentées dans les tableaux IV-5 et IV-6, ainsi que les positions du maximum de densité de probabilité de l'électron nl qui s'en déduit ($r_{\max} = \frac{n^2}{Z_e}$) et le rayon r_c de l'orbitale nl , défini par :

$$\int_{r_c}^{\infty} R_{nl}(r)^2 dr = 10^{-2}$$

Tableau IV-5

Configuration $2p^5nd$ du néon

électron nl	s	Z_e	ζ_{nl}	r_{\max} (en unité a_0)	r_c (en unité a_0)
1s	0,37	9,63	9,63	0,10	0,44
2s	4,09	5,91	2,96	0,68	1,96
2p	3,90	6,10	3,05	0,66	1,90

(*) L'approximation consiste à ne conserver que le terme de plus haut degré du polynôme de Laguerre.

Tableau IV-6

Configuration $3p^5nd$ de l'argon

électron nl	s	Z_e	ζ_{nl}	r_{\max} (en unité a_0)	r_c (en unité a_0)
1s	0,48	17,52	17,52	0,057	0,24
2s	5,89	12,11	6,05	0,33	0,96
2p	4,00	14,00	7,00	0,29	0,83
3s	10,33	7,67	2,56	1,17	2,85
3p	11,18	6,82	2,27	1,32	3,21

Dans la mesure où le paramètre ζ est ajusté, on considère que la fonction de Slater décrit de façon satisfaisante les zones au voisinage et au delà du maximum de probabilité de présence. Par contre, elle décrit mal la région située entre l'origine et le maximum de probabilité (dans laquelle la fonction d'onde réelle présente éventuellement des noeuds, dont la fonction de Slater ne rend pas compte ⁽⁴⁾). Or nous nous intéressons ici à la pénétration de l'électron externe dans le coeur : on peut penser que cette pénétration est importante surtout dans les régions extérieures du coeur, c'est-à-dire au delà du maximum de probabilité de présence des électrons $n=2$ dans le cas du néon ^(*) ou éventuellement au voisinage de ce maximum, donc dans les zones où la description de ces électrons par des fonctions de Slater est satisfaisante, mais elle ne peut être notable dans les régions les plus internes du coeur. C'est pourquoi, dans notre problème, nous avons décrit les électrons 2s et 2p du néon (ou les électrons 3s et 3p de l'argon) par des fonctions de Slater et nous n'avons pas tenu compte de la pénétration de l'électron externe dans les couches les plus internes du coeur : couches 1s pour le néon et 1s, 2s et 2p pour l'argon (donc les potentiels direct et d'échange dus à ces sous-couches sont respectivement $\frac{2N_i}{r}$ et 0).

(*) ou des électrons $n=3$ (3s et 3p) dans le cas de l'argon.

4°) Le potentiel effectif de l'électron d dans les configurations p⁵d du néon et de l'argon

Le calcul explicite des différents termes du potentiel effectif de l'électron d à partir des fonctions d'onde (IV-25) et (IV-26) ne pose aucun problème (*). Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats numériques obtenus lors de l'étude de l'électron 4d (tant pour le néon que pour l'argon). Il faut remarquer qu'ils sont extrêmement proches de ceux concernant l'électron 3d. En effet la fonction d'onde de l'électron externe n'intervient que pour le calcul des termes d'échange du potentiel effectif ; de plus, dans la région où ceux-ci peuvent être importants, c'est-à-dire à l'intérieur du coeur s²p⁵, donc pour $r \lesssim 3$, les différences entre fonctions d'onde R_{3d} et R_{4d} sont très faibles (le rapport entre R_{3d} et R_{4d} varie au plus de 3% dans le domaine $0 \leq r \leq 3$; cf relation (IV-25)).

a) Néon

Les résultats pour le néon des calculs des différents termes de symétrie sphérique ou non sont illustrés par les figures 25 et 26. Sur la figure 25, on peut constater que les trois potentiels $V_{(2p)}^{(1)}$, $V_{(2p)}^{(3)}$ et $V_{(2s)}^{(2)}$ caractérisant les différents termes de l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron 4d et les électrons 2p et 2s (cf définition (IV-20)) sont répulsifs. Bien sûr, ces potentiels n'ont d'importance qu'à l'intérieur du coeur ($r \lesssim 2$). Le terme $V_E(r)$ de symétrie sphérique, introduit par l'ensemble des interactions électrostatiques d'échange (cf relation (IV-21)) est alors attractif. Son importance est illustrée par la figure 26 : ce terme est à l'origine d'un très net changement de pente dans l'aile interne de la partie scalaire $V_{\text{sph}}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}$ du potentiel effectif. Toutefois, pour les électrons d du néon, on n'observe pas de minimum non hydrogénoïde du potentiel effectif. En effet le coeur 2s²2p⁵ du néon est trop petit ($r \sim 2$), de sorte que, dans les zones où la stabilisation de l'électron d par effet d'écran pourrait survenir (typiquement vers $r \sim 1$ pour le néon), le terme centrifuge est trop important. Ceci est illustré par le tableau IV-5, où sont chiffrées les diverses corrections au potentiel effectif hydrogénoïde pour $r = 1$.

(*) Il se ramène aisément au calcul d'intégrales du type :

$$\int_r^{\infty} x^m e^{-ax} dx = \frac{e^{-ar}}{a^{m+1}} \sum_{n=0}^m \left(\frac{m!}{n!} (ar)^n \right)$$

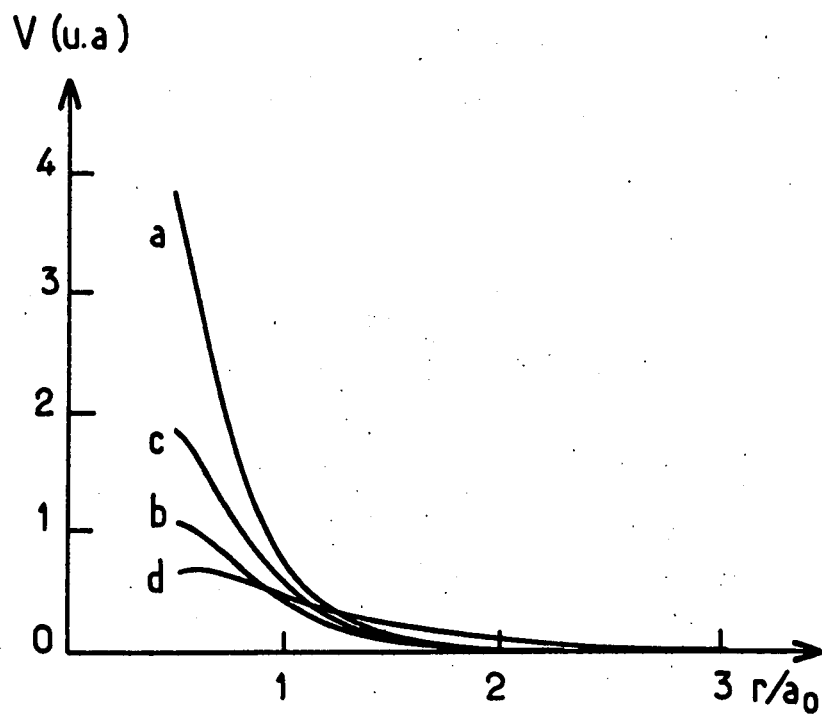


Figure 25 : Neon . Potentiels caractérisant les interactions directe et d'échange de l'électron d avec les électrons 2s et 2p.

$$a - v_{(2p)}^{(1)}(r)$$

$$b - v_{(2p)}^{(3)}(r)$$

$$c - v_{(2s)}^{(2)}(r)$$

$$d - \frac{1}{2} v_{F2}(r)$$

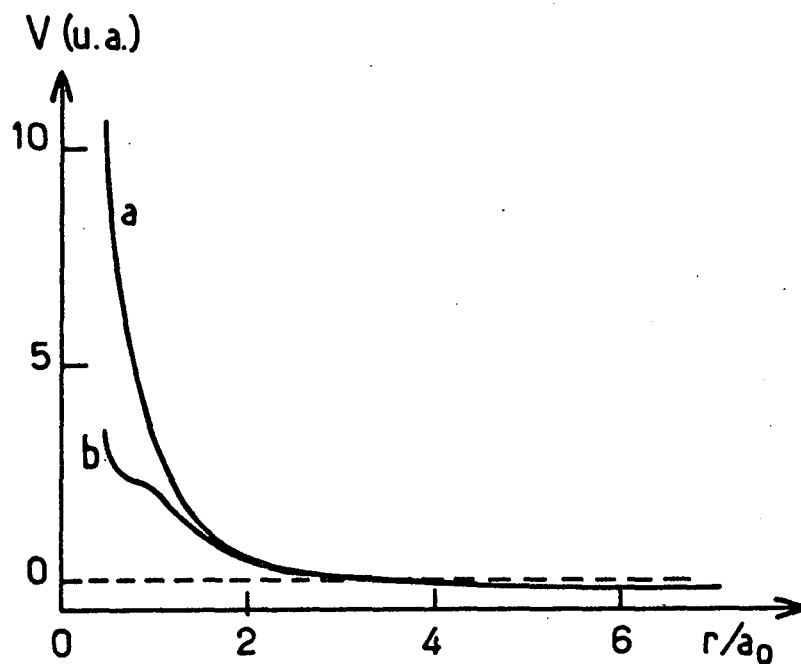


Figure 26 : Néon. Influence dans le potentiel effectif de l'électron d des termes de symétrie sphérique caractérisant les interactions électrostatiques d'échange entre cet électron et les électrons 2s et 2p du coeur.

$$a = \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + V_D(r)$$

$$b = id + V_E(r)$$

Tableau IV-5

	valeurs pour $r=1$ (en unités atomiques)
. potentiel effectif hydrogénoïde	4
. corrections dues à l'écrantage (interaction électrostatique directe)	
. des électrons 2s	- 0,25
. des électrons 2p	- 0,55
. corrections dues à l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron 4d et	
. les électrons 2s	- 0,24
. les électrons 2p	- 0,96
valeur du terme scalaire du potentiel effectif	<hr/> 2,01

Tous les termes intervenant dans la partie non scalaire du potentiel effectif sont répulsifs (cf figure 25) ; il est intéressant de noter que les potentiels caractérisant des interactions d'échange sont à plus courte portée que celui caractérisant une interaction électrostatique directe (V_{F2}) : alors que les premiers tendent très rapidement vers 0 lorsqu'on sort du coeur, le second diminue moins rapidement (en r^{-3}). Le potentiel V_{ξ_d} caractérisant l'interaction spin-orbite de l'électron externe est beaucoup plus faible que tous les autres potentiels caractérisant des interactions non scalaires (cf tableau IV-6) et sera donc désormais négligé (*).

Les potentiels effectifs $V_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}$ de la plupart des états de Racah $|j_1 k J\rangle$ de la configuration 4d sont présentés dans les figures 27 et 28. Il faut noter que ces différents potentiels présentent tous un seul minimum, de nature hydrogénoïde (au voisinage de $r=6$), et qu'ils ne diffèrent que dans la région intérieure au coeur (ou au voisinage immédiat de celui-là). Du fait de l'importance de l'interaction électrostatique d'échange entre

(*) Le potentiel utilisé pour rendre compte de l'interaction spin-orbite de l'électron externe, soit $V_{\xi_d}(r) = \alpha^2/2r^3$, donne une description insuffisante des effets relativistes à l'intérieur du coeur ; mais une meilleure prise en compte de ces effets pour les faibles valeurs de r ne modifierait les conclusions obtenues ici.

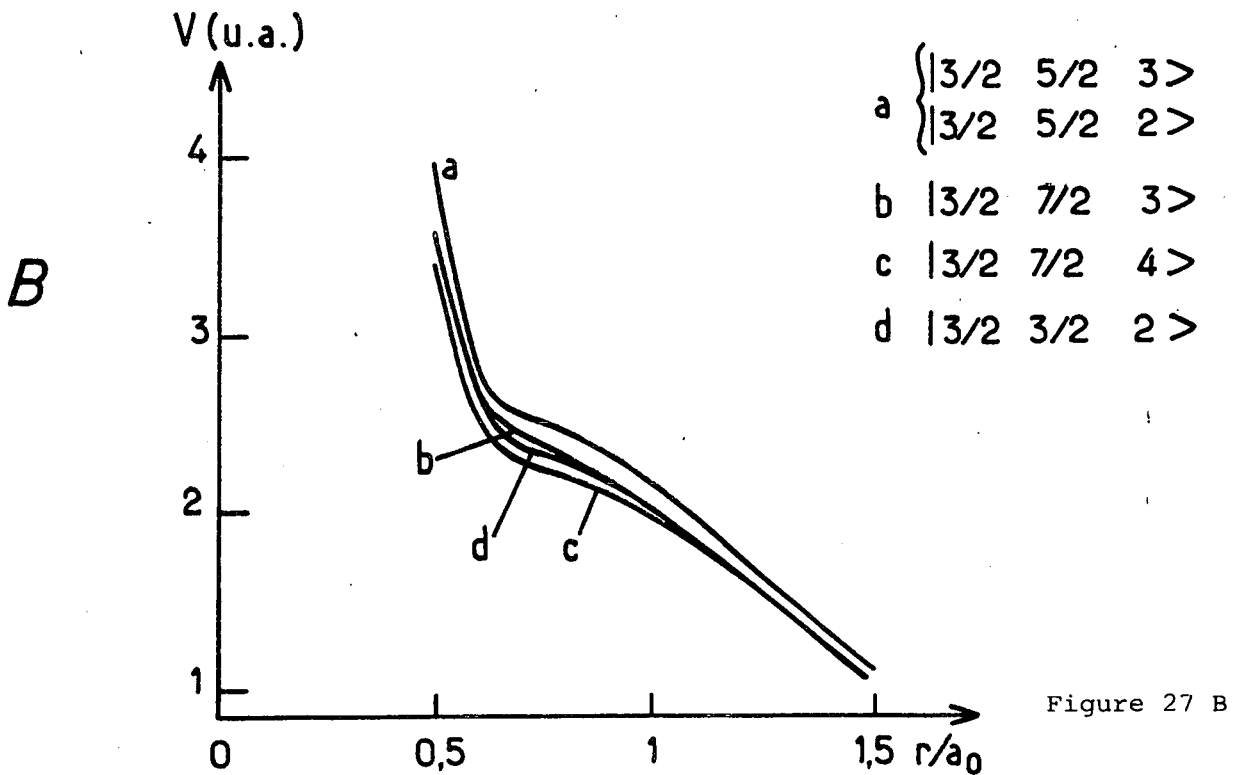
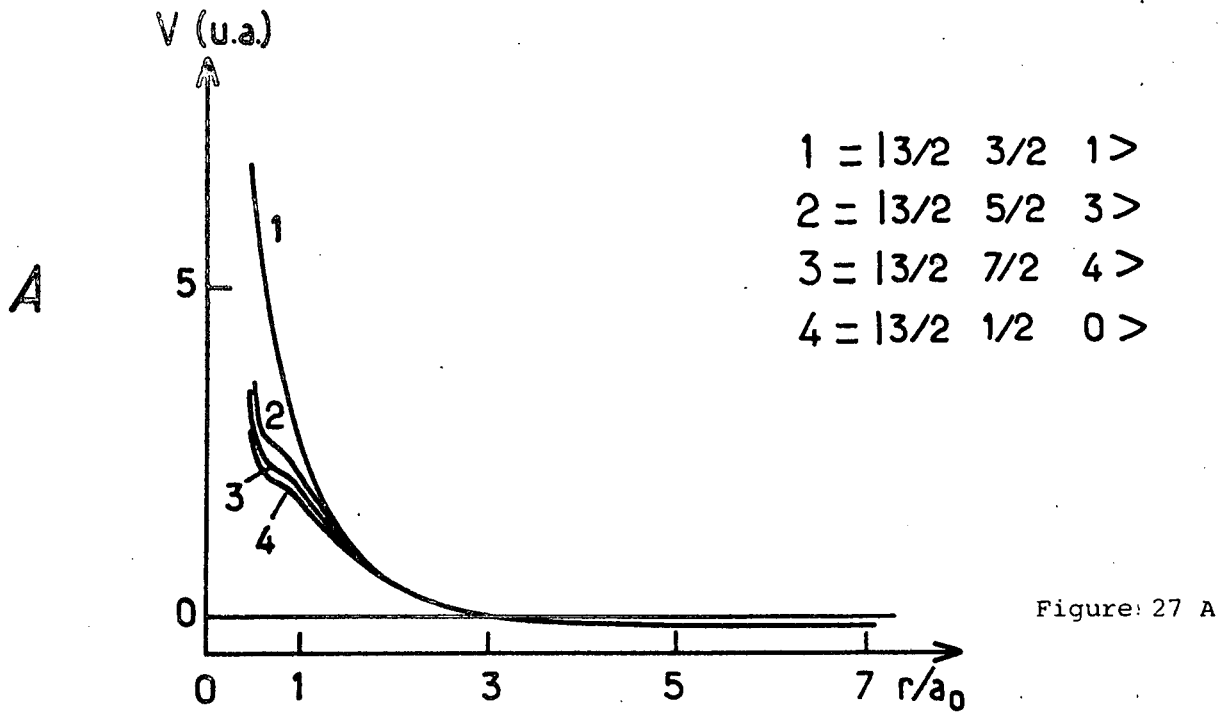


Figure 27 A et B : Néon ; potentiels effectifs $v_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}(r)$

$$\text{Etats } j_1 = \frac{3}{2}$$

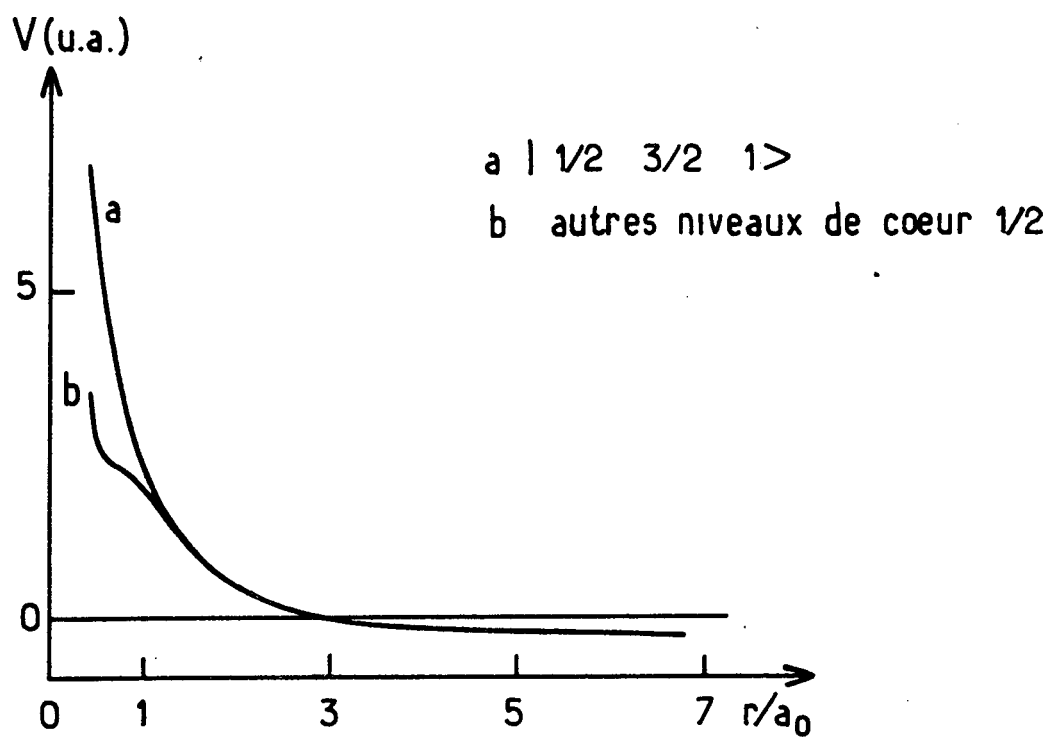


Figure 28 : Néon ; Potentiels effectifs $v_{\text{eff}}^{(j_1 \ k \ J)}(r)$. Etats $j_1 = 1/2$

Tableau IV-6

	Valeur pour r=1 (en unités atomiques)
. Interaction électrostatique directe avec les électrons 2p	
$\frac{1}{2} V_{F2}(r) = \int_0^{+\infty} R_{2p}(r_1)^2 \frac{r^2}{r^3} dr_1$	0,48
. Interaction électrostatique d'échange avec les électrons 2p	
$V_{(2p)}^{(1)}(r)$	0,78
$V_{(2p)}^{(3)}(r)$	0,43
. Interaction spin-orbite $V_{\xi d} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r^3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

les électrons 4d et 2p (caractérisée par le terme $V_{(2p)}^{(1)}(r)$, répulsif), les résultats concernant les états $J=1$ diffèrent très nettement de ceux concernant les autres états : le coeur y est plus répulsif, et on peut s'attendre à ce que la fonction d'onde de l'électron d $R_{(j_1 k J)}^{4d}$ dans ces états $J=1$ soit plus diffuse que les autres fonctions d'onde $R_{(j_1 k J)}^{4d}(r)$ avec $J \neq 1$. Dans tous les autres états $J \neq 1$, le potentiel effectif de l'électron d présente une nette diminution de la pente dans l'aile interne à l'intérieur du coeur (au voisinage de $r=1$). Le terme quadrupolaire de l'interaction électrostatique directe introduit toutefois des différences entre les potentiels effectifs des différents états de coeur $j_1 = 3/2$ (cf figure 27A) ; l'influence du terme octupolaire de l'interaction électrostatique d'échange est plus faible, elle se manifeste surtout par la différenciation des potentiels effectifs des états $j_1 = 3/2$, $k = 7/2$, $J = 3$ et 4 (cf figure 27B) (*).

Les résultats obtenus permettent de ranger schématiquement les fonctions d'onde radiales $R_{(j_1 k J)}^{4d}$ de l'électron d dans les états de Racah en 5 groupes qui sont présentés dans le tableau IV-7 ; les états $|j_1 k J\rangle$

(*) Elle est aussi à l'origine des faibles écarts existant entre les potentiels effectifs des états $j_1=3/2$, $k=5/2$, $J=2$ et 3.

y sont rangés dans l'ordre de pénétration croissante de l'électron d dans le coeur : ainsi, on peut s'attendre à ce que cette pénétration soit maximum pour l'état $J=0$.

Tableau IV-7

		états $ j_1 k J \rangle$
$J=1$	1	$ 3/2 \ 3/2 \ 1 \rangle ; 1/2 \ 3/2 \ 1 \rangle$
		$ 3/2 \ 1/2 \ 1 \rangle$
$J \neq 1$	2	$ 3/2 \ 5/2 \ 3 \rangle ; 3/2 \ 5/2 \ 2 \rangle$
	3	$ 3/2 \ 7/2 \ 3 \rangle ; 1/2 \ 5/2 \ 3 \rangle ; 3/2 \ 3/2 \ 2 \rangle, 1/2 \ 5/2 \ 2 \rangle, 1/2 \ 3/2 \ 2 \rangle$
	4	$ 3/2 \ 7/2 \ 4 \rangle$
	5	$ 3/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$

b) Argon

On peut constater sur la figure 29 que, pour l'argon, le potentiel effectif de l'électron d présente deux minimums (et ceci pour tous les états $|j_1 k J \rangle$) : l'un, de nature hydrogénoïde, situé au voisinage de $r=6$, l'autre à l'intérieur du coeur, voisin de $r=0,8$ (*). Ce second minimum qui n'existe pas pour le néon (cf courbes 27 et 28) apparaît ici, car le coeur $3s^2 3p^5$ de l'argon est plus gros ($r_c \sim 3$) que le coeur $2s^2 2p^5$ du néon ($r_c \sim 2$) ; l'écrantage des électrons 3s et 3p peut ainsi être plus important.

(*) Nos résultats confirment ainsi ceux obtenus par Rau et Fano (91)
Il faut aussi remarquer qu'une bonne détermination de l'aile interne du minimum de potentiel interne au coeur nécessiterait la prise en compte de l'écrantage des électrons 2s et 2p.

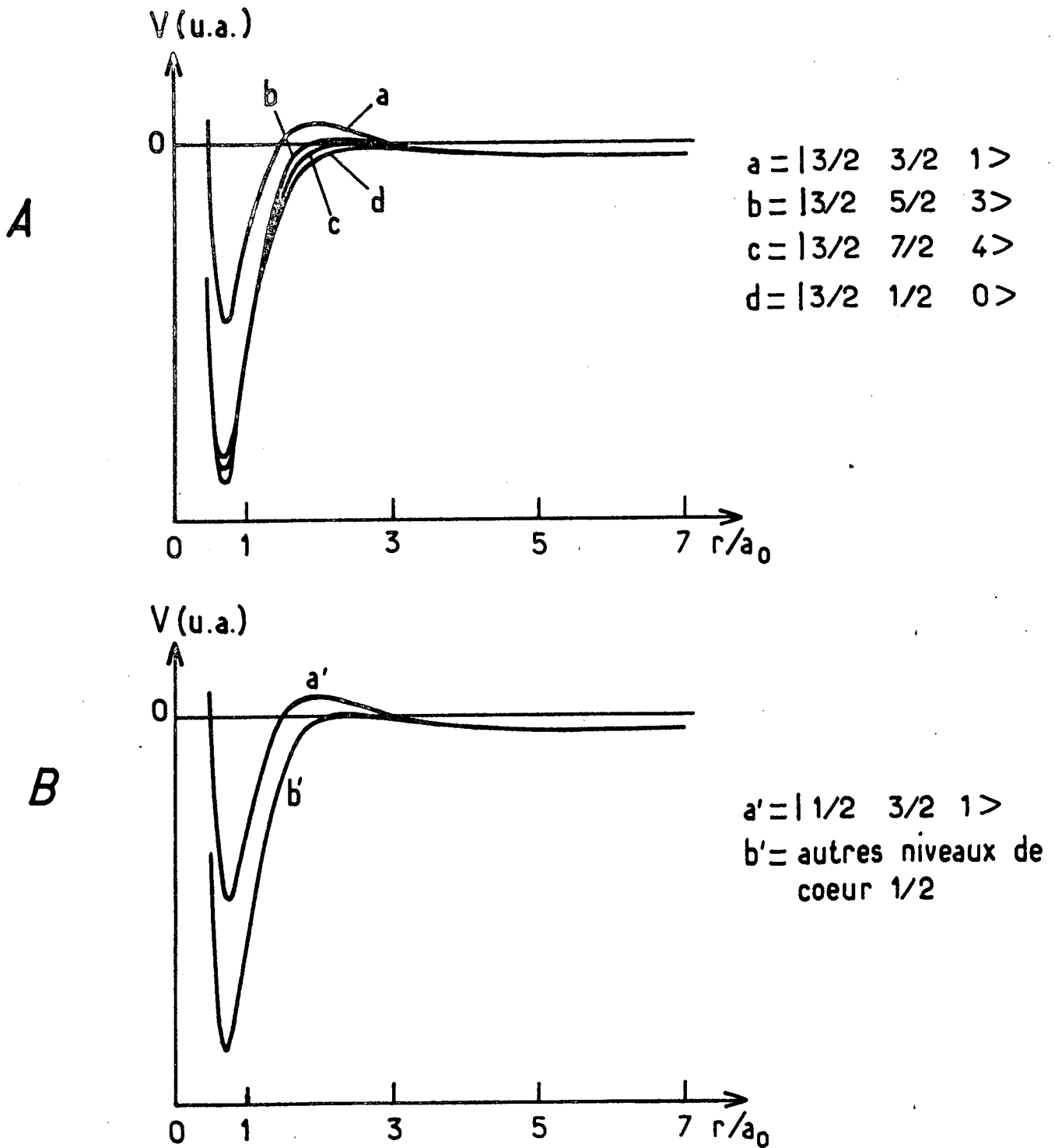


Figure 29:-- Argon -

A - Potentiels effectifs $v_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}(r)$. Etats $j_1 = 3/2$

B - Potentiels effectifs $v_{\text{eff}}^{(j_1 k J)}(r)$. Etats $j_1 = 1/2$

Pour l'argon comme pour le néon, il faut remarquer l'importance du potentiel $V_E(r)$ à symétrie sphérique caractérisant les interactions électrostatiques d'échange : c'est ce potentiel qui est en grande partie à l'origine du minimum non hydrogénéoïde à l'intérieur du coeur. Comme pour le néon et pour les mêmes raisons (importance du terme dipolaire de l'interaction électrostatique d'échange entre l'électron d et les électrons 3p ce sont les états $J=1$ dont les potentiels effectifs et par suite les fonctions d'onde se singularisent le plus. Toutefois les caractéristiques des potentiels effectifs d'états $J \neq 1$ (profondeur du minimum non hydrogénéoïde et hauteur de la barrière de potentiel séparant les deux minimums) présentent également des différences. La comparaison détaillée de ces potentiels dans les différents états $|j_1 k J \rangle$ conduit pour l'argon aux mêmes conclusions que pour le néon (cf § précédent).

C) Modèle paramétrique décrivant l'écart au champ central dans les configurations nd.

Les résultats obtenus au paragraphe précédent sur les fonctions d'onde radiales dans les configurations nd sont utilisés ici pour construire un nouveau modèle paramétrique décrivant les couplages dans ces configurations, qui tienne compte explicitement des différences entre fonctions d'onde radiales.

Dans ce modèle, la base utilisée pour représenter l'hamiltonien atomique est celle des états (IV-11) :

$$\frac{R_{j_1 k J}^{n\ell}(r)}{r} \quad |\ell, j_1 k J M \rangle \quad (\text{IV-11})$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien entre états nd se factorisent alors en une partie angulaire (prise en compte exactement) et une intégrale radiale, qui est considérée comme un paramètre ajustable. Désormais, il faut plusieurs paramètres différents pour décrire un seul terme de l'hamiltonien (par exemple l'interaction spin-orbite) à l'intérieur d'une configuration donnée, ce qui traduit l'existence de plusieurs types de fonctions d'onde radiales parmi les états de cette configuration. L'intérêt de ce modèle par rapport au modèle déduit de l'hypothèse de champ central et utilisé précédemment est qu'il décrit complètement (*) les effets de certaines

(*) *i.e.* à tous les ordres en perturbation.

interactions de configurations, en l'occurrence les interactions entre configurations d diagonales en couplage $j_1 k$, sans faire appel à des hamiltoniens effectifs. Il faut toutefois remarquer que ce modèle ne prend pas en compte les couplages entre niveaux de $j_1 k$ différents appartenant à deux configurations d ou les couplages entre configurations d et s . Or on sait que, parmi ces derniers, les couplages nd (n+1)s ne peuvent être négligés ; ceci nous a de nouveau conduit à étudier la restriction de l'hamiltonien atomique (interactions électrostatique et spin-orbite) à l'ensemble des deux configurations nd et (n+1)s.

Bien entendu, le petit nombre de données expérimentales disponibles (spectre en champ nul de la configuration et croisement de niveaux dans les doublets $d_4 d_4'$ et $d_1 d_1''$) ne permet pas de prendre en compte toutes les différences entre fonctions d'onde radiales entre états (IV-11), même si l'on admet que, dans la configuration $4d$, il n'existe que 5 fonctions radiales différentes, correspondant aux 5 groupes d'états $j_1 k$ énumérés dans le tableau IV-7 (*) . On est donc amené à ne prendre en compte que les effets les plus importants qui sont introduits par ces différences entre fonctions d'onde radiales. Or rappelons que les fonctions $R_{j_1 k}^{4d}(r)$ diffèrent surtout à l'intérieur du cœur, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de r . Ainsi les effets les plus importants concernent les intégrales associées aux potentiels qui privilégient le plus les faibles valeurs de r . On constate sur la figure 30 que, parmi les différents potentiels envisagés, ce sont les potentiels caractérisant les interactions électrostatiques d'échange qui présentent les dépendances en r les plus rapides. D'autre part, à l'extérieur du cœur, le potentiel quadrupolaire V_{F_2} est proportionnel à r^{-3} , comme $V_{\xi d}$, mais à l'intérieur du cœur, à cause de l'effet d'écran, sa dépendance radiale est plus lente que celle de $V_{\xi d}$. C'est pourquoi les effets liés à l'existence de différences entre fonctions d'onde radiales doivent être pris en compte en premier lieu sur les intégrales caractérisant les interactions électrostatiques d'échange (G_1 et G_3) qui sont les intégrales les plus sensibles à la nature de la fonction d'onde de l'électron externe aux faibles valeurs de r , et éventuellement sur l'inté-

(*) Par la suite, on a négligé les différences entre les fonctions d'onde radiales des états $|3/2, 7/2, 4\rangle$ et $|3/2, 1/2, 0\rangle$.

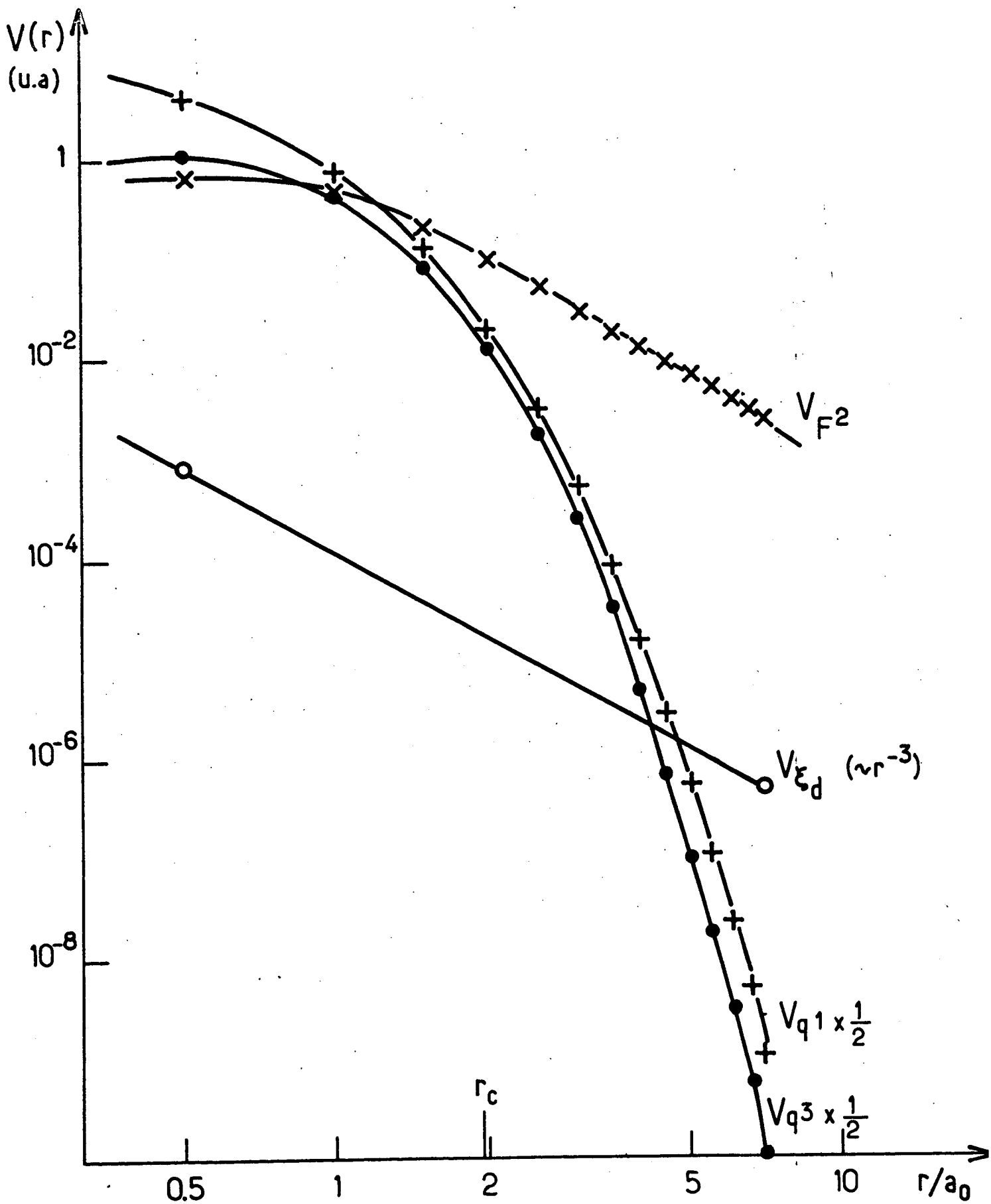


Fig 30

scale ξ_d caractérisant l'interaction spin-orbite de l'électron externe (*). Nous allons maintenant identifier les principaux paramètres introduits par ces effets dans les descriptions de l'hamiltonien en champ magnétique nul et de l'hamiltonien Zeeman.

a) Termes de symétrie sphérique de l'hamiltonien en champ nul

Les termes de symétrie sphérique de l'hamiltonien en champ nul ont des éléments de matrice diagonaux entre états de la base (IV-11) qui diffèrent suivant la valeur de la fonction d'onde radiale $R_{j_1 k J}^{nd}(r)$. A priori on doit introduire autant de paramètres caractérisant les valeurs propres de cet hamiltonien qu'il y a de fonctions d'onde radiales différentes dans la configurations 4d. La description de cet hamiltonien nécessite donc l'introduction de 4 paramètres (***) (alors qu'elle n'en nécessite qu'un seul dans le modèle paramétrique basé sur l'hypothèse de champ central). Les différences entre ces paramètres ne peuvent être négligées du fait de l'importance des termes caractérisant les interactions électrostatiques d'échange dans l'hamiltonien de symétrie sphérique (terme $V_E(r)$ dans le potentiel sphérique $V_{sph}(r)$; cf équation (IV-14)).

Jusqu'ici, nous n'avons jamais discuté des différences entre fonctions d'onde radiales du coeur; en effet il est vraisemblable que de telles différences soient faibles, mais elles peuvent a priori exister: on peut s'attendre à ce que la fonction d'onde des électrons du coeur soit d'autant plus diffuse que l'électron externe pénètre plus dans le coeur. Cet effet de polarisation du coeur a d'ailleurs été mise en évidence pour les configurations 3d de K^+ et Ca^{2+} (⁹⁴), mais il est très faible. Il peut néanmoins être la cause de petites différences dans l'effet spin-orbite du coeur des états (IV-11). Il faut remarquer que celles-ci sont prises en compte par les paramètres décrivant les termes de symétrie sphérique de l'hamiltonien en champ nul, car l'interaction spin-orbite du coeur est diagonale en couplage $j_1 k$.

(*) Pratiquement les intégrales d'échange sont sensibles uniquement à la partie intérieure au noyau de la fonction d'onde radiale de l'électron externe. D'autre part on discutera plus loin de l'influence d'un écart à l'hypothèse du champ central sur le spin-orbite du coeur.

(**) On néglige ici les différences entre les fonctions d'onde radiales des états $|3/2, 7/2, 4\rangle$ et $|3/2, 1/2, 0\rangle$, auxquelles nos données expérimentales sont vraisemblablement peu sensibles.

b) Termes non sphériques de l'hamiltonien en champ nul.

Les différences les plus importantes entre fonctions d'onde radiales dans la configuration 4d sont celles distinguant les fonctions d'onde des états $J=1$ de celles des états $J \neq 1$; leurs effets sur les termes non sphériques de l'hamiltonien sont totalement décrits par l'introduction de deux types d'intégrales ξ_d et F^2 qui caractérisent les interactions spin-orbite de l'électron externe et électrostatique directe quadrupolaire soit entre états $J \neq 1$, soit entre états $J=1$:

$$\xi_d = \int_0^{\infty} (R_{J \neq 1}^{4d})^2 V_{\xi_d} dr = \langle V_{\xi_d} \rangle_{J \neq 1}$$

(IV-30)

$$\xi'_d = \langle V_{\xi_d} \rangle_{J=1}$$

De même :

$$F^2 = \langle V_{F^2} \rangle_{J \neq 1} ; \quad F'^2 = \langle V_{F^2} \rangle_{J=1}$$

(IV-31)

Il faut remarquer que la prise en compte des différences entre fonctions d'onde radiales des états $J=1$ et $J \neq 1$ n'introduit aucun paramètre supplémentaire caractérisant les interactions d'échange (en effet les termes non sphériques introduits par l'interaction d'échange G^K n'affectent que les états $J=K$; cf chapitre I, § III A 1°/)

Les différences entre fonctions d'onde d'états $J \neq 1$ sont moins importantes que les précédentes ; c'est pourquoi on n'a tenu compte de leur influence que sur les interactions qui y sont les plus sensibles, soit en l'occurrence le terme octupolaire de l'interaction électrostatique d'échange (*). On a donc été amené à introduire 3 paramètres différents suivant les fonctions d'onde radiales impliquées dans l'intégrale G^3 :

(*) qui, de plus, joue un rôle particulièrement important dans la levée de dégénérescence entre les états des doublets $d_4 d'_4$ et $d'_1 d''_1$

$$\begin{aligned}
 G^3(3) &= \int_0^\infty (R_{(3)}^{3d})^2 V_{G^3} dr \\
 G^3(2) &= \int_0^\infty (R_{(2)}^{3d})^2 V_{G^3} dr \\
 G^3(2,3) &= \int_0^\infty R_{(2)}^{3d} R_{(3)}^{3d} V_{G^3} dr
 \end{aligned}
 \tag{IV-32}$$

où $R_{(2)}^{3d}$ et $R_{(3)}^{3d}$ sont respectivement les fonctions d'onde radiales de l'état $|3/2, 5/2, 3\rangle$ et des états $|3/2, 7/2, 3\rangle$ et $|1/2, 5/2, 3\rangle$ (cf tableau IV-7).

c) Hamiltonien Zeeman

L'hamiltonien Zeeman est ici pris sous sa forme :

$$H_Z = \sum_{i=1,2} (g_{\ell_i} \vec{\ell}_i + g_{s_i} \vec{s}_i) \mu_B \vec{H} \tag{IV-33}$$

où $\vec{\ell}_1$ et \vec{s}_1 (resp. $\vec{\ell}_2$ et \vec{s}_2) sont les moments cinétiques orbital et de spin du coeur (resp. de l'électron externe).

L'existence de différences entre fonctions d'onde radiales $R_{j_1 k J}^{4d}(r)$ se traduit par l'apparition d'intégrales de recouvrement entre ces fonctions dans les éléments de matrices non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman H_Z . Par exemple, si $|\psi_{j_1 k J}\rangle$ et $|\psi_{j_1' k' J'}\rangle$ sont deux états du type (IV-11), l'élément de matrice non diagonal de l'hamiltonien Zeeman entre ces deux états s'écrit :

$$\langle \psi_{j_1 k J} | H_Z | \psi_{j_1' k' J'} \rangle = \int_0^\infty R_{j_1 k J}^{4d}(r) R_{j_1' k' J'}^{4d}(r) dr \langle j_1 k J | H_Z | j_1' k' J' \rangle$$

(IV-34)

Ces intégrales de recouvrement sont considérées ici comme des paramètres ajustables (*). Dans le modèle paramétrique, on s'est limité à introduire

(*) Il faut remarquer que ces intégrales sont comprises entre -1 et +1 (Inégalité de Schwartz). Dans le modèle paramétrique, elles ont été exprimées sous la forme d'un cosinus :

$$I = \frac{1-t^2}{1+t^2}$$

soit celles caractérisant les différences les plus importantes entre fonctions radiales, soit celles auxquelles nos résultats expérimentaux (croisements de niveaux dans les doublets d_4d_4' et d_1d_1'') sont les plus sensibles ; ainsi on n'a testé l'influence que de 5 d'entre elles, qui sont :

. l'intégrale traduisant l'existence de différences entre les fonctions radiales des états $J=1$ et $J \neq 1$ (notée $\langle J=1 | J \neq 1 \rangle$)

. les intégrales introduites par les différences entre fonctions radiales des états $J=4,3$ et 2 de coeur $j_1=3/2$ (intégrales $\langle 2|3 \rangle$, $\langle 2|4 \rangle$ et $\langle 3|4 \rangle$, les indices des fonctions radiales étant définis au tableau IV-7).

. et l'intégrale caractérisant le recouvrement des fonctions d'onde des états $j_1=3/2$, $k=5/2$, $J=2$ et 3 . En effet nos données expérimentales sur l'effet Zeeman des doublets d_4d_4' et d_1d_1' sont particulièrement sensibles aux différences entre fonctions radiales des paires d'états $j_1=3/2$, k , $J = k \pm \frac{1}{2}$ avec $k = 7/2$ ou $5/2$. Jusque là, on a seulement tenu compte des différences entre états $k = 7/2$ (cf tableau IV-7) ; des différences plus petites existent néanmoins entre états $k = 5/2$ (elles sont aussi introduites par le terme octupolaire de l'interaction d'échange). Compte tenu de la sensibilité de nos mesures de croisements de niveaux dans le doublet d_1d_1'' à ces différences, on ne peut les négliger dans l'analyse paramétrique de l'effet Zeeman.

Comme on vient de s'en rendre compte, la description précise de l'ensemble des niveaux d'une configuration d par un modèle paramétrique basé sur la description des états atomiques en couplage jk (i.e. sur la base IV-11) et traduisant les différences entre fonctions radiales $R_{j_1 k J}^{nd}(r)$ introduit un nombre important de paramètres. Il faut noter à cet égard que, si on décompose les états atomiques sur la base des états (IV-9) en couplage LS , la prise en compte des différences entre leurs fonctions d'onde radiales $R_{LS}^{nd}(r)$ introduit un nombre plus réduit de paramètres. Pour cette raison, le modèle paramétrique basé sur la description des états atomiques en couplage LS pourrait être préféré au modèle basé sur la description en couplage jk . Il faut toutefois remarquer que ces deux modèles ne prennent pas en compte les mêmes interactions de configurations (en particulier, le modèle en couplage jk permet de tenir compte de couplages spin-orbite entre configurations $3d$ et $4d$). D'autre part, chacun des paramètres

introduits dans le modèle en couplage LS intervient de façon complexe dans la détermination des fonctions d'onde d'un grand nombre de niveaux de la configuration. La plupart d'entre eux doivent donc être pris en compte pour déterminer de façon précise les propriétés des quelques niveaux (d_4, d'_4, d''_1, d'''_1) sur lesquels nous disposons de renseignements spécifiques (croisements de niveaux). Au contraire, l'influence essentielle de chacun des paramètres introduits dans le modèle en couplage jk est limitée à quelques niveaux seulement. Ainsi l'utilisation de ce modèle permet de décrire précisément les fonctions d'onde auxquelles nos résultats expérimentaux sont sensibles, à partir d'un nombre plus réduit de paramètres. Ces remarques justifient a posteriori l'étude du modèle paramétrique en couplage jk et l'utilisation de ce modèle pour analyser nos résultats expérimentaux.

III - Analyse paramétrique des configurations d traduisant un écart à l'hypothèse de champ central.

Tout d'abord, le modèle paramétrique rendant compte des différences entre fonctions d'onde radiales des niveaux d'une configuration d, qui a été décrit au paragraphe précédent, est utilisé pour analyser simultanément le spectre en champ nul de la configuration 4d et les positions des croisements de niveaux observés dans les doublets $4d_4 d'_4$ et $4d''_1 d'''_1$. Les résultats de cette étude sont présentés au paragraphe A. Dans un second paragraphe, nous avons étudié et comparé l'importance de l'écart à l'hypothèse de champ central dans les configurations 3d, 4d et 5d.

A) Analyse paramétrique de la configuration 4d

Rappelons que, au paragraphe I, une première analyse de la configuration 4d a été effectuée à partir d'un modèle paramétrique basé sur l'hypothèse de champ central et tenant compte des interactions de configurations par l'intermédiaire d'hamiltoniens effectifs. Cette étude a montré l'importance des interactions de configurations dans la configuration 4d. Le modèle utilisé rend compte de façon très satisfaisante des positions en champ magnétique nul des niveaux 4d ($\langle \Delta E \rangle = 0,33 \text{ cm}^{-1}$), mais ne permet pas de décrire correctement l'effet Zeeman des doublets $4d_4 d'_4$ et $4d''_1 d'''_1$ ($\overline{\Delta H} \sim 480 \text{ G}$).

Afin d'améliorer cette description de la configuration 4d, on a utilisé le modèle paramétrique basé sur la décomposition des états atomiques sur la base des états (IV-11) en couplage jk, qui a été présenté au paragraphe II (*). L'ensemble des deux configurations 4d et 5s y a été traité globalement (**). On a testé l'influence des différents paramètres envisagés au paragraphe II-C pour tenir compte de l'écart à l'hypothèse de champ central dans la configuration 4d. Les paramètres dont l'introduction s'est avérée non significative ont été éliminés. La liste des paramètres qui ont été effectivement ajustés pour rendre compte des données expérimentales (spectre en champ nul des deux configurations 4d et 5s et positions des croisements de niveaux observés dans les doublets $4d_4 d'_4$ et $4d_1 d'_1$) figure dans le tableau IV-8. La prise en compte des différences entre fonctions d'onde radiales dans la configuration 4d permet d'améliorer très nettement la description du spectre en champ nul de la configuration : l'écart-type $\langle \Delta E \rangle$ entre positions expérimentales et calculées des niveaux qui est obtenu avec ce modèle est égal à :

$$\langle \Delta E \rangle = 0,22 \text{ cm}^{-1}$$

Ainsi la description des différences entre fonctions d'onde radiales permet ici de rendre compte des interactions de configurations de façon nettement plus satisfaisante que la prise en compte des couplages entre configurations par un hamiltonien effectif dans le cadre de l'hypothèse de champ central (qui conduit à $\langle \Delta E \rangle = 0,33 \text{ cm}^{-1}$). On constate aussi une amélioration similaire de la description de l'effet Zeeman des doublets $4d_4 d'_4$ et $4d_1 d'_1$: le modèle utilisé ici conduit à un écart quadratique moyen entre positions expérimentales et calculées des croisements de niveaux de l'ordre de

(*) L'exploitation pratique de ce modèle a été faite suivant les méthodes décrites au chapitre III (§ I).

(**) Toutefois on sait que les intégrales de couplage J et K entre ces deux configurations ne peuvent être déterminées précisément avec nos données expérimentales ; c'est pourquoi dans ce modèle, nous avons fixé respectivement leurs valeurs à -21 et 0 cm^{-1} .

TABLEAU IV-8

Paramètres	cm ⁻¹	Paramètres	
ξ_{2p}	520,00	$\langle 3 4 \rangle$	0,98
G_1	1,71	$\langle 2 4 \rangle$	0,87
$F_2 (J \neq 1)$	6,94	$\langle J=1 J \neq 1 \rangle$	0,86
$F'_2 (J=1)$	7,08		
$G_3 (3)$	0,08	$g_{s_1} + 2g_{l_1}$	3,44
$G_3 (2)$	0,32	g_{l_2}	0,96
$G_3 (2,3)$	- 0,53	g_{s_2}	2,055
$\xi_{4d} (J \neq 1)$	0,04		
$\xi'_{4d} (J=1)$	- 0,22		
S	- 1117,6		
$\xi_{2p}^{(s)}$	519,94		
$G_1^{(s)}$	67,51		

$$\langle \Delta E \rangle = 0,22 \text{ cm}^{-1}$$

$$\overline{\Delta H} \sim 250 \text{ G}$$

$\overline{\Delta H} \approx 250$ G (tandis que , par le modèle type champ central, on obtient $\overline{\Delta H} \approx 480$ G). Ainsi l'analyse des fonctions d'onde radiales a permis d'obtenir une description plus fine des effets d'interactions de configurations sur l'hamiltonien Zeeman des niveaux 4d que la seule prise en compte de ces effets par un hamiltonien effectif. Toutefois cette amélioration est encore insuffisante pour interpréter de façon entièrement satisfaisante les données expérimentales sur l'effet Zeeman.

Dans le tableau IV-9 , on a regroupé à titre de comparaison les résultats de l'analyse de la configuration 4d par les deux modèles paramétriques décrivant les interactions de configurations (couplages entre configurations d) soit par un écart à l'hypothèse de champ central, soit par un hamiltonien effectif. Ces résultats montrent l'intérêt de la description de l'écart au champ central. Ils soulignent enfin l'importance des interactions entre configurations d dans le spectre du néon.

Tableau IV-9

principe du modèle utilisé	Analyse des différences entre fonctions radiales des niveaux 4d	Hamiltonien effectif à l'ordre 2 en perturbation
$\langle \Delta E \rangle$	$0,22 \text{ cm}^{-1}$	$0,33 \text{ cm}^{-1}$
$\overline{\Delta H}$	250 G	480 G

B - Importance comparée de l'écart à l'hypothèse de champ central dans les configurations nd (n = 3,4,5).

L'intérêt présenté par la prise en compte explicite des différences entre fonctions d'onde radiales pour l'analyse de la configuration 4d nous a incité à déterminer l'importance de l'écart à l'hypothèse de champ central dans les autres configurations nd que nous avons étudiées (n=3 et 5). Pour cela, on a comparé pour chacune de ces configurations la qualité des descriptions des interactions de configurations obtenues soit en tenant compte des différences entre fonctions radiales, soit en introduisant un hamiltonien effectif.

Dans cette étude, les seules données expérimentales qu'on a cherché à décrire sont le spectre en champ nul des configurations. Pour chacune des configurations nd ($n = 3, 4, 5$) ces données ont été analysées avec 4 modèles paramétriques différents (cf tableau IV-10):

. Le premier modèle décrit uniquement la levée de dégénérescence à l'ordre 1 entre états d'une même configuration par les interactions électrostatiques et spin-orbite. Cette description a été complétée dans le second modèle par la prise en compte explicite des couplages d'origine électrostatique entre configurations nd et $(n+1)s$. Dans le troisième modèle on a tenu compte en plus des différents termes de l'hamiltonien effectif décrivant l'influence des interactions de configurations à l'ordre 2 sur les niveaux nd . Ces 3 modèles sont tous basés sur l'hypothèse en champ central.

. Au contraire, dans le dernier modèle, l'effet des interactions de configurations sur les niveaux d est décrit en tenant compte explicitement des différences entre les fonctions d'onde radiales de ces niveaux. Dans la mesure où on ne cherche à décrire ici que l'ensemble du spectre en champ nul de la configuration, on n'a pas besoin d'une analyse particulièrement précise des fonctions d'onde de certains niveaux ; c'est pourquoi on a utilisé ici le modèle paramétrique basé sur la décomposition des états atomiques sur la base (IV-9) en couplage LS, qui permet de décrire avec un nombre minimum de paramètres les effets des principales différences entre fonctions d'onde radiales qui affectent l'ensemble de la configuration (*).

(*) Il faut remarquer que les deux modèles basés sur la décomposition des états atomiques soit en base LS, soit en base jk , ne prennent pas en compte les mêmes interactions de configurations ; ils ne sont donc pas équivalents (cf § II A et C). Ces modèles ont été utilisés l'un et l'autre pour analyser la configuration $4d$; ils ont conduit dans ce cas à des résultats notablement différents :

$$\text{Configuration } 4d \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Modèle en base } jk : \langle \Delta E \rangle = 0,15 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Modèle en base LS} : \langle \Delta E \rangle = 0,33 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

ce qui montre l'intérêt du modèle en couplage jk . Les différences entre ces deux descriptions de la configuration $4d$ peuvent être imputées à l'importance des couplage spin-orbite entre configurations d qui ne sont pas pris en compte dans le modèle en base LS.

TABLEAU IV-10

Valeurs de l'écart type $< \Delta E >$ (en cm^{-1})

Modèle paramétrique utilisé	Configurations	3d + 4s	4d + 5s	5d + 6s
Modèles basés sur l'hypothèse de champ central	<ul style="list-style-type: none"> • levée de dégénérescence à l'ordre 1 dans chacune des 2 configurations nd et (n+1)s • ordre 1 + couplages nd, (n+1)s • ordre 1 + couplages nd, (n+1)s + hamiltonien effectif caractérisant les interactions de configurations à l'ordre 2 	0,59	0,63	0,45
	Description des différences entre les fonctions d'onde radiales (décomposition en base LS sauf précision contraire) + couplage nd, (n+1)s	0,49	0,34	0,25
Modèle hors de l'hypothèse de champ central		0,32	0,31	0,24
		0,47	0,22 (décomposition en base j k)	0,14

Les résultats auxquels ont conduit ces 4 modèles paramétriques pour chacune des configurations nd ($n = 3, 4$ et 5) sont présentés dans le tableau IV-10 (*). On peut tout d'abord constater l'importance des interactions de configurations pour chacune des configurations nd ($n=3$ à 5). De plus, nos résultats semblent indiquer que la description des interactions de configurations par un hamiltonien effectif dans le cadre d'un modèle basé sur l'hypothèse de champ central est de moins en moins satisfaisante au fur et à mesure qu'on s'intéresse à des configurations nd plus excitées. Au contraire, ces interactions de configurations paraissent de mieux en mieux décrites sous la forme d'un écart à l'hypothèse de champ central : en particulier, cette prise en compte des interactions de configurations conduit à une description des niveaux 4d et 5d notablement meilleure que l'introduction d'un hamiltonien effectif. On ne peut s'étonner de ce résultat ; en effet, plus une configuration est excitée, plus la distance entre ses niveaux et les configurations perturbatives les plus proches diminue, ainsi l'approximation qui consiste à décrire l'influence des couplages par un hamiltonien effectif limité au deuxième ordre en perturbation est de moins en moins satisfaisante (Les ordres suivants ne sont alors plus négligeables). Au contraire, la proximité d'autres niveaux de même parité ne peut être une limitation pour le modèle décrivant explicitement l'existence de différences entre fonctions d'onde radiales, dans la mesure où les interactions de configurations prises en compte par ce modèle le sont à tous les ordres en perturbation.

IV- Les configurations d du néon. Résumé et commentaires des résultats des chapitres III et IV.

Avant de conclure cette étude, il nous a paru intéressant de regrouper les principaux résultats concernant les configurations d du néon

(*) Pour chacun des ajustements présentés ici, on a éliminé les paramètres dont l'introduction s'est avérée non significative.

qui ont été obtenus dans les chapitres III et IV en étudiant le spectre en champ nul de ces configurations et la position des croisements de niveaux observés dans les doublets d_4d_4' et d_1d_1' (*).

L'étude des configurations nd ($n = 3$ à 5) qui y a été effectuée a montré le faible rôle joué par les interactions d'origine relativiste, hormis l'interaction spin-orbite du coeur $2p^5$ (qui, au contraire, est l'interaction non centrale la plus importante de l'hamiltonien atomique dans les configurations nd). Mais l'interaction spin-orbite de l'électron externe est en général faible et les autres corrections relativistes

(*)

Il faut remarquer ici qu'il existe d'autres données expérimentales disponibles sur la configuration $4d$, en particulier des mesures de structures hyperfines du Ne^{21} (⁵¹) (¹⁰³) (¹⁰⁴) et de déplacements isotopiques (⁹¹) (¹⁰⁵). Ces données n'ont pas été prises en compte dans les analyses présentées dans ce mémoire pour plusieurs raisons : d'abord l'analyse de ces données introduit un nombre important de paramètres radiaux supplémentaires, surtout lorsqu'on désire tenir compte des effets des interactions de configurations. D'autre part ces données n'apportent pas de renseignement de grande précision sur les doublets d_4d_4' et d_1d_1' , sur lesquels notre attention a porté plus spécifiquement :

. Les déplacements isotopiques apportent des renseignements essentiellement sur les couplages entre niveaux $4d$ de $J=1$, auxquels nos résultats sont très peu sensibles.

. Les seuls niveaux pour lesquels les mesures de structure hyperfine diffèrent notablement des prédictions théoriques de Liberman (⁸³) sont les niveaux $4s_1''$ ($\nu |4d, j_1 = 1/2, k = 3/2, J=2 >$) et $4s_1'''$ ($\nu |4d, j_1 = 1/2, k = 5/2, J=2 >$) de coeur $j_1 = 1/2$. Ce désaccord a été expliqué en introduisant une constante d'interaction spin-orbite de l'électron externe $\xi_d = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ (¹⁰⁴). Il nous paraît vraisemblable que ce résultat soit surestimé et que le désaccord observé soit partiellement imputable aux interactions de configurations. Une réanalyse des structures hyperfines des niveaux $4d$ de coeur $1/2$ serait donc souhaitable, mais elle sort du cadre du présent mémoire.

(spin-spin, spin-autre orbite, etc) sont négligeables. A notre connaissance l'influence de ces corrections relativistes dans le spectre du néon n'avait été testée jusque là que dans les configurations 3p et 4p⁽¹⁰⁶⁾ ; il paraît d'ailleurs vraisemblable qu'elle y ait été largement surestimée.

Par ailleurs nous avons montré l'importance des interactions de configurations pour les niveaux d : ces couplages entre configurations jouent par exemple un rôle fondamental dans l'interprétation de la structure fine des doublets d_4d_4' et d_1d_1'' . Les principaux couplages qui affectent les niveaux nd sont d'une part les couplages électrostatiques avec les niveaux proches (n+1)s, et d'autre part les couplages entre niveaux d, introduits tant par les interactions électrostatiques que par les interactions spin-orbite. Il faut remarquer à cet égard que, si l'importance des couplages entre configurations de même l n'avait pas été mise en évidence jusque là pour les configurations d, sinon lors de couplages accidentels entre configurations d plus excitées (n=6 et 7), dus aux coïncidences entre positions des niveaux d dans les séries de coeur $j_1 = 1/2$ et $3/2$ ⁽¹⁰¹⁾, elle est déjà connue pour les configurations p⁽⁸³⁾⁽¹⁰²⁾. D'autre part, l'existence de couplages entre configurations de l différents a été mise en évidence depuis longtemps (Paschen, en 1919⁽⁶⁴⁾, avait déjà observé des "extra-raies" f → s).

Ces couplages entre niveaux d peuvent être interprétés avec profit par l'existence de différences entre fonctions d'onde radiales des niveaux d'une même configuration d. Ces différences affectent essentiellement la partie intérieure au coeur $2s^22p^5$ de la fonction d'onde radiale de l'électron externe ; leur importance est limitée, de sorte que la fonction hydrogénoïde est une bonne approximation de la fonction d'onde radiale de l'électron d (en particulier à l'extérieur du coeur) (*).

(*) Ceci justifie a posteriori les estimations des ordres de grandeur des éléments de matrice dipolaires électriques 4d-4f ou de l'hamiltonien diamagnétique de l'électron d.

La prise en compte de telles différences permet de mieux comprendre l'influence des interactions entre configurations d sur l'effet Zeeman de ces configurations. Une telle analyse permet d'ailleurs de mieux rendre compte des effets Zeeman des doublets $4d_4d_4'$ et $4d_1d_1'$; l'origine de leur "comportement anormal" paraît donc liée aux mélanges entre configurations d.

C O N C L U S I O N E T P E R S P E C T I V E S

Les principaux résultats de l'étude présentée dans la première partie de ce mémoire sont de deux natures différentes :

- D'abord, notre compréhension des couplages dans les configurations 3d et 4d du néon a été améliorée et les rôles respectifs des interactions relativistes et des couplages entre configurations ont été précisés : dans les configurations d, hormis l'interaction spin-orbite du coeur (qui, au contraire, est prépondérante), les interactions d'origine relativiste sont faibles (spin-orbite de l'électron d), voire négligeables (autres corrections relativistes) ; au contraire, l'influence des interactions de configurations est importante et ne peut être négligée dans une analyse précise de ces configurations d. Ajoutons que les principaux couplages qui les affectent ont été identifiés (couplages avec la configuration s la plus proche et couplages avec les autres configurations d, d'origine électrostatique et spin-orbite).

- Sur un plan plus formel, deux types de progrès ont été réalisés. D'une part, nous avons regroupé dans un exposé didactique les différents ingrédients d'une méthode systématique d'étude d'un hamiltonien atomique sur une base de fonctions d'onde définies dans l'hypothèse de champ central. Cette méthode nous a permis d'étudier simplement l'ensemble des termes de l'hamiltonien de l'atome de néon (interactions électrostatiques, interactions spin-orbite et autres interactions relativistes, effet d'entraînement du noyau, hamiltonien effectif caractérisant les interactions de configurations à l'ordre 2, hamiltonien Zeeman). D'autre part, une nouvelle description des interactions de configurations, basée sur la prise en compte explicite des différences entre fonctions d'onde radiales, a été introduite ; elle permet une meilleure compréhension de l'influence des couplages entre configurations sur l'hamiltonien Zeeman. Cette description correspond à une resommation partielle infinie du développement en perturbation caractérisant les interactions de configurations lorsque celles-ci

sont prises en compte dans le cadre de l'hypothèse de champ central : c'est pourquoi elle paraît particulièrement utile lorsque les couplages entre configurations sont notables. Si l'on veut comparer cette description des interactions de configurations à celle basée sur l'hypothèse de champ central, on peut dire que la première tient compte d'une partie seulement des couplages entre configurations, mais de façon rigoureuse, tandis que la seconde tient compte de façon approchée de l'ensemble de ces couplages.

Ces résultats montrent bien la richesse des informations obtenues par les études de spectroscopie sans effet Doppler d'effet Zeeman en champ intermédiaire : de telles études apportent en effet des renseignements de grande précision à la fois sur le spectre en champ nul des niveaux étudiés et sur leurs facteurs de Landé, mais aussi sur les couplages entre sous-niveaux Zeeman. Ces derniers, de par leur grande sensibilité aux interactions de configurations, fournissent un test extrêmement précis des fonctions d'onde atomiques ; or ils ne sont accessibles expérimentalement que par des études en champ intermédiaire.

Par ce travail, nous avons aussi montré que la spectroscopie sub-Doppler de l'effet Zeeman en champ intermédiaire est adaptée non seulement à l'étude des atomes les plus légers, hydrogène ou hélium, mais aussi à celle d'atomes plus complexes, dont la compréhension théorique est moins avancée. A cet égard, la qualité des informations obtenues par cette spectroscopie en champ intermédiaire se révèle susceptible de stimuler le développement d'analyses nouvelles de la structure atomique de ces espèces plus complexes.

A l'heure actuelle, la spectroscopie de croisements de niveaux ne nous semble pas une méthode privilégiée pour obtenir des informations sur l'effet Zeeman en champ intermédiaire d'une espèce atomique. En effet, en laboratoire, on ne peut espérer dépasser considérablement l'ordre de grandeur des champs magnétiques que nous avons utilisés ($B \lesssim 2,5T$), de sorte que les structures atomiques accessibles à la spectroscopie des croisements de niveaux sont limitées à quelques cm^{-1} . De plus, ces structures présentent nécessairement un nombre restreint de croisements de niveaux, de sorte qu'on n'obtient qu'un petit nombre de données expérimentales sur chaque structure. Enfin, la spectroscopie de croisements de niveaux pose un certain nombre de problèmes expérimentaux, dont le principal est qu'elle nécessite

une excitation cohérente des deux sous-niveaux Zeeman étudiés ; cette condition n'est pas toujours facile à remplir. C'est pourquoi, dans certains cas, cette méthode spectroscopique peut être remplacée avantageusement par d'autres méthodes, par exemple la méthode de double résonance ⁽¹⁰⁷⁾ ou la spectroscopie d'absorption multiphotonique sans effet Doppler. Ces méthodes spectroscopiques, dont l'intérêt en champ magnétique nul n'est plus à démontrer, peuvent être utilisées sans difficulté majeure en champ magnétique non nul.

Avec de tels outils, on peut espérer de réels progrès dans l'étude expérimentale de l'effet Zeeman en champ intermédiaire d'atomes à plusieurs électrons. Ceux-ci doivent conduire à leur tour à une description plus soignée des interactions de configurations et à une meilleure analyse des couplages angulaires dans les états excités de ces atomes.

Les résultats obtenus dans ce mémoire semblent indiquer qu'à cet égard, l'étude de la configuration 4d du néon est prometteuse. Toutefois, pour améliorer la qualité de la description de l'influence des interactions de configurations sur les niveaux 4d, il est indispensable de disposer de nouveaux résultats expérimentaux sur ces niveaux, et plus spécifiquement sur leur effet Zeeman qui semble particulièrement sensible aux couplages entre configurations. Ces résultats peuvent être obtenus par exemple par spectroscopie à deux photons sans effet Doppler en présence d'un champ magnétique ; en effet il a été montré que l'excitation multiphotonique sans effet Doppler est particulièrement favorable à l'étude des niveaux 4d ⁽⁵¹⁾. L'obtention par cette méthode d'une "carte" de l'effet Zeeman des niveaux 4d permettrait alors une analyse extrêmement détaillée des couplages angulaires entre ces niveaux, dans laquelle pourraient vraisemblablement être intégrées les informations apportées par les mesures de structure hyperfine du Ne²¹ ⁽¹⁰³⁾ ⁽¹⁰⁴⁾ et de déplacements isotopiques entre Ne²⁰, Ne²¹ et Ne²² ⁽¹⁰⁵⁾. Une étude aussi détaillée de l'ensemble d'une configuration dans un atome à n électrons serait à notre connaissance un fait sans précédent. L'intérêt d'une telle somme de résultats expérimentaux est qu'ils permettraient de tester les différentes descriptions détaillées des interactions de configurations.

Parallèlement à cette étude spécifique de la configuration 4d du néon, il serait intéressant d'étudier plus en détail la description des interactions de configurations basée sur la prise en compte explicite d'un écart au champ central, qui a été introduite dans ce mémoire. En effet divers points restent à éclaircir :

. Sa comparaison détaillée avec la description des interactions de configurations dans le cadre de l'hypothèse de champ central doit permettre de préciser la signification physique des paramètres introduits dans l'une et l'autre de ces deux descriptions.

. Il serait aussi intéressant de comparer dans certains cas particuliers les résultats obtenus avec cette description à des calculs *ab initio* de fonctions d'onde radiales. Cette comparaison pourrait par exemple être effectuée dans le cadre de l'étude de la configuration 4d du néon, mais malheureusement, aucun calcul Hartree-Fock multiconfigurationnel concernant ces niveaux 4d n'est actuellement disponible dans la littérature.

. Enfin l'intérêt de cette description pourrait être plus clairement déterminé si on l'utilisait également pour décrire les couplages angulaires dans des configurations d'espèces atomiques où les différences entre fonctions d'onde radiales entre états de la même configuration sont *a priori* plus importantes que dans la configuration 4d du néon (par exemple dans des gaz rares plus lourds que le néon, ou mieux des ions de leurs séries isoélectroniques).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DES PERTURBATIONS DE L'ETAT $A^1\Pi$ DE CO

I - Introduction

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation des sources laser et plus particulièrement des sources accordables a considérablement modifié les perspectives d'étude des états moléculaires excités : en effet, elle rend possible l'excitation sélective et efficace des différents niveaux rovibrationnels de ces états, et de ce fait permet d'aborder l'étude détaillée de ces niveaux, en particulier la mise en évidence de faibles perturbations de leurs fonctions d'onde. Ces progrès sont conditionnés par le développement des sources accordables; jusque là, dans le domaine des molécules diatomiques, ils ont surtout concerné les molécules "lourdes" par exemple I_2 ⁽¹⁰⁸⁾ ou Se_2 ⁽¹⁰⁹⁾, pour lesquelles les transitions entre l'état fondamental et les premiers états excités se situent dans le spectre visible. Mais les récents développements des sources accordables (augmentation de leur puissance, élargissement de leur domaine spectral vers l'U.V.) et des techniques d'optique non linéaire (doublage ou mélange de fréquences) permettent désormais d'envisager des études analogues dans les molécules diatomiques légères, dont l'excitation optique des premiers états électroniques à partir du fondamental était jusque là réservée au rayonnement synchrotron. Le travail présenté dans ce chapitre peut être considéré comme une illustration des nouvelles possibilités ouvertes aux méthodes de pompage optique par laser dans le domaine des petites molécules.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'état $A^1\Pi$ de CO. Plusieurs raisons ont guidé ce choix :

D'abord, CO est une molécule simple, dont la spectroscopie est très bien connue expérimentalement et qui a fait l'objet d'études théoriques nombreuses et détaillées. Cette situation a conféré à CO le rôle de test pour les analyses théoriques des molécules diatomiques. En particulier, l'analyse des fonctions d'onde du fondamental y a été particulièrement développée ⁽¹¹⁰⁾, mais CO est aussi une molécule suffisamment simple pour que ses premiers états excités et les nombreuses interactions de configurations qui les mélangent puissent être abordés par des calculs entièrement ab initio. ⁽¹¹¹⁾

Par ailleurs, les données expérimentales sur la molécule CO et, dans une moindre mesure, sur son état $A^1\Pi$, intéressent de nombreux domaines de la physique. Sans pour autant en citer ici une liste exhaustive, on peut

par exemple rappeler l'intérêt astrophysique de CO : cette molécule a été détectée dans la couronne solaire ^(112a), dans l'atmosphère de plusieurs planètes, telles Mars ou Jupiter ^(112b), mais aussi dans des comètes ^(112c), des nuages interstellaires ^(112d) ou d'autres galaxies ^(112e); et il a en particulier été montré que l'absorption des bandes $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ contribue de façon significative à l'opacité dans le spectre UV (140 à 215 nm) de l'atmosphère du soleil et de certaines étoiles ⁽¹¹³⁾. On connaît aussi l'importance de CO en physique des lasers, surtout dans le domaine I.R., mais également dans celui de l'U.V. du vide : il semble en effet possible de développer de nouveaux lasers fonctionnant sur des transitions de l'état $A^1\Pi$ vers le fondamental (180 à 200 nm) ⁽¹¹⁴⁾.

Enfin, pour le type d'étude envisagée ici, la molécule CO présente plusieurs avantages d'ordre pratique : c'est d'abord une molécule hétéronucléaire, ce qui nous permet l'observation simultanée de l'excitation à deux photons de l'état excité à partir du fondamental et la désexcitation radiative à un photon du même état vers le fondamental (ceci est impossible pour une molécule homonucléaire, du fait des règles de sélection vis à vis de la parité u et g). De plus les probabilités de transition électronique ⁽¹¹⁵⁾ et les coefficients de Franck-Condon ⁽¹¹⁶⁾ entre le niveau $v=0$ du fondamental $X^1\Sigma^+$ et les premiers niveaux de l'état $A^1\Pi$ se révèlent suffisamment importants pour ménager une excitation multiphotonique efficace de l'état $A^1\Pi$ ⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾⁽¹¹⁹⁾. Enfin la spectroscopie de cet état est bien connue ⁽¹²⁰⁾, ce qui est essentiel pour aborder le type d'étude envisagée ici, et elle montre l'existence de nombreuses perturbations de $A^1\Pi$ introduites par les interactions de configurations.

Pour exciter l'état $A^1\Pi$ (par exemple le niveau $v=0$) à partir du fondamental $X^1\Sigma^+$ ($v=0$), il faut fournir une énergie de l'ordre de 64750 cm^{-1} (soit $\sim 8 \text{ eV}$). Plusieurs méthodes peuvent alors être utilisées : l'excitation sélective à 1 photon ⁽¹²¹⁾⁽¹²²⁾ pose le problème de la production d'UV du vide ($\lambda \sim 1550 \text{ \AA}$) avec une excellente définition spectrale ($\Delta\lambda \lesssim 10^{-2} \text{ \AA}$), qui ne peut être obtenue qu'à partir de lasers visibles en utilisant des techniques délicates de mélange de fréquences. C'est pourquoi elle est concurrencée par des méthodes d'excitation multiphotonique, mettant en jeu soit 2 photons UV ($\lambda \sim 3100 \text{ \AA}$) ⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾, soit 3 photons visibles ($\lambda \sim 4650 \text{ \AA}$) ⁽¹¹⁹⁾. Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser une excitation à 2 photons, produits par doublage en fréquence d'un laser fonctionnant vers 6200 \AA (ce choix sera justifié au paragraphe III).

En étudiant la lumière de fluorescence de l'état $A^1\Pi$ vers le fondamental, il est alors possible d'obtenir des informations originales sur les différents niveaux de l'état $A^1\Pi$ (cf paragraphe IV). Nous nous sommes ici plus particulièrement intéressés à l'étude des perturbations de l'état $A^1\Pi$ par les états triplets proches. Après avoir présenté notre dispositif expérimental et les résultats préliminaires qu'il a permis d'obtenir (cf paragraphe V), nous confronterons une analyse théorique de ces perturbations ⁽¹²³⁾ avec les données expérimentales disponibles sur les durées de vies des niveaux rotationnels de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$) (cf paragraphe VI). Mais tout d'abord, nous allons présenter rapidement les différents états électroniques du monoxyde de carbone.

II - Les premiers états électroniques du monoxyde de carbone

Avant d'étudier les états électroniques de CO, nous allons rappeler très succinctement quelques notions fondamentales sur les termes moléculaires et leurs symétries (§ A). Nous présenterons ensuite les premiers états électroniques du monoxyde de carbone (§ B) et les perturbations qui les affectent (§ C).

A) Quelques rappels sur la notion de terme moléculaire

Des exposés détaillés des notions abordées dans ce paragraphe peuvent être trouvés dans les références ⁽¹²⁴⁾ et ⁽¹²⁾.

En général les termes les plus importants de l'hamiltonien moléculaire sont les interactions électrostatiques ;

ainsi une première approximation de cet hamiltonien consiste à ne tenir compte que des interactions électrostatiques des électrons dans le champ des deux noyaux, considérés comme fixes. Dans cet hamiltonien approché (qu'on appellera ici H_0), on a négligé les interactions relativistes, en particulier l'interaction spin-orbite, et les mouvements des noyaux, en particulier la rotation d'ensemble de la molécule. Les fonctions propres de H_0 sont les termes moléculaires, dont les propriétés de symétrie sont définies par celles de H_0 :

• H_0 ne dépend pas explicitement des spins des électrons ; il commute donc avec les 3 composantes du spin total \vec{S} de la molécule. Donc les fonctions propres de H_0 sont aussi vecteurs propres des opérateurs \vec{S}^2 et S_z (où S_z est la projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire Oz de la molécule), avec des valeurs propres $S(S+1)$ et Σ . De plus les états propres de H_0 de

même S , mais de Σ différents sont dégénérés.

• Le champ électrostatique dans lequel sont plongés les électrons a la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire Oz , de sorte que, si \vec{L} est le moment cinétique électronique total de la molécule :

$$[H_0, L_z] = 0 \quad (V-1)$$

Ainsi une fonction propre de H_0 est aussi vecteur propre de la projection L_z de \vec{L} sur l'axe internucléaire, associé à la valeur propre Λ (*).

• Le champ électrostatique des noyaux possède encore un autre élément de symétrie, en l'occurrence la symétrie de réflexion par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. L'opérateur σ_v qui la caractérise commute donc avec H_0 . Or il anticommute avec L_z ; ainsi, si $|\Lambda\rangle$ est la partie orbitale d'une fonction propre de H_0 avec $\Lambda \neq 0$, on a (en adoptant un choix de phase convenable pour la fonction d'onde $|\Lambda\rangle$) :

$$\sigma_v |\Lambda\rangle = (-1)^\Lambda |-\Lambda\rangle \quad (V-2)$$

donc les deux états correspondant à $+|\Lambda|$ et $-|\Lambda|$ ($\Lambda \neq 0$) sont dégénérés. Au contraire, si $\Lambda=0$, l'état $|\Lambda=0, S\Sigma\rangle$ a une parité définie vis à vis de l'opérateur σ_v .

Dans la notation spectroscopique, le terme moléculaire $|\Lambda, S\Sigma\rangle$ est désigné par $^{2S+1}|\Lambda|$, la valeur de $|\Lambda|$ étant représentée par des lettres grecques majuscules ($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ suivant que $|\Lambda|=0, 1, 2, \dots$). Pour un terme Σ ($\Lambda=0$), on indique en plus la parité vis à vis de la réflexion σ_v (+ ou - en indice); par exemple, l'état fondamental de CO, soit $X^1\Sigma^+$, est un état pair vis à vis de σ_v .

Il faut encore remarquer que les états $|\Lambda, S\Sigma\rangle$ sont des fonctions propres de l'hamiltonien approché H_0 , et non de l'hamiltonien moléculaire total. Mais en général les termes complémentaires de l'hamiltonien

(*) Nous employons ici les notations utilisées par Hougen ⁽¹²⁵⁾; en particulier, Λ est le nombre algébrique caractérisant la valeur propre de L_z , et non sa valeur absolue.

peuvent être traités en perturbation . Leur effet est double :

- d'une part, ils peuvent lever les dégénérescences entre termes $|\Lambda, S \Sigma\rangle$: par exemple, l'hamiltonien spin-orbite et l'hamiltonien de rotation lèvent la dégénérescence respectivement entre états de même Σ et états de même $|\Lambda|$. Ces effets seront analysés plus en détail dans le cas de CO au paragraphe B.

- d'autre part ils couplent les états moléculaires $|\Lambda, S \Sigma\rangle$ différents ; l'importance de ces couplages sera discuté au paragraphe C.

B) Description sommaire des premiers états moléculaires de CO.

Les configurations fondamentales des deux atomes constitutifs du monoxyde de carbone sont respectivement, pour C, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, et pour O, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$. Comme le montrent les données présentées dans le tableau V-1, le couplage LS est dans les deux cas un couplage presque pur, et le terme de plus basse énergie est le 3P .

Tableau V-1

Configurations fondamentales de C et O
(énergies des niveaux en cm^{-1} , tirées de la réf (72))

		C (2p) ²	O (2p) ⁴
3P	J = 0	0	226,5
	J = 1	16,4	158,5
	J = 2	43,5	0
1D	J = 2	10193,7	15867,7
1S	J = 0	21648,4	33792,4

Uniquement par combinaison des deux atomes C et O, l'un et l'autre étant dans leur état fondamental 3P , on peut obtenir la molécule CO dans de nombreux états électroniques : en effet les termes moléculaires $^{2S+1}|\Lambda|$ qui apparaissent ainsi sont au nombre de 18 (2 termes Σ^+ , un terme Σ^- , 2 termes Π et un terme Δ dans chacun des états de spin $S = 0, 1$ ou 2), donnant lieu à 81 états moléculaires différents (*) qui ont tous

(*) Toutes dégénérescences incluses.

la même limite de dissociation $C(^3P) + O(^3P)$. Ce simple dénombrement montre la complexité des états moléculaires de CO. Il faut noter que tous les états envisagés ici ont été étudiés théoriquement ⁽¹²⁶⁾.

Néanmoins cette complexité n'est qu'apparente, car on ne s'intéresse parmi eux qu'aux états non dissociatifs les plus stables. Pour les identifier, on va utiliser ici une formulation basée sur la théorie des orbitales moléculaires, c'est-à-dire sur une hypothèse de type électrons indépendants : considérons que chacun des électrons de la molécule se déplace dans un potentiel à symétrie cylindrique, caractérisant à la fois l'attraction électrostatique des deux noyaux et une partie des interactions avec les autres électrons (celles ayant la symétrie cylindrique suivant l'axe inter-nucléaire) ^(★). Les électrons les plus profonds sont quasi-atomiques ($1s^2 2s^2$ autour de C et O). Chacun des 6 électrons de valence (électrons 2p) occupe l'une des 12 orbitales moléculaires 2p, parmi lesquelles on compte ^(★★) :

- . 2 orbitales $2p\sigma$ ($\lambda = 0$) liantes,
- . 4 orbitales $2p\pi$ ($\lambda = \pm 1$) liantes,
- . 4 orbitales $2p\pi^*$ antiliantes,
- . et 2 orbitales $2p\sigma^*$ antiliantes.

Parmi ces 12 états monoélectroniques, les plus profonds sont les 6 orbitales liantes. Ainsi la configuration fondamentale de CO est la configuration $\pi^4\sigma^2$ qui ne compte qu'un seul état de symétrie $^1\Sigma^+$ (toutes les sous-couches de cette configuration sont pleines) ; cet état est l'état fondamental de CO. Les deux configurations simplement excitées $\pi^4\sigma\pi^*$ et

(★) Cette hypothèse de champ cylindrique pour les électrons d'une molécule diatomique est en tout point équivalente à celle de champ central pour les électrons atomiques (cf chapitre I). Dans les deux cas, ces hypothèses permettent une description de type électrons indépendants.

(★★) λ est la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique orbital l de l'électron considéré. D'autre part, dans le décompte présenté ici, la dégénérescence de spin a été prise en considération.

TABLEAU V-2

Données spectroscopiques sur les états électroniques
des configurations les plus profondes de CO (d'après ⁽¹²⁸⁾)

Etat	T_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)
<u>Configuration $\pi^4 \sigma^2$</u>				
X $^1\Sigma^+$	0	2169,8	1,931	1,128
<u>Configuration $\pi^4 \sigma \pi^*$</u>				
a $^3\Pi_i$ (i = 0,1,2)	48686,7	1743,4	1,691	1,206
A $^1\Pi$	65075,8	1518,2	1,611	1,235
<u>Configuration $\pi^3 \sigma^2 \pi^*$</u>				
a' $^3\Sigma^+$	55825,5	1228,6	1,345	1,352
e $^3\Sigma^-$	64230,2	1117,7	1,284	1,384
d $^3\Delta_i$ (i = 1,2,3)	61120,1	1171,9	1,311	1,370
I $^1\Sigma^-$	65084,4	1092,2	1,270	1,391
D $^1\Delta$	65928	1094,0	1,257	1,399

$\pi^3\sigma^2\pi^*$ sont voisines en énergie (car il existe une faible différence d'énergie entre les états monoélectroniques $2p\sigma$ et $2p\pi$); elles sont l'une et l'autre équivalentes à des configurations à 2 particules : un trou dans une orbitale σ (respectivement π) et un électron dans une orbitale π^* (*). La première se décompose donc en deux états moléculaires $^1\Pi$ et $^3\Pi$ (parmi lesquels le premier est l'état $A^1\Pi$ qui nous intéresse), et la seconde en 6 états $^1\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^1\Delta$ et $^3\Delta$, parmi lesquels l'état $^1\Sigma^+$ est dissociatif ⁽¹²⁶⁾. Tous les autres états sont bien connus. Leur dénomination exacte ainsi que quelques données spectroscopiques les concernant (énergie du minimum de la courbe de potentiel, quantum de vibration et de rotation, distance internucléaire d'équilibre) sont indiquées dans le tableau V-2. Enfin sur la figure 31, on a présenté les courbes de potentiel de ces états.

Jusqu'ici, on n'a pas encore tenu compte des interactions spin-orbite, ni des effets de la rotation sur la structure des états électroniques. CO est une molécule légère dans laquelle les interactions spin-orbite sont faibles; le caractère singulet ou triplet de chacun des niveaux est donc bien défini (**). Toutefois l'hamiltonien spin-orbite est encore plus important que les termes (de Coriolis) de l'hamiltonien de rotation caractérisant les couplages entre les moments cinétiques électroniques internes et le moment cinétique de rotation (sauf éventuellement pour les fortes valeurs de J et, bien entendu, pour les états Σ , pour lesquels $\Lambda = 0$). C'est pourquoi, dans la molécule CO, les couplages entre le mouvement électronique et la rotation sont bien décrits par le cas a de couplage de Hund : l'hamiltonien spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = A \Lambda S_z \quad (V-3)$$

si on ne s'intéresse qu'à sa restriction à un terme moléculaire $^{2S+1}|\Lambda|$. Il est donc à l'origine de la levée de dégénérescence entre états de $|\Omega|$ différent, où

$$\Omega = \Lambda + \Sigma \quad (V-4)$$

est la valeur propre de la projection du moment cinétique électronique total $\vec{L} + \vec{S}$ sur l'axe internucléaire. Il faut remarquer que le niveau $^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|}$ est encore doublement dégénéré ($\Omega = +|\Omega|$ ou $-|\Omega|$). Cette dégénérescence est levée si on tient compte des termes de l'hamiltonien de rotation caractérisant les variables électroniques internes et les variables de rotation. L'hamiltonien de rotation de la molécule s'écrit :

$$H_R = B \vec{R}^2 \quad (V-5)$$

(*) En reprenant ici le point de vue utilisé pour décrire les configurations simplement excitées de l'atome de néon, au chapitre 1.

(**) Sauf éventuellement en cas de perturbations locales (cf § C).

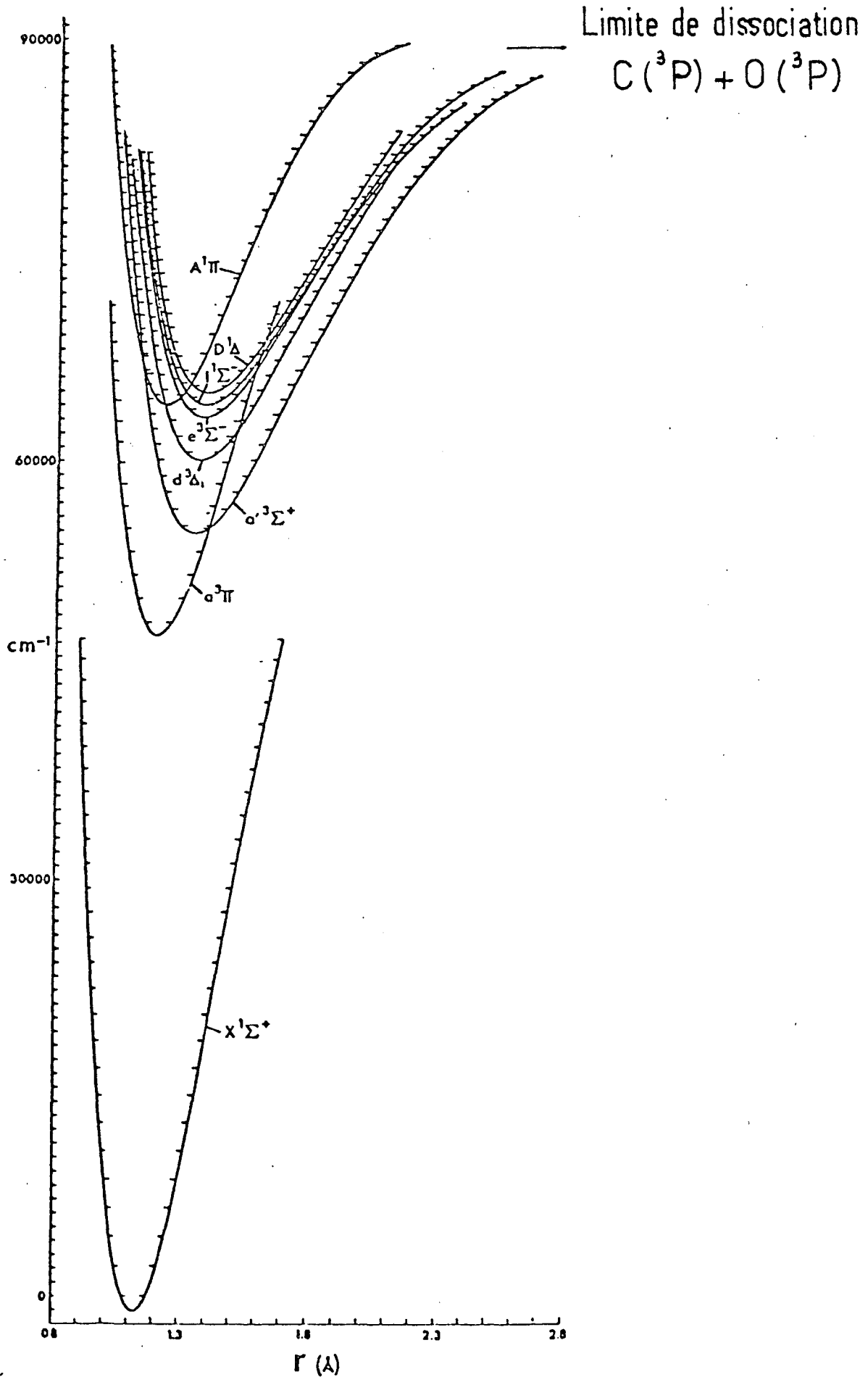


Figure 31 : Courbes de potentiel de l'état fondamental et des premiers états excités de CO.

avec $B = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ (μ = masse réduite de la molécule, r distance internucléaire) et où \vec{R} est le moment cinétique de rotation de la molécule, soit, si \vec{J} est le moment cinétique total :

$$\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S} = \vec{J} - \vec{P} \quad (V-6)$$

On peut écrire l'hamiltonien de rotation H_R sous la forme :

$$H_R = B \left[\vec{J}^2 - 2J_z P_z + \vec{P}^2 - (J_+ P_- + J_- P_+) \right] \quad (V-7)$$

ce qui permet d'identifier la partie de cet hamiltonien qui est responsable du couplage entre les variables de rotation et les variables électroniques internes, soit $-B(J_+ P_- + J_- P_+)$.

Reprenons plus précisément le cas de l'état $A^1\Pi$. Dans la mesure où cet état est singulet ($S=0$), il ne présente pas de structure fine introduite par l'interaction spin-orbite. La dégénérescence $\Lambda = \pm 1$ est levée par le terme $-B(J_+ L_- + J_- L_+)$ de l'hamiltonien de rotation H_R qui est susceptible de coupler deux niveaux $\Delta\Lambda = 1$. En effet, au deuxième ordre en perturbation, ce terme de couplage orbite-rotation est susceptible de coupler les deux états $A^1\Pi$ ($\Lambda = \pm 1$). Cette levée de dégénérescence est connue sous le nom de dédoublement Λ (*). Dans le cas d'un état $^1\Pi$, on peut montrer (12) que ce dédoublement est proportionnel à $J(J+1)$. Pour l'état $A^1\Pi$, ce dédoublement est faible. Mais il faut toutefois remarquer que, localement, sous l'effet de perturbations affectant l'une mais pas l'autre des deux composantes de l'état $A^1\Pi$ (pour des questions de parité d'état perturbateur, par exemple pour la perturbation par l'état $^1\Sigma^-$), la différence d'énergie entre ces deux composantes peut atteindre des valeurs beaucoup plus importantes (jusqu'à quelques cm^{-1}).

Enfin, il est intéressant de préciser la parité des différents états envisagés. Soit I l'opérateur d'inversion par rapport à l'origine ; si la partie électronique de la fonction d'onde est notée $[\Lambda, S \Sigma]$, la partie

(*) Notons à cet égard qu'il faut aller au 4ème ordre en perturbation pour voir apparaître un dédoublement Λ entre deux états $^1\Delta$, ce qui explique que le dédoublement Λ pour les états $^1\Delta$ soit beaucoup plus faible que pour les états $^1\Pi$.

vibrationnelle $[v]$ et la partie rotationnelle $[J M_J - \Omega]$ ^(*), la fonction d'onde totale se transforme sous l'effet de la parité I suivant ⁽¹²⁸⁾:

$$I | [\Lambda, S, \Sigma][v] [J M_J - \Omega] \rangle = (-)^{J+S+\omega} | [-\Lambda, S, -\Sigma][v] [J M_J \Omega] \rangle \quad (V-8)$$

avec $\omega = 0$ pour tous les états électroniques, sauf les états Σ^- (pour lesquels $\omega = 1$). Ainsi, après dédoublement Λ , les états moléculaires, qui ont une parité définie, ne correspondent pas aux deux états $|+\Lambda\rangle$ et $|-\Lambda\rangle$, mais à une combinaison linéaire de ces deux vecteurs; plus précisément, pour l'état $A^1\Pi$, les deux composantes du dédoublement Λ

$$\begin{aligned} |a + \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Lambda, J \rangle + |-\Lambda, J \rangle) \\ |a - \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Lambda, J \rangle - |-\Lambda, J \rangle) \end{aligned} \quad (V-9)$$

ont respectivement les parités $(-)^J$ et $(-)^{J+1}$.

C) Perturbations

Comme il a déjà été signalé, l'effet des hamiltoniens spin-orbite et de rotation est double: ces interactions sont à l'origine de la levée de dégénérescence entre états d'un même terme moléculaire (cf paragraphe précédent)

(*) La fonction d'onde vibrationnelle est invariante par parité. D'autre part, une molécule diatomique est une toupie symétrique dont la fonction d'onde rotationnelle est proportionnelle à l'élément de matrice de rotation $R_{-M_J \Omega}^J(\theta)$ où J est le moment cinétique total de la molécule ($J \geq |\Omega|$), M_J sa projection sur l'axe de quantification OZ dans le repère fixe, Ω sa projection sur l'axe Oz dans le repère lié à la molécule (axe internucléaire). Sous l'effet de la parité, cette fonction d'onde se transforme suivant:

$$I | J M_J - \Omega \rangle = (-)^{J+\Omega} | J M_J \Omega \rangle$$

Les notations utilisées ici sont celles de la référence ⁽¹²⁸⁾.

mais elles sont aussi susceptibles de coupler deux termes moléculaires. Dans CO, ces couplages ne sont pas très importants ; ils ne sont donc susceptibles de créer un mélange important entre états de termes moléculaires différents qu'à la faveur de coïncidences dans les séries rotationnelles de ces états. De telles perturbations, dites locales, sont très fréquentes dans l'état $A^1\Pi$ de CO ⁽¹²⁰⁾. Elle sont essentiellement le fait des états Σ et Δ de la configuration $\pi^3\sigma^2\pi^*$. Bien entendu, ces perturbations ne peuvent coupler que des états de même parité et de même moment cinétique total J ($\Delta J=0$) (*). De plus, suivant la nature de l'hamiltonien de couplage (rotation ou spin-orbite), il existe d'autres règles de sélection :

. L'hamiltonien de rotation (V-5), par l'intermédiaire du terme $-2\vec{B}\vec{J}\vec{L}$, peut coupler deux états tels que :

$$\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \pm 1 \quad ; \quad \Delta\Sigma = 0 \quad ; \quad \Delta S = 0 \quad (V-10)$$

et, par l'intermédiaire du terme $-2\vec{B}\vec{J}\vec{S}$, il couple des états :

$$\Delta\Sigma = \Delta\Omega = \pm 1 \quad ; \quad \Delta\Lambda = 0 \quad ; \quad \Delta S = 0 \quad (V-11)$$

. Et l'hamiltonien spin-orbite ne peut coupler que des états tels que :

$$\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1 \quad ; \quad \Delta\Omega = 0 \quad (V-12)$$

Enfin il est intéressant de connaître les ordres de grandeur typiques des éléments de matrice de couplage ; pour l'hamiltonien de rotation, on a :

$$\langle \Lambda S \Sigma v | H_R | \Lambda' S' \Sigma' v' \rangle \sim B \langle v | v' \rangle J$$

Dans la mesure où l'intégrale de recouvrement $\langle v | v' \rangle$ entre les fonctions vibrationnelles de l'état $A^1\Pi$ et celles des états perturbateurs dépassent rarement 0,1, on peut estimer :

$$\langle \Lambda S \Sigma v | H_R | \Lambda' S' \Sigma' v' \rangle \leq 10^{-1} J \text{ cm}^{-1}$$

tandis que l'élément de matrice d'un couplage spin-orbite est typiquement compris

(*) En effet, l'hamiltonien de la molécule isolée commute avec \vec{J}^2 et avec I .

entre 1 et 10 cm^{-1} (suivant la valeur de l'intégrale de recouvrement $\langle v | v' \rangle$).

Dans le paragraphe VI, on étudiera de façon plus précise les perturbations de l'état $A^1 \Pi$ ($v=0$).

III - Choix de l'excitation optique de l'état $A^1 \Pi$.

Il a été signalé précédemment que l'excitation optique de l'état $A^1 \Pi$ de CO peut se faire pratiquement par l'absorption de 1, 2 ou 3 photons. Dans ce paragraphe, ces différents modes d'excitation sont comparés et les différentes caractéristiques de la méthode employée sont analysées.

Avant de comparer les différents processus d'excitation envisagés, il est utile de donner les caractéristiques précises de la transition à effectuer. A température ambiante, seul le niveau $v'=0$ du fondamental est peuplé^(*); les populations relatives des états de rotation de ce niveau

$$P(J) \sim \frac{B}{kT} (2J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \quad (V-13)$$

évoluent lentement dans le domaine des faibles valeurs de J : la population de l'état $J=20$ n'est que le dixième de celle de l'état $J=7$ qui est le plus peuplé (cf figure 32). Ainsi les transitions correspondant à de nombreuses valeurs de J peuvent être détectées.

Le domaine spectral des transitions $A^1 \Pi(v') \leftarrow X^1 \Sigma^+(v=0)$ (supposées effectuées à un photon) se situe entre 155 et 135 nm (en se limitant à $v' \leq 7$) ; les positions plus précises des différentes bandes $v' = 0$ à 7 sont indiquées dans le tableau V-3. Les forces d'oscillateur de ces transitions se factorisent en une force d'oscillateur purement électronique $f \propto |\langle A^1 \Pi | D | X^1 \Sigma^+ \rangle|^2$ et un coefficient de Franck-Condon caractérisant le

(*) A température ambiante, kT ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) est nettement plus faible que le quantum de vibration du fondamental ($\omega \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$), mais beaucoup plus important que le quantum de rotation ($B \sim 2 \text{ cm}^{-1}$)

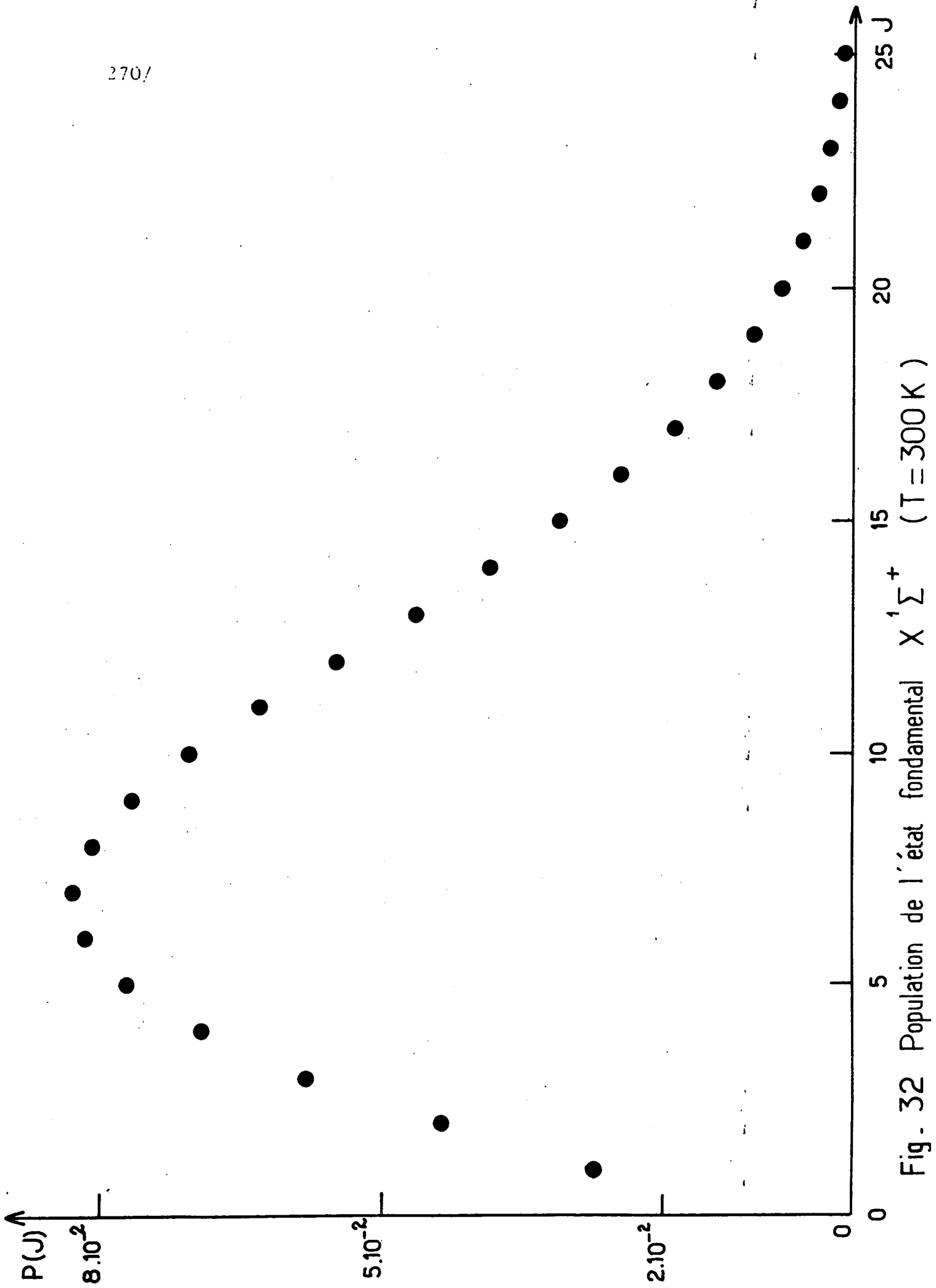


Fig. 32 Population de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ ($T = 300\text{ K}$)

recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles dans les états fondamentaux et excités (*) :

$$f(v') = f | \langle v' | v=0 \rangle |^2 \quad (V-14)$$

Les valeurs calculées ⁽¹¹⁶⁾ des coefficients de Franck-Condon $|\langle v' | v=0 \rangle|^2$ pour $0 \leq v' \leq 7$ sont tabulées dans le tableau V-3. Enfin la force d'oscillateur électronique a été mesurée par plusieurs méthodes ⁽¹¹⁵⁾ ; les résultats de ces mesures présentent des variations d'un facteur 2, on peut toutefois retenir $f \sim 0,1$ u.a..

Compte tenu de la forte différence d'énergie entre les états $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Pi$, la transition envisagée peut être réalisée par excitation à un ^{(121) (122)}, deux ^{(117) (118)} ou trois ⁽¹¹⁹⁾ photons. Suivant la méthode utilisée, l'excitation sélective d'un niveau rovibrationnel de l'état $A^1\Pi$ nécessite l'emploi de sources spectralement fines (définition typiquement recherchée $2 \cdot 10^{-6}$) soit dans l'U.V. du vide, soit dans l'U.V. proche, soit dans le domaine visible (cf. tableau V-3). A cet égard, l'excitation à un photon présente des difficultés expérimentales incontestables, liées à la production et à l'utilisation d'U.V. du vide : dans ce domaine spectral, une source de longueur d'onde ajustable, de puissance raisonnable et d'excellente définition spectrale, ne peut être obtenue qu'à partir de lasers visibles, associés à des dispositifs de conversion de fréquence sophistiqués ^{(121) (122)}. Les difficultés d'ordre expérimental liées à la mise au point de tels dispositifs nous ont conduit à ne pas adopter un processus d'excitation à un photon. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous sommes donc limités à comparer les différents types d'excitation multiphotonique.

L'excitation à deux photons de l'état $A^1\Pi$ de CO nécessite l'utilisation d'une source intense d'U.V. proche (2700 Å à 3100 Å ; cf. tableau V-3). Celle-ci peut être obtenue par doublage en fréquence d'un laser accordable

(*) En toute rigueur, cette factorisation est une approximation, valable si l'élément de matrice $\langle A^1\Pi | D | X^1\Sigma^+ \rangle$ entre fonctions d'onde électroniques varie très peu avec la distance internucléaire.

TABLEAU V-3

Transition $A^1 \Pi (v') \leftarrow X^1 \Sigma^+ (v = 0)$

v'	Domaine de longueur d'onde (Å) (*)	Facteurs de Franck-Condon $ \langle v' v = 0 \rangle ^2$ (116)
0	1552 - 1543	$1,13 \cdot 10^{-1}$
1	1517 - 1509	$2,16 \cdot 10^{-1}$
2	1487 - 1477	$2,30 \cdot 10^{-1}$
3	1457 - 1447	$1,81 \cdot 10^{-1}$
4	1427 - 1418	$1,19 \cdot 10^{-1}$
5	1400 - 1392	$6,88 \cdot 10^{-2}$
6	1374 - 1367	$3,67 \cdot 10^{-2}$
7	1352 - 1344	$1,84 \cdot 10^{-2}$

(*) Chacune des bandes couvre environ 10 Å, soit près de 500 cm^{-1} .

visible, fonctionnant dans un domaine de longueurs d'onde (5400 Å à 6200 Å) favorable à l'obtention de puissances de sortie élevées. Il est intéressant d'estimer la probabilité de transition à deux photons pour l'excitation envisagée ; elle s'écrit ⁽¹²⁹⁾ (★) :

$$\Gamma^{(2)} = \frac{1}{\Gamma_e} \left(\frac{1}{\epsilon_0 h^2 c} \frac{P}{S} \right)^2 \left| \sum_r \frac{\langle e | D_Z | r \rangle \langle r | D_Z | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \quad (V-15)$$

où g, r et e désignent respectivement le niveau fondamental, un niveau relais et le niveau excité ; $\Delta\omega_r$ est l'écart à résonance du niveau relais r et P/S est la densité de puissance du faisceau U.V. Dans notre cas, le niveau relais r peut être soit un niveau du fondamental, soit un niveau de l'état excité ; plus précisément, en exprimant l'élément de matrice dipolaire électrique $\langle a | D_Z | b \rangle$ entre deux états moléculaires sous la forme (★★) :

$$\langle a | D_Z | b \rangle = \sum_p (-)^p \langle \Lambda_a, S_a \Sigma_a | D_p | \Lambda_b, S_b \Sigma_b \rangle \langle v_a | v_b \rangle \langle J_a M_a - \Omega_a | R_{-p}^{(1)} | J_b M_b - \Omega_b \rangle$$

(V-16)

et dans la mesure où les niveaux vibrationnels d'un même état électronique

(★) On a supposé ici que les deux photons sont fournis par le même faisceau excitateur, polarisé rectilignement.

(★★) Rappelons que la composante D_Z de \vec{D} dans le référentiel du laboratoire s'écrit ⁽¹⁵⁰⁾ :

$$D_Z = \sum_p (-)^p D_p R_{-p}^{(1)}$$

en fonction des composantes D_p de \vec{D} dans le référentiel moléculaire. D'autre part, dans l'expression (V-16), on a utilisé l'approximation suivant laquelle l'élément de matrice dipolaire électrique entre fonctions d'onde électronique varie très peu avec la distance inter-nucléaire.

sont pratiquement orthogonaux, il apparaît que le niveau relais r appartient essentiellement soit au niveau vibrationnel fondamental ($v_r = v_g$), soit au niveau vibrationnel excité ($v_r = v_e$). Dans ces deux cas, l'écart à la résonance est très proche de la moitié de la distance en énergie ω_{ge} . Pour estimer l'ordre de grandeur de la probabilité de transition $\Gamma^{(2)}$, on admettra ici que les moments dipolaires de CO dans l'état fondamental et dans l'état $A^1 \Pi$ (*) sont du même ordre de grandeur que l'élément de matrice dipolaire entre ces deux états et on supposera que les coefficients purement angulaires $\langle J_a M_a - \Omega_a | R_{p0}^{(1)} | J_b M_b - \Omega_b \rangle$ sont de l'ordre de l'unité (**). Avec ces hypothèses, la probabilité de transition à deux photons s'écrit (***) :

$$\Gamma^{(2)} = \frac{1}{2\delta\omega} \left(\frac{3}{2} \frac{r_0 \lambda_{ge}}{h} \frac{P}{S} \right)^2 \left(\frac{2}{\omega_{ge}} \right)^2 f^2 |\langle v_g = 0 | v_e \rangle|^2 \quad (V-17)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron :

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad (V-18)$$

et où $\lambda_{ge} = 2\pi c \omega_{ge}^{-1}$

Pour donner une estimation numérique de cette probabilité de transition, on a adopté les valeurs numériques suivantes caractérisant le faisceau U.V.:

$$\delta\omega \sim 2\text{GHz} \quad ; \quad \frac{P}{S} \sim 10^6 \text{ W/mm}^2$$

(*) Précisons que le moment dipolaire de CO dans l'état fondamental est voisin de 0,1 D ; dans l'état $A^1 \Pi$, il est inférieur à 0,15 D (130)

(**) L'analyse détaillée de la dépendance angulaire des probabilités de transition multiphotonique dans une molécule diatomique peut être trouvée dans la référence (149).

(***) On a tenu compte ici de ce que la largeur spectrale $\delta\omega$ du faisceau U.V. est plus grande que la largeur naturelle Γ_e de l'état excité.

qui correspondent aux performances d'un laser visible de puissance crête 200kW, de largeur spectrale 1GHz, doublé en fréquence (rendement du doublage 5%), le faisceau UV étant focalisé sur une surface de diamètre 100 μm . Comme on peut le constater, ces données sont vraisemblables (certaines de ces performances indicatives sont d'ailleurs notablement dépassées par les performances réelles de notre dispositif expérimental). En prenant $f \sim 0,1$, ces données permettent par exemple d'évaluer la probabilité de transition $A^1\Pi (v_e=0) \leftarrow X^1\Sigma^+ (v_g=0)$ ($|\langle v_e=0 | v_g=0 \rangle|^2 \sim 0,1$; $\lambda = 3100 \text{ \AA}$; $\omega_{ge} = 65000 \text{ cm}^{-1}$); on obtient :

$$\Gamma^{(2)} \sim 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{V-19})$$

ce qui montre que le processus à deux photons est bien adapté à l'excitation de l'état $A^1\Pi$ (*)

L'excitation à 3 photons du même état nécessite au contraire un rayonnement visible (bleu; $4050 \text{ \AA} < \lambda < 4650 \text{ \AA}$) qui peut être obtenu directement à partir d'un laser accordable. Ainsi le faisceau excitateur est plus puissant. On adoptera ici les performances caractéristiques suivantes:

$$P = 100 \text{ kW}$$

$$\delta\omega = 1 \text{ GHz (largeur spectrale du laser)}$$

donc $\frac{P}{S} \sim 10^7 \text{ W/mm}^2$ si ce faisceau est encore focalisé sur une surface de diamètre 100 μm . La probabilité d'excitation à 3 photons s'écrit (131) :

$$\Gamma^{(3)} = \frac{4}{\Gamma_e} \left(\frac{1}{2\epsilon_0 \hbar^2 c} \frac{P}{S} \right)^3 \left| \sum_{rr'} \frac{\langle e | D_z | r \rangle \langle r | D_z | r' \rangle \langle r' | D_z | g \rangle}{\Delta\omega_r \Delta\omega_{r'}} \right|^2$$

$$(\text{V-20})$$

(*) Ceci correspond à plus de 10^8 molécules excitées dans les états de J les plus peuplés ($J \sim 7$, cf figure 32), par impulsion (durée $\sim 10\text{ns}$) dans un volume d'observation de longueur 1cm et de diamètre 100 μm si $P = 1 \text{ Torr}$.

Les deux niveaux relais r et r' sont ici aussi soit un niveau fondamental, soit un niveau de l'état excité. Ainsi les écarts à la résonance $\Delta\omega_r$ et $\Delta\omega_{r'}$, sont de l'ordre du tiers de la distance en énergie ω_{ge} . Avec les mêmes hypothèses que précédemment, on montre que la probabilité de transition à 3 photons est de l'ordre de :

$$\Gamma^{(3)} = \frac{1}{3\delta\omega} \left(\frac{3}{2} \frac{r_0 \lambda_{ge}}{h} \frac{P}{S} \right)^3 \left(\frac{3}{\omega_{ge}} \right)^4 f^3 |\langle v_{g=0} | v_e \rangle|^2$$

(V-21)

Compte tenu des valeurs numériques déjà citées, cette expression conduit à une estimation de la probabilité de transition dans la bande

$$A^1\Pi (v_e=0) + X^1\Sigma^+ (v_g=0) \quad (\lambda = 4650 \text{ \AA})$$

de: $\Gamma^{(3)} \sim 3 \text{ s}^{-1}$ (V-22)

Ce résultat montre que le processus à 3 photons peut encore être utilisé pour exciter l'état $A^1\Pi$, mais qu'il est nettement moins favorable que le processus d'excitation à 2 photons $\left(\frac{\Gamma^{(2)}}{\Gamma^{(3)}} \sim 2 \cdot 10^4 \right)$.

Dans les calculs des probabilités de transition $\Gamma^{(2)}$ et $\Gamma^{(3)}$ présentés ici, nous avons volontairement utilisé des densités de puissance raisonnables. Dans les deux cas envisagés, il est possible d'augmenter la densité de puissance P/S , tant en augmentant la puissance du laser qu'en focalisant plus le faisceau exciteur. Mais le déplacement lumineux de la transition ⁽¹²⁹⁾ :

$$\Delta = \frac{1}{2\epsilon_0 \hbar^2 c} \frac{P}{S} \sum_r \left(\frac{\langle g | D_Z | r \rangle \langle r | D_Z | g \rangle}{\omega - \omega_{gr}} - \frac{\langle e | D_Z | r \rangle \langle r | D_Z | e \rangle}{\omega - \omega_{re}} \right)$$

(V-23)

est proportionnel à la densité de puissance du faisceau exciteur ; dans les conditions précédemment décrites, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta^{(2)} &= 17 \text{ MHz} \\ \Delta^{(3)} &= 250 \text{ MHz} \end{aligned} \quad \text{(V-24)}$$

La comparaison de ces ordres de grandeur avec la largeur Doppler des transitions (*) ou la largeur spectrale du laser montre que le déplacement lumineux de la transition à deux photons ne peut en aucun cas être gênant, mais qu'au contraire, on ne peut augmenter considérablement la densité de puissance de l'excitation à 3 photons : pour obtenir par exemple une probabilité de transition à 3 photons du même ordre que la probabilité de transition à 2 photons calculée précédemment (cf (V-19)), il faudrait utiliser une densité de puissance 250 fois plus grande ($P/S \sim 2,5 \cdot 10^{14} \text{ W/m}^2$), ce qui conduirait alors à un déplacement lumineux considérable, de l'ordre de 6,5 GHz. Un tel déplacement est incompatible avec l'excitation sélective et efficace de l'état $A^1\Pi$. Pour une telle excitation, le processus à 3 photons s'avère donc nettement moins favorable que celui à 2 photons (**).

A ces divers arguments favorables à l'utilisation d'une excitation à 2 photons de l'état $A^1\Pi$, il s'ajoute un argument d'ordre expérimental : la plage de longueurs d'onde comprise entre 5400 Å et 6200 Å est plus favorable à la construction d'un laser à colorant puissant que celle comprise entre 4050 Å et 4650 Å. Ce faisceau convergent d'arguments favorable à l'utilisation de l'excitation à deux photons nous ont conduits à la préférer au processus d'excitation à trois photons.

Enfin rappelons ici les règles de sélection d'un processus d'excitation à deux photons : d'une part, $\Delta J = 0, \pm 1$ ou ± 2 , donc il existe 5 bandes d'excitation (bandes O, P, Q, R, S suivant que $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$) ; d'autre part, la parité de l'état excité est la même que celle de l'état de départ. Ainsi, suivant la bande utilisée, le niveau excité de l'état $A^1\Pi$ est la composante + (bandes O, Q, S) ou - (bandes P et R) du doublet Λ (cf équation V-9) (***)

(*) A température ordinaire, les largeurs Doppler des transitions à deux et trois photons sont respectivement 1,6 GHz et 1,1 GHz.

(**) Les ordres de grandeur présentés ici indiquent aussi clairement que la spectroscopie à 3 photons sans effet Doppler de CO ne peut être envisagée ; au contraire, l'utilisation de la spectroscopie à 2 photons sans effet Doppler permettrait d'améliorer nettement la précision des données spectroscopiques sur CO.

(***) Au contraire, le niveau excité par un processus à un photon est la composante - dans la bande Q, et la composante + dans les bandes P et R.

IV - Possibilités expérimentales offertes par l'excitation sélective des niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$.

Dans la mesure où il est clair maintenant que l'excitation sélective et efficace des différents niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$ est possible, il est important de déterminer quelles sont les perspectives d'études qu'elle ouvre. Celles-ci peuvent être classées schématiquement en trois groupes. Nous allons rapidement les présenter ici.

A) Analyse des perturbations locales de l'état $A^1\Pi$

Les nombreuses perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ par les différents états de la configuration $\pi^3 \sigma^2 \pi^*$, essentiellement les états triplets, se traduisent par des mélanges des niveaux rovibrationnels de l'état singulet avec des niveaux de même J de l'état perturbateur. De tels mélanges ne sont réellement importants que sur de petites plages de valeurs de J (quelques unités) de part et d'autre de la valeur de J correspondant au mélange maximum (des mélanges de ce type seront étudiés plus en détail au paragraphe VI).

Ces perturbations locales nous sont actuellement connues presque uniquement par des données de nature spectroscopique. L'excitation sélective des niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$, en rendant possible les mesures de durée de vie ou de facteur de Landé de chacun de ces niveaux, permet au contraire d'apporter des informations spécifiques sur la nature de leur fonction d'onde au voisinage de la perturbation. Jusqu'à maintenant, très peu d'études de ce type ont été réalisées : signalons toutefois que, par des mesures de durées de vie, Provorov et coll⁽¹²¹⁾ ont mis en évidence 3 perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$) ; leurs résultats seront discutés plus longuement au paragraphe VI. D'autre part, Lavollée et coll⁽¹³²⁾⁽¹³³⁾ ont étudié les durées de vie des niveaux $v=0$ et 1 : bien que leurs conditions d'excitation ne soient pas parfaitement sélectives en J (l'état $A^1\Pi$ est excité par un rayonnement synchrotron filtré, de largeur spectrale $0,25 \text{ \AA}$), ils ont pu mettre en évidence dans les 2 cas des variations notables de la durée de vie des niveaux excités au voisinage de perturbations locales. D'autre part il n'existe pratiquement aucune donnée expérimentale sur les facteurs de Landé de niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$ (*). De telles

(*) Signalons toutefois l'existence d'études de l'effet Zeeman de l'état $A^1\Pi$ par spectroscopie optique des raies $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ en présence d'un fort champ magnétique⁽¹⁵¹⁾.

mesures présentent pourtant un grand intérêt pour l'étude des perturbations locales et des niveaux perturbateurs, comme le montrent par exemple les résultats obtenus par G. Gouédard sur l'état $B^3\Sigma$ de Se_2 ⁽¹⁰⁹⁾.

Il semble donc clair que les mesures de durées de vie ou de facteurs de Landé dans l'état $A^1\Pi$ permettent de faire largement progresser nos connaissances sur les nombreuses perturbations affectant cet état, et que ce type d'études est encore largement inexploré.

B) Etude des transferts singulet-triplet induits par collision.

Il est connu que, sous l'influence de collisions par exemple avec des atomes de gaz rares, des transferts de population entre l'état $A^1\Pi$ et les états triplets proches peuvent être observés ^{(132) (134)}. De tels transferts s'effectuent de façon compétitive avec la relaxation rotationnelle entre niveaux de l'état $A^1\Pi$.

La quasi totalité des résultats expérimentaux obtenus dans ce domaine sont des résultats intégrés sur un nombre important de niveaux rotationnels de la bande excitée. Dans des conditions où la probabilité de relaxation rotationnelle est peu importante (faible pression de gaz tampon), l'excitation sélective d'un seul niveau rovibrationnel permet d'obtenir des informations détaillées sur l'évolution sur la section efficace de transfert au voisinage d'une perturbation locale.

C) Etudes de nature spectroscopique.

Enfin l'excitation sélective des niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$ permet d'envisager diverses études de cet état de nature spectroscopique :

. D'une part, il est possible de mesurer directement le dédoublement Λ et le moment dipolaire électrique des niveaux de l'état $A^1\Pi$ en étudiant leur effet Stark, par exemple en détectant des anticroisements de niveaux entre composants $+\Lambda$ et $-\Lambda$ d'un niveau donné. De plus, si par cette méthode, on étudie les niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$ au voisinage d'une perturbation locale, on est susceptible d'obtenir des informations sur le moment dipolaire électrique de CO dans l'état perturbateur. De tels résultats présentent un grand intérêt : en effet, les dédoublements Λ des niveaux de l'état $A^1\Pi$ ne sont actuellement connus que par spectroscopie UV et le moment dipolaire électrique de cet état n'a jamais été déterminé.

. D'autre part, l'excitation à deux photons des niveaux de l'état $A^1\Pi$ telle qu'elle a été décrite au paragraphe III peut conduire à une spectroscopie plus précise de cet état. Actuellement la précision des données spectroscopiques absolues sur l'état $A^1\Pi$ est estimée à $0,3 \text{ cm}^{-1}$, tandis que les positions relatives des niveaux de cet état sont connues à $\pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$ (120). Il est vraisemblable que, même en se plaçant dans des conditions où on ne s'affranchit pas de l'effet Doppler, on peut améliorer notablement cette précision (par exemple jusqu'à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$). Ces performances peuvent être très largement dépassées par une spectroscopie à 2 photons sans effet Doppler utilisant une source lumineuse spectralement mieux définie, par exemple un laser à colorant continu pilotant plusieurs étages amplificateurs pulsés. La précision absolue des données spectroscopiques n'est alors limitée que par la qualité de la calibration des longueurs d'onde utilisées; elle peut alors atteindre quelques 10^{-3} cm^{-1} . La précision relative dépend essentiellement de la largeur spectrale de la source utilisée, sa seule limitation étant la largeur naturelle des niveaux étudiés ($\sim 16 \text{ MHz}$).

Les différentes études envisagées ici ne forment pas une liste exhaustive des travaux expérimentaux rendus possibles par l'utilisation d'une excitation sélective des niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$. Elles sont toutefois suffisantes pour montrer clairement l'intérêt de disposer d'une telle excitation. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés aux possibilités offertes par cette excitation pour l'étude des perturbations locales de l'état $A^1\Pi$; les premières mesures envisagées ont été des mesures de durée de vie de niveaux rovibrationnels de cet état. Nous allons maintenant décrire le montage expérimental qui a été construit à cet effet, et les premiers résultats expérimentaux qu'il a permis d'obtenir. Nous présenterons ensuite une analyse plus détaillée des données expérimentales concernant les perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$).

V - Montage et résultats expérimentaux.

Dans les paragraphes précédents, les principes de l'étude expérimentale présentée ici ont été définis : il s'agit de peupler sélectivement un niveau rovibrationnel de l'état $A^1\Pi$ par une transition à deux photons à partir du fondamental, puis, en étudiant la fluorescence de ce niveau, de mesurer sa durée de vie (typiquement 10ns (132) (133)).

Avant de décrire en détail notre montage expérimental, nous allons en présenter rapidement les principales options, tout en soulignant les qualités qui ont été recherchées dans les moyens utilisés pour concrétiser notre projet :

• Le faisceau U.V. nécessaire à l'excitation à deux photons de l'état $A^1\Pi$ ($\lambda \sim 300\text{nm}$) est produit par doublage en fréquence d'un laser à colorant fonctionnant vers 600 nm. Avec un tel dispositif, le signal obtenu (nombre de molécules excitées par pulse) est proportionnel à la puissance quatrième de la puissance lumineuse fournie par le laser. Il a donc été nécessaire de construire un laser à colorant de très grande puissance, ce qui entraîne l'utilisation d'étages amplificateurs et le besoin d'un laser de pompe suffisamment puissant. Outre sa grande puissance, les qualités requises pour notre laser accordable sont une définition spectrale suffisante ($\delta\omega \sim 1\text{ GHz}$) pour assurer l'excitation sélective d'un seul niveau rovibrationnel de l'état $A^1\Pi$ et une durée de pulse courte (au plus de l'ordre de grandeur des durées de vie mesurées).

• La détection des molécules excitées se fait sur leur lumière de fluorescence vers le fondamental : c'est donc une détection optique, dans le domaine de l'U.V. du vide (λ compris entre 150 nm et 200 nm). Elle n'est pas sélective, mais elle doit être rapide pour permettre la mesure directe de la durée de vie de l'état excité en observant l'évolution temporelle de l'intensité de la lumière de fluorescence.

Nous allons maintenant décrire plus en détail notre montage expérimental. Le paragraphe A traite de la réalisation de la source ultraviolette. Le reste du dispositif expérimental est décrit au paragraphe B. Enfin, au paragraphe C, nous présentons les premiers résultats expérimentaux que ce montage a permis d'obtenir.

A) La source ultraviolette

Comme il a déjà été signalé, la source ultraviolette que nous avons construite est obtenue par doublage en fréquence d'un laser à colorant de grande puissance fonctionnant dans le domaine visible. Un premier montage

(*) Remarquons ici que les longueurs d'onde qui nous intéressent ($270\text{ nm} \leq \lambda \leq 310\text{ nm}$), ne peuvent être produites directement par pompage d'un colorant organique ; en effet la plus courte longueur d'onde obtenue par un laser à colorant est 323 nm, le colorant organique utilisé étant alors du paraterphénol (135).

a été réalisé à partir d'un laser à excimère utilisé comme laser de pompe (cf § 1°). Les mauvaises performances de ce dernier nous ont conduit à le remplacer par un laser à YAG, autour duquel on a développé un nouveau montage. Le laser à colorant ainsi obtenu est décrit au paragraphe 2°). Enfin, au paragraphe 3°), on discutera des problèmes liés au doublage en fréquence de ce laser.

1°) Pompage d'un laser à colorant par un laser à excimère

Le laser de pompe que nous avons d'abord utilisé est un laser à excimère commercialisé par Tachisto (modèle 150 XR) fonctionnant avec KrF. Le principe de fonctionnement d'un tel laser est bien connu ⁽¹³⁶⁾. Un excimère (par exemple KrF) est une molécule qui possède un ou des états électroniques excités liés, mais dont l'état fondamental est dissociatif. L'inversion de population est donc spontanément réalisée dès qu'on parvient à créer des molécules dans l'état excité. Dans le laser que nous avons utilisé, les molécules KrF sont créées par décharge électrique dans un mélange de F₂ et Kr dilué dans un gaz tampon (He).

Après mise au point, ce laser, fonctionnant avec KrF ($\lambda = 248$ nm) ^(*) délivre au maximum 35 mJ par impulsion, soit une puissance crête de 2MW (durée de l'impulsion ~ 20 ns), avec une fréquence de tir de 1 Hz (des fréquences plus élevées, jusqu'à 5Hz, peuvent être obtenues, mais au détriment de la puissance de sortie du laser). Les paramètres les plus importants pour obtenir ces performances optimales semblent être surtout l'absence d'impuretés dans le mélange gazeux et la passivation de la cavité ^(**) plus encore que les concentrations des constituants du mélange. Toutefois le fonctionnement de ce laser présente de graves défauts pour la conduite d'une expérience du type de celle que nous envisageons :

(*) Ce laser peut aussi fonctionner avec d'autres fluorures de gaz rares en particulier ArF ($\lambda = 193$ nm) et XeF ($\lambda = 350$ nm). Il délivre alors une puissance plus faible.

(**) Ceci vraisemblablement pour minimiser la probabilité de recombinaison des atomes de fluor existant dans la décharge.

. D'abord, le laser fonctionnant en remplissage statique, sa performance maximum diminue au cours du fonctionnement : après mille tirs effectués avec le même mélange gazeux, la puissance du laser chute de 40%. Aussi, après 1500 tirs au plus, ce mélange gazeux doit il être évacué et remplacé par un nouveau mélange, préparé au préalable.

. Mais surtout, le laser présente d'importantes fluctuations de puissance d'un tir à l'autre.

Plusieurs de ses performances (puissance, stabilité, etc.) sont notablement inférieures à celles annoncées par le constructeur. Elle ne semblent pas perfectibles sans apporter à ce laser des modifications considérables : pour améliorer sa stabilité, on pourrait par exemple envisager de remplacer les éclateurs amorçant la décharge par des thyratrons et de faire circuler en permanence le mélange gazeux dans la cavité. De plus, ces modifications délicates à mettre en oeuvre, ne semblent pas permettre d'améliorer nettement le fonctionnement du laser. Il apparaît en fait que les mauvaises performances du laser Tachisto sont liées à sa conception même (géométrie de la cavité et des électrodes).

Nous avons néanmoins utilisé ce laser pour pomper divers types de lasers à colorant (configurations de type Hänsch ⁽¹³⁷⁾ ou utilisant un réseau en incidence rasante ⁽¹³⁸⁾) avec ou sans étages amplificateurs. Leurs performances concernant la puissance ou la largeur spectrale du faisceau ont été satisfaisantes. Par exemple, un laser à dye de type Hänsch, fonctionnant avec de la rhodamine 6G à $\lambda = 5750 \text{ \AA}$, pompé avec 10% de la puissance disponible du laser à excimère, délivre typiquement un faisceau de puissance crête 5kW (ce qui représente un rendement de l'ordre de 3% , compte tenu des pertes par réflexion) et un étage amplificateur (pompé avec le reste de la puissance du laser à excimère) porte la puissance de ce faisceau à 50 kW. Cependant ces sources lumineuses se sont révélées difficiles à régler et à utiliser du fait des fluctuations de puissance du laser à excimère et du peu de tirs disponibles pendant un remplissage. Dans la mesure où elles n'ont pas été utilisées dans la suite de notre travail, nous ne les décrirons pas de façon plus détaillée.

2°) Le laser à colorant pompé par laser à YAG

Devant l'impossibilité de construire un montage fiable et pratique à partir du laser à excimère Tachisto, nous avons recherché un autre

laser de pompe . Le laser à YAG s'est avéré être bien adapté à nos besoins. Il présente pour nous plusieurs avantages décisifs par rapport à un laser à excimère :

- . de plus grandes puissances disponibles (plusieurs dizaines de MW, même après doublage ou triplage de fréquence),
 - . moins de pertes de Stokes (le rapport entre la longueur d'onde de pompage et celle du laser à colorant est plus élevé , on peut ainsi en espérer un meilleur rendement),
 - . une bonne stabilité en puissance,
 - . une qualité de faisceau supérieure,
 - . un taux de répétition plus élevé (typiquement 10 Hz),
- et, plus généralement, une plus grande facilité d'utilisation (*) .

Le laser que nous avons utilisé est un laser à YAG QUANTTEL (modèle 481 C). Il fournit typiquement 1J ou plus par impulsion dans l'infrarouge ($\lambda = 1064$ nm), soit une puissance crête de l'ordre de 70 MW (durée de l'impulsion = 14 ns). Ce faisceau peut être doublé ou triplé en fréquence ; on obtient alors 400 mJ/ impulsion à $\lambda = 532$ nm et 200 mJ/impulsion à $\lambda = 355$ nm.

Il est connu que, pour utiliser au mieux un laser de pompe de grande puissance, il faut faire suivre le laser à colorant d'une chaîne d'étages amplificateurs ⁽¹³⁹⁾. Les très grandes puissances produites par les lasers à YAG permettent d'utiliser jusqu'à trois étages amplificateurs successifs ⁽¹⁴⁰⁾. Cette configuration a été adoptée dans notre montage , qui est représenté schématiquement sur la figure 33 : le laser à YAG , doublé en fréquence , y est utilisé pour pomper un oscillateur et une chaîne de 3 étages amplificateurs.

Les propriétés spectrales d'une source lumineuse de ce type sont entièrement définies par l'oscillateur, mais ses autres performances (puissance, qualité de faisceau) ne sont pratiquement définies que par la chaîne d'amplificateurs. C'est pourquoi il est préférable de n'utiliser qu'une très faible partie de la puissance du laser à YAG pour pomper l'oscillateur, et de réserver la majeure partie de la puissance disponible pour pomper l'ensemble des trois

(*) A ces divers avantages, ajoutons encore, que jusqu'à maintenant notre laser à YAG s'est avéré d'un fonctionnement moins coûteux que le laser à excimère utilisé précédemment (Une large part du budget de fonctionnement d'un laser à excimère est lié au coût des gaz qu'il utilise, fluor et surtout krypton).

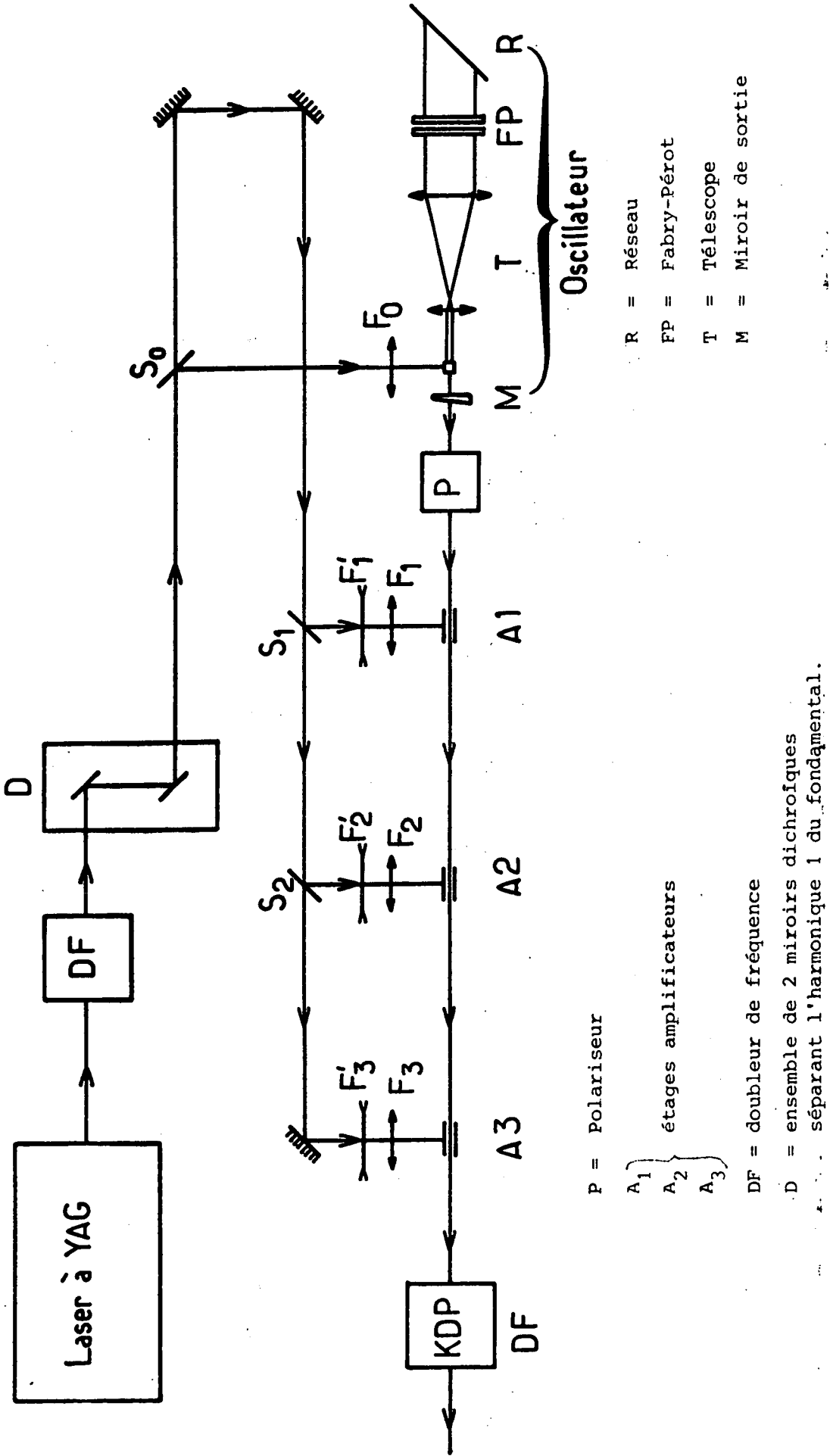


Fig. 33

amplificateurs (*) .

L'oscillateur utilisé est de conception classique (137) .
 Le faisceau de pompe (soit 1% du faisceau fourni par le laser à YAG) est focalisé par une lentille cylindrique ($F_c = 100\text{mm}$) dans une cellule à circulation de colorant (longueur 10 mm). L'élément dispersif de la cavité est un réseau de diffraction Jobin-Yvon (2400 traits/mm, blasé à 5700 \AA) utilisé en montage de Littrow à l'ordre 1. Un télescope (grandissement 50) est inséré dans la cavité de façon à ce que le réseau soit éclairé sur toute sa surface. Le miroir de sortie de la cavité est constitué d'une simple lame de verre (réflexion $\sim 4\%$). Pour obtenir une bonne définition spectrale du faisceau émergent, on ajoute un élément sélectif supplémentaire dans la cavité : il s'agit d'un étalon Fabry-Pérot à air (épaisseur 5mm, finesse ~ 30) qui permet d'atteindre une largeur spectrale de l'ordre de $\delta\omega = 1,2 \text{ GHz}$. Fonctionnant vers 6000 \AA avec un mélange de rhodamines B et 640 en solution dans du méthanol, ce laser fournit typiquement une énergie de 0,2 mJ par impulsion (ce qui correspond à un rendement de 4%).

Le faisceau obtenu à la sortie de l'oscillateur est polarisé dans une large mesure (taux de polarisation $\sim 90\%$). Cette propriété nous est utile dans la perspective d'un doublage de fréquence : seule une des 2 composantes polarisées rectilignement participe au doublage dans le cristal utilisé (cf § C) ; l'autre composante est éliminée par un polariseur cristallin placé à la sortie de l'oscillateur.

Après filtrage spatial, le faisceau est amplifié par 3 étages amplificateurs à pompage transversal. Dans ces trois étages, nous avons utilisé des cellules capillaires à circulation de colorant, équipées de fenêtres à l'incidence de Brewster (cf figure 34) ; la longueur utile L de chaque cellule est de l'ordre de 35mm, son diamètre intérieur augmente du premier au troisième étage amplificateur (il passe de 2mm à 4mm ; cf tableau V-4). L'avantage de telles cellules est qu'elles permettent d'obtenir des faisceaux de meilleure qualité géométrique : la section du faisceau émergent est cylindrique (son diamètre est à peu près défini par le diamètre intérieur de la cellule). Les faisceaux de pompage de ces cellules sont concentrés dans le cylindre de colorant défini par le capillaire

(*) Une faible puissance de pompe de l'oscillateur peut être essentielle pour obtenir une bonne définition spectrale du faisceau du laser à colorant.

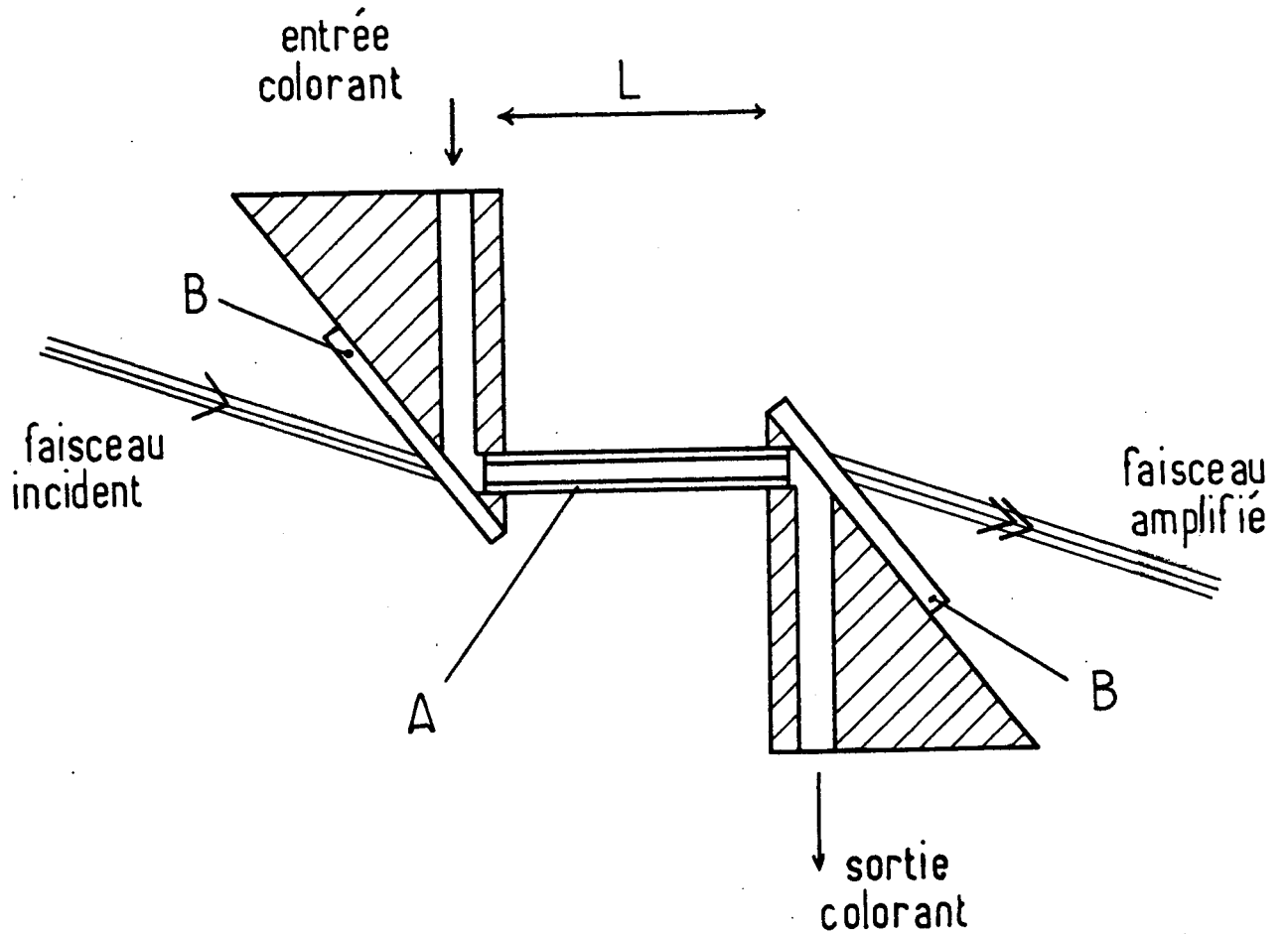


Figure 34 : Cellule capillaire à circulation de colorant

A = Tube en quartz

B = Fenêtres à incidence de Brewster (quartz)

TABLEAU V-4

Données caractéristiques de l'oscillateur et des trois étages amplificateurs ($\lambda = 6050 \text{ \AA}$; $\delta\omega = 1,2 \text{ GHz} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$)

	Oscillateur	Etages amplificateurs		
		A1	A2	A3
Colorant	Rh B + 640	Rh B	Rh B	Rh B
Concentration (mole/l)	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Diamètre de la cellule (mm)	-	2	3	4
Energie de pompe (mJ/impulsion)	5	40	90	200
Energie du faisceau émergeant (mJ/impulsion)	0,2	5	15	50
Amplification	-	25	3	3,3
Rendement (%)	4	12,5	16,7	20

par un système de deux lentilles cylindriques croisées ($F_i = 40\text{mm}$; $F'_i = -90\text{mm}$), la raison de ce système optique étant d'éclairer la totalité du volume du colorant contenu dans la cellule. La puissance de pompage de chacun des amplificateurs va croissante du premier au troisième étage (cf tableau V-4). Enfin, dans la mesure où le diamètre des cellules augmente de A1 à A3, la concentration de colorant diminue de A1 à A3 (de sorte que l'épaisseur optique du milieu amplificateur à $\lambda = 532\text{ nm}$ soit à peu près constante) ; dans tous les cas, elle est plus faible que dans l'oscillateur.

Les performances caractéristiques de cette chaîne d'amplificateurs sont présentées dans le tableau V-4 ; les valeurs indiquées correspondent à un fonctionnement vers 6050 \AA , le colorant utilisé dans les étages amplificateurs étant de la rhodamine B en solution dans du méthanol. A la sortie du troisième étage, on obtient ainsi des impulsions laser d'énergie 50 mJ , ce qui correspond à une puissance crête de l'ordre de 5 MW , tout en conservant la largeur spectrale définie par l'oscillateur ($\delta\omega = 1,2\text{ GHz}$). La durée de l'impulsion est de l'ordre de 14 ns . Enfin le faisceau obtenu présente de bonnes performances géométriques : c'est un faisceau cylindrique ($\varnothing \sim 4\text{ mm}$) dont la divergence est de l'ordre de 1 mrad (qui de plus est totalement polarisé).

Comme on vient de le montrer, l'utilisation d'un laser à YAG permet d'obtenir un laser accordable très performant : par exemple le laser à colorant que nous venons de décrire représente un gain en puissance de deux ordres de grandeur par rapport à un système de même type pompé par un laser à azote ⁽¹³⁹⁾. A cet égard, il faut souligner le danger que représentent ces lasers fournissant des impulsions lumineuses de très grande puissance : compte tenu de la durée de l'impulsion, l'énergie maximale admissible par l'oeil est $0,2\text{ }\mu\text{J/impulsion}$ ⁽¹⁴¹⁾ et l'énergie susceptible de créer des lésions irréversibles n'est plus grande que d'un facteur 10 à 50. Toute réflexion parasite par exemple sur un dioptré air-verre d'un quelconque faisceau de notre montage ou d'un montage analogue présente donc un danger certain dont il faut être conscient.

3°) Le doublage de fréquence

Le faisceau produit par le laser à colorant est ensuite doublé en fréquence par un cristal de KDP ($\ell = 30\text{mm}$), accordé en longueur d'onde

par rotation. Le rendement de ce doublage dépend dans une large mesure de la qualité du faisceau incident (divergence). Le faisceau fourni par la chaîne de 3 amplificateurs décrite précédemment présente à cet égard des qualités suffisantes et permet d'obtenir une énergie UV de 4mJ/impulsion environ (puissance crête ~ 400 kW), ce qui correspond à un rendement de doublage de l'ordre de 8%.

Nous avons ainsi obtenu une source de proche U.V. possédant à la fois une bonne définition spectrale (2,4 GHz) et une grande puissance.

B) Le montage expérimental

Le laser qui a été décrit au paragraphe précédent a été utilisé pour réaliser l'excitation à 2 photons de l'état $A^1\Pi$ de CO. Un schéma de principe du montage expérimental est présenté sur la figure 35.

A la sortie du doubleur de fréquence, le faisceau UV est séparé du faisceau visible par un système de deux prismes dispersifs à l'incidence de Brewster. Il est ensuite focalisé dans une cellule à fenêtres de Brewster contenant une pression ajustable de CO (cf figure 36). Eventuellement, pour obtenir un signal plus intense, le faisceau sortant de la cellule peut être refocalisé au même point par un miroir concave.

Les molécules excitées sont détectées par fluorescence vers le fondamental $X^1\Sigma^+$. Les transitions mises en jeu se situent dans l'ultraviolet du vide (130 nm $<\lambda < 200$ nm, suivant le niveau excité et le niveau vibrationnel du fondamental vers lequel s'effectue la fluorescence) ; la détection de la fluorescence implique donc quelques précautions : pour éviter les réabsorptions, l'ensemble de la détection se fait sous vide ; la zone excitée est observée à travers une fenêtre en MgF_2 et la lumière de fluorescence est éventuellement réfocalisée sur le photomultiplicateur par une lentille en CaF_2 . Le choix du photomultiplicateur est guidé par plusieurs contraintes : en premier lieu, il doit être rapide (son temps de montée doit être nettement inférieur aux durées de vie les plus courtes qu'on désire mesurer, soit à peu près 10 ns), de plus il ne doit pas être sensible à la lumière parasite du faisceau excitateur (270 nm $\leq \lambda \leq 310$ nm), ce doit donc être un modèle "solar-blind". Nous avons d'abord utilisé un photomultiplicateur Hamamatsu (modèle R 1199) , à photocathode en CsI et à dynodes en Sb-Cs . Mais ce photomultiplicateur s'est révélé avoir un taux de réjection du visible et du proche U.V. insuffisant (de l'ordre de 10^{-3})

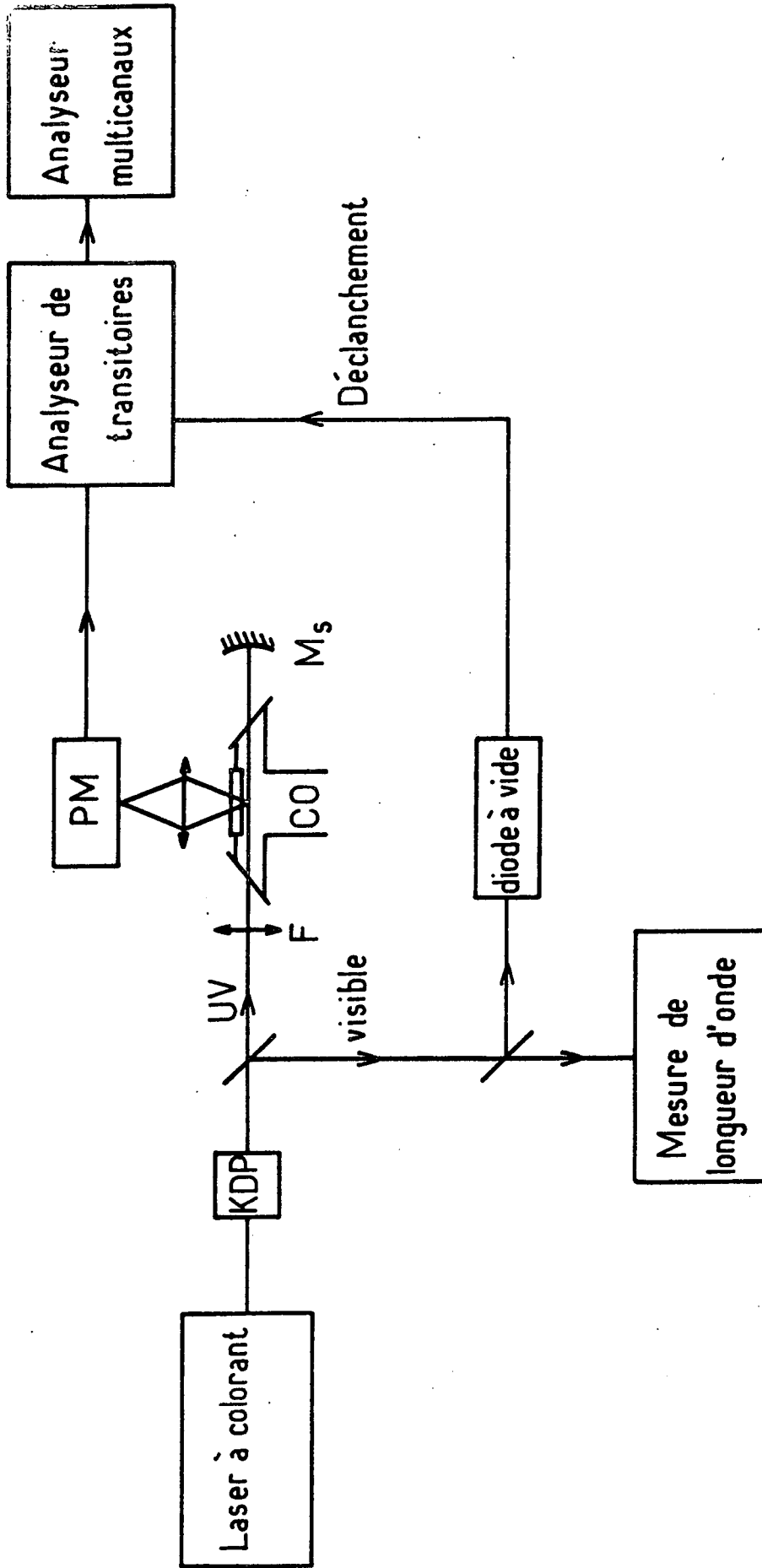


Fig. 35 Schéma de principe du dispositif expérimental

292/

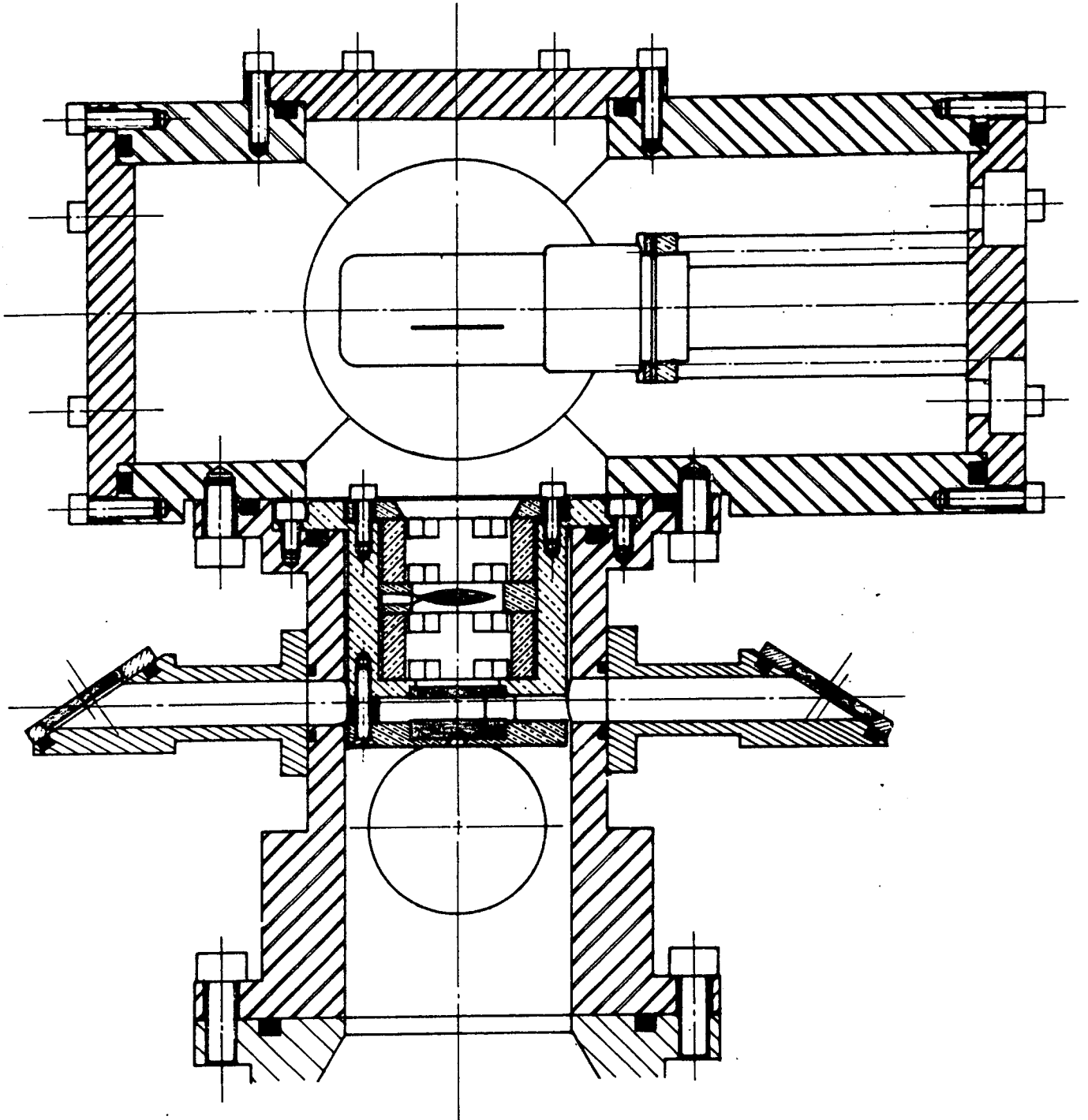


Figure 36

ceci étant essentiellement dû à l'effet photoélectrique sur les premières dynodes en Sb-Cs. Le système de détection était alors trop sensible à la lumière parasite due aux diffusions du faisceau excitateur (*). Ces problèmes ont été résolus par l'utilisation d'un photomultiplicateur EMR (modèle 510G-09-13) à dynodes en Cu-Be (et à photocathode en CsI) dont le taux de réjection du proche U.V. ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$) est plus satisfaisant. Le temps de montée de ce photomultiplicateur (2ns) est suffisamment court pour autoriser la mesure des plus courtes durées de vie.

Le signal de ce photomultiplicateur est ensuite étudié avec un analyseur de transitoires Tektronic R 7912 (bande passante ≤ 500 MHz), synchronisé par le signal d'une diode à vide (cf figure 35) et couplé à un analyseur multicanaux.

Enfin la mesure de longueur d'onde est effectuée sur le faisceau visible, pour ce faire, on utilise d'une part un spectromètre haute résolution et un étalon Fabry-Pérot à air d'épaisseur connue, et d'autre part une cellule à iode dont on étudie le spectre d'excitation.

C) Les premiers résultats expérimentaux

Le montage décrit aux paragraphes précédents a d'abord été utilisé pour étudier les niveaux $A^1\Pi$ ($v=3$). Les résultats obtenus, qui sont présentés ici, ont surtout un intérêt démonstratif : ils montrent que l'excitation à deux photons des niveaux $A^1\Pi$ ($v=3$) a été réalisée et que la mesure des durées de vie de ces niveaux est possible.

Dans un premier temps, un spectre d'absorption de la transition a été réalisé ; la partie de ce spectre concernant la bande S ($\Delta J = +2$), caractéristique d'une transition multiphotonique, est présentée sur la figure 37. Pour balayer facilement la longueur d'onde du laser sur plusieurs Angstrom, on a supprimé l'étalon Fabry-Pérot intérieur à la cavité de l'oscillateur ; la largeur spectrale du laser obtenue dans ces conditions, soit $\delta\omega \sim 10$ GHz, ne permet pas de séparer les raies les plus proches. Au maximum de la tête de bande S, le signal obtenu correspond à un nombre de molécules excitées par impulsion de l'ordre de $2 \cdot 10^4$; compte tenu des conditions

(*) Malgré ses faibles performances, ce photomultiplicateur a pu être utilisé pour effectuer des mesures préliminaires (cf § C).

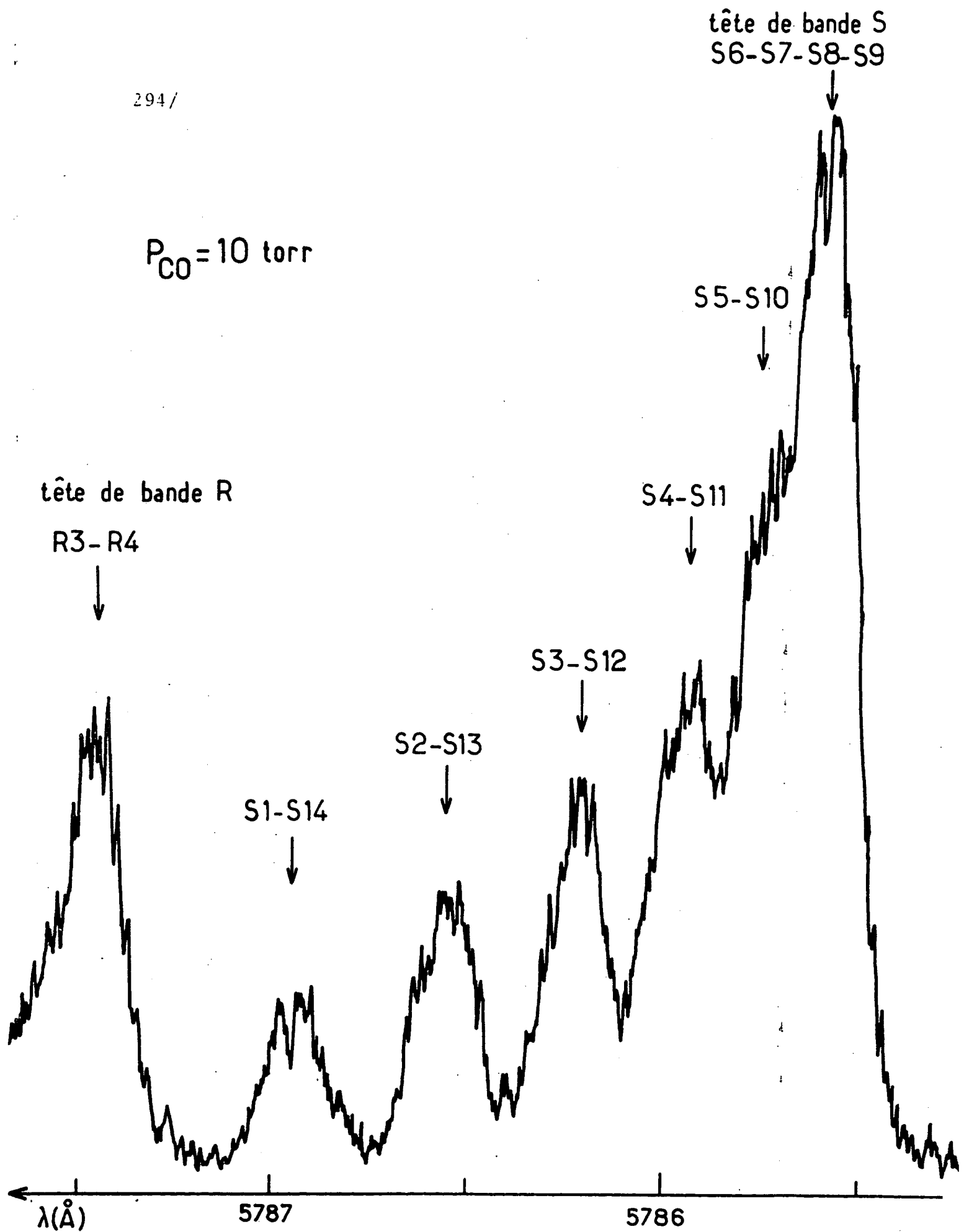
$P_{CO} = 10 \text{ torr}$


Fig. 37 : Spectre de la bande S de la transition à 2 photons $A^1\Pi(v=3) \leftarrow X^1\Sigma^+(v=0)$

d'obtention de ce résultat (la puissance U.V. était ici très inférieure à la valeur indiquée au § A), ceci montre l'efficacité du processus d'excitation que nous avons choisi .

On a ensuite étudié la durée de vie des niveaux excités par les transitions S6 - S7 - S8-S9 (correspondant à la tête de bande S), soit les niveaux $A^1\Pi$ ($v=3$) $J=8,9,10$ et 11. Dans la mesure où les transitions correspondant à ces niveaux n'ont pas été isolées, la durée de vie mesurée est une durée de vie moyennée sur l'ensemble des 4 niveaux rovibrationnels excités. Néanmoins, aucun de ces niveaux n'étant violemment perturbé (cf ref ⁽¹²⁰⁾ et ⁽¹²³⁾), il est vraisemblable qu'ils aient tous la même durée de vie, ce qui justifie notre mesure. Nous avons obtenu (*) :

$$\tau = 9 \text{ ns}$$

Cet ordre de grandeur confirme donc les résultats antérieurs ⁽¹³²⁾ ⁽¹⁴²⁾.

Les résultats préliminaires présentés ici montrent donc que le montage expérimental que nous avons construit permet d'exciter efficacement les niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Pi$ de CO et de mesurer aisément leur durée de vie. Une étude plus systématique de ces niveaux, en particulier de ceux de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$), est actuellement en cours ; ses résultats seront présentés dans la thèse de troisième cycle de B. Girard.

VI - Analyse des perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$)

Pour mettre en évidence l'intérêt de mesures complémentaires de durée de vie des niveaux rotationnels de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$), nous avons ici comparé l'analyse des perturbations locales de cet état qui peut être déduite des mesures spectroscopiques ⁽¹²³⁾ aux premières mesures de durées de vie effectuées par Provorov et coll ⁽¹²¹⁾.

Les différents états qui peuvent perturber les niveaux $A^1\Pi$ ($v=0$) sont les états $a' \ ^3\Sigma^+$ ($v=9$), $d^3\Delta$ ($v=4$), $I \ ^1\Sigma^-$ ($v=1$), $e^3\Sigma^-$ ($v=1$) et $D^1\Delta$ ($v=0$) (cf réf ⁽¹²³⁾). Nous allons d'abord présenter ces états, ainsi que l'origine physique de leur couplage avec l'état $A^1\Pi$.

(*) Il faut noter que ce résultat a été obtenu par une pression de CO de 10 Torr, et qu'il n'a pas été extrapolé à pression nulle.

Les états $e^3\Sigma^-$ et $a^3\Sigma^+$ ont l'un et l'autre trois composantes ; ils sont décrits par le cas b de Hund : chaque état de N donné (rappelons $\vec{N} = \vec{R} + \vec{L} = \vec{J} - \vec{S}$, cf réf (125)) est décomposé en trois composantes F_1, F_2, F_3

$$\begin{aligned} F_1 &: J = N+1 \\ F_2 &: J = N \\ F_3 &: J = N-1 \end{aligned}$$

(par interaction spin-orbite au deuxième ordre). La parité de ces trois niveaux est $(-)^{N+\omega}$ (avec $\omega=0$ pour l'état $^3\Sigma^+$ et $\omega=1$ pour l'état $^3\Sigma^-$). Donc pour l'état $a^3\Sigma^+$, les parités de ces niveaux sont :

$$\begin{aligned} F_1, F_3 & \quad p = (-)^{J+1} \\ F_2 & \quad p = (-)^J \end{aligned} \quad (V-25)$$

tandis que pour l'état $e^3\Sigma^-$, elles sont :

$$\begin{aligned} F_1, F_3 & \quad p = (-)^J \\ F_2 & \quad p = (-)^{J+1} \end{aligned} \quad (V-26)$$

Ces états peuvent être couplés aux deux composantes de J donné de l'état $A^1\Pi$ par interaction spin-orbite.

L'état $I^1\Sigma^-$ n'a qu'une seule composante, de parité $(-)^{J+1}$ (cf relation V-8). Il peut être mélangé à la composante $(-)$ (i.e. de parité $(-)^{J+1}$) de l'état $A^1\Pi$ par un couplage de Coriolis.

L'interaction spin-orbite décompose le terme $d^3\Delta$ en trois états $^3\Delta_{|\Omega|}$ avec $|\Omega| = 1, 2$ et 3 (*), chacun étant constitué de deux composantes de parités opposées (dédoublement Ω). L'état $A^1\Pi$ est directement couplé à l'état $^3\Delta_1$ par l'interaction spin-orbite, mais il ne peut être mélangé aux états $^3\Delta_2$ et $^3\Delta_3$ que de façon plus complexe, en mettant en cause simultanément les couplages spin-orbite entre $^1\Pi$ et $^3\Delta$ et les couplages rotationnel entre états $^3\Delta_i$ (mélange hétérogène).

Enfin l'état $^1\Delta$ a deux composantes de parités opposées ; il peut être mélangé à l'état $A^1\Pi$ par couplage rotationnel (cf relation V-10).

(*) On utilise aussi pour ces états des dénominations F_1, F_2, F_3

$$F_1 = ^3\Delta_3 \quad ; \quad F_2 = ^3\Delta_2 \quad ; \quad F_3 = ^3\Delta_1$$

Un certain nombre de ces perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ ont été mises en évidence expérimentalement. On trouvera dans la référence ⁽¹⁴³⁾ une liste de travaux apportant des informations de nature spectroscopique sur ces perturbations. Par exemple, par des informations de ce type, il a été montré que l'état $A^1\Pi$ ($v=0$) qui nous intéresse ici présente localement des mélanges notables avec les états $e^3\Sigma^-$ ($v=1$) et $d^3\Delta$ ($v=4$) (cf réf. ⁽¹²⁰⁾ ⁽¹⁴⁴⁾ ⁽¹⁴⁵⁾).

Pour rendre compte de ces informations, Field ⁽¹²³⁾ a traité simultanément tous les termes de la restriction de l'hamiltonien moléculaire à l'ensemble des niveaux de J et de parité donnés appartenant aux états $A^1\Pi$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $a^3\Sigma^+$, $I^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$ ^(*); dans cette présentation (décrite plus en détail dans les références ⁽¹⁴³⁾ et ⁽¹⁴⁶⁾), on tient compte rigoureusement non seulement de l'hamiltonien de rotation dans chacun des états introduits, mais aussi des termes de couplage entre ces états, qu'ils soient d'origine spin-orbite ou de Coriolis. Pour décrire ces différents termes de l'hamiltonien, un certain nombre de constantes sont introduites, qui ont été ajustées numériquement de façon à rendre compte au mieux des données spectroscopiques disponibles sur les niveaux considérés ^(**). Field a ainsi pu calculer la fonction d'onde de chacun des niveaux d'énergie au voisinage d'une perturbation locale.

En nous servant des résultats obtenus par Field, nous allons maintenant étudier plus spécifiquement les perturbations des niveaux + (de parité $(-)^J$) de l'état $A^1\Pi$. La figure 38-A montre les positions relatives de ces niveaux et des niveaux perturbateurs, en fonction de J . La position des niveaux rotationnels d'un état non perturbé s'écrit :

$$E(J) = E_v + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots \quad (V-27)$$

mais compte tenu des ordres de grandeurs des coefficients B_v et D_v , la dépendance en $J(J+1)$ de l'énergie $E(J)$ est pratiquement linéaire, comme on peut le constater sur la figure 38-A. La pente de la courbe caractérisant l'état $A^1\Pi$, c'est-à-dire la constante de rotation $B_{(v=0)}(A^1\Pi)$ de cet état étant plus forte que celle des états perturbateurs (cf tableau V-2), les courbes caractérisant ces états coupent la courbe $E_{A^1\Pi}(J)$. Au voisinage des

(*) Pour une valeur de J donnée, il y a au total 8 niveaux de parité $(-)^J$ (qu'on appellera niveaux +) et 9 niveaux de parité $(-)^{J+1}$ (niveaux -)

(**) Le principe de ce dépouillement est formellement analogue à celui des méthodes paramétriques utilisées dans la première partie de ce mémoire.

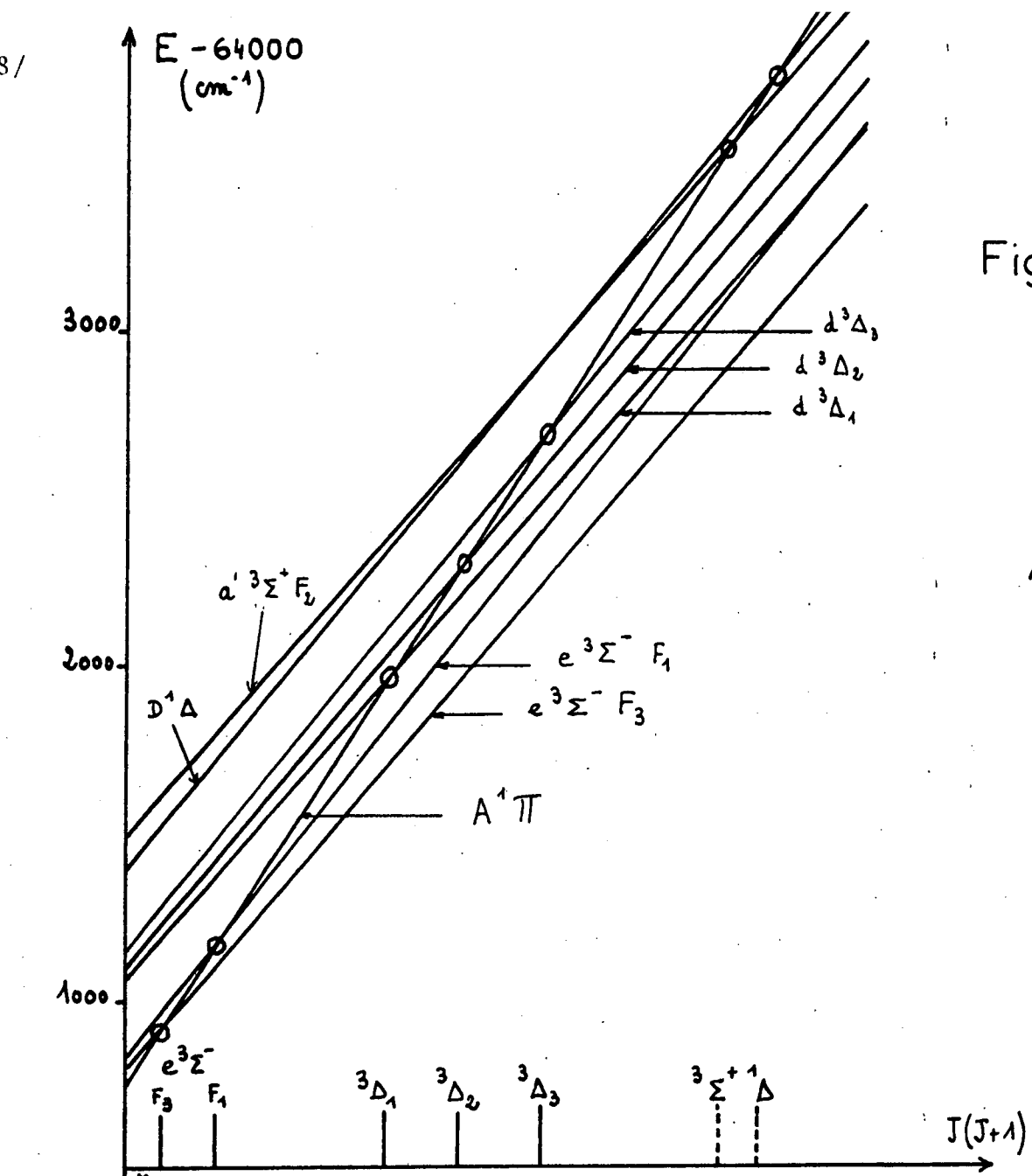
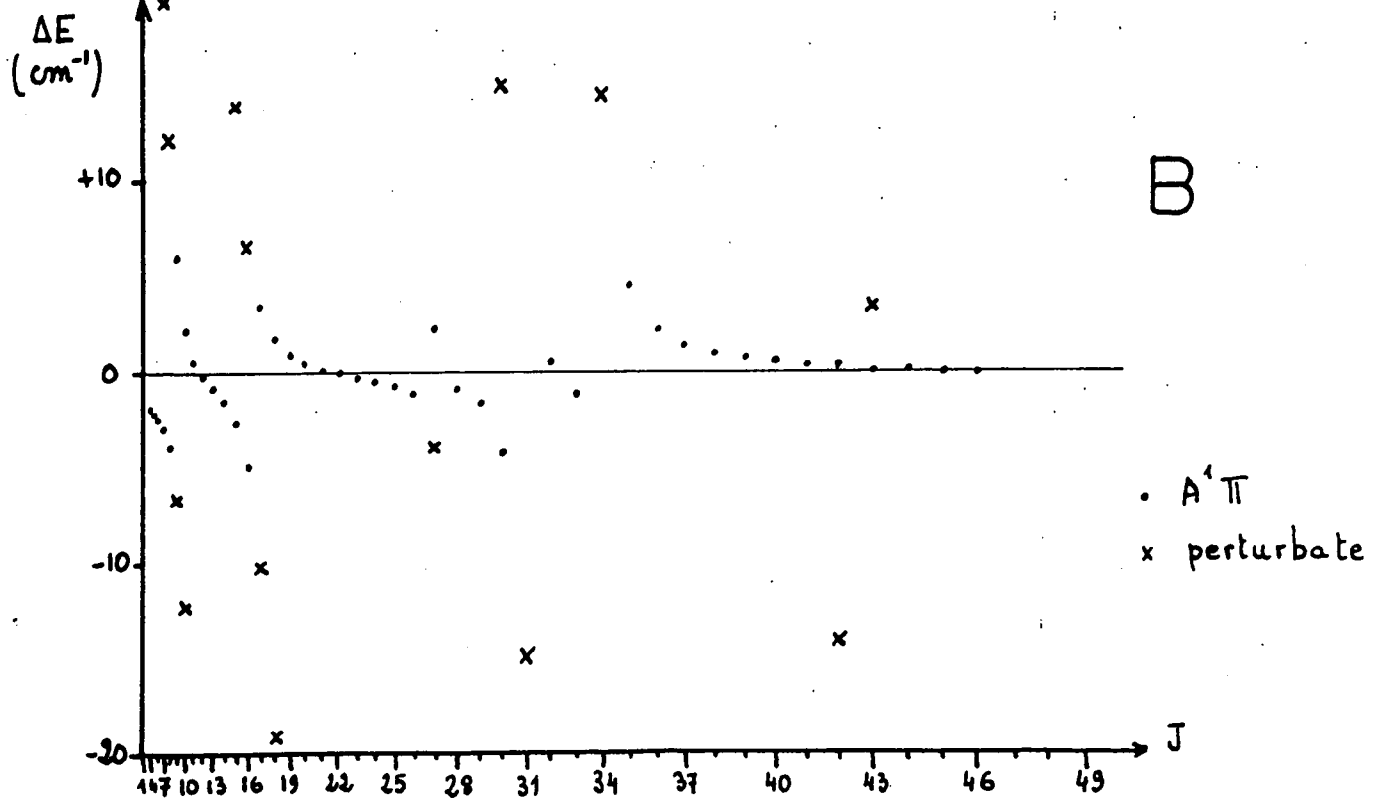


Fig - 38

A



B

• $A^1\Pi$
 x perturbate

points de croisement , l'état rotationnel $A^1\Pi$ est pratiquement dégénéré avec les états rotationnels Σ ou Δ très proches. Les termes de couplages $\Pi - \Sigma$ ou $\Pi - \Delta$ dont l'existence a été discutée plus haut, sont alors susceptibles de lever cette dégénérescence : il en résulte un déplacement des positions des deux niveaux par rapport à leurs positions s'ils n'étaient pas perturbés, qui s'accompagne d'un mélange entre l'état Π et l'état perturbateur. Ces effets sont discutés sur les figures 38 et 39.

Comme l'indique la figure 38 A , on peut s'attendre à 7 perturbations locales des niveaux + (de parité $(-)^J$) de l'état $A^1\Pi$. Ces perturbations se traduisent par le déplacement des niveaux rotationnels qu'elles affectent : Sur la figure 38-B ont été représentées les différences $\Delta E = E(J) - E_d(J)$ entre les énergies des niveaux + calculées par Field ⁽¹²³⁾ et les énergies "déperturbées" $E_d(J)$ des niveaux rotationnels de l'état $A^1\Pi$, c'est-à-dire les énergies de ces niveaux calculées en l'absence de toute perturbation (*).

On a pris ici :

$$E_d(J) = G_0 + B_0 J(J+1) - D_0 [J(J+1)]^2$$

avec (143) :

$$\begin{aligned} G_0 &= 64746,45 \text{ cm}^{-1} \\ B_0 &= 1,60428 \text{ cm}^{-1} \\ D_0 &= 7,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{V-28})$$

On constate sur la figure 38-B que les déplacements des niveaux au voisinage des perturbations peuvent atteindre 5cm^{-1} . Ils sont fonctions à la fois de la distance du niveau perturbateur et de l'intensité du terme de couplage. Enfin la figure 39 illustre l'importance du mélange entre états Π et perturbateur (noté p) au voisinage d'une perturbation : on y a représenté les coefficients $|c_{\Pi}|^2$ représentant la contribution de l'état Π à la fonction d'onde $|\psi\rangle$.

$$|\psi\rangle = c_{\Pi} |\Pi\rangle + c_p |P\rangle \quad (\text{V-29})$$

des états propres de l'hamiltonien moléculaire. On peut donc y constater que, au voisinage d'une perturbation, l'état propre à dominante P ($|c_p|^2 > 0,5$) possède une contribution π importante ; ce niveau peut alors excité optiquement à partir du fondamental, même si l'état P pur ne le peut pas : les

(*) Dans le calcul des énergies déperturbées, le couplage avec les autres niveaux Σ et Δ est supposé nul.

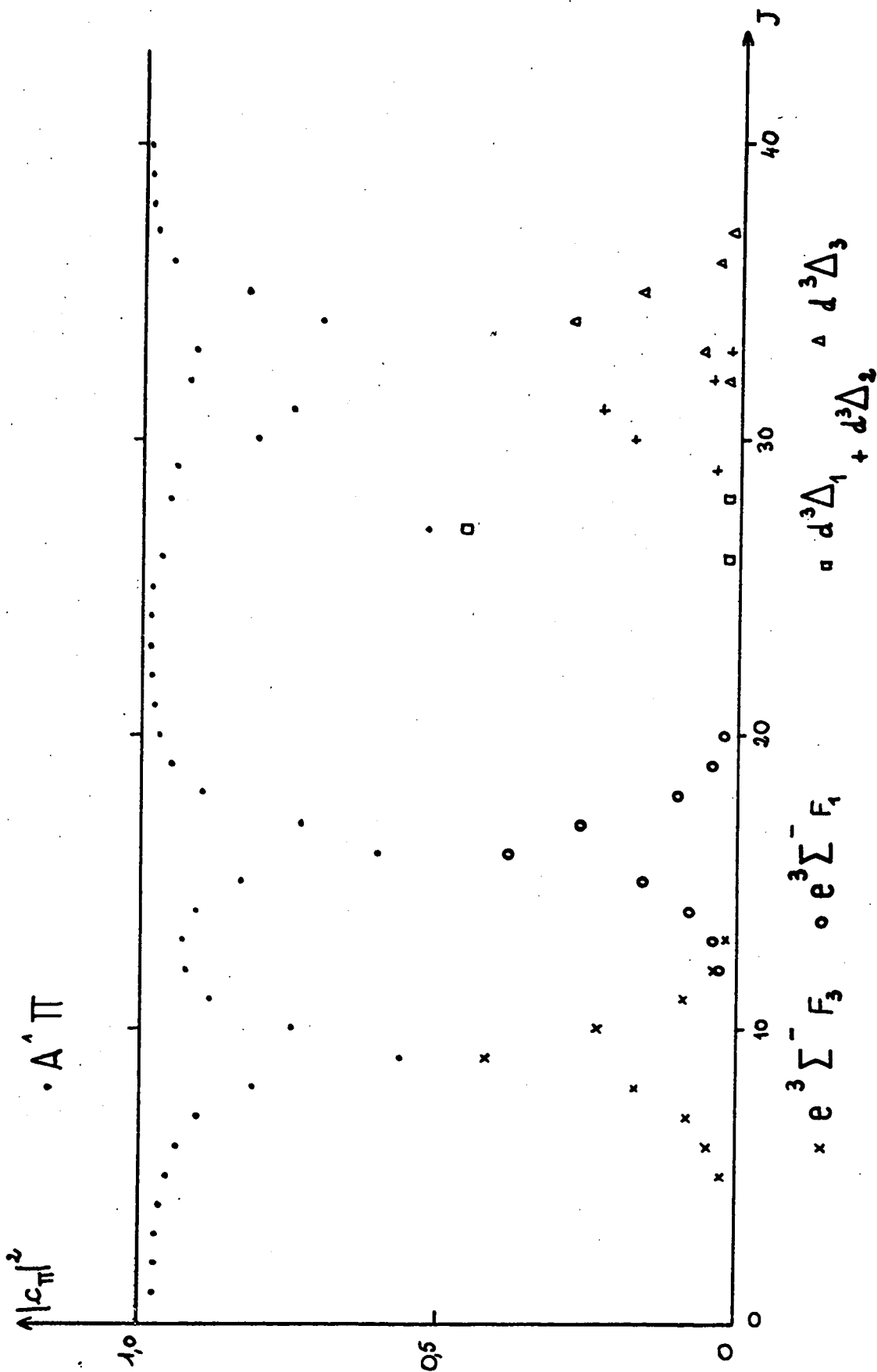


Figure 39 : Contribution de l'état Π aux niveaux + (de parité $(-)^J$)
 (Le type de symbole repère la nature de la contribution principale).

perturbations locales sont alors la cause de raies supplémentaires ("extra-raies") vers des niveaux possédant une contribution Π non négligeable. Certains de ces niveaux ont été portés sur la figure 38-B.

Il est intéressant de comparer cette analyse des perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ ($v=0$) aux résultats expérimentaux obtenus par Provorov et coll. ⁽¹²¹⁾; rappelons que ces derniers ont mesuré les durées de vie de niveaux rotationnels de l'état $v=0$ et ont pu ainsi mettre en évidence 3 perturbations de cet état par l'état Σ . La durée de vie τ du niveau $|\psi\rangle$ (cf V-29) est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = |c_{\Pi}|^2 \frac{1}{\tau_{\Pi}} + |c_p|^2 \frac{1}{\tau_p} \quad (V-30)$$

où τ_{Π} et τ_p sont les durées de vie des états Π et perturbateur en l'absence de perturbation. Or il se trouve que dans tous les cas l'état perturbateur Σ ou Δ possède une durée de vie longue, en effet les états $^3\Sigma$, $^3\Delta$ ou $^1\Delta$ ne peuvent se désexciter vers le fondamental $^1\Sigma^+$ par une transition dipolaire électrique (*). Donc :

$$\tau \simeq \frac{\tau_{\Pi}}{|c_{\Pi}|^2} \quad (V-31)$$

Des mesures de Provorov et coll concernant des niveaux très peu perturbés, il est possible de déduire la durée de vie τ_{Π} non perturbée de l'état $A^1\Pi$: on obtient

$$\tau_{\Pi} = 10,9 \text{ ns.}$$

en accord avec les déterminations antérieures ^{(132) (142)}. A l'aide de la relation (V-31), il est alors possible de déduire les valeurs des durées de vie des niveaux rotationnels de l'état $v=0$ du calcul de Field. Dans la figure 40, ces valeurs sont comparées aux résultats expérimentaux de Provorov : on constate un bon accord dans certains cas, en particulier pour la perturbation des niveaux - par l'état $e^3\Sigma^- F_2$; mais dans d'autres cas (perturbation $d^3\Delta_1$ à $J=27$), le désaccord est important. Il faut encore signaler que Provorov et coll ont aussi mesuré la durée de vie d'une extra-raie (niveaux $+$, $J=17$)

(*) Les ordres de grandeur des durées de vie de ces états sont de l'us ou plus, soit plus précisément 6us pour $d^3\Delta$ ⁽¹⁴⁷⁾, 3us pour $a^3\Sigma^+$ et 100 us pour $1^1\Sigma^-$ ou $D^1\Delta$ ⁽¹²⁷⁾.

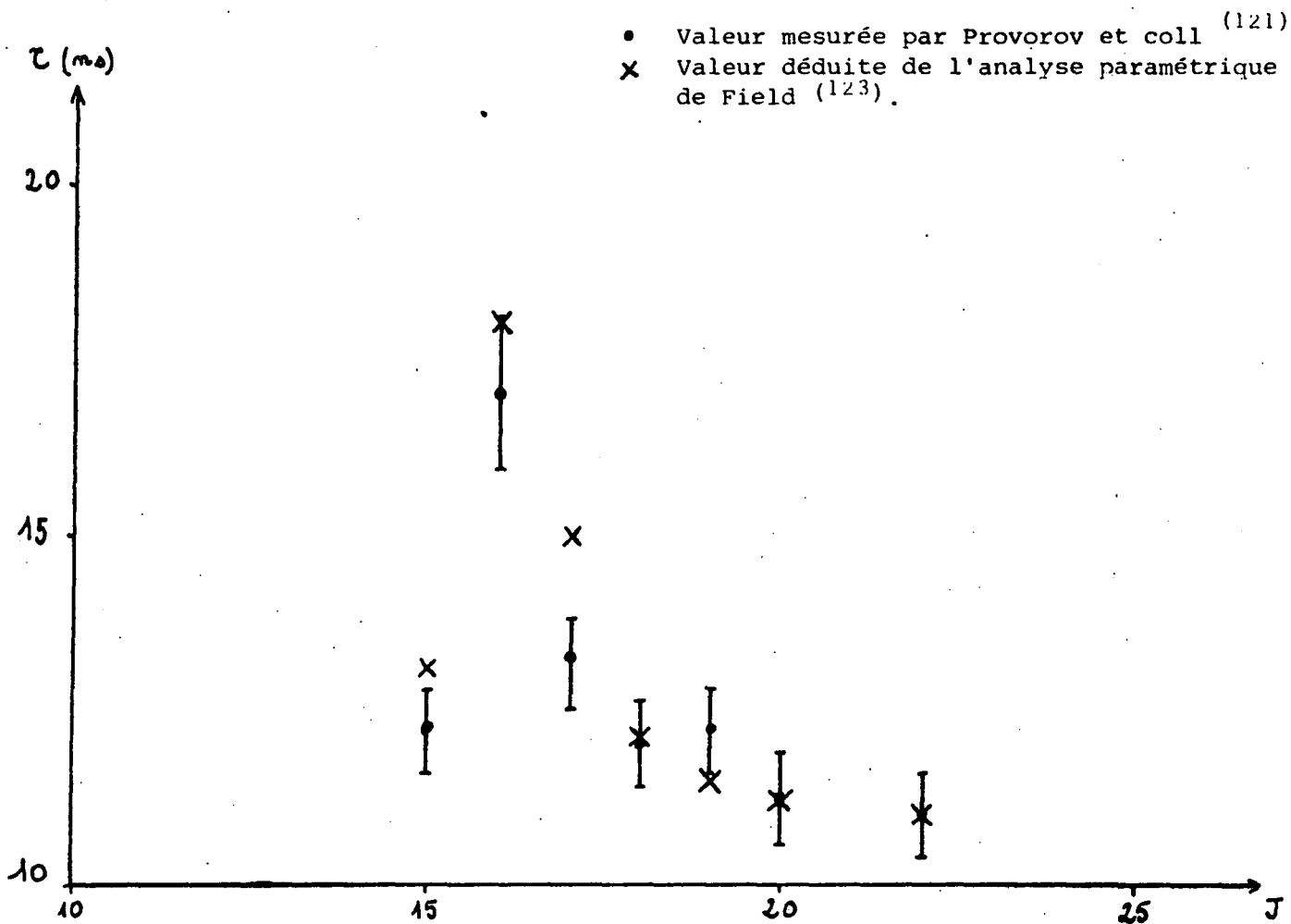


Fig 40 A : Durées de vie des niveaux $A^1\Pi$ ($v=0$). Composantes positives du doublet Λ

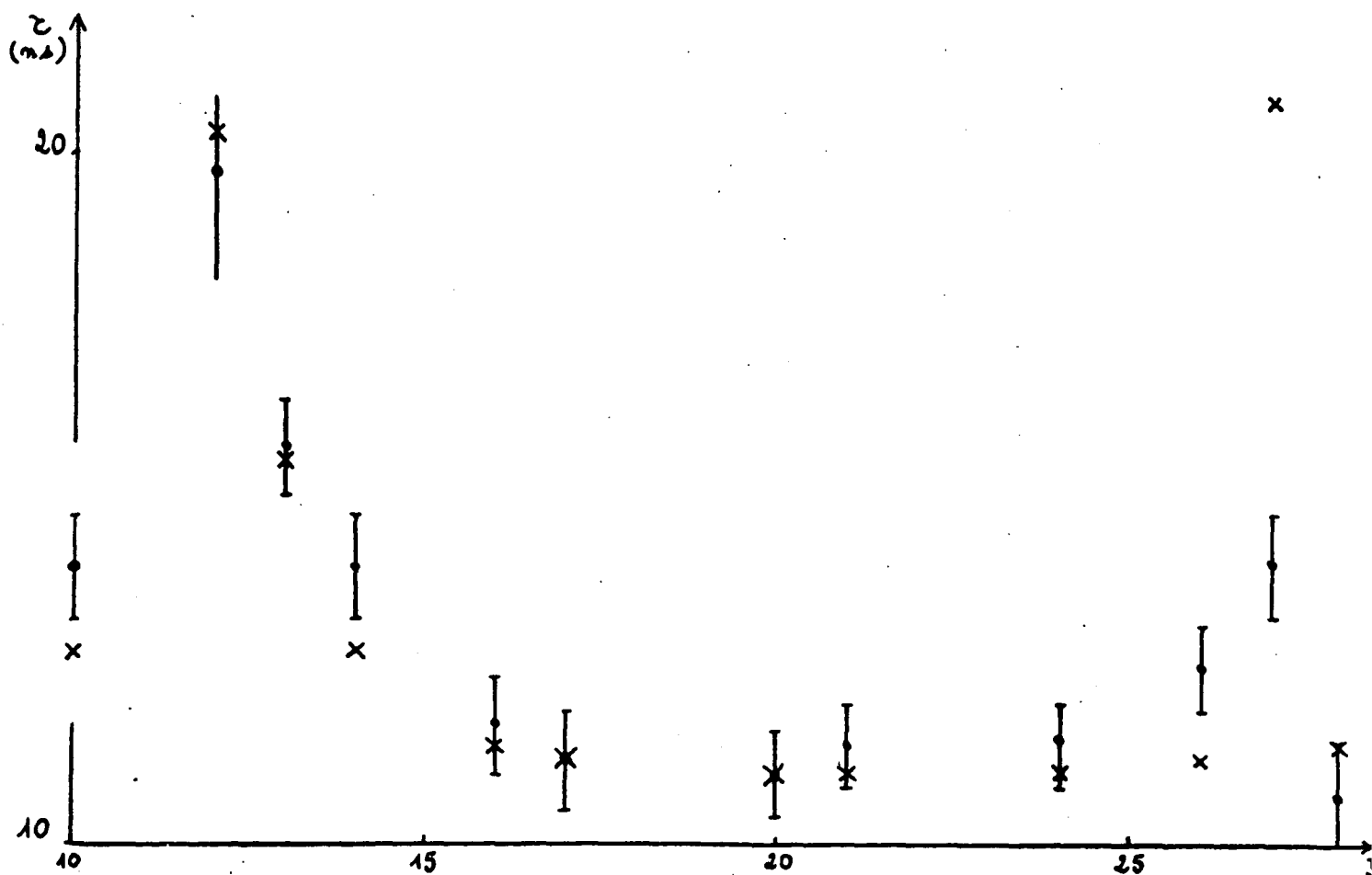


Fig 40 B : Durées de vie des niveaux $A^1\Pi$ ($v=0$). Composantes négatives du doublet Λ

introduite par la perturbation $e^3 \Sigma^- F_3$; leur mesure ($\tau = 25$ ns) est là aussi en net désaccord avec la valeur déduite des calculs de Field ($\tau = 41$ ns).

Les désaccords qui viennent d'être mis en évidence peuvent vraisemblablement être attribués en partie à la précision des déterminations expérimentales de Provorov et coll ; il faut noter en particulier que l'influence des réabsorptions de la lumière de fluorescence par les molécules non excitées n'a pas été discutée, or il peut en résulter un effet de piégeage de radiation qui se traduit par un allongement de la durée de vie mesurée. Toutefois ces désaccords conduisent également à remettre en cause la précision de l'analyse paramétrique des perturbations de l'état $A^1 \Pi$ ($v=0$) effectuée par Field. Il faut remarquer que cette analyse est basée uniquement sur des données expérimentales de nature spectroscopique ; donc les seules informations sur les couplages entre états moléculaires qui sont prises en compte dans cette analyse sont fournies par les déplacements des niveaux au voisinage d'une perturbation. Or on a vu (cf figure 38-B) que ces déplacements sont au plus de l'ordre de 5 cm^{-1} et que, dans beaucoup de cas, ils sont nettement plus faibles. D'autre part les données spectroscopiques sont déterminées avec une précision de quelques 10^{-2} cm^{-1} dans le meilleur des cas. Ces quelques remarques montrent que la précision des informations qui ont été utilisées par Field pour analyser les perturbations de l'état $A^1 \Pi$ n'est pas toujours excellente. En particulier la perturbation des niveaux - par l'état $d^3 \Delta_1$, qui pose problème, n'est connue que par les positions de quelques niveaux $^1 \Pi$ et d'un seul niveau $^3 \Delta$ au voisinage de la perturbation (120). Ces seules données sont insuffisantes pour pouvoir en déduire simultanément une description de la perturbation et la position du niveau perturbateur (*). Il ne serait alors pas étonnant que Field n'ait obtenu qu'une description très grossière de cette perturbation.

En conclusion, la confrontation présentée ici entre les mesures de durées de vie de Provorov et coll (121) et l'analyse des perturbations effectuée par Field (123) à partir de données de nature spectroscopique montre l'intérêt des mesures de durées de vie comme moyen d'investigation des fonctions d'onde au voisinage des perturbations. Certes des études de nature purement spectroscopique sont formellement suffisantes pour décrire ces perturbations (140) ; mais en réalité, leur précision nécessairement imparfaite ne permet pas toujours d'en obtenir une description de qualité suffisante.

(*) En effet, celle-ci n'est connue par mesure directe que pour $J \leq 22$ (145).

Les mesures de durées de vie, qui permettent une étude directe de la fonction d'onde, peuvent alors conduire à une nette amélioration de cette description.

VII - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment, par un processus à deux photons et en utilisant un laser à colorant de très haute puissance, il est possible de réaliser l'excitation sélective d'un niveau rovibrationnel de l'état $A^1\Pi$ de CO. Les expériences préliminaires qui ont été présentées ici montrent clairement l'efficacité de cette excitation et son intérêt, en particulier dans la perspective de mesures de durées de vie des niveaux rovibrationnels de l'état A. Il apparaît donc que les études de pompage optique dans le domaine des molécules diatomiques, qui étaient réservées jusque là à certaines molécules lourdes, peuvent être désormais étendues aux molécules légères, comme le monoxyde de carbone. Cette possibilité ouvre des perspectives d'étude très variées.

Dans le cadre de ce travail, nous l'avons utilisée pour amorcer une étude des perturbations locales de l'état $A^1\Pi$ de CO, qui doit trouver son prolongement dans la thèse de troisième cycle de B. Girard. Ces perturbations locales ne sont actuellement connues que par des données de nature spectroscopique. Pour compléter ces informations, nous avons souligné ici l'intérêt d'études spécifiques de la fonction d'onde des différents niveaux rovibrationnels de l'état A, par exemple par la mesure des durées de vie de ces niveaux qui a été abordée en premier lieu. D'autres mesures complémentaires, par exemple la mesure des facteurs de Landé de ces niveaux, sont actuellement envisagées. Ces résultats doivent conduire à une connaissance détaillée des fonctions d'onde de ces états, qui permet de compléter les informations apportées par leur spectroscopie.

La grande richesse des résultats des études spécifiques des fonctions d'onde et leur complémentarité aux études purement spectroscopiques ont déjà été soulignées dans le cadre de l'étude de structure atomique effectuée dans la première partie de ce mémoire. Il apparaît ici que ces caractères, propres aux études de fonctions d'onde, sont aussi la cause de l'intérêt de celles-ci dans le domaine des études de structure moléculaire.

A P P E N D I C E S

=====

APPENDICE I

Dans cet appendice, nous présentons une démonstration du théorème de Wick, sous sa forme indépendante du temps, tel qu'il a été énoncé et utilisé au chapitre I (équation I-37). Cette démonstration est directement inspirée de celle du même théorème pris sous l'aspect dépendant du temps, telle qu'elle est présentée dans la référence (15). Avant de l'aborder, nous allons d'abord rappeler brièvement les notions introduites au paragraphe II.A, 2°) du chap. I puis établir un lemme très utile dans la suite de cette démonstration.

Soit $X_1 \dots X_n$ un produit de créateurs et d'annihilateurs.

Nous avons d'abord défini un opérateur N qui range ce produit dans l'ordre normal (créateurs à gauche, annihilateurs à droite), en convenant que ce réarrangement soit fait comme si tous les opérateurs X_1, \dots, X_n anticommutaient. On a donc :

$$N(X_1 \dots X_n) = \sigma_P X_{P(1)} \dots X_{P(n)} \quad (A1-1)$$

où la permutation P , de signature σ_P , est telle que le produit $X_{P(1)} \dots X_{P(n)}$ soit dans l'ordre normal. De cette définition, on déduit aisément :

$$N(X_1 \dots X_n) a_\alpha = N(X_1 \dots X_n a_\alpha) \quad (A1-2)$$

$$a_\alpha^+ N(X_1 \dots X_n) = N(a_\alpha^+ X_1 \dots X_n) \quad (A1-3)$$

Le produit contracté $X \cdot Y$ a été défini par :

$$X \cdot Y = XY - N(XY) \quad (A1-4)$$

Les différents cas possibles de produits contractés ont déjà été envisagés dans les équations (I-35). On a montré ainsi que, quel que soit X :

$$X \cdot a_\alpha = 0 \quad ; \quad a_\alpha^+ \cdot X = 0 \quad (A1-5)$$

Enfin, par analogie avec (A1-1), on a défini :

$$N(x_1 \dots x_i \dot{} \dots x_j \dot{} \dots x_n) = \sigma_P (x_i \dot{} x_j \dot{}) N(x_1 \dots x_{i-1} x_{i+1} \dots x_{j-1} x_{j+1} \dots x_n) \quad (A1-6)$$

où p est la permutation

$$\left(\begin{array}{l} 1, \dots, i-1, i, i+1, \dots, j-1, j, j+1, \dots, n \\ i, j, 1, \dots, i-1, i+1, \dots, j-1, j+1, \dots, n \end{array} \right)$$

Nous allons maintenant démontrer la propriété :

$$N(x_1 \dots x_n) x_{n+1} = N(x_1 \dots x_n x_{n+1}) + \sum_{i=1}^n N(x_1 \dots x_i \dot{} \dots x_n x_{n+1}) \quad (A1-7)$$

La démonstration de ce lemme se fait par récurrence. Cette propriété est vraie pour l'ordre $n = 1$; en effet, d'après la définition (A1-4) :

$$N(x_1) x_2 = x_1 x_2 = N(x_1 x_2) + x_1 \dot{} x_2 \quad (A1-8)$$

On la suppose donc vérifiée jusqu'à l'ordre $n-1$, et on va l'établir à l'ordre n :

■ si x_{n+1} est un annihilateur a_α , chacun des produits normaux $N(x_1 \dots x_i \dot{} \dots x_n a_\alpha \dot{})$ est nul (d'après A1-5) ; l'équation (A1-2) démontre alors la propriété.

■ si x_{n+1} est un créateur a_α^+ , la définition (A1-1) de l'opérateur N entraîne :

$$N(x_1 \dots x_n) a_\alpha^+ = \sigma_P x_{P(1)} N(x_{P(2)} \dots x_{P(n)}) a_\alpha^+ \quad (A1-9)$$

La propriété (A1-7) étant supposée vérifiée jusqu'à l'ordre $n-1$, elle permet de développer $N(x_{P(2)} \dots x_{P(n)}) a_\alpha^+$ en produits normaux, d'où :

$$\begin{aligned} N(x_1 \dots x_n) a_\alpha^+ &= \sigma_P x_{P(1)} N(x_{P(2)} \dots x_{P(n)} a_\alpha^+) \\ &+ \sum_{i=2}^n \sigma_P x_{P(1)} N(x_{P(2)} \dots x_{P(i)} \dot{} \dots x_{P(n)} a_\alpha^+) \end{aligned} \quad (A1-10)$$

La permutation P ayant été choisie pour que les opérateurs $x_{P(1)} \dots x_{P(n)}$ soient dans un ordre normal, chacun des termes de la sommation $\sum_{i=2}^n$ est déjà sous forme normale, et :

$$\begin{aligned}
\sigma_P X_{P(1)} N(X_{P(2)} \dots X_{P(i)}^\bullet \dots X_{P(n)} a_\alpha^{+\bullet}) \\
= \sigma_P N(X_{P(1)} X_{P(2)} \dots X_{P(i)}^\bullet \dots X_{P(n)} a_\alpha^{+\bullet}) \\
= N(X_1 \dots X_{j=P(i)}^\bullet \dots X_n a_\alpha^{+\bullet})
\end{aligned} \tag{A1-11}$$

Le premier terme se met aussi sous forme normale sans difficulté :

$$\begin{aligned}
\sigma_P X_{P(1)} N(X_{P(2)} \dots X_{P(n)} a_\alpha^+) &= \sigma_P (-)^{n-1} X_{P(1)} a_\alpha^+ X_{P(2)} \dots X_{P(n)} \\
&= \sigma_P (-)^n a_\alpha^+ X_{P(1)} X_{P(2)} \dots X_{P(n)} + \sigma_P (-)^{n-1} X_{P(1)}^\bullet a_\alpha^{+\bullet} X_{P(2)} \dots X_{P(n)}
\end{aligned} \tag{A1-12}$$

(On a utilisé la définition (A1-4) du produit contracté). D'où son expression :

$$\begin{aligned}
\sigma_P X_{P(1)} N(X_{P(2)} \dots X_{P(n)} a_\alpha^+) \\
= N(X_1 \dots X_n a_\alpha^+) + N(X_1 \dots X_{j=P(1)}^\bullet \dots X_n a_\alpha^{+\bullet})
\end{aligned} \tag{A1-13}$$

En regroupant les expressions (A1-11) et (A1-13), on obtient :

$$\begin{aligned}
N(X_1 \dots X_n) a_\alpha^+ &= N(X_1 \dots X_n a_\alpha^+) + \sum_{i=1}^n N(X_1 \dots X_{j=P(i)}^\bullet \dots X_n a_\alpha^{+\bullet}) \\
&= N(X_1 \dots X_n a_\alpha^+) + \sum_{j=1}^n N(X_1 \dots X_j^\bullet \dots X_n a_\alpha^{+\bullet})
\end{aligned} \tag{A1-14}$$

ce qui achève la démonstration de la proposition (A1-7).

Le résultat désigné sous le nom de théorème de Wick concerne la décomposition du produit $X_1 \dots X_n$ en produits normaux, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
X_1 \dots X_n &= N(X_1 \dots X_n) + N(X_1^\bullet X_2^\bullet \dots X_n) + N(X_1^\bullet X_2^\bullet X_3^\bullet \dots X_n) + \dots \\
&+ N(X_1 \dots X_{n-1}^\bullet X_n) + \dots + N(X_1^{\bullet\bullet} X_2^{\bullet\bullet} \dots X_{n-1}^\bullet X_n)
\end{aligned} \tag{A1-15}$$

où, dans le membre de droite, figurent toutes les combinaisons possibles de produits contractés. Ce résultat se démontre aussi par récurrence. Il est vrai en particulier pour $n=2$ (cf. équation A1-8). Supposons alors que le produit

$X_1 \dots X_{n-1}$ de $n-1$ opérateurs vérifie cette propriété ; nous allons montrer qu'un produit $X_1 \dots X_n$ de n opérateurs la vérifie aussi. Ce produit se développe suivant :

$$X_1 \dots X_{n-1} X_n = \sum_{C(n-1)} N(X_1 \dots X_{n-1}) X_n \quad (A1-16)$$

où la sommation $\sum_{C(n-1)}$ inclue toutes les combinaisons de contraction affectant les opérateurs X_1, \dots, X_{n-1} . En utilisant le lemme démontré plus haut et la définition (A1-6), on montre :

$$\begin{aligned} N(X_1 \dots X_{j_1} \dots X_{j_2} \dots X_{n-1}) X_n &= \\ &= N(X_1 \dots X_{j_1} \dots X_{j_2} \dots X_{n-1} X_n) \\ &+ \sum_{i=1}^{n-1} N(X_1 \dots X_{j_1} \dots X_i \dots X_{j_2} \dots X_{n-1} X_n) \\ & \quad i \neq j_1, j_2 \end{aligned} \quad (A1-17)$$

Cette propriété permet de développer chacun des termes de la somme (A1-16) en produits normaux. Puisque dans cette somme, figurent toutes les combinaisons de contractions affectant les opérateurs X_1, \dots, X_{n-1} , et que, lors des développements du type (A1-17), on contracte avec X_n n'importe quel opérateur X_1, \dots, X_{n-1} qui ne fait pas déjà l'objet d'un produit contracté, on obtient toutes les combinaisons possibles de contractions affectant les n opérateurs X_1, \dots, X_n dans le développement du produit $X_1 \dots X_n$ en produits normaux. Ainsi $X_1 \dots X_n$ vérifie la proposition (A1-15) qui se trouve ainsi démontrée pour toute valeur de n .

APPENDICE 2

FORMULAIRE GRAPHIQUE D'ALGÈBRE ANGULAIRE

Les calculs de couplage de moments cinétiques peuvent être considérablement simplifiés par l'emploi de méthodes graphiques. Celles-ci ont été introduites par Yutsis, Levinson et Vanagas (¹⁰) et développées ensuite par de nombreux auteurs. On trouvera dans la référence (¹⁸) une bibliographie concernant ce sujet, qu'on peut compléter en citant les références (²⁰) (²⁵) et (²⁶), plus récentes. Le but de cet appendice n'est pas de présenter ces méthodes - pour cela, on se reportera avec profit à l'exposé qu'en a fait Sandars (¹⁷) -, mais d'en faciliter l'emploi en rassemblant dans un formulaire les principales définitions et propriétés. Les notations utilisées ici sont celles de Brink et Satcher (¹⁸). Dans la deuxième partie de cet appendice, nous avons rassemblé les définitions et les expressions graphiques des opérateurs tensoriels normés $v^{(K)}$ et $\omega^{(K,k)}$ utilisés dans ce mémoire.

A - Formulaire graphique

On'a adopté ici la notation :

$$\hat{j} = (2j + 1)^{1/2} \qquad \check{j} = (2j + 1)^{-1/2}$$

1) Lignes

$$\bullet \quad \underline{j^m \quad j'^{m'}} = \delta(j, j') \delta(m, m') \qquad (A2-1)$$

$$\bullet \quad \underline{j^m \quad j'^{-m'}} \quad (-)^{j'-m'} = \underline{j^m \quad \leftarrow j'^{m'}}$$

$$\underline{j^{-m} \quad j'^{m'}} \quad (-)^{j+m} = \underline{j^m \quad \leftarrow j'^{m'}} \qquad (A2-2)$$

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \begin{array}{c} j^m \quad j'^{m'} \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} j^m \quad j'^{m'} \\ \rightarrow \quad \leftarrow \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} j^m \quad j'^{m'} \\ \hline \end{array} \\
 & \begin{array}{c} j^m \quad j'^{m'} \\ \rightarrow \quad \rightarrow \\ \hline \end{array} = (-)^{2j} \begin{array}{c} j^m \quad j'^{m'} \\ \hline \end{array} \quad (A2-3)
 \end{aligned}$$

2) Coefficients 3j

$$\bullet \quad \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad j_3 m_3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ j_2 m_2 \end{array} \quad (A2-4)$$

$$\bullet \quad \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 2 \end{array} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 2 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad - \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 3 \end{array} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 2 \end{array} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 2 \end{array} \quad (A2-5)$$

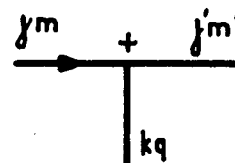
$$\bullet \quad \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad - \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 2 \end{array} = (-)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 2 \end{array} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 2 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ 1 \quad \quad \quad 3 \end{array} \quad (A2-6)$$

$$\bullet \quad \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ j_1^{-m_1} \quad \quad \quad 2 \end{array} (-)^{j_1 - m_1} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ j_1^{m_1} \quad \quad \quad 2 \end{array} \quad (A2-7)$$

$$\begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ j_1^{-m_1} \quad \quad \quad 2 \end{array} (-)^{j_1 + m_1} = \begin{array}{c} \quad \quad \quad 3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \backslash \\ j_1^{m_1} \quad \quad \quad 2 \end{array}$$

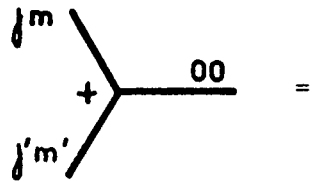
3) Coefficient de Clebsch-Gordan ; théorème de Wigner-Eckart

$$\bullet \quad \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 m_3 \rangle = \begin{array}{c} \hat{j}_3 m_3 \quad + \quad j_1 m_1 \\ \hline \rightarrow \\ \uparrow \\ j_2 m_2 \end{array} \quad (A2-8)$$

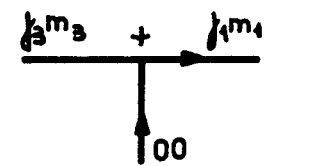

$\langle \tau j m | T_q^{(k)} | \tau' j' m' \rangle =$

 $\langle \tau j || T^{(k)} || \tau' j' \rangle$

(A2-9)



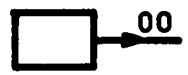

4) 3j faisant intervenir une branche 0 0


 $= \check{j}$

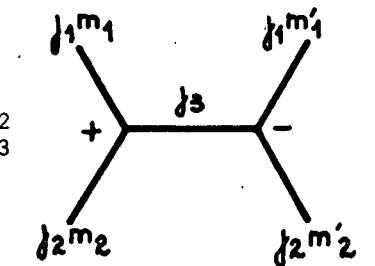

(A2-10)


\hat{j}_3

 $=$


(A2-11)

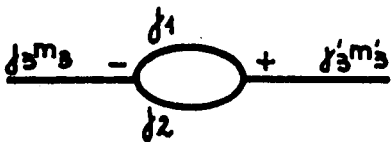


 $=$

 $=$

 $=$


5) Relations de fermeture de 3j. Quelques réductions simples. (A2-12)

$\sum_{j_3} \hat{j}_3^2$

 $=$




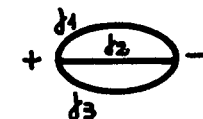
(A2-13)


 $= \check{j}_3^2$


(A2-14)


 $= \hat{j}_2 \delta(j_1, 0)$


(A2-15)


 $= 1$

(A2-16)

si j_1, j_2, j_3 vérifient les inégalités du triangle

$= 0$ sinon

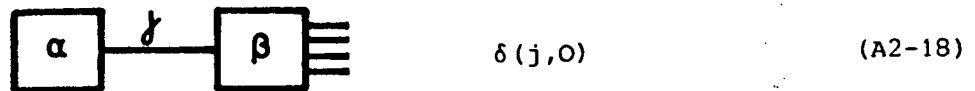

 $= \hat{j}_3^2$

(A2-17)

6) Théorèmes de Yutsis, Levinson et Vanagas (théorèmes YLV)

Un diagramme (ou une partie d'un diagramme) est dit normal si toutes les lignes internes qui le composent sont porteuses d'une flèche. Pour que les théorèmes YLV soient vérifiés, il faut que le diagramme α soit normal.

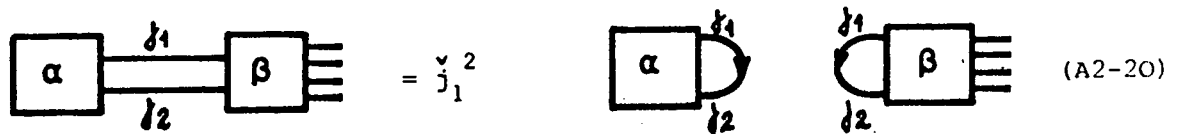
■ Théorème YLV1



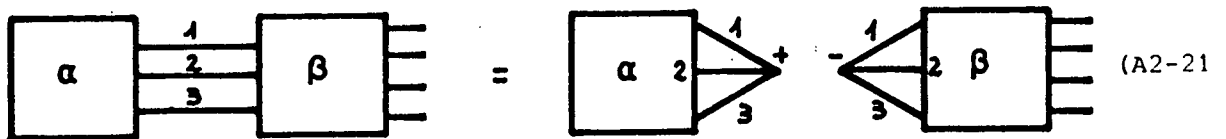
■ Théorème YLV1 bis



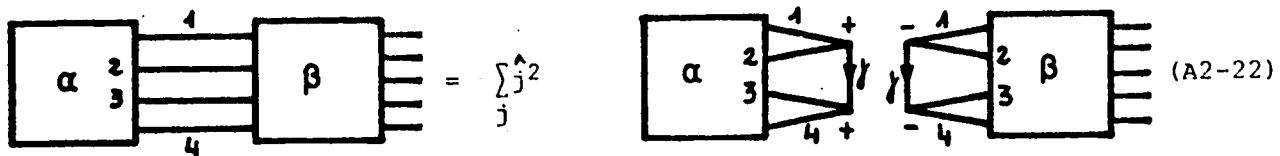
■ Théorème YLV2



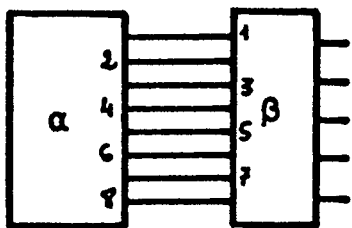
■ Théorème YLV3



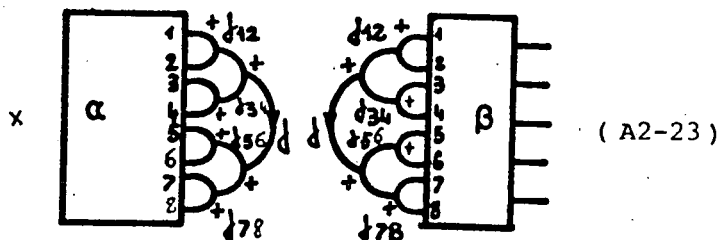
■ Théorème YLV4



Il est possible de démontrer des théorèmes YLV d'ordre plus élevé. Les résultats obtenus sont cependant de plus en plus complexes. Citons néanmoins le théorème YLV8 qui nous sera utile par la suite :



$$= \sum_{j_{12} j_{34} j_{56} j_{78}} (\hat{j}_{12} \hat{j}_{34} \hat{j}_{56} \hat{j}_{78})^2$$



Les théorèmes YLV sont très importants, car ce sont pratiquement les seuls outils dont on dispose pour effectuer la réduction d'un graphe.

7) Coefficients 6j, 9j

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix} = \text{Diagram (A2-24)}$$

(A2-24)

$$\text{Diagram (A2-25)} = \text{Diagram (A2-25)} = \text{Diagram (A2-25)}$$

(A2-25)

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{Bmatrix} = \text{Diagram (A2-26)}$$

(A2-26)

Ce diagramme est invariant si tous les signes + affectant les noeuds sont remplacés par des signes - .

8) Quelques autres résultats utiles

■ Changement de couplage

$$= \sum_r \hat{r}^2 \begin{Bmatrix} j_1 & j_4 & r \\ j_2 & j_3 & k \end{Bmatrix} (-)^{2j_1} \quad (A2-27)$$

■ Transformation triangle-étoile

$$= \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix} \quad (A2-28)$$

B - Opérateurs tensoriels normés $v^{(K)}$ et $\omega^{(K k)}$

1) Définitions

Les opérateurs tensoriels normés étudiés ici ont été introduits par Judd (21). Ils sont caractérisés par leurs éléments de matrice réduits. Ainsi les opérateurs à une particule $v^{(K)}$ et $t^{(k)}$ agissant respectivement sur les variables orbitales et de spin sont définis par :

$$\begin{aligned} \langle l \parallel v^{(K)} \parallel l' \rangle &= \hat{K} \delta(l, l') \\ \langle s \parallel t^{(k)} \parallel s' \rangle &= \hat{k} \delta(s, s') \end{aligned} \quad (\text{A2-29})$$

Pour traiter le problème d'opérateurs ayant des éléments de matrice croisés entre états de sous-couches différentes, Feneuille (22) (19) a introduit les opérateurs $v^{(K)}(l_1, l_2)$, définis par :

$$\langle l \parallel v^{(K)}(l_1, l_2) \parallel l' \rangle = \hat{K} \delta(l, l_1) \delta(l, l_2) \quad (\text{A2-30})$$

Le produit tensoriel $v^{(K)}(l_1, l_2) \otimes t^{(k)}$ est le d.o.t.i. $\omega^{(K k)}(l_1, l_2)$:

$$\omega^{(K k)}(l_1, l_2) \equiv v^{(K)}(l_1, l_2) \otimes t^{(k)} \quad (\text{A2-31})$$

Ses éléments de matrice réduits sont donc :

$$\langle l s \parallel \omega^{(K k)}(l_1, l_2) \parallel l' s' \rangle = \hat{K} \hat{k} \delta(l, l_1) \delta(l', l_2) \quad (\text{A2-32})$$

Notons encore :

$$\omega^{(K 0)}(l_1, l_2) = \check{s} v^{(K)}(l_1, l_2) \quad (\text{A2-33})$$

Enfin, le d.o.t.i. couplé $\omega^{(K k)\chi}(l_1, l_2)$, de rang χ par rapport à $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, est défini par :

$$\omega^{(K k)\chi}(l_1, l_2) = \{ v^{(K)}(l_1, l_2) \cdot t^{(k)} \}^{(\chi)} \quad (\text{A2-34})$$

Notons ici l'ordre dans lequel les variables ont été couplées (variables orbitales, puis variables de spin). Ce choix est compatible avec l'emploi de vecteurs couplés $|l, s, j, m_j\rangle$. Ainsi les composantes de ce d.o.t.i. couplé sont (cf. appendice C de la référence (27)) :

$$\omega_{\mu}^{(Kk)} \chi_{\mu}(\ell_1, \ell_2) = \sum_{Qq} \langle Kk Qq | \chi \mu \rangle \omega_{Qq}^{(Kk)}(\ell_1, \ell_2) \quad (A2-35)$$

et son élément de matrice réduit :

$$\langle \ell_1 s_1 j_1 || \omega^{(Kk)} \chi_{\mu}(\ell_1, \ell_2) || \ell_2 s_2 j_2 \rangle = \hat{\chi} \hat{K} \hat{k} \hat{j}_1 \hat{j}_2 \begin{Bmatrix} s_1 & s_2 & k \\ \ell_1 & \ell_2 & K \\ j_1 & j_2 & \chi \end{Bmatrix} \quad (A2-36)$$

Inversement, on peut relier les composantes du d.o.t.i. découplé à celles du d.o.t.i. couplé :

$$\omega_{Qq}^{(Kk)}(\ell_1, \ell_2) = \sum_{\chi \mu} \langle \chi \mu | Kk Qq \rangle \omega_{\mu}^{(Kk)} \chi_{\mu}(\ell_1, \ell_2) \quad (A2-37)$$

Citons aussi l'expression du produit scalaire $(v^{(k)}(\ell_1, \ell_2) \cdot t^{(k)})$:

$$(v^{(k)}(\ell_1, \ell_2) \cdot t^{(k)}) = (-)^k \hat{k} \omega^{(k)0}(\ell_1, \ell_2) \quad (A2-38)$$

2) Expressions graphiques des opérateurs $v^{(K)}$ et $\omega^{(Kk)}$

$$\square \langle \ell m | v_Q^{(K)}(\ell, \ell') | \ell' m' \rangle = \hat{K} \begin{array}{c} \ell m \quad + \quad \ell' m' \\ \hline KQ \end{array} \quad (A2-39)$$

$$\square \text{produit scalaire } (v_1^{(K)}(\ell_1, \ell'_1) \cdot v_2^{(K)}(\ell_2, \ell'_2))$$

$$\langle 1, 2 | (v_1^{(K)} \cdot v_2^{(K)}) | 1', 2' \rangle = \begin{array}{c} \ell_1 m_1 \quad + \quad \ell'_1 m'_1 \\ \hline K \quad \hat{K}^2 (-)^K \\ \hline \ell_2 m_2 \quad - \quad \ell'_2 m'_2 \end{array} \quad (A2-40)$$

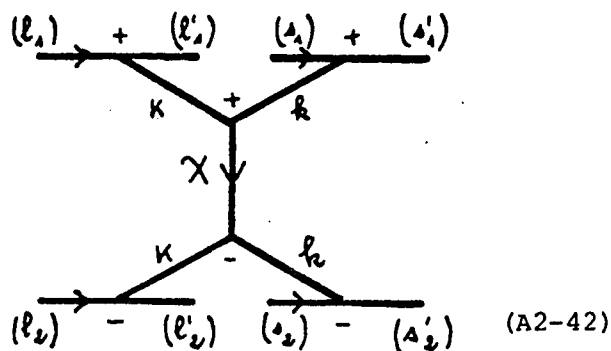
$$\square \langle \ell m_{\ell}, s m_s | \omega_{Qq}^{(Kk)}(\ell, \ell') | \ell' m_{\ell'}, s' m_{s'} \rangle = \begin{array}{c} \ell m_{\ell} \quad + \quad \ell' m'_{\ell} \\ \hline KQ \end{array} \quad \begin{array}{c} s m_s \quad + \quad s' m'_{s'} \\ \hline kq \quad \hat{K} \hat{k} \end{array} \quad (A2-41)$$

■ Produit scalaire $(\omega_1^{(Kk)}(\ell_1, \ell'_1) \cdot \omega_2^{(Kk)}(\ell_2, \ell'_2))$

$$= \sum_{Qq} (-)^{Q+q} \omega_1^{(Kk) Qq} \omega_2^{(Kk) -Q-q}$$

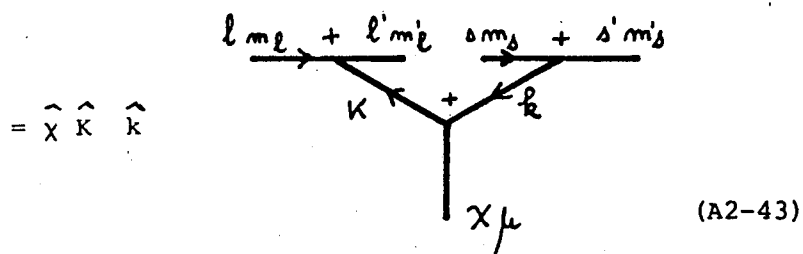
$$\langle 1, 2 | (\omega_1^{(Kk)} \omega_2^{(Kk)}) | 1', 2' \rangle$$

$$= \hat{K}^2 \hat{k}^2 (-)^{k+K} \sum_X \hat{\chi}^2$$



(A2-42)

■ $\langle \ell m_\ell, s m_s | \omega^{(Kk)\chi}_\mu(\ell, \ell') | \ell' m'_\ell, s' m'_s \rangle$



(A2-43)

(Attention : ordre de couplage choisi = variables orbitales, puis variables de spin ; si on choisit l'ordre inverse, il faut multiplier le graphe (A2-43) par $(-)^{K+k+\chi}$).

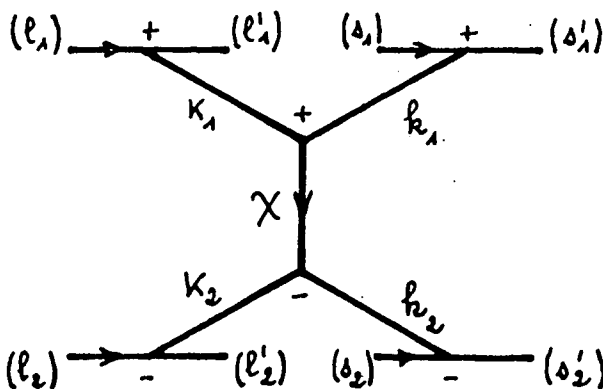
■ Produit scalaire $(\omega_1^{(K_1 k_1)\chi}(\ell_1, \ell'_1) \cdot \omega_2^{(K_2 k_2)\chi}(\ell_2, \ell'_2))$

(dans une base entièrement découplée)

$$\langle 1, 2 | (\omega_1^{(K_1 k_1)\chi} \omega_2^{(K_2 k_2)\chi}) | 1', 2' \rangle$$

$$= (-)^{\chi} \hat{\chi} \langle 1, 2 | \{ \omega_1^{(K_1 k_1)\chi} \cdot \omega_2^{(K_2 k_2)\chi} \}^{(0)} | 1', 2' \rangle$$

$$= \hat{\chi}^2 \hat{K}_1 \hat{K}_2 \hat{k}_1 \hat{k}_2 (-)^{\chi + 2K_1 + 2K_2}$$



(A2-44)

APPENDICE III

Dans cet appendice, nous avons regroupé les définitions de plusieurs intégrales radiales introduites par différents auteurs lors de l'étude des interactions magnétiques entre électrons ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ ⁽³⁶⁾. La fonction d'onde radiale d'un électron occupant l'état quantique a est noté ici :

$$f_a(r) = \frac{R_a(r)}{r} \quad (\text{A3-1})$$

On a aussi utilisé les notations :

$$\begin{aligned} \varepsilon(x) &= 1 && \text{si} && x > 0 \\ &= 0 && \text{si} && x < 0 \end{aligned} \quad (\text{A3-2})$$

$$\mu_0 = \frac{e \hbar}{2mc}$$

1) Intégrales de fonctions du type $\varepsilon(r_1 - r_2) \frac{r_2^K}{r_1^{K+3}}$

L'intégrale P^K , introduite par Feneuille ⁽³³⁾, est reliée à l'intégrale R^K , introduite par Marvin ⁽³⁴⁾. Notons que cette dernière ne doit pas être confondue avec l'intégrale d'origine électrostatique définie en (I-111).

$$P^K(ab,cd) = \mu_0^2 \iint R_a(r_1) R_c(r_1) R_b(r_2) R_d(r_2) \frac{r_2^K}{r_2^{K+3}} \varepsilon(r_2 - r_1) dr_1 dr_2 \quad (\text{A3-3})$$

$$R^K(ab,cd) = \frac{1}{2} \mu_0^2 \iint R_a(r_1) R_b(r_2) R_c(r_1) R_d(r_2) \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+3}} dr_1 dr_2 \quad (\text{A3-4})$$

$$2R^K(ab,cd) = P^K(ab,cd) + P^K(ba,dc) \quad (\text{A3-5})$$

Dans ce mémoire, nous avons aussi employé les intégrales directe M^K et d'échange N^K définies par Blume et Watson (36).

$$M^K(ab) = P^K(ba, ba) \quad (A3-6)$$

$$N^K(ab) = P^K(ab, ba) \quad (A3-7)$$

Si N^K correspond à l'intégrale du même nom introduite par Marwin, il n'en est pas de même pour M^K . L'intégrale définie sous ce nom par Marwin (34) est en fait $R^K(ab, ab)$. Notons :

$$2R^K(ab, ab) = M^K(ab) + M^K(ba) \quad (A3-8)$$

$$R^K(ab, ba) = N^K(ab) \quad (A3-9)$$

Enfin, $N^K(ab)$ n'est pas modifié par l'échange de a et b tandis que $M^K(ab)$ l'est.

2) Intégrales de fonctions du type $\frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+3}} r_2 \frac{\partial}{\partial r_1}$

Posons :

$$B^K(ab, cd) = \mu_0^2 \iint r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f_a(r_1) f_b(r_2) \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+3}} r_2 \frac{\partial}{\partial r_1} (f_c(r_1) f_d(r_2)) \quad (A3-10)$$

Les intégrales V^K (introduite par Blume et Watson) et D^K (introduite par Marwin) s'écrivent alors :

$$V^K(ab) = B^K(ab, ba) - B^K(ba, ab) \quad (A3-11)$$

$$D^K(ab, cd) = B^K(ab, cd) + B^K(ba, dc) \quad (A3-12)$$

L'intégrale Q^K introduite par Feneuille peut aussi être reliée à B^K (Il faut intégrer B^K par parties) :

$$Q^K(ab, cd) = \mu_0^2 \iint r_1 R_a(r_1) R_c(r_1) \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+3}} \left[R_c(r_2) \frac{dR_d(r_2)}{dr_2} - R_d(r_2) \frac{dR_c(r_2)}{dr_2} \right] \times dr_1 dr_2 \quad (A3-13)$$

$$2B^K(ab, cd) = Q^K(ba, dc) + (K+1) P^{K+1}(ba, dc) - (K+2) P^{K-1}(ab, cd) \quad (A3-14)$$

On obtient alors aisément les relations :

$$D^K(ab, ab) = \frac{K+1}{2} R^{K+1}(ab, ab) - \frac{K+2}{2} R^{K-1}(ab, ab) \quad (A3-15)$$

$$D^K(ab, ba) = \frac{K+1}{2} N^{K+1}(ab) - \frac{K+2}{2} N^{K-1}(ab) \quad (A3-16)$$

$$V^K(ab) = Q^K(ba, ab) \quad (A3-17)$$

APPENDICE 4

Pour caractériser la nature tensorielle des couplages introduits à l'intérieur d'une configuration simplement excitée du néon par l'hamiltonien atomique, on a introduit les opérateurs $D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ et $E[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ qui décrivent les différentes possibilités de couplage entre les variables angulaires des deux quasiparticules. Le premier de ces opérateurs est l'hamiltonien d'interaction directe entre le trou et l'électron externe :

$$D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi] = \begin{array}{c} \begin{array}{|c|} \hline 1 \uparrow \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline 3 \downarrow \\ \hline \end{array} \\ \hline \text{-----} \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline 2 \uparrow \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline 4 \downarrow \\ \hline \end{array} \end{array} \quad (A4-1)$$

associé à l'interaction à deux particules (*) :

$$(-)^{K_2 + k_2 + 1} (\omega_{11}^{(K_1 k_1)\chi}(\ell, \ell) \cdot \omega_{\alpha\alpha}^{(K_2 k_2)\chi}(\ell_\alpha, \ell_\alpha)) \quad (A4-2)$$

Ses éléments de matrice en base entièrement découplée sont :

$$(-)^{X\chi^2} \hat{K}_1 \hat{K}_2 \hat{k}_1 \hat{k}_2 \begin{array}{c} \begin{array}{|c|} \hline \ell, m_{\ell_1} + \ell, m_{\ell_2} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline \Delta, m_{\Delta_1} + \Delta, m_{\Delta_2} \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline K_1 + k_1 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline \chi \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline K_2 - k_2 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline \ell_\alpha, m_{\ell_\alpha} - \ell_\alpha, m_{\ell_\alpha} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline \Delta_\alpha, m_{\Delta_\alpha} - \Delta_\alpha, m_{\Delta_\alpha} \\ \hline \end{array} \end{array} \quad (A4-3)$$

(*) On utilise ici les notations du chapitre 1 suivant lesquelles ℓ_α et s_α sont le moment orbital et le spin du trou, ℓ et s le moment orbital et le spin de l'électron externe.

Le second est l'hamiltonien d'interaction d'échange entre le trou et l'électron externe :

$$E[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi] = \text{Diagram (A4-4)} \quad (A4-4)$$

associé à l'interaction à deux particules :

$$- \left(\omega^{(K_1 k_1)} \chi_{(\ell, \ell_\alpha)} \cdot \omega^{(K_2 k_2)} \chi_{(\ell_\alpha, \ell)} \right) \quad (A4-5)$$

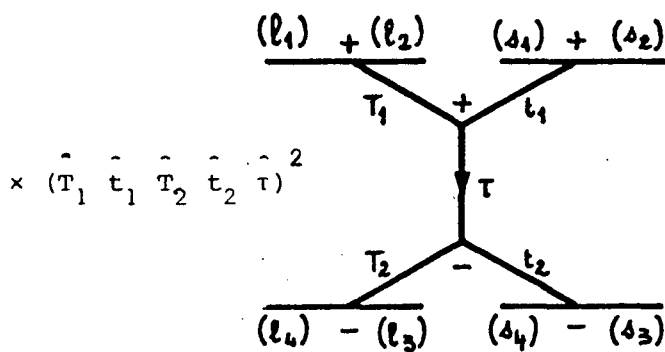
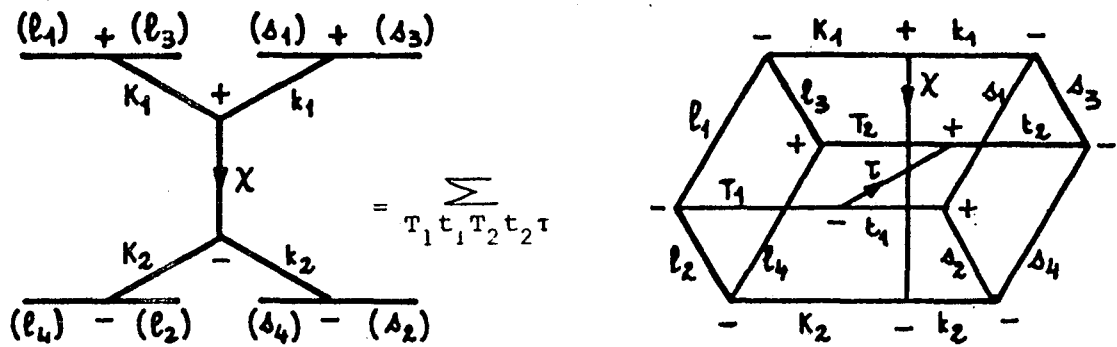
Ses éléments de matrice en base entièrement découplée sont :

$$(-)^{\chi} \chi^2 \bar{k}_1 \bar{k}_2 \bar{k}_1 \bar{k}_2 \text{Diagram (A4-6)} \quad (A4-6)$$

Il faut remarquer que les opérateurs D et E agissent sur les variables angulaires du trou et de l'électron externe, contrairement aux opérateurs (A4-2) et (A4-5) qui agissent sur les variables angulaires de deux électrons.

Les opérateurs directs et d'échange introduits ne sont pas linéairement indépendants. Mais, si on se restreint par exemple aux opérateurs directs D, l'ensemble de ceux-ci forme alors un système indépendant : c'est une base de l'espace des opérateurs agissant à l'intérieur de la configuration simplement excitée $2p^5 n\ell$. Dans le cas d'une configuration $p^5 d$ ($\ell_\alpha = 1 ; \ell = 2$), ces opérateurs directs D sont au nombre de 36, dont 24 sont hermitiques, (pour que $D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi]$ soit hermitique, il faut que $K_1 + K_2 + k_1 + k_2$ soit pair) et 12 sont antihermitiques.

Chaque opérateur d'échange E peut être exprimé en fonction des opérateurs directs D. En utilisant le théorème YLV8, on montre par exemple :



(A4-7)

Le diagramme fermé figurant dans ce développement est un 18j, qui s'écrit, après réduction :

$$\alpha = \sum_j^{v^2} (-)^{\chi - k_1 - k_2 + \tau - t_1 - t_2 + (\ell_3 - \ell_2) - (s_3 - s_2)}$$

$$\left\{ \begin{matrix} j & k_1 & k_2 \\ \chi & K_2 & K_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j & t_1 & t_2 \\ \tau & T_2 & T_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & T_1 \\ \ell_3 & \ell_4 & T_2 \\ K_1 & K_2 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s_1 & s_2 & t_1 \\ s_3 & s_4 & t_2 \\ k_1 & k_2 & j \end{matrix} \right\} \quad (A4-8)$$

D'où le développement de l'opérateur d'échange sur la base des opérateurs directs :

$$E[(K_{11} k_{11})(K_{22} k_{22})\chi] = \sum_{T_1 t_1 T_2 t_2 \tau} (-)^{\chi} \hat{\chi}^2 \hat{K}_1 \hat{K}_2 \hat{k}_1 \hat{k}_2 (-)^{\tau} \hat{T}_1 \hat{T}_2 \hat{t}_1 \hat{t}_2 \times (-)^{T_2 + t_2 + 1} \alpha \cdot D[(T_{11} t_{11})(T_{22} t_{22})\tau] \quad (A4-9)$$

en prenant pour valeur de α celle obtenue avec $\ell_1 = \ell_2 = \ell$, $\ell_3 = \ell_4 = \ell_\alpha$ dans l'expression (A4-8).

Une autre relation entre opérateurs direct et d'échange nous sera aussi utile ; on montre en effet (44) :

$$\sum_k \left(\omega^{(kO)k}(\ell, \ell_\alpha) \cdot \omega^{(kO)k}(\ell_\alpha, \ell) \right) = (-)^{\ell + \ell_\alpha + 1} \hat{\ell} \hat{\ell}_\alpha \frac{1}{2}$$

$$\times \left[\left(\omega^{(OO)O}(\ell, \ell) \cdot \omega^{(OO)O}(\ell_\alpha, \ell_\alpha) \right) + \left(\omega^{(O1)1}(\ell, \ell) \cdot \omega^{(O1)1}(\ell_\alpha, \ell_\alpha) \right) \right] \quad (A4-10)$$

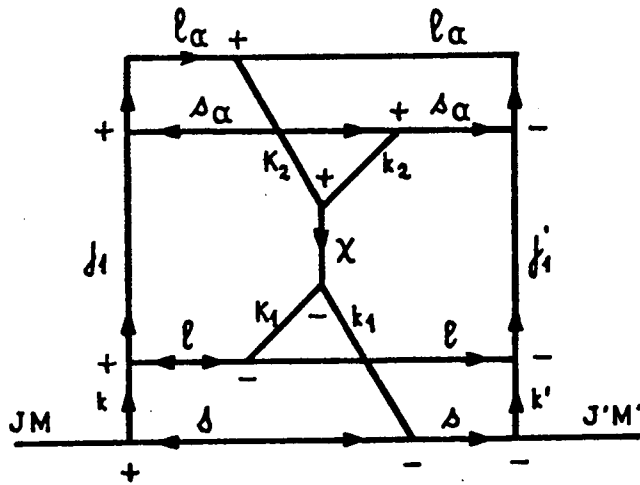
D'où l'on tire :

$$\sum_k E[(kO)(kO)k] = (-)^{\ell + \ell_\alpha + 1} \hat{\ell} \hat{\ell}_\alpha \frac{1}{2} \left(D[(OO)(OO)O] - D[(O1)(O1)1] \right) \quad (A4-11)$$

Enfin, on trouvera ici les expressions diagrammatique et littérale de l'élément de matrice de l'opérateur direct D en base de Racah :

$$\langle j_1 k JM | D[(K_1 k_1)(K_2 k_2)\chi] | j'_1 k' J' M' \rangle$$

$$= (-)^{X^*} \hat{X}^2 \hat{K}_1 \hat{K}_2 \hat{k}_1 \hat{k}_2$$

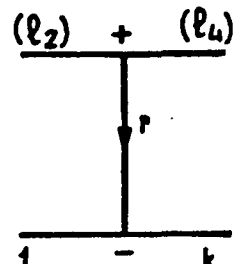


(A4-12)

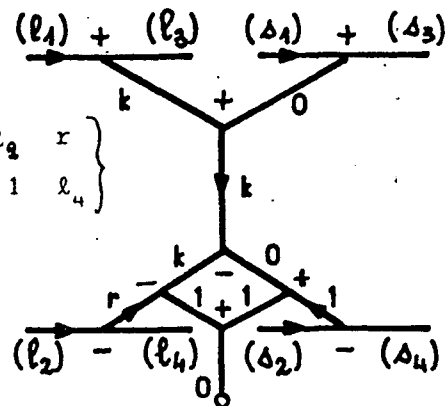
$$= (-)^X \hat{X}^2 \hat{K}_1 \hat{K}_2 \hat{k}_1 \hat{k}_2 \delta(J, J') \delta(M, M') (-)^{K_2 + k_2 + 1}$$

$$\cdot (-)^{2k' + k + s + J + K_1} \hat{k} \hat{k}' \hat{j}_1 \hat{j}'_1 \left\{ \begin{matrix} \ell_\alpha & K_2 & \ell_\alpha \\ s_\alpha & k_2 & s_\alpha \\ j_1 & \chi & j'_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & \chi & j'_1 \\ \ell & K_1 & \ell \\ k & k_1 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k_1 & k' \\ s & J & s \end{matrix} \right\}$$

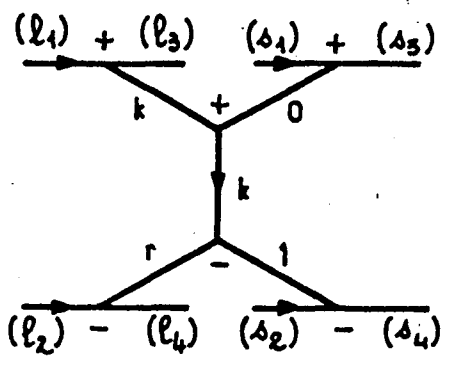
du graphe A en :

$$(-)^{l_2+l_4+k+1} \sum_r \hat{r}^2 \begin{Bmatrix} l_4 & l_2 & r \\ k & 1 & l_4 \end{Bmatrix}$$


En effectuant aussi la même transformation pour la partie de spin, on obtient :

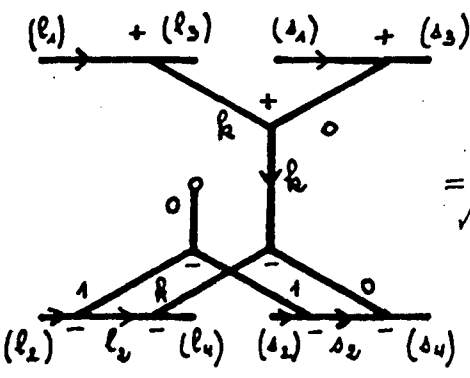
$$A = (-)^{l_2+l_4+k+1} \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_r \hat{r}^2 \begin{Bmatrix} l_4 & l_2 & r \\ k & 1 & l_4 \end{Bmatrix}$$


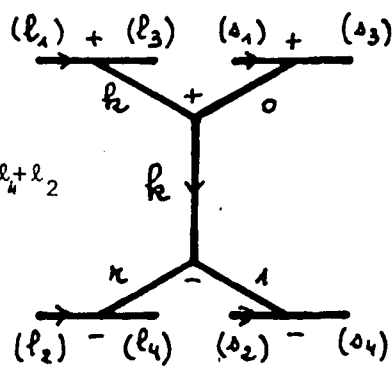
b) On élimine les branches auxquelles sont associés des moments nuls, et les flèches superflues, d'où :

$$A = (-)^{l_2+l_4+k+1} \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{6}} \sum_r \hat{r}^2 \begin{Bmatrix} l_4 & l_2 & r \\ k & 1 & l_4 \end{Bmatrix}$$


(A5-2)

De la relation précédente, on déduit :



$$= \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{6}} \sum_r \hat{r}^2 \begin{Bmatrix} k & 1 & r \\ l_2 & l_4 & l_2 \end{Bmatrix} (-)^{r+l_4+l_2}$$


(A5-3)

Les relations (A5-2 et 3) permettent d'aborder la décomposition tensorielle des diagrammes croisés. Parmi ces diagrammes, on peut distinguer 4 cas :

1°) Opérateurs directs dont l'interaction spin-orbite concerne l'électron externe $n\ell$

En associant à chaque diagramme son hermitique conjugué (par exemple les diagrammes 2a et 2b de la figure 2), on constate que les éléments de matrice en base jj de la somme de ces deux opérateurs sont proportionnels à :

$$\sum_K \frac{C_r^D C'_r}{\Delta E_i} \sum_{i \in (n_i \ell_i)} \left(\begin{array}{c} 1 \downarrow \\ - \bullet \\ \downarrow j_i \\ - \bullet \\ 2 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \circ \\ \leftarrow K \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ \uparrow \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} + \begin{array}{c} 1 \downarrow \\ - \bullet \\ \downarrow j_i \\ - \bullet \\ 2 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} K \\ \leftarrow \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ \uparrow \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} \right) \quad (A5-4)$$

où $\Delta E_i = E_0 - E_i$ est la distance en énergie entre la configuration simplement excitée étudiée (d'énergie non perturbée E_0) et la configuration intermédiaire i (d'énergie non perturbée E_i). Les éléments de matrice en base entièrement découplée de ce même opérateur sont donc la somme (sur K) de termes proportionnels à :

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \ell(4) \\ \downarrow \\ \ell \\ \downarrow \\ \ell(2) \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \downarrow \\ K \\ \downarrow \\ 0 \\ \downarrow \\ \Delta(1) \\ \downarrow \\ \Delta \\ \downarrow \\ \Delta(2) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \circ \\ \leftarrow K \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} \ell\alpha(3) \\ \downarrow \\ \ell\alpha(4) \\ \downarrow \\ \Delta\alpha(3) \\ \downarrow \\ \Delta\alpha(4) \end{array} + \begin{array}{c} \ell(1) \\ \downarrow \\ \ell \\ \downarrow \\ \ell(2) \end{array} \begin{array}{c} K \\ \downarrow \\ 1 \\ \downarrow \\ 0 \\ \downarrow \\ \Delta(1) \\ \downarrow \\ \Delta \\ \downarrow \\ \Delta(2) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \circ \\ \leftarrow K \\ \bullet \\ 4 \uparrow \end{array} \begin{array}{c} \ell\alpha(3) \\ \downarrow \\ \ell\alpha(4) \\ \downarrow \\ \Delta\alpha(3) \\ \downarrow \\ \Delta\alpha(4) \end{array} \end{array} \quad (A5-6)$$

le coefficient de proportionnalité s'écrivant :

$$\theta_i = \frac{C_r^D C'_r}{\Delta E_i} (-)^K \langle N \rangle_i$$

où C_r^D et C_r' sont les coefficients radiaux caractérisant les interactions électrostatique et spin-orbite (voir relation I-110) et où $\langle N \rangle_i$ est l'élément de matrice du produit normal des diagrammes étudiés ; d'où :

$$\theta_i = e^2 R^K (2p, n_i, l ; 2p, nl) \xi(nl, n_i, l) \frac{\langle N \rangle_i}{\Delta E_i} \langle l_\alpha || C^{(K)} || l_\alpha \rangle \langle l || C^{(K)} || l \rangle > \frac{3}{2} \hat{K}^2 \tag{A5-7}$$

Ainsi ne peuvent intervenir dans la sommation sur K que les termes de rang, K pair. La réduction des diagrammes (A5-6) a déjà été effectuée précédemment (cf. relations A5-2 et 3). Ainsi la somme S_1 de tous les diagrammes directs dont l'interaction spin-orbite concerne l'électron externe s'écrit (K étant pair) :

$$S_1 = \sum_{\text{pair}} \sum_i \theta_i \left(-\frac{\hat{K}}{\sqrt{6}} \right) \sum_r \hat{r}^2 \left\{ \begin{matrix} K & 1 & r \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \frac{D[(r1)(KO)K]}{\hat{K}^3 \hat{r} \hat{1}} [1 + (-)^{r+1}] \tag{A5-8}$$

La sommation sur r est donc restreinte aux termes de rang r impair. On réécrit donc l'expression (A5-8) sous la forme :

$$S_1 = \sum_{\text{pair}} \sum_K W_{\alpha \alpha}^K(n l_\alpha, nl) \left(\sum_{\text{impair}} \hat{r} \left\{ \begin{matrix} K & 1 & r \\ l & l & l \end{matrix} \right\} D[(r1)(KO)K] \right) \tag{A5-9}$$

avec :

$$W_{\alpha \alpha}^K(n l_\alpha, nl) = - \sum_i \frac{\sqrt{2}}{3} \hat{K}^4 \theta_i \tag{A5-10}$$

2°) Opérateurs directs dont l'interaction spin-orbite concerne le trou 2p.

Leur décomposition tensorielle s'effectue en utilisant exactement les mêmes méthodes. Les éléments de matrice, en base jj, de la somme d'un de ces opérateurs et de son hermitique conjugué sont proportionnels à :

$$\sum_K \frac{C_r^D C_r'}{\Delta E_i} \sum_{ji} \left(\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 1 \uparrow & & 3 \uparrow \\ | & \xrightarrow{K} & | \\ 2 \downarrow & & 4 \downarrow \end{array} & \begin{array}{ccc} 1 \downarrow & & 3 \uparrow \\ | & \xrightarrow{0} & | \\ 2 \downarrow & & 4 \downarrow \end{array} \end{array} \right) \tag{A5-11}$$

La sommation est réduite aux termes de rang K pair, puisqu'intervient une interaction électrostatique directe. La somme S_2 de ces diagrammes est donc proportionnelle à :

$$S_2 \sim \sum_r \hat{r}^2 \left\{ \begin{matrix} K & 1 & r \\ \ell_\alpha & \ell_\alpha & \ell_\alpha \end{matrix} \right\} \frac{D[(KO)(r1)K]}{\hat{K}^3 \hat{r} \hat{1}} \left[1 + (-)^{r+1} \right] \quad (\text{A5-12})$$

La sommation sur r se limite donc aux valeurs de r impaires et S_2 s'écrit :

$$S_2 = \sum_{\text{pair}} W^K(n\ell_\alpha, n\ell_\alpha) \left(\sum_{\text{impair}} \hat{r} \left\{ \begin{matrix} K & 1 & r \\ \ell_\alpha & \ell_\alpha & \ell_\alpha \end{matrix} \right\} D[(KO)(r1)K] \right) \quad (\text{A5-13})$$

3°) Opérateurs d'échange dont l'interaction spin-orbite concerne l'électron externe.

Si W_e est l'un de ces opérateurs, les éléments de matrice (en base jj) de $W_e + W_e^+$ sont proportionnels à :

$$\sum_K \frac{C_r^E C_r'}{\Delta E_i} \sum_{ji} \left(\begin{array}{c} \text{Diagram 1} \\ \text{Diagram 2} \end{array} \right) \quad (\text{A5-14})$$

où la sommation sur K se limite aux valeurs de K de même parité que $\ell + \ell_\alpha$, puisqu'intervient là une interaction électrostatique d'échange. Ainsi la somme S_3 de ces diagrammes s'écrit :

$$S_3 = \sum_{\substack{\text{même parité} \\ \text{que } \ell + \ell_\alpha}} Z^K(n\ell_\alpha, n\ell) \left[\sum_r \hat{r} \left\{ \begin{matrix} K & 1 & r \\ \ell & \ell_\alpha & \ell \end{matrix} \right\} \left(E[(KO)(r1)K] + (-)^{K+r+1} E[(r1)(KO)K] \right) \right] \quad (\text{A5-15})$$

où $Z^K(n\ell_\alpha, n\ell)$ est une nouvelle constante radiale.

4°) Opérateurs d'échange dont l'interaction spin-orbite concerne le trou.

Les éléments de matrice (en base jj) de $W_c + W_c^+$ (où W_c est un de ces diagrammes) sont proportionnels à :

$$\sum_{\substack{K \\ \text{même parité} \\ \text{que } l+l_\alpha}} \frac{C_r^E C_r'}{\Delta E_i} \sum_{ji} \left(\begin{array}{c} 4 \\ - \\ j_i \\ - \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \xrightarrow{K} \\ 0 \\ \xrightarrow{K} \\ + \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \\ \\ \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ - \\ j_i \\ - \\ 3 \end{array} \begin{array}{c} K \\ \xrightarrow{K} \\ 0 \\ \xrightarrow{K} \\ + \end{array} \begin{array}{c} 4 \\ \\ \\ \\ 2 \end{array} \right) \quad (A5-16)$$

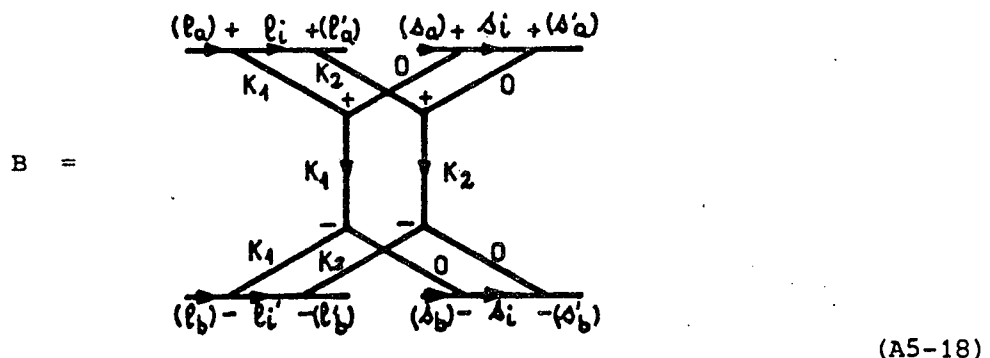
et la somme S_4 de ces diagrammes s'écrit alors :

$$S_4 = \sum_K Z^K (n_l, n_{\alpha'} l_{\alpha'}) \left[\sum_r \hat{r} \left\{ \begin{array}{c} K \quad 1 \quad r \\ l_{\alpha} \quad l \quad l_{\alpha} \end{array} \right\} \left(E[(r1)(KO)K] + (-)^{r+K+1} E[(KO)(r1)K] \right) \right] \quad (A5-17)$$

même parité que $l + l_{\alpha}$

B - Diagrammes biélectrostatiques à deux "ponts"

On désigne par ce nom les diagrammes du type 1e et 1f (cf. fig. 1, chapitre I). Leur étude utilise de façon systématique la réduction du graphe B :



En éliminant les branches 0 et en utilisant le théorème YLV4, on montre :

$$B = \sum_K \frac{(\hat{K}_1 \hat{K}_2)^2}{2} (-)^{l_a + l'_a + l_b + l'_b} \left\{ \begin{array}{c} K_1 \quad K_2 \quad K \\ l'_a \quad l_a \quad l_i \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} K_1 \quad K_2 \quad K \\ l'_b \quad l_b \quad l'_i \end{array} \right\}$$

(A5-19)

En utilisant cette relation, il est facile de montrer que les éléments de matrice, en base entièrement découplée, des diagrammes biélectroniques directs s'écrivent :

$$\sum_K X_K$$

(A5-20)

où la sommation sur K porte sur toutes les valeurs de K (quelle que soit leur parité). Ainsi la somme des diagrammes biélectroniques directs s'écrit :

$$\sum_K X_K^K(n \ell_\alpha, n \ell_\alpha) D[(KO)(KO)K] \quad (A5-21)$$

On montre de la même façon que la somme des diagrammes biélectroniques d'échange s'écrit :

$$\sum_K Y_K^K(n \ell_\alpha, n \ell_\alpha) E[(KO)(KO)K] \quad (A5-22)$$

APPENDICE 6

Les éléments de matrice, en base de Racah (couplage jk), des interactions électrostatiques et spin-orbite et de l'hamiltonien Zeeman ont été calculés numériquement pour une configuration $(2p^5 nd + 2p^5(n+1)s)$. Ces calculs ont en partie été effectués grâce au programme AGENAC (réalisé au laboratoire Aimé Cotton par A. Carlier et Y. Bordarier) (79). Les différents niveaux sont repérés par leurs nombres quantiques $|j_1, k; J\rangle$ ($\vec{j}_1 = \vec{l}_\alpha + \vec{s}_\alpha$ est le moment cinétique total du coeur et $\vec{k} = \vec{j}_1 + \vec{l}$). Ceux dotés d'une astérisque sont des niveaux $2p^5(n+1)s$.

A - Interaction électrostatique

Les constantes radiales utilisées ici pour décrire l'interaction électrostatique à l'intérieur de chacune des configurations $2p^5 nd$ et $2p^5(n+1)s$ sont celles introduites par Brink et Satcher (cf. réf. (1), pages 178 à 180). Elles sont proportionnelles aux intégrales $F^K(2p, n\ell)$ et $G^K(2p, n\ell)$ introduites au chapitre I (équations I-163) :

$$F_K = e^2 \frac{F^K}{D_K} \qquad G_K = e^2 \frac{G^K}{D_K} \qquad (A6-1)$$

où les dénominateurs D_K sont :

$$\begin{aligned} D_1(p,d) &= 15 & ; & & D_2(p,d) &= 35 & ; & & D_3(p,d) &= 245 \\ D_1(p,s) &= 3 \end{aligned}$$

Les deux constantes J et K caractérisent l'intensité du couplage électrostatique, direct et d'échange, entre les configurations $2p^5 nd$ et $2p^5(n+1)s$:

$$J = \frac{1}{5} e^2 R^2 (2p, (n+1)s ; 2p, nd)$$

$$K = \frac{1}{3} e^2 R^1 (2p, (n+1)s ; nd, 2p) \quad (A6-2)$$

Enfin, le paramètre S est la différence des termes scalaires des deux configurations.

J = 3 et 4

$ 3/2, 7/2; 4\rangle$	$ 3/2, 7/2; 3\rangle$	$ 3/2, 5/2; 3\rangle$	$ 1/2, 5/2; 3\rangle$
$-2F_2$			
	$-2F_2 + \frac{120}{7} G_3$	$\frac{20}{7} \sqrt{6} G_3$	$-\frac{60}{\sqrt{21}} G_3$
		$5F_2 + \frac{20}{7} G_3$	$\sqrt{14} F_2 - 10\sqrt{\frac{3}{7}} G_3$
			$10G_3$

J = 2

$ 3/2, 3/2; 2\rangle^*$	$ 3/2, 3/2; 2\rangle$	$ 3/2, 5/2; 2\rangle$	$ 1/2, 5/2; 2\rangle$	$ 1/2, 3/2; 2\rangle$
$S - 3G_{15}$	J	0	0	J
	0	0	0	$-7F_2$
		$5F_2$	$\sqrt{14} F_2$	0
			0	0
				0

$$J = 1$$

$ 3/2, 1/2; 1\rangle$	$ 1/2, 3/2; 1\rangle$	$ 3/2, 3/2; 1\rangle$	$ 3/2, 3/2; 1\rangle^*$	$ 1/2, 1/2; 1\rangle^*$
$-7F_2 + \frac{20}{3}G_1$	$\frac{20}{3}G_1$	$\frac{20}{3}G_1$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}(J+2K)$	$\frac{4}{3}(J-K)$
	$\frac{20}{3}G_1$	$-7F_2 + \frac{20}{3}G_1$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}(J-K)$	$\frac{1}{3}(J-4K)$
		$\frac{20}{3}G_1$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}(J-K)$	$\frac{1}{3}(J-4K)$
			$S - \frac{7}{3}G_{1S}$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}G_{1S}$
				$S - \frac{5}{3}G_{1S}$

$$J = 0$$

$ 1/2, 1/2; 0\rangle^*$	$ 3/2, 1/2; 0\rangle$
$S - 3G_{1S}$	$\sqrt{2}J$
	$-7F_2$

B - Interaction spin-orbite

J = 3 et 4

$ 3/2, 7/2; 4\rangle$	$ 3/2, 7/2; 3\rangle$	$ 3/2, 5/2; 3\rangle$	$ 1/2, 5/2; 3\rangle$
$-\frac{\Sigma_P}{2} + \Sigma_D$			
	$-\frac{2\Sigma_P}{2} - \frac{9}{7}\Sigma_D$	$\frac{2\sqrt{6}}{7}\Sigma_D$	0
		$-\frac{\Sigma_P}{2} + \frac{11}{14}\Sigma_D$	0
			$\Sigma_P + \Sigma_D$

J = 2

$ 3/2, 3/2; 2\rangle^*$	$ 3/2, 3/2; 2\rangle$	$ 3/2, 5/2; 2\rangle$	$ 1/2, 5/2; 2\rangle$	$ 1/2, 3/2; 2\rangle$
$-\frac{\Sigma_{PS}}{2}$	0	0	0	0
	$-\frac{\Sigma_P}{2} + \frac{3}{5}\Sigma_D$	$\frac{\sqrt{21}}{5}\Sigma_D$	0	0
		$-\frac{\Sigma_P}{2} - \frac{11}{10}\Sigma_D$	0	0
			$\Sigma_P - \frac{7}{5}\Sigma_D$	$\frac{\sqrt{6}}{5}\Sigma_D$
				$\Sigma_P + \frac{9}{10}\Sigma_D$

J = 1

$ 1/2, 1/2; 1\rangle$	$ 1/2, 3/2; 1\rangle$	$ 3/2, 3/2; 1\rangle$	$ 3/2, 3/2; 1\rangle^*$	$ 1/2, 1/2; 1\rangle^*$
$-\frac{\sum p}{2} + \frac{\sum D}{2}$	0	$\sum D$	0	0
	$\sum p - \frac{3}{2} \sum D$	0	0	0
		$-\frac{\sum p}{2} - \sum D$	0	0
			$-\frac{\sum ps}{3}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3} \sum ps$
				$\frac{5}{6} \sum ps$

J = 0

$ 1/2, 1/2; 0\rangle^*$	$ 3/2, 1/2; 0\rangle$
$\sum ps$	0
	$-\frac{\sum p}{2} - \frac{3}{2} \sum D$

C - Hamiltonien Zeeman

On n'a étudié ici que les termes les plus importants de l'hamiltonien Zeeman, c'est-à-dire ceux proportionnels aux moments cinétiques et aux spins du trou ($\vec{\ell}_\alpha$ et \vec{s}_α) et de l'électron externe ($\vec{\ell}$ et \vec{s}). Les éléments de matrice, en base de Racah, des composantes suivant Oz de ces opérateurs s'écrivent :

$$\langle j_1, k; J m | V_0^{(1)} | j_1', k'; J' m' \rangle = (-)^{J-m} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \langle j_1, k; J || V^{(1)} || j_1', k'; J' \rangle \quad (\text{A6-3})$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle j_1, k; J || \vec{\ell}_\alpha || j_1', k'; J' \rangle &= \delta(\ell, \ell') (-)^{J'+k+k'+j_1+j_1'+\ell_\alpha+\ell} \hat{J} \hat{J}' \hat{k} \hat{k}' \hat{j}_1 \hat{j}_1' \\ &\times \sqrt{\ell_\alpha (\ell_\alpha + 1) (2\ell_\alpha + 1)} \begin{Bmatrix} k & 1 & k' \\ J' & s & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & 1 & j_1' \\ k' & \ell & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_\alpha & 1 & \ell_\alpha \\ j_1' & s_\alpha & j_1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A6-4})$$

$$\begin{aligned} \langle j_1, k; J || \vec{s}_\alpha || j_1', k'; J' \rangle &= \delta(\ell, \ell') (-)^{J'+k+k'+\ell_\alpha+\ell+1} \hat{J} \hat{J}' \hat{k} \hat{k}' \hat{j}_1 \hat{j}_1' \sqrt{\frac{3}{2}} \\ &\times \begin{Bmatrix} k & 1 & k' \\ J' & s & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & 1 & j_1' \\ k' & \ell & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_\alpha & 1 & s_\alpha \\ j_1' & \ell_\alpha & j_1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A6-5})$$

$$\begin{aligned} \langle j_1, k; J || \vec{\ell} || j_1', k'; J' \rangle &= \delta(\ell, \ell') \delta(j_1, j_1') (-)^{J'+j_1+\ell-\frac{1}{2}} \\ &\times \hat{J} \hat{J}' \hat{k} \hat{k}' \sqrt{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \begin{Bmatrix} k & 1 & k' \\ J' & s & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell & 1 & \ell \\ k' & j_1 & k \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A6-6})$$

$$\langle j_1, k; J || \vec{s} || j_1', k'; J' \rangle = \delta(\ell, \ell') \delta(j_1, j_1') \delta(k, k') (-)^{J+k-\frac{1}{2}} \hat{J} \hat{J}' \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{Bmatrix} s & 1 & s \\ J' & k & J \end{Bmatrix} \quad (\text{A6-7})$$

Dans les tableaux suivants, nous avons utilisé la notation :

$$x m_J = \sqrt{J^2 - m^2} \quad (\text{A6-8})$$

APPENDICE 7

Dans cet appendice, nous exposons succinctement les méthodes utilisées pour ajuster les paramètres des différents modèles introduits : les données expérimentales ont été analysées en utilisant la méthode des moindres carrés, qui est présentée au premier paragraphe. Dans un second paragraphe, on a discuté rapidement des méthodes numériques de minimisation de la fonction d'erreur.

A - Méthode des moindres carrés

Les notions abordées dans ce paragraphe sont exposées dans de nombreux ouvrages de statistique élémentaire (cf. par exemple (152)) : nous n'en présenterons ici qu'un résumé succinct.

Considérons n données expérimentales y_i qui sont les résultats des mesures de n grandeurs physiques Y_i . On suppose^{exp} que, par ailleurs, on sait décrire les grandeurs Y_i mesurées par p paramètres θ_α ($p < n$) suivant la relation :

$$y_i = f_i(\theta_1, \dots, \theta_\alpha, \dots, \theta_p) \quad (\text{A7-1})$$

Les paramètres θ_α sont inconnus et on désire les déterminer à partir des n résultats expérimentaux y_i . Si $n > p$, le système $\{y_i = f_i(\dots \theta_\alpha \dots)\}_{i=1, \dots, n}$ est surdéterminé ; en général, les n données expérimentales sont incompatibles et le système ne possède aucune solution. A cela, il existe plusieurs raisons qui sont l'existence d'erreurs expérimentales ou éventuellement l'insuffisance du modèle utilisé pour décrire les n résultats y_i . Pour en tenir compte, on est alors amené à considérer les résultats des mesures des grandeurs Y_i comme des variables aléatoires y_i , qu'on écrit :

$$y_i = f_i(\dots \theta_\alpha \dots) + \varepsilon_i \quad (\text{A7-2})$$

Les ε_i sont aussi des variables aléatoires. Leurs valeurs moyennes $\overline{\varepsilon_i}$ sont supposées nulles, ce qui traduit deux hypothèses :

■ On admet qu'il n'existe aucune erreur systématique dans les résultats y_i (i.e. toutes les causes d'erreurs expérimentales sont considérées comme aléatoires).

■ On admet aussi que le modèle utilisé pour décrire les grandeurs Y_i est rigoureux (donc que la relation (A7-1) est exacte).

La méthode des moindres carrés consiste à adopter comme détermination des paramètres inconnus θ_α les valeurs θ_α de ces paramètres minimisant la fonction d'erreur :

$$S = \sum_{i=1}^n p_i (y_{i,\text{exp}} - f_i(\dots \theta_\alpha \dots))^2 \quad (\text{A7-3})$$

p_i étant le poids statistique de la donnée y_i . Le choix des poids p_i n'est pas arbitraire : pour le justifier, considérons^{exp} pour l'instant que les distributions de probabilité des variables aléatoires y_i soient gaussiennes (de variance σ_i^2 (*)). La probabilité d'obtenir les résultats y_1, \dots, y_n lors des mesures des quantités Y_1, \dots, Y_n est alors proportionnelle à :

$$\exp \left(- \frac{1}{2} \sum_i \frac{\varepsilon_i^2}{\sigma_i^2} \right) \quad (\text{A7-4})$$

On admet généralement que le meilleur choix des paramètres θ_α est celui pour lequel obtenir l'ensemble des données expérimentales y_i ($i = 1, \dots, n$) est maximale (méthode du maximum de vraisemblance), de sorte que :

$$S = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_{i,\text{exp}} - f_i(\dots \theta_\alpha \dots))^2 \quad (\text{A7-5})$$

est alors minimum. Ainsi on est conduit à adopter (**):

$$p_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (\text{A7-6})$$

La minimisation de la fonction d'erreur S est très simple dans le cas où les grandeurs mesurées Y_i dépendent linéairement des paramètres inconnus θ_α . Il faut remarquer ici que cette hypothèse de linéarité n'est vérifiée dans

(*) La déviation standard σ_i peut être considérée ici comme l'erreur expérimentale Δy_i sur le résultat $y_{i,\text{exp}}$.

(**) Diverses justifications de ce choix ne faisant pas intervenir l'hypothèse de normalité des variables y_i existent (cf. par exemple (153)).

aucun des cas qui nous ont pratiquement intéressés ; toutefois, on peut toujours admettre qu'elle est valable localement, ce qui justifie son étude. Dans ce cas, en utilisant une notation matricielle (Y matrice colonne des y_i , θ matrice colonne des θ_α , ϕ matrice des gradients, soit $\phi_{i\alpha} = \frac{\partial f_i}{\partial \theta_\alpha}$, ε matrice colonne des erreurs), la relation (A7-2) devient :

$$Y = \phi\theta + \varepsilon \quad (\text{A7-7})$$

Avec le même type de notations, la fonction d'erreur s'écrit :

$$S = \varepsilon^t V^{-1} \varepsilon \quad (\text{A7-8})$$

où V est la matrice des variances des y_i (*). Minimiser S conduit à adopter :

$$\hat{\theta} = \frac{1}{\phi^t V^{-1} \phi} \phi^t V^{-1} Y \quad (\text{A7-9})$$

comme valeur des paramètres θ . Il faut remarquer que les $\hat{\theta}_\alpha$, étant construits à partir des y_i , sont des variables aléatoires ; ce sont des estimateurs des paramètres θ_α . De l'expression (A7-9), on déduit la valeur moyenne des $\hat{\theta}_\alpha$, soit :

$$\overline{\hat{\theta}} = \theta \quad (\text{A7-10})$$

Les $\hat{\theta}_\alpha$ sont donc des estimateurs non biaisés. Enfin, leur matrice de variance

$$\text{var}(\hat{\theta}) = \frac{(\hat{\theta} - \theta)(\hat{\theta} - \theta)^t}{n - p} \quad (\text{A7-11})$$

s'écrit ⁽¹⁵²⁾ :

$$\text{var}(\hat{\theta}) = \frac{S_{\min}}{n - p} \frac{1}{\phi^t V^{-1} \phi} \quad (\text{A7-12})$$

Cette dernière relation est utile dans la mesure où elle permet de déterminer la déviation standard $\Delta\theta_\alpha$ associée à chacune des déterminations $\hat{\theta}_\alpha$:

$$\Delta\theta_\alpha^2 = (\text{var } \hat{\theta})_{\alpha\alpha} \quad (\text{A7-13})$$

et les coefficients de corrélation entre deux déterminations $\hat{\theta}_\alpha$ et $\hat{\theta}_\beta$:

$$r_{\alpha\beta} = \frac{(\text{var } \hat{\theta})_{\alpha\beta}}{\Delta\theta_\alpha \Delta\theta_\beta} \quad (\text{A7-14})$$

Dans les cas qui nous ont intéressés aux chapitres III et IV, la fonction d'erreur totale $S = S_1 + S_2$ a été minimisée en deux parties (cf.

(*) Compte tenu de l'hypothèse d'indépendance des variables y_i , qui a été implicitement adoptée (cf. relation A7-4), cette matrice des variances s'écrit : $V_{ij} = \sigma_i^2 \delta(i, j)$.

Chapitre III, § I) : dans un premier temps, on a ajusté les p_1 paramètres caractérisant le spectre en champ nul des N niveaux pris en considération pour minimiser S_1 (*) :

$$S_1 = \sum_{j=1}^N (E_{j\text{exp}} - E_{j\text{cal}})^2 \quad (\text{A7-15})$$

Les p_a paramètres qui n'interviennent pas ou pratiquement pas dans la structure fine des doublets $d_4 d'_4$ et $d_1 d'_1$ sont alors considérés comme déterminés. Les déviations standard les affectant ont été calculées avec la relation (A7-12), donc :

$$\Delta\theta_\alpha^2 = \frac{S_1 \text{ min}}{N - p_1} \left(\frac{1}{\phi_E^t \phi_E} \right)_{\alpha\alpha} \quad (\text{A7-16})$$

où ϕ_E est la matrice $N \times p_1$ des gradients $\frac{\partial E_{j\text{cal}}}{\partial \theta_\alpha}$, qui a été déterminée sous la forme :

$$\phi_{Ej\alpha} = \left(R^t \frac{\partial H}{\partial \theta_\alpha} R \right)_{jj} \quad (\text{A7-17})$$

(avec H hamiltonien atomique écrit dans la base de Racah et R matrice de passage de la base de Racah à la base propre de H). Ces p_a premiers paramètres étant fixés à leur valeur ajustée, on minimise ensuite la fonction S_2 :

$$S_2 = \sum_a [\Delta E_a (H_a \text{ exp})]^2 \quad (\text{A7-18})$$

de façon à déterminer les p_b paramètres caractérisant la structure fine des doublets $d_4 d'_4$ et $d_1 d'_1$ et les p_c paramètres caractérisant l'hamiltonien Zeeman. Les déviations standard affectant ces p_2 paramètres ($p_2 = p_b + p_c$) sont évaluées suivant :

$$\Delta\theta_\alpha^2 = \frac{S_2 \text{ min}}{N_c - p_2} \left(\frac{1}{\phi_H^t \phi_H} \right)_{\alpha\alpha} \quad (\text{A7-19})$$

où N_c est le nombre de croisements de niveaux pris en compte et où ϕ_H est la matrice $N_c \times p_2$ des gradients $\frac{\partial \Delta E_a (H_a \text{ exp})}{\partial \theta_\alpha}$.

(*) Nous avons donc admis que les positions en énergie des différents niveaux étaient connues avec la même précision expérimentale. On a utilisé ici les mêmes notations qu'au chapitre III.

B - Minimisation de la fonction d'erreur

La minimisation de la fonction d'erreur se ramène formellement au problème de la minimisation d'une fonction à p variables, qui en général est un problème numérique délicat.

Nous avons vu au paragraphe précédent que, lorsque les grandeurs mesurées Y_i dépendent linéairement des paramètres inconnus θ_α , la minimisation de la fonction d'erreur (A7-5) est résolue simplement de façon algébrique (la position du minimum est donnée par la relation A7-9). Toutefois, dans aucun des cas qui nous ont pratiquement intéressés, la dépendance des grandeurs mesurées en fonction des paramètres inconnus n'est strictement linéaire. Pour minimiser la fonction d'erreur, une première méthode consiste alors à linéariser localement (au voisinage du point d'essai) les équations $Y_i = f_i(\theta_\alpha)$; la fonction d'erreur $S(\theta_\alpha)$ est ainsi assimilée à un paraboloidé tangent, dont on peut calculer le minimum; en réitérant le processus, on est susceptible de déterminer le minimum de la fonction S . Cette méthode (dite méthode des gradients) présente un grave inconvénient: dans certains problèmes fortement non linéaires, elle peut conduire à des divergences ou à des oscillations (suivant la position du point d'essai). De plus, chaque itération, nécessitant le calcul de la matrice des gradients $\frac{\partial f_i}{\partial \theta_\alpha}$, met en cause des calculs machine longs et délicats. La méthode des gradients doit donc être réservée à l'analyse de problèmes quasi-linéaires (pour lesquels elle converge très rapidement).

La plupart des problèmes qui nous ont intéressés étant fortement non linéaires, nous lui avons préféré une méthode d'exploration directe de la fonction d'erreur S , basée sur l'algorithme du simplexe. Dans plusieurs cas, nous avons comparé les deux méthodes de minimisation; ces comparaisons ont toujours été à l'avantage de la méthode du simplexe, que nous avons alors systématiquement utilisée.

Ajoutons ici que la quasi-totalité des calculs machine présentés dans ce mémoire ont été effectués sur l'UNIVAC 1110 de l'Université Paris XI.

APPENDICE 8

Les fonctions d'onde des niveaux des configurations ($2p^5 3d + 2p^5 4s$) sont ici exprimées sur la base des états $|j_1 k J\rangle$ en couplage de Racah. Les états dotés d'une astérisque sont les états $4s$. Les coefficients tabulés sont les produits scalaires $\langle \alpha | j_1 k J \rangle$, $|\alpha\rangle$ étant l'un des niveaux $3d$ ou $4s$.

J = 3 et 4

Paschen	$ \frac{3}{2}, \frac{7}{2}; 4\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{7}{2}; 3\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; 3\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 3\rangle$
$3d'_4$	1			
$3d_4$		1,000	0,008	- 0,002
$3d'_1$		- 0,008	0,996	0,087
$3s'''_1$		0,002	- 0,087	0,996

J = 2

Paschen	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; 2\rangle^{\star}$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; 2\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; 2\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; 2\rangle$
$2s_5^{\star}$	1,000	- 0,018	0,000	0,001	- 0,011
$3d_3$	0,016	0,990	- 0,008	0,008	- 0,143
$3d_1^{\prime\prime}$	0,000	0,009	0,996	0,087	0,007
$3s_1^{\prime\prime\prime}$	0,000	0,000	- 0,087	0,994	0,060
$3s_1^{\prime\prime}$	0,013	0,143	- 0,003	- 0,060	0,988

J = 1

Paschen	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; 1\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; 1\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; 1\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; 1\rangle^{\star}$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1\rangle^{\star}$
$3d_5$	0,979	0,019	0,198	0,003	- 0,038
$3s_1^{\prime}$	- 0,042	0,992	0,114	- 0,016	- 0,007
$3d_2$	- 0,195	- 0,120	0,973	- 0,020	- 0,010
$2s_4^{\star}$	- 0,011	0,012	0,019	0,994	- 0,109
$2s_2^{\star}$	0,034	0,008	0,020	0,109	0,993

J = 0

Paschen	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0\rangle^{\star}$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; 0\rangle$
$2s_3^{\star}$	0,999	0,032
$3d_6$	- 0,032	0,999

APPENDICE 9

Dans cet appendice, nous présentons une analyse phénoménologique de l'effet Zeeman des niveaux 4d, qui décrit a priori l'existence de couplages quelconques entre états de coeur $j_1 = 3/2$. Cette analyse a été développée dans le but d'interpréter nos résultats concernant les croisements de niveaux observés dans la configuration 4d.

Dans ce modèle, les 8 niveaux de la sous-configuration 4d de coeur $3/2$ (niveaux $d'_1, d''_1, d_2, d_3, d_4, d'_4, d_5$ et d_6) sont considérés comme des combinaisons a priori d'états $d | j_1 = 3/2, k; J \rangle$. La description complète de leurs fonctions d'onde nécessite alors trois paramètres : en effet, il n'existe qu'un seul niveau correspondant à chacune des valeurs extrêmes de J ($J=4$ et $J=0$), ces niveaux (niveaux d'_4 et d_6) peuvent donc être identifiés sans ambiguïté aux états $| 3/2, 7/2; 4 \rangle$ et $| 3/2, 1/2; 0 \rangle$. Pour chacune des autres valeurs de J ($J=1, 2$ ou 3), il existe deux niveaux $|\alpha \rangle$ et $|\beta \rangle$ qui peuvent être décrits à partir des deux états $| j_1 = 3/2, k = J \pm 1/2; J \rangle$ avec un seul paramètre ; en effet la matrice de passage de ces deux états de Racah aux deux niveaux $|\alpha \rangle$ et $|\beta \rangle$ est une simple matrice de rotation dans un espace de dimension 2, qui s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \cos \theta_{(J)} & \sin \theta_{(J)} \\ -\sin \theta_{(J)} & \cos \theta_{(J)} \end{vmatrix} \quad (A9-1)$$

Compte tenu des approximations de ce modèle ^(*), les états propres de l'hamiltonien atomique H_0 en champ magnétique nul peuvent être définis dans la base de Racah par les trois paramètres $\theta(J)$ (avec $J=1, 2$ et 3).

(*) En supposant que j_1 est un bon nombre quantique, on néglige les couplages entre états de coeurs différents. Cette approximation est justifiée dans la mesure où l'interaction spin-orbite du coeur est de loin la plus importante des interactions de symétrie non sphérique.

A partir de ces trois paramètres, il est facile de décrire l'ensemble de l'hamiltonien atomique dans la base des 8 niveaux considérés (notés $|4d_i\rangle$) : en effet, on sait calculer l'hamiltonien Zeeman H_Z

$$H_Z = (g_L L_Z + g_S S_Z) \mu_B H \quad (A9-2)$$

dans la base de Racah (cf appendice 6). Alors l'hamiltonien atomique total (i.e. en présence d'un champ magnétique) s'écrit dans la base $4d_i$:

$$H = E + R^t H_Z R \quad (A9-3)$$

où E est la matrice diagonale caractérisant l'hamiltonien en champ nul dans sa base propre $\{|4d_i\rangle\}$ et R est la matrice de passage de la base de Racah à la base $\{|4d_i\rangle\}$. Les énergies en champ nul des niveaux de la configuration 4d sont bien connues expérimentalement ⁽⁵¹⁾ ; ainsi, dans cette description de l'hamiltonien atomique H, les seules inconnues sont les 3 paramètres $\theta(J)$ (J=1,2 et 3) introduits par la matrice de changement de base R.

Les 3 paramètres $\theta(J)$ ont été ajustés de façon à rendre compte des positions des croisements de niveaux observés dans la configuration 4d. Ceux-ci ne mettant en cause que des niveaux $J \geq 2$ sont très peu sensibles aux fonctions d'onde des états $J=1$, c'est pourquoi on a adopté pour celles-ci la description obtenue lors de l'analyse globale de la configuration 4d ⁽⁷¹⁾ ($\sin \theta(J=1) \sim 0,24$). Si on adopte l'expression (A9-2) pour décrire l'hamiltonien Zeeman, l'ajustement des paramètres $\theta(J=2)$ et $\theta(J=3)$ ne permet pas d'améliorer la description des croisements de niveaux observés (les valeurs optimales de ces paramètres ($\sin \theta(J=3) \sim 0,1$; $\sin \theta(J=2) \sim 0,05$) semblent d'ailleurs conduire à une très faible rotation entre la base de Racah et la base propre). Dans la mesure où, par ailleurs, on peut difficilement envisager des mélanges importants entre états de coeurs différents, ceci indique que les positions des croisements de niveaux que nous avons mesurés ne peuvent être interprétées par la seule description d'un couplage angulaire ad hoc dans la configuration 4d, mais qu'il est aussi nécessaire de compléter l'expression (A9-2) de l'hamiltonien Zeeman.

Le même modèle a été utilisé pour déterminer l'intérêt de tenir compte de l'ensemble des corrections linéaires en champ, à une particule. L'hamiltonien Zeeman est alors décrit sous la forme :

$$H_Z = \sum_{i=1,2} (g_{L_i} l_{iz} + g_{S_i} s_{iz} + g_{X_i} \{ C_i^{(2)} s_i \}^{(1)}) \mu_B H \quad (A9-4)$$

(où l'indice $i=1$ et 2 caractérise respectivement les variables du coeur $2p^5$ et de l'électron externe). Seuls les 3 paramètres $g_{s_1} + 2g_{l_1}$, g_{s_2} et g_{l_2} se sont avérés significatifs. Leur prise en compte a conduit à une nette amélioration de la description des croisements de niveaux $4d_4d'_4$ et $4d'_1d''_1$ toutefois les corrections introduites sont trop importantes pour qu'elles puissent être attribuées à des effets d'origine relativiste (cf chapitre I §, IV-B). Ce résultat confirme donc l'intérêt de l'analyse détaillée de l'influence des interactions de configurations sur l'hamiltonien Zeeman de la configuration $4d$ (cf chapitre IV).

REFERENCES

- (¹) E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY, "The theory of atomic spectra"
Cambridge, University Press (1935)
- (²) J.C. SLATER, "Quantum theory of atomic structure"
Mc Graw Hill Book Company, New York (1960)
- (³) G. RACAH, Phys. Rev. 62, 438 (1942)
- (⁴) B. DECOMPS, Thèse, Université de Paris (1969)
- (⁵) J.C. SLATER, Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
- (⁶) B.R. JUDD, "Second Quantization and Atomic Spectroscopy"
The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967)
- (⁷) G. RACAH, Phys. Rev. 63, 367 (1943)
Un exposé plus simple de la notion de séniorité peut être trouvé
dans : I.I. SOGEL'MAN, "Introduction to the theory of atomic spectra"
Pergamon Press, Oxford (1972)
- (⁸) B.R. JUDD, "Operator techniques in atomic spectroscopy",
Mc Graw Hill Book Company, New York (1963)
- (⁹) J. GOLDSTONE, Proc. Roy. Soc. (London) A239, 267 (1957)
- (¹⁰) A.P. YUTSIS, I.B. LEVINSON, V. VANAGAS, "Mathematical Apparatus of
the theory of Angular Momentum", Israël Program for Scientific
Translations, Jérusalem (1962).
Cet ouvrage est la traduction d'une édition publiée en russe,
(Vilna, 1960). Les noms de ces auteurs sont parfois orthographiés
A. JUCYS, J. LEVINSONAS, V. VANAGAS.
- (¹¹) P.A.M. DIRAC, "The principles of quantum mechanics"
Oxford University Press (1947)
- (¹²) L. LANDAU, E. LIFCHITZ, "Mécanique Quantique",
Mir, Moscou (1966)
- (¹³) R.P. FEYNMAN, Phys. Rev. 76, 769 (1949)
- (¹⁴) G.C. WICK, Phys. Rev. 80, 268 (1950)
- (¹⁵) S.S. SCHWEBER, H.A. BETHE, F. DE HOFFMAN, "Mesons and Fields",
Volume 1, Row, Peterson and Company, Evanston, Illinois (1955)
- (¹⁶) J. ČIŽEK, J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966)

- (¹⁷) P.G.H. SANDARS, "Graphical Methods in Angular Momentum Theory", dans "Atomic Physics and Astrophysics", Volume 1, Brandeis University Summer Institute in Theoretical Physics, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris (1969)
- (¹⁸) D.M. BRINK, G.R. SATCHER, "Angular Momentum", Clarendon Press, Oxford (1968)
- (¹⁹) S. FENEUILLE, Thèse, Université de Paris (1967)
- (²⁰) E. EL BAZ, B. CASTEL, "Graphical methods of spin algebras in Atomic, Nuclear, and Particle Physics", Marcel Dekker, New York (1972)
- (²¹) Z.B. GOLDSCHMIDT, Phys. Rev. A3, 1872 (1971)
- (²²) S. FENEUILLE, J. de Phys. 28, 61 (1967)
- (²³) D.M. BRINK, G.R. SATCHER, Nuovo Cimento 4, 550 (1956)
- (²⁴) R.P. FEYNMAN, Phys. Rev. 76, 749 (1949)
- (²⁵) E. EL BAZ, J. LAFOUCRIERE, B. CASTEL, "Traitement graphique de l'algèbre des moments angulaires", Masson, Paris (1969)
- (²⁶) Y. BORDARIER, Thèse, Université de Paris (1970)
- (²⁷) A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Dunod, Paris (1960)
- (²⁸) C. LHUILLIER, Thèse, Paris (1976)
- (²⁹) A.R. EDMONDS, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press (1957)
- (³⁰) R.D. COWAN, K.L. ANDREW, J. Opt. Soc. Am. 55, 502 (1965)
- (³¹) G.H. SHORTLEY, B. FRIED, Phys. Rev. 54, 749 (1938)
- (³²) L. ARMSTRONG, J. Math. Phys. 7, 1891 (1966)
- (³³) L. ARMSTRONG, S. FENEUILLE, Phys. Rev. 173, 58 (1968)
- (³⁴) H.H. MARVIN, Phys. Rev. 71, 102 (1947)
- (³⁵) F.R. INNES, Phys. Rev. 91, 31 (1953)
- (³⁶) M. BLUME, R.E. WATSON, Proc. Roy. Soc. A-270, 127 (1962)
- (³⁷) S. YANAGAWA, J. Phys. Soc. Japan 10, 1029 (1955)
- (³⁸) K.N. HUANG, Phys. Rev. A22, 1775 (1980)
- (³⁹) A.P. STONE, Proc. Phys. Soc. 74, 424 (1959)

- (⁴⁰) J. BAUCHE, J. de Phys. 30, C1-37 (1969)
- (⁴¹) K. RAJNAK, B.G. WYBOURNE, Phys. Rev. 132, 280 (1963)
- (⁴²) S. FENEUILLE, J. de Phys. 30, C1-31 (1969)
- (⁴³) R.E. TREES, Phys. Rev. 83, 756 (1951)
Phys. Rev. 84, 1089 (1951)
Phys. Rev. 85, 382 (1952)
- (⁴⁴) E. KOENIG, Thèse de 3ème cycle, Paris (1970)
- (⁴⁵) A. ABRAGAM, J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 92, 1448 (1953)
- (⁴⁶) M. PHILLIPS, Phys. Rev. 76, 1803 (1949)
- (⁴⁷) F.R. INNES, C.W. UFFORD, Phys. Rev. 111, 194 (1958)
- (⁴⁸) F.D. COLEGROVE, P.A. FRANKEN, R.R. LEWIS, R.H. SANDS,
Phys. Rev. Lett. 3, 420 (1959)
- (⁴⁹) H.W.B. SKINNER, E.T.S. APPELYARD, Proc. Roy. Soc. A117, 224 (1928)
- (⁵⁰) J. VAN ECK, F.J. DE HEER, J. KISTEMAKER, Physica 28, 1184 (1962)
- (⁵¹) E. GIACOBINO, F. BIRABEN, G. GRYNBERG, B. CAGNAC
J. de Phys. 38, 623 (1977)
E. GIACOBINO, F. BIRABEN, E. DE CLERCQ, K. WOHRER-BEROFF,
G. GRYNBERG, J. de Phys. 40, 1139 (1979)
- (⁵²) P. RIVIERE, Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)
- (⁵³) N. BILLY, Thèse de 3ème cycle, Paris (1977)
- (⁵⁴) C. LHUILLIER, J.P. FAROUX, N. BILLY, J. de Phys. 37, 335 (1976)
- (⁵⁵) P.C. THONEMANN, Nature 158, 61 (1946)
P.C. THONEMANN, J. MOFFATT, D. ROAF, J.H. SANDERS
Proc. Roy. Soc. 61, 483 (1948)
- (⁵⁶) C.D. MOAK, H. REESE, W.M. GOOD, Nucleonics 9, n° 3, 18 (1951)
- (⁵⁷) D. BLANC, A. DEGEILH, J. de Phys. Rad. 22, 230 (1961)
- (⁵⁸) A.N. SERBINOV, V.I. PETROV, Pribor. Tekh. Eksper. 5, 3 (1958)
- (⁵⁹) L.K. GOODWIN, Rev. Sc. Instr. 29, 374 (1958)
- (⁶⁰) M. YAR KHAN, S. ALI KHAN, J. Phys. E5, 76 (1972)
- (⁶¹) H.P. EUBANK, R.A. PECK, R. TRUPELL, Rev. Sc. Instr. 25, 989 (1954)
- (⁶²) C. FERT, N. COLOMBIE, B. FAGOT, P.V. CHUONG, Colloque du C.N.R.S.
"Le bombardement ionique", Ed. du C.N.R.S. (1962)

- (⁶³) M.D. GABOVICH, G.N. P'JANKOV, Ukr. Fiz. Zh. 3, 419 (1958)
- (⁶⁴) F. PASCHEN, Ann. der Phys. 60, 405 (1919)
- (⁶⁵) P. MARTIN, J. CAMPOS, J. Phys. B 10, 1265 (1977)
- (⁶⁶) P.F. GRUZDEV, A.V. LOGINOV, Opt. Spectrosc. 33, 650 (1972)
Opt. Spectrosc. 35, 1 (1973)
- (⁶⁷) J.Z. KLOSE, Phys. Rev. 141, 181 (1966)
- (⁶⁸) G.M. LAWRENCE, H.S. LISZT, Phys. Rev. 178, 122 (1969)
- (⁶⁹) P. MARTIN, J. CAMPOS, J. Opt. Soc. Am. 67, 1327 (1977)
- (⁷⁰) A.L. OSHIROVICH, Y.F. VEROLAINEN, Opt. Spectrosc. 22, 181 (1967)
- (⁷¹) S. LIBERMAN, Thèse, Paris (1971)
- (⁷²) C.E. MOORE, "Atomic Energy Levels", N.B.S. (1971)
- (⁷³) J.B. GREEN, J.A. PEOPLES Jr. , Phys. Rev. 54, 602 (1938)
- (⁷⁴) H.A. BETHE, E.E. SALPETER, "Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms", in Handbuch der Physik 35, Springer-Verlag, Berlin , Göttingen Heidelberg (1957)
- (⁷⁵) N. BILLY, C. LHUILLIER, J.P. FAROUX, J. de Phys. Lett. 38, L-429 (1977)
- (⁷⁶) C.J. HUMPHREYS, H.J. KOSTKOWSKI, J. Res. Nat. Bur. Standards 49, 73 (1952)
- (⁷⁷) I. JOHANSSON, Arkiv Fysik 25, 381 (1963)
- (⁷⁸) U. LIFZEN, Arkiv Fysik 38, 317 (1968)
- (⁷⁹) A. CARLIER, Y. BORDARIER, Programme AGENAC, brochure interne au laboratoire Aimé Cotton
- (⁸⁰) G.H. SHORTLEY, Phys. Rev. 44, 666 (1933)
Cf. également réf. (¹), p. 314
- (⁸¹) P.W. MURPHY, J. Opt. Soc. Am. 58, 1200 (1968)
- (⁸²) R.A. LILLY, J. Opt. Soc. Am. 66, 245 (1976)
- (⁸³) S. LIBERMAN, Physica 69, 598 (1973) - Cf. aussi (⁷¹)
- (⁸⁴) R.A. LILLY, J. Opt. Soc. Am. 66, 971 (1976)
- (⁸⁵) R.D. COWAN, J. Physique 31, C4-191 (1970)
- (⁸⁶) M. KLAPISCH, Thèse, Paris (1969)
M. AYMAR, J. Physique 36, 299 (1975)

- (⁸⁷) H.E. SARAPH, M.J. SEATON, Phil. Trans. Roy. Soc. A271, 1 (1971)
- (⁸⁸) R.D. COWAN, J. Opt. Soc. Am. 58, 924 (1968)
- (⁸⁹) J.P. CONNERADE, Contemp. Phys. 19, 415 (1978)
- (⁹⁰) D.C. GRIFFIN, K.L. ANDREW, R.D. COWAN, Phys. Rev. 177, 62 (1969)
- (⁹¹) A.R.P. RAU, U. FANO, Phys. Rev. 167, 7 (1968)
- (⁹²) M.W.D. MANSFIELD, Proc. Roy. Soc. Lond. A346, 555 (1975)
- (⁹³) A.A. MAĪSTE, R.É. RUUS, M.A. ÉLANGO, Sov. Phys. JETP 52, 844 (1980)
- (⁹⁴) J.E. HANSEN, J. Phys. B5, 1083 (1972)
- (⁹⁵) J.E. HANSEN, J. Phys. B6, 1387 (1973)
- (⁹⁶) P. MILLIE, Communication personnelle
- (⁹⁷) S. FENEUILLE, M. KLAPISCH, E. KOENIG, S. LIBERMAN, Physica 48, 571 (1970)
- (⁹⁸) J.E. HANSEN, J. Phys. B6, 1751 (1973)
- (⁹⁹) J.R. WOODYARD, P.L. ALTICK, J. Phys. B8, 718 (1975)
- (¹⁰⁰) E. CLEMENTI, D.L. RAIMONDI, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
- (¹⁰¹) B. EDLÉN, "Atomic Spectra", in Handbuch der Physik, volume 27, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1964)
- (¹⁰²) E. KOENIG, Phys. Lett. 34A, 284 (1971)
Cf. aussi réf. (⁴⁴) et (⁹⁷)
- (¹⁰³) E. GIACOBINO, Thèse, Paris (1976)
K. BEROFF, Thèse de 3ème cycle, Paris (1978)
K. BEROFF, E. GIACOBINO, F. BIRABEN, G. GRYNBERG, Phys. Lett. 74A, 305 (1979)
- (¹⁰⁴) G. GRYNBERG, Thèse, Paris (1976)
- (¹⁰⁵) F. BIRABEN, E. GIACOBINO, G. GRYNBERG, Phys. Rev. A12, 2444 (1975)
- (¹⁰⁶) G.P. ANISINOVA, R.I. SEMENOV, Opt. Spectrosc. 48, 345 (1980)
- (¹⁰⁷) S.A. LEWIS, F.M.J. PICHANICK, V.W. HUGHES, Phys. Rev. A2, 86 (1970)
- (¹⁰⁸) M. BROYER, Thèse, Paris (1977)
J. VIGUE, Thèse, Paris (1978)
J. VIGUE, M. BROYER, J.C. LEHMANN, J. Physique 42, 937 (1981)
42, 949 (1981)
42, 961 (1981)

- (¹⁰⁹) G. GOUEDARD, Thèse, Paris (1982).
G. GOUEDARD, J.C. LEHMANN, J. Phys. Lett. 40, L-119 (1979) ;
Faraday Discussion 71/11 (1981)
- (¹¹⁰) A.W. MANTZ, J.K.G. WATSON, K.N. RAO, D.L. ALBRITTON,
A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE, J. Mol. Spect. 30, 180 (1971)
- (¹¹¹) H. LEFEBVRE-BRION, C.M. MOSER, R.K. NESBET, J. Chem. Phys. 35,
1702 (1961) ; J. Mol. Spect. 13, 418 (1964)
R.K. NESBET, J. Chem. Phys. 43, 4403 (1965)
J.A. HALL, J. SCHAMPS, J.M. ROBBE, H. LEFEBVRE-BRION,
J. Chem. Phys. 59, 3271 (1973)
- (¹¹²) a - D.N.B. HALL, Astrophys. J. 182, 977 (1973)
b - C.A. BARTH, W.G. FASTIE, C.W. HORD, J.B. PEARCE, K.K. KELLY,
A.I. STEWART, G.E. THOMAS, G.P. ANDERSON, O.F. RAPER,
Science 165, 1004 (1969)
R. BEER, Astrophys. J. 200, L-167 (1975)
c - P.D. FELDMAN, W.H. BRUNE, Astrophys. J. 209, L-45 (1976)
d - E.B. JENKINS, J.F. DRAKE, D.C. MORTON, J.B. ROGERSON,
L. SPITZER, D.G. YORK, Astrophys. J. Letters 181, 122 (1973)
e - L.J. RICKARD, P. PALMER, M. MORRIS, B. ZUCKERMAN, B.E. TURNER,
Astrophys. J. 199, L-75 (1975)
- (¹¹³) S.P. TARAFDAR, M.S. VARDYA, Astrophys. J. 171, 185 (1972)
Astrophys. J. 178, 503 (1972)
- (¹¹⁴) R.T. HODGSON, J. Chem. Phys. 55, 5378 (1971)
- (¹¹⁵) J.E. HESSER, K. DRESSLER, Astrophys. J. 142, 389 (1965)
J.E. HESSER, J. Chem. Phys. 48, 2518 (1968)
J.C. RICH, Astrophys. J. 153, 327 (1968)
V.D. MEYER, E.N. LASSETTRE, J. Chem. Phys. 54, 1608 (1971)
E.N. LASSETTRE, A. SKERBELE, J. Chem. Phys. 54, 1597 (1971)
L.C. LEE, J.A. GUEST, J. Phys. B 14, 3415 (1981)
- (¹¹⁶) R.W. NICHOLLS, J. Quant. Spect. Rad. Transf. 2, 433 (1962)
- (¹¹⁷) R.A. BERNHEIM, C. KITTRELL, D.K. VIERS, Chem. Phys. Lett. 51,
325 (1977) ; J. Chem. Phys. 69, 1308 (1978) ; p. 343, dans
"Advances in Laser Chemistry", Springer-Verlag (1978)
- (¹¹⁸) S.V. FILSETH, R. WALLENSTEIN, H. ZACHARIAS, Opt. Comm. 23, 231 (1977)
- (¹¹⁹) F.H.M. FAISAL, R. WALLENSTEIN, H. ZACHARIAS, Phys. Rev. Lett. 39,
1138 (1977)
- (¹²⁰) J.D. SIMMONS, A.M. BASS, S.G. TILFORD, Astrophys. J. 155, 345 (1969)
- (¹²¹) A.C. PROVOROV, B.P. STOICHEFF, S. WALLACE, J. Chem. Phys. 67, 5393 (1977)
- (¹²²) H. ZACHARIAS, H. ROTKKE, K.H. WELGE, Opt. Comm. 35, 185 (1980)
- (¹²³) R.W. FIELD, Thèse, Harvard University (1971)

- (¹²⁴) G. HERZBERG, "Molecular spectra and molecular structure - I - Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Company (1950)
- (¹²⁵) J.T. HOUGEN, "The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules" N.B.S. Monograph 115 (1970)
- (¹²⁶) S.V. O'NEIL, H.F. SCHAEFER III, J. Chem. Phys. 53, 3994 (1970)
- (¹²⁷) K.P. HUBER, G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure - IV - Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company (1979)
- (¹²⁸) B.R. JUDD, "Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules", Academic Press, New York, San Francisco, London (1975)
- (¹²⁹) B. CAGNAC, G. GRYNBERG, F. BIRABEN, J. Physique 34, 845 (1973)
G. GRYNBERG, B. CAGNAC, Rep. Prog. Phys. 40, 791 (1977)
Cf. aussi réf. (¹⁰⁴)
- (¹³⁰) N.J. FISHER, F. W. DALBY, Can. J. Phys. 54, 258 (1976)
- (¹³¹) F. BIRABEN, Thèse, Paris (1977)
- (¹³²) M. LAVOLLEE, Thèse, Paris (1980)
- (¹³³) R.W. FIELD, M. LAVOLLEE, R. LOPEZ-DELGADO, A. TRAMER, Soumis à J. Chem. Phys.
- (¹³⁴) M. LAVOLLEE, A. TRAMER, Chem. Phys. Lett. 47, 523 (1977)
D. GRIMBERT, M. LAVOLLEE, A. NITZAN, A. TRAMER, Chem. Phys. Lett. 57, 45 (1978)
- (¹³⁵) D. GODARD, O. DE WITTE, Opt. Comm. 19, 325 (1976)
- (¹³⁶) C.A. BRAU, dans "High Power Lasers and Applications", p. 1 Editeurs K.L. KOMPA et H. WALTHER, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)
J.J. EWING, Physics Today p. 32, Mai 1978
- (¹³⁷) T.W. HÄNSCH, App. Opt. 11, 895 (1972)
- (¹³⁸) M. LITTMAN, H. METCALF, App. Opt. 17, 2224 (1978)
- (¹³⁹) R. WALLENSTEIN, T.W. HÄNSCH, Opt. Comm. 14, 353 (1975)
- (¹⁴⁰) R. WALLENSTEIN, M. ZACHARIAS, Opt. Comm. 32, 429 (1980)
- (¹⁴¹) D. SLINEY, M. WOLBARSHT, "Safety with Lasers and other Optical Sources", Plenum Press, New York, London (1980)
- (¹⁴²) R.E. IMHOF, F.H. READ, Chem. Phys. Lett. 11, 326 (1971)
- (¹⁴³) R.W. FIELD, B.G. WICKE, J.D. SIMMONS, S.G. TILFORD, J. Mol. Spect. 44, 383 (1972)

- (¹⁴⁴) J.D. SIMMONS, S.G. TILFORD, J. Res. Nat. Bur. Stand. A75, 455 (1971)
- (¹⁴⁵) G. HERZBERG, T.J. HUGO, S.G. TILFORD, J.D. SIMMONS
Can J. Phys. 48, 3004 (1970)
- (¹⁴⁶) R.W. FIELD, S.G. TILFORD, R.A. HOWARD, J.D. SIMMONS,
J. Mol. Spect. 44, 347 (1972)
- (¹⁴⁷) T.G. SLANGER, G. BLACK, J. Chem. Phys. 58, 194 (1973)
- (¹⁴⁸) H. LEFEBVRE-BRION, R.W. FIELD, Comments At. Mol. Phys. 11, 37 (1981)
- (¹⁴⁹) K.M. CHEN, E.S. YEUNG, J. Chem. Phys. 69, 43 (1978)
J.B. HALPERN, H. ZACHARIAS, R. WALLENSTEIN, J. Mol. Spect. 79, 1 (1980)
- (¹⁵⁰) J.M. BROWN, B.J. HOWARD, Mol. Phys. 31, 1517 (1976)
- (¹⁵¹) E.C. KEMPLE, R.S. MULLIKEN, F.H. CRAWFORD, Phys. Rev. 30, 438 (1927)
F.H. CRAWFORD, Phys. Rev. 33, 341 (1929)
W.W. WATSON, Phys. Rev. 42, 509 (1932)
- (¹⁵²) B.R. MARTIN, "Statistics for Physicists", Academic Press,
London, New York (1971)
- (¹⁵³) E.R. COHEN, "The fundamental constants of Atomic Physics",
in Handbuch der Physik 35, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen,
Heidelberg (1957)