HAL open science

Atomes de Rydberg en champs statiques intenses

Dominique Delande

▶ To cite this version:

Dominique Delande. Atomes de Rydberg en champs statiques intenses. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1988. Français. NNT : . tel-00011864

HAL Id: tel-00011864

https://theses.hal.science/tel-00011864

Submitted on 9 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

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE de DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques

présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par

Dominique DELANDE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ATOMES DE RYDBERG EN CHAMPS STATIQUES INTENSES"

Soutenue le 22 Mars 1988, devant le Jury composé de :

M. B. CAGNAC, Président
M. O. BOHIGAS
M. J.C. GAY
M. S. HAROCHE
M. S. LIBERMAN
M. M. LOMBARDI
M. A. MAQUET

Système international d'unités

Quelques constantes fondamentales :

$\hbar$, constante de Planck	$\hbar = 1{,}045459\ 10^{-34}$ J s
q, charge de l'électron	$q = -1{,}60219\ 10^{-19}$ C
m, masse de l'électron	$m = 9{,}10956\ 10^{-31}$ kg
c, vitesse de la lumière	$c = 2{,}99792458$ m s^{-1}

On note $e^2 = \dfrac{q^2}{4\pi\epsilon_0} = 2{,}30713\ 10^{-28}$ J m

Nous utilisons le systéme d'unités atomiques défini par :

$$\hbar = |q| = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$$

Les principales unités sont :

Longueur (rayon de Bohr) $\quad a_0 = \dfrac{\hbar^2}{me^2} = 5{,}29177\ 10^{-11}$ m

Energie (1Hartree=2Rydberg) $\quad \dfrac{me^4}{\hbar^2} = 4{,}35988\ 10^{-18}$J $= 2 \times 109737{,}3157$ cm^{-1}

Champ électrique $\quad F_c = \dfrac{m^2 e^6}{|q|\hbar^4} = 5{,}142253\ 10^{11}$ V/m

Champ magnétique $\quad B_c = \dfrac{m^2 e^4}{|q|\hbar^3} = 2{,}35057\ 10^5$ T

Nous noterons F le champ électrique et $\gamma = B/B_c$ le champ magnétique en unités atomiques.

Les fréquences Stark et de Larmor sont :

$$\nu_s = \frac{\omega_s}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{3}{2}\,\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m|q|}\,n\,F = 1{,}91664\ n\ F \qquad \text{en MHz avec F en V/cm}$$

$$\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{|q|B}{2m} = 13{,}996\ B \qquad \text{en GHz avec B en Tesla}$$

THESE de DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques

présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par

Dominique DELANDE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ATOMES DE RYDBERG EN CHAMPS STATIQUES INTENSES"

Soutenue le 22 Mars 1988, devant le Jury composé de :

M. B. CAGNAC, Président
M. O. BOHIGAS
M. J.C. GAY
M. S. HAROCHE
M. S. LIBERMAN
M. M. LOMBARDI
M. A. MAQUET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure (Halle aux Vins) pendant la période 1981-1988. Je remercie Monsieur le Professeur Jean BROSSEL et Monsieur Jacques DUPONT-ROC de m'y avoir accueilli, et fait bénéficier de conditions de recherche exceptionnelles.

Je veux exprimer ma profonde reconnaissance à Jean-Claude GAY qui a dirigé cette thèse avec une disponibilité de tous les instants. Son enthousiasme et sa remarquable intuition des phénomènes physiques ont été essentiels pour moi.

J'ai eu le plaisir de travailler avec François BIRABEN, Christian CHARDONNET, et Francis PENENT, ainsi qu'avec Arno STEITZ lors de son séjour au laboratoire. Je veux qu'ils sachent combien leur collaboration m'a été profitable et utile, en particulier sur le plan expérimental.

Grâce à Pierre LALLEMAND et Claire LHUILLIER, j'ai pu bénéficier de nombreuses heures de calcul sur le système VAX+FPS; qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie sincèrement tous ceux, techniciens et chercheurs, - en particulier à la Halle aux Vins - qui m'ont aidé tout au long de ce travail. Je tiens à remercier chaleureusement Bernard GYORS qui, avec une grande patience et une grande gentillesse, m'a aidé à résoudre certains problèmes d'informatique, et le personnel de l'atelier des Basses Températures de Jean-Pierre LE ROLLAND.

Monsieur le Professeur Bernard CAGNAC m'a accueilli à la Halle aux Vins et a accepté de présider le jury ; je l'en remercie vivement. Messieurs les Professeurs Alfred MAQUET et Serge HAROCHE, Messieurs Oriol BOHIGAS, Sylvain LIBERMAN et Maurice LOMBARDI ont accepté de participer à ce jury ; je suis très honoré par cette marque d'intérêt et les en remercie.

Je ne saurais terminer sans remercier tout spécialement Madame Patricia BOUNIOL pour la gentillesse et la compétence avec lesquelles elle a assuré la frappe de ce manuscrit. Je remercie Sandra LALY-THIBAULT et Marie-Françoise HEUSERS qui ont également contribué à cette tâche ingrate, ainsi que Madame AUDOIN et Monsieur MANCEAU qui ont assuré le tirage et la reliure.

INTRODUCTION

La dynamique des systèmes à plusieurs degrés de liberté non séparables est étudiée par les physiciens et les mathématiciens depuis le début du vingtième siècle. Sauf cas exceptionnel, la solution générale de ces problèmes n'est pas connue.

L'atome soumis à un champ extérieur fait partie de cette classe de systèmes. Dans le régime de champ intense, l'énergie d'interaction avec le champ extérieur est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison atomique : un traitement perturbatif est alors impossible et il faut traiter le problème (non séparable) dans toute sa généralité.

Par exemple, le problème de l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique intense uniforme indépendant du temps, très simple dans sa formulation, constitue un problème de physique générale qui n'est pas encore complètement résolu, malgré de nombreux progrès récents (cf. chapitre III). Il est relié au problème général du magnétisme atomique, et quoique son étude rélève de la physique atomique, il présente un intérêt dans de nombreux autres domaines de la physique. Citons par exemple[1][2] :

- **Astrophysique.** Les champs magnétiques régnant à la surface des naines blanches ($\simeq 10^3$T) ou des pulsars ($\simeq 10^8$T) affectent notablement les spectres d'émission de ces objets.

- **Physique des plasmas.** La compréhension des phénomènes d'ionisation, recombinaison, etc... en présence de champ magnétique est nécessaire à l'étude des plasmas confinés par bouteille magnétique.

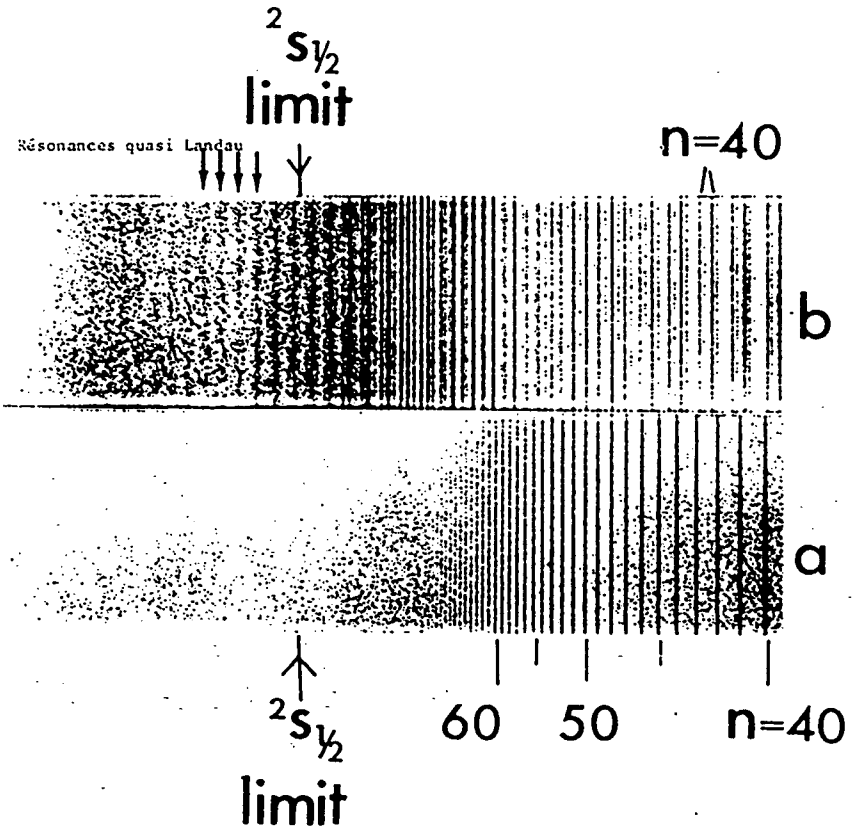
- **Physique des solides.** Les spectres d'excitons ou d'impuretés sont affectés par un champ magnétique. Enfin, l'effet Hall quantique constitue une manifestation indirecte du magnétisme atomique dans un solide.

L'atome soumis à un champ extérieur intense est un système simple où tous les paramètres sont bien contrôlés. Il constitue ainsi un prototype presque parfait de système non séparable où l'étude théorique, mais aussi expérimentale est possible [3]. Ceci conduit par exemple à des avancées importantes dans l'analyse des systèmes chaotiques [4].

Considérons par exemple un atome d'hydrogène dans son état

fondamental 1S. L'énergie de liaison électron-proton est telle qu'il faudrait appliquer des champs extérieurs gigantesques pour le perturber notablement (de l'ordre de 10^5 T ou 10^9 V/cm), ce qui semble expérimentalement peu réaliste.

Il est possible de tourner cette difficulté en utilisant des atomes de Rydberg de nombre quantique principal n élevé. Ces états atomiques ont la particularité d'être grands (taille proportionnelle à n^2) et peu liés (énergie de liaison proportionnelle à $1/n^2$). Ils sont en conséquence sensibles à toutes les perturbations extérieures : champs électrique et magnétique statiques ou oscillants, collisions atomiques ou électroniques... En utilisant les propriétés d'échelle de l'interaction coulombienne et de l'interaction avec le champ extérieur, on réalise ainsi des expériences en <u>champ intense</u> tout en appliquant des champs extérieurs modestes en valeur absolue (de l'ordre de 100 V/cm ou 10 T pour un état de Rydberg n = 30). De plus, l'effet du coeur atomique sur l'électron périphérique de Rydberg est généralement faible, ce qui simplifie l'analyse. Il est d'ailleurs remarquable que, dans l'immense majorité des cas, <u>toutes les espèces atomiques possèdent le même comportement</u>.



<u>Figure 1</u> : Spectre d'absorption du Barium observé par GARTON et TOMKINS (Ref. [7]).

(a) En champ magnétique nul

(b) Dans un champ magnétique de 2,4 T (polarisation σ). On a indiqué par des flèches quelques résonances Quasi-Landau consécutives.

La première observation expérimentale de l'effet d'un champ magnétique sur un spectre atomique date de 1897 : Zeeman observe un déplacement des raies linéaire en champ magnétique [5]. En 1939, JENKINS et SEGRE observent l'effet diamagnétique, quadratique en champ magnétique [6]. En 1969, GARTON et TOMKINS observent pour la première fois un spectre atomique en champ magnétique intense, dans des conditions où la structure atomique est profondément bouleversée [7]. Cette expérience, qui en a suscité bien d'autres, dont les nôtres, fut effectuée sur le spectre d'absorption du Barium dans un champ magnétique statique B = 2,4T à l'aide d'un spectrographe à réseau de haute résolution et de grande luminosité. L'analyse des spectres révèle l'existence de bandes d'absorption à peu près équidistantes en-deça et au-delà de la limite d'ionisation de l'atome en champ nul (cf. Fig. 1). L'écart entre deux bandes consécutives est voisin de 1,5 $\hbar\omega_c$ (ω_c fréquence cyclotron). Ce phénomène, baptisé "résonances Quasi-Landau" n'a reçu que très récemment une interprétation théorique satisfaisante (voir chapitre III et références [4][8]).

Le développement des lasers accordables, fournissant une puissance élevée jointe à une grande pureté spectrale, a permis d'aborder l'étude expérimentale détaillée de ce type de phénomènes. En particulier, ces lasers permettent d'exciter efficacement et sélectivement les atomes de Rydberg.

Depuis une dizaine d'années, de très nombreux développements expérimentaux et théoriques ont eu lieu, aussi bien pour les problèmes de champ extérieur statique que pour les problèmes de champ oscillant.

Sur le plan théorique, au commencement de ce travail (début des années 80), la situation était assez confuse : hormis le cas séparable de l'atome d'hydrogène en champ électrique statique intense, il n'existait que des modèles assez grossiers. Il fallait trouver le fil d'Ariane, s'il existait, et la simplicité de certains spectres expérimentaux, quelle que soit la nature de l'atome, en suggérait fortement l'existence.

Ce que nous montrons dans le présent travail, c'est que l'analyse des symétries dynamiques, non purement géométriques, permet de prévoir le comportement de ce type de systèmes. Dès les plus bas champs et jusque dans le régime de champ intense, la dynamique des systèmes est dominée par les propriétés de symétrie de l'interaction coulombienne (responsable, entre autres, de la dégénérescence en ℓ du spectre de l'atome d'hydrogène) et de l'interaction avec le champ extérieur, et ce aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique. C'est le moyen de comprendre les comportements expérimentaux dans leur généralité, leur simplicité, et leurs caractères parfois surprenants.

Dans ce mémoire, nous nous limiterons au cas des champs statiques. Il est cependant clair que les méthodes théoriques développées se transposent facilement au cas des champs oscillants (voir par exemple, la référence [9] où l'ionisation de l'atome d'hydrogène par un champ microonde est étudiée par des méthodes similaires à celles du chapitre III).

Le plan de ce mémoire est dicté par les considérations précédentes.

Le chapitre I est consacré à l'étude des propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène (interaction coulombienne) dans un cadre non relativiste. Le groupe de symétrie dynamique SO(4) est étudié des points de vue classique et quantique. L'accent est mis sur la construction de bases d'états propres possédant des propriétés de symétrie dynamique (c'est-à-dire non purement géométrique) spécifiques. Cette approche est généralisée à l'aide du groupe dynamique SO(4,2) qui permet de traiter l'ensemble de tous les états de l'atome d'hydrogène dans une seule structure. Les bases ainsi construites sont une généralisation des bases Sturmiennes précédemment connues, mais elles possèdent en plus des propriétés de symétrie spécifiques.

L'atome d'hydrogène en champs extérieurs faibles est étudié dans le chapitre II. Dans ce régime, le champ extérieur est traité comme une perturbation qui brise la symétrique dynamique coulombienne. Le problème est résolu simplement en utilisant les propriétés de symétrie et les bases de fonctions d'onde étudiées au chapitre I.

Par exemple, en champs magnétique et électrique de directions quelconques, toute propriété de symétrie géométrique a disparue. Cependant, le spectre et les fonctions d'onde sont connues de manière analytique. Le résultat, très simple, est une illustration saisissante de la puissance des considérations de symétrie dynamique. Le problème du diamagnétisme atomique est également largement traité dans les formalismes classique et quantique. Les propriétés de symétrie (approchées) des états propres sont mises en évidence et reliées aux propriétés de la dynamique classique du système.

Dans le chapitre III, on étudie le comportement des atomes de Rydberg en champs extérieurs intenses. Là encore, les propriétés de symétrie jouent un rôle fondamental. En champ électrique intense, il subsiste une symétrie dynamique "parabolique" qui permet de résoudre entièrement le problème. Les spectres peuvent être interprétés comme la superposition de structures régulières. En revanche, l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense ne possède plus de symétrie dynamique. Classiquement, cela se traduit par l'apparition progressive du chaos dans le système. La destruction des symétries approchées valables en champ faible est analysée. Quantiquement, le problème est redoutable : tous les états propres de l'atome d'hydrogène sont mélangés. Nous avons développé deux techniques (diagonalisation numérique et resommation des séries de perturbation) permettant de calculer numériquement le spectre et les fonctions d'onde. L'utilisation du groupe dynamique SO(4,2) et des bases construites au chapitre I est la condition indispensable du succès (l'utilisation d'une base quelconque conduit à saturer rapidement n'importe quel ordinateur). Nous avons utilisé les résultats numériques ainsi obtenus pour vérifier certaines conjectures sur le chaos quantique établies en physique nucléaire, et nous avons montré l'existence dans le système

quantique de certaines régularités ("cicatrices" de symétrie, localisation résiduelle dans l'espace des phases) permettant de dépasser une simple analyse statistique. En particulier, les résonances Quasi-Landau observées dès 1969 sont interprétées comme un aspect "régulier" du chaos quantique.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des atomes non-hydrogénoïdes en présence de champs extérieurs. On y montre que la dynamique du système est pour l'essentiel semblable à ce qu'elle est pour l'atome d'hydrogène. La méthode générale de traitement, inspirée du travail de D. HARMIN [10] est appliquée dans différents cas. Dans le régime de champ faible, on étudie la situation où les corrections non-hydrogénoïdes sont comparables à la perturbation extérieure. Dans le régime de champ fort, on montre que le comportement du système est qualitativement semblable à celui de l'hydrogène, sauf dans le cas de l'effet Stark où la brisure de la symétrie dynamique parabolique par les effets de coeur affecte notablement les spectres.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont exposés dans le chapitre V. Dans le régime de champ faible, nous avons étudié le spectre de l'atome de Rubidium en champs électrique et magnétique perpendiculaires et observé les spectres très simples prévus théoriquement (cf. chapitre II). Il s'agit à ce jour de la démonstration expérimentale la plus directe de l'existence de la symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène. Nous avons également étudié l'effet Stark de l'atome de Césium sur des états de Rydberg très excités n = 40 à 100 pour des champs faibles en valeur absolue, de l'ordre du V/cm. Nous y avons mis en évidence la brisure de la symétrie dynamique "parabolique" par les effets de coeur, dans le régime de champ faible. Enfin, nous avons étudié le comportement des états de Rydberg du Césium en champ magnétique intense, dans des conditions où les effets du coeur sont totalement négligeables. L'existence d'une classe d'états dominants jusque dans le régime "chaotique", théoriquement prévue au chapitre III, est mise en évidence expérimentalement. La comparaison avec les simulations numériques révèle un excellent accord, bien que la résolution ne permette pas encore d'observer le spectre atomique en champ intense dans toute son ... irrégularité.

* * *

[1] R.M. GARSTANG, Rep. Prog. Phys. 40, 105 (1977).

[2] J.C. GAY in Progress in Atomic Spectroscopy, Part C, 177, Ed. H.J. BEYER et H. KLEINPOPPEN, Plenum (1984).

[3] Colloque International du C.N.R.S. n° 334 "Physique Atomique et Moléculaire près des seuils d'ionisation en champs intenses", Journal de Physique 43, C2 (1982), Ed. J.P. CONNERADE, J.C. GAY et S. LIBERMAN.

[4] "Atomic excitation and recombination in external fields II", Ed. M.H. NAYFEH, C.W. CLARK et K.T. TAYLOR, Plenum (1988). Voir en particulier les contributions de K.H. WELGE, D. WINTGEN et D. DELANDE.

[5] P. ZEEMAN, Phil. Mag. 5, 43 (1897).

[6] F. JENKINS et E. SEGRE, Phys. Rev. 55, 52 (1949).

[7] W.R.S. GARTON et G.S. TOMKINS, Astrophys. J. 158, 839 (1969).

[8] D. DELANDE et J.C. GAY, Phys. Rev. Lett. 59, 1809 (1987).

[9] G. CASATI, B.V. CHIRIKOV, D.L. SHEPELYANSKY et I. GUARNERI, Phys. Rev. Lett. 57, 823 (1986).

[10] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 26, 2656 (1982).

CHAPITRE I

L'ATOME D'HYDROGENE

PROPRIETES DE SYMETRIE

L'objet de ce chapitre est de décrire en détail un système particulièrement simple : l'atome d'hydrogène non relativiste, c'est-à-dire deux particules ponctuelles sans spin interagissant par la force de Coulomb.

Ce problème a été entièrement résolu aussi bien en mécanique classique [1] dès le 17ème siècle, qu'en mécanique quantique au début du 20ème siècle (Bohr, Sommerfeld, Schrödinger, Heisenberg et surtout Pauli [2]). Le problème comporte 6 degrés de liberté (3 par particule). Il est possible de le simplifier, puis de le résoudre en utilisant les constantes du mouvement, c'est à dire les symétries du système. Il s'agit là d'une notion-clé pour l'analyse de très nombreux systèmes pouvant se manifester sous différents aspects : existence de quantités conservatives, invariance de l'équation d'évolution sous certaines transformations, séparabilité dans certains systèmes de coordonnées ... L'évolution de la physique durant les cinquantes dernières années a amplement démontré l'importance **FONDAMENTALE** des considérations de symétrie.

Dans ce chapitre, nous montrons comment on peut "penser" l'atome d'hydrogène en termes de symétries. La partie I est consacrée à l'étude de mécanique classique. Nous y montrons comment les caractéristiques bien connues du mouvement (trajectoires fermées elliptiques) s'interprètent comme conséquences de l'existence d'une symétrie "dynamique". Dans la partie II, nous rappelons le traitement "traditionnel" de l'atome d'hydrogène en mécanique quantique. Le groupe de symétrie (dynamique) SO(4) est étudié en détail dans la partie III : il permet d'expliquer la dégénérescence, improprement qualifiée d'accidentelle, des niveaux d'énergie. Nous l'utilisons pour construire un certain nombre de bases de fonctions d'onde. Chacune de ces bases sera utilisée au chapitre II pour décrire les propriétés de l'atome d'hydrogène en présence de perturbations peu intenses. Le choix d'une base judicieusement adaptée aux symétries de la perturbation appliquée est la clé d'une bonne compréhension des phénomènes physiques et le garant de calculs simples. Enfin, la partie IV est consacrée à l'étude du groupe dynamique SO(4,2) (encore appelé groupe de non-invariance) de l'atome d'hydrogène. Cette étude généralise celle du groupe de symétrie et permet de traiter globalement l'espace des états (états liés et continuum). Elle constitue l'étape ultime du raisonnement : la dynamique du système n'intervient plus explicitement, elle est incorporée dans la structure; les seules considérations de symétrie décrivent entièrement le système. Cette approche, introduite au cours des 20 dernières années avec des contributions essentielles de A.O.BARUT [3] et de ses collaborateurs, s'est révélée très féconde pour l'analyse des phénomènes physiques en champ intense (cf. chapitre III).

Les notions introduites dans ce chapitre (parties III et IV) utilisent la théorie des groupes (et en particulier les représentations linéaires des groupes de Lie). Nous les avons cependant limitées au strict nécessaire (parfois au détriment de certaines subtilités mathématiques) : les seules notions nécessaires à la lecture sont les notions d'algèbre angulaire usuelle.

I - L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE CLASSIQUE

I-1. Equations du mouvement

L'atome d'hydrogène est constitué d'un électron de masse m_1 et de charge q (q<0) et d'un noyau de masse m_2 et de charge -q. Ils interagissent par la force électrostatique de Coulomb. Si $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ désignent les rayons-vecteurs de l'électron et du noyau, la force de Coulomb sur l'électron s'écrit :

$$\vec{F}_c = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \qquad \text{(I-1)}$$

Cette force ne dépend que de la position relative des deux particules. On peut séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif (cette séparation n'est pas toujours possible en présence de champs extérieurs, voir chapitre II).

Si on note $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ le rayon-vecteur relatif des deux particules et $m = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ la masse réduite du système, l'étude du mouvement relatif se réduit à celui d'une particule de masse m, de position $\vec{r}$ soumise à une force coulombienne centrale :

$$\vec{F}_c = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} = - e^2 \frac{\vec{r}}{r^3} \qquad \text{(I-2)}$$

(en utilisant la notation $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$)

L'équation de Newton [1],[4] relie l'accélération à la force $\vec{F}_c$:

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F}_c = - e^2 \frac{\vec{r}}{r^3} \qquad \text{(I-3)}$$

I-2. Constantes du mouvement - Trajectoires (voir réf. [4])

La force coulombienne est conservative, elle dérive du potentiel coulombien :

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{r} \qquad \text{(I-4)}$$

Lors du mouvement, l'énergie E se conserve :

$$E = \frac{1}{2} m\vec{v}^2 - \frac{e^2}{r} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \qquad \text{(I-5)}$$

($\vec{v}$ désigne la vitesse et $\vec{p} = m\vec{v}$ l'impulsion de la particule)

L'énergie est la somme des deux contributions (énergies cinétique et potentielle) de signes opposés. Lorsque l'énergie totale est négative, r est majoré par $-e^2/E$ et le système est lié. En revanche, si l'énergie est positive, l'électron peut partir à l'infini et le système s'ionise.

La force coulombienne est radiale. Le moment cinétique est donc une constante du mouvement :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \qquad \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{0} \qquad \text{(I-6)}$$

Cette constante du mouvement $\vec{L}$ traduit la symétrie sphérique du problème (isotropie de l'espace). La position $\vec{r}$ et la vitesse $\vec{v} = \vec{p}/m$ sont perpendiculaires à $\vec{L}$ = Cte. Le mouvement est donc plan.

L'étude des trajectoires est un problème bien connu de mécanique classique. Il est à la base des premiers grands succès du formalisme de Newton pour prévoir les mouvements des objets célestes [1]. Le résultat est remarquable : toutes les trajectoires d'énergie négative sont des ellipses et sont donc fermées. Cette propriété indique l'existence d'une autre constante du mouvement. Celle-ci peut être mise en évidence à partir de l'équation de Newton (I-3) en notant que $\vec{r}/r^3$ est la dérivée par rapport au temps d'une quantité simple. En effet :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) = \frac{\vec{v}}{r} - \frac{(\vec{r}.\vec{v})\vec{r}}{r^3} = -\frac{\vec{r} \times (\vec{r}\times\vec{v})}{r^3} = \frac{\vec{L}}{m} \times \frac{\vec{r}}{r^3} \qquad \text{(I-7)}$$

On définit le vecteur $\vec{A}$, appelé vecteur de Runge-Lenz [4],[6] :

$$\vec{A} = \frac{\vec{p} \times \vec{L}}{m} - e^2 \frac{\vec{r}}{r} \qquad \text{(I-8)}$$

Par comparaison des équations (I-7) et (I-3), il vient :

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \vec{0} \qquad \text{(I-9)}$$

$\vec{A}$ est donc une constante du mouvement spécifique du champ coulombien. L'équation de la trajectoire s'obtient en formant le produit scalaire $\vec{A}.\vec{r}$:

$$\vec{A}.\vec{r} = \left(\frac{\vec{p} \times \vec{L}}{m} - e^2 \frac{\vec{r}}{r}\right).\vec{r} = \frac{\vec{L}^2}{m} - e^2 r \qquad \text{(I-10)}$$

Si θ désigne l'angle entre $\vec{A}$ (vecteur constant) et $\vec{r}$, on a :

$$r = \frac{\vec{L}^2/me^2}{1 + (A/e^2)\cos\theta} \qquad \text{(I-11)}$$

On reconnait l'équation d'une cônique ayant son foyer à l'origine, de paramètre p et d'excentricité ϵ donnés par :

$$\begin{cases} p = \vec{L}^2/me^2 \\ \epsilon = A/e^2 \end{cases} \qquad \text{(I-12)}$$

D'après l'équation (I-3), on montre facilement que :

$$\begin{cases} \vec{L}.\vec{A} = 0 \\ \vec{A}^2 = e^4 + \dfrac{2E\vec{L}^2}{m} \end{cases} \qquad \text{(I-13)}$$

et donc :

$$\epsilon = \sqrt{1 + \frac{2E\vec{L}^2}{me^4}} = \frac{A}{e^2} \qquad \text{(I-14)}$$

La nature de la cônique dépend de l'énergie :

* Si $E<0$ $\epsilon<1$ la trajectoire est une ellipse (cf. Fig. I-1);
* Si $E=0$ $\epsilon=1$ la trajectoire est une parabole;
* Si $E>0$ $\epsilon>1$ la trajectoire est une portion d'hyperbole;

(le cas $\vec{L}^2 = 0$ correspond à une cônique dégénérée (p=0), donc à une trajectoire rectiligne).

Dans la suite, nous nous intéresserons aux trajectoires elliptiques. Les demi-axes de l'ellipse sont :

$$\begin{cases} a = \dfrac{p}{1-\epsilon^2} = \dfrac{e^2}{-2E} & \text{Demi-grand axe} \\ b = \dfrac{p}{\sqrt{1-\epsilon^2}} = \dfrac{L}{\sqrt{-2mE}} & \text{Demi-petit axe} \end{cases} \qquad \text{(I-15)}$$

Le grand-axe de l'ellipse ne dépend que de l'énergie. Enfin, la période T se calcule aisément : l'aire balayée par unité de temps est constante (deuxième loi de Kepler) et égale à L/2m . Sur une période, l'aire balayée est la surface de l'ellipse πab. On obtient donc (on retrouve la troisième loi de Kepler T^2/a^3 = Cte) :

$$T = 2\pi a^{3/2}\sqrt{\frac{m}{e^2}} = \pi e^2\sqrt{\frac{m}{-2E^3}} \qquad \text{(I-16)}$$

I-3. Equation horaire - Valeurs moyennes

L'équation horaire de la trajectoire donnée par la fonction $\vec{r}(t)$ peut être obtenue à partir de l'équation de conservation de l'énergie (I-5). Cependant, le résultat ne prend pas une forme très simple et il est préférable d'utiliser une paramétrisation bien connue des ellipses à l'aide de l'anomalie excentrique u (voir Fig. I-2) [7].

Soit ($\mathcal{C}$) le cercle (de centre C et de rayon a) dont le grand axe de l'ellipse est un diamètre et M le point courant de l'ellipse. Si M' désigne la projection de M sur ($\mathcal{C}$) parallèlement au petit axe, l'angle entre $\overrightarrow{CM'}$ et le grand axe est appelé anomalie excentrique u (elle coïncide avec θ pour les trajectoires circulaires).

Quelques calculs de trigonométrie élémentaire montrent que :

$$\begin{cases} r = a\,(1 - \epsilon\cos u) \\ \operatorname{tg}\dfrac{\theta}{2} = \sqrt{\dfrac{1+\epsilon}{1-\epsilon}}\,\operatorname{tg}\dfrac{u}{2} \end{cases} \qquad \text{(I-17)}$$

En reportant dans les équations du mouvement, on obtient :

$$\frac{du}{dt} = \frac{2\pi}{T}\,\frac{1}{(1 - \epsilon\cos u)} = \sqrt{\frac{-2E}{m}}\,\frac{1}{r} \qquad \text{(I-18)}$$

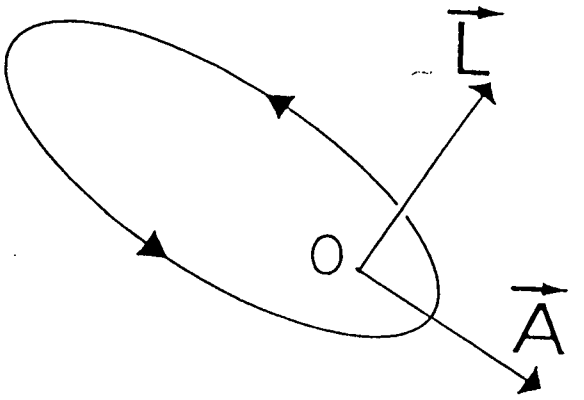


Figure I-1 : Les constantes du mouvement Coulombien de l'électron autour du noyau (trajectoire elliptique) :

Le moment cinétique $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ perpendiculaire au plan de l'ellipse

Le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A} = \frac{\vec{p} \times \vec{L}}{m} - e^2 \frac{\vec{r}}{r}$ aligné le long du grand axe

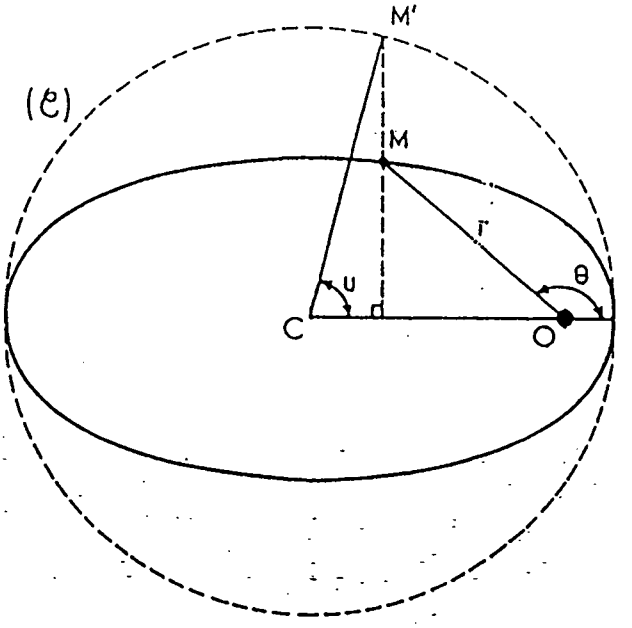


Figure I-2 : Définition géomètrique de l'anomalie excentrique u.

L'équation "horaire" du mouvement $\vec{r}(u)$ est harmonique.

qui s'intègre facilement en (équation dite "de Kepler" [7]):

$$t = \frac{T}{2\pi} (u - \epsilon \sin u) \qquad \text{(I-19)}$$

u peut ainsi s'interpréter comme un "temps" qui ne s'écoulerait pas de façon uniforme, mais d'autant plus vite que l'électron est loin du noyau. r évolue sinusoïdalement en fonction de u (cf Eq. I-17) et la dynamique du système coulombien se compare donc à celle d'un oscillateur harmonique. Ce caractère inattendu du mouvement est éclairé dans la partie IV de ce chapitre (groupe dynamique).

Les équations (I-17) et (I-19) forment donc une représentation paramétrique complète de l'évolution spatiale et temporelle du système. Géomètriquement, elles impliquent que la fonction r(t) est représentée par une cycloïde allongée.

On peut aussi exprimer les coordonnées cartésiennes de l'électron. En choisissant les axes x le long du grand axe et y le long du petit axe, on obtient :

$$\begin{cases} x = a\ (\cos u - \epsilon) \\ y = a \sqrt{1-\epsilon^2}\ \sin u \\ z = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-20)}$$

En utilisant ces expressions, P.NACCACHE [8] a calculé le développement de Fourier de $\vec{r}(t)$ et a montré la correspondance entre les coefficients de Fourier et les éléments de matrice du dipole en mécanique quantique (principe de correspondance).

Nous nous limiterons ici à la composante de fréquence nulle c'est-à-dire à la moyenne temporelle de $\vec{r}(t)$. En utilisant les équations (I-17), (I-18) et (I-20), on trouve immédiatement :

$$\begin{cases} \langle x \rangle = -\frac{3}{2} a\ \epsilon \\ \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-21)}$$

$\langle \vec{r} \rangle$ est donc aligné le long du grand axe comme le vecteur de Lenz $\vec{A}$. On a plus précisément (cf Eq. (I-12)et (I-15)) :

$$\langle \vec{r} \rangle = \frac{3}{4E} \vec{A} \qquad \text{(I-22)}$$

Un moment dipolaire électrique moyen $\vec{D} = \langle q\vec{r} \rangle$ proportionnel à $\vec{A}$ (le coefficient de proportionnalité <u>ne dépendant que de l'énergie</u>) est donc associé au mouvement.

De même, il existe un moment dipolaire magnétique proportionnel au moment cinétique :

$$\langle\vec{M}\rangle = \frac{q}{2m}\vec{L} \qquad \text{(I-23)}$$

I-4. Groupe de symétrie classique

L'existence d'une constante du mouvement spécifique du champ coulombien, le vecteur de Lenz $\vec{A}$ montre que celui-ci possède, en plus de la symétrie sphérique, des transformations de symétrie supplémentaires (c'est-à-dire des transformations conservant l'énergie et transformant un mouvement $\vec{r}(t)$ obéissant à l'équation de Newton (I-3) en un autre mouvement obéissant aussi à l'équation de Newton). L'ensemble de ces transformations forme le groupe de symétrie de l'atome d'hydrogène. Selon l'usage nous appellerons ce groupe, groupe de symétrie "dynamique". Le terme dynamique signifie qu'en plus des transformations de symétrie purement géométriques (rotations), on admet des transformations mélangeant les positions et les impulsions.

Un raisonnement géométrique simple permet de mettre en évidence ces transformations. A partir des constantes du mouvement $\vec{L}$ (Eq. I-6) et $\vec{A}$ (Eq. I-8), on en construit une troisième :

$$\vec{C} = \frac{\vec{L}\times\vec{A}}{\vec{L}^2} = \vec{v} - \frac{e^2(\vec{L}\times\vec{r})}{r\vec{L}^2} \qquad \text{(I-24)}$$

Sa norme se calcule à l'aide de la formule (I-13) :

$$\vec{C}^2 = \frac{\vec{A}^2}{\vec{L}^2} = \frac{e^4}{\vec{L}^2} + \frac{2E}{m} \qquad \text{(I-25)}$$

Considérons alors l'hodographe, trajectoire parcourue par l'extrémité du vecteur vitesse lors du mouvement, son origine étant rapportée à l'origine O. D'après l'équation (I-24), on a :

$$\vec{v} = \vec{C} + \frac{e^2}{L^2}\left(\vec{L}\times\frac{\vec{r}}{r}\right) \qquad \text{(I-26)}$$

$\vec{C}$ et $\vec{L}$ sont des constantes et $\vec{r}/r$ un vecteur normé perpendiculaire à $\vec{L}$. L'hodographe est donc un cercle dans un plan perpendiculaire à $\vec{L}$ centré au point P tel que OP = $\vec{C}$, de rayon e^2/L (voir Fig. I-3).

De plus, la puissance de O par rapport à ce cercle vaut :

$$\mathcal{P} = \vec{C}^2 - \left(\frac{e^2}{L}\right)^2 = \frac{2E}{m} < 0 \qquad \text{(I-27)}$$

ne dépendant que de l'énergie.

Dans l'espace des vitesses, la structure des trajectoires est donc très simple, bien qu'hélas méconnue : l'ensemble des trajectoires d'énergie $E < 0$ coïncide avec le faisceau de cercles de puissance $2E/m$ par rapport à l'origine.

Le lecteur familier avec la géométrie classique aura trouvé lui-même l'ultime étape du raisonnement. Ajoutons à notre espace tridimensionnel de coordonnées (x,y,z) ou (x_1,x_2,x_3) une quatrième coordonnée x_4.

Dans cet espace de dimension 4, l'hodographe est l'intersection du plan de dimension 2 défini par les 2 conditions $x_4 = 0$ et $\vec{r}.\vec{L} = 0$ (plan de la trajectoire) et de l'hypersphère (de dimension 3) $\mathcal{S}$ de centre P et de rayon e^2/L (définie par $(x_1-x_{1p})^2+(x_2-x_{2p})^2+(x_3-x_{3p})^2+x_4^2 = e^4/L^2$).

Soit S le point de coordonnées $(0,0,0,v_0=\sqrt{-\frac{2E}{m}})$ et S' de coordonnées $(0,0,0,-v_0)$ (d'après le théorème du viriel, v_0 est la vitesse quadratique moyenne de l'électron sur une trajectoire d'énergie E).

Considérons alors l'inversion de centre S et de rayon $\sqrt{2}\, v_0$.Cette inversion est équivalente à une projection stéréographique par rapport à S de l'hyperplan (de dimension 3) $x_4 = 0$ sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ (de dimension 3) $x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2 = v_0^2$ (voir Fig. I-4).

L'image de l'hodographe par cette inversion est alors l'intersection de l'image du plan (de dimension 2) ($x_4 = 0$ et $\vec{r}.\vec{L} = 0$) et de l'image de l'hypersphère $\mathcal{S}$.

L'image du plan est une sphère (de dimension 2) passant par S et S' (car S' est l'image de l'origine O). D'autre part, d'après l'équation (I-27), S et S' sont situés sur l'hypersphère $\mathcal{S}$. Donc l'image de $\mathcal{S}$ par l'inversion est un hyperplan (de dimension 3) contenant l'image de S', c'est-à-dire l'origine O.

L'image de l'hodographe est donc l'intersection d'une sphère (de dimension 2) de centre O et de rayon v_0 et d'un hyperplan (de dimension 3) passant par O. Il s'agit donc d'un grand cercle de $\mathcal{H}$. Réciproquement, il est facile de voir que n'importe quel grand cercle de $\mathcal{H}$ est l'image par l'inversion de l'hodographe d'un mouvement physique d'énergie $E = - mv_0^2/2$.

Sur l'hypersphère $\mathcal{H}$, les trajectoires coïncident donc avec celles d'un mouvement libre. On transforme ainsi n'importe quel mouvement d'énergie E en n'importe quel autre de même énergie par une simple rotation sur l'hypersphère $\mathcal{H}$. Le groupe de symétrie dynamique formé est donc celui des rotations dans un espace de dimension 4, que nous noterons selon l'usage SO(4). (Abréviation de Spécial Orthogonal de dimension 4) [9],[10].

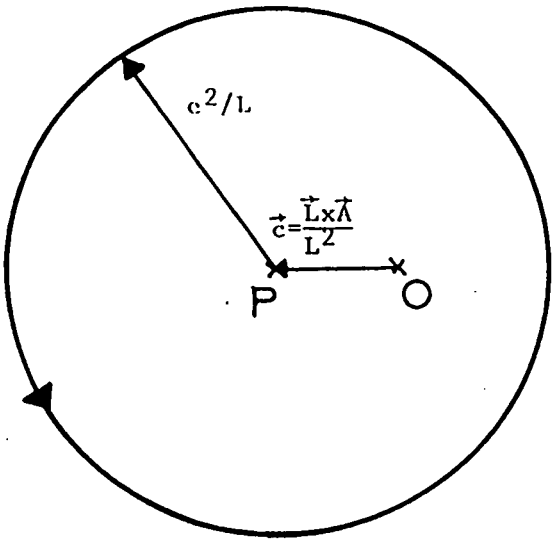


Figure I-3 : Trajectoire dans l'espace des vitesses (hodographe). C'est un cercle dans le plan de la trajectoire, de centre P tel que $\overrightarrow{OP} = \vec{C} = \vec{L}\times\vec{A}/L^2$ et de rayon e^2/L.

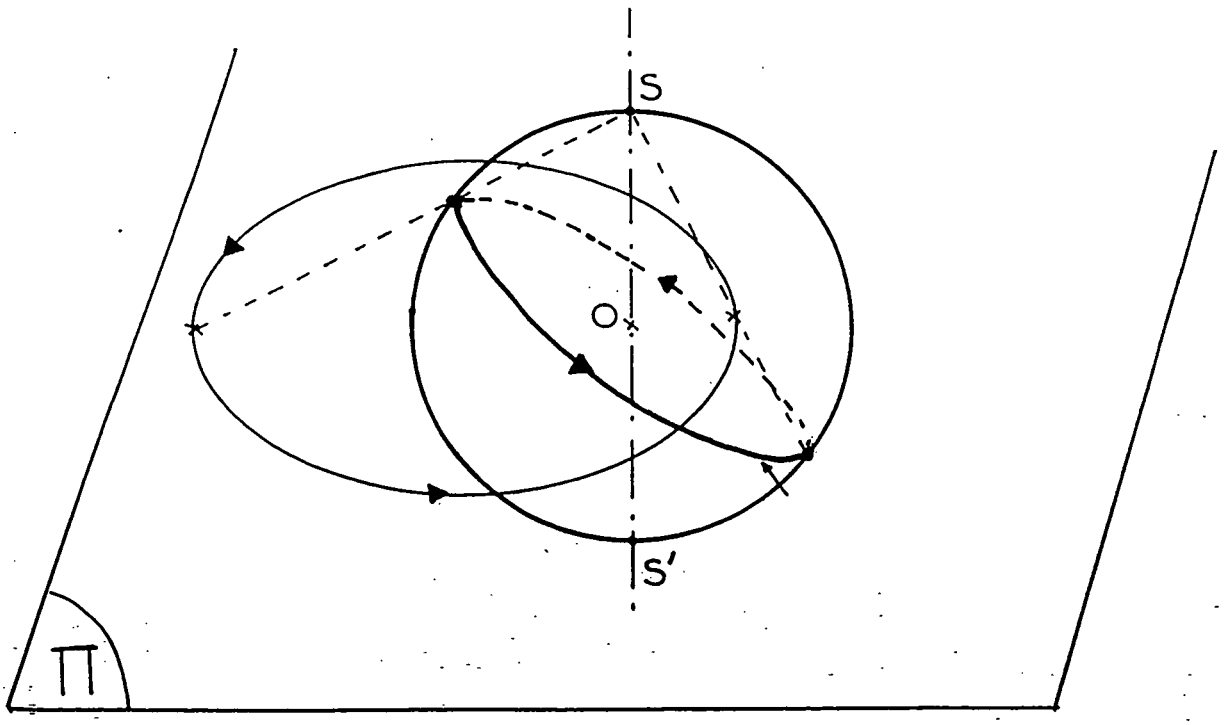


Figure I-4 : Représentation schématique de l'inversion de centre S (ou projection stéréographique) permettant de transformer l'hodographe (dans le plan Π) en un grand cercle de l'hypersphère $\mathcal{H}$

Le raisonnement géométrique précédent peut facilement être exprimé analytiquement. Utilisons l'anomalie excentrique u (voir Fig. I-2 et Eq. I-17 à I-20). En dérivant (I-20) par rapport au temps, on obtient les coordonnées du vecteur vitesse :

$$\begin{cases} v_x = - v_0 \dfrac{\sin u}{1-\epsilon\cos u} \\ v_y = v_0 \sqrt{1-\epsilon^2} \dfrac{\cos u}{1-\epsilon\cos u} \\ v_z = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-28)}$$

qui est une représentation paramétrique du cercle de centre P et de rayon e^2/L. Lors de l'inversion de centre S et de rayon $\sqrt{2}\, v_0$, l'image du vecteur $\vec{v}$ est :

$$\vec{\mathcal{V}} = \frac{v^2-v_0^2}{v^2+v_0^2}\, v_0\, \vec{u}_4 + \frac{2v_0^2}{v^2+v_0^2}\, \vec{v} \qquad \text{(I-29)}$$

($\vec{u}_4$ est le vecteur unitaire associé à la quatrième dimension) dont les composantes sont :

$$\begin{cases} \mathcal{V}_1 = -v_0 \sin u \\ \mathcal{V}_2 = v_0 \sqrt{1-\epsilon^2} \cos u \\ \mathcal{V}_3 = 0 \\ \mathcal{V}_4 = v_0\, \epsilon \cos u \end{cases} \qquad \text{(I-30)}$$

où l'on reconnait l'équation paramétrique d'un cercle de centre O et de rayon v_0 contenu dans le plan engendré par les vecteurs (1,0,0,0) et $(0,\sqrt{1-\epsilon^2},0,\epsilon)$.

Remarquons que ce cercle n'est pas parcouru uniformément en fonction du temps t, mais uniformément en fonction de l'anomalie excentrique u. Ce phénomène est lié au groupe dynamique de l'atome d'hydrogène et est expliqué dans la partie IV de ce chapitre.

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE QUANTIQUE : RAPPELS ELEMENTAIRES

Dans cette partie, nous rappelons les résultats essentiels concernant la résolution de l'équation de Shrödinger pour l'atome d'hydrogène. La plupart des résultats énoncés figurent dans les ouvrages de base de Mécanique Quantique [11]-[16] ; ils nous seront néanmoins très utiles dans la suite.

II-1. Equation de Schrödinger - Constantes du mouvement

L'équation de Schrödinger s'écrit pour les solutions stationnaires :

$$H_0 \, \Psi(\vec{r}) = E \, \Psi(\vec{r}) \qquad \text{(I-31)}$$

avec (en utilisant les variables réduites dans le référentiel du centre de masse) :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} \qquad \text{(I-32)}$$

Ce hamiltonien est bien sûr invariant par toute rotation. Il commute donc avec les composantes du moment cinétique (générateurs infinitésimaux de ces rotations).

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$
$$[\, H_0 \, , \, \vec{L} \,] = \vec{0} \qquad \text{(I-33)}$$

Par analogie avec la mécanique classique, on définit l'opérateur $\vec{A}$, vecteur de Runge-Lenz par ($\vec{L}$ et $\vec{p}$ ne commutant pas, il faut symétriser l'expression classique I-8) :

$$\vec{A} = \frac{1}{2m} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - e^2 \frac{\vec{r}}{r} \qquad \text{(I-34)}$$

Un calcul élémentaire montre que :

$$[\ H_0\ ,\ \vec{A}\ ] = \vec{0} \qquad \text{(I-35)}$$

Le vecteur de Lenz est donc une constante de mouvement spécifique du champ coulombien.

A partir de $\vec{A}$, $\vec{L}$ et H_0, on peut construire plusieurs types d'ensembles complets d'observables qui commutent [13] associés à différents types de coordonnées spatiales séparant le hamiltonien. Ce point sera discuté en détail dans la partie III de ce chapitre. Nous nous contentons ici de décrire les deux types les plus couramment utilisés :

* On peut choisir les observables H_0, $\vec{L}^2$ et L_z. On est alors conduit à utiliser les coordonnées sphériques;
* On peut choisir les observables H_0, A_z et L_z. On est alors conduit à utiliser les coordonnées paraboliques.

Ces deux choix sont étudiés dans les deux paragraphes suivants.

II-2. Séparabilité en coordonnées sphériques

L'équation de Schrödinger se sépare en coordonnées sphériques (comme l'équation classique de Hamilton-Jacobi qui possède la même structure : voir appendice I).

La partie angulaire de la fonction d'onde spatiale est une harmonique sphérique $Y_\ell^M(\theta,\varphi)$. ℓ et M sont deux entiers liés aux valeurs propres de L_z et $\vec{L}^2$ par :

$$\begin{cases} L_z = M\,\hbar & \text{avec} \quad -\ell \leqslant M \leqslant \ell \\ \vec{L}^2 = \ell(\ell+1)\,\hbar^2 \end{cases} \qquad \text{(I-36)}$$

La fonction propre se factorise sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi(r)\ Y_\ell^M(\theta,\varphi) \qquad \text{(I-37)}$$

La fonction $\Phi(r)$ vérifie l'équation de Schrödinger radiale :

$$\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{d^2(r\Phi(r))}{dr^2} + \left\{ -\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} + E \right\} \Phi(r) = 0 \qquad \text{(I-38)}$$

II-2.a. Spectre lié

Pour une énergie E négative, cette équation différentielle linéaire du second ordre se ramène à une équation de WHITTAKER [17],[18]. Pour E quelconque, cette équation ne possède pas de solution de carré sommable. En revanche, pour certaines valeurs particulières de E, les conditions aux limites compatibles avec la description d'un système physique ($\Phi(r)$ bornée pour $r \to 0$ et $\Phi(r) \to 0$ pour $r \to \infty$) peuvent être imposées. Les niveaux d'énergie sont "quantifiés" selon la formule de RYDBERG [19]-[22] :

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{I-39}$$

où n est un entier strictement positif. $n_r = n - \ell - 1$ est le nombre de noeuds de la fonction d'onde radiale (positif ou nul). Il est appellé nombre quantique radial.

A ℓ fixe, les différentes valeurs de M sont dégénérées, ce qui est une conséquence de l'invariance par rotation. De plus, les différentes valeurs de ℓ (pour n fixé) sont également dégénérées, ce qui est spécifique au champ coulombien. Cette dégénérescence est parfois qualifiée (à tort) d'accidentelle. Mais elle est en fait essentielle et provient de la structure du groupe de symétrie SO(4) du système (voir partie III de ce chapitre).

La dégénéréscence totale du niveau n est :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{M=-\ell}^{\ell} 1 = n^2 \tag{I-40}$$

L'unité atomique de longueur est le rayon de Bohr :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{I-41}$$

La fonction d'ordre normalisée s'écrit alors :

$$\Psi_{n\ell M}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{a_0^{3/2}} \frac{2}{n^2(2\ell+1)!} \sqrt{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{\ell} e^{-r/na_0}$$

$$F\left(-n+\ell+1, 2\ell+2; \frac{2r}{na_0}\right) Y_\ell^M(\theta,\varphi) \tag{I-42}$$

où F(a,b;z) désigne la fonction hypergéométrique confluente [17] :

$$F(a,b;z) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(a)_i}{(b)_i} \frac{z^i}{i!} \qquad \text{(I-43)}$$

avec $(a)_i = a(a+1) \ldots (a+i-1)$

et $(a)_0 = 1$

Dans le cas qui nous interesse $a = -n+\ell+1$ est un entier négatif et la somme (I-43) ne comporte qu'un nombre fini de termes. La fonction hypergéométrique confluente est alors un polynôme de Laguerre de degré $n-\ell-1$ [17] :

$$\Psi_{n\ell M}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{a_0^{3/2}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}}\, e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) Y_\ell^M(\theta,\varphi)$$

(I-44)

Remarque : La convention de phase usuelle est de prendre une fonction d'onde radiale réelle positive près de l'origine et la convention des références [11] - [13] pour l'harmonique sphérique $Y_\ell^M(\theta,\varphi)$. Cette dernière diffère par $(-1)^M$ de celle de BETHE et SALPETER [16].

Dans le cas d'états de Rydberg très excités, la fonction d'onde radiale présente un grand nombre d'oscillations. Les méthodes semi-classiques de type WKB sont alors bien adaptées pour décrire ces états. On trouvera dans la référence [23] une discussion de ces problèmes.

Notons cependant quelques propriétés utiles :

* En dehors des points tournants classiques (cf Fig. I-5), c'est-à-dire dans la région classiquement interdite, la fonction d'onde radiale a un signe constant et décroit exponentiellement.

* Entre les points tournants, c'est-à-dire dans la région classiquement accessible, la fonction d'onde oscille rapidement avec une longueur d'onde de l'ordre de h/p ($p = m\, dr/dt$ désigne l'impulsion radiale classique).

* De ces deux propriétés, on déduit que la fonction d'onde prend des valeurs notables dans les régions classiquement accessibles, l'atome a donc une "taille" d'environ n^2a_0. Pour les états très elliptiques ($\ell \ll n$), la fonction d'onde prend des valeurs notables dans l'intervalle $0 \leqslant r \leqslant 2n^2a_0$. En revanche, pour des états circulaires ($|M|=\ell=n-1$), la fonction d'onde ne prend des valeurs importantes qu'au voisinage de $r \simeq n^2a_0$.

* Près de l'origine ($r \ll n^2 a_0$), la forme de la fonction d'onde dépend de ℓ et de M, mais elle ne dépend pas de n. Ceci se comprend aisément : pour $|E|$ petit, les trajectoires passant prés du noyau se ressemblent beaucoup (qu'elles soient elliptiques, paraboliques ou hyperboliques). Ce n'est qu'à grande distance qu'elles se différencient suivant la valeur de E. Il en est de même pour les fonctions d'onde près du noyau. Celles-ci ne différent que par un facteur de normalisation $n^{-3/2}$. La probabilité de présence près du noyau décroit ainsi en $1/n^3$ conformément aux prévisions de la mécanique classique (principe de correspondance).

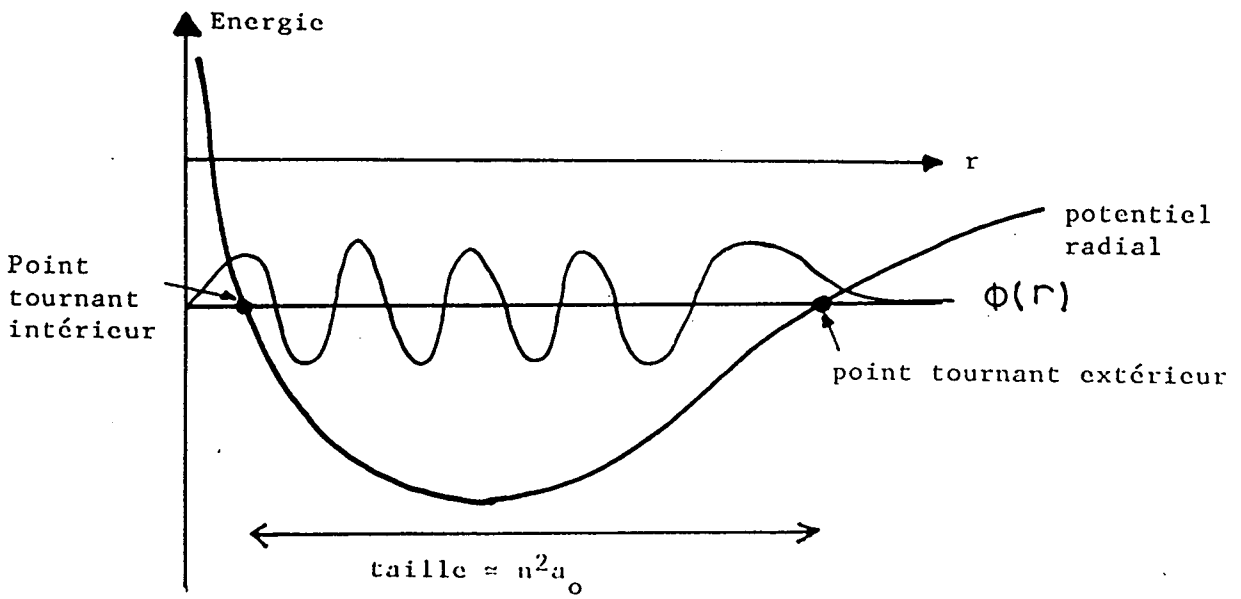


Figure I-5 : Allure des fonctions d'onde hydrogénoïdes radiales pour des états très excités.

II-2.b. Spectre continu

Pour les valeurs positives de l'énergie, l'équation de Schrödinger radiale (I-38) n'admet pas de solution de carré sommable. En revanche, pour toute valeur de l'énergie, il existe une solution régulière en 0 et décroissante à l'infini. Le spectre d'énergie est continu et dégénéré suivant toutes les valeurs entières de ℓ et M vérifiant $-\ell \leqslant M \leqslant \ell$.

Les fonctions d'onde peuvent être obtenues par prolongement des fonctions d'onde des états liés : en effet, le spectre d'énergie positive peut être décrit par la formule de Rydberg (I-39) en considérant des valeurs imaginaires du nombre quantique principal. En effectuant cette substitution dans la formule (I-42) et en prenant garde aux problèmes de normalisation, on obtient les fonctions d'onde du continuum (voir référence [16]).

II-2.c. Eléments de matrice

Il est bien souvent intéressant d'accéder, en plus des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde, aux éléments de matrice de certains opérateurs entre états propres du Hamiltonien.

Par exemple, un traitement au premier ordre de l'effet Stark nécessite la connaissance des éléments de matrice de z entre deux états quelconques.

Nous rappelons ci-dessous la valeur de ces éléments de matrice entre états liés. Ils ont été calculés par GORDON en 1929 [24]. Le calcul est assez rebutant, car il fait intervenir des intégrales avec des produits de fonctions hypergéométriques confluentes. Un aperçu des méthodes utilisées est donné dans l'appendice de la référence [12]. L'utilisation du groupe dynamique de l'atome d'hydrogène permet de retrouver beaucoup plus simplement ces formules (voir partie IV de ce chapitre) tout en s'assurant de la cohérence des conventions de phase.

La partie angulaire de l'élément de matrice se calcule aisément (théorème de WIGNER-ECKART) [11]. Il n'est non nul que si $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta M = 0$ ($\vec{r} = (x,y,z)$ est un operateur vectoriel impair).

Plus précisément :

$$\langle n\ \ell\ M|z|n'\ \ell-1\ M\rangle = \sqrt{\frac{\ell^2-M^2}{4\ell^2-1}}\ \langle n\ \ell|r|n'\ \ell-1\rangle \qquad \text{(I-45)}$$

où $|n\ \ell\rangle$ représente la partie radiale de la fonction d'onde $\Psi_{n\ell M}$.

De même on a :

$$\langle n\ \ell\ M|\ \frac{x+iy}{\sqrt{2}}\ |n'\ \ell-1\ M-1\rangle = -\sqrt{\frac{(\ell+M)(\ell+M-1)}{2(4\ell^2-1)}}\ \langle n\ \ell|r|n'\ \ell-1\rangle \qquad \text{(I-46)}$$

$$\langle n\ \ell\ M|\ \frac{x-iy}{\sqrt{2}}\ |n'\ \ell-1\ M+1\rangle = \sqrt{\frac{(\ell-M)(\ell-M-1)}{2(4\ell^2-1)}}\ \langle n\ \ell|r|n'\ \ell-1\rangle \qquad \text{(I-47)}$$

L'élément de matrice radial est très simple si n = n'. On a alors :

$$\langle n\ \ell|r|n\ \ell-1\rangle = -\frac{3}{2}\ n\ \sqrt{n^2-\ell^2}\ a_0 \qquad \text{(I-48)}$$

(Attention cette formule figure dans de nombreux ouvrages [16],[23] avec un signe faux).

Pour $n \neq n'$, la formule de GORDON est :

$$\langle n\ \ell|r|n'\ \ell-1\rangle = \frac{(-1)^{n'-\ell}}{4(2\ell-1)!}\sqrt{\frac{(n+\ell)!(n'+\ell-1)!}{(n-\ell-1)!(n'-\ell)!}}\left(\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)^{\ell+1}\left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^{n+n'}$$

$$\left[F\left(-n'+\ell,-n+\ell+1,2\ell;\ -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)-\left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^2 F\left(-n'+\ell,-n+\ell-1,2\ell;\ -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)\right] \tag{I-49}$$

où $F(a,b,c;x) = \sum_{i=0}^{\infty}\frac{(a)_i(b)_i}{(c)_i}\frac{x^i}{i!}$ est la fonction hypergéométrique (rappelons que $(a)_i = a(a+1)\ \ldots\ (a+i-1)$) qui se réduit ici à un polynôme : a et b sont des entiers négatifs et la somme sur i ne fait donc intervenir qu'un nombre fini de termes.

Si l'un des états $|n\ \ell\rangle$ ou $|n'\ \ell-1\rangle$ est un état peu excité, le degré du polynôme est petit et la formule (I-49) se calcule très facilement. En revanche, si l'on calcule l'élément de matrice entre deux états de Rydberg, elle devient vite inutilisable. Il est cependant toujours possible d'obtenir des valeurs approchées en utilisant des développements asymptotiques (voir par exemple la référence [23]).

GORDON a également calculé les éléments de matrice entre un état discret et un état du continuum ainsi qu'entre états du continuum, qui conduisent à des expressions compliquées. Ils peuvent cependant être obtenus par prolongement analytique de la formule (I-49) (En prenant garde aux normalisations) [16].

Les éléments de matrice d'autres opérateurs ont été calculés dans la littérature (voir par exemple r^2 dans la référence [25]). Contentons nous ici de donner quelques valeurs moyennes d'opérateurs sur des états propres :

$$\begin{cases} \overline{r} = \langle n\ \ell|r|n\ \ell\rangle = \dfrac{a_0}{2}\,(3n^2-\ell(\ell+1)) \\[2ex] \overline{r^2} = \dfrac{n^2a_0^2}{2}\,(5n^2+1-3\ell(\ell+1)) \\[2ex] \overline{\dfrac{1}{r}} = \dfrac{1}{n^2a_0} \quad \text{(théorème du viriel)} \\[2ex] \overline{\dfrac{1}{r^4}} = \dfrac{3n^2-\ell(\ell+1)}{2n^5a_0^4(\ell+3/2)(\ell+1)(\ell+1/2)\ell(\ell-1/2)} \end{cases} \tag{I-50}$$

Remarque : L'élément de matrice de r est relié à l'élément de matrice réduit de l'opérateur vectoriel $\vec{r}$ par :

$$\langle n\ \ell | r | n'\ \ell-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\ell}}\langle n\ \ell || r || n'\ \ell-1\rangle$$

II-3. Séparabilité en coordonnées paraboliques

Les coordonnées paraboliques (ξ,η,φ) sont définies par [4](voir figure I-6) :

$$\begin{cases} \xi = r+z \\ \eta = r-z \\ \varphi = \tan^{-1}(y/x) \end{cases} \qquad \text{(I-51)}$$

Leur nom provient du fait que les surfaces ξ = Cte et η = Cte sont des paraboloïdes de révolution de foyer O et d'axe z.

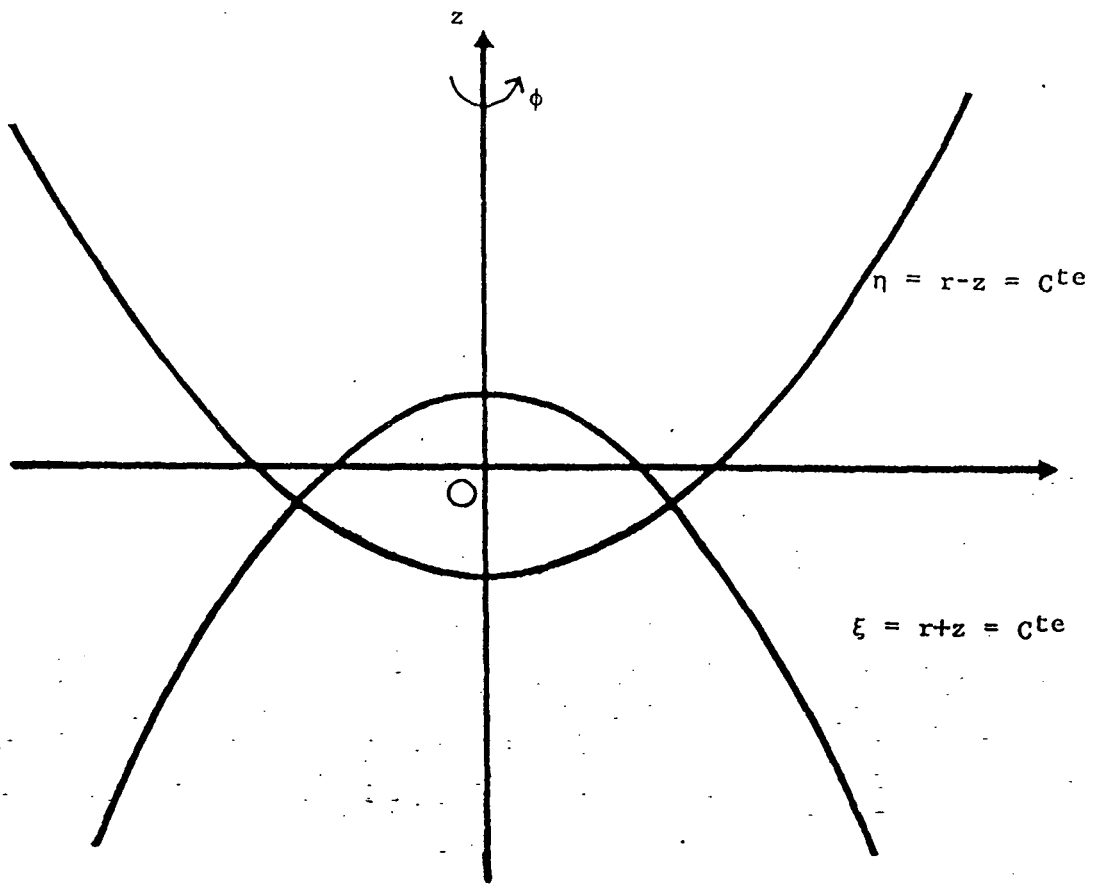


Figure I-6 : Le systéme de coordonnées paraboliques (ξ,η,φ).
Les surfaces ξ = Cte (resp. η = Cte) sont des paraboloïdes de révolution d'axe z négatif (resp. positif) et de foyer O.

Dans ce système de coordonnées, l'équation de Schrödinger se sépare. Le hamiltonien s'écrit (cf. appendice I et Ref. [12]) :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}) + \frac{\partial}{\partial\eta}(\eta\frac{\partial\Psi}{\partial\eta})\right] + \frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right\} - \frac{2e^2}{\xi+\eta} \qquad \text{(I-52)}$$

II-3.a. Spectre et fonctions d'onde

On cherche les fonctions propres sous la forme :

$$\Psi(\xi,\eta,\varphi) = f_1(\xi)\ f_2(\eta)\ e^{iM\varphi} \qquad \text{(I-53)}$$

f_1 et f_2 vérifient les équations :

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{m}\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right) + \left[\frac{E}{2}\xi - \frac{M^2\hbar^2}{4m\xi} + Z_1e^2\right] f_1 = 0 \\ \frac{\hbar^2}{m}\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_1}{d\eta}\right) + \left[\frac{E}{2}\eta - \frac{M^2\hbar^2}{4m\eta} + Z_2e^2\right] f_2 = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-54)}$$

où les paramètres de séparation Z_1 et Z_2 sont liés par la relation :

$$Z_1 + Z_2 = 1 \qquad \text{(I-55)}$$

Pour les valeurs négatives de l'énergie, les équations différentielles linéaires (I-54) se ramènent a une équation de WHITTAKER [17],[18]. Des conditions aux limites résulte la quantification de l'énergie. On introduit deux nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2 positifs ou nuls, représentant les nombres de noeuds des fonctions f_1 et f_2. L'énergie s'écrit alors :

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n_1+n_2+|M|+1)^2} \qquad \text{(I-56)}$$

$n = n_1+n_2+|M|+1$ n'est donc rien d'autre que le nombre quantique principal.

Les constantes de séparation (positives) s'expriment en fonction des nombres quantiques :

$$\begin{cases} Z_1 = \dfrac{n_1 + \frac{|M|+1}{2}}{n} \\ Z_2 = \dfrac{n_2 + \frac{|M|+1}{2}}{n} \end{cases} \qquad \text{(I-57)}$$

La fonction d'onde spatiale normalisée s'écrit :

$$\Psi_{n_1 n_2 M}(\xi,\eta,\varphi) = \frac{1}{a_0^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{n^2} f_{n_1 M}\left(\frac{\xi}{na_0}\right) f_{n_2 M}\left(\frac{\eta}{na_0}\right) \frac{e^{iM\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \qquad \text{(I-58)}$$

avec :

$$\begin{aligned} f_{pM}(x) &= \frac{1}{|M|!}\sqrt{\frac{(p+|M|)!}{p!}}\; F(-p,|M|+1;x)\; e^{-x/2}\; x^{|M|/2} \\ &= \sqrt{\frac{p!}{(p+|M|)!}}\; L_p^{|M|}(x)\; e^{-x/2}\; x^{|M|/2} \end{aligned} \qquad \text{(I-59)}$$

(F désigne une fonction hypergéométrique confluente et $L_p^{|M|}$ un polynôme de Laguerre, voir paragraphe II-2).

<u>Remarque</u> : La convention de phase usuelle est de prendre f_1 et f_2 positives près de l'origine.

La symétrie particulière du potentiel coulombien se traduit par la dégénéréscence de tous les niveaux de même valeur de n et de valeurs de n_1, n_2 et M différentes.

Remarquons enfin que les états paraboliques ainsi définis n'ont pas une parité déterminée. En effet, le changement $\vec{r} \to -\vec{r}$ se traduit par l'échange de ξ et η, donc de n_1 et n_2. Seuls les états $n_1 = n_2$ sont de parité définie : $(-1)^M$.

Pour les autres états, on peut construire des combinaisons linéaires de parité définie. Il s'agit de :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|n_1\ n_2\ M\rangle + |n_2\ n_1\ M\rangle\right) & \text{(parité } (-1)^M) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|n_1\ n_2\ M\rangle - |n_2\ n_1\ M\rangle\right) & \text{(parité } (-1)^{M+1}) \end{cases} \qquad \text{(I-60)}$$

II-3.b. <u>Lien avec le vecteur de Runge-Lenz</u>

On a mentionné au paragraphe II-1 le lien entre la séparabilité en coordonnées paraboliques et la constante du mouvement $\vec{A}$, vecteur de Runge-Lenz (équation I-34).

Pour construire une constante du mouvement, il suffit d'éliminer l'énergie entre les deux équations (I-54) par simple combinaison linéaire. On obtient (en utilisant $Z_1 + Z_2 = 1$) :

$$\left\{ \frac{2\hbar^2}{m} \left[\frac{\eta\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) - \xi\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)}{(\xi + \eta)} - \frac{\xi-\eta}{4\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] - e^2 \frac{\xi-\eta}{\xi+\eta} \right\} \Psi_{EZ_1Z_2M} =$$

$$(Z_2-Z_1)\ e^2\ \Psi_{EZ_1Z_2M} \qquad \text{(I-61)}$$

L'opérateur figurant dans le terme de gauche de l'équation est diagonal dans la même base que le hamiltonien et commute donc avec lui : c'est la constante du mouvement recherchée.

Une manipulation simple, mais fastidieuse des coordonnées paraboliques montre que cet opérateur est la composante A_z du vecteur de Runge-Lenz [26] :

$$A_z\ \Psi_{EZ_1Z_2M} = (Z_2-Z_1)\ e^2\ \Psi_{EZ_1Z_2M} \qquad \text{(I-62)}$$

Pour la partie liée du spectre, Z_1 et Z_2 sont donnés par l'équation (I-57) et on a :

$$A_z\ \Psi_{n_1n_2M} = \frac{n_2-n_1}{n}\ e^2\ \Psi_{n_1n_2M} \qquad \text{(I-63)}$$

Remarquons enfin que la séparabilité en coordonnées paraboliques permet de relier très facilement le mouvement coulombien au mouvement libre. Il suffit pour cela de prendre la limite $e^2 \to 0$. La séparation en coordonnées paraboliques est toujours possible et les équations (I-54) à résoudre sont les mêmes, seule la condition (I-55) sur les constantes de séparation étant modifiée. Elle devient :

$$Z_1 + Z_2 = 0 \qquad \text{(I-64)}$$

Dans ces conditions, seul le spectre continu subsiste.

II-3.c. Eléments de matrice

Les éléments de matrice de $z = \frac{\xi-\eta}{2}$ entre états paraboliques ont été calculés par GORDON [24]. Ils sont bien sûr nuls si $\Delta M \neq 0$, mais il n'y a pas en général de règle de sélection sur n_1 et n_2. Ils sont donc beaucoup moins intéressants que les éléments de matrice en coordonnées sphériques (pour lesquels il y a la règle de sélection supplémentaire $\Delta\ell = \pm 1$). Pour cette raison, ils sont assez peu usités et nous ne donnerons pas ici leur expression générale.

Cependant, dans le cas $n = n'$, on obtient le résultat très

simple [16],[25],[26] :

$$\langle n_1\ n_2\ M|z|n_1'\ n_2'\ M\rangle = \frac{3}{2}\, n\ (n_1 - n_2)\ \delta_{n_1 n_1'} \qquad \text{(I-65)}$$

(avec $n = n_1+n_2+|M|+1 = n_1'+n_2'+|M|+1$)

A l'intérieur de la couche n, n^2 fois dégénérée, l'opérateur z est diagonal dans la base parabolique (comme l'opérateur A_z, cf. Eq. I-63). Les deux opérateurs sont proportionnels. Cette propriété ne dépendant pas de l'axe de quantification choisi, les opérateurs $\vec{r}$ et $\vec{A}$ sont proportionnels dans la couche n :

$$\vec{r} = -\frac{3}{2}\, n^2\ \vec{A}\ \frac{a_0}{e^2} = \frac{3}{4E}\ \vec{A} \qquad \text{(I-66)}$$

Cette égalité, souvent appelée remplacement de Pauli, est une extension du théorème de Wigner-Eckart. En effet, ce théorème établit la proportionalité des deux opérateurs vectoriels $\vec{r}$ et $\vec{A}$ à n et ℓ fixé. Le remplacement de Pauli étend cette proportionalité à l'ensemble du niveau d'énergie, quelle que soit la valeur de ℓ.

Remarquons que le remplacement de Pauli est la contrepartie quantique de l'équation classique (I-22) qui assure la proportionalité entre le moment dipolaire moyen sur une trajectoire classique et le vecteur de Lenz $\vec{A}$.

Des démonstrations simples de cette propriété seront données dans les parties III et IV de ce chapitre en utilisant le groupe de symétrie SO(4) et le groupe dynamique SO(4,2) de l'atome d'hydrogène.

Les éléments de matrice d'autre opérateurs ont été calculés (voir par exemple $x^2+ y^2$ dans la référence [25]). D'une manière générale, ils ne sont simples qu'à l'intérieur d'un niveau d'énergie.

III - LE GROUPE DE SYMETRIE DYNAMIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE

Dans cette partie, nous allons montrer que certaines propriétés remarquables de l'atome d'hydrogène (dégénérescence, éléments de matrice) peuvent s'expliquer par l'existence d'une symétrie dynamique (appellée parfois symétrie cachée). Il existe des transformations non triviales conservant l'énergie qui relient entre eux tous les états d'un même niveau d'énergie (que nous appellerons "multiplet hydrogénoïde" ou "multiplet") [15],[29].

En mécanique quantique, plutôt que d'expliciter le groupe de ces transformations, appellé groupe de symétrie dynamique, il est souvent plus simple de construire l'algèbre de Lie associée en utilisant les constantes du mouvement. C'est ce que nous faisons dans un premier paragraphe. Dans le second paragraphe, nous construisons explicitement le groupe de symétrie dynamique (en procédant par analogie avec l'analyse classique de la partie I de ce chapitre). Enfin, nous examinerons les conséquences de l'existence de ce groupe, ce qui nous permettra de relier entre elles les différentes approches de la partie précédente.

Dans toute la suite de ce chapitre, nous utiliserons les unités atomiques définies par $\hbar = m = e^2 = |q| = 1$.

L'unité de longueur est le rayon de Bohr : $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{me^2}$

L'unité d'énergie est le Hartree (= 2 Rydberg) : $E_0 = \dfrac{me^4}{\hbar^2}$

Le hamiltonien du système est alors :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2} - \frac{1}{r} \qquad \text{(I-67)}$$

et le spectre lié :

$$E = -\frac{1}{2n^2} \qquad \text{(I-68)}$$

Les expressions du moment cinétique $\vec{L}$ et du vecteur de Lenz $\vec{A}$ sont :

$$\begin{cases} \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} & \text{(I-69)} \\ \vec{A} = \dfrac{1}{2}\,(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \dfrac{\vec{r}}{r} & \text{(I-70)} \end{cases}$$

Le lecteur désireux de rétablir le système d'unités SI se reportera aux deux premières parties de ce chapitre.

III-1. Identification et propriétés de l'algèbre de symétrie

Une base de l'algèbre de symétrie est constituée des générateurs infinitésimaux du groupe de symétrie. Ces opérateurs représentent l'action d'une transformation de symétrie infinitésimale dans l'espace des états.

Par exemple, l'opérateur "rotation d'angle $\vec{\Omega}$" agissant dans l'espace des états orbital est [11],[13] :

$$R(\vec{\Omega}) = \exp(\,-i\ \vec{\Omega}.\vec{L}) \qquad \text{(I-71)}$$

où $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ est le moment cinétique. Pour une transformation infinitésimale :

$$R(d\vec{\Omega}) = 1 - i\ d\vec{\Omega}.\vec{L} \qquad \text{(I-72)}$$

Les trois composantes de $\vec{L}$ sont les trois générateurs infinitésimaux du groupe des rotations. Ils forment une base de l'algèbre des rotations. Dans ces conditions, on démontre de manière très générale [3],[9],[10],[15],[27], que le commutateur de deux éléments de l'algèbre est un élément de l'algèbre. De plus les commutateurs entre les éléments d'une base de l'algèbre caractérisent cette algèbre. Il ne font en fait que traduire la structure du groupe de symétrie. Ainsi, dans le cas des rotations, on a :

$$[L_i\,,\ L_j] = i\ \epsilon_{ijk}\ L_k \qquad \text{(I-73)}$$

où ϵ_{ijk} désigne le tenseur complètement antisymétrique et $(i,j,k) \in \{x,y,z\}$ (la sommation sur k est implicite et ne fait apparaitre qu'un seul terme non nul).

Ces relations de commutation sont caractéristiques de l'algèbre so(3) des rotations. Par exemple $[L_x\ ,\ L_y\ ] = i\ L_z$ traduit le fait qu'il n'est pas équivalent d'effectuer une rotation autour de x, puis une rotation autour de y ou l'inverse. Dans le cas de rotations infinitésimales, la différence est une rotation autour de z.

La démarche inverse est également possible. Si l'on se donne un ensemble d'opérateurs dont les relations de commutation sont fermées (c'est-à-dire que chaque commutateur s'écrit comme une combinaison linéaire des opérateurs de départ), on construit une algèbre, puis éventuellement un groupe de Lie. Pour cette raison, les groupes et les algèbres sont notés de façon similaire : le groupe avec des lettres majuscules et l'algèbre avec les mêmes lettres minuscules [3],[10].

Par exemple, le groupe des rotations en dimension 3 est noté SO(3) et l'algèbre associée so(3). La correspondance n'est cependant pas biunivoque : deux groupes différents (non isomorphes) peuvent avoir la même algèbre de Lie. Un exemple bien connu est constitué des groupes SO(3) et SU(2) qui ont même algèbre de Lie associée so(3) = su(2). Ces groupes ont cependant même structure et, pour ne pas alourdir l'exposé, nous serons parfois amenés à les confondre (voir par exemple partie IV où nous identifions abusivement SO(2,1) et SU(1,1) et appendice II où sont discutées quelques propriétés des groupes de Lie les plus utilisés en physique).

Les propriétés décrites ci-dessus ne font intervenir que l'aspect statique des transformations, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du hamiltonien du système. On dira que la transformation est de symétrie si elle commute avec le hamiltonien. L'ensemble de ces transformations forme le groupe de symétrie et les générateurs infinitésimaux associés l'algèbre de symétrie. Ces derniers commutent bien sûr aussi avec le Hamiltonien. Dans le cas des rotations :

$$[H, L_i] = 0 \qquad \text{(I-74)}$$

Pour construire l'algèbre de symétrie, il faut donc trouver un ensemble d'opérateurs agissant dans l'espace des états qui commutent avec le hamiltonien et dont les relations de commutation soient fermées. Une bonne base de départ est évidemment de considérer les constantes du mouvement. Pour un hamiltonien à symétrie sphérique, on construit ainsi l'algèbre so(3) engendrée par L_x, L_y, et L_z . En général, il n'existe pas d'autre constante du mouvement et l'algèbre de symétrie est simplement so(3) [15].

Pour l'atome d'hydrogène, le vecteur de Runge-Lenz (I-70) est une autre constante du mouvement (cf. Eq. I-5). C'est un opérateur vectoriel [11],[13]. Il forme avec le moment cinétique $\vec{L}$ les commutateurs suivants :

$$[L_i, A_j] = i\, \epsilon_{ijk}\, A_k \qquad \text{(I-75)}$$

Les commutateurs entre composantes de $\vec{A}$ s'obtiennent à partir de l'équation (I-70) [10] :

$$[A_i, A_j] = i\, (-2H_0)\, \epsilon_{ijk}\, L_k \qquad \text{(I-76)}$$

A cause du facteur $(-2H_0)$, les relations de commutation ne sont pas fermées. Cependant, à l'intérieur d'un niveau d'énergie donné, $(-2H_0)$ est une constante. Il suffit de l'incorporer dans les générateurs pour construire une algèbre de symétrie.

III-1.a. Spectre lié (E < 0)

On considère le sous-espace des états constitués des états liés uniquement. On définit le vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$ agissant dans cet espace par :

$$\vec{A}' = \frac{1}{\sqrt{-2H_0}}\vec{A} = \frac{1}{\sqrt{-2H_0}}\left[\frac{\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p}}{2} - \frac{\vec{r}}{r}\right] \qquad \text{(I-77)}$$

$\vec{L}$ et $\vec{A}'$ vérifient alors les relations de commutation suivantes [13],[26] :

$$\begin{cases} \left[L_i, L_j\right] = i\,\epsilon_{ijk}\,L_k \\ \left[L_i, A'_j\right] = i\,\epsilon_{ijk}\,A'_k \\ \left[A'_i, A'_j\right] = i\,\epsilon_{ijk}\,L_k \end{cases} \qquad \text{(I-78)}$$

et bien sûr :

$$\left[H_0, \vec{A}'\right] = \left[H_0, \vec{L}\right] = 0 \qquad \text{(I-79)}$$

Ces relations de commutation sont caractéristiques de l'algèbre des rotations dans un espace à 4 dimensions, notée so(4) (voir appendice II). Le groupe correspondant SO(4) est le groupe des transformations linéaires préservant $x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2$ et l'orientation de l'espace.

$\mathcal{L}_{ij}$ désignant le générateur infinitésimal des rotations dans le plan (i,j), les relations de commutation (I-78) sont celles du groupe SO(4) si l'on identifie (voir appendice II) :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{ij} \equiv \epsilon_{ijk}\,L_k \qquad (i,j,k) \in \{1,2,3\} \\ \mathcal{L}_{i4} \equiv A'_i \end{cases} \qquad \text{(I-80)}$$

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{ik}] = i\,\mathcal{L}_{jk} \qquad \text{(I-81)}$$

Le sous-groupe constitué des rotations dans le sous-espace (1,2,3) coïncide avec le groupe SO(3) des rotations usuelles (les générateurs infinitésimaux sont les composantes du moment cinétique). Les trois

composantes du vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$ sont les générateurs infinitésimaux des trois rotations élémentaires faisant intervenir la quatrième dimension. Le carré du moment cinétique total (dans l'espace quadridimensionnel, voir appendice II) commute avec tous les générateurs. Il se calcule à partir des équations (I-69) et (I-70) :

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = \vec{L}^2 + \vec{A}'^2 = -1 - \frac{1}{2H_0} \qquad \text{(I-82)}$$

Dans le cas <u>spécifique</u> de l'algèbre so(4), il existe un second opérateur qui commute avec tous les générateurs infinitésimaux [26]. Pour l'atome d'hydrogène, il se calcule à partir des égalités I-69 et I-70 :

$$\vec{L}.\vec{A}' = 0 \qquad \text{(I-83)}$$

Remarquons que les équations (I-82) et (I-83) sont les analogues quantiques des relations classiques (I-13).

III-1.b. <u>Spectre continu</u>

Dans le sous-espace de l'espace des états constitué des états d'énergie positive, on définit un vecteur de Lenz réduit $\vec{A}''$ par :

$$\vec{A}'' = \frac{1}{\sqrt{2H_0}}\vec{A} \qquad \text{(I-84)}$$

$\vec{A}''$ et $\vec{L}$ vérifient les relations de commutation [10],[26] :

$$\begin{cases} \left[L_i, L_j\right] = i\,\epsilon_{ijk}\,L_k \\ \left[L_i, A''_j\right] = i\,\epsilon_{ijk}\,A''_k \\ \left[A''_i, A''_j\right] = -i\,\epsilon_{ijk}\,L_k \end{cases} \qquad \text{(I-85)}$$

Les relations (I-85) sont caractéristiques d'une algèbre so(3,1) [10] (voir appendice II). Le groupe correspondant SO(3,1) est le groupe des transformations linéaires qui préserve $x_1^2+x_2^2+x_3^2-x_4^2$ et l'orientation de l'espace, c'est à dire le groupe de Lorentz usuel. Il est obtenu à partir du groupe des rotations à 4 dimensions SO(4) en changeant un signe (dans la dernière relation de commutation (I-85)).

Comme pour le groupe SO(4), il existe deux opérateurs qui commutent avec tous les éléments du groupe et les générateurs infinitésimaux :

$$\begin{cases} \vec{L}.\vec{A}'' = 0 \\ \vec{L}^2 - \vec{A}''^2 = -1 - \dfrac{1}{2H_0} \end{cases} \qquad \text{(I-86)}$$

III-2. Mise en évidence explicite des transformations de symétrie

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence l'algèbre de symétrie de l'atome d'hydrogène. Nous n'avons cependant pas construit le groupe des transformations de symétrie dans l'espace des états. En utilisant une méthode due à V.FOCK [29] et V.BARGMANN [30], nous montrons ci-dessous comment on peut expliciter ces transformations dans l'espace des impulsions (voir aussi références [31]-[34]). Une approche voisine a été développée par E.HYLLERAAS [35].

III-2.a. Spectre discret

Nous utiliserons les résultats de la mécanique classique (voir paragraphe I-4 de ce chapitre). Le mouvement classique étant particulièrement simple dans l'espace des vitesses (ou des impulsions), écrivons l'équation de Schrödinger dans l'espace des $\vec{p}$. Le terme en 1/r intervient par sa transformée de Fourier [32] :

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2} - E \right) \Psi(\vec{p}) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\Psi(\vec{q})\ d^3\vec{q}}{|\vec{q} - \vec{p}|^2} \qquad \text{(I-87)}$$

Plongeons alors l'espace tridimensionnel dans un espace à 4 dimensions. Soit S le point de coordonnées $(0,0,0,p_0 = \sqrt{-2E})$.

L'inversion de centre S et de rayon $\sqrt{2}\ p_0$ est équivalente à une projection stéréographique de l'hyperplan Π d'équation $x_4 = 0$ sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ de centre O et de rayon p_0 (passant par S). L'image $\vec{\mathcal{P}}$ d'un vecteur $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z, 0)$ par cette inversion est :

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{p^2 - p_0^2}{p^2 + p_0^2}\, p_0 \vec{u}_4 + \frac{2p_0^2}{p^2 + p_0^2}\, \vec{p} \qquad \text{(I-88)}$$

($\vec{u}_4$ est le vecteur unitaire associé à la 4ème dimension) (voir Fig. I-4).

Définissons la fonction $\Phi(\vec{\mathcal{P}})$ sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ par :

$$\Phi(\vec{\mathcal{P}}) = \left(\frac{p^2+p_0^2}{2p_0^2}\right) \Psi(\vec{p}) \qquad \text{(I-89)}$$

Si on effectue le changement de variable (I-88) et le changement de fonction (I-89), l'équation (I-87) devient [32] :

$$\Phi(\vec{\mathcal{P}}) = \frac{1}{2\pi^2 p_0^2} \int \frac{\Phi(\vec{\mathcal{Q}})\ d^3\vec{\mathcal{Q}}}{|\vec{\mathcal{Q}} - \vec{\mathcal{P}}|^2} \qquad \text{(I-90)}$$

Cette équation est invariante par toute rotation dans l'espace à quatre dimensions, ce qui établit que le groupe de symétrie est le groupe SO(4) des rotations sur l'hypersphère $\mathcal{H}$.

Nous pouvons maintenant calculer les générateurs infinitésimaux des transformations de symétrie et montrer qu'ils s'identifient au moment cinétique $\vec{L}$ et au vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$.

Considérons tout d'abord les rotations de $\mathcal{H}$ laissant l'axe 4 invariant, c'est à dire les rotations dans les plans (12), (23) et (31). Elles ne modifient pas $|\vec{p}|$ et se traduisent dans l'hyperplan Π par une simple rotation usuelle dans l'espace des impulsions. Les générateurs infinitésimaux sont donc respectivement L_z, L_x et L_y.

Considérons maintenant une rotation infinitésimale dans le plan (34) d'angle ϵ. Elle est définie par :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_1' = \mathcal{P}_1 \\ \mathcal{P}_2' = \mathcal{P}_2 \\ \mathcal{P}_3' = \mathcal{P}_3 + \epsilon\, \mathcal{P}_4 \\ \mathcal{P}_4' = \mathcal{P}_4 - \epsilon\, \mathcal{P}_3 \end{cases} \qquad \text{(I-91)}$$

A l'aide des formules (I-88) et (I-89), il est facile de calculer la variation de $\Psi(\vec{p})$ lors d'une telle transformation. Compte tenu de l'égalité $x_i = i \dfrac{\partial}{\partial p_i}$, on obtient [32] :

$$\Psi'(\vec{p}) = \Psi(\vec{p}) - i\, \frac{\epsilon}{p_0} \frac{1}{\left(p^2+p_0^2\right)^2} \left[\frac{p^2-p_0^2}{2}\, x_3 - p_3\,(\vec{p}.\vec{r})\right] \left(p^2+p_0^2\right)^2 \Psi(\vec{p}) \qquad \text{(I-92)}$$

Le générateur infinitésimal est donc :

$$A'_3 = \frac{1}{p_0} \frac{1}{\left(p^2+p_0^2\right)^2} \left[\frac{p^2-p_0^2}{2} x_3 - p_3 (\vec{p}.\vec{r}) \right] \left(p^2+p_0^2\right)^2 \qquad \text{(I-93)}$$

Cet opérateur agit sur l'espace des fonctions propres d'énergie $E = -\frac{p_0^2}{2}$. Si l'on remplace alors l'énergie par son expression (I-67) dans l'égalité (I-93), on obtient :

$$A'_3 = \frac{1}{\sqrt{-2H_0}} \left[\frac{1}{2} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_3 - \frac{x_3}{r} \right] \qquad \text{(I-94)}$$

qui coïncide avec la composante A'_z du vecteur de Lenz réduit (I-77).

III-2.b. Spectre continu

Une analyse strictement parallèle à la précédente peut être effectuée pour le groupe de symétrie SO(3,1) du spectre continu. L'hypersphère $\mathcal{H}$ de FOCK dans l'espace des impulsions étant simplement remplacée par un hyperboloïde de révolution. Nous ne détaillons pas ici ces calculs. On montre que le moment cinétique $\vec{L}$ et le vecteur de Lenz réduit $\vec{A}''$ (Eq. I-84) forment les générateurs infinitésimaux du groupe de symétrie SO(3,1) [33].

III-3. Propriétés du groupe de symétrie SO(4)

Dans ce paragraphe, nous discutons les propriétés de l'atome d'hydrogène résultant de l'invariance par rotation dans un espace à 4 dimensions.

Nous montrons tout d'abord que cette invariance permet de résoudre facilement l'équation de Schrödinger et d'expliquer la "dégénérescence accidentelle" des états de ℓ différents. Nous montrons que différents choix de bases de fonctions d'onde sont possibles, donnant lieu à séparabilité dans différents types de coordonnées. Enfin, nous montrons que la structure très particulière du groupe SO(4) permet d'exprimer la symétrie coulombienne en terme de moments cinétiques couplés et d'utiliser toute la puissance de l'algèbre angulaire en 3 dimensions.

III-3.a. Spectre d'énergie lié

Outre le fait d'expliciter l'invariance SO(4) de l'atome d'hydrogène, l'équation (I-90) permet de calculer le spectre d'énergie. En

effet, le noyau $\dfrac{1}{|\vec{Q} - \vec{\mathcal{P}}|^2}$ n'est autre que la fonction de Green du laplacien à 4 dimensions en représentation $\{ \vec{p} \}$ (à une constante près).

Les fonctions d'onde $\Phi(\vec{\mathcal{P}})$ sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ sont donc les harmoniques hypersphériques en dimension 4. Elles constituent une généralisation des harmoniques sphériques usuelles (dimension 3) et leurs propriétés sont connues (voir références [32],[34],[36] par exemple ; elles sont parfois appelées harmoniques ultrasphériques). En dimension 3, il est bien connu que le nombre quantique ℓ ne peut prendre que des valeurs entières.

On démontre de même, qu'en dimension 4, l'équation (I-90) ne possède de solution que pour les valeurs entières de $1/p_0$:

$$p_0 = \frac{1}{n} \qquad \text{où n est un entier strictement positif} \qquad \text{(I-95)}$$

Compte tenu de la relation $p_0 = \sqrt{-2E}$, on retrouve le spectre d'énergie :

$$E = -\frac{1}{2n^2} \qquad \text{(I-96)}$$

On démontre de plus que la valeur $p_0 = \dfrac{1}{n}$ est dégénérée n^2 fois (dimension de la représentation irréductible).

<u>Remarque</u> : Cette analyse se généralise en dimension quelconque d. Le groupe de symétrie est SO(d+1) , les solutions sont les harmoniques hypersphériques en dimension (d+1) et le spectre d'énergie est [34] :

$$E = -\frac{1}{2\left(n + \dfrac{d-1}{2}\right)^2} \quad \text{où } n \text{ est un entier positif ou nul}$$

III-3.b. <u>Structure du groupe SO(4)</u>

Les niveaux d'énergie étant dégénérés, plusieurs choix de bases sont possibles. Pour choisir ces bases, nous sommes guidés par la structure du groupe de symétrie SO(4) que nous étudions dans ce paragraphe. Le groupe SO(4) possède deux propriétés très importantes que nous utiliserons abondamment :

- Les quatre directions de l'espace (1,2,3,4) jouent des rôles complètement équivalents (de la même façon que les axes x,y et z pour le groupe des rotations en dimension 3). Cette propriété est en revanche fausse pour le groupe de symétrie SO(3,1) des états d'énergie positive :

l'axe 4 est hyperbolique et y joue un rôle priviligié.

Ainsi, dans le groupe SO(4), les 6 générateurs $(L_x, L_y, L_z, A'_x, A'_y, A'_z)$ jouent des rôles équivalents (comme L_x, L_y et L_z jouent des rôles équivalents pour les rotations de dimension 3).

▪ Le groupe SO(4) est isomorphe au produit de deux groupes SO(3) (contrairement à la précédente, cette propriété est spécifique du groupe SO(4); elle ne possède pas d'équivalent dans d'autres dimensions) :

$$SO(4) = SO(3) \otimes SO(3) \qquad \text{(I-97)}$$

Ceci peut être vu simplement en définissant les opérateurs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ à partir du moment cinétique $\vec{L}$ (Eq. I-69) et du vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$ (Eq. I-77) par [2],[14] :

$$\begin{cases} \vec{j}_1 = \dfrac{1}{2}(\vec{L} - \vec{A}') \\ \vec{j}_2 = \dfrac{1}{2}(\vec{L} + \vec{A}') \end{cases} \qquad \text{(I-98)}$$

A l'aide des relations de commutation (I-78) entre $\vec{L}$ et $\vec{A}'$, on obtient :

$$\begin{cases} [j_{1i}, j_{1j}] = i\,\epsilon_{ijk}\, j_{1k} \\ [j_{2i}, j_{2j}] = i\,\epsilon_{ijk}\, j_{2k} \\ [j_{1i}, j_{2j}] = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-99)}$$

$\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ vérifient les relations de commutation de <u>deux moments cinétiques en trois dimensions</u> indépendants (i.e., qui commutent). Les relations (I-98) s'inversent trivialement en :

$$\begin{cases} \vec{L} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 \\ \vec{A}' = \vec{j}_2 - \vec{j}_1 \end{cases} \qquad \text{(I-100)}$$

$\vec{L}$ apparait ainsi comme la somme de deux moments cinétiques indépendants, et est donc lui aussi un moment cinétique. En revanche, $\vec{A}'$, différence de deux moments cinétiques, n'en est pas un.

La transformation de symétrie la plus générale est une exponentielle des générateurs infinitésimaux [10] :

$$T(\vec{\alpha},\vec{\beta}) = \exp(-i(\vec{\alpha}.\vec{L}+\vec{\beta}.\vec{A}')) = \exp(-i(\vec{\alpha}-\vec{\beta}).\vec{j}_1)\ \exp(-i(\vec{\alpha}+\vec{\beta})\vec{j}_2) \qquad \text{(I-101)}$$

Sous cette forme, il apparait qu'une transformation du groupe de

symétrie SO(4) s'écrit comme produit direct d'une rotation engendrée par $\vec{j}_1$ (appartenant à un groupe SO(3)) et d'une rotation engendrée par $\vec{j}_2$ (appartenant à un groupe SO(3)). Nous écrivons donc symboliquement :

$$SO(4) = SO(3)_{\vec{j}_1} \otimes SO(3)_{\vec{j}_2} \qquad \text{(I-102)}$$

Les relations (I-82) et (I-83) s'écrivent en fonction de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$:

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2 = \vec{j}_2^2 \\ H_0 = -\dfrac{1}{2\left(2\vec{j}_1^2 + 2\vec{j}_2^2 + 1\right)} \end{cases} \qquad \text{(I-103)}$$

$\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ étant des moments cinétiques, les valeurs de $\vec{j}_1^2$ et $\vec{j}_2^2$ sont quantifiées :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2 = \vec{j}_2^2 = j(j+1) \\ E = -\dfrac{1}{2(4j(j+1)+1)} = -\dfrac{1}{2(2j+1)^2} \end{cases} \qquad \text{(I-104)}$$

où j est un entier ou un demi-entier positif ou nul. On retrouve ainsi le spectre de l'atome d'hydrogène : (2j+1) s'identifie au nombre quantique principal n et la dégénérescence du niveau est le produit des dégénérescences sur $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ soit $(2j+1)(2j+1) = n^2$.

Un niveau d'énergie du spectre lié est caractérisé par une unique valeur de j (entière ou demi-entière). Il forme une représentation irréductible du groupe SO(4).

<u>Remarque</u> : Toutes les représentations irréductibles de SO(4) ne sont pas réalisées. Seules celles pour lesquelles $j_1 = j_2$ existent dans le spectre lié de l'atome d'hydrogène [10].

L'origine de la dégénerescence accidentelle du spectre de l'atome d'hydrogène est donc claire. Il s'agit en fait d'une dégénérescence essentielle due à l'existence d'un groupe de symétrie dynamique SO(4) plus grand que le groupe SO(3) des symétries purement géométriques (rotations de l'espace à 3 dimensions).

Il n'est pas très facile de se représenter l'action des rotations tridimensionnelles $\exp(-i\,\vec{j}_1.\vec{\Omega})$ ou $\exp(-i\,\vec{j}_2.\vec{\Omega})$. Celles-ci affectent de façon non triviale les images physiques simples que l'on peut se faire d'un état quantique : en particulier, les fonctions d'ondes spatiales et les probabilités de présence dans l'espace usuel à 3 dimensions ne subissent

pas une simple rotation géométrique. Par ailleurs, les moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ présentent des propriétés inhabituelles vis-à-vis des opérations de parité ou de renversement du temps (voir paragraphe III-3.e).

Bien qu'elle semble peu intuitive au premier abord, la description du multiplet hydrogénoïde en terme de deux moments cinétiques indépendants présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'utiliser l'arsenal de l'algèbre angulaire en 3 dimensions pour effectuer des calculs analytiques.
- Elle se prête bien à des images classiques ou semi-classiques pour les vecteurs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (rotation, précession, nutation ...) qui sont bien adaptées à la description des états de Rydberg [23] (voir chapitre II).

Remarque : En mécanique classique, une rotation de générateur j_{1z} transforme une trajectoire elliptique en une autre trajectoire elliptique de même énergie, mais d'excentricité différente (voir paragraphe I-4).

III-3.c. Les différents choix de base

L'analyse du paragraphe précédent a montré qu'une couche d'énergie donnée pouvait être décrite par deux moment cinétiques fictifs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$, de somme égale au moment cinétique $\vec{L}$ et de différence égale au vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$. Cette description autorise plusieurs choix de base indépendants (voir références [10],[26],[32],[37]-[39]) :

III-3.c.α. Base découplée : j_{1z} et j_{2z}
(ou L_z et A_z : base parabolique)

La base la plus simple consiste à choisir des états propres de j_{1z} et j_{2z} avec les valeurs propres m_1 et m_2 (et bien sûr de $\vec{j}_1^2$ et $\vec{j}_2^2$ avec la valeur propre $j(j+1)$) :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2 \; |j\; m_1\; m_2\rangle = \vec{j}_2^2 \; |j\; m_1\; m_2\rangle = j(j+1)\; |j\; m_1\; m_2\rangle \\ j_{1z} \; |j\; m_1\; m_2\rangle = m_1 \; |j\; m_1\; m_2\rangle \\ j_{2z} \; |j\; m_1\; m_2\rangle = m_2 \; |j\; m_1\; m_2\rangle \end{cases} \qquad \text{(I-105)}$$

avec : $-j \leqslant m_1, m_2 \leqslant j$

Ces états sont aussi états propres de $L_z = j_{1z} + j_{2z}$ (valeur propre m_1+m_2) et $A'_z = j_{2z} - j_{1z}$ (valeur propre m_2-m_1) (voir figure I-7).

Nous avons construit au paragraphe II-3 de ce chapitre une base de

fonctions propres de H_0, L_z, et A'_z (base dite parabolique). H_0,A'_z et L_z formant un ensemble complet d'observables qui commutent [13], ces deux bases doivent coïncider à un facteur de phase près. Les deux ensembles de nombres quantiques (j,m_1,m_2,M) (base découplée (j_{1z},j_{2z})) et (n_1,n_2,M) (base parabolique) sont reliés par :

$$\begin{cases} 2j = n_1 + n_2 + |M| = n - 1 \\ m_1 + m_2 = M \\ m_1 - m_2 = n_1 - n_2 \end{cases} \qquad \text{(I-106)}$$

A l'aide des opérateurs d'échelles $j_1^{\pm} = j_{1x} \pm i\, j_{1y}$ (et $j_2^{\pm}$), on engendre la base découplée :

$$\begin{cases} j_1^{\pm}\, |j\ m_1\ m_2\rangle = \sqrt{j(j+1)-m_1(m_1\pm1)}\ |j\ m_1\pm1\ m_2\rangle \\ j_2^{\pm}\, |j\ m_1\ m_2\rangle = \sqrt{j(j+1)-m_2(m_2\pm1)}\ |j\ m_1\ m_2\pm1\rangle \end{cases} \qquad \text{(I-107)}$$

Par construction, les phases relatives des différents états d'une même couche n sont donc fixées (et cohérentes avec les conventions usuelles de l'algèbre angulaire). Ce choix de phase n'a aucune raison d'être compatible avec celui des fonctions d'onde paraboliques définies par la formule (I-99). La littérature fourmille en fait de conventions différentes ou contradictoires, d'imprécisions, voire d'erreurs (références [16],[23], [40] parmi tant d'autres; voir Fig. I-8 l'opinion de H.J.LIPKIN). Une mise au point pourra être trouvée dans la référence [10]. Dans le cas qui nous intéresse, on trouve :

$$\langle \xi\ \eta\ \varphi | j\ m_1\ m_2\rangle = (-1)^{j-m_1}\ \Psi_{n_1 n_2 M}(\xi,\eta,\varphi) \qquad \text{(I-108)}$$

où $\Psi_{n_1 n_2 M}(\xi,\eta,\varphi)$ désigne la fonction d'onde spatiale en coordonnées paraboliques donnée par l'équation (I-58) et (j,m_1,m_2) est relié à (n_1,n_2,M) par l'équation (I-106).

*<u>Remarques</u> : * Nous nous limitons ici à un niveau d'énergie donné, chacun ayant une phase globale arbitraire. Dans la partie IV de ce chapitre, nous connecterons les niveaux entre eux en utilisant le groupe dynamique. Ce faisant, nous aurons à imposer des phases relatives entre niveaux différents, ce qui compliquera encore le problème ...*

** Nous avons privilégié une direction de quantification z, c'est-à-dire que nous avons considéré le sous-groupe des rotations autour de z engendré par j_{1z} (ou j_{2z}). Ce sous-groupe est celui des rotations dans un plan noté SO(2). Notre choix de base consiste donc à diagonaliser simultanément tous les opérateurs de ce sous-groupe. En terme de théorie des groupes, on diagonalise suivant la chaîne de*

sous-groupes :

$$SO(4) = SO(3)_{j_1} \otimes SO(3)_{j_2} \supset SO(2)_{j_{1z}} \otimes SO(2)_{j_{2z}} \qquad (I\text{-}109)$$

A une chaîne de sous-groupes, on associe ainsi une base de fonctions d'onde bien adaptées. Cette approche sera très utile quand nous briserons la symétrie coulombienne par une perturbation : en effet, en considérant les propriétés de symétrie de la perturbation, on pourra construire une chaîne de sous-groupes et donc une base de fonctions d'onde bien adaptées à la perturbation (voir chapitre II).

III-3.c.β. Base couplée : $(\vec{j}_1+\vec{j}_2)^2$ et $(j_{1z}+j_{2z})$
(ou $\vec{L}^2$ et L_z : base sphérique)

Un autre choix de base consiste à coupler les moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$, c'est-à-dire à choisir des états propres de $(\vec{j}_1+\vec{j}_2)^2$ et $(j_{1z}+j_{2z})$ avec des valeurs propres $\ell(\ell+1)$ et M (voir Fig. I-7) :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2 \ |j\ \ell\ M\rangle = \vec{j}_2^2 \ |j\ \ell\ M\rangle = j(j+1)\ |j\ \ell\ M\rangle \\ (\vec{j}_1+\vec{j}_2)^2 \ |j\ \ell\ M\rangle = \ell(\ell+1)\ |j\ \ell\ M\rangle \\ (j_{1z}+j_{2z})\ |j\ \ell\ M\rangle = M\ |j\ \ell\ M\rangle \end{cases} \qquad (I\text{-}110)$$

avec $0 \leqslant \ell \leqslant 2j \qquad -\ell \leqslant M \leqslant \ell$

Mais, d'après l'équation (I-100), on a $\vec{L}= \vec{j}_1+ \vec{j}_2$. On a donc construit des états propres de $\vec{L}^2$ et L_z, c'est-à-dire les fonctions d'onde de la base sphérique usuelle. Les nombres quantiques ℓ et M ont leur signification habituelle, et j est relié au nombre quantique principal n par n = 2j+1.

Le passage entre base découplée (parabolique) et base couplée (sphérique) est donné par les coefficients de Clebsch-Gordan usuels [41],[42] (voir Fig.I-7) :

$$\begin{cases} |j\ \ell\ M\rangle = \sum_{m_1,m_2} \langle j\ j\ m_1\ m_2|\ell\ M\rangle\ |j\ m_1\ m_2\rangle \\ |j\ m_1\ m_2\rangle = \sum_{\ell,M} \langle j\ j\ m_1\ m_2|\ell\ M\rangle\ |j\ \ell\ M\rangle \end{cases} \qquad (I\text{-}111)$$

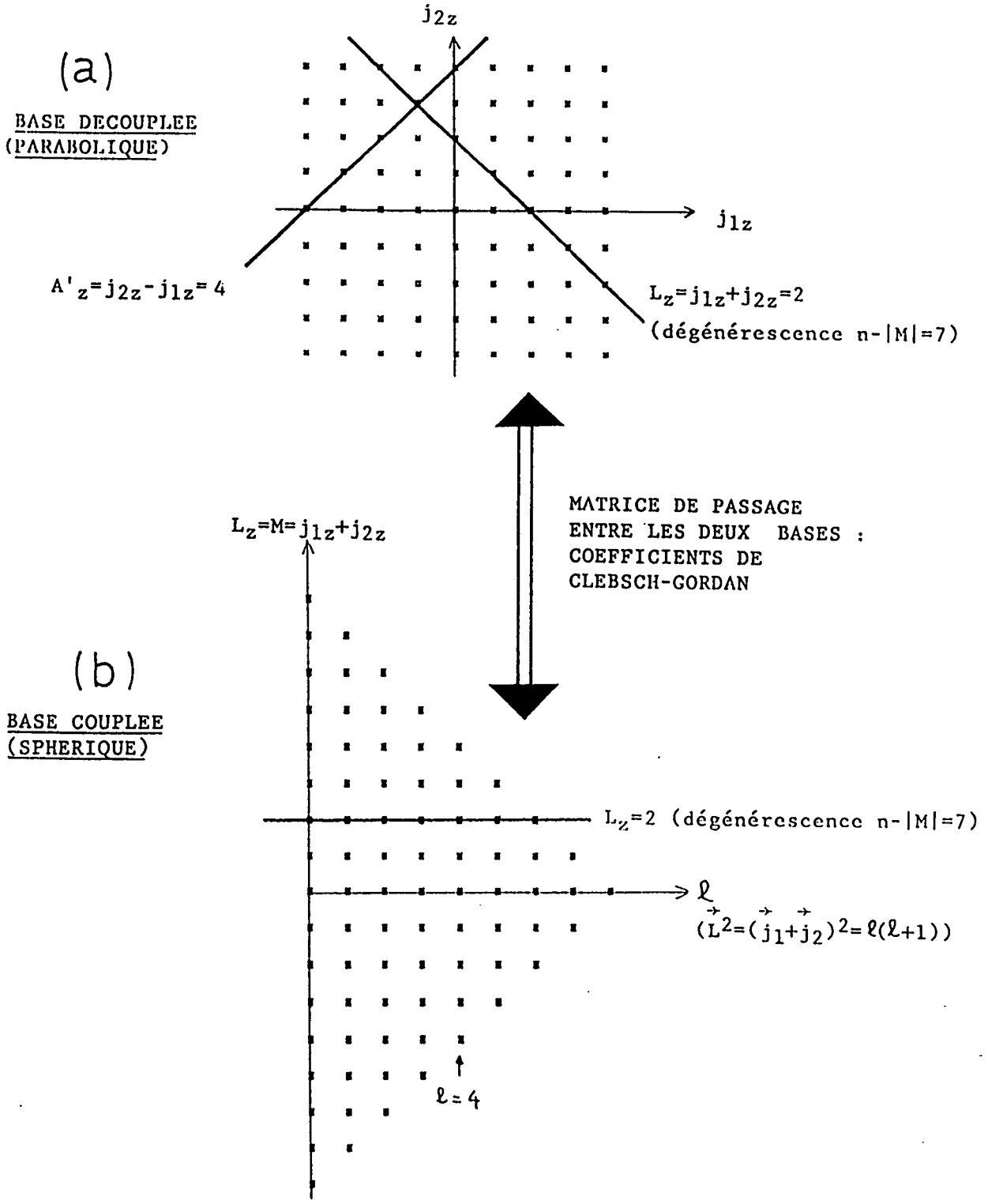


Figure I-7 : Le niveau d'énergie n=9 de l'atome d'hydrogène
(a) Base découplée (parabolique). Etats propres de j_{1z} et j_{2z}
(b) Base couplée (sphérique). Etats propres de $j_{1z} + j_{2z} = L_z$
et $(\vec{j}_1 + \vec{j}_2)^2 = \vec{L}^2$

L'étude du groupe de symétrie nous permet de relier très simplement entre eux les deux types usuels de fonctions d'onde hydrogénoïdes, c'est-à-dire d'obtenir les intégrales de recouvrement entre fonctions d'onde sphériques et paraboliques sans aucun calcul (comparer par exemple à la référence [43]). Il faut cependant prendre garde aux conventions de phase. En effet, la phase de l'état $|j\ \ell\ M\rangle$ est fixée par la convention de phase des coefficients de Clebsch-Gordan [41] qui ne coïncide pas avec celle des fonctions d'onde sphériques (cf. § II-2).

On trouve en fait [10] :

$$\langle r\ \theta\ \varphi | j\ \ell\ M\rangle = (-1)^{\ell}\ \Psi_{n\,\ell M}(r,\theta,\varphi) \qquad \text{(I-112)}$$

Et l'intégrale de recouvrement entre fonctions sphériques et paraboliques vaut donc :

$$\int \Psi^{*}_{n\,\ell M}(r,\theta,\varphi)\ \Psi_{n_1 n_2 M}\ (\xi,\eta,\varphi)\ d^3\vec{r} =$$

$$(-1)^{\ell+n_2+\frac{|M|-M}{2}}\ \left\langle \frac{n-1}{2}\ \frac{n-1}{2}\ \frac{n_1-n_2+M}{2}\ \frac{n_2-n_1+M}{2} \middle| \ell\ M\right\rangle \qquad \text{(I-113)}$$

*<u>Remarques</u> : * Dans l'espace à 4 dimensions, L_z représente la rotation dans le plan (12) et $\vec{L}^2$ le carré du moment cinétique dans le sous-espace (1,2,3). Il est donc normal d'utiliser sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ les coordonnées sphériques qui séparent l'équation de Schrödinger (I-90). Les fonctions propres sont alors les harmoniques hypersphériques. Le système de coordonnées sphériques sur l'hypersphère $\mathcal{H}$ se projette, dans l'espace des impulsions, sur le système de coordonnées sphériques tridimensionnelles.*

La partie angulaire des fonctions d'ondes dans l'espace des impulsions est une harmonique sphérique usuelle $Y^{M}_{\ell}(\theta,\varphi)$. La partie radiale est donnée par les harmoniques hypersphériques de dimensions 4 qui sont des polynômes de Gegenbauer [17],[32]. On trouve la fonction d'onde normalisée :

$$\langle \vec{p} | n\ \ell\ M\rangle = \Psi_{n\,\ell M}(p,\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}\ \frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}}\ \frac{\ell!}{4p^2}\left(\frac{4np}{n^2p^2+1}\right)^{\ell+2} C^{\ell+1}_{n-\ell-1}\left(\frac{n^2p^2-1}{n^2p^2+1}\right)\ Y^{M}_{\ell}(\theta,\varphi)$$

(I-114)

Le choix de phase usuel est de prendre la partie radiale de la fonction d'onde des impulsions positive à l'infini. Cette convention n'est compatible ni avec celle des fonctions d'ondes spatiales (Eq. I-42), ni avec celle de la base couplée (Eq. I-111) [12]. (pour retrouver cette dernière compatibilité, il faut considérer la fonction

$(-i)^{\ell}\ \Psi_{n\,\ell M}(\vec{p}))$.

* *Dans cette base, on diagonalise $\vec{L}^2$ et L_z. On a donc priviligé le sous-groupe des rotations SO(3) et à l'intérieur de ce sous-groupe, le sous-groupe SO(2) des rotations autour de z. La chaîne de sous-groupes utilisée est donc :*

$$SO(4) \supset SO(3)_{\ell} \supset SO(2)_{L_z} \qquad (I\text{-}115)$$

PHASES, A PERENNIAL HEADACHE

If one wishes to give a precise definition for the states within a multiplet which are transformed into one another by the action of the operators of a Lie algebra, there is a certain arbitrariness in the choice of phases. However, once a convention is chosen confusion and errors are avoided by using the same convention throughout a particular calculation*. It would be desirable to choose a phase convention** in which extra phase factors do not appear in the basic relations. This, however, is impossible as can be seen from the following simple example. Consider three operators A, B and C satisfying the following commutation relation

$$[A, B] = C\,. \qquad (D.1)$$

It is then evident that

$$[B, A] = -C\,. \qquad (D.2)$$

A negative sign must appear in one of the two commutation relations and cannot be avoided by any redefinition of the phases.

A particular example relevant to angular momentum algebra is

$$[J_z, J_+] = J_+, \qquad [J_+, J_z] = -J_+\,. \qquad (D.3)$$

In these relations the angular momentum operators J_+ and J_z can be interpreted in two ways. On the one hand they are the operators of the angular momentum Lie algebra. These acting on any element of an angular momentum multiplet give another element of

* Do not believe this sentence. There are always confusion and errors. You have to live with them.

** The typist originally typed 'phase confusion' instead of phase convention. This error is too good to lose.

Figure I-8 : Le problème des facteurs de phase d'après H.J. LIPKIN [27]

III-3.c.γ. Base découplée "tournée" : (j_{1u_1}, j_{2u_2})

Nous pouvons également utiliser la structure du groupe de symétrie SO(4) pour construire d'autres bases de fonctions d'onde. Elles sont utiles pour étudier l'interaction d'un atome d'hydrogène avec des perturbations extérieures (voir chapitre II).

Une première idée consiste à généraliser la base découplée (j_{1z}, j_{2z}) en choisissant de quantifier $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ selon des directions quelconques et différentes (cf. Fig. I-9). Soient $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ deux vecteurs unitaires quelconques. On considére les deux opérateurs projection de $\vec{j}_1$ (resp. $\vec{j}_2$) sur $\vec{u}_1$ (resp. $\vec{u}_2$) :

$$\begin{cases} j_{1u_1} = \vec{j}_1 . \vec{u}_1 \\ j_{2u_2} = \vec{j}_2 . \vec{u}_2 \end{cases} \qquad \text{(I-116)}$$

Ces deux opérateurs commutent et forment avec le hamiltonien H_0 un ensemble complet d'observables qui commutent [13]. On peut donc considérer la base où ces trois opérateurs sont diagonaux. Nous noterons m_1 et m_2 les valeurs propres de j_{1u_1} et j_{2u_2} et $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2}$ le vecteur propre correspondant :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} = \vec{j}_2^2\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} = j(j+1)\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} \\ j_{1u_1}\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} = m_1\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} \\ j_{2u_2}\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} = m_2\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2} \end{cases} \qquad \text{(I-117)}$$

avec $\quad -j \leqslant m_1,\ m_2 \leqslant j$

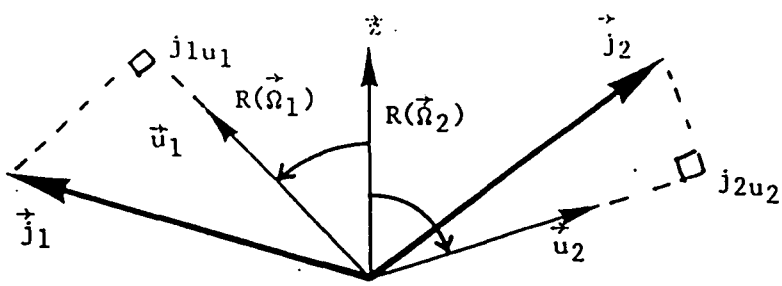


Figure I-9 : Schéma de quantification correspondant à la base découplée "tournée" (j_{1u_1}, j_{2u_2}). $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ sont deux vecteurs unitaires que l'on peut choisir indépendamment.

A un générateur du groupe de symétrie SO(4), on peut associer une base $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1 . \vec{u}_2}$ qui le diagonalise. En effet, tout générateur W

s'exprime par une combinaison linéaire des composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}'$, c'est-à-dire (cf. Eq. I-100) :

$$W = \vec{\alpha}.\vec{L} + \vec{\beta}.\vec{A}' = (\vec{\alpha}-\vec{\beta}).\vec{j}_1 + (\vec{\alpha}+\vec{\beta}).\vec{j}_2 \qquad \text{(I-118)}$$

Le choix $\vec{u}_1 = \dfrac{\vec{\alpha}-\vec{\beta}}{\|\vec{\alpha}-\vec{\beta}\|}$ $\quad \vec{u}_2 = \dfrac{\vec{\alpha}+\vec{\beta}}{\|\vec{\alpha}+\vec{\beta}\|}$ permet de diagonaliser W :

$$W\,|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2} = [(\alpha^2+\beta^2)(m_1+m_2)+2(m_2-m_1)(\vec{\alpha}.\vec{\beta})]\,|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2} \qquad \text{(I-119)}$$

Cette base décrit les états propres de l'atome d'hydrogène en présence de champs électrique et magnétique faibles (cf. chapitre II, partie IV). Une rotation d'angle $\vec{\Omega}_1$ amenant l'axe $\vec{z}$ sur l'axe $\vec{u}_1$ permet de transformer les états propres de j_{1z} en les états propres de j_{1u_1}. On passe donc de la base découplée (j_{1z},j_{2z}) à la base découplée "tournée" (j_{1u_1},j_{2u_2}) par application successive de deux rotations :

$$|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2} = \exp(-i\,\vec{\Omega}_1.\vec{j}_1)\,\exp(-i\,\vec{\Omega}_2.\vec{j}_2)\,|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{z}.\vec{z}} \qquad \text{(I-120)}$$

Ces rotations associées aux moments cinétiques fictifs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ sont bien sûr très différentes des rotations géométriques usuelles décrites par $\exp(-i\,\vec{\Omega}.\vec{L})$. En particulier, elles affectent de façon non triviale les probabilités de présence de l'électron dans l'espace tridimensionnel usuel.

En revanche, les éléments de matrice de ces rotations sont bien connus [11],[41] et font intervenir les matrices de Wigner $R^j(\vec{\Omega})$ des rotations tridimensionnelles (voir appendice c de la référence [11]). On en déduit les intégrales de recouvrement :

$$_{\vec{z}.\vec{z}}\langle j\ m_1'\ m_2'|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2} = R^j_{m_1'm_1}(\vec{\Omega}_1)\,R^j_{m_2'm_2}(\vec{\Omega}_2) \qquad \text{(I-121)}$$

Les éléments de matrices $R^j_{m'm}(\vec{\Omega})$ sont eux-mêmes tabulés ([11],[41]).

<u>Remarque</u> : La chaîne de sous-groupes associés est du même type qu'en base découplée (j_{1z},j_{2z}) (Eq. I-109), soit :

$$SO(4) = SO(3)_{\vec{j}_1} \otimes SO(3)_{\vec{j}_2} \supset SO(2)_{j_{1u_1}} \otimes SO(2)_{j_{2u_2}} \qquad \text{(I-122)}$$

III-3.c.δ. Bases couplées de type "lambda"

Cette base se construit par analogie avec la base sphérique. Dans l'espace à 4 dimensions, L_z est le générateur de la rotation dans le plan (12) et $\vec{L}^2$ est le carré du moment cinétique des rotations dans l'hyperplan (1,2,3). Or nous avons vu que, dans le gropupe SO(4), les 4 axes (1,2,3,4) jouent des rôles équivalents. Nous pouvons donc effectuer la même opération en sélectionnant n'importe quel triplet d'axe (i,j,k) puis à l'intérieur n'importe quel doublet (i,j). Sur l'hypersphère $\mathcal{H}$, ceci revient à utiliser des coordonnées sphériques par rapport à des axes arbitraires. La chaîne de sous-groupes associée est du type :

$$SO(4) \supset SO(3)_{(ijk)} \supset SO(2)_{(ij)} \qquad \text{(I-123)}$$

Les différentes valeurs possibles pour (i,j,k) génèrent ainsi 12 bases possibles que nous appellerons bases couplées de type "lambda". Nous les énumérons ci-dessous en les repérant par leur triplet (i,j,k) (et le carré du moment cinétique tridimensionnel associé), puis le doublet (i,j) et le générateur correspondant :

$$\begin{array}{lll}
\underline{\text{Axes}}\ (1,2,3) : \text{Opérateur diagonal } L_x^2+L_y^2+L_z^2 & \left\{\begin{array}{ll}(1,2) & L_z\\(2,3) & L_x\\(3,1) & L_y\end{array}\right. & \\
\quad\quad\quad

$$\vec{\lambda} = (A'_x, A'_y, L_z) \tag{I-125}$$

Les égalités (I-78) montrent que $\vec{\lambda}$ possède les relations de commutation d'un moment cinétique en trois dimensions :

$$\begin{cases} [\lambda_x, \lambda_y] = i\ \lambda_z \\ [\lambda_y, \lambda_z] = i\ \lambda_x \\ [\lambda_z, \lambda_x] = i\ \lambda_y \end{cases} \tag{I-126}$$

Les composantes de $\vec{\lambda}$ forment les générateurs du groupe des rotations dans le sous-espace (1,2,4) que nous noterons $SO(3)_\lambda$. $\vec{\lambda}$ s'exprime en fonction des moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ par :

$$\vec{\lambda} = \begin{pmatrix} j_{2x} - j_{1x} \\ j_{2y} - j_{1y} \\ j_{2z} + j_{1z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -j_{1x} \\ -j_{1y} \\ j_{1z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j_{2x} \\ j_{2y} \\ j_{2z} \end{pmatrix} \tag{I-127}$$

L'opérateur $(-j_{1x}, -j_{1y}, j_{1z})$ possède les relations de commutation d'un moment cinétique. C'est en fait le moment cinétique $\vec{j}_1$ ayant tourné d'un angle π autour de l'axe z. On a donc :

$$\vec{\lambda} = \exp(-i\pi j_{1z})\ \vec{j}_1\ \exp(i\pi j_{1z}) + \vec{j}_2 \tag{I-128}$$

soit compte tenu de l'équation (I-98) :

$$\begin{cases} \vec{\lambda} = \exp(-i\pi j_{1z})\ \vec{L}\ \exp(i\pi j_{1z}) \\ \vec{\lambda} = \exp(-i\frac{\pi}{2}(L_z - A'_z))\ \vec{L}\ \exp(i\frac{\pi}{2}(L_z - A'_z)) \end{cases} \tag{I-129}$$

D'après les relations de commutation (I-126), $\vec{\lambda}$ est un moment cinétique. Les spectres de $\vec{\lambda}^2$ et $\lambda_z = L_z$ sont donc connus. Ils sont en particulier identiques à ceux de $\vec{L}^2$ et L_z (voir Fig. I-7).

On définit ainsi une base d'un type entièrement nouveau [44],[45] :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2\ |j\ \lambda\ M\rangle = \vec{j}_2^2\ |j\ \lambda\ M\rangle = j(j+1)\ |j\ \lambda\ M\rangle \\ \vec{\lambda}^2\ |j\ \lambda\ M\rangle = \lambda(\lambda+1)\ |j\ \lambda\ M\rangle \\ \lambda_z\ |j\ \lambda\ M\rangle = M\ |j\ \lambda\ M\rangle \end{cases} \tag{I-130}$$

$$\text{avec} \begin{cases} 0 \leqslant \lambda \text{ entier} \leqslant 2j \\ -\lambda \leqslant M \text{ entier} \leqslant \lambda \end{cases}$$

Elle correspond à la diagonalisation suivant la chaîne de sous-groupes :

$$SO(4) \supset SO(3)_{\lambda} \supset SO(2)_{\lambda_z} \qquad \text{(I-131)}$$

Cette base "lambda" est fondamentale, en particulier pour comprendre le diamagnétisme de l'atome d'hydrogène (cf. chapitre II, partie III). Le passage entre la base $(\vec{\lambda}^2, \lambda_z)$ et les bases sphérique $(\vec{L}^2, L_z)$ et parabolique (j_{1z}, j_{2z}) se fait simplement. $\vec{\lambda}$ s'obtenant à partir de $\vec{L}$ par une rotation d'angle π de générateur j_{1z}, la même rotation transforme la base sphérique en la base lambda :

$$|j\ \lambda\ M\rangle_{\lambda^2, \lambda_z} = \exp(-i\pi j_{1z})\ |j\ \lambda\ M\rangle_{L^2, L_z} \qquad \text{(I-132)}$$

soit en utilisant l'équation (I-111) :

$$|j\ \lambda\ M\rangle_{\lambda^2, \lambda_z} = \sum_{m_1, m_2} \langle j\ j\ m_1\ m_2 | \lambda\ M\rangle\ e^{-i\pi m_1}\ |j\ m_1 m_2\rangle \qquad \text{(I-133)}$$

La décomposition sur la base parabolique fait donc intervenir, comme dans le cas de la base sphérique, un coefficient de Clebsch-Gordan. La seule différence est dans le facteur $e^{-i\pi m_1}$ qui vaut alternativement (± 1) ou $(\pm i)$ selon le caractère entier ou demi-entier de j.

On obtient également le recouvrement entre base $(\vec{\lambda}^2, \lambda_z)$ et base sphérique qui n'est non nul que si $\Delta M = 0$ (puisque $\lambda_z = L_z$) :

$$_{L^2, L_z}\langle j\ \ell\ M | j\ \lambda\ M\rangle_{\lambda^2, \lambda_z} = \sum_{m_1, m_2} e^{-i\pi m_1} \langle j\ j\ m_1\ m_2 | \lambda\ M\rangle \langle j\ j\ m_1\ m_2 | \ell\ M\rangle \qquad \text{(I-134)}$$

Le terme de droite s'exprime comme une somme de produits de coefficients de Clebsch-Gordan. A notre connaissance, il ne peut pas s'exprimer plus simplement et n'a jamais été tabulé. Nous aurons cependant à l'utiliser dans la suite. Nous le noterons [44] :

$$C^{nM}_{\ell\lambda} = \sum_{m_1, m_2} e^{-i\pi m_1} \langle \frac{n-1}{2}\ \frac{n-1}{2}\ m_1 m_2 | \lambda\ M\rangle \langle \frac{n-1}{2}\ \frac{n-1}{2}\ m_1\ m_2 | \ell\ M\rangle \qquad \text{(I-135)}$$

La base "lambda" que nous venons de définir priviligie l'axe z. Il est possible d'envisager une autre base que nous appelerons <u>base tournée</u> en considérant des états propres de $\lambda_u = \vec{\lambda}.\vec{u}$ au lieu de λ_z. Par raison de symétrie, on peut choisir $\vec{u} = \cos\theta\ \vec{z} + \sin\theta\ \vec{x}$. L'opérateur λ_u s'exprime en fonction des générateurs du groupe (cf. Eq. I-125) :

$$\lambda_u = \cos\theta\ L_z + \sin\theta\ A'_x = (\cos\theta\ \vec{z} - \sin\theta\ \vec{x}).\vec{j}_1 + (\cos\theta\ \vec{z} + \sin\theta\ \vec{x}).\vec{j}_2 \tag{I-136}$$

La base lambda "tournée" $|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}}$ vérifie :

$$\begin{cases} \vec{j}_1^2\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = \vec{j}_2^2\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = j(j+1)\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} \\ \vec{\lambda}^2\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = \lambda(\lambda+1)\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} \\ \lambda_u\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = M\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} \end{cases} \tag{I-137}$$

Elle s'obtient à partir de la base $(\vec{\lambda}^2, \lambda_z)$ par une rotation amenant l'axe $\vec{z}$ sur l'axe $\vec{u}$, d'angle $-\theta$ autour de $\lambda_y = A'_y$:

$$|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = \exp(i\theta A'_y)\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{z}} = \exp(i\theta(j_{2y} - j_{1y}))\ |j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{z}} \tag{I-138}$$

Il s'agit bien sûr d'une rotation dans l'espace à 4 dimensions. Elle affecte donc les fonctions d'onde et les densités de probabilité d'une manière non triviale. En revanche, le recouvrement entre les bases $(\vec{\lambda}^2, \lambda_z)$ et $(\vec{\lambda}^2, \lambda_u)$ est simple à calculer à partir de l'équation (I-138) et ne fait intervenir qu'une matrice de rotation de Wigner [11],[41] :

$${}_{\vec{z}}\langle j\ \lambda'\ M'|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = \delta_{\lambda\lambda'}\ r^{\lambda}_{M'M}(-\theta) \tag{I-139}$$

Dans la formule (I-136), λ_u apparaît comme la somme d'une composante de $\vec{j}_1$ et d'une composante de $\vec{j}_2$ (sur des axes différents). Or nous connaissons une base où ces deux composantes sont diagonales : la base découplée "tournée" (voir paragraphe III-3.c.γ. précédent) si l'on fait le choix :

$$\begin{cases} \vec{u}_1 = \cos\theta\ \vec{z} - \sin\theta\ \vec{x} \\ \vec{u}_2 = \cos\theta\ \vec{z} + \sin\theta\ \vec{x} = \vec{u} \end{cases} \tag{I-140}$$

On passe de la base (j_{1u_1}, j_{2u_2}) à la base $(\vec{\lambda}^2, \lambda_u)$ par simple couplage des moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$. Plus précisément, les formules (I-120) et (I-138) montrent que le même opérateur (rotation d'angle $-\theta$ autour de $A'_y = j_{2y} - j_{1y}$) permet de passer de $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{z},\vec{z}}$ à $|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}_1,\vec{u}_2}$ et de $|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{z}}$ à $|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}}$. On a donc :

$$|j\ \lambda\ M\rangle_{\vec{u}} = \sum_{m_1,m_2} \langle j\ j\ m_1\ m_2|\lambda\ M\rangle\ e^{-i\pi m_1}\ |j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2} \qquad \text{(I-141)}$$

qui généralise l'égalité (I-133).

La base $(\vec{\lambda}^2,\lambda_u)$ fournit une base de fonctions d'onde pour l'atome d'hydrogène en présence de champs électrique et magnétique perpendiculaires faibles (cf. chapitre II, partie IV).

*<u>Remarques</u> : * Cette base correspond à la diagonalisation suivant une chaîne de sous-groupes :*

$$SO(4) \supset SO(3)_\lambda \supset SO(2)_{\lambda_u} \qquad \text{(I-142)}$$

** Le choix $\vec{u}=\vec{x}$ conduit à diagonaliser $A'_x = j_{2x}-j_{1x}$. La base découplée est alors du type (j_{1x},j_{2x}), c'est-à-dire la base parabolique avec axe de quantification le long de x. Elle est adaptée au traitement de l'effet Stark au premier ordre (cf. chapitre II, partie II).*

Le tableau (I-1) résume les différentes bases que nous avons présentées en indiquant les opérateurs diagonaux, leurs spectres, les fonctions propres, la chaîne de sous-groupe associée et les types de perturbations qui restent diagonales dans chaque base (voir chapitre II).

La figure (I-10) résume les connections existant entre ces différentes bases.

III-3.c.ε. <u>Les autres types de base</u>

Les bases introduites dans les paragraphes précédents présentent l'intérêt de permettre des calculs entièrement analytiques pour les spectres d'opérateurs, les fonctions d'onde ou les intégrales de recouvrement.

Dans ce paragraphe, nous présentons rapidement d'autres types de bases de fonctions d'onde hydrogénoïdes. Dans la mesure où elles ne permettent pas des calculs complètement analytiques, leur intérêt est souvent plus limité. Elles sont cependant utiles pour décrire certains types de brisures de symétrie. En particulier, nous verrons au chapitre II que les fonctions d'onde hydrogénoïdes en coordonnées ellipso-cylindriques sont parfaitement adaptées au problème du diamagnétisme.

Nous avons vu au paragraphe II-2 de ce chapitre que l'équation de Schrödinger en représentation $\{\vec{p}\}$ est formellement équivalente à l'équation de Laplace (I-90) en 4 dimensions sur l'hypersphère $\mathcal{H}$. Or, les systèmes de coordonnées séparant cette équation ont été étudiés systématiquement par KALNINS et al [39]. Ils sont au nombre de 6. En plus des coordonnées sphériques en 4 dimensions (conduisant aux bases sphériques, cf. § III-3.c.β, et de type "lambda", cf. § III-3.c.δ) et des coordonnées cylindriques en 4 dimensions (conduisant aux bases paraboliques, cf. §

	Opérateurs diagonaux (spectre)	Etats propres	Chaine de sous-groupes	Perturbation diagonale au premier ordre
BASE SPHERIQUE	$\begin{cases} \vec{L}^2 & (\ell(\ell+1)) \\ L_z & (M) \end{cases}$	$\lvert j\ \ell\ M\rangle$	$SO(4)\supset SO(3)_{\ell}\supset SO(2)_{L_z}$	Potentiel à symétrie sphérique ou champ magnétique
BASE PARABOLIQUE (DECOUPLEE) D'AXE Z	$\begin{cases} A'_z & (k=m_2-m_1) \\ L_z & (M) \end{cases}$ ou $\begin{cases} j_{1z} & (m_1) \\ j_{2z} & (m_2) \end{cases}$	$\lvert j\ m_1\ m_2\rangle$	$SO(4)=SO(3)_{j_1}\otimes SO(3)_{j_2}\supset SO(2)_{j_{1z}}\otimes SO(2)_{j_{2z}}$	Champ électrique ou magnétique
BASE DECOUPLEE D'AXE "TOURNE"	$\begin{cases} j_{1u_1} & (m_1) \\ j_{2u_2} & (m_2) \end{cases}$	$\lvert j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1,\vec{u}_2}$	$SO(4)=SO(3)_{j_1}\otimes SO(3)_{j_2}\supset SO(2)_{j_{1u_1}}\otimes SO(2)_{j_{2u_2}}$	Champs électrique et magnétique
BASE "LAMBDA" D'AXE Z	$\begin{cases} \vec{\lambda}^2 & (\lambda(\lambda+1)) \\ \lambda_z = L_z & (M) \end{cases}$	$\lvert j\ \lambda\ M\rangle$	$SO(4)\supset SO(3)_{\lambda}\supset SO(2)_{\lambda_z}$	Champ magnétique
BASE "LAMBDA" D'AXE X	$\begin{cases} \vec{\lambda}^2 & (\lambda(\lambda+1)) \\ \lambda_x = A'_x & (k) \end{cases}$	$\lvert j\ \lambda\ k\rangle_x$	$SO(4)\supset SO(3)_{\lambda}\supset SO(2)_{\lambda_x}$	Champ électrique (le long de x)
BASE "LAMBDA" D'AXE "TOURNE"	$\begin{cases} \vec{\lambda}^2 & (\lambda(\lambda+1)) \\ \lambda_u & (k) \end{cases}$	$\lvert j\ \lambda\ k\rangle_{\vec{u}}$	$SO(4)\supset SO(3)_{\lambda}\supset SO(2)_{\lambda_u}$	Champs électrique et magnétique perpendiculaires

<u>Tableau I-1</u> : Les differents types de bases hydrogénoides construites à partir du groupe de symétrie SO(4).

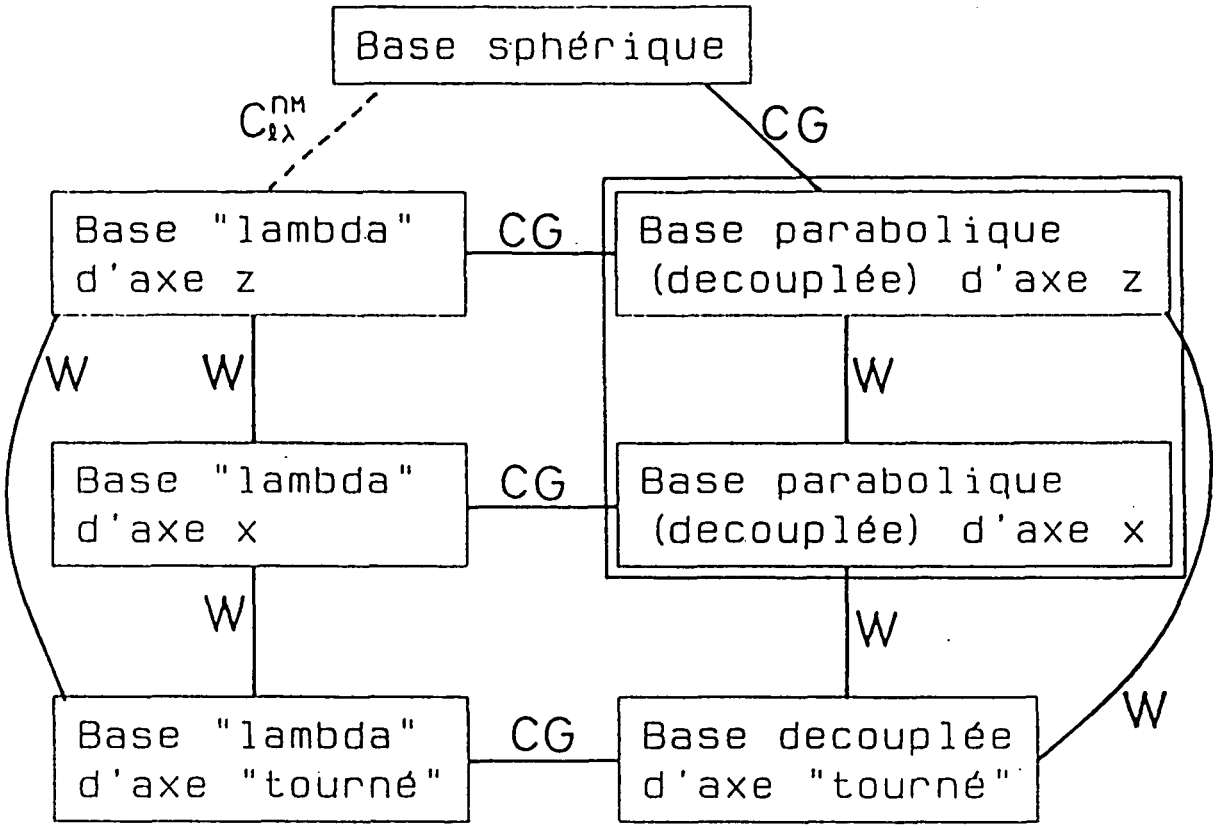


Figure I-10 : Connections entre les différentes bases hydrogénoïdes (voir tableau I-1). Chaque trait représente une matrice de passage entre deux bases. Le type de la matrice est écrit à coté de chaque trait :

W : Matrice de passage du type matrice de rotation (à trois dimensions) de Wigner;

CG : Les coefficients de la matrice de passage sont les coefficients de Clebsch-Gordan (à un facteur de phase près);

$C_{l\lambda}^{nM}$: Couplage non standard défini par l'équation (I-135).

On passe de la base parabolique d'axe z à la base parabolique d'axe x par une simple rotation géomètrique (x, y et z jouent des rôles équivalents). Il n'en est pas de même pour les bases "lambda" d'axe z et x qui ont des représentations spatiales très différentes ($\lambda_x=A'_x$ et $\lambda_z=L_z$ sont des quantités physiques différentes).

III-3.c.α et paraboliques "tournées", cf. § III-3.c.γ), on trouve :

- Le système de coordonnées sphéro-elliptiques qui diagonalisent simultanément $\vec{L}^2$ et $L_x^2 + k^2L_y^2$. Elles sont bien adaptées aux problèmes de toupies par exemple;

- Les systèmes de coordonnées ellipso-cylindriques de type I et II qui diagonalisent simultanément $L_z=j_{1z}+j_{2z}$ et $j_{1x}j_{2x}+j_{1y}j_{2y}+\alpha j_{1z}j_{2z}$. Elles

sont bien adaptées au traitement du diamagnétisme (cf. chapitre II, partie II), mais aussi de l'interaction de Van der Waals avec une paroi métallique entre autres;

- Les systèmes de coordonnées ellipsoïdales. Celles-ci paraissent très difficiles à manier analytiquement et ne semblent correspondre à aucun cas physique simple.

De même, en représentation $\{\vec{r}\}$, il existe quatre types de coordonnées séparant l'équation de Schrödinger [46]. Trois d'entre elles sont associées à des bases déjà connues :

- Coordonnées sphériques $(\vec{L}^2, L_z)$;
- Coordonnées paraboliques (L_z, A_z);
- Coordonnées sphéro-coniques qui diagonalisent $\vec{L}^2$ et $L_x^2+k^2L_y^2$ (voir coordonnées sphéro-elliptiques sur l'hypersphère $\mathcal{H}$);

Le quatrième type est appelé système de coordonnées sphéroïdales allongées (ou bipolaires). Elles diagonalisent L_z et $\vec{L}^2-kA_z$. Physiquement, elles sont bien adaptées au problème de Coulomb à deux centres (type molécule H_2^+), car la séparation des variables y est possible dans l'approximation adiabatique. Elles permettent de passer continument des coordonnées sphériques (k = 0, les deux centres coulombiens sont confondus) aux coordonnées paraboliques ($k \to \infty$, les deux centres sont très éloignés et l'effet du centre éloigné se réduit à un champ électrique uniforme).

III.3.d. Calcul d'éléments de matrice - Remplacement de Pauli

L'utilisation rationnelle du groupe de symétrie permet d'éviter beaucoup de calculs fastidieux pour les éléments de matrice d'opérateurs simples tout en conservant une interprétation physique immédiate.

Notons cependant les limitations de cette méthode :

- Les opérateurs utilisés doivent s'exprimer simplement en fonction des générateurs du groupe de symétrie. C'est le cas pour les opérateurs usuels comme $\vec{r}$, $\vec{p}$ et leurs combinaisons.
- Le vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$ dépend de façon explicite de l'énergie (voir formule I-77). Les éléments de matrice ne seront donc simples à calculer qu'à l'intérieur d'un même niveau d'énergie. Dans le cas $n \neq n'$, les seules conclusions simples à tirer proviennent de l'invariance par rotation et ne tirent donc pas partie de la symétrie coulombienne. Nous verrons dans la partie IV de ce chapitre que l'utilisation du groupe dynamique permet de surmonter cette difficulté.

La technique de base pour évaluer les éléments de matrice est celle couramment utilisée en algèbre angulaire : il faut identifier la nature

tensorielle des opérateurs considérés, c'est-à-dire leurs relations de commutation avec les générateurs infinitésimaux du groupe.

Considérons par exemple l'opérateur position $\vec{R}$ et sa restriction à un niveau d'énergie n donné $\bar{\vec{R}} = P_n \vec{R} P_n$ (P_n désigne le projecteur sur le multiplet n).

Un calcul élémentaire permet d'obtenir les relations de commutation avec le moment cinétique et le vecteur de Lenz (cf. Eq. I-69 et I-70) :

$$\begin{cases} [\bar{R}_i , L_j] = i \, \epsilon_{ijk} \, \bar{R}_k \\ [\bar{R}_i , A_j] = - \dfrac{3}{2} i \, \epsilon_{ijk} \, L_k \end{cases} \qquad \text{(I-143)}$$

En comparant aux équations (I-75) et (I-76), on reconnait immédiatement que $\bar{\vec{R}}$ a le même type de relations de commutation que le vecteur de Lenz lui-même. Plus précisément, l'opérateur $(\bar{\vec{R}} - \dfrac{3}{4H_0} \vec{A})$ commute avec toutes les composantes de $\vec{A}$, donc également avec les commutateurs des composantes de $\vec{A}$, c'est-à-dire avec $\vec{L}$. L'égalité (I-143) montre qu'il est nul. On a donc :

$$\bar{\vec{R}} = \frac{3}{4H_0} \vec{A} \qquad \text{(I-144)}$$

Cette égalité constitue le "remplacement de Pauli" [2]. Elle permet de calculer les éléments de matrice de $\vec{R}$ à l'intérieur d'une couche d'énergie en fonction de ceux du vecteur de Lenz, générateur du groupe de symétrie.

Ce résultat peut se réécrire en fonction des moments cinétiques fictifs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (formules I-77 et I-100) :

$$\bar{\vec{R}} = - \frac{3}{2\sqrt{-2H_0}} \vec{A}' = - \frac{3}{2\sqrt{-2H_0}} (\vec{j}_2 - \vec{j}_1) \qquad \text{(I-145)}$$

Dans la base découplée (j_{1z}, j_{2z}) les éléments de matrice de z sont donc purement diagonaux et on retrouve le résultat obtenu en base parabolique (formules I-65 et I-106).

La formule (I-145) permet également de calculer les éléments de matrice en base sphérique [10]. En effet, celle-ci est obtenue en couplant $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. § III-3.c.β) et permet donc d'obtenir (compte tenu du facteur de phase I-112) :

$$\langle n\ \ell\ M|z|n\ \ell'\ M\rangle = \frac{3}{2}\, n\ (-1)^{2j+1} \sqrt{j(j+1)(2j+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}$$

$$(-1)^{\ell-M} \left((-1)^{\ell} - (-1)^{\ell'}\right) \begin{Bmatrix} \ell' & \ell & 1 \\ j & j & j \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \qquad \text{(I-146)}$$

Les coefficients (3j) et (6j) sont tabulés dans la référence [41]. L'élément de matrice (I-146) n'est non nul que pour $\ell'=\ell\pm1$, et l'on retrouve les formules (I-45) et (I-48).

*<u>Remarques</u> : * Il existe une démonstration du remplacement de Pauli plus concise, mais moins éclairante (souvent attribuée à tort à Pauli lui-même [26],[48]). On définit l'opérateur :*

$$\vec{B} = -\ 2\vec{r} - i\ \{\ \vec{r}\ (\vec{r}.\vec{p}) - 2r^2\ \vec{p}\ \} \qquad \text{(I-147)}$$

Un calcul simple montre que :

$$[H_0,\vec{B}] = 3\vec{A} + 4\vec{r}\ H_0 \qquad \text{(I-148)}$$

La restriction de cet opérateur à un niveau d'énergie donné est nul, d'où le résultat.

** Les mêmes techniques de calcul permettent d'obtenir les éléments de matrice de nombreux opérateurs comme r^2, p^2, z^2, p_z^2, etc ... L'utilisation du groupe dynamique permet de simplifier notablement ces calculs (voir partie IV de ce chapitre).*

Les éléments de matrice de $\vec{p}$ s'obtiennent simplement à partir de ceux de $\vec{r}$. En effet $[H_0,\vec{r}] = -\ i\ \vec{p}$ et on a donc :

$$\langle i|\vec{p}|f\rangle = i\ (E_i - E_f)\ \langle i|\vec{r}|f\rangle \qquad \text{(I-149)}$$

En particulier, $\vec{p}$ est nul à l'intérieur d'un niveau d'énergie.

III-3.e. <u>La parité - Le groupe de symétrie complet O(4)</u>

Les considérations des paragraphes précédents n'ont pas fait intervenir l'invariance par parité du hamiltonien du système.

Dans l'opération de parité P, l'impulsion $\vec{p}$ change de signe. Sur l'hypersphère de Fock $\mathcal{H}$ (voir paragraphe III-2), son action est donc (cf. Eq. I-88) :

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \xrightarrow{P} \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ -x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \qquad \text{(I-150)}$$

Cette opération de symétrie est orthogonale, mais de déterminant -1. Le groupe de symétrie complet est donc le groupe O(4) (matrices orthogonales d'ordre 4 de déterminant ± 1).

L'opérateur parité P agit sur les générateurs infinitésimaux en renversant $\vec{A}$ et en laissant $\vec{L}$ invariant (voir formules I-69 et I-70), c'est-à-dire qu'il provoque l'échange des moments cinétiques fictifs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. Eq. I-98). Suivant le type de base considérée, son action est différente :

- Base découplée (j_{1z}, j_{2z}).

Cette base n'est pas invariante par échange de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$:

$$P\ |j\ m_1\ m_2\rangle = (-1)^{2j}\,|j\ m_2\ m_1\rangle \qquad \text{(I-151)}$$

Par combinaison linéaire de $|j\ m_1\ m_2\rangle$ et $|j\ m_2\ m_1\rangle$, on construit des états de parité définie (cf. § II-3).

- Base couplée sphérique $(\vec{L}^2, L_z)$.

Les états propres, donnés par la formule (I-111) ont une parité fixée par celle du coefficient de Clebsch-Gordan, soit [11],[41] :

$$P\ |j\ \ell\ M\rangle = (-1)^{\ell}\ |j\ \ell\ M\rangle \qquad \text{(I-152)}$$

- Base couplée "lambda" $(\vec{\lambda}^2, \lambda_z)$.

Les états propres, donnés par la formule (I-141) ont également une parité fixée par celle du coefficient de Clebsch-Gordan :

$$P\ |j\ \lambda\ M\rangle = (-1)^{2j-\lambda-M}\ |j\ \lambda\ M\rangle \qquad \text{(I-153)}$$

- Bases "tournées" (j_{1u_1}, j_{2u_2}) et $(\vec{\lambda}^2, \lambda_u)$.

Les états propres n'ont pas une parité définie. En revanche, les états $(\vec{\lambda}^2, \lambda_u)$ ont une parité fixée $(-1)^{2j-\lambda} = (-1)^{n-\lambda-1}$ dans la symétrie $(z \to -z)$ (parité selon z).

IV - GROUPE DYNAMIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE

IV-1. Qu'est-ce qu'un groupe dynamique ?

Dans cette partie, nous généralisons l'approche de la partie précédente III, utilisant le groupe de symétrie dynamique, en introduisant la notion de groupe dynamique. Nous montrons ensuite comment ceci permet de traiter globalement tous les états de l'atome d'hydrogène.

Le groupe de symétrie dynamique SO(4) permet de décrire efficacement ce qui se passe à l'intérieur d'un niveau d'énergie. En revanche, il ne décrit pas les phénomènes faisant intervenir plusieurs niveaux d'énergie, car les générateurs du groupe de symétrie commutent avec le hamiltonien et ne connectent donc pas les différents niveaux entre eux. Pour surmonter cette difficulté, il faut construire un groupe reliant entre eux les différents niveaux d'énergies, donc considérer des opérateurs ne commutant pas avec le hamiltonien. Un tel groupe et appelé groupe dynamique (ou parfois groupe de non-symétrie ou groupe de non-invariance) par opposition au groupe de symétrie.

Il résulte de cette définition qu'il n'y a pas un groupe dynamique mais des groupes dynamiques, le choix des générateurs étant à priori libre : c'est là une différence importante avec le groupe de symétrie qui est complètement défini par la structure des niveaux d'énergie. Il est cependant clair que cette approche ne sera féconde que si les générateurs du groupe dynamique sont adaptés aux symétries et à la dynamique du problème considéré.

Donnons tout de suite un exemple familier : les opérateurs création et annihilation (a^+ et a) de l'oscillateur harmonique ne commutent pas avec le hamiltonien $H = a^+a+1/2$. En utilisant habilement leurs relations de commutation, on calcule le spectre et les états propres de H ainsi que les éléments de matrice de a et a^+ (voir références [11] et [13] par exemple). Ce faisant, on utilise (souvent sans le savoir) les propriétés du groupe dynamique engendré par les générateurs $\{a, a^+, 1\}$, appelé groupe de Heisenberg.

La notion de groupe dynamique constitue en fait une généralisation des idées que l'on manipule lorsque l'on considère des opérateurs du type a

et a^+. La dynamique du système considéré est contenue dans les relations de commutation entre générateurs et dans l'expression du hamiltonien en fonction de ces générateurs. La construction des représentations irréductibles du groupe dynamique (c'est-à-dire le spectre, les états propres et les éléments de matrice des générateurs) peut être effectuée une fois pour toutes pour un groupe dynamique donné, ce qui permet de résoudre toute une famille de problèmes possédant le même groupe dynamique. Ainsi, la plupart des systèmes entièrement solubles en Mécanique Quantique possèdent le même groupe dynamique : celui de l'oscillateur harmonique. Fort heureusement, les représentations irréductibles de nombreux groupes (en particulier ceux à petit nombre de générateurs) sont connues (voir références [9],[12],[49]).

Comme le groupe de symétrie permet d'appréhender globalement la structure d'un niveau d'énergie (par exemple, par le théorème de Wigner-Eckart), le groupe dynamique permet d'appréhender globalement un ensemble d'états du système, éventuellement l'espace des états complet. Historiquement, la notion de groupe dynamique, bien qu'implicite dans les travaux de DIRAC sur l'oscillateur harmonique, est née dans les années 1960 (voir références [50]-[54]). L'atome d'hydrogène constitue un bon exemple d'application de ces notions (voir en particulier les travaux de A.O.BARUT [3],[61],[52]).

Avant de développer cette approche, nous illustrons l'utilisation du groupe dynamique sur un système très simple : l'oscillateur harmonique.

IV-2. Le groupe dynamique SO(2,1) de l'oscillateur harmonique à une dimension

Dans un système d'unités réduites, le hamiltonien du système s'exprime en fonction des opérateurs création a^+ et annihilation a [13] :

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + x^2) = a^+a + \frac{1}{2} \qquad \text{(I-154)}$$

avec :

$$\begin{cases} a^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(x - i\,p) \\ a = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(x + i\,p) \\ [a, a^+] = 1 \end{cases} \qquad \text{(I-155)}$$

Les opérateurs $\{a, a^+, 1\}$ ont des relations de commutation fermées, c'est-à-dire que leurs commutateurs s'expriment comme combinaisons linéaires d'eux-mêmes. Ils sont les générateurs du groupe dynamique de Heisenberg [9].

Le système physique est invariant par parité ($x \to -x$), alors que les opérateurs d'échelle a et a^+ connectent les états de parité différente. Afin de préserver cette invariance, nous utiliserons les opérateurs a^2 et a^{+2} qui connectent les niveaux de même parité (voir Fig. I-11). On obtient des relations de commutation fermées en considérant tous les produits bilinéaires symétrisés d'opérateurs a et a^+. Les opérateurs :

$$\begin{cases} S_+ = \frac{1}{2} a^{+2} \\ S_- = \frac{1}{2} a^2 \\ S_3 = \frac{1}{4} (a^+a + aa^+) \end{cases} \qquad \text{(I-156)}$$

vérifient les relations de commutation :

$$\begin{cases} [S_+, S_3] = -S_+ \\ [S_-, S_3] = S_- \\ [S_+, S_-] = -2S_3 \end{cases} \qquad \text{(I-157)}$$

Ces relations ressemblent à celles vérifiées par les composantes standards $J_{\underset{\pm}{z}}$ d'un moment cinétique. Par analogie, nous définissons les composantes cartésiennes (hermitiennes) S_1, S_2, S_3 par :

$$\begin{cases} S_+ = S_1 + i\, S_2 \\ S_- = S_1 - i\, S_2 \end{cases} \qquad \text{(I-158)}$$

ou

$$\begin{cases} S_1 = \frac{1}{4} (a^2 + a^{+2}) = \frac{1}{4} (x^2 - p^2) \\ S_2 = \frac{i}{4} (a^2 - a^{+2}) = -\frac{1}{4} (xp + px) \\ S_3 = \frac{1}{4} (a^+a + aa^+) = \frac{1}{4} (x^2 + p^2) \end{cases} \qquad \text{(I-159)}$$

qui vérifient les relations de commutation :

$$\begin{cases} [S_1, S_2] = -i\, S_3 \\ [S_2, S_3] = i\, S_1 \\ [S_3, S_1] = i\, S_2 \end{cases} \qquad \text{(I-160)}$$

Ces relations sont caractéristiques d'un groupe dynamique SO(2,1) (groupe de Lorentz à deux dimensions d'espace et une de temps) (voir appendice II). A un signe près, ce sont celles d'un moment cinétique. Pour

cette raison, $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3)$ peut être appelé pseudo-moment cinétique [10]. L'analogue du moment cinétique total est :

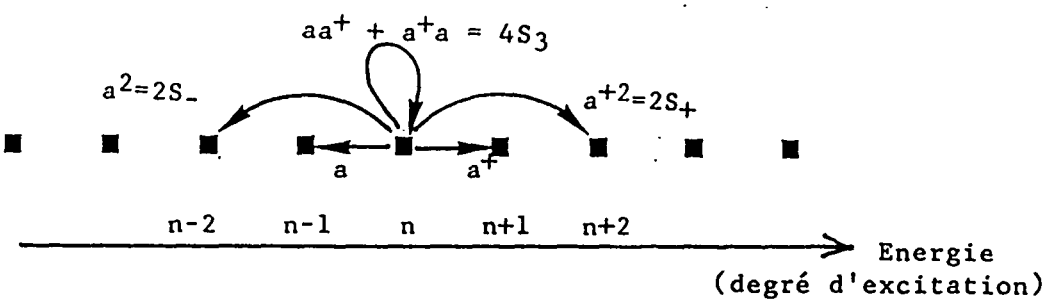
$$\vec{S}^2 = S_3^2 - S_1^2 - S_2^2 = S_3^2 - \frac{1}{2}(S_+S_- + S_-S_+) \qquad \text{(I-161)}$$

Il commute avec les 3 composantes de $\vec{S}$. Il ne peut donc dépendre ni de a^2, ni de a^{+2}, ni de aa^+ . C'est un opérateur scalaire dont on calcule la valeur à l'aide des équations (I-155) et (I-159) :

$$\vec{S}^2 = -\frac{3}{16} \qquad \text{(I-162)}$$

<u>Remarque</u> : En toute rigueur, nous démontrons ici que l'algèbre dynamique est so(2,1). La correspondance avec le groupe dynamique n'est pas biunivoque (voir paragraphe III-1). Conformément à la tradition, nous noterons cependant SO(2,1) le groupe dynamique.Les propriétés de ce groupe et en particulier, ses liens avec le groupe des rotations SO(3) sont traitées dans l'appendice II. Le produit scalaire y est défini avec la métrique (-,-,+).

Pour obtenir le spectre et les états propres de H, il nous faut étudier les représentations irréductibles du groupe SO(2,1).



<u>Figure I-11</u> : Spectre de l'oscillateur harmonique à une dimension $E = (n+1/2)$. La parité des états est $(-1)^n$. Les opérateurs a^2 et a^{+2} détruisent et créent deux quanta d'excitation et relient les niveaux de même parité.

IV-3. <u>Les représentations irréductibles D_k^+ de SO(2,1)</u>

IV-3.a. <u>Construction et propriétés</u>

Ces représentations interviennent dans de très nombreux problèmes (oscillateurs, atome d'hydrogène). Nous les construisons par analogie avec

l'algèbre angulaire usuelle [10],[55].

Soit p une valeur propre de S_3 et $|p\rangle$ l'état propre associé :

$$S_3 \; |p\rangle = p \; |p\rangle \tag{I-163}$$

D'après l'équation (I-159), on a :

$$S_3 \; S_- \; |p\rangle = S_- \; (S_3-1) \; |p\rangle = (p-1) \; S_- \; |p\rangle \tag{I-164}$$

Donc $S_-|p\rangle$ est un vecteur propre de S_3 avec la valeur propre (p-1). De même, $S_+|p\rangle$ est un vecteur propre de S_3 avec la valeur propre (p+1). S_+ et S_- sont des opérateurs d'échelle permettant de diminuer ou augmenter p et donc de construire une échelle de valeurs propres et de vecteurs propres de S_3 [56]-[58]. Nous nous intéresserons au cas où S_3 est défini positif (pour l'oscillateur harmonique, S_3 est proportionnel à H, lui-même défini positif). Si k désigne la plus petite valeur propre de S_3, on a $S_-|k\rangle = 0$. En utilisant l'équation (I-161), on obtient :

$$0 = \langle k|S_+S_-|k\rangle = \langle k|S_3^2 - S_3 - \vec{S}^2|k\rangle = (k^2 - k - \vec{S}^2) \; \langle k|k\rangle \tag{I-165}$$

C'est-à-dire (à rapprocher de $\vec{j}^2 = j(j+1)$ pour un moment angulaire) :

$$\vec{S}^2 = k^2 - k = k(k-1) \tag{I-166}$$

Toujours en utilisant l'équation (I-161), on obtient :

$$\langle p|S_-S_+|p\rangle = (\vec{S}^2 + p^2 + p) \; \langle p|p\rangle \tag{I-167}$$

Ceci ne peut s'annuler que si p = k = 0, auquel cas l'échelle ne comporte qu'un seul échelon. Dans le cas contraire $k \neq 0$, l'échelle n'est pas limitée vers le haut et p peut prendre des valeurs arbitrairement grandes.

Dans les cas physiques que nous considérerons, on aura toujours $k > 0$. Plutôt que le nombre quantique p, on préfère souvent utiliser n=p-k qui est entier. L'ensemble des vecteurs propres notés $|n\rangle$ (n entier positif ou nul) forme ainsi une base d'une représentation irréductible de SO(2,1). Les éléments de matrice de $\vec{S}$ se calculent à l'aide des équations (I-163) à (I-167) :

$$\begin{cases} S_3 \; |n\rangle = (n+k) \; |n\rangle \\ S_+ \; |n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2k)} \; |n+1\rangle \\ S_- \; |n\rangle = \sqrt{n(n+2k-1)} \; |n-1\rangle \end{cases} \tag{I-168}$$

Cette représentation est notée D_k^+ (voir références [10],[49],[55]). Le nombre k joue pour SO(2,1) le même rôle que j pour SO(3). Il permet de caractériser la représentation. Une fois k (ou j) donné, la dimension de la

représentation, le spectre et les éléments de matrice des générateurs sont entièrement fixés. Une différence notable est que j est entier ou demi-entier positif ou nul alors que k peut prendre n'importe quelle valeur réelle positive.

Remarque : Nous avons ici choisi une base où S_3 est diagonal. Dans le groupe SO(2,1), les trois axes jouent des rôles différents et la diagonalisation de S_1 (ou S_2) donne une base entièrement différente. Les spectres de S_1 et S_2 sont en effet continus (S_1, dans le cas de l'oscillateur harmonique est l'hamiltonien d'une particule se déplaçant dans un potentiel harmonique répulsif).

IV-3.b. Le cas de l'oscillateur harmonique

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, les générateurs sont donnés par les équations (I-159) et l'opérateur $\vec{S}^2$ a été calculé (formule I-162). La comparaison avec l'équation (I-166) montre que seules les représentations avec k=1/4 ou k=3/4 peuvent intervenir. Le spectre de S_3 est donné par l'équation (I-168). En utilisant les équations (I-156), on obtient le spectre d'énergie :

$$H\,|k\ n\rangle = (2n + 2k)\,|k\ n\rangle \qquad \text{avec } k = \frac{1}{4} \text{ ou } \frac{3}{4} \qquad \text{(I-169)}$$

Les niveaux d'énergie peuvent donc être 2n + 1/2 ou 2n + 3/2.

Les deux valeurs sont réalisées, la représentation $D^+_{1/4}$ correspondant aux états d'énergie (2n + 1/2) (états pairs) et la représentation $D^+_{3/4}$ correspondant aux états d'énergie (2n + 3/2) (états impairs). Ayant choisi un groupe dynamique respectant la parité, il est parfaitement logique d'obtenir deux représentations irréductibles associées aux deux valeurs de la parité.

En utilisant l'équation (I-168), on obtient les éléments de matrice des générateurs infinitésimaux. On retrouve ainsi les propriétés bien connues de l'oscillateur harmonique [11],[13].

L'action des générateurs infinitésimaux est schématisée sur la figure (I-11).

Remarque : La convention de phase est que les fonctions d'onde sont réelles positives à l'infini.

IV-4. L'équivalence atome d'hydrogène - oscillateur harmonique

Dans ce paragraphe, nous montrons l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs harmoniques. Cette équivalence est tout à fait fondamentale, car elle nous permettra d'utiliser les techniques de calcul bien connues pour l'oscillateur, et en particulier le groupe

dynamique.

Pour celà, nous partons de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène écrite en coordonnées paraboliques. (Hamiltonien I-52).

Pour obtenir une équation plus simple, nous définissons les coordonnées semi-paraboliques :

$$\begin{cases} \mu = \sqrt{\xi} = \sqrt{r+z} \\ \nu = \sqrt{\eta} = \sqrt{r-z} \\ \varphi = \mathrm{Arctg}(y/x) \end{cases} \qquad \text{(I-170)}$$

La séparation est évidemment possible dans ce système de coordonnées et les fonctions d'onde sont les fonctions d'onde paraboliques.

Il est cependant instructif d'écrire l'équation de Schrödinger. La partie angulaire de la fonction d'onde est bien sûr $e^{iM\varphi}/\sqrt{2\pi}$. Pour la partie radiale, on obtient :

$$\left\{\frac{1}{\mu^2+\nu^2}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}+\frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{M^2}{\mu^2}\right)+\left(\frac{\partial^2}{\partial\nu^2}+\frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial\nu}-\frac{M^2}{\nu^2}\right)+4\right]+2E\right\}\psi(\mu,\nu)=0 \qquad \text{(I-171)}$$

Cette équation se simplifie notablement en multipliant par $\mu^2+\nu^2=2r$

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}+\frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{M^2}{\mu^2}\right)+\left(\frac{\partial^2}{\partial\nu^2}+\frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial\nu}-\frac{M^2}{\nu^2}\right)+4+2E(\mu^2+\nu^2)\right]\psi(\mu,\nu)=0 \qquad \text{(I-172)}$$

L'équation (I-172) ressemble à l'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique à une dimension, la différence provenant des termes $\frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial\mu}$ et $\frac{M^2}{\mu^2}$. On peut tenir compte exactement de ces termes. En effet, le hamiltonien d'un oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions de pulsation ω et de moment cinétique M s'écrit en coordonnées polaires (ρ,φ) :

$$H(\rho,\omega,M) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{M^2}{\rho^2}\right)+\frac{\omega^2}{2}\rho^2 \qquad \text{(I-173)}$$

L'équation (I-172) s'interprète comme l'équation de Schrödinger pour un système de deux oscillateurs - à deux dimensions - de pulsation $\sqrt{-2E}$, de moment cinétique M et d'énergie +2 :

$$[\ H(\mu,\sqrt{-2E},M) + H(\nu,\sqrt{-2E},M) - 2\ ]\ \psi(\mu,\nu) = 0 \qquad \text{(I-174)}$$

Dans la suite de ce mémoire nous appellerons ce système "système

oscillateur". Il faut cependant manier avec précaution l'équivalence hydrogène-oscillateur. En effet, les fonctions d'onde des deux systèmes sont bien strictement les mêmes, mais dans le système oscillateur, elles sont fonctions propres d'un hamiltonien qui dépend du niveau d'énergie considéré (voir la dépendance de la pulsation en $\sqrt{-2E}$). Cette équivalence explique cependant la parenté entre les fonctions d'onde des oscillateurs harmoniques et les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène [59]-[63].

Le spectre du hamiltonien (I-173) est bien connu [13] (voir appendice III) :

$$\epsilon(\omega,M) = (2n+|M|+1)\ \omega \qquad \text{(I-175)}$$

avec n entier positif ou nul.

En reportant dans l'égalité (I-174), on retrouve le spectre de l'atome d'hydrogène :

$$E = -\frac{1}{2\ (n_1+n_2+|M|+1)^2} \qquad \text{(I-176)}$$

L'équivalence entre l'atome d'hydrogène et le système oscillateur va nous permettre d'étudier le premier en utilisant le groupe dynamique du second. Ce groupe est étudié dans le paragraphe suivant IV-5.

*<u>Remarques</u> : * Si l'on considère un atome hydrogénoïde de charge Z, l'équation (I-174) s'écrit:*

$$[\ H(\mu,\sqrt{-2E},M) + H(\nu,\sqrt{-2E},M) - 2Z\ ]\ \psi(\mu,\nu) = 0 \qquad \text{(I-177)}$$

Si l'on fixe l'énergie (et M), cette équation s'interprète alors comme une équation aux valeurs propres pour la charge Z. L'équivalence hydrogène-oscillateur consiste donc à inverser l'équation $E = f(Z,n)$ en $Z = g(E,n)$ et à "quantifier" la charge du noyau :

$$E = -\frac{Z^2}{2\ n^2} \Leftrightarrow Z = n\sqrt{-2E}$$

** Cette approche privilégie l'invariance par rotation autour de l'axe z. Elle ne traite pas globalement <u>tous</u> les niveaux de l'atome d'hydrogène. Elle est cependant très utile pour les problèmes possédant un axe de symétrie (champ électrique ou magnétique uniforme par exemple). Une approche traitant tous les niveaux simultanément est exposée au paragraphe IV-9 de ce chapitre.*

IV-5. L'oscillateur harmonique à deux dimensions - Le groupe dynamique SO(2,1)

L'équivalence hydrogène-oscillateur nous conduit à étudier le groupe dynamique de l'oscillateur harmonique à deux dimensions. Nous avons établi cette équivalence en fixant le moment cinétique $L_z = M$ de l'atome, et donc aussi celui de l'oscillateur. En conséquence, il nous suffit d'étudier le comportement de l'oscillateur harmonique à deux dimensions à M fixé, et de construire le groupe dynamique reliant entre eux les différents niveaux d'énergie de même valeur de M. Ce groupe est un sous-groupe SO(2,1) du groupe dynamique complet SO(3,2) qui relie entre eux tous les niveaux de l'oscillateur à deux dimensions (étudié dans l'appendice II).

Par analogie avec l'oscillateur à une dimension, nous définissons un ensemble de 3 opérateurs (S_1, S_2, S_3) dépendant d'un paramètre α : (voir appendice III) :

$$\begin{cases} S_1^{(\alpha)} = \dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho} - \dfrac{M^2}{\rho^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\rho^2 \\ S_2^{(\alpha)} = +\dfrac{i}{2}\left(\rho\dfrac{\partial}{\partial\rho} + 1\right) \\ S_3^{(\alpha)} = -\dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho} - \dfrac{M^2}{\rho^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\rho^2 \end{cases} \qquad \text{(I-178)}$$

Ces opérateurs sont hermitiens pour le produit scalaire des fonctions d'onde radiales $\int_0^\infty f^*(\rho)\, g(\rho)\, \rho\, d\rho$.

Au terme $\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho} - \dfrac{M^2}{\rho^2}$ près, ils coïncident avec les opérateurs (I-159) définis pour un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation $1/\alpha$. Ils vérifient les relations de commutation suivantes :

$$\begin{cases} \left[S_1^{(\alpha)}, S_2^{(\alpha)}\right] = -i\, S_3^{(\alpha)} \\ \left[S_2^{(\alpha)}, S_3^{(\alpha)}\right] = i\, S_1^{(\alpha)} \\ \left[S_3^{(\alpha)}, S_1^{(\alpha)}\right] = i\, S_2^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-179)}$$

caractéristiques d'un groupe SO(2,1).

L'opérateur $\vec{S}^2 = (S_3^{(\alpha)})^2 - (S_1^{(\alpha)})^2 - (S_2^{(\alpha)})^2$ se calcule aisément, et ne dépend pas de α :

$$\vec{S}^2 = \frac{M^2 - 1}{4} \qquad \text{(I-180)}$$

Les représentations irréductibles de SO(2,1) ont été étudiées au paragraphe IV-3. Les représentations D_k^+ sont caractérisées par une valeur de $\vec{S}^2 = k(k-1)$. En identifiant avec l'équation (I-180), il apparait que l'espace des états est composé d'une représentation irréductible D_k^+ avec :

$$k = \frac{1 + |M|}{2} \qquad \text{(I-181)}$$

Pour éviter toute confusion entre le système oscillateur et l'atome d'hydrogène, nous réserverons à ce dernier, la notation usuelle $|\rangle$ pour les états propres et E pour le spectre du hamiltonien. Nous noterons $|)^{(\alpha)}$ les états propres du système oscillateur (dépendant de α).

Les éléments de matrice des générateurs dans la représentation D_k^+ sont donnés par les équations (I-168) :

$$\begin{cases} S_3^{(\alpha)} |n)^{(\alpha)} = (n + \frac{|M|+1}{2}) \; |n)^{(\alpha)} \\ S_+^{(\alpha)} |n)^{(\alpha)} = (S_1^{(\alpha)} + i \; S_2^{(\alpha)}) \; |n)^{(\alpha)} = \sqrt{(n+1)(n+|M|+1)} \; |n+1)^{(\alpha)} \\ S_-^{(\alpha)} |n)^{(\alpha)} = (S_1^{(\alpha)} - i \; S_2^{(\alpha)}) \; |n)^{(\alpha)} = \sqrt{n(n+|M|)} \; |n-1)^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-182)}$$

Le choix de paramètre $\alpha = 1/\omega$ permet de diagonaliser le hamiltonien (I-173) (comparer à l'équation I-178) puisque $S_3^{(1/\omega)}$ est proportionnel au hamiltonien "radial" de l'oscillateur :

$$H(\omega) = \frac{1}{2\omega} S_3^{(1/\omega)} \qquad \text{(I-183)}$$

Les formules (I-182) permettent alors de retrouver le spectre d'énergie (formule (I-175)), mais aussi de calculer les éléments de matrice d'opérateurs simples comme :

$$\rho^2 = 2\alpha \; (S_3^{(\alpha)} + S_1^{(\alpha)}) \qquad \text{(I-184)}$$

IV-6. Le groupe dynamique SO(2,1)⊗SO(2,1) = SO(2,2) du système oscillateur

IV-6.a. Le groupe SO(2,2)

On a vu au paragraphe IV-4 que l'atome d'hydrogène est équivalent à un système de deux oscillateurs harmoniques (à deux dimensions) de même

moment cinétique M et de pulsation $\sqrt{-2E}$.

On peut construire un groupe dynamique pour ce système, en considérant le produit direct des groupes dynamiques de chaque oscillateur. Il s'agit là du choix le plus simple, mais pas du seul possible. On pourrait inclure dans le groupe dynamique des produits d'opérateurs agissant sur l'un et l'autre oscillateur (voir appendice III).

Nous définissons ainsi une famille d'opérateurs $\vec{S}$ agissant sur l'oscillateur "μ" et une famille $\vec{T}$ agissant sur l'oscillateur "ν" (cf. Eq. I-178) (μ et ν désignant les rayons polaires de chaque oscillateur) :

$$\begin{cases} S_1^{(\alpha)} = \dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\mu^2} + \dfrac{1}{\mu}\dfrac{\partial}{\partial\mu} - \dfrac{M^2}{\mu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\mu^2 \\ S_2^{(\alpha)} = + \dfrac{i}{2}\left(\mu\dfrac{\partial}{\partial\mu} + 1\right) \\ S_3^{(\alpha)} = -\dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\mu^2} + \dfrac{1}{\mu}\dfrac{\partial}{\partial\mu} - \dfrac{M^2}{\mu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\mu^2 \end{cases} \qquad \text{(I-185)}$$

$$\begin{cases} T_1^{(\alpha)} = \dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\nu^2} + \dfrac{1}{\nu}\dfrac{\partial}{\partial\nu} - \dfrac{M^2}{\nu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\nu^2 \\ T_2^{(\alpha)} = + \dfrac{i}{2}\left(\nu\dfrac{\partial}{\partial\nu} + 1\right) \\ T_3^{(\alpha)} = -\dfrac{\alpha}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\nu^2} + \dfrac{1}{\nu}\dfrac{\partial}{\partial\nu} - \dfrac{M^2}{\nu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\nu^2 \end{cases}$$

Les 6 opérateurs $(\vec{S},\vec{T})$ sont les générateurs infinitésimaux d'un groupe dynamique $SO(2,1)_S \otimes SO(2,1)_T$. Leurs relations de commutation sont :

$$\begin{cases} [S_1^{(\alpha)}, S_2^{(\alpha)}] = -i\, S_3^{(\alpha)} & [T_1^{(\alpha)}, T_2^{(\alpha)}] = -i\, T_3^{(\alpha)} \\ [S_2^{(\alpha)}, S_3^{(\alpha)}] = i\, S_1^{(\alpha)} & [T_2^{(\alpha)}, T_3^{(\alpha)}] = i\, T_1^{(\alpha)} \\ [S_3^{(\alpha)}, S_1^{(\alpha)}] = i\, S_2^{(\alpha)} & [T_3^{(\alpha)}, T_1^{(\alpha)}] = i\, T_2^{(\alpha)} \end{cases}$$

$$[S_i^{(\alpha)}, T_j^{(\alpha)}] = 0 \qquad \text{(I-186)}$$

L'action de ces générateurs infinitésimaux est résumée sur la figure (I-12). Les relations de commutation entre composantes de $(\vec{S},\vec{T})$ sont, au signe près, celles entre composantes des générateurs infinitésimaux $(\vec{j}_1,\vec{j}_2)$ du groupe de symétrie (cf. partie III et équations I-99).

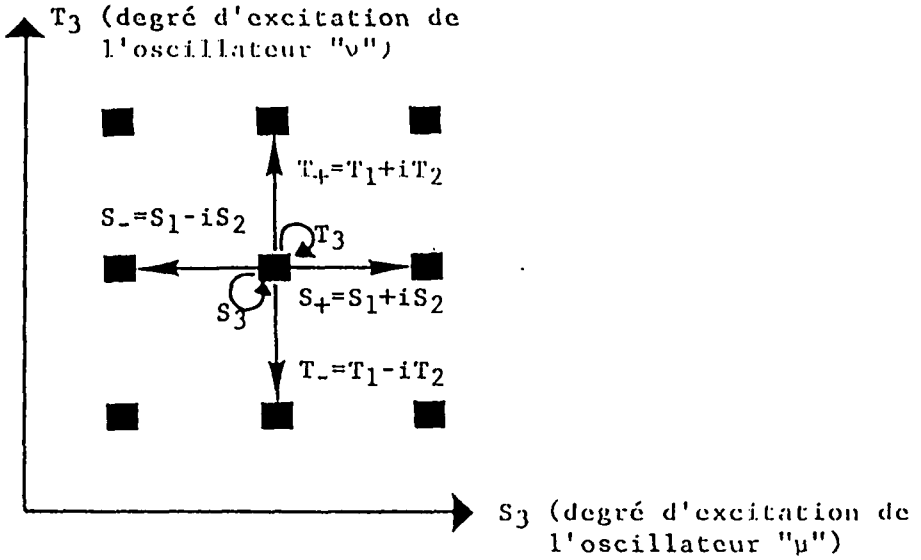


Figure I-12 : Action des générateurs du groupe dynamique SO(2,2) (= $SO(2,1)_S \otimes SO(2,1)_T$) pour un système de deux oscillateurs à deux dimension de moment cinétique fixé. Les opérateurs S_+ et S_- (resp. T_+ et T_-) permettent de monter et descendre le degré d'excitation de l'oscillateur selon "μ" (resp. selon "ν") : ils constituent des opérateurs d'échelle.

Par analogie, nous définissons les opérateurs $(\vec{U},\vec{X})$ jouant dans le groupe dynamique un rôle formellement analogue à celui de $\vec{L}$ et $\vec{A}'$ dans le groupe de symétrie :

$$\begin{cases} \vec{U}^{(\alpha)} = \vec{S}^{(\alpha)} + \vec{T}^{(\alpha)} \\ \vec{X}^{(\alpha)} = \vec{T}^{(\alpha)} - \vec{S}^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-187)}$$

Les relations de commutation entre composantes de $(\vec{U},\vec{X})$ se calculent à partir de celles de $(\vec{S},\vec{T})$ et sont résumées dans le tableau (I-2). Elles sont caractéristiques d'un groupe dynamique SO(2,2). Considérons en effet un espace de Lorentz à 4 dimensions -2 d'espace et 2 de temps- et le groupe SO(2,2) des rotations ou pseudo-rotations associé. Nous noterons 3 et 4 les axes ordinaires et 5 et 6 les axes hyperboliques de cet espace (la métrique est $x_3^2+x_4^2-x_5^2-x_6^2$). Les relations de commutation entre générateurs $\mathcal{L}_{ij}$ du groupe sont calculées dans l'appendice II ; elles s'écrivent sous forme condensée :

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{lk}] = i\, g_{il}\, \mathcal{L}_{jk} \qquad \text{(I-188)}$$

où g_{ij} désigne la métrique $\begin{cases} g_{33} = g_{44} = 1 \\ g_{55} = g_{66} = -1 \\ g_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \end{cases}$

Ces relations de commutation sont identiques à celles entre composantes de $\vec{U}$ et $\vec{X}$ moyennant l'identification :

$$\begin{cases} U_1^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{64} \\ U_2^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{54} \\ U_3^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{56} \\ X_1^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{53} \\ X_2^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{36} \\ X_3^{(\alpha)} \equiv \mathcal{L}_{34} \end{cases}$$

Ceci démontre l'isomorphisme entre le groupe dynamique $SO(2,1)_S \otimes SO(2,1)_T$ et le groupe $SO(2,2)$. Il s'agit là de l'équivalent de l'isomorphisme $SO(4) = SO(3)_{j1} \otimes SO(3)_{j2}$ du groupe de symétrie.

Par analogie avec le groupe de symétrie, on construit deux opérateurs qui commutent avec tous les générateurs (cf. Eq. I-82 et I-83) :

$$\begin{cases} (\vec{U}^{(\alpha)})^2 + (\vec{X}^{(\alpha)})^2 = 2\left\{ (\vec{S}^{(\alpha)})^2 + (\vec{T}^{(\alpha)})^2 \right\} = M^2 - 1 \\ \vec{U}^{(\alpha)}.\vec{X}^{(\alpha)} = (\vec{T}^{(\alpha)})^2 - (\vec{S}^{(\alpha)})^2 = 0 \end{cases} \qquad \text{(I-189)}$$

IV-6.b. <u>Les différents choix de bases</u>

En raisonnant par analogie avec le groupe de symétrie SO(4) (voir paragraphe III-3), nous pouvons construire différents types de bases permettant de diagonaliser tel ou tel opérateur.

Du fait de la métrique non euclidienne (-,-,+) du groupe $SO(2,1)_S$, il existe deux types d'opérateurs : ceux de norme négative (que nous appellerons - par analogie avec le groupe de Lorentz - de type "espace") et ceux de norme positive (de type "temps"). Par action d'une rotation du groupe $SO(2,1)_S$, on peut transformer un opérateur de type "espace" en un opérateur proportionnel à S_1 et un opérateur de type "temps" en un opérateur proportionnel à S_3 (voir Fig. I-13). Il s'agit là d'une différence importante avec le groupe de symétrie où par rotation, on peut transformer n'importe quelle composante de $\vec{j}_1$ en j_{1z} (cf. § III-3.c.γ).

	L_x	L_y	L_z	A'_x	A'_y	A'_z
L_x	0	L_z	$-L_y$	0	A'_z	$-A'_y$
L_y		0	L_x	$-A'_z$	0	A'_x
L_z			0	A'_y	$-A'_x$	0
A'_x				0	L_z	$-L_y$
A'_y					0	L_x
A'_z						0

Groupe SO(4)

$L_x \equiv \mathcal{L}_{23}$
$L_y \equiv \mathcal{L}_{31}$
$L_z \equiv \mathcal{L}_{12}$
$A'_x \equiv \mathcal{L}_{14}$
$A'_y \equiv \mathcal{L}_{24}$
$A'_z \equiv \mathcal{L}_{34}$

	U_1	U_2	U_3	X_1	X_2	X_3
U_1	0	$-U_3$	$-U_2$	0	$-X_3$	$-X_2$
U_2		0	U_1	X_3	0	X_1
U_3			0	X_2	$-X_1$	0
X_1				0	$-U_3$	$-U_2$
X_2					0	U_1
X_3						0

Groupe SO(2,2)

$U_1 \equiv \mathcal{L}_{64}$
$U_2 \equiv \mathcal{L}_{54}$
$U_3 \equiv \mathcal{L}_{56}$
$X_1 \equiv \mathcal{L}_{53}$
$X_2 \equiv \mathcal{L}_{36}$
$X_3 \equiv \mathcal{L}_{34}$

Tableau I-2 : Relations de commutation entre générateurs infinitésimaux des groupes SO(4) et SO(2,2). On obtient le commutateur de L_z et A'_y (à i prés) en prenant l'élément sur la troisième ligne (L_z) et la cinquiéme colonne (A'_y). On y trouve $-A'_y$ ce qui signifie :

$$[L_z, A'_y] = -i\, A'_x$$

On peut identifier les opérateurs avec les générateurs infinitésimaux des rotations (ou pseudo-rotations) dans un espace de dimension 4. $\mathcal{L}_{ij}$ désigne le générateur infinitésimal de la rotation (ou pseudo-rotation) dans le plan (ij) (cf. appendice 2). Les axes (1,2,3,4) sont "normaux" et les axes (5,6) "hyperboliques". Le groupe des rotations dans le sous-espace (1,2,3,4) est le groupe de symétrie SO(4). Le groupe des rotations dans le sous-espace (3,4,5,6) est le groupe dynamique SO(2,2) (valeur de M fixée). Les relations de commutation s'écrivent :

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{ik}] = i\, g_{ii}\, \mathcal{L}_{jk}$$

avec $g_{11} = g_{22} = g_{33} = g_{44} = 1$ (axes "normaux")
$g_{55} = g_{66} = -1$ (axes "hyperboliques")

Le groupe des rotations dans l'espace complet (1,2,3,4,5,6) est le groupe dynamique complet étudié au paragraphe IV-9.

L'opérateur S_3 est proportionnel au hamiltonien d'un oscillateur harmonique (Eq. I-178 et I-183) ; son spectre est composé de niveaux équidistants (Eq. I-168). L'opérateur S_1 est proportionnel au hamiltonien d'un oscillateur harmonique répulsif (Eq. I-178) ; son spectre est continu [10]. Les deux types d'opérateurs se comportent donc très différemment. En anticipant sur les paragraphes suivants, on peut associer les états discrets de l'atome d'hydrogène aux états propres d'opérateurs de type "temps" et les états du continuum aux états propres d'opérateurs de type "espace". De plus, nous montrerons au paragraphe IV-7 que l'action d'une rotation transformant un opérateur de type "temps" (resp. "espace") en S_3 (resp. S_1) est équivalente à un changement de valeur du paramètre α définissant $\vec{S}$ (Eq. I-185).

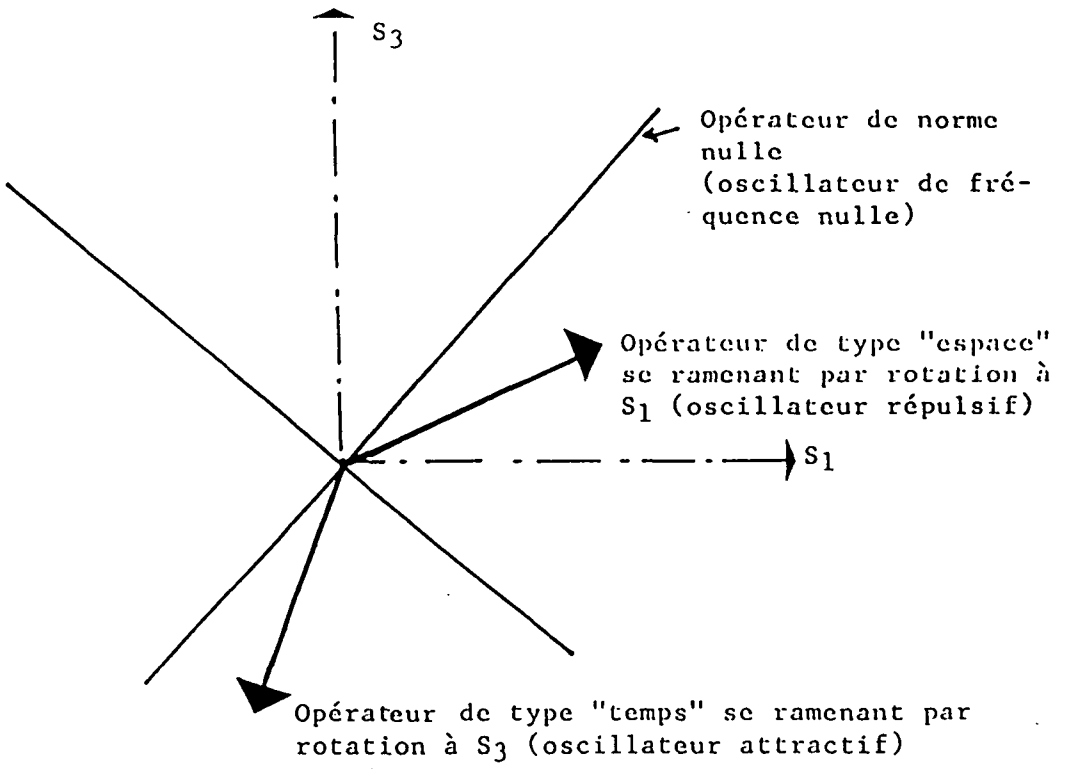


Figure I-13 : Les deux types d'opérateurs "temps" et "espace" de l'algèbre so(2,1). Par action d'une (pseudo)-rotation du groupe, ils se transforment respectivement en S_3 et S_1.

Pour décrire les états discrets du système atomique, il est suffisant de considérer les états propres de $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$.

IV-6.b.α. Base découplée $(S_3^{(\alpha)}, T_3^{(\alpha)})$ ou $(U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)})$

C'est la base la plus naturelle d'après l'approche précédente : elle est constituée des états propres de $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$ que nous

noterons $|n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)}$ (n_1 et n_2 sont respectivement les nombres quantiques des oscillateurs $\vec{S}$ (selon μ) et $\vec{T}$ (selon ν)). L'action des générateurs est donné par l'équation (I-182) et résumée sur la figure (I-12) :

$$\begin{cases} S_3^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = (n_1+\frac{|M|+1}{2})\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} \\ T_3^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = (n_2+\frac{|M|+1}{2})\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} \\ S_+^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = \sqrt{(n_1+1)(n_1+|M|+1)}\ |n_1+1\ n_2\ M)^{(\alpha)} \\ S_-^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = \sqrt{n_1(n_1+|M|)}\ |n_1-1\ n_2\ M)^{(\alpha)} \\ T_+^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = \sqrt{(n_2+1)(n_2+|M|+1)}\ |n_1\ n_2+1\ M)^{(\alpha)} \\ T_-^{(\alpha)}\ |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = \sqrt{n_2(n_2+|M|)}\ |n_1\ n_2-1\ M)^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-190)}$$

Cette base diagonalise également $U_3^{(\alpha)}$ et $X_3^{(\alpha)}$ avec les valeurs propres respectives $(n_1+n_2+|M|+1)$ et (n_2-n_1). Elle est associée à la chaîne de sous-groupe :

$$SO(2,2) = SO(2,1)_S \otimes SO(2,1)_T \supset SO(2)_{S_3} \otimes SO(2)_{T_3} \qquad \text{(I-191)}$$

IV-6.b.β. Base couplée "sphérique" $(\vec{U}^2, U_3^{(\alpha)})$

Il est possible de "coupler" $\vec{S}$ et $\vec{T}$, c'est-à-dire de considérer des états propres de $(\vec{U}^{(\alpha)})^2$ et $U_3^{(\alpha)}$. L'opérateur $\vec{U}^{(\alpha)} = (U_1^{(\alpha)}, U_2^{(\alpha)}, U_3^{(\alpha)})$ a les relations de commutation d'un pseudo-moment cinétique et génère le groupe $SO(2,1)_U$. Les états propres seront les bases de représentations de type D_k^+ (cf. § IV-3). Anticipons un instant sur le paragraphe IV-8. Si μ et ν désignent les coordonnées semi-paraboliques de l'atome d'hydrogène (Eq I-170), l'opérateur $(\vec{U}^{(\alpha)})^2$ est particulièrement simple :

$$\left(\vec{U}^{(\alpha)}\right)^2 = \left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_1^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_2^{(\alpha)}\right)^2 = \vec{L}^2 \qquad \text{(I-192)}$$

où $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ est le moment cinétique usuel (d'où le nom de base "sphérique"). Les valeurs propres de $\vec{L}^2$ sont connues et valent $\ell(\ell+1)$. Les valeurs propres de $U_3^{(\alpha)}$ ont été calculées au paragraphe précédent. Ce sont les entiers $n \geqslant |M|+1$ avec la dégénérescence $n-|M|$. Par simple comptage du nombre de niveaux, on voit que toutes les valeurs de $\ell \geqslant |M|$ sont réalisées et qu'à chaque valeur de ℓ est associée une série infinie de niveaux formant la base d'une représentation $D_{\ell+1}^+$ (cf. Fig. I-14).

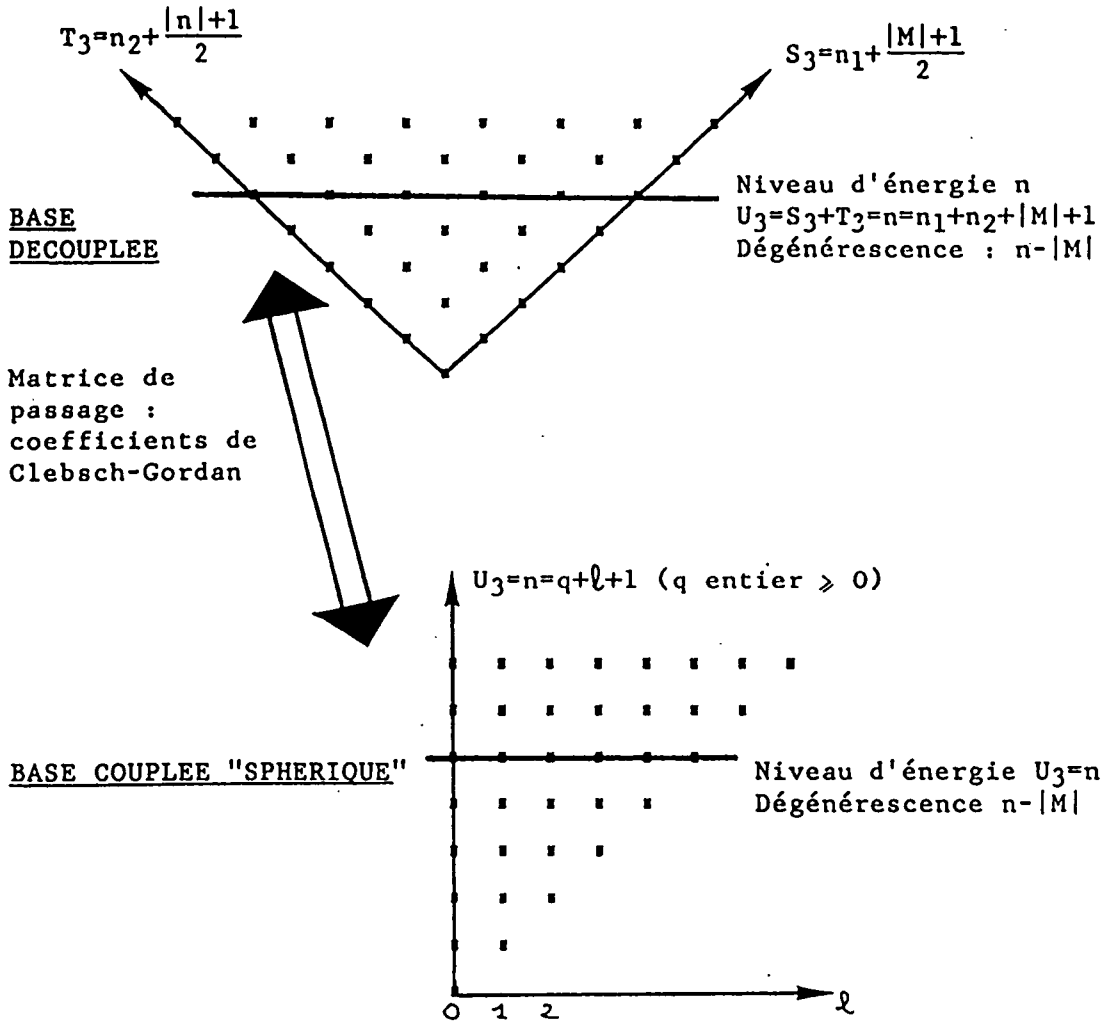


Figure I-14 : Représentation schématique des niveaux d'énergie et des états propres en base découplée parabolique et en base couplée sphérique (pour une valeur fixée de M).

Remarque : En terme de théorie des groupes, on calcule ici la décomposition en représentations irréductibles du produit des deux représentations $D^+_{\frac{1+|M|}{2}}$ associées aux groupes dynamiques $SO(2,1)_S$ et $SO(2,1)_T$ de chaque oscillateur :

$$D^+_{\frac{1+|M|}{2}} \otimes D^+_{\frac{1+|M|}{2}} = \bigoplus_{\ell=|M|}^{\infty} D^+_{\ell+1} = D^+_{|M|+1} \oplus D^+_{|M|+2} \oplus \dots \qquad (I\text{-}193)$$

La chaîne de sous-groupes associée est :

$$SO(2,2) \supset SO(2,1)_U \supset SO(2)_{U_3} \qquad (I\text{-}194)$$

Ceci revient à fixer tout d'abord le nombre quantique M (groupe dynamique SO(2,2) à M fixé), puis ℓ (groupe $SO(2,1)_U$ à $\vec{U}^2 = \vec{L}^2$ fixé), puis enfin n (état propre de $U_3^{(\alpha)}$). Par rapport au traitement usuel du paragraphe III-3.c.β, nous avons ici échangé les rôles de n et M.

Les notations du paragraphe IV-3 (Eq. I-163) voudraient que l'on note $(q+\ell+1)$ (avec q entier positif ou nul) les valeurs propres de $U_3^{(\alpha)}$. L'usage en a décidé autrement et l'on note n cette valeur propre et $|n\ \ell\ M)^{(\alpha)}$ le vecteur propre correspondant :

$$\begin{cases} (\vec{U}^{(\alpha)})^2\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \ell(\ell+1)\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} \\ U_3^{(\alpha)}\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = n\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-195)}$$

avec (n,ℓ,M) entiers vérifiant $n > \ell \geqslant |M|$.

Les coefficients de Clebsch-Gordan du groupe SO(2,1) permettent de passer de la base découplée à la base couplée. Ils ont été calculés [3][63] et, dans notre cas particulier, s'expriment comme des coefficients de Clebsch-Gordan usuels (à un signe près avec la convention de phase usuelle : fonction d'onde radiale réelle positive à l'infini) :

$$|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \sum_{n_1,n_2} (-1)^{n_2+\frac{|M|+M}{2}} \left\langle \frac{n-1}{2}\ \frac{n-1}{2}\ \frac{n_1-n_2+M}{2}\ \frac{n_2-n_1+M}{2} \middle| \ell\ M \right\rangle |n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} \qquad \text{(I-196)}$$

On peut calculer dans cette base couplée l'action des générateurs infinésimaux en utilisant des techniques d'algèbre angulaire analogues à celles du paragraphe III-3.d. Il intervient alors des coefficients du type "6j" pour le groupe SO(2,1). On trouve :

$$S_3^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{n}{2}\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} + \frac{1}{2}\sqrt{n^2-(\ell+1)^2}\ C_M^{\ell+1}\ |n\ \ell+1\ M)^{(\alpha)} + \frac{1}{2}\sqrt{n^2-\ell^2}\ C_M^{\ell}\ |n\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$T_3^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{n}{2}\ |n\ \ell\ M)^{(\alpha)} - \frac{1}{2}\sqrt{n^2-(\ell+1)^2}\ C_M^{\ell+1}\ |n\ \ell+1\ M)^{(\alpha)} - \frac{1}{2}\sqrt{n^2-\ell^2}\ C_M^{\ell}\ |n\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$S_+^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{\sqrt{(n+\ell+1)(n-\ell)}}{2}\ |n+1\ \ell\ M)^{(\alpha)} + \frac{\sqrt{(n+\ell+2)(n+\ell+1)}}{2}\ C_M^{\ell+1}\ |n+1\ \ell+1\ M)^{(\alpha)} + \frac{\sqrt{(n-\ell)(n-\ell+1)}}{2}\ C_M^{\ell}\ |n+1\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$T_+^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{\sqrt{(n+\ell+1)(n-\ell)}}{2}\ |n+1\ \ell\ M)^{(\alpha)} - \frac{\sqrt{(n+\ell+2)(n+\ell+1)}}{2}\ C_M^{\ell+1}\ |n+1\ \ell+1\ M)^{(\alpha)}$$
$$- \frac{\sqrt{(n-\ell)(n-\ell+1)}}{2}\ C_M^{\ell}\ |n+1\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$S_-^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{\sqrt{(n+\ell)(n-\ell-1)}}{2}\ |n-1\ \ell\ M)^{(\alpha)} + \frac{\sqrt{(n-\ell-1)(n-\ell-2)}}{2}\ C_M^{\ell+1}\ |n-1\ \ell+1\ M)^{(\alpha)}$$
$$+ \frac{\sqrt{(n+\ell)(n+\ell-1)}}{2}\ C_M^{\ell}\ |n-1\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$T_-^{(\alpha)}|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \frac{\sqrt{(n+\ell)(n-\ell-1)}}{2}\ |n-1\ \ell\ M)^{(\alpha)} - \frac{\sqrt{(n-\ell-1)(n-\ell-2)}}{2}\ C_M^{\ell+1}\ |n-1\ \ell+1\ M)^{(\alpha)}$$
$$+ \frac{\sqrt{(n+\ell)(n+\ell-1)}}{2}\ C_M^{\ell}\ |n-1\ \ell-1\ M)^{(\alpha)}$$

$$\text{avec } C_M^{\ell} = \sqrt{\frac{\ell^2 - M^2}{4\ell^2-1}} \qquad \text{(I-197)}$$

IV-6.b.γ. Base couplée "lambda" $(\vec{Y}^{(\alpha)^2}, Y_3^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)})$

Toujours en raisonnant par analogie avec le groupe de symétrie SO(4), nous pouvons définir un couplage "non standard" entre les pseudo-moments cinétiques $\vec{S}$ et $\vec{T}$ par (cf. § III-3.c.δ) :

$$\begin{cases} Y_1^{(\alpha)} = X_1^{(\alpha)} = T_1^{(\alpha)} - S_1^{(\alpha)} \\ Y_2^{(\alpha)} = X_2^{(\alpha)} = T_2^{(\alpha)} - S_2^{(\alpha)} \\ Y_3^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)} = T_3^{(\alpha)} + S_3^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-198)}$$

Les composantes de $\vec{Y}^{(\alpha)}$ ont les relations de commutation d'un pseudo-moment cinétique et sont donc les générateurs infinitésimaux d'un groupe SO(2,1). On peut alors choisir une base de fonctions propres de $(\vec{Y}^{(\alpha)})^2 = (Y_3^{(\alpha)})^2 - (Y_1^{(\alpha)})^2 - (Y_2^{(\alpha)})^2$ et $Y_3^{(\alpha)}$, le raisonnement et les notations étant identiques à celles du paragraphe précédent :

$$\begin{cases} (\vec{Y}^{(\alpha)})^2\ |n\ \lambda\ M)^{(\alpha)} = \lambda(\lambda+1)\ |n\ \lambda\ M)^{(\alpha)} \\ Y_3^{(\alpha)}|n\ \lambda\ M)^{(\alpha)} = n\ |n\ \lambda\ M)^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-199)}$$

avec n, λ, M entiers vérifiant $n > \lambda \geqslant |M|$.

L'opérateur $(-S_1^{(\alpha)},-S_2^{(\alpha)},S_3^{(\alpha)})$ s'obtient à partir de $\vec{S}^{(\alpha)}$ par rotation d'angle π autour de $S_3^{(\alpha)}$. On a donc :

$$\vec{Y}^{(\alpha)}= \exp(- i \pi S_3^{(\alpha)}) \vec{U}^{(\alpha)}\exp(+ i \pi S_3^{(\alpha)}) \qquad \text{(I-200)}$$

Le passage de la base sphérique à la base couplée "lambda" s'effectue aussi par cette rotation :

$$|n \lambda M)^{(\alpha)}= \exp(-i \pi S_3^{(\alpha)}) |n \ell M)^{(\alpha)} \qquad \text{(I-201)}$$

A l'aide de l'équation (I-196), on obtient la décomposition de la base couplée "lambda" sur la base découplée :

$$|n \lambda M)^{(\alpha)}= \exp(-i\pi(n+\frac{M-1}{2})) \sum_{n_1,n_2} \langle\frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} \frac{n_1-n_2+M}{2} \frac{n_2-n_1+M}{2}|\lambda M\rangle |n_1 n_2 M)^{(\alpha)}$$

(I-202)

Ces formules ressemblent beaucoup à celles obtenues dans le cadre du groupe de symétrie (paragraphe III-3). Ceci justifie le nom de base couplée "lambda" donné à cette base. Elle correspond à la chaîne de sous-groupes :

$$SO(2,2) \supset SO(2,1)_Y \supset SO(2)_{Y_3}$$

Les éléments de matrice des générateurs infinitésimaux se calculent comme en base sphérique (cf. § IV-6.b.ß). Les résultats s'obtiennent à partir des équations (I-197) en changeant ℓ en λ ainsi que les signes dans les formules relatives à $S_+^{(\alpha)}$ et $S_-^{(\alpha)}$.

IV-7. La transformation de dilatation

Au paragraphe IV-4, nous avons montré l'équivalence entre la couche d'énergie E de l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs harmoniques de pulsation $\sqrt{-2E}$. Pour relier entre eux les niveaux d'énergie différents, il faut donc étudier la transformation permettant de relier entre eux des oscillateurs harmoniques de fréquences différentes. Cette transformation, appelée transformation de dilatation (ou "tilt" ou "squeezeur" ou parfois "scaling") consiste simplement à multiplier toutes les longueurs par une constante ß et à diviser simultanément toutes les impulsions par ß afin de conserver les relations de commutation canoniques.

IV-7.a. Forme de l'opérateur dilatation

Lors d'une dilatation, le hamiltonien d'un oscillateur harmonique de pulsation ω : $\frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2}{2}x^2$ est transformé en $\frac{p^2}{2\beta^2} + \frac{\omega^2}{2}\beta^2 x^2$ proportionnel au hamiltonien d'un oscillateur de pulsation $\omega\beta^2$. Dans l'espace des états, une transformation de dilatation relie donc les états propres d'oscillateurs de fréquences différentes.

Son effet est de dilater (resp. contracter) la fonction d'onde dans l'espace des positions et de la contracter (resp. dilater) dans l'espace des impulsions pour $\beta<1$ (resp. $\beta>1$), tout en la multipliant par un facteur constant pour conserver sa norme (voir Fig. I-15). Si d désigne la dimension de l'espace, l'action de la dilatation $\mathfrak{D}(\beta)$ de rapport β est :

$$\begin{cases} \mathfrak{D}(\beta)\ |\vec{r}\rangle = \beta^{-d/2}\ |\vec{r}/\beta\rangle \\ \mathfrak{D}(\beta)\ |\vec{p}\rangle = \beta^{d/2}\ |\beta\vec{p}\rangle \end{cases} \qquad \text{(I-203)}$$

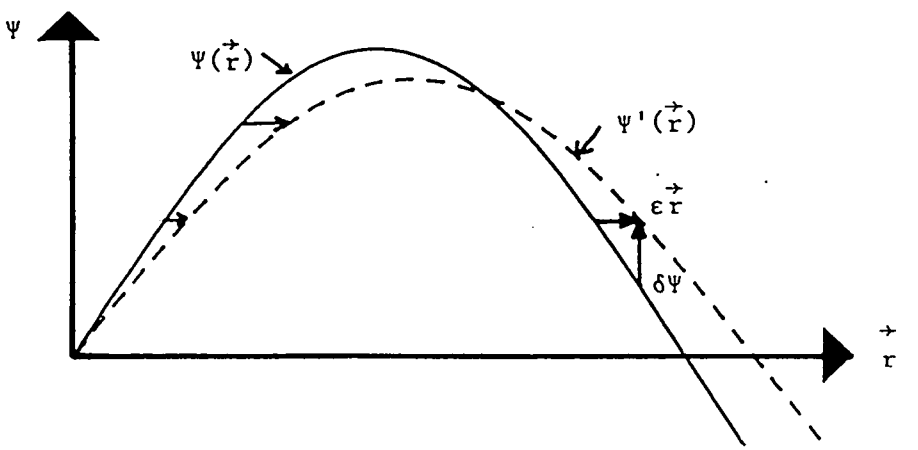


Figure I-15 : Action de la transformation de dilatation $\mathfrak{D}(\beta)$ en représentation spatiale :

$$\mathfrak{D}(\beta)(\psi(\vec{r})) = \beta^{d/2}\psi(\beta\vec{r}) = \psi'(\vec{r})$$

où d désigne la dimension de l'espace. Pour une transformation infinitésimale, $\beta = 1 + \epsilon$:

$$\psi'(\vec{r}) = (1+\epsilon d/2)\ \psi(\vec{r}+\epsilon\vec{r}) = \psi(\vec{r}) + \epsilon\ (\frac{d}{2}\ \psi(\vec{r}) + \vec{r}.\vec{\nabla}\psi(\vec{r}))$$

Le générateur infinitésimal est donc $i(d/2 + \vec{r}.\vec{\nabla})$.

L'ensemble des transformations de dilatation de rapport $\beta>0$ forme le groupe des dilatations (car $\mathfrak{D}(\beta_1)\mathfrak{D}(\beta_2) = \mathfrak{D}(\beta_1\beta_2)$) . Le générateur infinitésimal D s'obtient à partir de l'égalité (I-203) (cf. Fig. I-15) :

$$D = i\left(\frac{d}{2} + \vec{r}.\vec{\nabla}\right) = -\frac{(\vec{r}.\vec{p} + \vec{p}.\vec{r})}{2} \qquad \text{(I-204)}$$

Il est hermitien (les transformations de dilatation sont unitaires). Les dilatations s'obtiennent comme des exponentielles du générateur D :

$$\mathfrak{D}(\beta) = \exp(-i \log(\beta)\ D) \qquad \text{(I-205)}$$

IV-7.b. <u>Dilatation et groupe dynamique SO(2,1)</u>

Dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension, l'équation (I-159) montre que le générateur S_2 est (à un facteur 2 près) le générateur infinitésimal des dilatations D. Le groupe des dilatations est donc le sous-groupe du groupe dynamique SO(2,1) constitué des pseudo-rotations autour de l'axe 2. Les éléments de matrice des transformations de dilatation peuvent donc être obtenus à partir de la théorie des représentations des groupes (cf. paragraphe suivant).

Le cas de l'oscillateur harmonique à deux dimensions à L_z= Cte est strictement identique ; le générateur S_2 (Eq. I-178) des rotations autour de l'axe 2 engendre les transformations de dilatation :

$$\mathfrak{D}(\beta) = \exp(-2i \log\beta\ S_2) \qquad \text{(I-206)}$$

L'action d'une dilatation sur les opérateurs $\vec{S}^{(\alpha)}$ est obtenue à l'aide des relations de commutation (I-179). Il s'agit d'une rotation de Lorentz qui mélange les composantes 1 et 3 (de même qu'une rotation usuelle autour de l'axe y mélange les composantes x et z). $S_1^{(\alpha)}$ et $S_3^{(\alpha)}$sont donc transformés en des combinaisons linéaires des opérateurs $\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{M^2}{\rho^2}\right)$ et ρ^2 et peuvent alors se réécrire comme des composantes de $\vec{S}^{(\alpha')}$ avec $\alpha \neq \alpha'$ (de même que - pour le groupe SO(3) - une combinaison linéaire de J_x et J_z peut être écrite comme composante de $\vec{J}$ sur un axe tourné) :

$$\begin{cases} e^{-i\gamma S_2}\ S_2\ e^{i\gamma S_2} = S_2 \\ e^{-i\gamma S_2}\ S_1^{(\alpha)}\ e^{i\gamma S_2} = \mathrm{ch}\gamma\ S_1^{(\alpha)} + \mathrm{sh}\gamma\ S_3^{(\alpha)} = S_1^{(\alpha e^{-\gamma})} \\ e^{-i\gamma S_2}\ S_3^{(\alpha)}\ e^{i\gamma S_2} = \mathrm{ch}\gamma\ S_3^{(\alpha)} + \mathrm{sh}\gamma\ S_1^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha e^{-\gamma})} \end{cases} \qquad \text{(I-207)}$$

que l'on peut récrire :

$$e^{-i\gamma S_2}\ \vec{S}^{(\alpha)}\ e^{i\gamma S_2} = \vec{S}^{(\alpha e^{-\gamma})} \qquad \text{(I-208)}$$

En conséquence, une combinaison linéaire de $S_1^{(\alpha)}$ et $S_3^{(\alpha)}$ peut se ramener par pseudo-rotation engendrée par S_2, soit à une composante $S_3^{(\alpha')}$ soit à une composante $S_1^{(\alpha')}$, suivant qu'elle est de type "espace" ou "temps" (cf. Fig. I-15). De plus - et il s'agit là d'un résultat <u>CAPITAL</u> - on peut changer la fréquence de l'oscillateur et donc relier entre eux les états d'énergies différentes de l'atome d'hydrogène en faisant agir une dilatation, c'est-à-dire un élément du groupe dynamique dont les éléments de matrice sont connus :

$$e^{-i\gamma S_2}\ |m)^{(\alpha)} = |m)^{(\alpha e^{-\gamma})} \qquad \text{(I-209)}$$

Cette propriété justifie à postériori le choix du groupe dynamique SO(2,2) parmi tous les groupes dynamiques possibles.

IV-7.c. <u>Eléments de matrice de l'opérateur dilatation</u>

L'algèbre angulaire usuelle permet de calculer les éléments de matrice de la rotation d'angle θ autour de y pour un moment cinétique j. Ils sont donnés par la formule de Wigner (parfois appelée formule de Schwinger) sous la forme de polynômes en $\cos(\theta/2)$ et $\sin(\theta/2)$ (formule 72 de l'appendice c de la référence [11]). Cette formule s'étend très facilement au cas du groupe SO(2,1) [52] pour une représentation D_k^+ :

$$\langle n\ k|\ \exp(-i\gamma S_2)\ |n'\ k\rangle \qquad \text{(I-210)}$$

$$= \frac{(-1)^n}{\Gamma(2k)} \left[\frac{\Gamma(n+2k)\ \Gamma(n'+2k)}{\Gamma(n+1)\ \Gamma(n'+1)}\right] \left(\mathrm{ch}\frac{\gamma}{2}\right)^{-(n+n'+2k)} \left(\mathrm{sh}\frac{\gamma}{2}\right)^{n+n'} F\left(-n,-n',2k;-\frac{1}{\mathrm{sh}^2\gamma/2}\right)$$

où F(a,b,c;z) désigne la fonction hypergéométrique (cf. Eq. I-49) qui se réduit ici à un polynôme (car n et n' sont entiers).

Cette formule permet par exemple de calculer le recouvrement d'états propres d'oscillateurs de fréquences différentes (comparer à des méthodes "traditionnelles" utilisant soit l'intégration numérique, soit les relations de récurrence entre polynômes de Hermite ...).

Elle est également fondamentale pour calculer les éléments de matrice entre états de l'atome d'hydrogène (voir paragraphe IV-8.e).

IV-8. Le groupe dynamique SO(2,2) de l'atome d'hydrogène

Au paragraphe IV-4, nous avons montré l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs à deux dimensions. Dans ce paragraphe, nous utilisons les résultats du paragraphe IV-6 (groupe dynamique de l'oscillateur) pour construire le groupe dynamique de l'atome d'hydrogène.

IV-8.a. Générateurs infinitésimaux

Les générateurs infinitésimaux $\vec{S}$ et $\vec{T}$ (ou $\vec{U}$ et $\vec{X}$) du groupe dynamique SO(2,2) du système oscillateur sont donnés par les formules (I-185) et (I-187). La correspondance entre les coordonnées "oscillateur" et "hydrogène" est donnée par l'équation (I-170), ce qui permet d'obtenir pour l'atome d'hydrogène :

$$\begin{cases} U_1^{(\alpha)} = S_1^{(\alpha)} + T_1^{(\alpha)} = \dfrac{r}{2\alpha} - \dfrac{\alpha r p^2}{2} \\ U_2^{(\alpha)} = S_2^{(\alpha)} + T_2^{(\alpha)} = i\,(\vec{r}.\vec{\nabla} + 1) = -\,\vec{r}.\vec{p} + i \\ U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} = \dfrac{r}{2\alpha} + \dfrac{\alpha r p^2}{2} \end{cases} \qquad \text{(I-211)}$$

$$\begin{cases} X_1^{(\alpha)} = T_1^{(\alpha)} - S_1^{(\alpha)} = -\alpha\,(\dfrac{1}{2}\,zp^2 - p_z(\vec{r}.\vec{p})) - \dfrac{z}{2\alpha} \\ X_2^{(\alpha)} = T_2^{(\alpha)} - S_2^{(\alpha)} = rp_z \\ X_3^{(\alpha)} = T_3^{(\alpha)} - S_3^{(\alpha)} = \alpha\,(\dfrac{1}{2}\,zp^2 - p_z(\vec{r}.\vec{p})) - \dfrac{z}{2\alpha} \end{cases}$$

$X_1^{(\alpha)}$ et $X_3^{(\alpha)}$ semblent assez compliqués. Ils se récrivent plus simplement en fonction du vecteur de Lenz $\vec{A}$ (non réduit) (Eq.I-70) et du hamiltonien H_0 :

$$\begin{cases} X_1^{(\alpha)} = -\alpha A_z + z\,(\alpha H_0 - \dfrac{1}{2\alpha}) \\ X_3^{(\alpha)} = \alpha A_z + z\,(-\alpha H_0 - \dfrac{1}{2\alpha}) \end{cases} \qquad \text{(I-212)}$$

Dans la base couplée "sphérique", l'opérateur $(\vec{U}^{(\alpha)})^2$ est important. Il se calcule facilement à partir des équations (I-211) :

$$\left(\vec{U}^{(\alpha)}\right)^2 = \left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_1^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_2^{(\alpha)}\right)^2 = \vec{L}^2 \qquad \text{(I-213)}$$

IV-8.b. Produit scalaire - Hermiticité

Les opérateurs définis par les équations (I-211) ne sont pas hermitiens pour le produit scalaire usuel, mais le sont pour le produit scalaire du système oscillateur (cf. § IV-5) que nous noterons :

$$(\psi|\varphi) = \iint \psi^*(\mu,\nu)\ \varphi(\mu,\nu)\ \mu\nu\ d\mu\ d\nu \qquad \text{(I-214)}$$

Alors que le produit scalaire des fonctions de l'atome d'hydrogène se déduit de l'élément de volume en coordonnées semi-paraboliques :

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \iint \psi^*(\mu,\nu)\ \varphi(\mu,\nu)\ (\mu^2+\nu^2)\ \mu\nu\ d\mu\ d\nu \qquad \text{(I-215)}$$

Le produit scalaire "hydrogène" n'est donc pas le produit scalaire "oscillateur" :

$$\langle\psi|\varphi\rangle = (\psi|\mu^2+\nu^2|\varphi) = (\psi|2r|\varphi) \qquad \text{(I-216)}$$

Par conséquent, les bases de fonctions d'onde orthonomées du système oscilateur ne sont pas orthonormées pour l'atome d'hydrogène. Il convient donc d'être prudent lors de la normalisation des fonctions d'onde.

Remarques : Le facteur "2r" apparaissant dans le produit scalaire était facilement prévisible. Au paragraphe IV-4, nous avons montré que l'équation de Schrödinger du système oscillateur s'obtenait par multiplication par 2r de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène (passage des équations I-171 à I-172). Le hamiltonien oscillateur (resp. hydrogène) devant être hermitien pour le produit scalaire oscillateur (resp. hydrogène), il est parfaitement normal de retrouver ce facteur 2r au niveau des produits scalaires.*

** Le hamiltonien d'un système est le générateur infinitésimal des translations de temps. Le hamiltonien du système oscillateur étant obtenu à partir du hamiltonien hydrogénoïde par multiplication par 2r, on peut dire de façon équivalente que l'on définit un temps "oscillateur" u par :*

$$dt = 2r\ du$$

Avec ce nouveau temps, le système est harmonique. Ce nouveau temps coïncide (à une constante multiplicative près) avec l'anomalie excentrique classique (cf. Eq. I-17 à I-19), ce qui explique le caractère harmonique du mouvement en fonction de u (cf. § I-3). Tous les pionniers de la mécanique céleste (Kepler, Newton ...) ont ainsi utilisé sans le savoir le groupe dynamique sous sa forme classique.

IV-8.c. Fonctions d'onde hydrogénoïdes

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène peut être exprimée de façon purement algébrique à l'aide des générateurs infinitésimaux du groupe dynamique SO(2,2) (Eq. I-173, I-174 et I-185) :

$$\left[(S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)})\left(\frac{1}{\alpha}-2E\alpha\right)+(S_1^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)})\left(-\frac{1}{\alpha}-2E\alpha\right)-2\right]|\psi\rangle=0 \qquad \text{(I-217)}$$

Si l'on s'intéresse au spectre discret (E<0), l'équation se simplifie grâce au choix "judicieux" :

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{-2E}} \qquad \text{(I-218)}$$

$$\left(S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}-\alpha\right)|\psi\rangle=0 \qquad \text{(I-219)}$$

Les états propres du spectre discret de l'atome d'hydrogène sont donc états propres de l'opérateur $U_3^{(\alpha)}=S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}$ pour la valeur particulière $\alpha=1/\sqrt{-2E}=n$ (nombre quantique principal). Ils correspondent donc à un système oscillateur dont la fréquence $1/\alpha=1/n$ varie avec le niveau d'énergie considéré. Les différentes bases propres du système oscillateur ont été étudiées au paragraphe IV-6.

Remarque : Le spectre continu (E>0) de l'atome d'hydrogène est également décrit par l'équation (I-217). Le choix :

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{2E}} \qquad \text{(I-220)}$$

est particulièrement judicieux, l'équation (I-217) se réécrivant :

$$(S_1^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+\alpha)\,|\psi\rangle=0 \qquad \text{(I-221)}$$

Les états propres du spectre continu de l'atome d'hydrogène sont donc obtenus comme états propres de l'opérateur $U_1^{(\alpha)}=S_1^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}$. Ils correspondent à un système oscillateur à potentiel répulsif.

IV-8.c.α. Base découplée (S_3,T_3)

On peut choisir comme solution de l'équation (I-219) des états propres de $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$ (avec α donné par l'équation I-218). Ces vecteurs propres ont été étudiés au paragraphe IV-6.b.α pour le système oscillateur (c'est-à-dire pour une valeur fixée de α). Ils sont repérés par

deux nombres quantiques n_1 et n_2 représentant les degrés d'excitation selon les coordonnées μ et ν (coordonnées semi-paraboliques de l'atome - coordonnées radiales de l'oscillateur). Les états $|n_1\ n_2\ M)^{(n)}$ avec :

$$n_1+n_2+|M|+1 = n = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \tag{I-222}$$

sont solutions de l'équation (I-219). Ils sont normés pour le produit scalaire "oscillateur" noté $(\cdot\,|\,)$, mais ne le sont pas pour le produit scalaire "hydrogène" noté $\langle\ |\ \rangle$. On obtient un état propre de l'atome d'hydrogène en définissant :

$$|n_1\ n_2\ M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\ n}\ |n_1\ n_2\ M)^{(n)} \tag{I-223}$$

En effet, les produits scalaires $(\ |\ )$ et $\langle\ |\ \rangle$ sont reliés par l'équation (I-216) et l'opérateur $2r = \mu^2 + \nu^2$ s'exprime en fonction des générateurs infinitésimaux (cf. Eq. I-211) :

$$\begin{aligned} 2r &= 2\alpha\ (S_3^{(\alpha)} + S_1^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} + T_1^{(\alpha)}) \\ &= \alpha\ (2S_3^{(\alpha)} + S_+^{(\alpha)} + S_-^{(\alpha)} + 2T_3^{(\alpha)} + T_+^{(\alpha)} + T_-^{(\alpha)}) \end{aligned} \tag{I-224}$$

L'état $|n_1\ n_2\ M\rangle$ est un état propre de l'atome d'hydrogène vérifiant :

$$\begin{cases} L_z\ |n_1\ n_2\ M\rangle = M\ |n_1\ n_2\ M\rangle \\ S_3^{(n)}\,|n_1\ n_2\ M\rangle = (n_1 + \dfrac{|M|+1}{2})\ |n_1\ n_2\ M\rangle \\ T_3^{(n)}\,|n_1\ n_2\ M\rangle = (n_2 + \dfrac{|M|+1}{2})\ |n_1\ n_2\ M\rangle \\ H_0\ |n_1\ n_2\ M\rangle = -\dfrac{1}{2n^2}\ |n_1\ n_2\ M\rangle \end{cases} \tag{I-225}$$

La famille $\left\{ |n_1\ n_2\ M\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}\ n}\ |n_1\ n_2\ M)^{(n)};\ n_1 \geqslant 0\ ,\ n_2 \geqslant 0\ ,\ n = n_1+n_2+|M|+1 \right\}$ forme une base orthonormée des états liés de l'atome d'hydrogène. Elle est associée à la séparabilité en coordonnées paraboliques, n_1 et n_2 représentant les nombres quantiques paraboliques, nombres de noeuds suivant $\xi = \mu^2$ et $\eta = \nu^2$. Il s'agit donc de la base parabolique usuelle (cf. § II-3 et III-3.c.α). En effet, on a construit des états propres de $X_3^{(\alpha)} = T_3^{(\alpha)} - S_3^{(\alpha)}$ pour la valeur propre $n_2 - n_1$. Le générateur $X_3^{(\alpha)}$ coïncide alors avec le vecteur de Lenz réduit (cf. Eq. I-212), ce qui permet de relier les approches groupe dynamique et groupe de symétrie.

<u>Remarque</u> : La convention de phase choisie ici est la même que celle du système oscillateur : fonction d'onde réelle positive à l'infini.

Cette convention est <u>incompatible</u> avec la convention de phase usuelle (réelle positive près de l'origine, cf. § II-3) : elles diffèrent par un facteur $(-1)^{n-|M|-1}$. Elle est également <u>incompatible</u> avec la convention de phase du groupe de symétrie SO(4) imposée par les signes des éléments de matrice de $j^{\pm}_{1,2}$ (cf. § III-3.c.α). Elles diffèrent par un facteur :

$$\langle j\ m_1\ m_2 | n_1\ n_2\ M\rangle = (-1)^{n_1 + \frac{M-|M|}{2}} \qquad (I\text{-}226)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} m_1 + m_2 = M \\ m_1 - m_2 = n_1 - n_2 \\ n_1 + n_2 + |M| + 1 = n = 2j+1 \end{cases}$$

IV-8.c.β. <u>Base couplée</u> $(\vec{U}^2, U_3)$

On peut choisir comme solutions de l'équation (I-219) des états propres de (cf. Eq. I-211) :

$$\begin{cases} U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} = \dfrac{r}{2\alpha} + \dfrac{\alpha r p^2}{2} \\ \vec{U}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = \vec{L}^2 \end{cases} \qquad (I\text{-}227)$$

avec $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}} = n$$

Ces vecteurs propres ont été étudiés au paragraphe IV-6.b.β pour le système oscillateur (α fixé). Ils sont repérés par les deux nombres quantiques n (nombre quantique principal) et ℓ (moment cinétique). On obtient un état propre pour le produit scalaire "hydrogène" en posant :

$$|n\ \ell\ M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\ n} |n\ \ell\ M)^{(n)} \qquad (I\text{-}228)$$

Il vérifie :

$$\begin{cases} L_z\ |n\ \ell\ M\rangle = M\ |n\ \ell\ M\rangle \\ \vec{U}^2\ |n\ \ell\ M\rangle = \vec{L}^2 |n\ \ell\ M\rangle = \ell(\ell+1)\ |n\ \ell\ M\rangle \\ U_3^{(n)} |n\ \ell\ M\rangle = n\ |n\ \ell\ M\rangle \\ H_0\ |n\ \ell\ M\rangle = -\dfrac{1}{2n^2} |n\ \ell\ M\rangle \end{cases} \qquad (I\text{-}229)$$

La famille $\left\{ |n\ \ell\ M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\ n} |n\ \ell\ M)^{(n)};\ n > \ell \geqslant |M| \right\}$ forme une base propre orthonormée des états liés de l'atome d'hydrogène. Elle est associée à l'ensemble complet d'observables qui commutent $(H_0, \vec{L}^2, L_z)$ et coïncide donc avec la base sphérique usuelle (cf. § II-2 et III-3.c.β).

<u>Remarque</u> : Les différentes conventions de phase usuelles sont <u>incompatibles</u> entre elles. Pour la base définie dans ce paragraphe, la convention de phase est de prendre la partie radiale réelle positive à l'infini (cf. § IV-6.b.β). Elle diffère de la convention usuelle (fonction d'onde radiale réelle positive à l'origine (Eq. I-42) par un facteur $(-1)^{n-\ell-1}$). Elle diffère également de la convention de phase des états $|j\ \ell\ M\rangle$ définis à partir du groupe de symétrie SO(4) (Eq. I-111) :

$$\langle j\ \ell\ M|n\ \ell\ M\rangle = (-1)^{n-1} \quad \text{avec } n = 2j+1 \qquad \text{(I-230)}$$

IV-8.c.γ. <u>Base couplée "lambda"</u> $(\vec{Y}^2, Y_3)$

Un autre choix de base possible consiste à utiliser le couplage $\vec{Y}$ "non standard" entre $\vec{S}$ et $\vec{T}$ étudié au paragraphe IV-6.b.γ :

$$\begin{cases} Y_1^{(\alpha)} = X_1^{(\alpha)} = T_1^{(\alpha)} - S_1^{(\alpha)} = -\alpha\left(\frac{1}{2}zp^2 - p_z(\vec{r}.\vec{p})\right) - \frac{z}{2\alpha} \\ Y_2^{(\alpha)} = X_2^{(\alpha)} = T_2^{(\alpha)} - S_2^{(\alpha)} = rp_z \\ Y_3^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} = \frac{r}{2\alpha} + \frac{\alpha r p^2}{2} \end{cases} \qquad \text{(I-232)}$$

On peut choisir comme solutions de l'équation (I-219) des états propres de $Y_3^{(\alpha)}$ et $(\vec{Y}^{(\alpha)})^2 = (Y_3^{(\alpha)})^2 - (Y_1^{(\alpha)})^2 - (Y_2^{(\alpha)})^2$ avec $\alpha = 1/\sqrt{-2E} = n$. Ces états ont été étudiés au paragraphe IV-6.b.γ pour le système oscillateur (α fixé). Ils sont repérés par les deux nombres quantiques n et λ. Pour $\alpha = 1/\sqrt{-2E} = n$, l'expression de $(\vec{Y}^{(n)})^2$ dans la couche de nombre quantique principal n est particulièrement simple :

$$(\vec{Y}^{(n)})^2 = A_x'^2 + A_y'^2 + L_z^2 = \vec{\lambda}^2 \qquad \text{(I-232)}$$

où $\vec{A}'$ désigne le vecteur de Lenz réduit et $\vec{\lambda} = (A_x', A_y', L_z)$ est le moment cinétique introduit au paragraphe III-3.c.δ (Eq. I-125).

On obtient un état propre normé pour le produit scalaire "hydrogène" en définissant :

$$|n\ \lambda\ M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\ n}\ |n\ \lambda\ M)^{(n)} \qquad \text{(I-233)}$$

Il vérifie :

$$\begin{cases} L_z\ |n\ \lambda\ M\rangle = \lambda_z\ |n\ \lambda\ M\rangle = M\ |n\ \lambda\ M\rangle \\ (\vec{Y}^{(n)})^2\ |n\ \lambda\ M\rangle = \vec{\lambda}^2\ |n\ \lambda\ M\rangle = \lambda(\lambda+1)\ |n\ \lambda\ M\rangle \\ Y_3^{(n)}\ |n\ \lambda\ M\rangle = U_3^{(n)}\ |n\ \lambda\ M\rangle = n\ |n\ \lambda\ M\rangle \\ H_0\ |n\ \lambda\ M\rangle = -\dfrac{1}{2n^2}\ |n\ \lambda\ M\rangle \end{cases} \qquad \text{(I-234)}$$

La famille $\left\{ |n\ \lambda\ M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\ n}\ |n\ \lambda\ M)^{(n)};\ n > \lambda \geqslant |M| \right\}$ forme une base propre orthonormée des états liés de l'atome d'hydrogène [64]. Elle est associée à l'ensemble complet d'observables qui commutent $(H_0, \vec{\lambda}^2, \lambda_z)$ et coïncide donc avec la base couplée "lambda" étudiée au paragraphe III-3.c.δ dans le cadre du groupe de symétrie (à un facteur de phase $\exp(i\pi\ (\frac{n+M}{2} - 1))$ près).

IV-8.d. Fonctions Sturmiennes

Dans ce paragraphe, nous montrons le lien profond existant entre les bases de fonctions introduites précédemment et les fonctions spéciales dites "Sturmiennes". Nous expliquons pourquoi celles-ci permettent des calculs numériques efficaces pour les problèmes mettant en jeu l'interaction coulombienne.

Le paragraphe précédent a montré l'équivalence de la couche atomique n avec un système oscillateur de fréquence 1/n. Les fonctions d'onde hydrogénoïdes sphériques usuelles s'obtiennent comme états propres du générateur $U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)}$ (et de $\vec{U}^2$) du groupe dynamique SO(2,2) pour la valeur $\alpha = n$ dépendant de la couche d'énergie (rappelons que $U_3^{(\alpha)}$ est proportionnel à l'hamiltonien du système oscillateur de fréquence $1/\alpha = 1/n$).

Les états propres du système oscillateur à fréquence fixe (états propres de $U_3^{(\alpha)}$ et $\vec{U}^2$ avec α fixe) ne coïncident pas avec les états propres hydrogénoïdes. Ils forment cependant par construction une base complète discrète de l'espace des états atomiques, orthonormée pour le produit scalaire oscillateur. Les fonctions d'onde atomiques associées ne sont pas fonctions propres de l'atome d'hydrogène (sauf pour celles de la couche α si α est entier) et ne sont pas orthonormées pour le produit scalaire hydrogène ; elles sont appellées fonctions Sturmiennes [65]-[69] (cf. Fig. I-16).

On passe d'un état propre hydrogénoïde à un état propre de la base

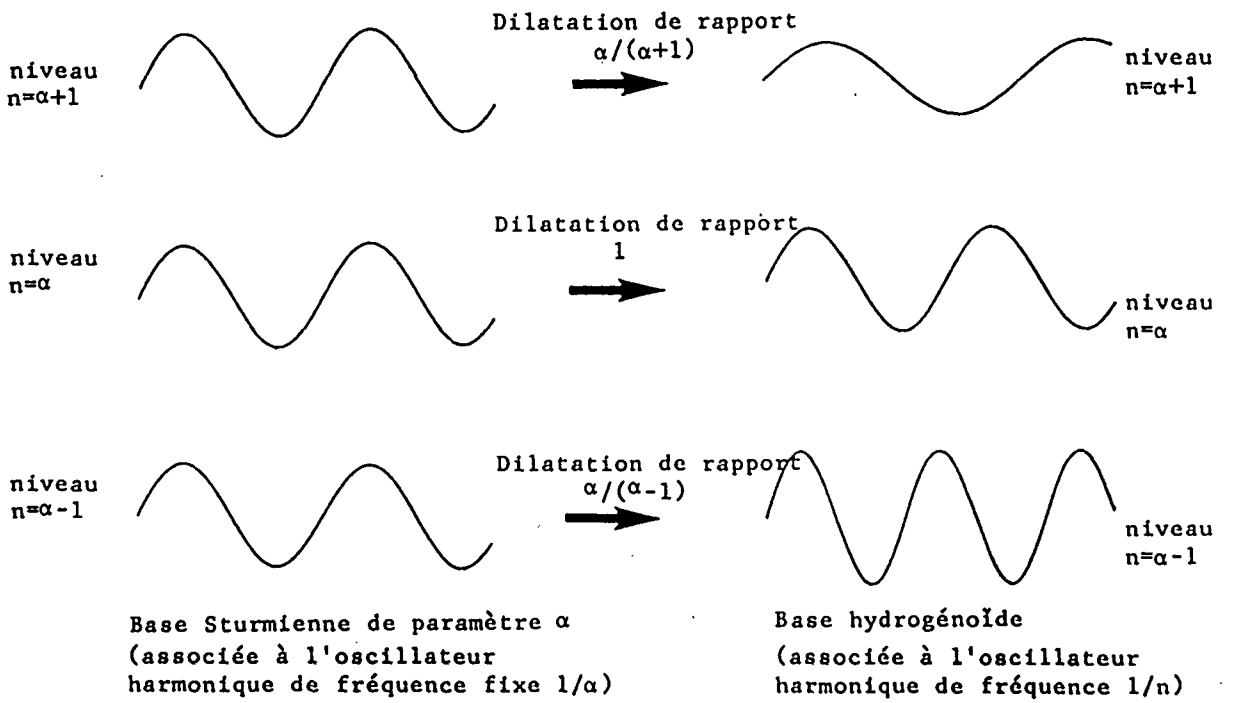
Sturmienne en modifiant la fréquence du système oscillateur associé de $1/n$ à $1/\alpha$. D'après le paragraphe IV-7, une transformation de dilatation simultanée sur les deux oscillateurs $\vec{S}$ (selon μ) et $\vec{T}$ (selon ν) permet d'effectuer cette modification (cf. Fig. I-16) :

<u>Base découplée</u> : $|n_1\ n_2\ M)^{(\alpha)} = \exp\ (-i\ \log(n/\alpha)\ (S_2 + T_2))\ |n_1\ n_2\ M)^{(n)}$

(I-235)

<u>Base couplée</u> : $|n\ \ell\ M)^{(\alpha)} = \exp\ (-i\ \log(n/\alpha)\ U_2)\ |n\ \ell\ M)^{(n)}$

où $U_2 = S_2 + T_2 = -\vec{r}.\vec{p} + i$ (cf. Eq. I-211) est le générateur infinitésimal des dilatations.



<u>Figure I-16</u> : Correspondance entre les bases de fonctions Sturmiennes et hydrogénoïdes. On passe de l'une à l'autre par une dilatation dont le rapport dépend du degré d'excitation de l'état considéré.

Pour $n = \alpha$ (α entier), les deux fonctions coïncident.

Le passage entre les bases hydrogénoïdes et Sturmiennes s'effectue donc par une dilatation de rapport n/α (ce rapport dépendant bien sûr de l'état atomique n considéré). Les représentations statiales des fonctions d'onde hydrogénoïdes ont été étudiées au paragraphe II-2 (Eq. I-42). Celles des fonctions Sturmiennes s'obtiennent par action d'une transformation de dilatation, c'est-à-dire en changeant l'unité de longueur (cf. Fig. I-16) :

$$\langle r\ \theta\ \varphi | n\ \ell\ M\rangle^{(\alpha)} = \langle r\ \theta\ \varphi |\ \exp\ (-i\ \log(n/\alpha)\ U_2)\ | n\ \ell\ M\rangle^{(n)} \qquad \text{(I-236)}$$

D'après l'équation (I-203), on a :

$$\langle r\ \theta\ \varphi |\ \exp\ (-i\ \log(n/\alpha)\ U_2) = n/\alpha\ \langle nr/\alpha\ \theta\ \varphi | \qquad \text{(I-237)}$$

D'où on obtient la représentation spatiale des fonctions Sturmiennes :

$$\langle r\ \theta\ \varphi | n\ \ell\ M\rangle^{(\alpha)} = \frac{(-1)^{n-\ell-1}\ 2\sqrt{2}}{\alpha\ (2\ell+1)!} \sqrt{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}} \left(\frac{2r}{\alpha}\right)^{\ell} e^{-r/\alpha}$$

$$F(-n+\ell+1, 2\ell+2, \frac{2r}{\alpha})\ Y_{\ell}^{M}(\theta,\varphi) \qquad \text{(I-238)}$$

On retrouve ainsi la définition habituelle des fonctions Sturmiennes [65]-[68].

Les fonctions Sturmiennes s'obtiennent donc à partir des fonctions hydrogénoïdes en remplaçant la dépendance en r/n par une dépendance fixe en r/α. Dans le cas particulier où α est entier, les fonctions Sturmiennes de la couche $n = \alpha$ coïncident avec les fonctions hydrogénoïdes (cf. Fig. I-16).

Les fonctions Sturmiennes présentent un avantage <u>CAPITAL</u> : par construction, elles engendrent la totalité de l'espace des états (<u>discrets et continus</u>) et forment la base d'une représentation discrète irréductible du groupe dynamique SO(2,2). Dans cette base, les générateurs du groupe ont des éléments de matrice très simples (Eq. I-190 et I-197). Or les formules (I-211) montrent que ces générateurs s'expriment simplement en fonction de r, p^2, z, p_z, etc ... Dans la base Sturmienne, les éléments de matrice d'opérateurs tels que z - par exemple - s'évaluent facilement sous forme algébrique et présentent des règles de sélection élémentaires [69][70]. Ce n'est pas le cas dans la base hydrogénoïde où l'opérateur z a des éléments de matrice non nuls entre tous les niveaux discrets et continus. La base Sturmienne est donc bien adaptée à la perturbation du potentiel coulombien par des opérateurs s'exprimant simplement en fonction des générateurs du groupe dynamique : en acceptant de manipuler une base non orthornormée, on simplifie considérablement les calculs. Ce point sera développé dans le chapitre III. L'éfficacité des fonctions Sturmiennes pour les calculs est d'ailleurs bien connue depuis longtemps, bien que la raison profonde sous-jacente (base d'une représentation irréductible du groupe dynamique) soit le plus souvent occultée.

L'analyse du paragraphe précédent permet d'introduire plusieurs types de bases "Sturmiennes" : outre la base sphérique Sturmienne usuelle (base couplée), on peut construire une base "Sturmienne parabolique" (base

découplée) et une base "Sturmienne lambda" (base couplée $(\vec{Y}^2, Y_3)$). Nous verrons que chacune de ces bases est bien adaptée à certains problèmes d'interaction avec des champs extérieurs intenses, car les éléments de matrice du hamiltonien y sont simples.

L'intéret fondamental de ces bases est, répétons-le, qu'elles sont discrètes et complètes et permettent de représenter simultanément le spectre discret et le spectre continu au prix, il est vrai, de la perte de l'orthogonalité.

Remarque : Par rapport aux fonctions Sturmiennes utilisées dans la référence [68], il existe un facteur de phase $(-1)^{n-\ell-1}$ dû à des conventions différentes. Le paramètre ξ de cette référence est relié à notre paramètre α par $\xi = 2/\alpha$. La fréquence oscillateur équivalente est $1/\alpha = \xi/2$.

IV-8.e. Calcul d'éléments de matrice

Les paragraphes précédents ont permis de montrer les deux points importants suivants :

- Dans une base Sturmienne, les éléments de matrice d'opérateurs tels que z, r ... sont très faciles à calculer ;
- Le passage de la base hydrogénoïde à la base Sturmienne fait intervenir une dilatation dont les éléments de matrice sont connus (cf. § IV-7).

En combinant ces deux possibilités, on peut calculer les éléments de matrice entre états hydrogénoïdes. Si les deux états ont même énergie, la dilatation n'intervient pas et le calcul est élémentaire (cf. § α ci-dessous). Dans le cas contraire, le calcul est un peu compliqué, mais cependant bien plus simple qu'en usant de techniques traditionnelles (cf. § β ci-dessous). Illustrons ceci en calculant les éléments de matrice de z.

IV-8.e.α. Evaluation de $\langle n|z|n\rangle$

Nous utilisons l'équivalence avec le système oscillateur. D'après les équations (I-216) et (I-223), l'élément de matrice recherché en base parabolique est relié à l'élément de matrice du système oscillateur par :

$$\langle n_1\ n_2\ M|z|n_1'\ n_2'\ M\rangle = \frac{1}{2n^2}\,{}^{(n)}(n_1\ n_2\ M|2rz|n_1'\ n_2'\ M)^{(n)} \qquad \text{(I-239)}$$

r et z s'expriment en fonction des générateurs infinitésimaux du groupe dynamique SO(2,2) (Eq. I-211) :

$$\begin{cases} r = n\ (S_1^{(n)} + T_1^{(n)} + S_3^{(n)} + T_3^{(n)}) & \text{(I-240)} \\ z = n\ (S_1^{(n)} - T_1^{(n)} + S_3^{(n)} - T_3^{(n)}) & \text{(I-241)} \end{cases}$$

Pour obtenir les éléments de matrice de rz à l'intérieur d'une couche d'énergie donnée, il suffit de conserver dans le produit rz les termes ne changeant pas le nombre quantique principal, du type $S_3^{(n)\,2}$ ou $S_+^{(n)}T_-^{(n)}$ ...

Si P_n désigne le projecteur sur la couche n, on obtient alors (avec $S_3^{(n)} + T_3^{(n)} = n$) :

$$P_n 2rzP_n = 3n^2\ P_n(S_3^{(n)\,2} - T_3^{(n)\,2})P_n = 3n^3\ P_n(S_3^{(n)} - T_3^{(n)})P_n \qquad \text{(I-242)}$$

D'après l'équation (I-212), $X_3^{(n)} = T_3^{(n)} - S_3^{(n)}$ coïncide dans la couche n avec le vecteur de Lenz réduit $A_z' = n\ A_z$. D'autre part, les éléments de matrice de $S_3^{(n)}$ et $T_3^{(n)}$ sont donnés par la formule (I-190). On obtient :

$$\langle n_1\ n_2\ M|z|n_1'\ n_2'\ M\rangle = -\frac{3}{2}\,n\ \langle n_1\ n_2\ M|A_z'|n_1'\ n_2'\ M\rangle = -\frac{3}{2}\,n\ (n_1 - n_2)\ \delta_{n_1,n_1'} \qquad \text{(I-243)}$$

On retrouve ainsi très simplement le "remplacement de Pauli" à l'intérieur d'une couche d'énergie fixée (cf. § II-3.c et III-3.d) :

$$z \leftrightarrow -\frac{3}{2}\,n\ A_z' \leftrightarrow -\frac{3}{2}\,n^2\ A_z \qquad \text{(I-244)}$$

Cette priorité remarquable trouve ici une interprétation algébrique simple : l'opérateur z s'exprime simplement en fonction des générateurs du groupe dynamique qui, <u>à l'intérieur d'une couche d'énergie fixée</u>, coïncident avec les générateurs du groupe de symétrie, ce qui permet d'obtenir un résultat algébrique simple.

Le même type de calcul est possible pour tous les opérateurs s'exprimant simplement en fonction des générateurs du groupe dynamique. On peut par exemple exprimer les éléments de matrice de $\rho^2 = x^2 + y^2$ en fonction du moment cinétique et du vecteur de Lenz (voir chapitre II, partie IV).

IV-8.e.β. <u>Evaluation de $\langle n|z|n'\rangle$</u>

La formule (I-149) relie entre eux les éléments de matrice de z et p_z entre fonctions d'onde hydrogénoïdes :

$$\langle n\ \ell\ M|z|n'\ \ell'\ M\rangle = \frac{2i\ n^2\ n'^2}{(n^2-n'^2)} \langle n\ \ell\ M|p_z|n'\ \ell'\ M\rangle \qquad \text{(I-245)}$$

Ces derniers se calculent rapidement en utilisant l'équivalence avec le système oscillateur :

$$\langle n\ \ell\ M|p_z|n'\ \ell'\ M\rangle = \frac{1}{2nn'}\ {}^{(n)}(n\ \ell\ M|2rp_z|n'\ \ell'\ M)^{(n')} \qquad \text{(I-246)}$$

D'après l'équation (I-211), rp_z est égal au générateur $X_2 = T_2 - S_2$ du groupe dynamique SO(2,2) et ses éléments de matrice sont donnés par les équations (I-197). ${}^{(n)}(n\ \ell\ M|T_2-S_2$ se décompose sur les 4 états ${}^{(n)}(n\pm1\ \ell\pm1\ M|$. Pour calculer l'élément de matrice recherché, il reste à calculer le recouvrement entre ces 4 états et l'état $|n'\ \ell'\ M)^{(n')}$. Ceci se fait en utilisant la base Sturmienne (α=n). En effet, d'après la formule (I-235) :

$$|n'\ \ell'\ M)^{(n')} = \exp\ (-i\ \log(n/n')\ U_2)\ |n'\ \ell'\ M)^{(n)} \qquad \text{(I-247)}$$

On obtient donc la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$ et :

$$\langle n\ \ell\ M|z|n'\ \ell-1\ M\rangle = -\frac{n\ n'}{(n^2-n'^2)}\sqrt{\frac{\ell^2-M^2}{4\ell^2-1}}$$

$$\Big\{\sqrt{(n-\ell)(n-\ell+1)}\ {}^{(n)}(n+1\ \ell-1\ M|\ \exp(-i\ \log(n/n')\ U_2)\ |n'\ \ell-1\ M)^{(n)}$$

$$-\sqrt{(n+\ell)(n+\ell-1)}\ {}^{(n)}(n-1\ \ell-1\ M|\ \exp(-i\ \log(n/n')\ U_2)\ |n'\ \ell-1\ M)^{(n)}\Big\} \qquad \text{(I-248)}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur dilatation $\exp(-i\ \log(n/n')\ U_2)$ sont donnés par la formule (I-210). Il n'y a pas de règle de sélection sur les valeurs de n. Ceci montre que les éléments de matrice de z possédent une règle de sélection sur n en base Sturmienne, mais pas en base hydrogénoïde.

En remplaçant les deux éléments de matrice de l'opérateur dilatation dans l'équation (I-248) par leur expression (I-210), on fait apparaître deux fonctions hypergéométriques et on retrouve la formule de Gordon (I-49).

Cette méthode est beaucoup plus rapide que les méthodes habituelles qui font intervenir les fonctions d'onde sous forme explicite [12],[24]. Il s'agit là d'un grand intérêt du groupe dynamique : beaucoup de quantités sont calculables facilement en raisonnant au niveau de la structure du groupe, ce qui évite la manipulation des fonctions spéciales, rapidement fastidieuses et source d'erreurs.

Les mêmes techniques permettent de calculer les éléments de matrice d'autres opérateurs r^2, z^2, etc ...

IV-9. Le groupe dynamique complet SO(4,2)

Dans ce paragraphe, nous construisons le groupe dynamique SO(4,2) de l'atome d'hydrogène. Ce groupe permet de relier entre eux tous les niveaux de l'atome d'hydrogène dans une seule représentation irréductible. Il est donc bien adapté à l'étude de problèmes où l'on brise totalement la symétrie coulombienne (par exemple champs électrique et magnétique non colinéaires intenses, collisions, double excitation...)

IV-9.a. Construction du groupe dynamique SO(4,2)

Dans le paragraphe précédent IV-8, nous avons construit un groupe dynamique respectant l'invariance par rotation autour de l'axe z, c'est-à-dire que nous n'avons pas exploité l'invariance par rotation globale (autour de n'importe quel axe).

Un groupe dynamique tenant compte de cette invariance doit donc contenir au moins le produit du groupe des rotations SO(3) par le groupe dynamique SO(2,2). Pour tenir compte de la symétrie dynamique de l'atome d'hydrogène, il doit également contenir un sous-groupe SO(4) (états liés) et un sous groupe SO(3,1) (états du continuum). Le plus petit groupe contenant tous ces sous-groupes est le groupe SO(4,2) (rotations ou pseudo-rotations dans un espace à 6 dimensions : 4 dimensions normales et 2 dimensions hyperboliques). C'est le groupe des transformations linéaires réelles conservant $x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-x_5^2-x_6^2$. Les rotations dans le sous-espace (1,2,3,4) forment le groupe de symétrie SO(4) étudié dans la partie III de ce chapitre.

D'après la formule (I-212), le générateur $X_3^{(\alpha)}$ du groupe dynamique SO(2,2) coïncide avec la composante A'_z du vecteur de Lenz réduit, générateur infinitésimal des rotations dans le plan (34) (cf. § III-2.a et tableau I-2). Il suffit alors d'identifier le groupe dynamique SO(2,2) au sous-groupe des rotations dans le sous-espace (3,4,5,6) (qui commutent évidemment avec les rotations dans le plan (12) engendrées par L_z). Pour identifier les générateurs restants, il suffit de remplacer l'axe 3 par les axes 1 ou 2, c'est-à-dire de construire les sous-groupes SO(2,2) des rotations dans les sous-espaces (1,4,5,6) et (2,4,5,6). Ceci se fait simplement en remplaçant z par x ou y dans les équations (I-211). Nous construisons ainsi les 15 générateurs du groupe dynamique SO(4,2) :

$$\begin{cases} \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \\ \vec{M}^{(\alpha)} = \alpha \left(\frac{1}{2}\vec{r}p^2 - \vec{p}(\vec{r}.\vec{p})\right) - \frac{\vec{r}}{2\alpha} \\ \vec{V}^{(\alpha)} = \alpha \left(\frac{1}{2}\vec{r}p^2 - \vec{p}(\vec{r}.\vec{p})\right) + \frac{\vec{r}}{2\alpha} \\ \vec{W} = r\vec{p} \\ V_4 = -U_2^{(\alpha)} = \vec{r}.\vec{p} - i \\ W_4^{(\alpha)} = -U_1^{(\alpha)} = \frac{\alpha r p^2}{2} - \frac{r}{2\alpha} \\ N^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)} = \frac{\alpha r p^2}{2} + \frac{r}{2\alpha} \end{cases} \qquad \text{(I-249)}$$

En utilisant les relations de commutation du tableau (I-2), on est conduit à identifier les générateurs de la façon suivante :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{ij} \equiv \epsilon_{ijk} L_k & (i,j,k) \in \{1,2,3\} \\ \mathcal{L}_{i4} \equiv M_i^{(\alpha)} & i \in \{1,2,3\} \\ \mathcal{L}_{i5} \equiv V_i^{(\alpha)} & i \in \{1,2,3,4\} \\ \mathcal{L}_{i6} \equiv W_i^{(\alpha)} & i \in \{1,2,3,4\} \\ \mathcal{L}_{56} \equiv N^{(\alpha)} \end{cases} \qquad \text{(I-250)}$$

afin d'obtenir les relations de commutation de SO(4,2) (cf. appendice II et tableau I-3) :

$$\begin{aligned} [\mathcal{L}_{jk}, \mathcal{L}_{j\ell}] &= i\, \mathcal{L}_{k\ell} \text{ si } j \in \{1,2,3,4\} \\ &= -i\, \mathcal{L}_{k\ell} \text{ si } j \in \{5,6\} \end{aligned} \qquad \text{(I-251)}$$

<u>Remarque</u> : Il existe un arbitraire de signe dans la définition des générateurs infinitésimaux. En effet, rien n'empêche de "retourner" un axe i et de changer tous les générateurs $\mathcal{L}_{ij}$ en $-\mathcal{L}_{ij}$, ce qui n'affecte pas les relations de commutation (I-251). Il n'existe malheureusement aucune convention établie et aucune ne s'impose physiquement. L'évolution des signes dans les articles de A.O.BARUT (références [3],[51],[52]) liée au retournement des axes 4,5,6 en est un bon exemple. Nous avons choisi la convention de signe de la référence [3] qui possède l'avantage d'être cohérente avec les paragraphes précédents sur le groupe de symétrie SO(4) et le groupe dynamique

SO(2,2).

De même, il n'existe pas de notation établie pour les générateurs infinitésimaux. Ainsi l'opérateur que nous notons N est parfois noté S ou Γ_0... Nous utiliserons les notations de la référence [10], qui ne présentent pas d'ambiguité. Nous donnons ci-dessous la correspondance entre nos notations et celles de A.O.BARUT dans la référence [3].

Générateur		*Nos notations*		*Notations de la référence [3] (pour α=1)*
Moment cinétique	⇔	$\vec{L}$	⇔	$\vec{J}$
Vecteur de Lenz réduit	⇔	$\vec{M}^{(\alpha)}$	⇔	$\vec{A}$
(pour $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$)				
		$\vec{V}^{(\alpha)}$	⇔	$\vec{M}$
		$\vec{W}$	⇔	$\vec{\Gamma}$
Dilatation	⇔	V_4	⇔	T
		$W_4^{(\alpha)}$	⇔	Γ_4
Nombre quantique principal	⇔	$N^{(\alpha)}$	⇔	Γ_0
(pour $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$)				*(I-252)*

Le générateur $\mathcal{L}_{45} \equiv V_4 = - U_2^{(\alpha)}$ engendre les transformations de dilatation. Ces transformations permettent de modifier la valeur du paramètre α (cf. § IV-7). Tous les générateurs commutant avec $\mathcal{L}_{45}$ (c'est-à-dire agissant dans le sous-espace (1,2,3,6)) ne dépendent donc pas de α. Ce sont les composantes de $\vec{L}$ et $\vec{W}$ comme on peut le vérifier sur les formules (I-249). Les 8 autres générateurs dépendent de α ($\vec{M}^{(\alpha)}$, $\vec{V}^{(\alpha)}$, $W_4^{(\alpha)}$ et $N^{(\alpha)}$), car ils ne commutent pas avec $\mathcal{L}_{45}$.

IV-9.b. Propriétés du groupe dynamique - Sous-groupes

Le groupe dynamique complet SO(4,2) a été étudié en détail par A.O.BARUT et ses collaborateurs [3]. Il a en particulier montré que l'espace des états de l'atome d'hydrogène est la base d'une représentation irréductible de SO(4,2). On peut à l'aide de ce groupe, transformer n'importe quel état en n'importe quel autre et traiter ainsi globalement l'ensemble des états. Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons des sous-groupes de ce groupe dynamique. Nous ne détaillerons donc pas ici l'étude de SO(4,2). Le lecteur intéressé se reportera aux références [3] et [10] (par exemple pour connaître les éléments de matrice des générateurs) ou bien au paragraphe IV-9.c où cette question est abordée sous un éclairage légèrement différent.

Notons cependant que ce groupe SO(4,2) permet d'unifier l'ensemble des résultats des paragraphes précédents. En effet, on construit comme suit

	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	V_1	V_2	V_3	V_4	W_1	W_2	W_3	W_4	N
$L_1 = \mathcal{L}_{23}$	0	L_3	$-L_2$	0	M_3	$-M_2$	0	V_3	$-V_2$	0	0	W_3	$-W_2$	0	0
$L_2 = \mathcal{L}_{31}$		0	L_1	$-M_3$	0	M_1	$-V_3$	0	V_1	0	$-W_3$	0	W_1	0	0
$L_3 = \mathcal{L}_{12}$			0	M_2	$-M_1$	0	V_2	$-V_1$	0	0	W_2	$-W_1$	0	0	0
$M_1 = \mathcal{L}_{14}$				0	L_3	$-L_2$	V_4	0	0	$-V_1$	W_4	0	0	$-W_1$	0
$M_2 = \mathcal{L}_{24}$					0	L_1	0	V_4	0	$-V_2$	0	W_4	0	$-W_2$	0
$M_3 = \mathcal{L}_{34}$						0	0	0	V_4	$-V_3$	0	0	W_4	$-W_3$	0
$V_1 = \mathcal{L}_{15}$							0	$-L_3$	L_2	$-M_1$	N	0	0	0	W_1
$V_2 = \mathcal{L}_{25}$								0	$-L_1$	$-M_2$	0	N	0	0	W_2
$V_3 = \mathcal{L}_{35}$									0	$-M_3$	0	0	N	0	W_3
$V_4 = \mathcal{L}_{45}$										0	0	0	0	N	W_4
$W_1 = \mathcal{L}_{16}$											0	$-L_3$	L_2	$-M_1$	$-V_1$
$W_2 = \mathcal{L}_{26}$												0	$-L_1$	$-M_2$	$-V_2$
$W_3 = \mathcal{L}_{36}$													0	$-M_3$	$-V_3$
$W_4 = \mathcal{L}_{46}$														0	$-V_4$
$N = \mathcal{L}_{56}$															0

<u>Tableau I-3</u> : Relations de commutation entre générateurs infinitésimaux du groupe dynamique SO(4,2). Par exemple, le commutateur de M_2 et W_4 s'obtient (à i près) à l'intersection de la cinquième ligne (M_2) et de la quatorzième colonne (W_4) :

$$[M_2, W_4] = -i\ W_2$$

les sous-groupes "intéressants" :

- En considérant les transformations agissant dans le sous-espace (1,2,3,4), on construit le groupe de symétrie SO(4) des états liés. En effet, toutes ces transformations commutent avec $\mathcal{L}_{56} \equiv N^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)}$ qui est le nombre quantique principal n (pour $\alpha = 1/\sqrt{-2E} = n$). Les 6 générateurs sont les composantes de $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ et $\vec{M}^{(\alpha)} = \alpha\left(\frac{1}{2}\vec{r}p^2 - \vec{p}(\vec{r}.\vec{p})\right) - \frac{\vec{r}}{2\alpha}$. Pour $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$, l'action de $\vec{M}^{(\alpha)}$ dans le sous-espace d'énergie E<0 est celle du vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$. On retrouve ainsi le groupe de symétrie SO(4) étudié au paragraphe III-3.

- En considérant les transformations agissant dans le sous-groupe (1,2,3,5) (3 directions normales et 1 direction hyperbolique), on construit le groupe de symétrie SO(3,1) des états du continuum. En effet, toutes ces transformations commutent avec $\mathcal{L}_{46} \equiv W_4^{(\alpha)} = -U_1^{(\alpha)} = \frac{\alpha r p^2}{2} - \frac{r}{2\alpha}$ qui possède un spectre continu et dont les états propres sont les états hydrogénoïdes pour $\alpha = 1/\sqrt{2E}$. Les 6 générateurs sont les composantes de $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ et $\vec{V}^{(\alpha)} = \alpha\left(\frac{1}{2}\vec{r}p^2 - \vec{p}(\vec{r}.\vec{p})\right) + \frac{\vec{r}}{2\alpha}$. Pour $\alpha = 1/\sqrt{2E}$, l'action de $\vec{V}^{(\alpha)}$ dans le sous-espace d'énergie E>0 est celle du vecteur de Lenz réduit $\vec{A}''$ (Eq.I-84). On retrouve le groupe de symétrie SO(3,1) étudié au paragraphe III-1.b.

- Les deux groupes précédents possèdent un sous-groupe SO(3) commun (transformations agissant dans le sous-espace (1,2,3)) engendré par les 3 composantes de $\vec{L}$, traduisant l'invariance par rotation dans l'espace réel.

- En considérant les transformations agissant dans le sous-espace (3,4,5,6) (2 directions normales et 2 directions hyperboliques), on construit le sous-groupe dynamique SO(2,2). En effet, toutes ces transformations commutent avec $\mathcal{L}_{12} \equiv L_z = M$, moment cinétique le long de z. Les 6 générateurs sont :

$$\left\{\begin{array}{lllll}
\mathcal{L}_{34} \equiv M_3^{(\alpha)} & = & X_3^{(\alpha)} & = & T_3^{(\alpha)} - S_3^{(\alpha)} \\
\mathcal{L}_{35} \equiv V_3^{(\alpha)} & = - & X_1^{(\alpha)} & = & S_1^{(\alpha)} - T_1^{(\alpha)} \\
\mathcal{L}_{36} \equiv W_3 & = & X_2 & = & T_2 - S_2 \quad \text{(indépendant de } \alpha) \\
\mathcal{L}_{45} \equiv V_4 & = - & U_2 & = - & S_2 - T_2 \quad \text{(indépendant de } \alpha) \\
\mathcal{L}_{46} \equiv W_4^{(\alpha)} & = - & U_1^{(\alpha)} & = - & S_1^{(\alpha)} - T_1^{(\alpha)} \\
\mathcal{L}_{56} \equiv N^{(\alpha)} & = & U_3^{(\alpha)} & = & S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)}
\end{array}\right. \qquad \text{(I-253)}$$

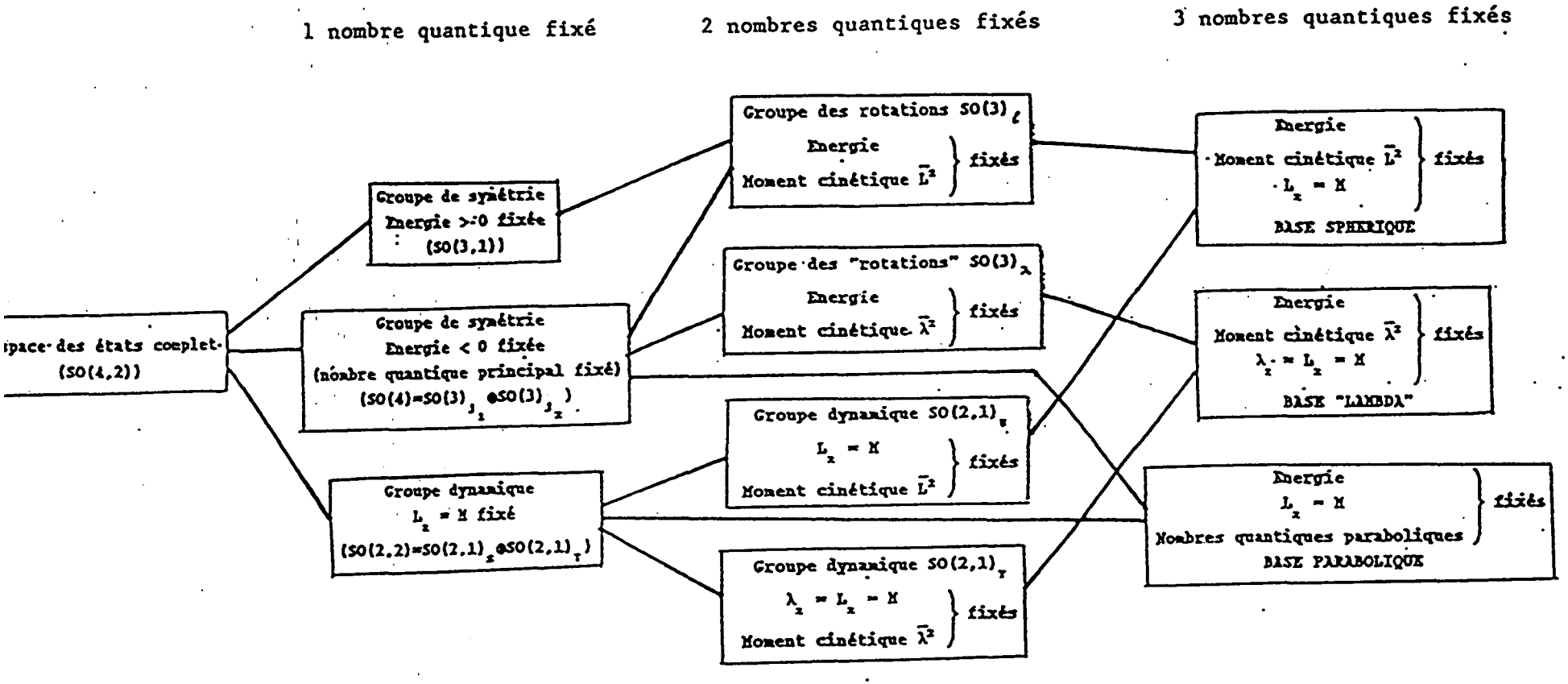


Figure I-17 : Récapulatif des principales bases hydrogénoïdes (sphérique, parabolique et "lambda") et des chaînes de sous-groupes permettant de les construire. Chaque trait représente un élément de la chaîne de sous-groupes. Par exemple, la base sphérique peut être construite à partir des chaînes :

$$SO(4,2) \supset SO(4) \supset SO(3)_\ell \supset SO(2)_{L_z}$$

ou

$$SO(4,2) \supset SO(2,2) \supset SO(2,1)_\eta \supset SO(2)_{U_3}$$

On retrouve ainsi le groupe dynamique SO(2,2) étudié au paragraphe IV-8. Un autre système de générateurs est constitué des composantes de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ correspondant à la séparation en coordonnées paraboliques et à l'isomorphisme SO(2,2) = SO(2,1) ⊗ SO(2,1) (cf. § IV-6).

▪ En considérant les transformations agissant dans le sous-espace (4,5,6) on construit un groupe dynamique SO(2,1), sous-groupe du groupe SO(2,2) précédent. Ces transformations commutent avec les transformations agissant dans le sous-espace (1,2,3), c'est-à-dire les <u>rotations dans l'espace usuel</u> engendrées par $\vec{L}$. Les 3 générateurs sont : ($W_4^{(\alpha)} = -U_1^{(\alpha)}$, $V_4 = -U_2$, $N^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)}$) qui, comme on peut le vérifier sur les équations (I-249), ne dépendent pas des variables angulaires. Le sous-groupe dynamique $SO(2,1)_U$ engendré a été étudiée au paragraphe IV-8.c.β. Les représentations irréductibles sont caractérisées par la valeur de $\vec{U}^2 = \vec{L}^2 = \ell(\ell+1)$ et la base propre associée ($\vec{U}^2, U_3^{(\alpha)}$) est la base sphérique.

▪ De même, les transformations agissant dans le sous-espace (3,5,6) forment un groupe dynamique SO(2,1), sous-groupe de SO(2,2). Les 3 générateurs sont ($W_3 = X_2$, $V_3^{(\alpha)} = -X_1^{(\alpha)}$, $N^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)}$). Le sous-groupe dynamique $SO(2,1)_Y$ engendré a été étudié au paragraphe IV-8.c.γ. La base propre associée ($\vec{Y}^2$, $Y_3^{(\alpha)} = U_3^{(\alpha)}$) est la base couplée "lambda".

La figure I-17 résume la structure de ces différents sous-groupes.

<u>Remarque</u> : En toute rigueur, les axes 5 et 6 étant hyperboliques, les sous-groupes générés sont des sous-groupes SO(1,2) obtenus à partir de SO(2,1) en changeant un ou deux signes. Ceci explique les signes - apparaissant dans les générateurs $W_4^{(\alpha)}$, V_4 et $V_3^{(\alpha)}$ (par rapport aux signes utilisées au paragraphe IV-8). Ils sont intrinsèques à la structure du groupe SO(4,2) ; les supprimer ici reviendrait soit à détruire la cohérence des conventions de signe, soit à les faire réapparaitre ailleurs.

IV-9.c. <u>Equivalence avec un oscillateur harmonique de dimension 4 - Réalisation oscillateur de l'algèbre dynamique SO(4,2)</u>

Dans ce paragraphe, nous présentons une approche légèrement différente du groupe dynamique complet SO(4,2), sans doute plus simple conceptuellement, mais dont le sens physique est moins immédiatement accessible [71]-[73].

Dans les paragraphes précédents, nous avons fortement priviligié l'invariance par rotation autour de l'axe z. Nous avons ainsi construit le groupe dynamique SO(2,2) (à L_z fixé) , puis nous avons utilisé l'invariance par rotation autour d'un axe quelconque pour construire un groupe dynamique plus grand SO(4,2). A l'aide du groupe SO(2,2), nous savons relier entre

eux des états de même valeur de L_z (par exemple, on peut calculer les éléments de matrice de z), puis en utilisant l'invariance par rotation et le théorème de Wigner-Eckart, nous savons relier entre eux des états de M différents (par exemple, calculer les éléments de matrice de z). Cependant, si l'on choisit une base d'états ne possédant plus d'axe de symétrie géométrique (par exemple, en présence de champs électrique et magnétique perpendiculaires), on mélange toutes les valeurs de M et les calculs deviennent rapidement inextricables.

Pour surmonter cette difficulté, on peut repenser le problème à la base sans privilégier l'invariance par rotation autour d'un axe.

Considérons un espace à 4 dimensions défini par des coordonnées cartésiennes (s_1, s_2, s_3, s_4). Nous définissons les coordonnées cylindriques $(s, \alpha, \beta, \gamma)$ par :

$$\begin{cases} s_1 = s \cos\alpha \cos\beta \\ s_2 = s \cos\alpha \sin\beta \\ s_3 = s \sin\alpha \cos\gamma \\ s_4 = s \sin\alpha \sin\gamma \end{cases} \qquad \text{(I-254)}$$

Construisons alors une fonction d'onde $\psi(r,\theta,\varphi)$ état propre de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène pour l'énergie E. La transformation de Kustaanheimo-Stiefel [74] consiste à plonger l'espace tridimensionnel usuel (r,θ,φ) dans l'espace quadridimensionnel précédent :

$$\begin{cases} s = \sqrt{2r} \\ \alpha = \theta/2 \\ \beta+\gamma = \varphi \end{cases} \qquad \text{(I-255)}$$

Quelques manipulations élémentaires montrent que l'équation de Schrödinger (I-31) se réécrit alors simplement :

$$\left[- \vec{\nabla}_4^2 - 2Es^2 - 4 \right] \psi(\vec{s}) = 0 \qquad \text{(I-256)}$$

où $\vec{\nabla}_4^2$ désigne le laplacien quadridimensionnel :

$$\vec{\nabla}_4^2 = \sum_{i=1}^{4} \frac{\partial^2}{\partial s_i^2} \qquad \text{(I-257)}$$

L'équation (I-256) montre que ψ est une fonction propre de l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à 4 dimensions. En revanche, la réciproque n'est pas vraie. Toute fonction propre de l'oscillateur harmonique quatridimensionnel n'est pas fonction propre de l'atome d'hydrogène. En effet, la transformation (I-255) n'est pas biunivoque : à

une valeur de φ, correspond une famille de valeurs du couple (β,γ) vérifiant $\beta+\gamma=\varphi$. Les fonctions d'onde atomiques sont donc soumises à une contrainte et ne doivent dépendre que de $\beta+\gamma$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - \frac{\partial}{\partial\gamma}\right)\psi(\vec{s}) = 0 \qquad \text{(I-258)}$$

Le couple d'équations (I-256),(I-258) décrivant un oscillateur harmonique isotrope à 4 dimensions sous contrainte est équivalent à l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène à 3 dimensions.Pour déduire le groupe de symétrie (resp. groupe dynamique) de l'atome d'hydrogène, il suffit donc de considérer la partie du groupe de symétrie (resp. groupe dynamique) de l'oscillateur harmonique à 4 dimensions respectant la contrainte (I-258).

L'opérateur $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\beta}$ (resp. $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\gamma}$) représente le moment cinétique dans le plan (s_1,s_2) (resp. (s_3,s_4)) . La contrainte (I-258) s'interpréte donc simplement : la moment cinétique dans le plan (s_1,s_2) est égal au moment cinétique dans le plan (s_3,s_4). Il est donc naturel d'interpréter l'oscillateur harmonique isotrope à 4 dimensions avec contrainte comme un système de deux oscillateurs harmoniques à 2 dimensions <u>de même moment cinétique</u>.

Les coordonnées polaires radiales dans les plans (s_1,s_2) et (s_3,s_4) valent (Eq. I-254 et I-255) :

$$\begin{aligned}\sqrt{s_1^2+s_2^2} &= \sqrt{s^2\cos^2\alpha} = \sqrt{2r\cos^2\theta/2} = \mu \\ \sqrt{s_3^2+s_4^2} &= \sqrt{s^2\sin^2\alpha} = \sqrt{2r\sin^2\theta/2} = \nu\end{aligned} \qquad \text{(I-259)}$$

c'est-à-dire qu'elles coïncident avec les coordonnées semi-paraboliques (μ,ν).

Les coordonnées (s_1,s_2) (resp. (s_3,s_4)) fournissent donc une réalisation en coordonnées cartésiennes de l'oscillateur harmonique à deux dimensions de coordonnée radiale μ (resp. ν) étudié dans les paragraphes IV-4 à IV-8. On est alors conduit à choisir des fonctions propres des moments cinétiques $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\beta}$ et $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\gamma}$ (avec la même valeur propre M).

Il est cependant possible de choisir des fonctions d'ondes qui ne soient pas fonctions propres de ces deux moments cinétiques tout en respectant (I-258). Il suffit qu'elles soient fonctions propres de leur différence. Pour construire ces états, il est judicieux d'introduire les opérateurs de création et annihilation gauche et droit pour chaque oscillateur à deux dimensions (cf. appendice III). On définit les opérateurs création et annihilation cartésiens par :

$$\begin{cases} a_k^{(\alpha)} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\dfrac{s_k}{\sqrt{\alpha}} + i\sqrt{\alpha}\, p_k \right) \\ a_k^{+(\alpha)} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\dfrac{s_k}{\sqrt{\alpha}} - i\sqrt{\alpha}\, p_k \right) \end{cases} \qquad \text{(I-260)}$$

(où $p_k = \dfrac{1}{i}\dfrac{\partial}{\partial s_k}$ est l'impulsion selon l'axe $k = 1,2,3,4$)

et les opérateurs circulaires pour chaque couple d'oscillateurs (12) et (34) :

$$\begin{cases} a_d^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_1^+ + ia_2^+) & b_d^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_3^+ + ia_4^+) \\ a_d = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_1 - ia_2) & b_d = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_3 - ia_4) \\ a_g^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_1^+ - ia_2^+) & b_g^+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_3^+ - ia_4^+) \\ a_g = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_1 + ia_2) & b_g = \dfrac{1}{\sqrt{2}} (a_3 + ia_4) \end{cases} \qquad \text{(I-261)}$$

(pour alléger les notations, nous omettons la dépendance en α)

Le moment cinétique dans le plan (12) (resp. (34)) est (voir appendice III) :

$$\mathcal{L}_{12} \text{(resp. } \mathcal{L}_{34}) \equiv \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\beta} \text{ (resp. } \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\gamma}) = a_d^+ a_d - a_g^+ a_g \text{ (resp. } b_d^+ b_d - b_g^+ b_g) \qquad \text{(I-262)}$$

Le choix $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$ permet d'exprimer simplement le couple d'équations (I-256,I-258) :

$$\begin{cases} (a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + b_d^+ b_d + b_g^+ b_g + 2 - \dfrac{2}{\sqrt{-2E}})\ \psi(\vec{s}) = 0 \\ (a_d^+ a_d - a_g^+ a_g - b_d^+ b_d + b_g^+ b_g)\ \psi(\vec{s}) = 0 \text{ (contrainte)} \end{cases} \qquad \text{(I-263)}$$

Le groupe de symétrie s'obtient alors très simplement : il doit préserver le produit bilinéaire $a_d^+ a_d + b_g^+ b_g - a_g^+ a_g - b_d^+ b_d$ (contrainte) d'une part, et le produit bilinéaire $a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + b_d^+ b_d + b_g^+ b_g$ d'autre part (afin de commuter avec le hamiltonien). Il doit donc préserver indépendemment $a_d^+ a_d + b_g^+ b_g = n_d^a + n_g^b$ et $a_g^+ a_g + b_d^+ b_d = n_g^a + n_d^b$. Les transformations linéaires complexes conservant $a_d^+ a_d + b_g^+ b_g$ forment un groupe SU(2) dont l'algèbre associée su(2) est isomorphe à so(3) (cf. appendice II). L'algèbre de

symétrie de l'atome d'hydrogène est donc une algèbre so(4) = so(3) ⊗ so(3).

De même, le groupe dynamique doit simplement préserver le produit bilinéaire $a_d^+a_d + b_g^+b_g - a_g^+a_g - b_d^+b_d$ qui exprime la contrainte (I-258). Par définition, les transformations linéaires complexes conservant $a_d^+a_d + b_g^+b_g - a_g^+a_g - b_d^+b_d$ forment un groupe SU(2,2) dont l'algèbre associée su(2,2) est isomorphe à so(4,2) (cf. appendice II). Les générateurs de ces transformations sont les produits bilinéaires des opérateurs création et annihilation qui commutent avec le produit bilinéaire conservé (voir appendice III).

Dans le cas de l'oscillateur à 4 dimensions, on construit à partir des 8 opérateurs création et annihilation (I-261) 36 produits bilinéaires indépendants. Ils forment les générateurs du groupe dynamique de l'oscillateur à 4 dimensions (sans contrainte) noté Sp(8) (cf. appendice II). Sur ces 36 opérateurs, seuls 16 commutent avec $a_d^+a_d + b_g^+b_g - a_g^+a_g - b_d^+b_d$ (voir Fig. I-18), c'est-à-dire conservent le nombre d'excitation $n_d^a + n_g^b - n_g^a - n_d^b$. Au facteur de phase global près, ils forment les 15 générateurs du groupe dynamique SO(4,2) avec l'identification suivante [72] :

$$\mathcal{L}_{12} \equiv \frac{1}{2}(a_d^+a_d - a_g^+a_g + b_d^+b_d - b_g^+b_g)$$

$$\mathcal{L}_{23} \equiv -\frac{1}{2}(a_g b_d^+ + a_g^+b_d - a_d^+b_g - a_d b_g^+)$$

$$\mathcal{L}_{31} \equiv \frac{i}{2}(a_g b_d^+ - a_g^+b_d - a_d^+b_g + a_d b_g^+)$$

$$\mathcal{L}_{14} \equiv -\frac{1}{2}(a_g^+b_d + a_g b_d^+ + a_d^+b_g + a_d b_g^+)$$

$$\mathcal{L}_{24} \equiv -\frac{i}{2}(a_g^+b_d - a_g b_d^+ - a_d^+b_g + a_d b_g^+)$$

$$\mathcal{L}_{34} \equiv -\frac{1}{2}(a_d^+a_d + a_g^+a_g - b_d^+b_d - b_g^+b_g)$$

$$\mathcal{L}_{15} \equiv \frac{1}{2}(a_d^+b_d^+ + a_d b_d + a_g^+b_g^+ + a_g b_g)$$

$$\mathcal{L}_{25} \equiv -\frac{i}{2}(a_d^+b_d^+ - a_d b_d - a_g^+b_g^+ + a_g b_g)$$

$$\mathcal{L}_{35} \equiv \frac{1}{2}(a_d^+a_g^+ + a_d a_g - b_d^+b_g^+ - b_d b_g)$$

$$\mathcal{L}_{45} \equiv \frac{i}{2}(a_d^+a_g^+ - a_d a_g + b_d^+b_g^+ - b_d b_g)$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{L}_{16} &\equiv \frac{i}{2}\,(a_d^+ b_d^+ - a_d b_d + a_g^+ b_g^+ - a_g b_g) \\
\mathcal{L}_{26} &\equiv \frac{1}{2}\,(a_d^+ b_d^+ + a_d b_d - a_g^+ b_g^+ - a_g b_g) \\
\mathcal{L}_{36} &\equiv \frac{i}{2}\,(a_d^+ a_g^+ - a_d a_g - b_d^+ b_g^+ + b_d b_g) \\
\mathcal{L}_{46} &\equiv -\frac{1}{2}\,(a_d^+ a_g^+ + a_d a_g + b_d^+ b_g^+ + b_d b_g) \\
\mathcal{L}_{56} &\equiv \frac{1}{2}\,(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + b_d^+ b_d + b_g^+ b_g + 2)
\end{aligned}
\qquad \text{(I-264)}
$$

En remplaçant les opérateurs création et annihilation par leurs expressions en fonction des coordonnées (Eq. I-255, I-259 et I-261), on vérifie que les expressions (I-264) coïncident avec les expressions vectorielles (I-249). On peut également vérifier sur les équations (I-264) les relations de commutation caractéristiques d'une algèble so(4,2). Les éléments de matrice des opérateurs création et annihilation étant bien connus, on obtient tous les éléments de matrice des générateurs du groupe dynamique.

A partir des équations (I-264), on construit aussi très simplement le groupe de symétrie : il suffit de choisir les générateurs conservant le nombre total de particules $N=\mathcal{L}_{56}$, c'est-à-dire les 6 premiers $\{\mathcal{L}_{ij};\ i,j = 1,2,3,4\}$ (cf. Fig. I-18). Réciproquement, les générateurs du groupe de symétrie construits dans la partie III s'expriment en fonction des opérateurs création et annihilation :

$$
\left\{
\begin{aligned}
j_1^+ &= a_d^+ b_g \\
j_1^- &= a_d b_g^+ \\
j_2^+ &= -\,a_g b_d^+ \\
j_2^- &= -\,a_g^+ b_d \\
j_{1z} &= \frac{1}{2}\,(a_d^+ a_d - b_g^+ b_g) \\
j_{2z} &= \frac{1}{2}\,(b_d^+ b_d - a_g^+ a_g)
\end{aligned}
\right.
\qquad \text{(I-265)}
$$

On peut ainsi identifier les nombres quantiques paraboliques :

Groupe dynamique SO(4,2) respectant la contrainte (I-258)-15 générateurs

$$b_d b_d = T_-$$
$$b_d^+ b_g^+ = T_+$$
$$a_d a_g = S_-$$
$$a_d^+ a_g^+ = S_+$$
$$\frac{1}{2}(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + b_d^+ b_d + b_g^+ b_g + 2) = \mathcal{L}_{56} = N$$

Groupe dynamique SO(2,2)
M fixé
6 générateurs

$$-\frac{1}{2}(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g - b_d^+ b_d - b_g^+ b_g) = \mathcal{L}_{34} = A_z' = M_3 = X_3$$

$a_d^+ b_d^+$
$a_d b_d$
$a_g^+ b_g^+$
$a_g b_g$

$$\frac{1}{2}(a_d^+ a_d - a_g^+ a_g + b_d^+ b_d - b_g^+ b_g) = \mathcal{L}_{12} = L_z$$
$$a_d^+ b_g = j_1^+$$
$$a_d b_g^+ = j_1^-$$
$$a_g b_d^+ = -j_2^+$$
$$a_g^+ b_d = -j_2^-$$

Groupe de symétrie
SO(4)
nombre quantique
principal fixé
6 générateurs

a_d^{+2}	b_g^2	$a_d b_d^+$
a_d^2	$a_d^+ a_g$	$a_d b_g$
a_g^{+2}	$a_d a_g^+$	$a_g^+ b_d^+$
a_g^2	$b_d^+ b_g$	$a_g^+ b_g$
b_d^{+2}	$b_d b_g^+$	$a_g b_d$
b_d^2	$a_d^+ b_g$	$a_g b_g^+$
b_g^{+2}	$a_d^+ b_g^+$	$\frac{1}{2}(a_d^+ a_d - a_g^+ a_g - b_d^+ b_d + b_g^+ b_g)$

Groupe dynamique Sp(8) de l'oscillateur à 4 dimensions - 36 générateurs

Figure I-18 : Réalisation "oscillateur", en termes d'opérateurs création et annihilation, des différents groupes intervenant dans le problème de l'atome d'hydrogène.

$$\begin{cases} M = n_d^a - n_g^a = n_d^b - n_g^b \\ j = \dfrac{n-1}{2} = \dfrac{1}{2}(n_d^a + n_g^b) = \dfrac{1}{2}(n_g^a + n_d^b) \\ n_1 = \dfrac{1}{2}(n_d^a + n_g^a - |n_d^a - n_g^a|) = \begin{cases} n_g^a & \text{si } M \geqslant 0 \\ n_d^a & \text{si } M \leqslant 0 \end{cases} \\ n_2 = \dfrac{1}{2}(n_d^b + n_g^b - |n_d^b - n_g^b|) = \begin{cases} n_g^b & \text{si } M \geqslant 0 \\ n_d^b & \text{si } M \leqslant 0 \end{cases} \end{cases} \qquad \text{(I-266)}$$

<u>Remarque</u> : Les signes - apparaissant dans les expressions de j_z^+ et j_z^- sont absolument inévitables, car liés à la structure du groupe SO(4,2). Les supprimer ici les ferait réapparaître ailleurs.

De même, le groupe dynamique SO(2,2) à M fixe, se construit à partir des générateurs $\{ \mathcal{L}_{ij} ;\ i,j = 3,4,5,6 \}$. Ils sont reliés aux opérateurs $\vec{S}$ et $\vec{T}$ du paragraphe IV-3 par (cf. appendice III) :

$$\begin{cases} S_+ = a_d^+ a_g^+ \\ S_- = a_d a_g \\ T_+ = b_d^+ b_g^+ \\ T_- = b_d b_g \\ S_3 = \dfrac{1}{2}(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + 1) \\ T_3 = \dfrac{1}{2}(b_d^+ b_d + b_g^+ b_g + 1) \end{cases} \qquad \text{(I-267)}$$

On peut ainsi retrouver l'identification (I-266) des nombres quantiques paraboliques.

CHAPITRE II

L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS EXTERIEURS FAIBLES

Du fait de ses belles propriétés de symétrie (voir chapitre I), l'atome d'hydrogène peut réagir assez différemment des autres espèces atomiques ou moléculaires lorsqu'il est soumis à une perturbation extérieure. Citons un exemple bien connu : soumis à un faible champ électrique statique, il présente un effet Stark linéaire alors que tous les autres atomes présentent un effet Stark quadratique.

L'objet de ce chapitre est d'étudier le comportement d'un atome d'hydrogène en présence d'une faible perturbation extérieure. Il s'agit là d'une situation fréquemment réalisée lors des expériences en laboratoire : champs électrique et/ou magnétique appliqués (ou parasites) statiques ou oscillants. Bien souvent, un traitement à l'ordre le plus bas s'avère suffisant. La physique du système est alors gouvernée par la brisure de la symétrie dynamique coulombienne par la perturbation extérieure. Nous montrons comment les techniques exposées dans le chapitre I de ce mémoire permettent simplement de comprendre, prévoir mais aussi calculer ces effets. Expérimentalement, ceux-ci sont essentiellement observés sur des atomes de Rydberg. Nous nous sommes donc attachés à donner des images classiques ou semi-classiques des phénomènes, qui permettent une compréhension plus "intuitive".

Plutôt que de faire un catalogue complet des différentes situations possibles [75], nous avons préféré exposer la méthode générale de résolution de ces problèmes puis l'illustrer en détail sur deux cas simples : l'atome en présence d'un champ magnétique uniforme et l'atome en présence de champs électrique et magnétique de directions quelconques.

Certains résultats ont déjà été obtenus par d'autres auteurs, une grande partie d'entre eux sont originaux, ainsi que les méthodes utilisées.

Les problèmes impliquant des champs dépendant du temps ne sont pas abordés ici. Il est néanmoins clair qu'ils sont analysables par le même type de méthode : l'atome d'hydrogène en présence de rayonnement microonde, qui a récemment connu d'importants développements théoriques et expérimentaux [76]-[82], entre dans ce cadre.

Notons enfin que, outre l'intérêt que présente ce type de situations, l'analyse des comportements en champs faibles est un point de passage obligé pour l'analyse des phénomènes en champs intenses : comme nous le montrerons au chapitre III, les considérations de symétrie y sont absolument <u>fondamentales</u>.

I - METHODES DE TRAITEMENT

I-1. Position du problème

Dans le régime de champs faibles, la méthode générale -aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique- est de traiter l'effet du champ extérieur perturbativement, en général à l'ordre le plus bas.

Classiquement, ceci est possible si la force extérieure $\vec{f}$ est très petite devant la force de Coulomb $\vec{F}_c$ entre électron et noyau :

$$\|\vec{f}\| \ll \|\vec{F}_c\| \qquad \text{(II-1)}$$

La trajectoire est alors une ellipse dont les paramètres évoluent lentement (comparativement à la période de la trajectoire) sous l'influence de $\vec{f}$. Cette approximation, appelée approximation séculaire [83]-[84], a une histoire très ancienne : elle est à la base de très nombreux calculs de mécanique céleste qui, depuis Newton [1], ont permis de prévoir le mouvement des astres. En 1988, elle est couramment utilisée pour les calculs de mouvements de satellites [83].

Dans le formalisme hamiltonien, l'effet du champ extérieur est décrit par un "potentiel" V. Le régime sera perturbatif si il est petit devant le hamiltonien en champ nul H_0 [4] :

$$V \ll H_0 \qquad \text{(II-2)}$$

En mécanique quantique, la situation est légèrement différente. En effet, la théorie des perturbations usuelle (développement de Rayleigh-Schrödinger) s'applique si le potentiel est petit devant l'écart entre niveaux d'énergie [11],[13] :

$$V \ll \Delta E \qquad \text{(II-3)}$$

Pour l'atome d'hydrogène, la condition (II-3) exprime que la perturbation ne mélange pas entre elles les différentes valeurs de n. A l'ordre le plus bas, il suffit de diagonaliser V à l'intérieur d'un niveau de n donné. On est dans ce que l'on appelle traditionnellement [75] le régime d'"inter-ℓ-mixing" (mélange des différentes valeurs de ℓ, mais aussi

éventuellement M, qui sont dégénérées en l'absence de perturbation). La perturbation ne fait que briser la symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène (voir partie II du chapitre I). Une analyse correcte de ce régime perturbatif passe donc prioritairement par l'analyse des propriétés de la pertubation vis-à-vis du groupe de symétrie, et en particulier par l'identification de la nature tensorielle de la perturbation par rapport aux générateurs $\vec{L}$ et $\vec{A}$ du groupe de symétrie.

Si $\langle V \rangle_n$ désigne une valeur moyenne de l'opérateur V dans une couche n d'énergie $-1/2n^2$, la condition (II-3) s'écrit :

$$n^3 \langle V \rangle_n \ll 1 \qquad \text{(II-4)}$$

alors que la condition d'application de l'approximation séculaire classique est (cf. Eq. II-2) :

$$n^2 \langle V \rangle_n \ll 1 \qquad \text{(II-5)}$$

Pour des états peu excités, ces deux conditions sont équivalentes. Ce n'est en revanche pas le cas pour les états de Rydberg, pour lesquels la condition quantique est plus stricte.

Cette différence vient de l'inadéquation de la théorie quantique usuelle des perturbations aux états de grands nombres quantiques : du fait du grand nombre de niveaux, il apparaît des compensations entre les différents termes. Les méthodes plus évoluées, développées au chapitre III, permettent de résoudre cette contradiction apparente et de montrer que les résultats obtenus sous la condition (II-4) peuvent être étendus sous la condition moins contraignante (II-5).

I-2. Mouvement classique

I-2.a. Approximation séculaire

Nous nous plaçons dans la cadre du chapitre I, c'est-à-dire que nous utiliserons un modèle non relativiste (et sans spin) de l'atome d'hydrogène. Le système peut alors être décrit par le mouvement de l'électron sous l'influence du champ coulombien du noyau et du champ extérieur. Le nombre de degrés de liberté valant 3, l'état du système peut être repéré par ses 6 coordonnées dans l'espace des phases. Le choix du type de coordonnées utilisées dans l'espace des phases est a priori entièrement libre.

A ce niveau du raisonnement, il est fondamental d'utiliser un système de coordonnées adapté aux symétries du problème (ces systémes sont étudiés dans le chapitre I). Ceci permet de bien cerner les élements essentiels de la dynamique, fournit une image physique claire et simplifie considérablement les calculs.

Ainsi, plutôt que de décrire une trajectoire elliptique par les

équations horaires $\vec{r}(t)$ et $\vec{p}(t)$ -toutes choses fort compliquées- il est préférable de la décrire par ses caractéristiques géométriques : plan de la trajectoire, grand axe, excentricité... Une traduction mathématique en est donnée par les constantes du mouvement : le moment cinétique $\vec{L}$ et le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$ (cf. Fig I-1, chapitre I) :

$$\begin{cases} \vec{L} = \vec{r}\times\vec{p} \\ \vec{A} = \dfrac{\vec{p}\times\vec{L}}{m} - e^2 \dfrac{\vec{r}}{r} \end{cases} \qquad \text{(II-6)}$$

Les 6 composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ sont reliées par les relations (cf. formules I-13) :

$$\begin{cases} \vec{L}.\vec{A} = 0 \\ \vec{A}^2 = e^4 + \dfrac{2\vec{L}^2}{m}\left(\dfrac{\vec{p}^2}{2m} - \dfrac{e^2}{r}\right) \end{cases} \qquad \text{(II-7)}$$

$\vec{L}$ et $\vec{A}$ sont des variables dynamiques adaptées aux symétries de l'atome d'hydrogène.

L'approximation séculaire s'exprime très simplement : les caractéristiques de la trajectoire elliptique, c'est-à-dire $\vec{L}$ et $\vec{A}$ varient peu sur une période T du mouvement :

$$\begin{cases} T \left\|\dfrac{d\vec{L}}{dt}\right\| \ll \|\vec{L}\| \\ T \left\|\dfrac{d\vec{A}}{dt}\right\| \ll \|\vec{A}\| \end{cases} \qquad \text{(II-8)}$$

Les six composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ sont liées par les deux relations (II-7). On décrit ainsi le système par 4 variables dynamiques indépendantes lentement variables.

Les propriétés de symétrie étant incorporées dans la définition de ces variables, les aspects dynamiques du système s'expriment dans leurs équations d'évolution.

Celles-ci s'obtiennent à partir de l'équation de Newton [1] en présence de la force extérieure $\vec{f}$ superposée à la force de Coulomb $\vec{F}_c$:

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f} + \vec{F}_c \qquad \text{(II-9)}$$

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons les unités atomiques ($\hbar = m = e^2 = 4\pi\varepsilon_0 = 1$). La force de Coulomb est alors :

$$\vec{F}_c = - \frac{\vec{r}}{r^3} \qquad \text{(II-10)}$$

Les équations d'évolution de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ sont :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{f} \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}}{dt} = \vec{f} \times \vec{L} + \vec{p} \times (\vec{r} \times \vec{f}) \end{cases} \qquad \text{(II-11)}$$

Si la force $\vec{f}$ est suffisamment faible, elle n'induit qu'une petite perturbation du mouvement coulombien. Les membres de droite de l'équation (II-11) sont petits et évoluent à la fréquence du mouvement coulombien. L'approximation séculaire consiste à négliger tous les termes rapidement oscillants et à ne conserver dans ces membres de droite que la valeur moyenne évaluée sur une orbite coulombienne caractérisée par $\vec{L}$ et $\vec{A}$:

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \langle \vec{r} \times \vec{f} \rangle \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}}{dt} = \langle \vec{f} \rangle \times \vec{L} + \langle \vec{p} \times (\vec{r} \times \vec{f}) \rangle \end{cases} \qquad \text{(II-12)}$$

Les équations (II-12), appelées équations séculaires, permettent d'obtenir l'évolution lente des caractéristiques de la trajectoire elliptique.

Les valeurs moyennes de l'équation (II-12) sont des moyennes temporelles sur une période T du mouvement :

$$\langle \vec{X} \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \vec{X}(t)\, dt \qquad \text{(II-13)}$$

où $\vec{X}(t)$ est évalué sur la trajectoire associée à $\vec{L}$ et $\vec{A}$.

Dans la partie I du chapitre I, nous avons montré qu'il n'y avait pas d'expression analytique simple pour $\vec{r}(t)$ et $\vec{p}(t)$, ce qui rend délicat l'évaluation de ces moyennes. Là encore, cette difficulté est résolue en utilisant les symétries du système. En effet, l'étude de la partie IV du chapitre I montre que les équations sont plus simples si l'on utilise l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs harmoniques. On construit ainsi une paramétrisation des trajectoires par l'anomalie excentrique (voir Fig. I-2 et Eq. I-19, I-20 et I-28) permettant de calculer les intégrales (II-13) (voir aussi § I-2.c. ci-dessous).

Une autre description du système est possible. L'étude du groupe de symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène (voir partie II du chapitre I) montre que l'on peut utiliser les variables dynamiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ définies par (cf. Eq. I-98) :

$$\begin{cases} \vec{j}_1 = \dfrac{1}{2}\left(\vec{L} - \dfrac{\vec{A}}{\sqrt{-2E_0}}\right) \\[2ex] \vec{j}_2 = \dfrac{1}{2}\left(\vec{L} + \dfrac{\vec{A}}{\sqrt{-2E_0}}\right) \end{cases} \qquad \text{(II-14)}$$

où E_0 désigne l'énergie du mouvement hydrogénoïde (qu'il est important de distinguer de l'énergie totale $E = E_0 + V$).

$\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ sont deux moments cinétiques indépendants dont la norme peut être évaluée grâce à la formule (II-7) :

$$\vec{j}_1^{\,2} = \vec{j}_2^{\,2} = -\frac{1}{8E_0}$$

(II-15)

ou bien $$\begin{cases} \vec{L}.\vec{A}' = 0 \\ \vec{L}^2 + \vec{A}'^2 = -\dfrac{1}{2E_0} \end{cases} \qquad \text{où } \vec{A}' = \frac{\vec{A}}{\sqrt{-2E_0}}$$

Dans une image classique, les extrémités de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ se déplacent, sous l'influence de la perturbation extérieure, sur une sphère de rayon $1/\sqrt{-8E_0}$.

Les équations d'évolution séculaires de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ s'obtiennent trivialement à partir des formules (II-12) et (II-14). Elles sont souvent plus commodes d'emploi que les équations d'évolution de $\vec{L}$ et $\vec{A}$, bien que strictement équivalentes.

I-2.b. Invariant adiabatique

Dans de nombreux cas, il est possible de simplifier notablement la résolution des équations séculaires (II-12). Si la force $\vec{f}$ dérive d'un "potentiel" V (qui peut être un vrai potentiel pour une force conservative ou un "potentiel" dépendant de $\vec{r}$ et $\vec{p}$ dans le cas de l'effet Zeeman, voir partie III), on construit de manière systématique une constante du mouvement approchée appelée invariant adiabatique.

L'approximation séculaire consiste à traiter la perturbation V au premier ordre. En mécanique quantique, le résultat est bien connu : les états propres diagonalisent la restriction de V à un niveau d'énergie donné, c'est-à-dire la partie statique de la perturbation.

De même, en mécanique classique, on montre [4],[84] que la valeur moyenne de la perturbation évaluée sur la trajectoire non perturbée est une constante du mouvement séculaire :

$$\frac{d\langle V\rangle}{dt} = 0 \qquad \text{(II-16)}$$

où

$$\langle V\rangle = \int_{\text{période}} V(t)\, dt$$

$\langle V\rangle$, constante du mouvement au premier ordre, constitue un invariant adiabatique.

On démontre de plus que $\langle V\rangle$ joue le rôle d'un hamiltonien effectif décrivant le mouvement séculaire de $\vec{L}$ et $\vec{A}$:

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \{\langle V\rangle(\vec{L},\vec{A}) \ , \ \vec{L}\} \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}}{dt} = \{\langle V\rangle(\vec{L},\vec{A}) \ , \ \vec{A}\} \end{cases} \qquad \text{(II-17)}$$

Les crochets de Poisson entre composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ caractérisent le groupe de symétrie dynamique SO(4). Ils sont identiques, à un facteur $\hbar/i$ près aux relations de commutation entre opérateurs quantiques correspondants (voir formules I-73 à I-76) :

$$\begin{cases} \{L_i, L_j\} = -\varepsilon_{ijk} L_k \\ \{L_i, A_j\} = -\varepsilon_{ijk} A_k \\ \{A_i, A_j\} = 2E_0 \varepsilon_{ijk} L_k \end{cases} \qquad \text{(II-18)}$$

Les formules (II-17) et (II-18) permettent d'obtenir les équations (II-12)

d'évolution séculaires de $\vec{L}$ et $\vec{A}$. Elles sont cependant plus faciles à établir, car elles ne nécessitent qu'un seul calcul de moyenne au lieu de trois. L'évaluation de cette moyenne peut être effectuée en utilisant l'anomalie excentrique.

L'énergie totale et l'invariant adiabatique forment deux constantes du mouvement. La résolution complète du problème nécessite la connaissance d'une troisième constante du mouvement indépendante. Dans le cas d'une perturbation à symétrie cylindrique, L_z est cette constante et la résolution complète est possible de manière systématique (voir parties II, III et V).

Remarque : L'énergie totale est une constante du mouvement ainsi que $\langle V \rangle$. Donc, la valeur moyenne de l'énergie non perturbée $\langle E_0 \rangle = E - \langle V \rangle$ est aussi une constante du mouvement, ce qui permet de définir sans ambiguïté le vecteur de Lenz réduit $\vec{A}' = \vec{A}/\sqrt{-2E_0}$ et les moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$. Ceci ne serait pas le cas s'il y avait échange séculaire d'énergie entre E_0 et V (force dissipative, par exemple [83]).

I-2.c. Variables dynamiques adaptées aux symétries du problème

I-2.c.α. Les différents choix possibles

L'analyse des paragraphes précédents montre l'intérêt de décrire la dynamique du système par des variables telles que $\vec{L}$ et $\vec{A}$ qui incorporent les propriétés de symétrie du système.

Dans l'approximation séculaire, les équations d'évolution ne font alors intervenir que des moyennes évaluées sur la dynamique du système non perturbé. L'étude de la partie IV du chapitre I montre que cette dynamique coulombienne peut être interprétée à l'aide d'un groupe dynamique SO(4,2). Dans ce paragraphe, nous montrons comment on peut en déduire de nouvelles variables dynamiques adaptées aux symétries du système (comme $\vec{L}$ et $\vec{A}$), mais qui, de plus, permettent d'exprimer simplement l'évolution temporelle (ce que $\vec{L}$ et $\vec{A}$ ne peuvent faire : voir la partie I du chapitre I où l'on montre que les équations horaires ne s'expriment pas simplement en fonction de $\vec{L}$ et $\vec{A}$).

A la limite des perturbations faibles, cette approche est équivalente à l'approximation séculaire précédente. Exprimée dans ces nouvelles variables, la dynamique coulombienne est très simple (c'est celle de l'oscillateur harmonique !) et les calculs algébriques sont considérablement simplifiés.

Remarque : Les variables dynamiques que nous allons construire sont en fait des variables action-angle de l'atome d'hydrogène [84]. Il s'agit d'un des rares systèmes où la construction explicite de ces

variables est possible.

Dans la suite de ce mémoire, cette approche ne sera utilisée que pour des perturbations à symétrie cylindrique d'axe z. L_z est alors une constante du mouvement et le système peut être décrit par un groupe dynamique SO(2,2) (voir partie IV du chapitre I). L'extension des résultats au cas d'une perturbation quelconque à l'aide du groupe dynamique SO(4,2) est immédiate et ne ferait qu'alourdir les équations sans apporter d'éléments physiques supplémentaires.

I-2.c.β. Les variables dynamiques "cartésiennes" : $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$

De même que les générateurs $\vec{L}$ (moment cinétique) et $\vec{A}$ (vecteur de Runge-Lenz) du groupe de symétrie SO(4) sont des variables dynamiques classiques adaptées à ce groupe de symétrie, nous définissons des variables dynamiques adaptées au groupe dynamique SO(2,2). Ce groupe a été étudié à la partie IV du chapitre I dans le cadre de la mécanique quantique. La construction des variables classiques effectuée ci-dessous est strictement parallèle (voir en particulier § IV-4, IV-6 et IV-8 du chapitre I).

Les coordonnées semi-paraboliques (μ, ν) sont définies par :

$$\begin{cases} \mu = \sqrt{r+z} \\ \nu = \sqrt{r-z} \end{cases} \qquad \text{(II-19)}$$

Les impulsions sont données par (voir appendice I) :

$$\begin{cases} p_\mu = (\mu^2+\nu^2)\,\dfrac{d\mu}{dt} \\ p_\nu = (\mu^2+\nu^2)\,\dfrac{d\nu}{dt} \end{cases} \qquad \text{(II-20)}$$

Les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ sont les 6 générateurs du groupe dynamique SO(2,2) (voir paragraphe IV-6 du chapitre I, formule I-185). Ils sont définis en fonction d'un paramètre ajustable α par :

$$\begin{cases} S_1^{(\alpha)} = -\dfrac{\alpha}{4}\left(p_\mu^2 + \dfrac{L_z^2}{\mu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\mu^2 \\ S_2^{(\alpha)} = -\dfrac{1}{2}\mu\, p_\mu \\ S_3^{(\alpha)} = \dfrac{\alpha}{4}\left(p_\mu^2 + \dfrac{L_z^2}{\mu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\mu^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_1^{(\alpha)} = -\dfrac{\alpha}{4}\left(p_\nu^2 + \dfrac{L_z^2}{\nu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\nu^2 \\ T_2^{(\alpha)} = -\dfrac{1}{2}\nu\, p_\nu \\ T_3^{(\alpha)} = \dfrac{\alpha}{4}\left(p_\nu^2 + \dfrac{L_z^2}{\nu^2}\right) + \dfrac{1}{4\alpha}\nu^2 \end{cases} \qquad \text{(II-21)}$$

où L_z désigne le moment cinétique le long de l'axe z. Les crochets de Poisson entre les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ sont :

$$\begin{aligned} \left\{S_1^{(\alpha)}, S_2^{(\alpha)}\right\} &= S_3^{(\alpha)} & \left\{T_1^{(\alpha)}, T_2^{(\alpha)}\right\} &= T_3^{(\alpha)} \\ \left\{S_2^{(\alpha)}, S_3^{(\alpha)}\right\} &= -S_1^{(\alpha)} & \left\{T_2^{(\alpha)}, T_3^{(\alpha)}\right\} &= -T_1^{(\alpha)} \\ \left\{S_3^{(\alpha)}, S_1^{(\alpha)}\right\} &= -S_2^{(\alpha)} & \left\{T_3^{(\alpha)}, T_1^{(\alpha)}\right\} &= -T_2^{(\alpha)} \end{aligned} \qquad \text{(II-22)}$$

$$\left\{S_i^{(\alpha)}, T_j^{(\alpha)}\right\} = 0$$

Ces 6 variables ne sont pas indépendantes :

$$\begin{cases} \vec{S}^2 = \left(S_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(S_1^{(\alpha)}\right)^2 - \left(S_2^{(\alpha)}\right)^2 = \dfrac{L_z^2}{4} \\ \vec{T}^2 = \left(T_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(T_1^{(\alpha)}\right)^2 - \left(T_2^{(\alpha)}\right)^2 = \dfrac{L_z^2}{4} \end{cases} \qquad \text{(II-23)}$$

Les extrémités des vecteurs $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ se déplacent donc à la surface d'un hyperboloïde de révolution d'équation (II-23) (cf. Fig. II-1).

Les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ sont la forme classique des générateurs quantiques du groupe dynamique SO(2,2). Les équations (II-21), (II-22) et (II-23) sont respectivement les analogues des équations (I-185), (I-186) et (I-180).

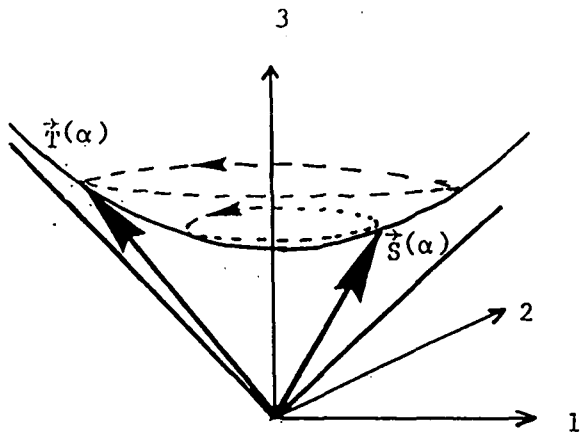


Figure II-1 : Les variables dynamiques $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$.
Les extrémités des vecteurs $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ se déplacent à la surface d'un hyperboloïde de révolution d'équation :

$$x_3^2 - x_1^2 - x_2^2 = \frac{L_z^2}{4}$$

où L_z est le moment cinétique le long de z.

En l'absence de perturbation, le mouvement est une précession globale autour de l'axe 3 à la vitesse angulaire $2\sqrt{-2E}$. Le mouvement est alors périodique et les trajectoires sont fermées.

I-2.c.γ. Equations d'évolution

Les fonctions de Lagrange et de Hamilton ont été calculées en coordonnées paraboliques dans l'appendice I. Si $V(\mu,\nu)$ désigne le potentiel perturbateur, le hamiltonien est :

$$H = \frac{p_\mu^2+p_\nu^2}{2(\mu^2+\nu^2)} + \frac{L_z^2}{2\mu^2\nu^2} - \frac{2}{\mu^2+\nu^2} + V(\mu,\nu) \qquad \text{(II-24)}$$

A cause du dénominateur en $1/(\mu^2+\nu^2)$ dans l'expression de H, les équations d'évolution sont assez compliquées. Elles se simplifient notablement si l'on définit un nouveau temps, noté τ, appelé "temps oscillateur" tel que :

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{1}{\mu^2+\nu^2} = \frac{1}{2r} \tag{II-25}$$

On obtient alors :

$$\begin{cases} \dfrac{d\mu}{d\tau} = p_\mu \\ \dfrac{dp_\mu}{d\tau} = 2\,\mu\,E + \dfrac{L_z^2}{\mu^3} - \dfrac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\right] \\ \text{(et les équations symétriques par échange de } \mu \text{ et } \nu). \end{cases} \tag{II-26}$$

Ces équations peuvent être interprétées comme les équations du mouvement en fonction du temps τ avec le hamiltonien :

$$H' = (H-E)(\mu^2+\nu^2)+2 = \left(\frac{p_\mu^2}{2} + \frac{L_z^2}{2\mu^2} - E\mu^2\right) + \left(\frac{p_\nu^2}{2} + \frac{L_z^2}{2\nu^2} - E\nu^2\right) + (\mu^2+\nu^2)V(\mu,\nu) \tag{II-27}$$

H' représente le hamiltonien de deux oscillateurs harmoniques (avec terme centrifuge) couplés par le terme $(\mu^2+\nu^2)V(\mu,\nu)$. Les équations (II-26) établissent donc l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs couplés. Cette équivalence reste valable en mécanique quantique (voir paragraphe I-3) et généralise le résultat établi au chapitre I (paragraphe IV-4).

<u>Remarque</u> : Au cours du mouvement à énergie E, H' est constant (évidemment !) et vaut 2 d'après l'équation (II-27) (voir aussi remarque 2 du paragraphe IV-8.b., chapitre I).

Le hamiltonien H' s'exprime simplement en fonction des variables dynamiques $\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)}$ si l'on fait le choix de paramètre $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$:

$$H' = \frac{2}{\alpha}\left(S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) + (\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu) \tag{II-28}$$

La perturbation $(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)$ peut être exprimée en fonction de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$, puisque :

$$\begin{cases} \mu^2 = 2\alpha\left(S_3^{(\alpha)}+S_1^{(\alpha)}\right) \\ \nu^2 = 2\alpha\left(T_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}\right) \end{cases} \tag{II-29}$$

Les équations d'évolution des variables dynamiques sont :

$$\begin{cases} \dfrac{dS_1^{(\alpha)}}{d\tau} = -\dfrac{2}{\alpha} S_2^{(\alpha)} + \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ S_1^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dS_2^{(\alpha)}}{d\tau} = \dfrac{2}{\alpha} S_1^{(\alpha)} + \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ S_2^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dS_3^{(\alpha)}}{d\tau} = \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ S_3^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dT_1^{(\alpha)}}{d\tau} = -\dfrac{2}{\alpha} T_2^{(\alpha)} + \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ T_1^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dT_2^{(\alpha)}}{d\tau} = \dfrac{2}{\alpha} T_1^{(\alpha)} + \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ T_2^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dT_3^{(\alpha)}}{d\tau} = \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\ ,\ T_3^{(\alpha)}\right\} \end{cases} \qquad \text{(II-30)}$$

En exprimant $(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)$ en fonction de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ et en utilisant les crochets de Poisson (II-22), on obtient des équations d'évolution des variables dynamiques sous forme fermée. Quoique strictement équivalentes aux équations de départ (II-9), elles sont maintenant <u>adaptées aux symétries du problème</u> et bien plus faciles à manier.

Considérons par exemple le mouvement en l'absence de la perturbation extérieure V. Les solutions des équations (II-30) sont triviales : $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ précessent autour de l'axe 3 à la même vitesse angulaire constante $2/\alpha = 2\sqrt{-2E}$. Le mouvement est périodique, complètement dégénéré (une seule fréquence propre) et les trajectoires sont fermées (voir Fig. II-1).

I-2.c.δ. <u>Les variables dynamiques "cylindriques"</u>

Les variables dynamiques "cartésiennes" $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ sont bien adaptées à la structure du groupe dynamique SO(2,2) de l'atome d'hydrogène. Elles possèdent cependant l'inconvénient de ne pas être canoniques (formule II-22) et d'être redondantes (liées par les égalités II-23). Les "axes" 1 et 2 jouant des rôles symétriques, il est raisonnable d'utiliser une paramétrisation "cylindrique" de l'hyperboloïde sur lequel évoluent les extrémités de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$:

$$\begin{cases} S_1^{(\alpha)} = \sqrt{\left(S_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}} \cos \varphi_S \\ S_2^{(\alpha)} = \sqrt{\left(S_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}} \sin \varphi_S \\ T_1^{(\alpha)} = \sqrt{\left(T_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}} \cos \varphi_T \\ T_2^{(\alpha)} = \sqrt{\left(T_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}} \sin \varphi_T \end{cases} \qquad \text{(II-31)}$$

Enfin, on sépare le mouvement relatif de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ du mouvement de précession globale en définissant (voir formule I-211) :

$$\begin{cases} U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} \\ \varphi_U = \dfrac{\varphi_S + \varphi_T}{2} \\ X_3^{(\alpha)} = T_3^{(\alpha)} - S_3^{(\alpha)} \\ \Delta\varphi = \dfrac{\varphi_T - \varphi_S}{2} \end{cases} \qquad \text{(II-32)}$$

Les 4 quantités $\left(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right)$ sont des <u>variables canoniques</u> de l'espace des phases, c'est-à-dire qu'elles vérifient :

$$\begin{cases} \left\{\varphi_U, \Delta\varphi\right\} = \left\{\varphi_U, X_3^{(\alpha)}\right\} = \left\{\Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}\right\} = \left\{U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right\} = 0 \\ \left\{U_3^{(\alpha)}, \varphi_U\right\} = 1 \\ \left\{X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi\right\} = 1 \end{cases} \qquad \text{(II-33)}$$

Ces variables que nous appellerons variables dynamiques "cylindriques" ont une interprétation physique simple. $S_3^{(\alpha)}$ (resp. $T_3^{(\alpha)}$) représente l'énergie de l'oscillateur selon μ (resp. ν) (à un facteur constant $2/\alpha$ près). $U_3^{(\alpha)}$ s'interprète ainsi comme l'énergie totale du système et $X_3^{(\alpha)}$ comme la différence des énergies des deux oscillateurs.

φ_S et φ_T représentent les phases des deux oscillateurs, φ_U s'interprète comme la phase globale et $\Delta\varphi$ comme le déphasage des deux

oscillateurs.

*Remarques : * Dans le cas $L_z=0$, le terme centrifuge disparaît dans les équations (II-21). On a alors :*

$$\begin{cases} \mu = 2\sqrt{\alpha}\sqrt{S_3^{(\alpha)}}\ |\cos \varphi_S/2| \\ p_\mu = \dfrac{2}{\sqrt{\alpha}}\sqrt{S_3^{(\alpha)}}\ |\sin \varphi_S/2| \\ \text{et les équations symétriques par échange de } (\mu,\vec{S}) \text{ et } (\nu,\vec{T}) \end{cases} \qquad \text{(II-34)}$$

La phase de l'oscillateur telle qu'elle est habituellement définie est $\varphi_S/2$ et non φ_S. Ce facteur 1/2 provient du fait que l'on a un "demi-oscillateur" limité au demi-espace $\mu \geqslant 0$ (oscillateur à 2 dimensions à L_z=Cte selon le rayon μ). La définition de φ_S utilisée ici permet de traiter le cas $L_z \neq 0$ en gardant des notations cohérentes. En particulier, le système est invariant par une translation de $2n\pi$ selon φ_S ou φ_T. L'espace des phases accessible est :

$$\begin{cases} 0 \leqslant \varphi_S, \varphi_T \leqslant 2\pi \\ \dfrac{|L_z|}{2} \leqslant S_3^{(\alpha)}, T_3^{(\alpha)} \end{cases}$$

** En coordonnés dynamiques "cylindriques", il subsiste une périodicité 2π sur les variables φ_U et $\Delta\varphi$, avec de plus une invariance dans l'opération $(\varphi_U, \Delta\varphi) \rightarrow (\varphi_U+\pi, \Delta\varphi+\pi)$. L'espace des phases accessible est ainsi :*

$$\begin{cases} 0 \leqslant \varphi_U \leqslant \pi \\ -\pi \leqslant \Delta\varphi \leqslant \pi \\ \left|X_3^{(\alpha)}\right| \leqslant U_3^{(\alpha)} - |L_z| \end{cases}$$

** Le déphasage $\Delta\varphi$ diffère de la définition usuelle par un facteur 1/2. Ceci possède deux avantages : la périodicité sur $\Delta\varphi$ est ainsi de 2π et, à la limite L_z=0, on retrouve la cohérence avec le déphasage entre oscillateurs harmoniques (voir première remarque).*

Le hamiltonien s'écrit :

$$H' = \frac{2}{\alpha} U_3^{(\alpha)} + (\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu) \qquad \text{(II-35)}$$

Les équations du mouvement sont donc :

$$\begin{cases} \dfrac{dU_3^{(\alpha)}}{d\tau} = \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu),\ U_3^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{dX_3^{(\alpha)}}{d\tau} = \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu),\ X_3^{(\alpha)}\right\} \\ \dfrac{d\Delta\varphi}{d\tau} = \left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu),\ \Delta\varphi\right\} \\ \dfrac{d\varphi_U}{d\tau} = \dfrac{2}{\alpha}\left\{(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu),\ \varphi_U\right\} \end{cases} \qquad \text{(II-36)}$$

En l'absence de la perturbation extérieure V, la solution est triviale : φ_U, phase globale du système, croît linéairement avec le temps oscillateur. L'énergie totale ($U_3^{(\alpha)}=\alpha$), les différences d'énergie ($X_3^{(\alpha)}$) et de phase ($\Delta\varphi$) entre les deux oscillateurs indépendants sont constantes.

Les variables dynamiques "cylindriques" $\left(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right)$ donnent ainsi la description <u>LA PLUS SIMPLE POSSIBLE</u> du mouvement coulombien.

I-2.c.ε. Passage des variables dynamiques aux constantes du mouvement $\vec{L}$ et $\vec{A}$

Les variables dynamiques "cylindriques" $\left(\Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right)$ sont des constantes du mouvement coulombien (voir paragraphe précédent) de même que le moment cinétique $\vec{L}$ et le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$. Ces deux "systèmes" de constantes sont reliés par :

$$\begin{cases} U_3^{(\alpha)} = S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} = \alpha = \dfrac{1}{\sqrt{-2E}} = \sqrt{\vec{L}^2 + \vec{A}'^2} \\ X_3^{(\alpha)} = T_3^{(\alpha)} - S_3^{(\alpha)} = A'_z \\ \vec{U}^2 = \left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_1^{(\alpha)}\right)^2 - \left(U_2^{(\alpha)}\right)^2 \\ \quad = \dfrac{L_z^2}{2} + 2S_3^{(\alpha)}T_3^{(\alpha)} - 2\sqrt{\left[\left(S_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}\right]\left[\left(T_3^{(\alpha)}\right)^2 - \dfrac{L_z^2}{4}\right]}\cos(2\Delta\varphi) \\ \quad = \vec{L}^2 \end{cases} \qquad \text{(II-37)}$$

où $\vec{U}^{(\alpha)} = \vec{S}^{(\alpha)} + \vec{T}^{(\alpha)}$

et $\vec{A}' = \dfrac{\vec{A}}{\sqrt{-2E}}$ désigne le vecteur de Runge-Lenz réduit.

Ces équations, établies au chapitre I dans le cadre de la mécanique quantique (voir formules I-211, I-212, I-213, I-77, II-7 et II-35), restent valables en mécanique classique.

Dans le cas $L_z=0$, la dernière formule se simplifie notablement :

$$\vec{L}^2 = \left[\left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(X_3^{(\alpha)}\right)^2\right] \sin^2(\Delta\varphi) \qquad \text{(II-38)}$$

I-2.c.ζ. L'approximation séculaire à l'aide des variables dynamiques

Si l'on utilise les variables dynamiques précédentes, l'approximation séculaire devient très simple. Il faut remplacer dans les équations (II-36) les crochets de Poisson par leur moyenne évaluée sur une trajectoire non perturbée caractérisée par 3 paramètres fixes $U_3^{(\alpha)}$, $X_3^{(\alpha)}$ et $\Delta\varphi$. Il suffit donc de moyenner chaque terme sur φ_U (dans l'intervalle $[0,2\pi]$). De même l'invariant adiabatique s'obtient en moyennant simplement $(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)$ sur φ_U.

En pratique, deux techniques sont possibles :

* Exprimer $(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)$ en fonction des variables dynamiques "cartésiennes" $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$, ce qui est élémentaire à l'aide de l'équation (II-29). Les solutions non perturbées étant très simples (voir Fig. II-1), il en est de même de l'évaluation des valeurs moyennes sur une période.

* Exprimer $(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)$ en fonction des variables dynamiques "cylindriques" $\left(\varphi_U,\Delta\varphi,U_3^{(\alpha)},X_3^{(\alpha)}\right)$ à l'aide des formules (II-31) et (II-32). Dans le cas $L_z\neq 0$, le calcul est un peu compliqué par les radicaux figurant dans (II-31). En revanche, le moyennage sur φ_U est alors trivial.

Dans les deux cas, les équations du mouvement séculaire s'obtiennent très simplement, $\langle(\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu)\rangle$ constituant un hamiltonien effectif pour ces équations (voir paragraphe b précédent).

La grande simplicité des calculs (comparée aux méthodes traditionnelles) illustre sur un cas particulier l'intérêt d'utiliser des variables dynamiques adaptées aux symétries du système.

*Remarques : * A une constante multiplicative près (voir Eq. I-17 à I-19), le "temps oscillateur" τ coïncide avec l'anomalie excentrique, ce qui explique la simplicité des calculs lorsqu'on utilise ce paramètre.*

** Les périodes du mouvement coulombien en fonction du "temps oscillateur" τ et du temps réel t ne dépendent que de l'énergie. Elles valent respectivement $\pi/\sqrt{-2E_0}$ et $2\pi/(-2E_0)^{3/2}$. On passe donc des équations séculaires en fonction de τ à celles en fonction de t par*

simple multiplication par $(-E_0)$.

I-2.d. Méthodes numériques

Dans de nombreux cas simples (voir parties II, III et IV de ce chapitre), il est possible d'obtenir analytiquement les solutions de l'équation séculaire (II-92). Il est cependant très difficile d'obtenir les corrections d'ordre supérieur. Une intégration numérique des équations du mouvement peut alors être utile. Dans le régime où le champ extérieur devient comparable au champ coulombien, le mouvement peut devenir chaotique (voir chapitre III) et les méthodes numériques sont les seules utilisables.

I-2.d.α. Méthode générale

L'équation de Newton (II-9) est une équation différentielle du second ordre pour le vecteur position $\vec{r}$. Numériquement, on lui subsistue le système de 6 équations différentielles scalaires du premier ordre :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p} \\[2ex] \dfrac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f} + \vec{F}_c \end{cases} \qquad \text{(II-39)}$$

Il existe différentes méthodes pour intégrer ce système d'équations différentielles [85]. La méthode de Runge-Kutta [86] possède l'avantage d'être efficace et simple à programmer. C'est celle que nous avons utilisée dans la majorité des cas bien que, dans certains cas, d'autres méthodes se soient révélées plus rapides.

Un problème numérique peut se poser près de $\vec{r}=\vec{0}$ où la force de Coulomb devient infinie. Ceci peut être résolu, soit en diminuant le pas du calcul près de $\vec{r}=\vec{0}$, soit - plus astucieusement - en utilisant les variables dynamiques adaptées au problème (voir paragraphe I-2.c.) et le "temps oscillateur". Les équations (II-26) sont alors régularisées et l'intégration numérique peut être faite efficacement sur un simple microordinateur (Telmat SM90 ou Olivetti M24).

Pour obtenir une bonne précision (6 à 8 chiffres significatifs), il faut prendre environ 50 pas élémentaires pour une période du mouvement. En temps réel, l'ordinateur est capable de calculer la trajectoire à un rythme de quelques périodes/seconde. Le principal problème est de visualiser sous une forme commode les trajectoires calculées. En effet, l'espace des phases est de dimension 6. Si l'on tient compte de la conservation de l'énergie, il reste 5 variables indépendantes. Même dans l'approximation séculaire, il subsiste 4 degrés de liberté, ce qui rend difficile toute visualisation.

I-2.d.β. Perturbation à symétrie cylindrique - Sections de Poincaré

Dans de nombreuses situations, la perturbation extérieure possède une symétrie cylindrique (champ uniforme par exemple).

En coordonnées cylindriques, l'angle polaire φ est une coordonnée cyclique : l'hamiltonien ne dépend pas de φ et le moment conjugué L_z est une constante du mouvement.

L'évolution du système est décrite par une trajectoire dans un espace des phases de dimension 4. Nous noterons (q_1, q_2) des coordonnées spatiales de l'espace et (p_1, p_2) les impulsions canoniquement conjuguées (un choix possible est fourni par les variables dynamiques "cylindriques" $(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)})$).

L'énergie étant constante, la trajectoire est localisée sur une surface de dimension 3 décrite par l'équation :

$$H(q_1, q_2, p_1, p_2) = E \qquad \text{(II-40)}$$

où H désigne le hamiltonien du système et E l'énergie.

Pour visualiser une trajectoire, on trace dans le plan (q_2, p_2) un point à chaque intersection de la trajectoire avec l'hyperplan $q_1=0$ (la coordonnée p_1 étant fixée par la conservation de l'énergie II-40). La suite des points ainsi générés dans le plan (q_2, p_2) est appelée section de POINCARE de la trajectoire (voir Fig. II-2) [84],[85].

Outre l'intérêt graphique et visuel de cette procédure, on montre qu'elle permet de connaître l'essentiel des propriétés du système [85]. L'application qui à un point d'intersection associe le point d'intersection suivant sur la même trajectoire :

$$(q_2, p_2)_n \longrightarrow (q_2, p_2)_{n+1} \qquad \text{(II-41)}$$

est appelée application de Poincaré (ou "Poincaré map").

La plupart des propriétés du mouvement se traduisent dans l'application de Poincaré. Par exemple, la conservation du volume de l'espace des phases lors de l'évolution hamiltonienne (théorème de Liouville) se traduit par la conservation de la surface pour l'application de Poincaré [85].

Si le système possède une constante du mouvement supplémentaire C, la dimensionnalité est encore réduite de 1 et les points successifs de la section de Poincaré sont sur la courbe définie par :

$$\begin{cases} H(q_1, q_2, p_1, p_2) = E \\ C(q_1, q_2, p_1, p_2) = C^{te} \\ q_1 = 0 \end{cases} \qquad \text{(II-42)}$$

La résolution numérique des équations du mouvement permet de

construire les sections de Poincaré et donc de visualiser d'éventuelles constantes du mouvement. Si, au contraire, il n'existe aucune constante du mouvement supplémentaire, les points de la section de Poincaré se répartissent "aléatoirement" dans le plan (q_2, p_2) : le mouvement est alors chaotique (voir chapitre III).

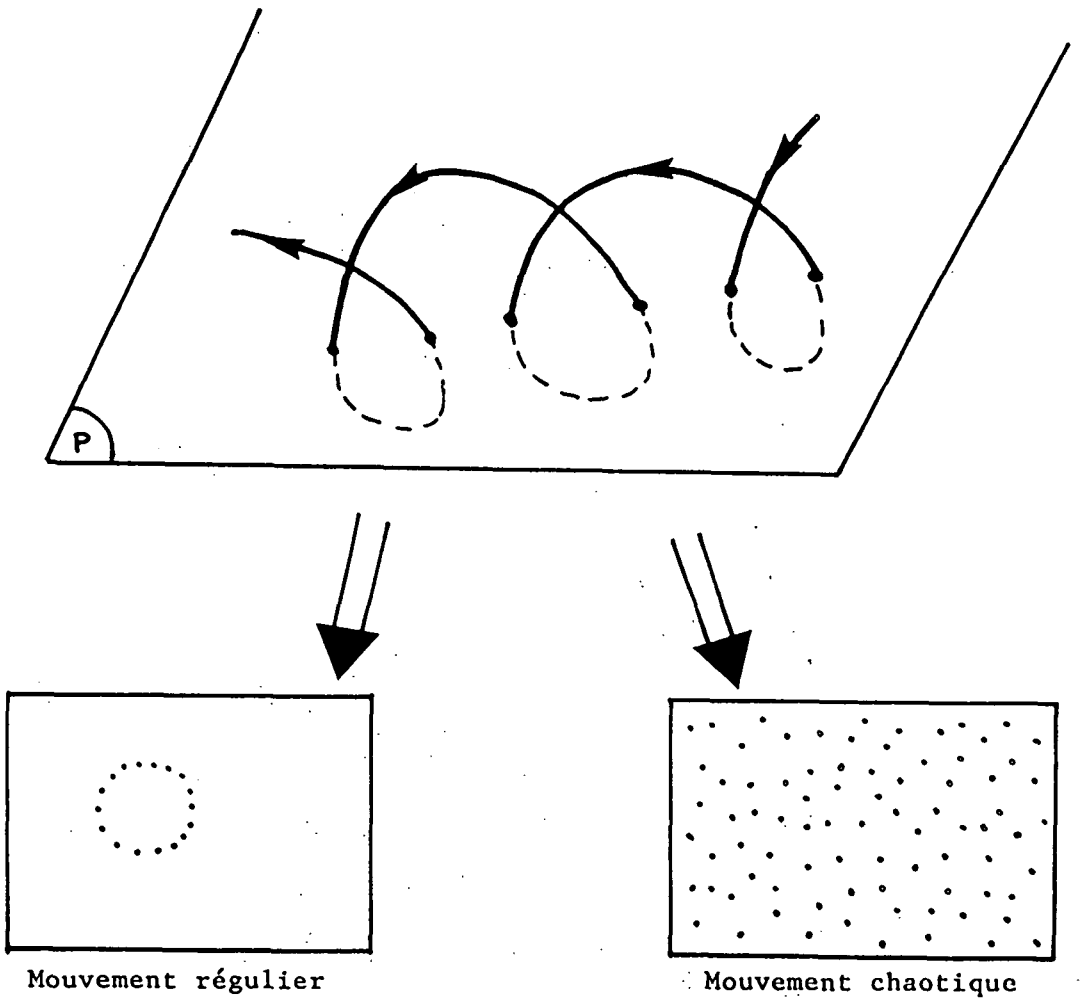


Figure II-2 : Construction d'une section de Poincaré.
L'intersection de la trajectoire avec un plan de section (P) fournit une suite de points appelée section de Poincaré. Si il existe une constante du mouvement supplémentaire, ces points sont situés sur une courbe (mouvement régulier). Dans le cas contraire, les points se distribuent dans le plan de section et le mouvement est chaotique.

I-2.d.γ. Sections de Poincaré construites à partir des variables dynamiques

La méthode des sections de Poincaré peut être utilisée pour différents types de coordonnées et différents plans de section. Les

propriétés obtenues reflétant celles du mouvement dans sa globalité, les mêmes conclusions seront obtenues. Mais elles peuvent être obtenues facilement par un choix astucieux de variables dynamiques, par exemple $\left(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right)$ (voir § I-2.c.). En l'absence de perturbation $\Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}$ et $X_3^{(\alpha)}$ sont constants tandis que φ_U évolue linéairement avec le temps. Il est donc naturel de choisir le plan de section :

$$\varphi_U = C^{te} \quad (\text{mod. } 2\pi) \qquad \text{(II-43)}$$

De plus, $U_3^{(\alpha)}$ ne dépend que de l'énergie. On représente donc les intersections dans le plan $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$.

En l'absence de perturbation extérieure, toutes les trajectoires sont fermées et coupent donc le plan de section toujours au même point. Chaque point du plan $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$ est donc un point fixe de l'application de Poincaré (qui coïncide avec l'identité). En présence d'une perturbation extérieure, la section de Poincaré teste directement l'évolution lente des variables séculaires $X_3^{(\alpha)}$ et $\Delta\varphi$. En particulier, les points successifs s'alignent sur une courbe, visualisant l'invariant adiabatique (voir partie III de ce chapitre). Remarquons qu'une section réalisée au hasard sans tenir compte des symétries du système, pourrait présenter un aspect apparemment compliqué et serait difficile à interpréter.

I-3. Méthode quantique

I-3.a. Calcul d'un hamiltonien effectif

En l'absence de perturbation extérieure, le spectre de l'atome d'hydrogène est n^2 fois dégénéré dans la couche de nombre quantique principal n. A l'ordre le plus bas la perturbation extérieure V va briser la symétrie coulombienne et lever totalement ou partiellement cette dégénérescence. On obtient le spectre et les fonctions d'onde en diagonalisant la restriction de la perturbation dans la couche n [11]-[13] :

$$V_n = P_n \, V \, P_n \qquad \text{(II-44)}$$

où P_n désigne le projecteur sur la couche n.

D'après le principe de correspondance, les élements de matrice de V entre états de même énergie, correspondent à la partie statique, c'est-à-dire moyennée sur une période, du potentiel. Cette approche est donc l'équivalent quantique de l'approximation séculaire classique.

L'opérateur V_n est à l'ordre le plus bas, un hamiltonien effectif agissant uniquement dans la couche n. Or, les générateurs du groupe de symétrie SO(4), le moment cinétique $\vec{L}$ et le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$ (voir partie III du chapitre I), sont également des opérateurs agissant dans une couche n. De plus, leurs propriétés algébriques et leurs éléments de matrice sont connus.

L'étude du spectre et des fonctions propres de V_n sera donc grandement facilitée si on sait l'exprimer en fonction des générateurs $\vec{L}$ et $\vec{A}$. Cette opération peut être assez simple dans certains cas (champ magnétique uniforme, par exemple, voir partie III), mais elle est en général délicate (équivalente au calcul de $\langle V \rangle$ sur une trajectoire dans le cas classique).

Le paragraphe I-2 précédent a montré que cette quantité pouvait être évaluée en utilisant le groupe dynamique SO(4,2) de l'atome d'hydrogène. Le même calcul est possible en mécanique quantique. Bien que les quantités à calculer s'expriment en fonction des générateurs du groupe de symétrie (à n fixé) et ne fassent intervenir que des niveaux de même nombre quantique principal, il est beaucoup plus facile de les estimer en utilisant l'approche du groupe dynamique englobant l'ensemble des niveaux d'énergie. En effet, les opérateurs "usuels" comme $\vec{r}$, r, z^2..., ne s'expriment pas facilement en fonction de $\vec{L}$ et $\vec{A}$, alors qu'ils sont <u>directement</u> reliés à des générateurs du groupe dynamique SO(4,2) (voir partie IV du chapitre I, formule I-249). Il suffit donc d'exprimer la perturbation V en fonction des générateurs de SO(4,2), et, parmi toutes les combinaisons de générateurs, conserver celles qui ne changent pas la valeur de n pour obtenir V_n.

Dans le cas de perturbations à symétrie cylindrique, L_z=M reste un bon nombre quantique et le groupe dynamique SO(2,2) à M constant est suffisant. En coordonnées semi-paraboliques, l'équation de Schrödinger s'écrit (cf. Eq. I-171 et I-172 en l'absence de potentiel perturbateur) :

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial\mu^2} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial\mu} - \frac{M^2}{\mu^2}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial\nu^2} + \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial\nu} - \frac{M^2}{\nu^2}\right) + 4 + \right.$$
$$\left. + 2E(\mu^2+\nu^2) - 2(\mu^2+\nu^2)\, V(\mu,\nu) \right] \phi(\mu,\nu) = 0 \qquad \text{(II-45)}$$

Cette équation se récrit en fonction des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ du groupe dynamique SO(2,2) (cf. Eq. I-185 et I-219) :

$$\left[S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} + \frac{\alpha}{2}(\mu^2+\nu^2)\, V(\mu,\nu) - \alpha \right] \phi(\mu,\nu) = 0 \qquad \text{(II-46)}$$

avec
$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$$

A l'ordre le plus bas, α est le nombre quantique principal n. Pour obtenir l'ordre 1 de perturbation, il suffit d'exprimer $(\mu^2+\nu^2)\, V(\mu,\nu)$ en fonction des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ grâce à l'équation (II-30) et de conserver dans toutes les combinaisons apparaissant celles ne changeant pas

la valeur de $S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}=n$. Ce sont par exemple les opérateurs du type $S_3^{(\alpha)}, S_3^{(\alpha)}T_3^{(\alpha)}, S_+^{(\alpha)}S_-^{(\alpha)}, S_+^{(\alpha)}T_-^{(\alpha)}$, etc...

A leur tour, ces opérateurs s'expriment en fonction des générateurs du groupe de symétrie (cf. Eq. I-212 et I-213), ce qui permet de construire V_n de <u>manière systématique</u> pour un potentiel quelconque.

*<u>Remarques</u> : * L'équation (II-46) fournit le paramètre α de manière implicite. Un simple développement perturbatif au premier ordre permet de calculer l'énergie :*

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{1}{2n^2} \langle (\mu^2+\nu^2)\ V(\mu,\nu) \rangle_n \qquad (II\text{-}47)$$

** La méthode utilisée est le strict équivalent quantique de l'approximation séculaire classique à l'aide des variables dynamiques (voir § I-2.c.ζ.). On peut d'ailleurs s'en convaincre en déduisant de l'équation (II-46) les équations de Heisenberg.*

I-3.b. <u>Calcul du spectre et des fonctions d'onde</u>

L'utilisation du groupe dynamique SO(2,2) permet d'exprimer le hamiltonien effectif en fonction des générateurs $\vec{L}$ et $\vec{A}$ du groupe de symétrie SO(4). Il est souvent plus commode d'utiliser le vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$ (voir formule I-77) :

$$\vec{A}' = \frac{\vec{A}}{\sqrt{-2H_0}} = n\ \vec{A} \qquad (II\text{-}48)$$

$\vec{L}$ et $\vec{A}'$ vérifient :

$$\begin{cases} \vec{L}\ .\ \vec{A}' = 0 \\ \vec{L}^2 + \vec{A}'^2 = -1 - \dfrac{1}{2H_0} = n^2 - 1 \end{cases} \qquad (II\text{-}49)$$

$\vec{L}$ et $\vec{A}'$ forment les six composantes d'un moment cinétique à quatre dimensions (voir partie III du chapitre I). Le hamiltonien effectif $V_n(\vec{L},\vec{A})$, déduit du paragraphe précédent, commute avec H_0, donc avec $\vec{L}^2+\vec{A}'^2$, carré du "moment cinétique total". Il peut donc être interprété comme le hamiltonien d'une toupie à 4 dimensions.

Les problèmes de toupie, abondamment étudiés en physique moléculaire [87], ont permis de dégager différents types de base qui ont

été étudiés au chapitre I (voir en particulier paragraphe III-3.c.). Ces bases sont utilisées dans les parties II à V de ce chapitre pour divers types de perturbations.

Enfin, une propriété remarquable du groupe SO(4) est qu'il est produit direct de deux groupes SO(3). Une description alternative de la couche d'énergie n est donc possible à l'aide des opérateurs moments cinétiques indépendants $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ définis par les équations (I-98) :

$$\begin{cases} \vec{j}_1 = \dfrac{1}{2}(\vec{L}-\vec{A}') \\ \\ \vec{j}_2 = \dfrac{1}{2}(\vec{L}+\vec{A}') \end{cases} \qquad \text{(II-50)}$$

Cette description est souvent plus commode que celle avec $\vec{L}$ et $\vec{A}'$, car la correspondance avec les opérateurs du groupe dynamique $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ est plus simple (comparer les formules I-265 à I-267 et II-37).

Le spectre d'énergie s'exprime à partir des valeurs propres du hamiltonien effectif :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \langle V \rangle \qquad \text{(II-51)}$$

I-3.c. Images semi-classiques

L'approche précédente permet de calculer, analytiquement ou numériquement par diagonalisation, les énergies et états propres du système. Un problème important est d'extraire de ces données des images physiques simples. Pour les états de Rydberg en particulier, les représentations spatiales des fonctions d'onde ne sont pas très parlantes : elles présentent de nombreuses oscillations et des surfaces nodales compliquées. De plus, elles ne rendent pas compte simplement des corrélations dynamiques du système.

Afin de relier les approches classique et quantique, il est souhaitable d'associer à chaque état du système, une densité de probabilité dans l'espace des phases permettant de représenter ces corrélations dynamiques.

Il est possible de définir toute une classe de densités de probabilité dans l'espace des phases. En effet, s'il est légitime d'exiger de ces densités qu'elles évoluent selon les lois de la mécanique classique dans la limite $\hbar \to 0$, aucun argument physique clair n'impose le comportement des termes d'ordre supérieur.

Ce problème a été étudié en détail sur l'oscillateur harmonique à une dimension. Il est relié à l'existence d'états cohérents du système, c'est-à-dire d'états quantiques dont l'évolution temporelle suit les lois

de la mécanique classique (dans le cas de l'oscillateur harmonique, les états cohérents dits de Glauber [13], sont des paquets d'ondes gaussiens minimums, cf. Fig. II-3). La décomposition d'un état quelconque du système sur les états cohérents permet de construire des densités de probabilité dans l'espace des phases (voir appendice IV) [88].

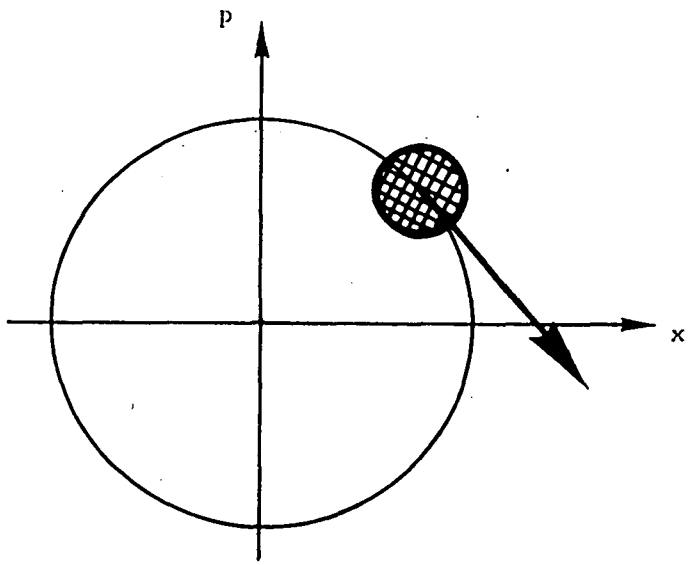


Figure II-3 : Image classique d'un état cohérent. Il s'agit d'un paquet d'onde gaussien minimum, centré autour d'une valeur moyenne, qui évolue suivant une trajectoire classique de l'espace des phases (un cercle pour l'oscillateur harmonique).

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il est beaucoup plus délicat de définir des états cohérents [89]-[92]. En effet, supposons, qu'à une trajectoire quelconque, on puisse associer un état cohérent $|\alpha\rangle$ se propageant classiquement. La trajectoire étant fermée, au bout d'une période T, un tel état cohérent doit vérifier $|\alpha(t=T)\rangle = |\alpha(t=0)\rangle$. Mais, il se décompose sur les états propres de l'atome d'hydrogène dont l'évolution temporelle est bien connue. Au bout du temps T, deux états distants en énergie de ΔE auront acquis un déphasage $T\Delta E/\hbar$. Les écarts ΔE étant imposés par la position des niveaux d'énergie, ce déphasage n'est pas (sauf valeur exceptionnelle de T) multiple de 2π, et l'état cohérent ne peut satisfaire $|\alpha(T))\rangle = |\alpha(0)\rangle$. Le facteur essentiel rendant possible la construction d'états cohérents pour l'oscillateur harmonique est l'équidistance des niveaux d'énergie et conséquemment, l'existence d'une seule fréquence dans le système.

Heureusement, l'étude du chapitre I a montré l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs harmoniques. Par analogie avec l'oscillateur harmonique à une dimension, on peut définir des états cohérents évoluant classiquement et ainsi définir des densités semi-classiques dans l'espace des phases.

Des états cohérents, notés $|a,b\rangle$, adaptés au groupe dynamique SO(2,2), peuvent être définis par :

$$\begin{cases} S_-^{(\alpha)} \; |a,b\rangle = a \; |a,b\rangle \\ \\ T_-^{(\alpha)} \; |a,b\rangle = b \; |a,b\rangle \end{cases} \qquad \text{(II-52)}$$

où a et b sont des nombres complexes quelconques. Ils sont associés au point de l'espace des phases classique défini par les valeurs suivantes des variables dynamiques :

$$\begin{cases} S_1^{(\alpha)} = \mathrm{Re}\ (a) \\ S_2^{(\alpha)} = \mathrm{Im}\ (a) \\ S_3^{(\alpha)} = \sqrt{\dfrac{M^2}{4} + |a|^2} \\ + \ (S \longleftrightarrow T,\ a \longleftrightarrow b) \end{cases} \qquad \text{(II-53)}$$

Ces états sont les produits tensoriels d'états cohérents des deux oscillateurs selon μ et ν.

La densité semi-classique que nous utiliserons est telle que :

$$Q(a,b) = |\langle\phi \mid a,b\rangle|^2 \qquad \text{(II-54)}$$

où $|\phi\rangle$ représente le vecteur d'état du système.

Les formules (II-52) à (II-54) permettent de constuire une densité semi-classique dans l'espace des phases à 4 dimensions paramétré par les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ adaptées aux symétries du problème.

Le détail des calculs est présenté dans l'appendice IV.

A partir de cette densité semi-classique, on construit des "sections de Poincaré semi-classiques" analogues à celles de la mécanique classique. Du fait de la conservation de l'énergie, la densité semi-classique qui dépend de quatre variables dynamiques, ne prend de valeurs notables qu'au voisinage de la surface d'énergie constante égale à celle de l'état quantique associé. On ne considèrera donc que les valeurs de Q(a,b) sur cette surface de dimension 3. Une section de Poincaré permet alors de visualiser la densité semi-classique en fonction des deux variables dynamiques restantes.

Nous utiliserons cette procédure dans les parties II et III de ce chapitre pour décrire les états de Rydberg en présence de champs extérieurs faibles.

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP ELECTRIQUE FAIBLE

Dans cette partie, nous décrivons brièvement l'effet d'un champ électrique statique faible sur un atome d'hydrogène. Cet effet est connu sous le nom d'effet STARK [93] bien qu'en réalité, il ait été observé la première fois par le physicien italien LO-SURDO [94]. Il serait préférable de l'appeler effet LO-SURDO, d'autant plus que J. STARK fut un nazi convaincu et ne mérite par cet honneur. Malheureusement, l'usage en a décidé autrement...

Les techniques utilisées pour traiter ce problème sont exposées dans la partie I de ce chapitre. Elles sont fondées sur l'analyse des symétries du système. L'effet Stark est une illustration de la puissance de ces méthodes. Les résultats étant très simples et bien connus [2][75][95][96], nous nous contenterons d'un survol rapide du problème.

II-1. Traitement classique

II-1.a. Séparation du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif

Dans toute la suite de ce chapitre, nous noterons $\vec{F}$ le champ électrique (pour ne pas le confondre avec l'énergie E) dirigé le long de l'axe z. Les mouvements de l'électron (masse m_1, charge q négative) et du noyau (masse m_2, charge -q) sont régis par l'équation de Newton :

$$\begin{cases} m_1 \dfrac{d^2\vec{r}_1}{dt^2} = - \dfrac{e^2\ (\vec{r}_1-\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|^3} + q\ \vec{F} \\[2ex] m_2 \dfrac{d^2\vec{r}_2}{dt^2} = - \dfrac{e^2\ (\vec{r}_2-\vec{r}_1)}{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|^3} - q\ \vec{F} \end{cases} \qquad \text{(II-55)}$$

Le centre de gravité du système est animé d'un mouvement rectiligne uniforme. Si la charge totale du système n'est pas nulle (ion He^+ par exemple), le mouvement du centre de masse n'est plus uniforme, mais la

séparation est toujours possible.

L'équation du mouvement du rayon-vecteur relatif $\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$ est ($m = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ désigne la masse réduite du système) :

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = - \frac{e^2\vec{r}}{r^3} + q\,\vec{F} \qquad \text{(II-56)}$$

Dans la suite de cette partie, nous étudierons uniquement le mouvement réduit sous l'influence des forces de Coulomb électron-noyau et d'interaction avec le champ extérieur. Nous utiliserons les unités atomiques. L'unité de champ électrique est :

$$F_c = \frac{m^2 e^6}{|q|\ \hbar^4} \simeq 5{,}142253\ 10^{11}\ \text{V/m} \qquad \text{(II-57)}$$

Le hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 + V \qquad \text{(II-58)}$$

avec

$$H_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}$$
$$V = F\,z$$

Ce hamiltonien est invariant par rotation autour du champ électrique (symétrie cylindrique). L_z, moment cinétique le long de z est donc une constante du mouvement :

$$L_z = M = C^{te} \qquad \text{(II-59)}$$

Une coupe du potentiel vu par l'électron, $-\frac{1}{r} + F\,z$ est représenté sur la figure (II-4) (dans le plan passant par $\vec{F}$). Il possède un point-col en $z = -1/\sqrt{F}$ et une vallée dans la direction du champ électrique.

II-1.b. Approximation séculaire

II-1.b.α. Conditions d'application

L'approximation séculaire s'applique si le champ électrique $\vec{F}$ est très petit devant le champ créé par le noyau, c'est-à-dire si :

$$q\,F \ll \frac{e^2}{r^2} \qquad \text{(II-60)}$$

où r désigne la taille de l'atome. L'énergie variant comme 1/r, la condition (II-60) se récrit en unités atomiques :

$$\frac{F}{E^2} \ll 1 \qquad \text{(II-61)}$$

En termes semi-classiques, si n désigne l'intégrale d'action sur la trajectoire, on obtient la forme équivalente [75] :

$$F\,n^4 \ll 1 \qquad \text{(II-62)}$$

Pour un état fondamental (n=1), ceci correspond à $F \ll 5.10^9$V/cm. Pour un état de Rydberg n=100, seulement à $F \ll 50$V/cm.

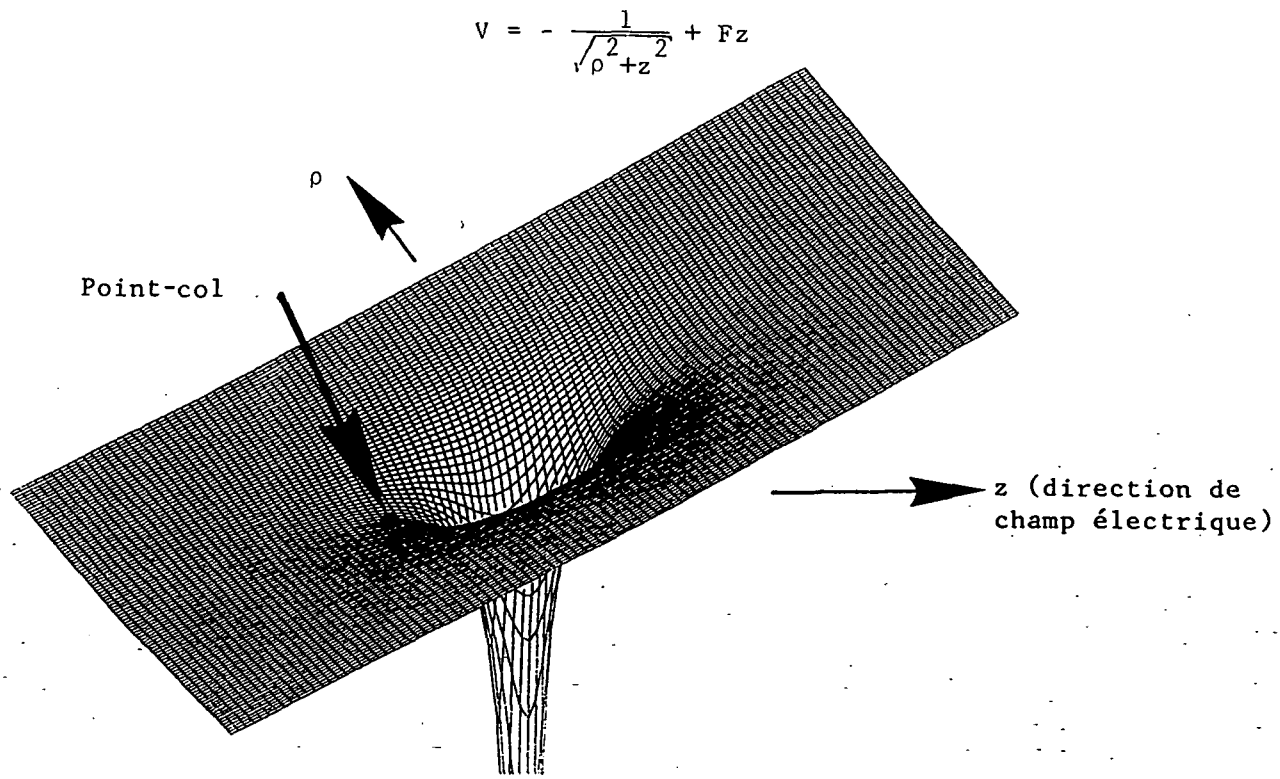


Figure II-4 : Potentiel vu par l'électron atomique en présence d'un champ électrique uniforme (représenté dans un plan passant par le champ).

II-1.b.β. Invariant adiabatique

D'après l'étude du paragraphe I-2.b., la valeur moyenne de la perturbation évaluée sur une trajectoire non perturbée est un invariant adiabatique, constante du mouvement au premier ordre. Cette valeur moyenne a été évaluée au chapitre I (formule I-22) :

$$\langle V \rangle = \frac{3F}{4E_0} A_z = - \frac{3F}{2\sqrt{-2E_0}} A'_z \qquad \text{(II-63)}$$

Au premier ordre, on a donc :

$$A_z = C^{te} \qquad \text{(II-64)}$$

Ce résultat peut être retrouvé en utilisant les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ (cf. § I-2.c.). En effet, le potentiel perturbateur s'exprime en fonction des coordonnées semi-paraboliques :

$$V = \frac{F}{2} (\mu^2 - \nu^2) \qquad \text{(II-65)}$$

Le hamiltonien du système oscillateur équivalent est (voir formule II-27) :

$$H' = \left(\frac{p_\mu^2}{2} + \frac{M^2}{2\mu^2} - E\mu^2 \right) + \left(\frac{p_\nu^2}{2} + \frac{M^2}{2\nu^2} - E\nu^2 \right) + \frac{F}{2} (\mu^4 - \nu^4) \qquad \text{(II-66)}$$

Ce hamiltonien reste <u>séparable</u> en coordonnées (μ, ν). Cette propriété est tout à fait fondamentale pour l'étude de l'effet Stark, en particulier en champ intense [75] (voir chapitre III). Elle traduit l'existence d'une symétrie dynamique résiduelle commune au champ coulombien et au champ uniforme.

H' peut être exprimé en fonction des variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$:

$$H' = \frac{2}{\alpha} \left(S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} \right) + 2\alpha^2 F \left[\left(S_1^{(\alpha)} + S_3^{(\alpha)} \right)^2 + \left(T_1^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} \right)^2 \right] \qquad \text{(II-67)}$$

avec $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$$

L'invariant adiabatique se calcule en moyennant la perturbation sur une trajectoire non perturbée (voir § I-2.c. et Fig. II-1). On obtient :

$$3\alpha^2 F \left(\left(S_3^{(\alpha)} \right)^2 - \left(T_3^{(\alpha)} \right)^2 \right) = 3\alpha^3 F \left(S_3^{(\alpha)} - T_3^{(\alpha)} \right) \qquad \text{(II-68)}$$

qui d'après les formules (II-37) est proportionnel à A'_z, composante le long de z du vecteur de Lenz réduit $\vec{A}'$, lui-même proportionnel au vecteur de Lenz $\vec{A}$. On retrouve ainsi le résultat (II-64).

II-1.b.γ. Equations d'évolution

Le mouvement séculaire se fait sous l'influence du hamiltonien effectif (II-63). On obtient donc les équations du mouvement suivantes (cf. formules II-17 et II-18) :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \dfrac{3}{4E_0}\,\vec{F} \times \vec{A} \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}}{dt} = -\dfrac{3}{2}\,\vec{F} \times \vec{L} \end{cases} \qquad \text{(II-69)}$$

Les mêmes formules peuvent être obtenues, mais moins simplement, en évaluant directement les valeurs moyennes dans les formules (II-12).

Sur les équations (II-69), L_z et A_z sont évidemment constants. Cependant, elles ne sont pas immédiates à intégrer. Il est plus simple d'utiliser la description de l'atome d'hydrogène à l'aide des deux moments cinétiques indépendants $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. § I-2.a. et formule II-14). En effet, le hamiltonien effectif vaut :

$$\langle V \rangle = \frac{3F}{2\sqrt{-2E_0}}\,(j_{1z} - j_{2z}) \qquad \text{(II-70)}$$

Les équations séculaires du mouvement s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{j}_1}{dt} = \dfrac{3}{2\sqrt{-2E_0}}\,\vec{F} \times \vec{j}_1 \\[2ex] \dfrac{d\vec{j}_2}{dt} = -\dfrac{3}{2\sqrt{-2E_0}}\,\vec{F} \times \vec{j}_2 \end{cases} \qquad \text{(II-71)}$$

Le mouvement est donc très simple : $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ précessent autour du champ électrique à la même vitesse angulaire $\omega_s = 3F/2\sqrt{-2E}$, mais <u>en sens opposé</u> (cf. Fig. II-5). Le mouvement de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ est périodique, et la

période est indépendante des conditions initiales. j_{1z} et j_{2z}, combinaisons linéaires de L_z et A_z sont des constantes du mouvement.

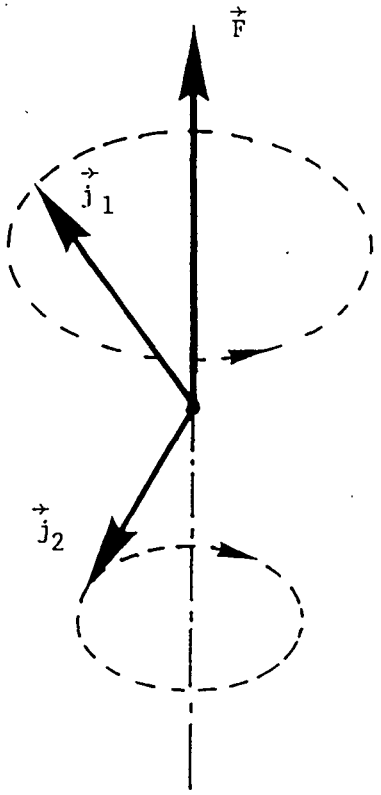


Figure II-5 : Mouvement de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ en présence d'un champ électrique faible. Ils précessent autour du champ à la même vitesse angulaire, mais en sens opposés.

Les mouvements de la trajectoire elliptique s'en déduisent puisque $\vec{L}$ et $\vec{A}'$ sont donnés par :

$$\begin{cases} \vec{L} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 \\ \vec{A}' = \vec{j}_2 - \vec{j}_1 \end{cases}$$

Les mouvements de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ se déduisent facilement : les composantes longitudinales (L_z et A_z) sont constantes, tandis que les composantes transverses décrivent des ellipses de centre 0. $\vec{A}$ étant proportionnel au vecteur joignant 0 (foyer de la trajectoire) au centre de l'ellipse, on peut donner une image physique simple du mouvement : le centre de la trajectoire elliptique instantanée décrit une trajectoire elliptique dans un plan perpendiculaire au champ électrique.

Le comportement du système ressemble beaucoup à celui d'une toupie

(cf. § I-3.b.) : quand on essaie de "tirer" l'électron dans la direction du champ électrique, le système réagit en précessant autour de cette direction. De même, le mouvement le long du demi-axe z positif, qui correspond à un maximum du potentiel perturbateur, pourrait sembler devoir être instable. Il correspond en fait à la situation ($\vec{L}=\vec{0}$, $A_z = -\|\vec{A}\| = -1$) solution parfaitement stable des équations du mouvement : c'est le mouvement coulombien qui stabilise cette solution tout comme une rotation rapide stabilise le mouvement d'une toupie "pointe en bas".

Remarque : La séparabilité entre les mouvements séculaires de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (équations II-71) ne doit pas surprendre : il ne s'agit que d'une conséquence de la séparabilité du hamiltonien en coordonnées paraboliques.

La figure (II-6) représente une trajectoire calculée numériquement. Le choix de conditions initiales imposant $L_z=0$, le mouvement s'effectue dans un plan passant par le champ électrique. Le mouvement séculaire est alors particulièrement simple : les composantes transverses de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ oscillent en quadrature sur des axes orthogonaux.

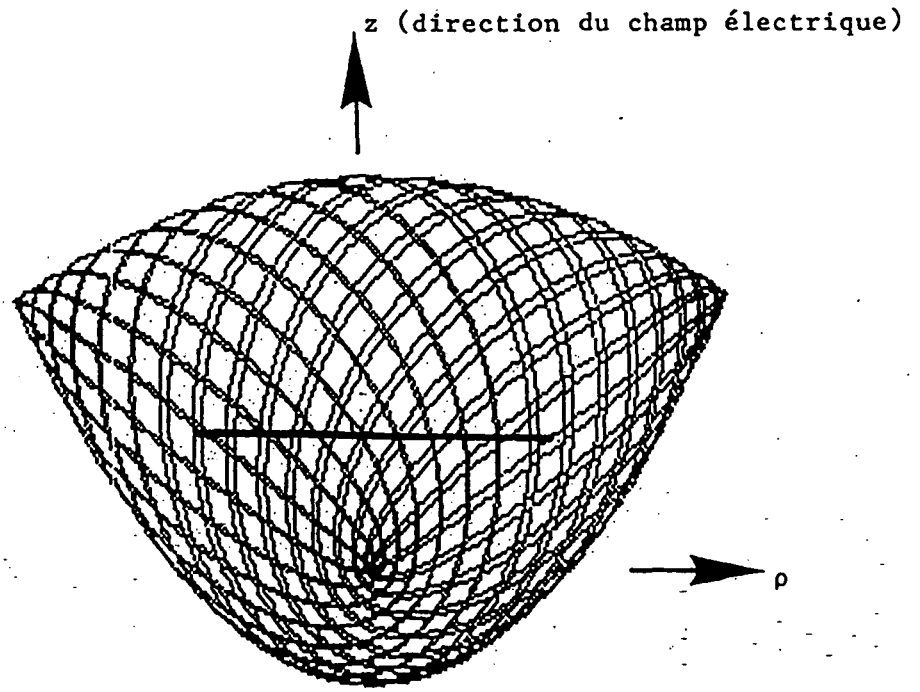


Figure II-6 : Effet Stark de l'atome d'hydrogène. Trajectoire de l'électron de Rydberg en champ faible ($L_z=0$). En trait épais, on a représenté le lieu des centres des trajectoires elliptiques instantanées. C'est un segment de droite : la composante A_z du vecteur de Lenz est une constante du mouvement.

II-2. Traitement quantique

Comme pour le traitement classique, on peut séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif que nous discutons dans la suite de ce paragraphe.

Le hamiltonien du système, donné par la formule (II-58), commute avec L_z qui est donc une constante du mouvement.

II-2.a. Hamiltonien effectif au premier ordre

La méthode générale de traitement a été exposée au paragraphe I-3. On traite la perturbation Fz au premier ordre sur un niveau dégénéré en calculant sa restriction à un niveau de n fixé. Ce calcul, connu sous le nom de "remplacement de Pauli", peut être effectué simplement à l'aide du groupe dynamique SO(2,2). Il est strictement parallèle au calcul classique (Eq. II-67 et II-68) et a été effectué au chapitre I (§ IV-8.e.α. et Eq. I-244). On obtient :

$$\langle V\rangle_n = -\frac{3}{2}\, n\, F\, A'_z = -\frac{3}{2}\, n^2\, F\, A_z \qquad \text{(II-72)}$$

Au premier ordre et comme en mécanique classique (cf. Eq. II-63), A'_z composante le long de z du vecteur de Lenz réduit est une constante du mouvement. De plus, elle commute avec L_z.

Le traitement au premier ordre est suffisant si $\langle V\rangle_n$ est petit devant $1/n^3$, écart entre deux niveaux d'énergie, soit :

$$F\, n^5 \ll 1 \qquad \text{(II-73)}$$

Cette condition est plus restrictive que (II-62), condition d'application de l'approximation séculaire classique (cf. § I-1.).

II-2.b. Spectre et états propres

(H_0, L_z, A'_z) forme un ensemble complet d'observables qui commutent [13]. La base propre, appelée base parabolique, a été étudiée au paragraphe III-3.c.α. du chapitre I. L_z et A'_z étant deux générateurs du groupe de symétrie SO(4), le résultat est particulièrement simple. Les vecteurs de base sont également états propres de j_{1z} et j_{2z} et sont repérés par le nombre quantique $j=(n-1)/2$ et les valeurs propres m_1 et m_2 de ces deux opérateurs. On a donc :

$$\begin{cases} L_z\, |j\ m_1\ m_2\rangle = (m_1+m_2)\, |j\ m_1\ m_2\rangle \\ A'_z\, |j\ m_1\ m_2\rangle = (m_2-m_1)\, |j\ m_1\ m_2\rangle \end{cases} \qquad \text{(II-74)}$$

avec $$- j \leqslant m_1, m_2 \leqslant j = \frac{n-1}{2}$$

m_1 et m_2 sont entiers si n est impair, demi-entiers si n est pair. On en déduit le spectre d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ électrique faible (cf. Eq. II-51) [2] :

$$E(n,k) = - \frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} n\, k\, F \qquad \text{(II-75)}$$

avec $k = m_1 - m_2$ entier $- (n-1) \leqslant k \leqslant (n-1)$

Le spectre, représenté sur la figure (II-7), est composé des (2n-1) niveaux d'énergie équidistants.

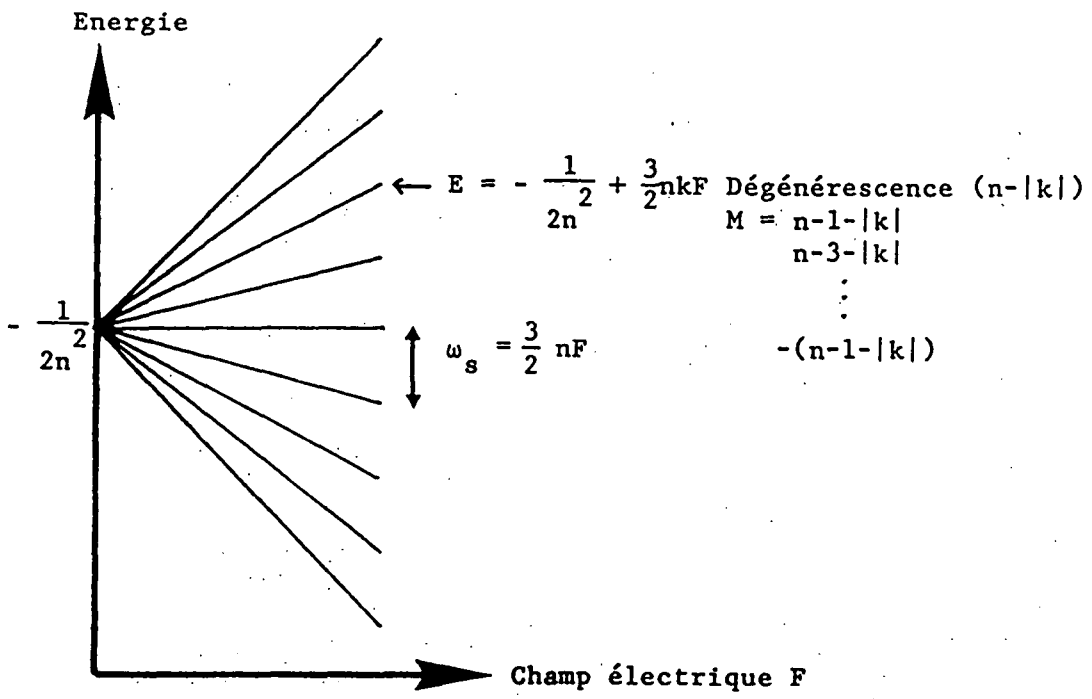


Figure II-7 : Effet Stark linéaire de l'atome d'hydrogène.
Les niveaux d'énergie évoluent linéairement avec le champ. Ils sont équidistants de $\omega_s = \frac{3}{2} \frac{4\pi\epsilon_0}{m|q|} nF$ *(pulsation Stark). Les niveaux restent dégénérés au premier ordre par rapport à M avec alternance des valeurs paires et impaires de M.*

L'écart entre niveaux consécutifs est égal à la fréquence Stark du mouvement classique. En unité SI, elle vaut :

$$\nu_s = \frac{\omega_s}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{3}{2}\left(\frac{4\pi\varepsilon_0\,\hbar}{m\,|q|}\right) n\,F \qquad \text{(II-76)}$$

Numériquement :

$$\nu_s \simeq 1{,}91664\ n\ F \quad \text{MHz} \quad \text{avec F en V/cm}$$

Une valeur propre fixée $k=m_1-m_2$ de A'_z peut être réalisée par de multiples couples (m_1,m_2). Ainsi, le niveau d'énergie $E(n,k)$ reste $(n-|k|)$ fois dégénéré suivant les valeurs propres $M=m_1+m_2=k+2m_2$ de L_z.

Le niveau d'énergie le plus élevé $k=n-1$ est non dégénéré ($M=0$ seulement). Le second niveau $k=n-2$ est deux fois dégénéré ($M=\pm1$), le troisième niveau $k=n-3$ est trois fois dégénéré ($M=0$, $M=\pm2$), et ainsi de suite.

Dans le multiplet Stark, les valeurs paires et impaires de M alternent. A <u>M fixé</u>, le multiplet Stark est constitué de $n-|M|$ niveaux <u>non dégénérés</u> équidistants du double de la fréquence Stark [75].

Enfin, notons que le multiplet Stark est symétrique par rapport à $k=0$. L'opération de parité ($\vec{r} \to -\vec{r}$) échange $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$. Elle transforme donc l'état $|j\ m_1\ m_2\rangle$ en $|j\ m_2\ m_1\rangle$ (à un facteur de phase près), c'est-à-dire le couple (k,M) en $(-k,M)$. Seuls les états propres $k=A'_z=0$ (ne subissant pas d'effet Stark au premier ordre) ont une parité déterminée ($(-1)^M$). Ceci peut être vu sur la figure (II-8) où sont représentées les probabilités de présence associées aux fonctions d'onde spatiales du niveau ($n=9$, $M=0$).

*<u>Remarques</u> : * Les états "circulaires", associés à une valeur maximum de $|M|=n-1$ ne subissent pas d'effet Stark linéaire (puisque $m_1=m_2=\pm j$ et donc $k=m_1-m_2=0$). Ils ne sont déplacés que par un effet Stark du deuxième ordre, point essentiel pour leur utilisation en spectroscopie et en métrologie [97].*

** A l'intérieur d'un niveau k fixé, les états de L_z différents sont dégénérés. Il est donc possible de considérer d'autres types d'états propres, combinaisons linéaires de ceux-là. Nous avons construit au chapitre I un exemple de telle base (cf. § III-3.c.δ.) d'états propres de A'_z et $\vec{\lambda}^2=L_x^2+A'^2_y+A'^2_z$. Au <u>premier ordre</u>, ces descriptions sont équivalentes. En revanche, à l'ordre deux, seule la base parabolique est adaptée, car L_z est une constante du mouvement exacte.*

L'existence d'un effet Stark linéaire en fonction du champ électrique est caractéristique de l'atome d'hydrogène. L'opérateur z est impair, il n'a d'éléments de matrice qu'entre états de parité opposée. Pour un atome non hydrogénoïde, les états de parité opposée ne sont pas dégénérés et on observe un effet Stark au second ordre seulement.

Cette propriété possède une interprétation classique : seules les trajectoires hydrogénoïdes sont fermées et possèdent un dipôle électrique moyen permanent qui interagit au premier ordre avec le champ électrique.

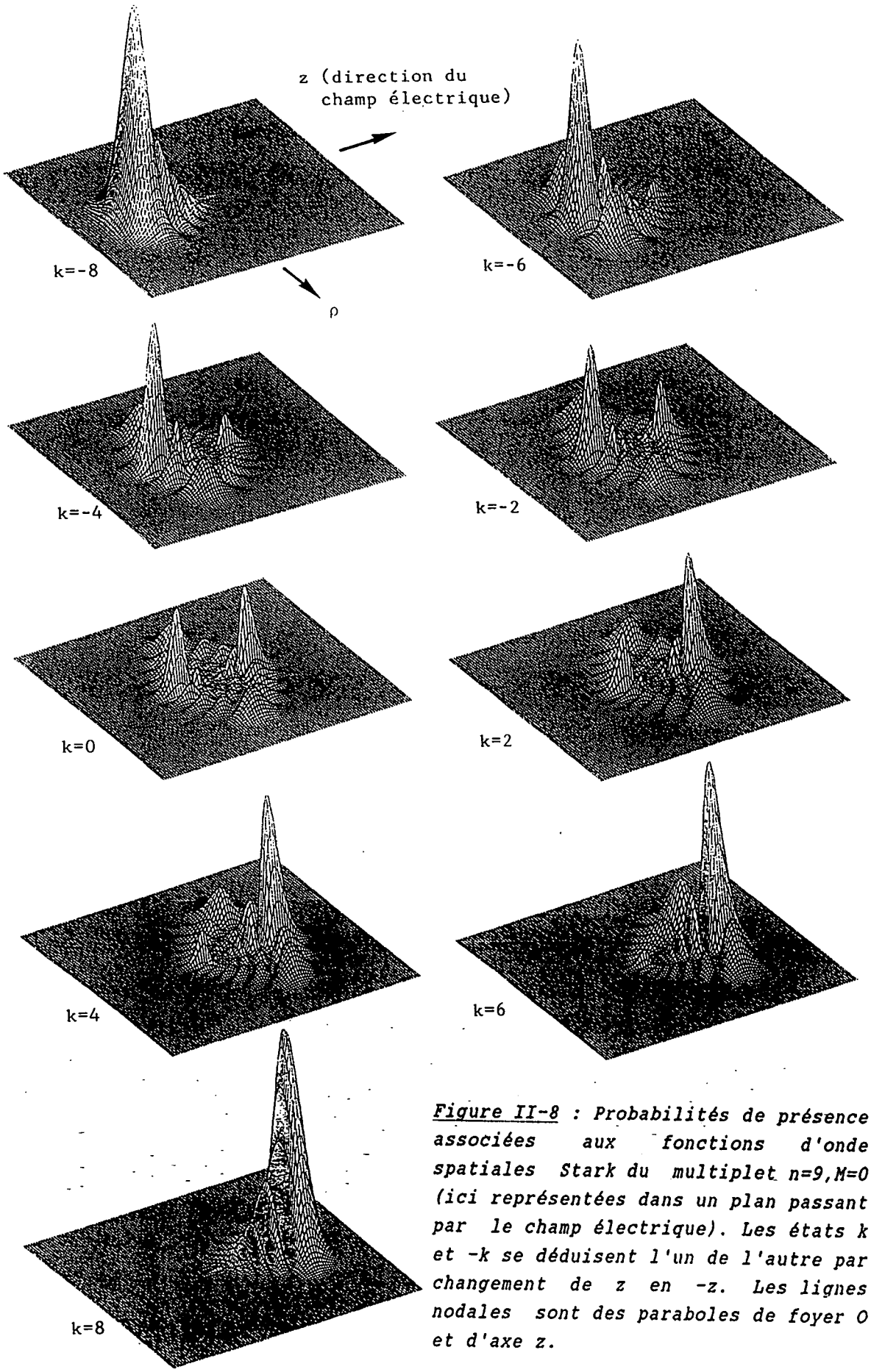


Figure II-8 : Probabilités de présence associées aux fonctions d'onde spatiales Stark du multiplet n=9,M=0 (ici représentées dans un plan passant par le champ électrique). Les états k et -k se déduisent l'un de l'autre par changement de z en -z. Les lignes nodales sont des paraboles de foyer O et d'axe z.

L'effet Stark linéaire présente une très grande ressemblance avec l'effet Zeeman linéaire (voir partie III de ce chapitre) : l'énergie évolue linéairement avec le champ, les niveaux d'énergie sont équidistants et une dégénérescence résiduelle subsiste. Cette ressemblance n'est évidemment pas fortuite et provient de la structure du groupe de symétrie SO(4). Dans ce groupe (voir partie III du chapitre I), tous les générateurs jouent des rôles équivalents et ont donc même spectre. En particulier, L_z (effet Zeeman) et A'_z (effet Stark) présentent les mêmes valeurs propres et les mêmes dégénérescences, ce qui explique la similitude des deux effets. La différence provient des propriétés de symétrie dans les opérations de parité et renversement du temps.

II-2.c. Séparabilité en coordonnées paraboliques

Comme en mécanique classique, le hamiltonien (II-58) est séparable en coordonnées paraboliques (ξ,η,φ) ou semi-paraboliques (μ,ν,φ) (cf. formule II-66). Selon la procédure utilisée au paragraphe II-3.a. du chapitre I, l'équation de Schrödinger se découple en deux équations [75] :

$$\begin{cases} \dfrac{d}{d\xi}\left(\xi\,\dfrac{df_1}{d\xi}\right) + \left[\dfrac{E}{2}\,\xi - \dfrac{M^2}{4\xi} - F\,\dfrac{\xi^2}{4} + Z_1\right] f_1 = 0 \\[2ex] \dfrac{d}{d\eta}\left(\eta\,\dfrac{df_2}{d\eta}\right) + \left[\dfrac{E}{2}\,\eta - \dfrac{M^2}{4\eta} + F\,\dfrac{\eta^2}{4} + Z_2\right] f_2 = 0 \end{cases} \qquad \text{(II-77)}$$

avec $$Z_1 + Z_2 = 1$$

Ces équations sont bien sûr strictement équivalentes à celles que l'on peut écrire en coordonnées semi-paraboliques (cf. Eq. II-66 et II-67).

Les équations (II-77) sont des équations aux valeurs propres pour Z_1 et Z_2. Un développement perturbatif en puissance de F est possible (l'ordre 0 est donné par la formule I-57). A l'ordre 1, on obtient le spectre d'énergie :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\,n(n_1-n_2)\,F \qquad \text{(II-78)}$$

où n_1 et n_2 sont les nombres de noeuds des fonctions f_1 et f_2. L'étude du chapitre I a permis de relier ces nombres quantiques aux valeurs propres de j_{1z} et j_{2z} (Eq. I-106) :

$$\begin{cases} n_1-n_2 = m_1-m_2 \\ n_1+n_2 = n-1-|M| = n-1-|m_1+m_2| \end{cases} \qquad \text{(II-79)}$$

Au premier ordre, on retrouve bien sûr la formule (II-75). Aux ordres supérieurs, la séparabilité est toujours possible et la dégénérescence résiduelle des niveaux d'énergie est levée (seule subsiste la dégénérescence de Kramers entre états $\pm M$, cf. chapitre III) [75].

II-2.d. Densités de probabilité dans l'espace des phases

A partir des états propres calculés précédemment, on peut calculer une densité de probabilité dans l'espace des phases associée à chaque état (cf. § I-3.c.) donnant une image semi-classique du problème.

Dans le cas de l'effet Stark, les fonctions d'onde se séparent en coordonnées paraboliques ou semi-paraboliques. En conséquence, la densité de probabilité s'écrit elle aussi comme produit de deux densités de probabilité associées aux deux oscillateurs selon μ et ν (cf. Eq. II-52 à II-54). En particulier, dans le système de variables dynamiques "cylindriques" canoniques $\left(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)}\right)$, la densité de probabilité ne dépend que des deux dernières coordonnées. Une section de Poincaré à $\varphi_U = C^{te}$ dans le plan $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$ est invariante par translation selon $\Delta\varphi$. Cette propriété peut être vérifiée sur la figure (II-9) où l'on a représenté les densités de probabilité associées aux états $n=89$, $n_1=0$ et 54, $M=0$. De plus, conformément au principe de correspondance, la probabilité de présence ne prend de valeur notable qu'aux environs de la valeur classique $X_3^{(\alpha)} = A_z' = n_2 - n_1$ (et bien sûr de l'énergie considérée).

Remarque : A la limite $n \to \infty$, ces densités seraient constituées d'un "pic" delta pour la valeur classique de $X_3^{(\alpha)}$ (différence d'énergie des oscillateurs).

II-2.e. Probabilités d'excitation optique

II-2.e.α. Position du problème

Dans la plupart des dispositifs expérimentaux [23][75], les états de Rydberg sont obtenus par excitation optique à partir d'un état peu excité de l'atome. La probabilité d'excitation est donc un paramètre expérimental très important. Les élements de matrice du dipôle entre états Stark ont été calculés par GORDON [24], mais ne sont guère commode d'emploi. De plus, on utilise habituellement des atomes non hydrogénoïdes pour lesquels la symétrie coulombienne SO(4) est brisée. Pour les états excités, l'effet Stark est souvent plus grand que les défauts quantiques résiduels et une description hydrogénoïde reste correcte (cf. chapitre IV). En revanche, les états peu excités conservent leur caractère non-hydrogénoïde (états de type sphérique : n, ℓ, M).

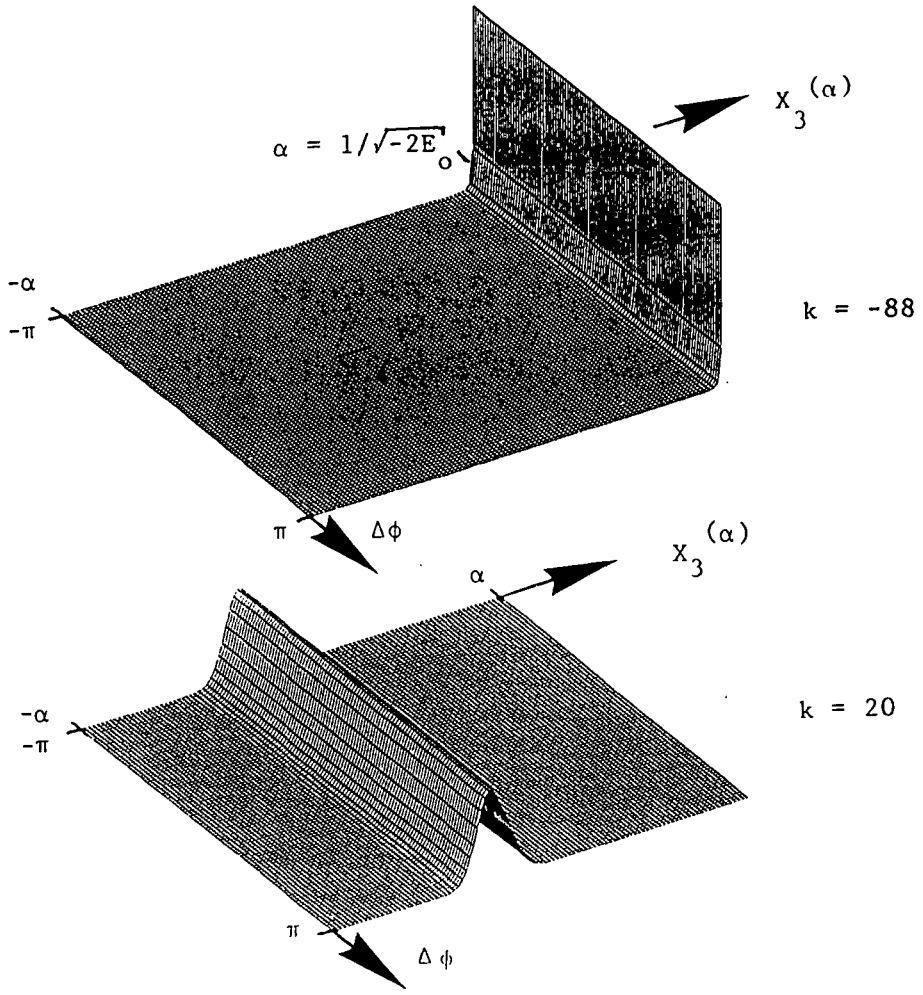


Figure II-9 : Densités de probabilité associées à deux états Stark (paraboliques) du multiplet n=89,M=0 de l'hydrogène. L'état k=-88 est l'état (n_1=0,n_2=88) de plus basse énergie. L'état k=20 (n_1=54,n_2=34) est un état intermédiaire. On observe la localisation au voisinage d'une droite $X_3^{(\alpha)}$ = Cte.

L'excitation optique dipolaire électrique possède des règles de sélection en base sphérique (cf. § II-2.c. du chapitre I) et les éléments de matrice sont bien connus. En général, on excite seulement un petit nombre de valeurs de ℓ et M. Une méthode commode d'évaluation des probabilités d'excitation consiste donc à décomposer les états Stark (paraboliques) sur les états sphériques. Les coefficients de la décomposition sont des coefficients de Clebsch-Gordan (formule I-111) :

$$|\langle n\ m_1\ m_2\ |\ n\ \ell\ M\rangle|^2 = |\langle \frac{n-1}{2}\ \frac{n-1}{2}\ m_1\ m_2\ |\ \ell\ M\rangle|^2 \qquad \text{(II-80)}$$

Si $m_1+m_2=M$, ces coefficients sont a priori non nuls et tous les niveaux peuvent être excités.

Notons cependant une propriété importante. Par échange de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ $k=m_1-m_2$ est changé en $-k$ tandis que le coefficient de Clebsch-Gordan dans l'équation (II-80) est inchangé en module [42]. En conséquence, lors d'une excitation optique, les états k et -k ont même probabilité d'excitation et le multiplet est symétrique.

II-2.e.β. Quelques cas particuliers

Dans les cas particuliers (mais fort utiles) où ℓ et M sont petits, on connaît des expressions algébriques simples des coefficients de Clebsch-Gordan [41],[42] :

$$* \quad |\langle n\ m_1\ m_2 \mid n\ \ell=0\ M=0\rangle|^2 = \frac{1}{n}\,\delta_{m_1,-m_2} \qquad \text{(II-81)}$$

Tous les sous-niveaux Stark ont alors même probabilité d'excitation.

$$* \quad |\langle n\ m_1\ m_2 \mid n\ \ell=1\ M=0\rangle|^2 = \frac{12\ m_1^2}{n(n^2-1)}\,\delta_{m_1,-m_2} \qquad \text{(II-82)}$$

La probabilité d'excitation est maximum au bord du multiplet et minimum au centre (cf. Fig. II-8).

$$* \quad |\langle n\ m_1\ m_2 \mid n\ \ell=2\ M=0\rangle|^2 \propto (12\ m_1^2 - (n^2-1)^2)\ \delta_{m_1,-m_2} \qquad \text{(II-83)}$$

La probabilité d'excitation présente trois maxima aux bords et au centre du multiplet, deux minima aux alentours de $|k|=n/\sqrt{3}$. D'une manière générale, la probabilité d'excitation présente $(\ell-|M|+1)$ maxima et $(\ell-|M|)$ minima (voir aussi § II-2.e.γ. suivant).

Pour les valeurs plus importantes de ℓ et M, les expressions algébriques deviennent rapidement inutilisables. Des valeurs approchées des coefficients peuvent être obtenues à l'aide de méthodes semi-classiques, dont la méthode WKB discrète [98],[99].

II-2.e.γ. Propriétés de parité

La figure (II-10) montre que l'allure d'un multiplet Stark peut être assez différente suivant que la probabilité d'excitation des états du centre du multiplet est importante ou non.

Ceci peut se déduire assez facilement des propriétés de parité des états Stark. Les états k=0 ont une parité $(-1)^M$ (cf. § II-3.a. du chapitre I) et ne peuvent être excités optiquement à partir d'un état de même parité.

Plus généralement, lors d'une excitation optique à partir d'un

niveau (ℓ_1,M_1), on a les propriétés suivantes :

- Si ℓ_1+M_1 est pair, la probabilité d'excitation au centre du multiplet est minimum en polarisation π et maximum en polarisation σ.
- Si ℓ_1+M_1 est impair, la probabilité d'excitation au centre du multiplet est maximum en polarisation σ et minimum en polarisation π.

L'ensemble de ces propriétés est discuté en détail dans la référence [100].

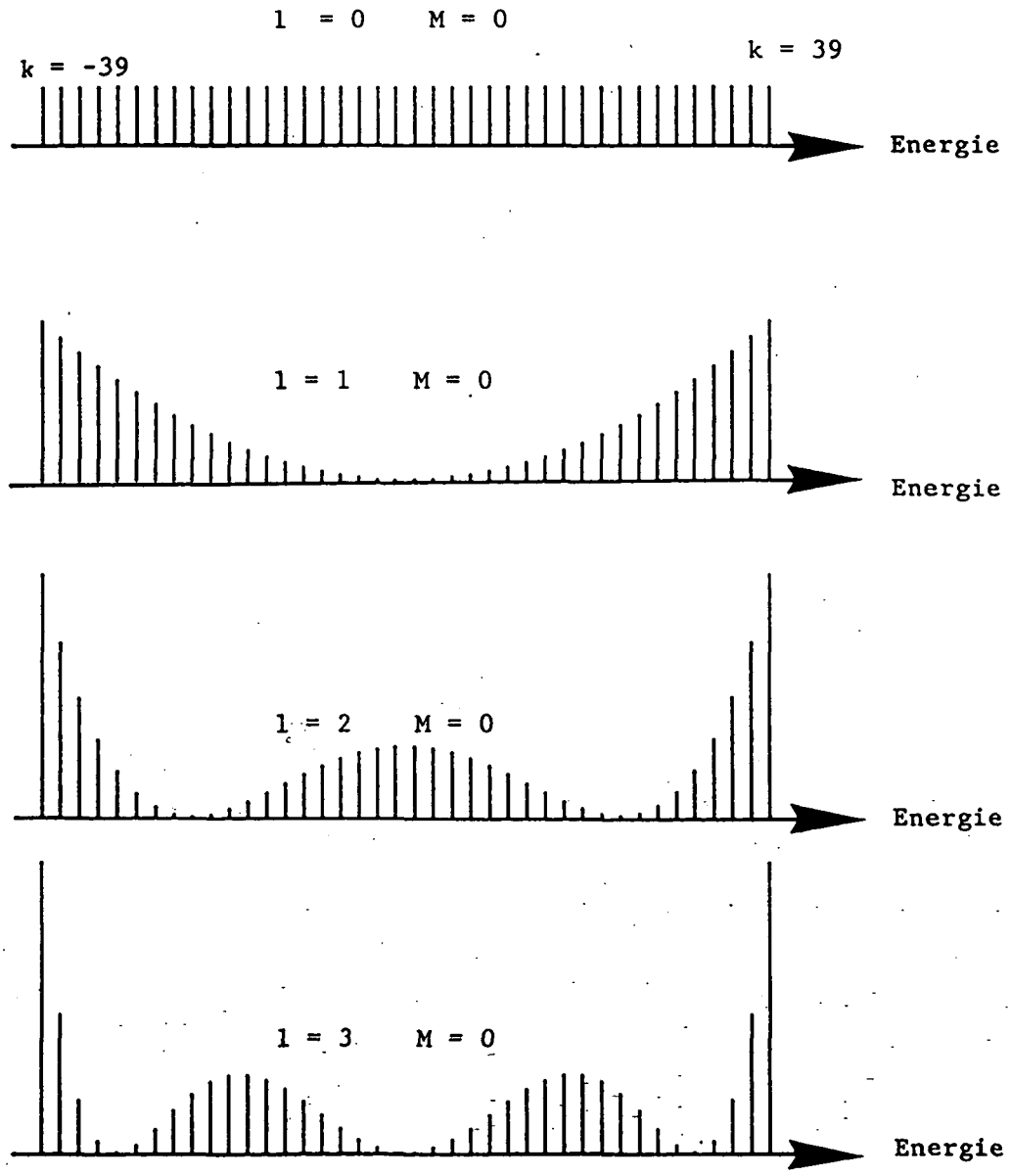


Figure II-10 : Simulation d'un spectre d'excitation optique du multiplet Stark n=40,M=0. On suppose (idéalement) qu'une seule valeur de ℓ est excitée. On remarque, suivant la valeur de ℓ, l'alternance de minima et de maxima au centre du multiplet.

III - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

Dès 1896, Zeeman a observé l'effet qui porte son nom [101], c'est-à-dire la modification des spectres atomiques sous l'influence d'un champ magnétique. Ceci se traduit d'une part par l'éclatement d'une raie atomique en plusieurs composantes distinctes et, d'autre part par les propriétés de polarisation en émission ou absorption de ces composantes.

Ces observations ont joué un rôle important dans la génèse de la physique atomique moderne (électron élastiquement lié de Lorentz [102], ...). Les spectres atomiques peuvent cependant apparaître assez complexes, à cause de différentes interactions pouvant être du même ordre de grandeur : interaction du moment magnétique orbital avec le champ magnétique (effet Zeeman proprement dit), mais aussi interactions des moments magnétiques de spin électronique et nucléaire avec le champ magnétique, structures fines et hyperfines, etc...

Suivant les valeurs relatives de ces grandeurs, on observe différents effets connus sous des noms variés : effet Zeeman normal et anormal, effet Paschen-Back, effet Zeeman de structure fine, effet Zeeman de structure hyperfine..., ainsi que leurs régimes intermédiaires [103][104]. La compréhension complète de ces phénomènes constitue une grande réussite de la Mécanique Quantique. Il n'en reste pas moins que le mécanisme est élémentaire : interaction entre le moment dipolaire magnétique de l'atome et le champ extérieur. L'effet physique en lui-même apparaît presque trivial à la lumière des connaissances actuelles.

Dans cette partie, nous étudions cette interaction, mais nous allons aussi plus loin en traitant l'interaction au second ordre en champ magnétique. Cette interaction <u>diamagnétique</u> est tout à fait fondamentale, c'est elle qui gouverne réellement la physique du problème et est responsable des effets observés en champ fort (voir chapitre III).

Conformément aux principes exposés dans la partie I, nous utiliserons d'abord le formalisme de la mécanique classique, puis le formalisme quantique.

Nous nous limiterons ici à l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire à un problème à deux corps en présence d'un champ magnétique uniforme indépendant du temps. Quoiqu'elle soit moins immédiate que dans le cas du champ électrique, la séparation entre le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif est possible [105]-[107]. Ce point est démontré dans

l'appendice V dans les formalismes classique et quantique. Outre le remplacement de la masse de l'électron par la masse réduite, on montre qu'il apparaît un terme de champ électrique motionnel dans le référentiel du centre de masse. En effet, l'atome, globalement neutre, n'est pas affecté par le champ magnétique uniforme. Il se déplace à vitesse constante et voit un champ électrique motionnel $\vec{v} \times \vec{B}$. Ce terme peut être assez important, car il ne dépend pas du rapport des masses de l'électron et du noyau. En général, il reste petit devant le terme d'interaction magnétique : le rapport de ces deux termes est proportionnel au rapport des vitesses de l'atome et de l'électron. Dans des conditions expérimentales usuelles, ce rapport reste inférieur à 1%.

Dans la suite de ce chapitre, nous négligerons ce terme et nous considèrerons le mouvement d'un électron de masse m et de charge q (négative) dans un champ central coulombien et un champ magnétique $\vec{B}$ uniforme dirigé le long de l'axe z.

III-1. Traitement classique

III-1.a. Equations du mouvement

L'électron est soumis à la force de Coulomb et à la force de Lorentz d'interaction avec le champ magnétique. L'équation de Newton s'écrit :

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = - e^2 \frac{\vec{r}}{r^3} + q \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} \qquad \text{(II-84)}$$

Le système est invariant par rotation autour de l'axe z, mais la composante selon z du moment de la quantité de mouvement $m\vec{r} \times \vec{v}$ n'est pas une constante du mouvement. En jauge cylindrique, le potentiel vecteur $\vec{A}$ s'écrit :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \qquad \text{(II-85)}$$

L'impulsion est alors :

$$\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{1}{2} q \vec{B} \times \vec{r} \qquad \text{(II-86)}$$

et le moment cinétique :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m \vec{r} \times \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{1}{2} q \vec{r} \times (\vec{B} \times \vec{r}) \qquad \text{(II-87)}$$

Un calcul immédiat montre que L_z est une constante du mouvement (d'où l'intérêt de la jauge cylindrique dans laquelle le moment cinétique L_z coïncide avec une constante du mouvement physique II-84).

La fonction de Hamilton est :

$$H = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$= \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \frac{qB}{2m} L_z + \frac{q^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2 \qquad \text{(II-88)}$$

Exprimée en fonction des coordonnées canoniques $(\vec{r},\vec{p})$, elle se décompose en trois termes :

* $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$ (Hamiltonien en champ nul).

* $-\frac{qB}{2m} L_z$. Ce terme, appelé paramagnétique (linéaire en B) est responsable de l'effet Zeeman. L_z étant une constante du mouvement, c'est un terme constant.

* $\frac{q^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2$. Ce terme appelé diamagnétique (quadratique en B) est responsable des effets discutés dans la suite de ce mémoire.

III-1.b. <u>Passage au référentiel de Larmor</u>

L'existence de deux termes dépendant du champ magnétique dans le hamiltonien (II-88) rend délicat les développements perturbatifs. Un moyen simple d'éliminer le terme paramagnétique est de passer dans le référentiel de Larmor, tournant autour du champ magnétique à la pulsation (dite de Larmor) :

$$\vec{\omega}_L = -\frac{q\vec{B}}{2m} \qquad \text{(II-89)}$$

$\vec{\omega}_L$ est colinéaire à $\vec{B}$ et dans le même sens (voir Fig. II-12).

Numériquement, on a $\omega_L/2\pi = 1{,}3996\ 10^{10}$ B avec ω_L en Hz et B en Tesla. Dans ce référentiel, le hamiltonien vaut [4] :

$$H_{Larmor} = H_0 + V$$

avec
$$\begin{cases} H_0 = \dfrac{\vec{p}^2}{2m} - \dfrac{e^2}{r} \\ V = \dfrac{q}{8m}(\vec{B} \times \vec{r})^2 = \dfrac{q^2\vec{B}^2}{8m}(x^2+y^2) \end{cases} \qquad \text{(II-90)}$$

L'équation du mouvement est :

$$m\left(\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\right)_{Larmor} = -e^2\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{q^2}{4m}(\vec{r} \times \vec{B}) \times \vec{B} \qquad \text{(II-91)}$$

La force <u>diamagnétique</u>, $q^2/4m\ (\vec{r}\times\vec{B})\times\vec{B}$, dirigée vers l'axe du champ magnétique et proportionnelle à la distance à cet axe (cf. Fig. II-11), dérive du "potentiel" diamagnétique V.

Dans le référentiel de Larmor, la constante du mouvement L_z (formule II-87) possède une interprétation physique simple : il s'agit du moment de la quantité de mouvement par rapport à l'axe z.

Dans la suite de cette partie, et sauf indication contraire, nous discuterons le mouvement dans le référentiel de Larmor.

Nous utiliserons les unités atomiques. L'unité de champ magnétique est :

$$B_c = \frac{m^2e^4}{|q|\hbar^3} \simeq 2{,}35057\ 10^{-5}\,T \qquad \text{(II-92)}$$

Suivant la tradition, nous noterons γ le champ magnétique en unités atomiques :

$$\gamma = \frac{B}{B_c} \qquad \text{(II-93)}$$

Le hamiltonien est alors :

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \left(\frac{\gamma}{2}L_z\right) + \frac{\gamma^2}{8}(x^2+y^2) \qquad \text{(II-94)}$$

III-1.c. <u>Invariance d'échelle</u>

Les forces intervenant dans l'équation (II-91) sont des fonctions homogènes de la position de l'électron. Il existe donc une invariance d'échelle dans le problème : si l'on multiplie toutes les quantités

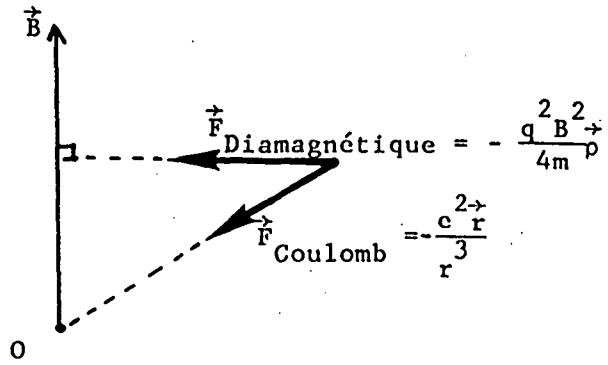


Figure II-11 : Les forces agissant sur l'électron dans le référentiel de Larmor sont :

** La force centrale coulombienne*

** La force diamagnétique dirigée vers l'axe du champ magnétique, proportionnelle à la distance à cet axe et au carré du champ. Dans l'approximation séculaire, elle est traitée comme une perturbation de la force coulombienne.*

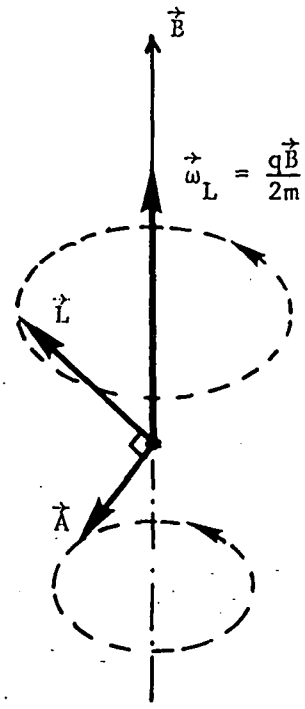


Figure II-12 : AU PREMIER ORDRE, $\vec{L}$ et $\vec{A}$ précessent autour du champ magnétique à la vitesse angulaire de Larmor $\vec{\omega}_L = -\frac{q\vec{B}}{2m}$. Dans le référentiel de Larmor, le mouvement de l'électron est le mouvement coulombien non perturbé.

Position	$\vec{r}$	$\rightarrow$	$\lambda\,\vec{r}$
Impulsion	$\vec{p}$	$\rightarrow$	$\lambda^{-1/2}\,\vec{p}$
Temps	t	$\rightarrow$	$\lambda^{-3/2}\,t$
Energie coulombienne	$E_c = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}$	$\rightarrow$	$\lambda^{-1}\,E_c$
Force de Coulomb	$\vec{F}_c$	$\rightarrow$	$\lambda\,\vec{F}_c$
Moment cinétique	$\vec{L}$	$\rightarrow$	$\lambda^{1/2}\,\vec{L}$
Vecteur de Runge-Lenz	$\vec{A} = \vec{p}\times\vec{L} - \frac{\vec{r}}{r}$	$\rightarrow$	$\vec{A}$
Vecteur de Lenz réduit	$\vec{A}' = \frac{\vec{A}}{\sqrt{-2E_c}}$	$\rightarrow$	$\lambda^{1/2}\,\vec{A}'$
Champ magnétique	γ	$\rightarrow$	$\lambda^{-3/2}\,\gamma$
Energie paramagnétique	γL_z	$\rightarrow$	$\lambda^{-1}\,\gamma L_z$
Energie diamagnétique	$E_D = \frac{\gamma^2\rho^2}{8}$	$\rightarrow$	$\lambda^{-1}\,E_D$
Force de Lorentz	$\vec{F}_L$	$\rightarrow$	$\lambda^{-2}\,\vec{F}_L$
Pulsation de Larmor	ω_L	$\rightarrow$	$\lambda^{-3/2}\,\omega_L$
Force diamagnétique	$\vec{F}_D = -\frac{\gamma^2}{4}\vec{\rho}$	$\rightarrow$	$\lambda^{-2}\,\vec{F}_D$
Action	$I = \int p\,dq$	$\rightarrow$	$\lambda^{1/2}\,I$
	$\beta = \frac{\gamma^2}{(-2E)^3}$	$\rightarrow$	β

<u>Tableau II-1</u> : Transformation d'échelle laissant invariantes les équations du mouvement classique.

physiques par une puissance judicieuse d'un paramètre d'échelle λ, les équations du mouvement sont inchangées (voir Tableau II-1). Pour étudier la dynamique classique du système, il n'est pas nécessaire d'étudier le mouvement pour toutes les valeurs du champ magnétique et de l'énergie. On peut par exemple fixer l'énergie et ne faire varier que le champ magnétique [108]. Les trajectoires pour les autres énergies se déduisent alors par simple homothétie.

D'après le tableau (II-1), le paramètre réduit permettant de décrire toute la dynamique est :

$$\beta = \frac{\gamma^2}{(-2E)^3} \qquad \text{(II-95)}$$

Enfin, il est important de noter que l'action $I = \int p\, dq$ n'est pas invariante par la transformation d'échelle. Le spectre quantique (ou semi-classique obtenu par quantification WKB) n'est donc pas invariant d'échelle.

Un traitement perturbatif de l'effet du champ magnétique est possible si la force de Lorentz (ou la force diamagnétique dans le référentiel de Larmor) est très petite devant la force de Coulomb. Compte tenu de l'invariance d'échelle (voir paragraphe précédent), cette condition se traduit naturellement par :

$$\beta \ll 1 \qquad \text{(II-96)}$$

En termes semi-classiques, si n désigne l'intégrale d'action, on obtient la forme équivalente :

$$\gamma\, n^3 \ll 1 \qquad \text{(II-97)}$$

Pour un état peu excité (n=1), ceci correspond à $B \ll 2\ 10^5$T, mais pour un état de Rydberg n=100, seulement à $B \ll 0{,}2$ T.

Dans ces conditions, l'approximation séculaire s'applique. Au premier ordre en B, l'équation d'évolution (II-91) est celle d'un mouvement purement coulombien.

Dans le référentiel de Larmor, le mouvement est donc identique au mouvement en champ nul ("théorème" de Larmor). Les trajectoires sont fermées et caractérisées par les constantes du mouvement $\vec{L}$ et $\vec{A}$:

$$\begin{cases} \vec{L}_{Larmor} = C^{te} \\ \vec{A}_{Larmor} = C^{te} \end{cases} \qquad \text{(II-98)}$$

Dans le référentiel du laboratoire, $\vec{L}$ et $\vec{A}$ précessent autour du champ magnétique à la vitesse angulaire $\vec{\omega}_L = -\frac{q\vec{B}}{2m}$ (cf. Fig. II-12).

De même, leurs combinaisons linéaires $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ précessent autour de $\vec{B}$ à la même vitesse angulaire. La situation est semblable à celle du champ électrique (cf. Eq. II-71). Les constantes du mouvement sont les mêmes dans les deux cas : L_z et A_z (ou j_{1z} et j_{2z}).

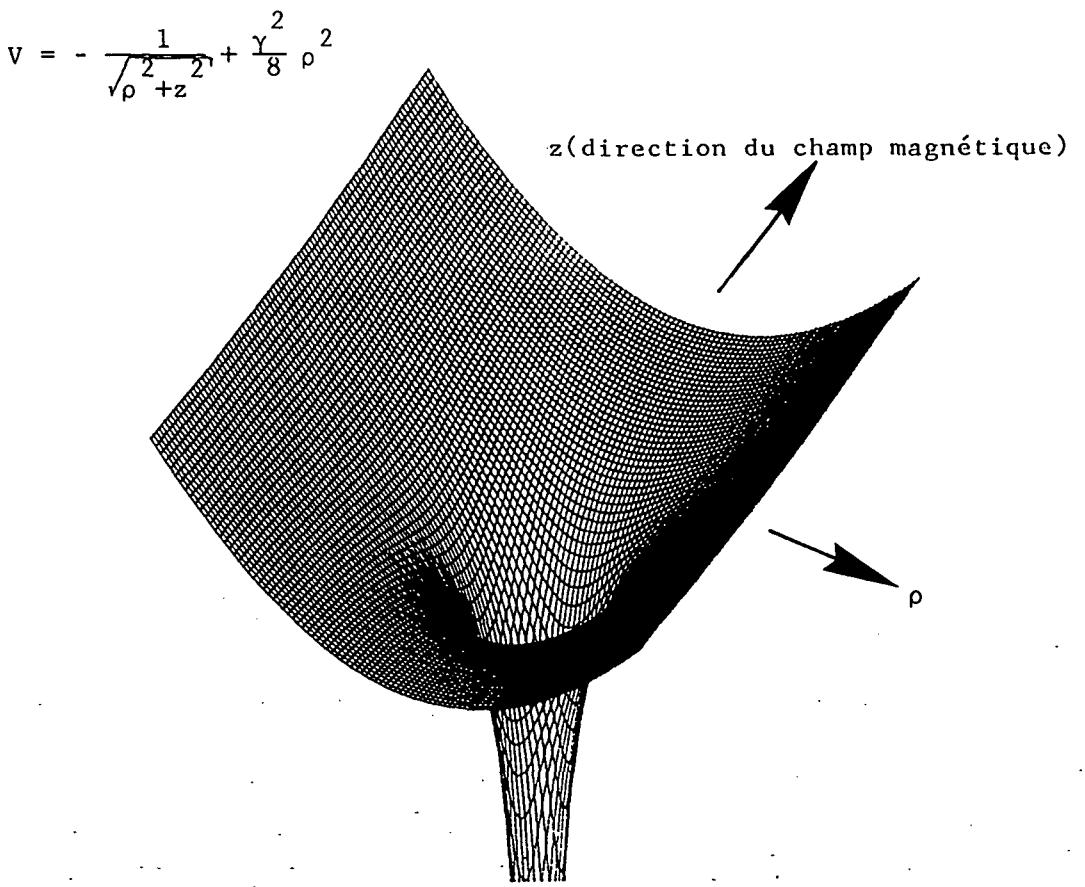


Figure II-13 : Potentiel vu par l'électron de Rydberg en présence d'un champ magnétique uniforme (dans le référentiel de Larmor). Le potentiel est représenté dans un plan passant par l'axe du champ.

III-1.d. Traitement au second ordre - Le diamagnétisme (approximation séculaire)

Au premier ordre, le système reste partiellement dégénéré, $\vec{L}$ et $\vec{A}$ précessant autour du champ magnétique à la même fréquence. Une description complète du mouvement nécessite donc la prise en compte du terme diamagnétique.

L'étude est plus simple dans le référentiel de Larmor où $\vec{L}$ et $\vec{A}$ sont constants au premier ordre. Le hamiltonien du système est donné par la formule (II-90) (ou II-94 sans le terme paramagnétique). Le potentiel vu par l'électron est la somme des potentiels coulombien et diamagnétique : il possède la symétrie cylindrique et L_z est donc une constante du mouvement :

$$L_z = C^{te} \qquad \text{(II-99)}$$

La figure (II-13) représente une coupe de ce potentiel dans un plan passant par le champ magnétique. Il présente une vallée dans la direction du champ et une "arête" dans le plan z=0.

III-1.d.α. Invariant adiabatique

Lorsque le potentiel diamagnétique $V = \gamma^2/8\ (x^2+y^2)$ est suffisamment petit, il peut être traité en perturbation. A l'ordre le plus bas, dans l'approximation séculaire, la moyenne temporelle de V sur une trajectoire non perturbée est un invariant adiabatique, constante du mouvement (cf. § I-2.). Cette valeur moyenne a été calculée par E.A. SOLOV'EV [109] en utilisant la paramétrisation des trajectoires par l'anomalie excentrique (cf. Eq. I-17 à I-20). Une déduction très simple à l'aide des variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ est donnée au § III-1.e.γ. (voir aussi référence [110] pour une déduction élémentaire "avec les mains").

On obtient :

$$\langle V\rangle = \frac{\gamma^2}{8}\langle x^2+y^2\rangle = \frac{\gamma^2}{-32E_0}\left(-\frac{1}{2E_0} + 4\vec{A}'^2 - 5A_z'^2 + L_z^2\right) \qquad \text{(II-100)}$$

où E_0 désigne l'énergie non perturbée (i.e., sans terme diamagnétique), constante du mouvement d'après le théorème adiabatique et $\vec{A}' = \vec{A}/\sqrt{-2E_0}$ est le vecteur de Lenz réduit.

E_0 et L_z étant des constantes du mouvement, on définit [109] un invariant adiabatique équivalent, mais s'exprimant plus simplement en fonction du vecteur de Lenz :

$$\boxed{\Lambda = 4\vec{A}^2 - 5A_z^2 = 4A_x^2 + 4A_y^2 - A_z^2 = C^{te}} \qquad \text{(II-101)}$$

$\langle V \rangle$ est relié à Λ par :

$$\langle V \rangle = \frac{\gamma^2}{16(-2E_0)^2}\,(1 + \Lambda - 2E_0 L_z^2) \qquad \text{(II-102)}$$

Cette valeur moyenne peut encore être exprimée en fonction des moments cinétiques fictifs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. Eq. II-14) :

$$\langle V \rangle = \frac{\gamma^2}{-32E_0}\left(\frac{3}{-2E_0} - 8\,\vec{j}_1.\vec{j}_2 - 4j_{1z}^2 - 4j_{2z}^2 + 12j_{1z}\,j_{2z}\right) \qquad \text{(II-103)}$$

III-1.d.β. *<u>Equations séculaires</u>*

L'invariant adiabatique $\langle V \rangle$ est un hamiltonien effectif décrivant le mouvement séculaire de $\vec{L}$ et $\vec{A}$ (cf. Eq. II-17 et II-18). On obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \dfrac{\gamma^2}{-16E_0}\left\{L_z\,(\vec{k}\times\vec{L}) - 5A'_z\,(\vec{k}\times\vec{A}')\right\} \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}'}{dt} = \dfrac{\gamma^2}{-16E_0}\left\{4\vec{A}'\times\vec{L} - 5A'_z\,(\vec{k}\times\vec{L}) + L_z\,(\vec{k}\times\vec{A})\right\} \end{cases} \qquad \text{(II-104)}$$

ou, de façon équivalente :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{j}_1}{dt} = \dfrac{\gamma^2}{-8E_0}\left((3j_{2z}-2j_{1z})\,\vec{k} - 2\vec{j}_2\right)\times\vec{j}_1 \\[2ex] \dfrac{d\vec{j}_2}{dt} = \dfrac{\gamma^2}{-8E_0}\left((3j_{1z}-2j_{2z})\,\vec{k} - 2\vec{j}_1\right)\times\vec{j}_2 \end{cases} \qquad \text{(II-105)}$$

où $\vec{k}$ désigne le vecteur unitaire le long de l'axe z.

Des équations équivalentes, mais écrites sous une forme beaucoup plus compliquée (à tel point qu'une erreur d'un facteur 4 et une erreur typographique s'y sont glissées) ont été initialement obtenues par SOLOV'EV [111] à partir des expressions (II-12).

Remarque : Le hamiltonien est invariant par parité, ce qui se traduit par l'invariance d'échange entre $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ sur les équations (II-105).

III-1.d.γ. Géométrie des trajectoires

L'existence de la constante du mouvement Λ est tout à fait fondamentale. En effet, L_z, E et Λ sont trois constantes du mouvement (exacte pour les deux premières, approchées par la troisième). Le système étant de dimension trois, ces trois intégrales premières indépendantes suffisent à décrire le mouvement [4].

Le module du vecteur de Lenz $\vec{A}$ étant inférieur ou égal à 1 (cf. Eq. I-13), le domaine de variation de Λ est donné par :

$$-1 \leqslant \Lambda \leqslant 4 \qquad \text{(II-106)}$$

L'existence de Λ reçoit une interprétation géométrique simple : lors du mouvement séculaire, l'extrémité du vecteur de Lenz $\vec{A}$ se déplace sur un hyperboloïde de révolution d'équation (II-101).

Le cône asymptote des hyperboloïde $\Lambda=C^{te}$ est défini par son axe z et son demi-angle au sommet θ_0, appelé angle de Solov'ev :

$$\begin{cases} \operatorname{tg}\theta_0 = \dfrac{1}{2} \\ \theta_0 \simeq 0{,}463647609 \text{ rd} \simeq 26^\circ\ 33'\ 54'' \end{cases} \qquad \text{(II-107)}$$

Nous noterons θ l'angle entre $\vec{A}$ et l'axe z du champ magnétique :

$$\cos\theta = \frac{A_z}{\|\vec{A}\|} \qquad \text{(II-108)}$$

Ce cône divise l'espace en deux régions correspondant à deux types de mouvement (voir Fig. II-14) [109]-[116] :

* $\underline{\Lambda < 0}$. On a alors $0 \leqslant \theta < \theta_0$ ou $\pi-\theta_0 < \theta < \pi$.
L'hyperboloïde comporte deux nappes disjointes, le mouvement ayant lieu sur une seule nappe. Le vecteur $\vec{A}$ oscille autour du champ magnétique et reste essentiellement localisé près de l'axe z. Le mouvement est dit de type "vibrationnel".

* $\underline{\Lambda > 0}$. On a alors $\theta_0 \leqslant \theta \leqslant \pi-\theta_0$.
L'hyperboloïde comporte une seule nappe formant un tube autour du champ magnétique. $\vec{A}$ oscille de part et d'autre du plan z=0. Le mouvement est dit de type "rotationnel".

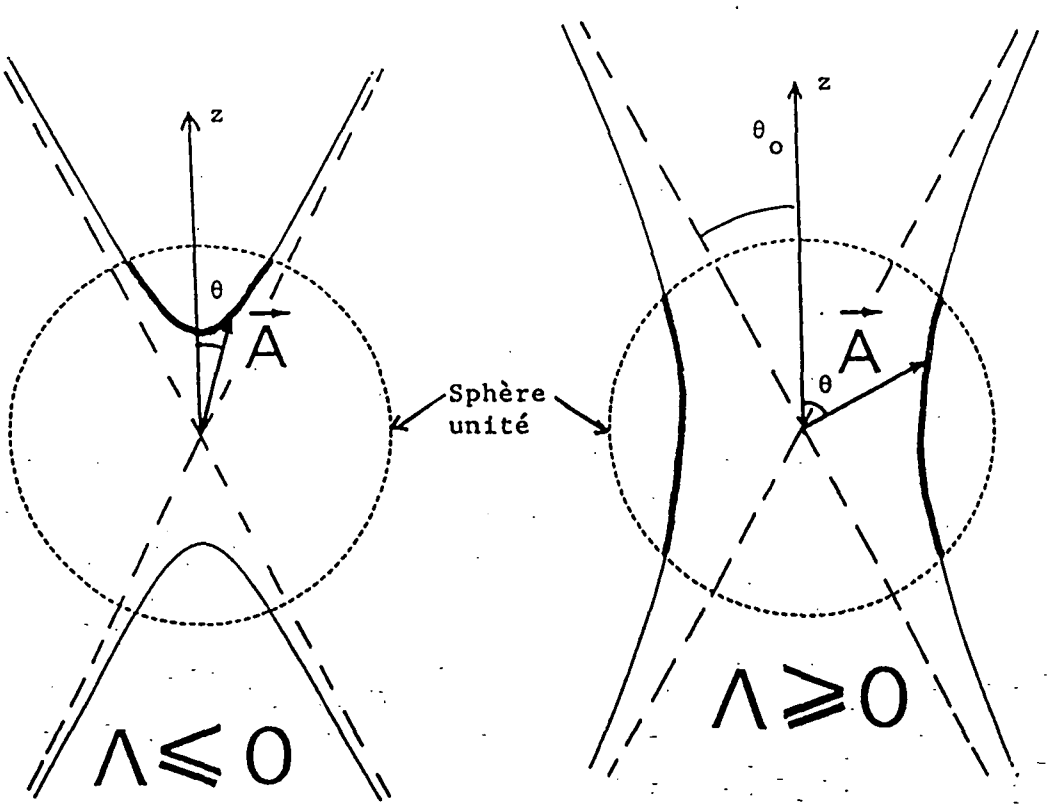
Dans les deux cas, seule la partie de l'hyperboloïde située à l'intérieur de la sphère unité est accessible (puisque $\|\vec{A}\| \leqslant 1$).

Le cône de Solov'ev constitue une séparatrice entre les deux types de mouvement. Cette séparatrice joue un rôle capital pour l'apparition du chaos en champ magnétique intense (cf. chapitre III).

Les figures (II-15) et (II-16) montrent deux trajectoires électroniques vibrationnelles et rotationnelles "typiques".

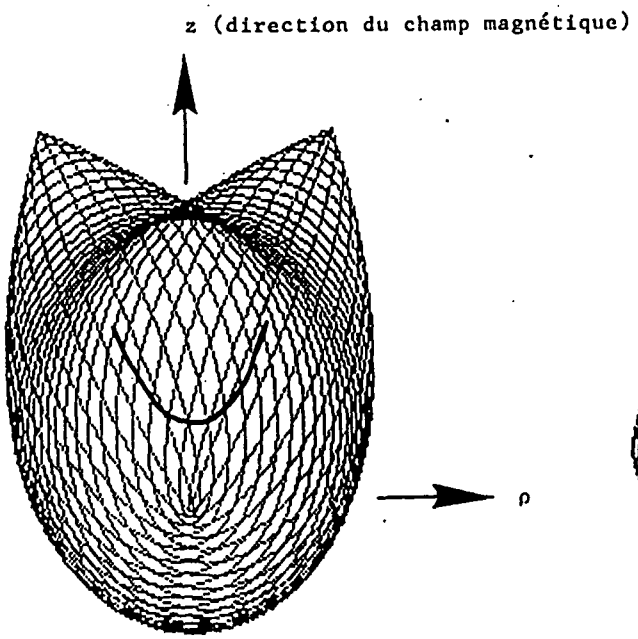
*Remarques : * Cette ségrégation spatiale entre les deux types de mouvements n'implique pas une ségrégation spatiale sur la position de l'électron. En effet, $\vec{A}$ ne représente que le grand axe de l'ellipse instantanée. La localisation de $\vec{A}$ sur un hyperboloïde n'implique pas une localisation spatiale de l'électron, mais plutôt une localisation dans l'espace des phases, c'est-à-dire une corrélation entre $\vec{r}$ et $\vec{p}$ (visible sur les figures II-15 et II-16).*

** L'angle de SOLOV'EV qui apparaît ici ne dépend pas des autres constantes du mouvement (Energie et L_z), ni de l'intensité du champ magnétique (tant que l'on reste en régime perturbatif). Il traduit la brisure de la symétrie coulombienne par le potentiel diamagnétique.*



Mouvement vibrationnel Mouvement rotationnel

Figure II-14 : Mouvement séculaire du vecteur de Runge-Lenz sous l'action d'un champ magnétique $\vec{B}$ (le long de z) : l'extrémité de $\vec{A}$ se déplace sur un hyperboloïde de révolution d'équation $\Lambda = 4\vec{A}^2 - 5A_z^2$ = Cte et le module de $\vec{A}$ est inférieur ou égal à 1.



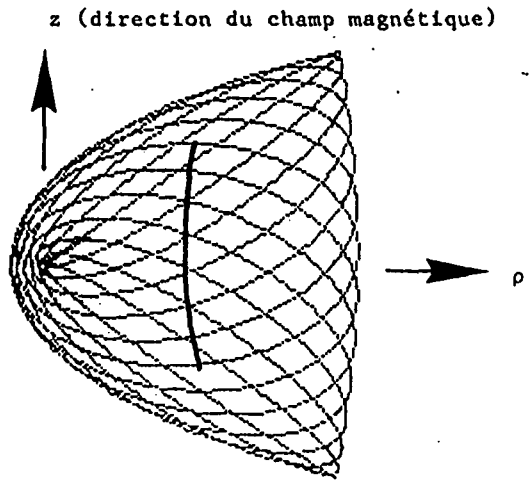


Figure II-15 : Trajectoire d'un électron de Rydberg en champ magnétique faible (obtenue par intégration numérique).
Mouvement de type "vibrationnel" localisé au voisinage de l'axe z du champ.
En trait épais, on a représenté le lieu des centres des trajectoires elliptiques instantanées. C'est une fraction d'hyperbole de centre O, homothétique de celle représentant le mouvement de $\vec{A}$.

Figure II-16 : Trajectoire d'un électron de Rydberg en champ magnétique faible (obtenue par intégration numérique).
Mouvement de type "rotationnel" localisé au voisinage du plan z=0 perpendiculaire au champ.
En trait épais, on a représenté le lieu des centres des trajectoires elliptiques instantanées. C'est une fraction d'hyperbole de centre O, homothétique de celle représentant le mouvement de $\vec{A}$.

III-1.d.δ. Variables canoniques $(\theta, L_\perp)$ - Equation horaire

Le système possède a priori 6 degrés de liberté dans l'espace des phases. Dans l'approximation séculaire, il subsiste 4 degrés de liberté indépendants (6 composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}'$ reliées par les équations II-15). L'angle polaire φ n'intervient pas (symétrie cylindrique) et L_z est constant.

Il subsiste donc deux degrés de liberté effectifs dans l'espace des phases, reliés par la constante du mouvement Λ.

Pour décrire quantitativement la dynamique du système, nous utiliserons (suivant en cela SOLOV'EV [111]) la coordonnée généralisée θ (formule II-107) et sa variable canoniquement conjuguée $L_\perp$, composante du moment cinétique perpendiculaire au plan où θ varie [112] (de même que la variable canoniquement conjuguée à l'angle polaire φ est le moment cinétique L_z). Il vaut (voir Fig. II-17 et Eq. II-18) :

$$L_\perp = \frac{\vec{L}.(\vec{k} \times \vec{A}')}{\|\vec{k} \times \vec{A}'\|} = \frac{A'_x L_y - A'_y L_x}{\sqrt{A'^2_x + A'^2_y}} \qquad \text{(II-109)}$$

avec, par construction $\{L_\perp, \theta\} = 1$.

La constante du mouvement Λ s'exprime en fonction de ces coordonnées à l'aide de manipulations algébriques élémentaires :

$$\Lambda(L_\perp, \theta) = (5\sin^2\theta - 1)\left(1 + 2E_0 L_\perp^2 + \frac{2E_0 L_z^2}{\sin^2\theta}\right) \qquad \text{(II-110)}$$

L'équation (II-110) s'inverse en [111] :

$$L_\perp(\theta) = \sqrt{-\frac{1}{2E_0}\left(1 + \frac{\Lambda}{1-5\sin^2\theta}\right) - \frac{L_z^2}{\sin^2\theta}} \qquad \text{(II-111)}$$

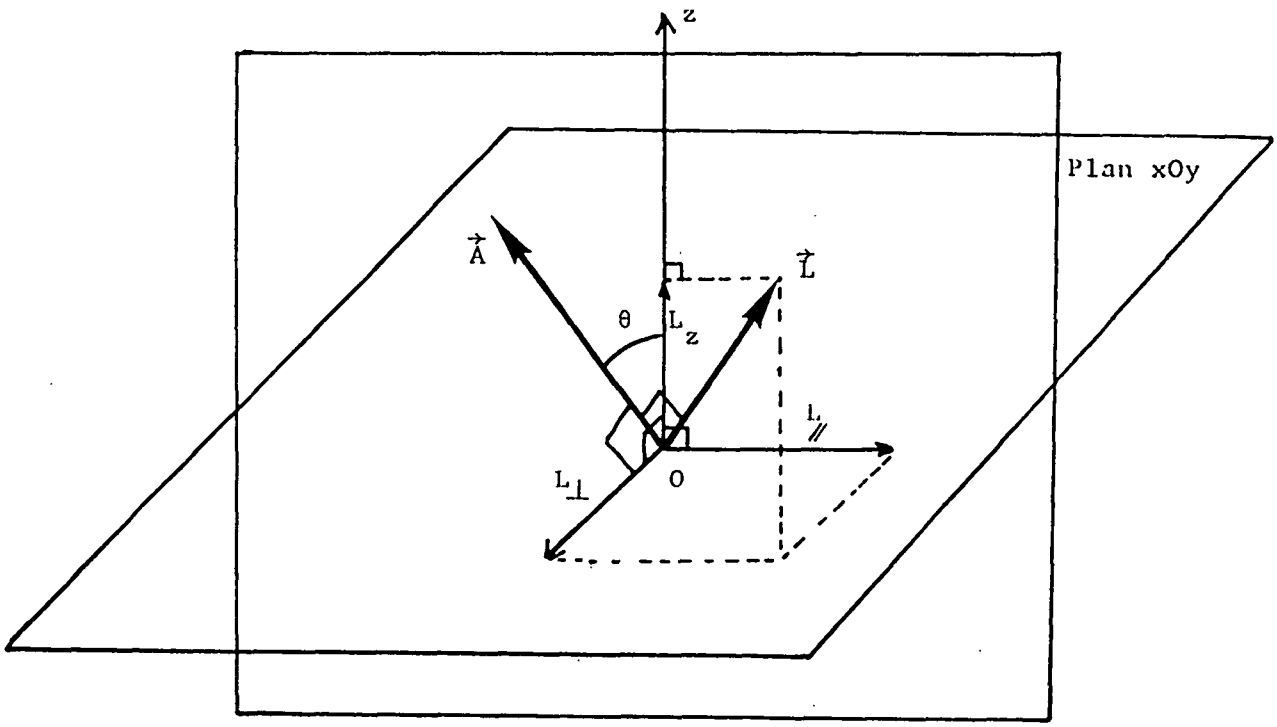
$\langle V \rangle$ joue le rôle d'un hamiltonien effectif pour les variables conjuguées θ et $L_\perp$. On en déduit l'équation du mouvement (cf. Eq. II-100) :

$$\frac{d\theta}{dt} = \{\langle V \rangle, \theta\} = \frac{\gamma^2}{-16E_0}(1-5\sin^2\theta)\, L_\perp \qquad \text{(II-112)}$$

L'équation différentielle du premier ordre (II-112) (avec $L_\perp$ donné par l'équation II-111) se résoud par simple quadrature et on obtient $\theta(t)$ de manière implicite :

$$t = \frac{8(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2} \int \frac{d\,\theta}{(1-5\sin^2\theta)\sqrt{1+\dfrac{\Lambda}{1-5\sin^2\theta}+\dfrac{2E_0L_z^2}{\sin^2\theta}}} \qquad \text{(II-113)}$$

Cette équation permet de décrire complètement le mouvement séculaire, en fonction des trois constantes du mouvement L_z, $E_0=E-\langle V\rangle$ et Λ.



Plan défini par Oz (direction de $\vec{B}$) et $\vec{A}$ (vecteur de Runge-Lenz)

<u>Figure II-17</u> : Les coordonnées canoniques généralisées $(\theta, L_\perp)$.

Si θ désigne l'angle entre le champ magnétique $\vec{B}$ et le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$, sa coordonnée canoniquement conjuguée est $L_\perp$, composante du moment cinétique perpendiculaire au plan défini par $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

*<u>Remarques</u> : * L'intégrale (II-113) s'exprime à partir de fonctions spéciales (intégrales elliptiques de première espèce). Le résultat est cependant peu maniable (cf. § III-1.d.ζ.).*

** Du fait de l'invariance d'échelle (voir tableau II-1), il est facile de prévoir les puissance de γ et de l'énergie intervenant dans la*

formule (II-113). Par exemple, L_z n'étant pas invariant, il ne peut intervenir que sous la forme invariante $E_0 L_z^2$. De même, le temps t ne peut dépendre de γ et de l'énergie que par le facteur $(-2E_0)^{3/2}/\gamma^2$ présentant la bonne loi d'échelle.

Les équations (II-109) à (II-113) décrivent quantitativement le mouvement. Dans le cas $L_z=0$, les expressions sont assez simples. De plus, les images physiques utilisées se transposent facilement au cas général.

III-1.d.ε. Description du mouvement - Le cas $L_z=0$

Le cas $L_z=0$ est très important, car il correspond essentiellement aux situations expérimentales. En effet, l'excitation optique des états de Rydberg conduit à des valeurs de $L_z=M$ de quelques unités au plus, très petites devant le nombre quantique principal n. Ceci correspond à la situation classique $-2E_0L_z^2 \ll 1$. La force centrifuge peut alors être négligée devant les forces diamagnétique et coulombienne (par exemple dans l'équation II-113) et on se ramène au cas $L_z=M=0$ que nous traitons dans ce paragraphe.

Dans le référentiel de Larmor, le moment de la quantité de mouvement par rapport à l'axe z est nul et le mouvement est entièrement dans un plan passant par le champ magnétique. En particulier, le moment cinétique $\vec{L}$ coïncide avec sa composante $L_\perp$ (cf. formule II-109).

Le hamiltonien effectif du mouvement séculaire $\langle V\rangle$ prend la forme simple suivante (cf. Eq. II-102 et II-110) :

$$\langle V\rangle = \frac{\gamma^2}{16(-2E_0)^2}(1+\Lambda) = \frac{\gamma^2}{16(-2E_0)^2}\left(1 + (5\sin^2\theta-1)(1+2E_0L_\perp^2)\right) \qquad \text{(II-114)}$$

La figure (II-18) représente dans le plan $(L_\perp,\theta)$ les courbes $\Lambda=C^{te}$ le long desquelles le mouvement a lieu. La ségrégation entre les deux types de mouvement y apparaît clairement :

* Pour $-1 \leqslant \Lambda \ll 0$: mouvement vibrationnel

Il existe une structure en <u>double puits</u> autour des points $L_\perp=0$, $\theta=0$ ou π (correspondant aux deux nappes de l'hyperboloïde $\Lambda=C^{te}$). Le vecteur de Lenz oscille autour de l'axe z entre $\theta=0$ et $\theta=\theta_3$ (ou $\theta=\pi$ et $\theta=\pi-\theta_3$). θ_3 est la valeur maximum atteinte, reliée à Λ par :

$$\theta_3 = \text{Arc}\sin\left(\sqrt{\frac{1+\Lambda}{5}}\right) \qquad \text{(II-115)}$$

L'extrémité du vecteur $\vec{A}$ parcourt la portion d'hyperbole $\Lambda=C^{te}$ située à l'intérieur de la sphère unité (voir Fig. II-14). En $\theta=\theta_3$, le moment cinétique s'annule et $\|\vec{A}\|$ est maximum. Un exemple de tel mouvement est donné sur la figure (II-15).

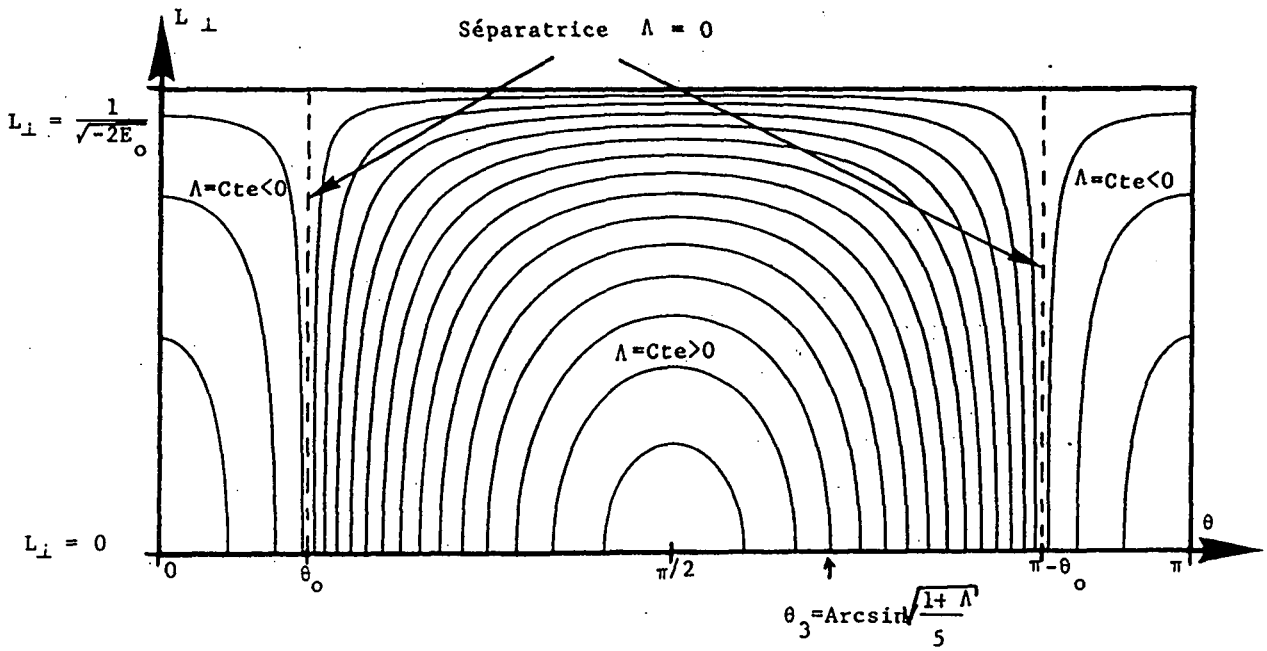


Figure II-18 : Courbes Λ = Cte le long desquelles a lieu le mouvement séculaire. Suivant le signe de Λ, le mouvement est "rotationnel" (Λ>0) ou "vibrationnel" (Λ<0). Les courbes ici représentées correspondent aux valeurs de Λ quantifiées par la méthode WKB (multiplet n=20,M=0). L'aire comprise entre deux courbes consécutives est constante.

Sur ces trajectoires, le grand axe de l'ellipse, aligné le long du vecteur de Lenz $\vec{A}$ fait un angle avec l'axe z inférieur à $\theta_0 \simeq 27°$. La trajectoire de l'électron, proche du grand axe, reste localisée près de l'axe du champ magnétique. Cette localisation spatiale partielle de l'électron n'est en fait qu'une conséquence de la localisation du mouvement dans l'espace des phases sur une courbe $\Lambda=C^{te}$.

Cette localisation spatiale résiduelle était largement prévisible : les mouvements vibrationnels sont associés aux faibles valeurs de l'énergie diamagnétique $\gamma^2(x^2+y^2)/8$ et se localisent donc près de l'axe z.

La période du mouvement séculaire, calculée à partir de l'équation (II-113), vaut :

$$T = \frac{16(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2} \frac{1}{\sqrt{4-\Lambda}} K\left(\frac{4(1+\Lambda)}{4-\Lambda}\right) \qquad \text{(II-116)}$$

où $K(r) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-r\sin^2\varphi}}$ désigne l'intégrale elliptique complète de première espèce [17],[18].

Le cas limite $\Lambda=4\vec{A}^2-5\vec{A}_z^2 \to -1$ correspond à un vecteur $\vec{A}$ aligné le long de l'axe z avec sa valeur maximum. La trajectoire de l'électron est rectiligne le long du champ et la localisation spatiale très forte. L'amplitude du mouvement séculaire tend vers 0 et sa période vaut (cf. Eq. II-116) :

$$T = \frac{(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2} \frac{8\pi}{\sqrt{5}} \qquad \text{(II-117)}$$

Le mouvement le long de l'axe du champ magnétique, au fond de la vallée de potentiel de la figure (II-13), est donc stable.

* Pour $0 \leqslant \Lambda \leqslant 4$: mouvement rotationnel

Les courbes $\Lambda=C^{te}$ sont localisées au voisinage du point $\theta=\pi/2$, $L_\perp=0$ (cf. Fig. II-18). Le vecteur de Lenz $\vec{A}$ oscille de part et d'autre du plan z=0 entre $\theta=\theta_3$ (formule II-115) et $\theta=\pi-\theta_3$.

L'extrémité de $\vec{A}$ parcourt la portion d'hyperbole $\Lambda=C^{te}$ située à l'intérieur de la sphère unité (voir Fig. II-14). En $\theta=\theta_3$, le moment cinétique s'annule et $\|\vec{A}\|$ est maximum. Un exemple de tel mouvement est donné sur la figure (II-16). Le grand axe et la trajectoire électronique restent essentiellement localisés près du plan z=0 (conséquence de la localisation dans l'espace des phases). Là encore, le résultat n'est pas surprenant : les mouvements rotationnels de forte énergie diamagnétique se localisent au voisinage du plan z=0, maximum du potentiel diamagnétique.

La période du mouvement séculaire est :

$$T = \frac{16(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2} \frac{1}{\sqrt{1+\Lambda}} K\left(\frac{4-\Lambda}{4(1+\Lambda)}\right) \qquad \text{(II-118)}$$

Le cas limite $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2 \to 4$ correspond à un vecteur $\vec{A}$ dans le plan z=0 avec sa valeur maximum. La trajectoire de l'électron est rectiligne dans le plan z=0 et la localisation spatiale très forte. L'amplitude du mouvement séculaire tend vers 0 et sa période, curieusement (?), est égale

à celle du mouvement séculaire vibrationnel au voisinage de l'axe z (formule II-117).

Contrairement à l'intuition primitive, le mouvement dans le plan z=0, le long de l'"arête" de potentiel de la figure (II-13) est stable. En réalité, ce phénomène s'explique parfaitement. Le théorème adiabatique stipule que la moyenne de l'énergie potentielle diamagnétique est une constante du mouvement. Le système ne peut donc pas "tomber" dans la vallée de potentiel en convertissant l'énergie diamagnétique en énergie cinétique ; il est piégé au voisinage de l'arête de potentiel.

Dans la limite $\Lambda \to 0^+$ ou $\Lambda \to 0^-$, l'argument des intégrales elliptiques (II-116 et II-118) tend vers 1 et la période du mouvement devient infinie. Ce phénomène appelé "ralentissement critique" n'est pas surprenant : près de la séparatrice, le système "hésite" à choisir un type de mouvement ou l'autre et ralentit considérablement. (Pour un pendule pesant, la séparatrice entre oscillation à basse énergie et rotation à haute énergie correspond au cas où le pendule s'arrête "en haut" dans une position d'équilibre instable. Au voisinage de la séparatrice, la période du mouvement tend vers l'infini).

Notons enfin une caractéristique très importante du mouvement séculaire : le moment cinétique $\|\vec{L}\|$ s'annule toujours au cours du mouvement, quel qu'il soit. Les composantes de faible moment cinétique des états propres quantiques associés seront donc importantes ; tous les états pourront être optiquement excités, ce qui est capital pour leur observation expérimentale.

III-1.d.ζ. Description du mouvement : cas général $L_z \neq 0$

Les conclusions tirées de l'étude du cas $L_z=0$ s'étendent sans difficulté aux petites valeurs de L_z [98] (i.e. tant que $-2E_0L_z^2 \ll 1$). Le hamiltonien effectif $\langle V \rangle (L_\perp,\theta)$, donné par les équations (II-102) et (II-111) est modifié par un terme en $L_z^2/\sin^2\theta$. Simultanément, l'espace des phases accessible dans le plan $(L_\perp,\theta)$ est plus compliqué que le simple rectangle du cas $L_z=0$ (cf. Fig. II-18). Le système de coordonnées $(L_\perp,\theta)$ se révèle alors assez mal adapté. Il est plus simple d'utiliser les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ adaptées aux symétries du système (cf. § III-1.e.).

L'existence de racines réelles de l'équation (II-111) compatibles avec les conditions physiques (Eq. II-15) permet de borner les valeurs de Λ possibles (cf. Fig. II-19) :

$$\begin{cases} \Lambda_{Min} = -1 + 2\sqrt{-10E_0L_z^2} + 10E_0L_z^2 < 0 \\ \Lambda_{Max} = 4 + 8E_0L_z^2 > 0 \end{cases} \qquad \text{(II-119)}$$

tant que $-2E_0L_z^2 < 1/5$.

Comme dans le cas $L_z=0$, les deux types de mouvement existent avec des caractéristiques inchangées :

- Mouvement vibrationnel ($\Lambda<0$) essentiellement localisé près de l'axe z. Le vecteur de Lenz $\vec{A}$ oscille sur l'hyperboloïde $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2=C^{te}$ à l'intérieur du cône de Solov'ev. La période du mouvement s'exprime en fonction de l'intégrale elliptique complète de première espèce (cf. Eq. II-116) :

$$T = \frac{16(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2}\frac{1}{\sqrt{\alpha}}K\left(\frac{4\sqrt{\Delta}}{\alpha}\right) \qquad \text{(II-120)}$$

avec
$$\begin{cases} \Delta = (1+\Lambda-10E_0L_z^2)^2 + 40E_0L_z^2 \\ \alpha = 2-3\Lambda+20E_0L_z^2+2\sqrt{\Delta} \end{cases}$$

- Mouvement rotationnel ($\Lambda>0$) essentiellement localisé près du plan z=0. Le vecteur de Lenz oscille sur l'hyperboloïde $\Lambda=C^{te}$ à l'extérieur du cône de Solov'ev. La période du mouvement est :

$$T = \frac{16(-2E_0)^{3/2}}{\gamma^2}\Delta^{-1/4}K\left(\frac{1}{2}+\frac{2-3\Lambda+20E_0L_z^2}{4\sqrt{\Delta}}\right) \qquad \text{(II-121)}$$

avec
$$\Delta = \left(1+\Lambda-10E_0L_z^2\right)^2 + 40E_0L_z^2$$

Quand L_z devient trop grand (supérieur à $1/\sqrt{-10E_0}$,) le terme répulsif $L_z^2/\sin^2\theta$ du hamiltonien effectif $\langle V\rangle(L_\perp,\theta)$ devient trop fort près de $\theta=0$ (et π) et le mouvement vibrationnel n'est plus possible. La raison physique en est simple : le vecteur de Lenz $\vec{A}$ est perpendiculaire au moment cinétique $\vec{L}$. Quand L_z augmente, ce dernier s'aligne le long de z, rejetant $\vec{A}$ hors du cône de Solov'ev (cf. Fig. II-14). Dans ces conditions, Λ est toujours positif ou nul. Sa valeur maximum est donnée par l'équation (II-119), tandis que (cf. Fig. II-19) :

$$\Lambda_{Min} = 0 \quad \text{pour} \quad -2E_0L_z^2 > \frac{1}{5} \qquad \text{(II-122)}$$

Le ralentissement critique au voisinage de la séparatrice $\Lambda=0$ disparaît alors.

<u>Remarque</u> : Contrairement au cas $L_z=0$, le moment cinétique total $\|\vec{L}\|$ ne s'annule pas au cours du mouvement. Il passe cependant par une valeur minimum proche de $|L_z|$ [114].

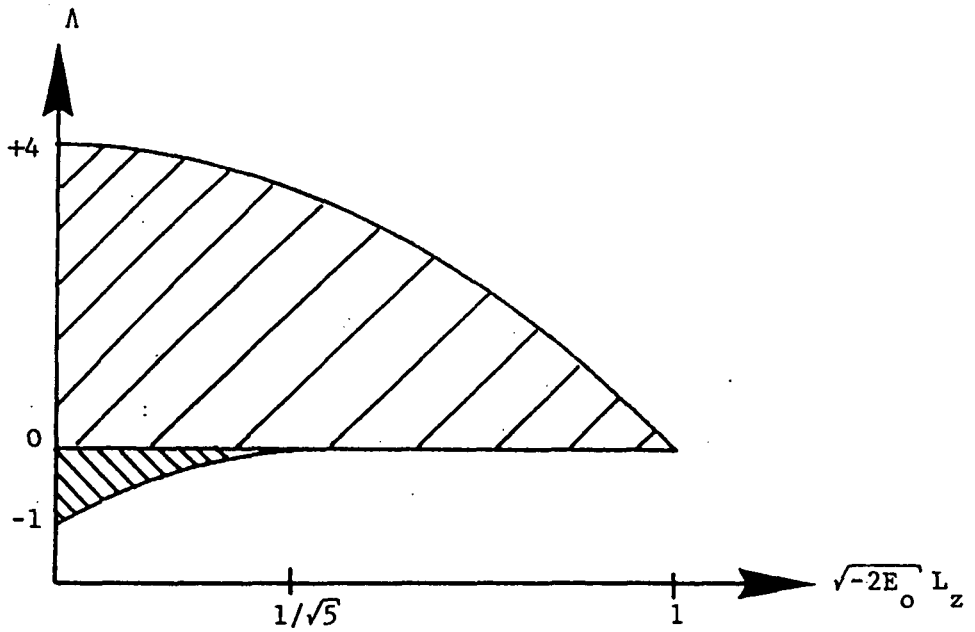


Figure II-19 : Domaine de variation de la constante $\Lambda = 4\vec{A}^2 - 5A_z^2$ en fonction du moment cinétique L_z.

Mouvement rotationnel ($\Lambda>0$) délimité par :

$\Lambda_{min} = 0$

$\Lambda_{max} = 4 - 4(-2E_0 L_z^2)$

Mouvement vibrationnel ($\Lambda<0$) délimité par :

$\Lambda_{min} = -1+2\sqrt{5}\sqrt{-2E_0 L_z^2}-5(-2E_0 L_z^2)$

$\Lambda_{max} = 0$

III-1.d.η. Séparabilité en coordonnées ellipso-cylindriques Equivalence avec une toupie quadridimensionnelle

Le hamiltonien effectif (II-100) peut être exprimé uniquement en fonction de $\vec{L}$ et $\vec{A}'$ (cf. Eq. II-15) :

$$\langle V\rangle = \frac{\gamma^2}{-32E_0}\,(5A_x'^2 + 5A_y'^2 + L_x^2 + L_y^2 + 2L_z^2) \qquad \text{(II-123)}$$

Les crochets de Poisson (II-18) (ou les commutateurs quantiques I-78) entre les six composantes de $\vec{L}$ et $\vec{A}'$ sont celles d'un moment cinétique dans un espace à quatre dimensions. Une réalisation de cet espace à quatre dimensions a été donnée dans la partie III du chapitre I : il s'agit de la sphère de Fock de dimension 4 obtenue par projection

stéréographique de l'espace des impulsions à trois dimensions.

$\langle V \rangle$ peut être interprété comme le hamiltonien d'une toupie dans un espace à quatre dimensions, de moment cinétique total fixe $\vec{L}^2+\vec{A}'^2= -1/2E_0$, dont les 6 moments principaux d'inertie sont 1/5, 1/5, 1, 1, 1/2 et ∞.

Ce problème de toupie a été étudié dans la littérature [39],[112] : on montre qu'il est <u>séparable</u> dans un type de coordonnées qui dépend des moments d'inertie. Dans notre cas, il s'agit des coordonnées ellipso-cylindriques de type I (α,β,φ) définies sur la sphère de Fock de rayon $1/\sqrt{-2E_0}$ par :

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{-2E_0}} \operatorname{sn}\alpha \operatorname{dn}\beta \cos\varphi \\ x_2 = \dfrac{1}{\sqrt{-2E_0}} \operatorname{sn}\alpha \operatorname{dn}\beta \sin\varphi \\ x_3 = \dfrac{1}{\sqrt{-2E_0}} \operatorname{dn}\alpha \operatorname{sn}\beta \\ x_4 = \dfrac{1}{\sqrt{-2E_0}} \operatorname{cn}\alpha \operatorname{cn}\beta \end{cases} \qquad \text{(II-124)}$$

où sn, cn et dn désignent les fonctions elliptiques de Jacobi de module $k=1/\sqrt{5}$ pour les fonctions de α et $k'=2/\sqrt{5}=\sqrt{1-k^2}$ pour les fonctions de β [17]. Les domaines de variations sont :

$$\begin{cases} 0 \leqslant \alpha \leqslant 2K\left(\dfrac{1}{5}\right) \\ -K\left(\dfrac{4}{5}\right) \leqslant \beta \leqslant K\left(\dfrac{4}{5}\right) \\ 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi \end{cases} \qquad \text{(II-125)}$$

où $K(x)$ désigne l'intégrale elliptique complète de première espèce (cf. Eq. II-116).

Le hamiltonien $H_0+\langle V \rangle$ est séparable en coordonnées (α,β,φ). Cette propriété n'est vraie qu'au premier ordre, c'est-à-dire dans l'approximation séculaire où la perturbation diamagnétique est remplacée par sa moyenne sur une période : <u>les termes d'ordre</u> γ^4 <u>ne sont pas séparables</u>.

Les 3 constantes de séparation qui apparaissent dans l'équation de Hamilton-Jacobi (voir appendice I) sont reliées aux trois constantes du mouvement : l'énergie E, L_z et la constante $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2$.

On peut alors résoudre entièrement les équations du mouvement et retrouver les résultats des paragraphes γ et δ précédents. Nous ne

développerons pas ici cette approche, car outre le fait qu'elle ne conduit pas à des calculs plus simples, l'interprétation physique des résultats est délicate. Il est en effet difficile de visualiser des coordonnées de type inhabituel (ellipso-cylindrique !) sur une sphère de l'espace à quatre dimensions (!!) obtenue par projection stéréographique (!!!) de l'espace des impulsions (!!!!) à trois dimensions (évidemment).

Notons cependant que le cas $L_z=0$ est particulièrement simple. Le mouvement ayant lieu dans un plan passant par le champ magnétique (cf. § III-1.d.ε.), nous choisissons l'axe x dans ce plan. $\vec{A}'$ est dans le plan de la trajectoire et $\vec{L}$ perpendiculaire à ce plan. On a donc $A'_y=0$ et $L_x=0$. Le mouvement séculaire est décrit par les trois composantes A'_x, A'_z et $L_y=L_\perp=\|\vec{L}\|$. Leurs crochets de Poisson sont ceux des trois composantes d'un moment cinétique dans un espace à trois dimensions (le groupe de symétrie de l'atome d'hydrogène à deux dimensions est SO(3) : cf. § III-3.a. du chapitre I).

$\langle V \rangle$ (formule II-123) peut alors être interprété comme le hamiltonien d'une toupie à trois dimensions [87] de moments principaux d'inertie 1/5, 1 et ∞.

Le mouvement d'une telle toupie asymétrique est bien connu (voir par exemple, référence [4]). Il existe deux types de mouvement stable localisés au voisinage des axes d'inertie minimum (A'_x, mouvement rotationnel) et maximum (A'_z, mouvement vibrationnel), tandis que l'axe d'inertie intermédiaire ($L_y=\|\vec{L}\|$) est instable. On retrouve ainsi les résultats discutés ci-dessus.

III-1.e. Le diamagnétisme à l'aide des variables dynamiques

Dans ce paragraphe, nous montrons comment les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ adaptées au groupe dynamique SO(2,2) de l'atome d'hydrogène (cf. § I-2.b.) permettent de décrire simplement le diamagnétisme. Les caractéristiques essentielles du mouvement ont été déduites dans le paragraphe III-1.d. précédent. La présente approche permet de retrouver tous ces résultats pratiquement sans calcul. Elle se prête très facilement au passage mécanique classique-mécanique quantique. Enfin, elle constitue une étape indispensable pour l'analyse des phénomènes en champ intense (voir chapitre III).

III-1.e.α. Coordonnées semi-paraboliques

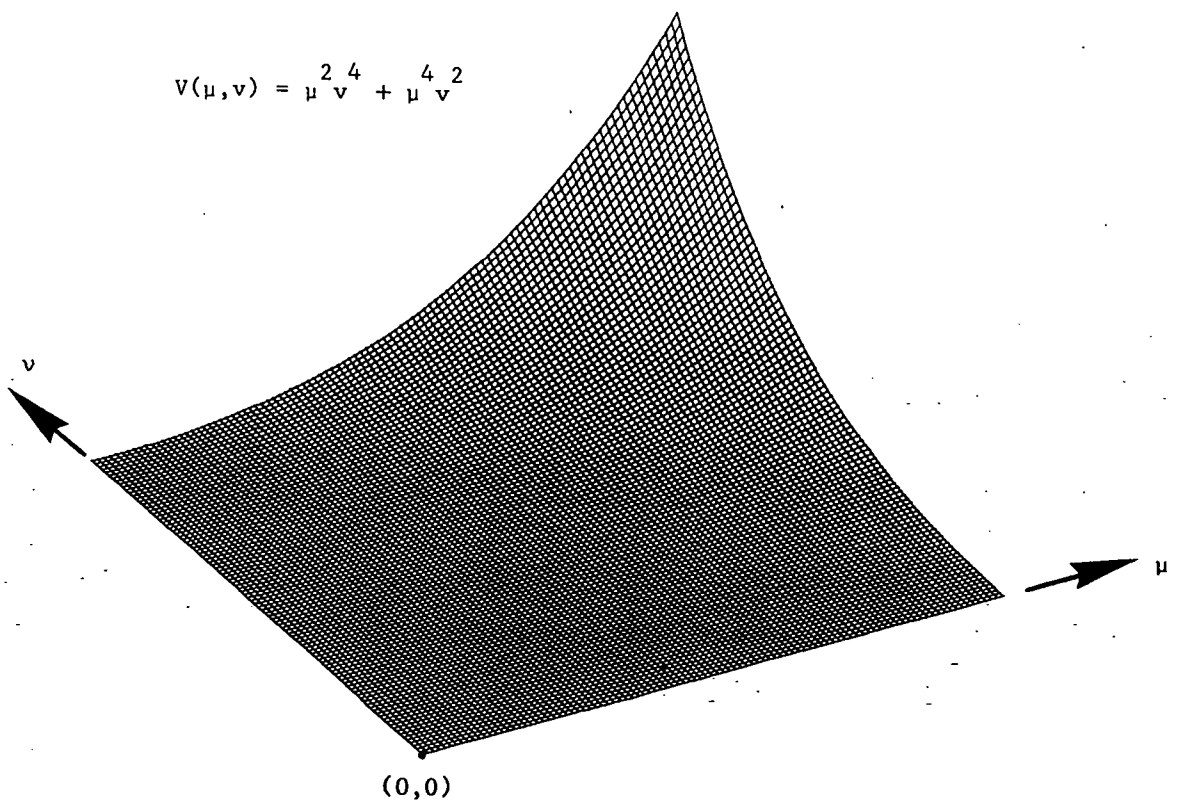
Suivant la méthode exposée aux paragraphes I-2.b. à I-2.d., nous utilisons l'équivalence de l'atome d'hydrogène avec un système de deux oscillateurs harmoniques. La perturbation diamagnétique s'exprime en coordonnées semi-paraboliques (Eq. II-19) :

$$V(\mu,\nu) = \frac{\gamma^2}{8}\,\mu^2\,\nu^2 \qquad \text{(II-126)}$$

Le hamiltonien H' du système oscillateur s'écrit donc (cf. Eq. II-27) :

$$H' = \left(\frac{p_\mu^2}{2} + \frac{L_z^2}{2\mu^2} - E\mu^2\right) + \left(\frac{p_\nu^2}{2} + \frac{L_z^2}{2\nu^2} - E\nu^2\right) + \frac{\gamma^2}{8}\,\mu^2\nu^2\,(\mu^2+\nu^2) \qquad \text{(II-127)}$$

H' s'interprète comme le hamiltonien de deux oscillateurs harmoniques couplés par un terme $\mu^2\nu^4+\mu^4\nu^2$. Ce potentiel est représenté sur la figure (II-20). Il présente deux vallées où il est nul (en $\mu=0$ et $\nu=0$ correspondant respectivement aux demi-axes z négatif et z positif) et une arête en $\mu=\nu$ (correspondant au plan z=0). Intuitivement, on peut s'attendre à trouver un mouvement stable dans les vallées et instable le long de l'arête. Les calculs montrent en fait (voir § III-1.e.γ.) que l'intuition se trompe : le mouvement le long de l'arête est lui aussi stable.



<u>Figure II-20</u> : Le potentiel de couplage $V(\mu,\nu) = \mu^4\nu^2 + \mu^2\nu^4$.
Le systéme de deux oscillateurs harmoniques couplés par $V(\mu,\nu)$ est équivalent à l'atome d'hydrogène en champ magnétique. Le potentiel possède deux vallées ($\mu=0$ et $\nu=0$) et une arête ($\mu=\nu$).

III-1.e.β. Variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$

H' se récrit simplement en fonction des variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ grâce aux formules (II-28) et (II-29) :

$$H' = \frac{2}{\alpha}\left(S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) + \gamma^2\alpha^3\left(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}\right)\left(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) \tag{II-128}$$

avec le choix $\alpha = \dfrac{1}{\sqrt{-2E}}$

A l'aide des formules (II-30), on obtient les équations d'évolution classique en fonction du "temps oscillateur" τ :

$$\begin{cases} \dfrac{dS_1^{(\alpha)}}{d\tau} = -\dfrac{2}{\alpha}S_2^{(\alpha)} - \gamma^2\alpha^3 S_3^{(\alpha)}\left(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left(2S_1^{(\alpha)}+2S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) \\ \dfrac{dS_2^{(\alpha)}}{d\tau} = \dfrac{2}{\alpha}S_1^{(\alpha)} + \gamma^2\alpha^3\left(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}\right)\left(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left(2S_1^{(\alpha)}+2S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) \\ \dfrac{dS_3^{(\alpha)}}{d\tau} = \gamma^2\alpha^3 S_2^{(\alpha)}\left(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left(2S_1^{(\alpha)}+2S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right) \\ \text{et les équations symétriques par échange de S et T} \end{cases} \tag{II-129}$$

III-1.e.γ. Variables dynamiques $(\varphi_U,\Delta\varphi,U_3^{(\alpha)},X_3^{(\alpha)})$

L'approximation séculaire consiste à remplacer la perturbation par sa moyenne sur une trajectoire non perturbée. On a alors à évaluer des valeurs moyennes du type $\langle S_1^{(\alpha)}T_1^{(\alpha)}\rangle$ qui dépendent du déphasage entre les deux oscillateurs. Il est donc plus simple d'utiliser les variables dynamiques "cylindriques" $(\varphi_U,\Delta\varphi,U_3^{(\alpha)},X_3^{(\alpha)})$. Rappelons le sens physique de ces variables pour le système "oscillateur". $U_3^{(\alpha)}$ et φ_U sont l'énergie totale (somme des énergies des deux oscillateurs) et la phase globale du système. $X_3^{(\alpha)}$ et $\Delta\varphi$ sont la différence d'énergie et le déphasage des deux oscillateurs.

La valeur moyenne de la perturbation sur une période constitue un invariant adiabatique, constante du mouvement à l'ordre le plus bas. Elle se calcule trivialement à l'aide des formules (II-31) et (II-32) :

$$\left\langle \gamma^2\alpha^3 \left(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}\right)\left(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\right\rangle$$

$$= \gamma^2\alpha^3 \left(S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}\right)\left[\frac{3}{2}S_3^{(\alpha)}T_3^{(\alpha)} - \frac{L_z^2}{8} + \sqrt{\left(S_3^{(\alpha)}\right)^2 - \frac{L_z^2}{4}}\sqrt{\left(T_3^{(\alpha)}\right)^2 - \frac{L_z^2}{4}}\cos 2\Delta\varphi\right]$$

$$= \frac{\gamma^2\alpha^3 U_3^{(\alpha)}}{8}\left[3\left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - 3\left(X_3^{(\alpha)}\right)^2 - L_z^2 + 2\sqrt{\left[\left(U_3^{(\alpha)}\right)^2 - \left(X_3^{(\alpha)}\right)^2 + L_z^2\right]^2 - 4L_z^2\left(U_3^{(\alpha)}\right)^2}\cos 2\Delta\varphi\right] \tag{II-130}$$

avec $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E_0}}$$

Cette constante du mouvement, ici exprimée en fonction des variables dynamiques "cylindriques" peut être exprimée en fonction de l'énergie, du moment cinétique $\vec{L}$ et du vecteur de Runge-Lenz réduit $\vec{A}'$ à l'aide des formules (II-37). On retrouve alors pratiquement sans calcul la constante du mouvement de Solov'ev (formule II-100).

On a représenté sur la figure (II-21) la valeur de la constante du mouvement en fonction de $\Delta\varphi$ et $X_3^{(\alpha)}$. (Elle ne dépend que de $2\Delta\varphi$: elle est donc représentée dans l'intervalle $-\pi/2 \leqslant \Delta\varphi \leqslant \pi/2$ et $|X_3^{(\alpha)}| \leqslant 1/\sqrt{-2E_0} - |L_z|$). Les variables $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$ étant canoniquement conjuguées, le mouvement a lieu sur une courbe de niveau de cette surface, la vitesse le long d'une courbe de niveau étant proportionnelle au gradient.

Les caractéristiques de la surface sont les suivantes :

* Existence d'un maximum en $(X_3^{(\alpha)}=0,\ \Delta\varphi=0)$.

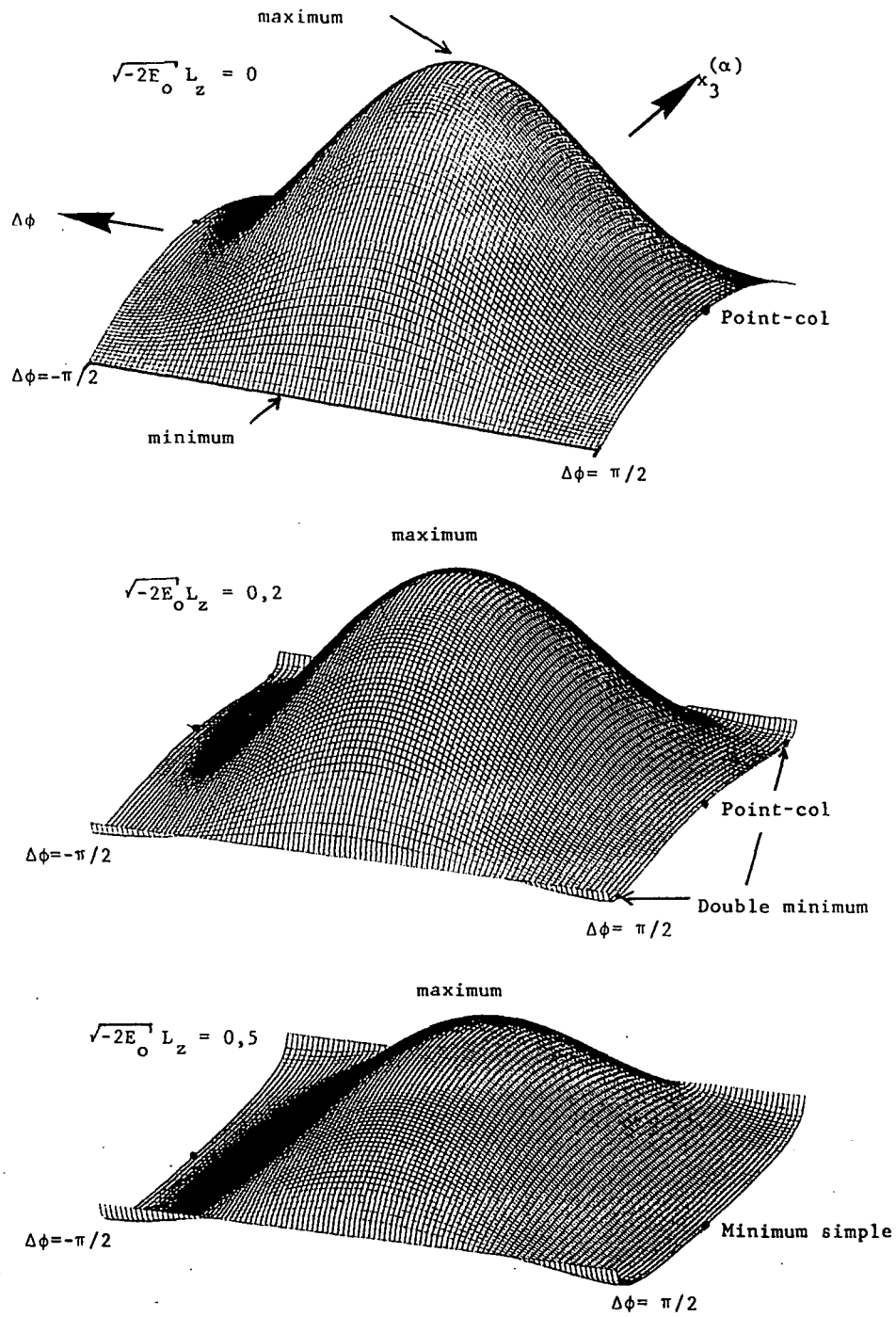
En ce point, l'énergie est équirépartie sur les deux <u>oscillateurs qui sont en phase</u>. On a donc à tout instant $\mu=\nu$ (correspondant à la trajectoire z=0 de l'atome d'hydrogène). La corrélation entre les deux oscillateurs est maximum.

* Existence de deux minima en :

$$\begin{cases} X_3^{(\alpha)} = \pm\sqrt{-\dfrac{1}{2E_0} - \dfrac{6|L_z|}{\sqrt{-10E_0}} + L_z^2} \\ \Delta\varphi = \pi/2 \end{cases} \tag{II-137}$$

Ces minima n'existent que pour $|L_z| \leqslant 1/\sqrt{-10E_0}$.

Les deux <u>oscillateurs sont en quadrature</u>. Pour $|L_z| \ll 1/\sqrt{-2E_0}$, le minimum est rejeté en $X_3^{(\alpha)} \simeq \pm 1/\sqrt{-2E_0}$. L'énergie est alors entièrement sur un des deux oscillateurs.



<u>Figure II-21</u> : Le hamiltonien effectif dans l'approximation séculaire en fonction des variables dynamiques canoniques $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$.
Pour les faibles valeurs de L_z, il y a une structure en double puits, un point-col et un maximum. Pour $L_z > \frac{1}{\sqrt{-10E_0}}$, le double puits disparait et il subsiste un minimum unique.

* Existence d'un point-col en $X_3^{(\alpha)}=0$, $\Delta\varphi=\pi/2$.
En ce point, l'énergie est équirépartie sur les deux oscillateurs qui sont en quadrature de phase. La courbe de niveau passant par ce point est la séparatrice entre les deux types de mouvement. Pour $|L_z| \geqslant 1/\sqrt{-10E_0}$, ce point-col se transforme en un minimum unique.

On retrouve ainsi les principales caractéristiques du mouvement :

* Entre le minimum et le point-col ($\Lambda\leqslant 0$), le mouvement ("vibrationnel") a lieu au voisinage d'un des deux minima. Pour L_z petit, seul un des oscillateurs est notablement excité : il s'agit donc d'un mouvement non corrélé des deux oscillateurs (cf. Fig. II-22).

* Entre le point-col et le maximum ($\Lambda\geqslant 0$), le mouvement ("rotationnel") a lieu au voisinage du maximum : le mouvement des deux oscillateurs est corrélé (cf. Fig. II-22).

* Le mouvement au voisinage du point-col est instable.

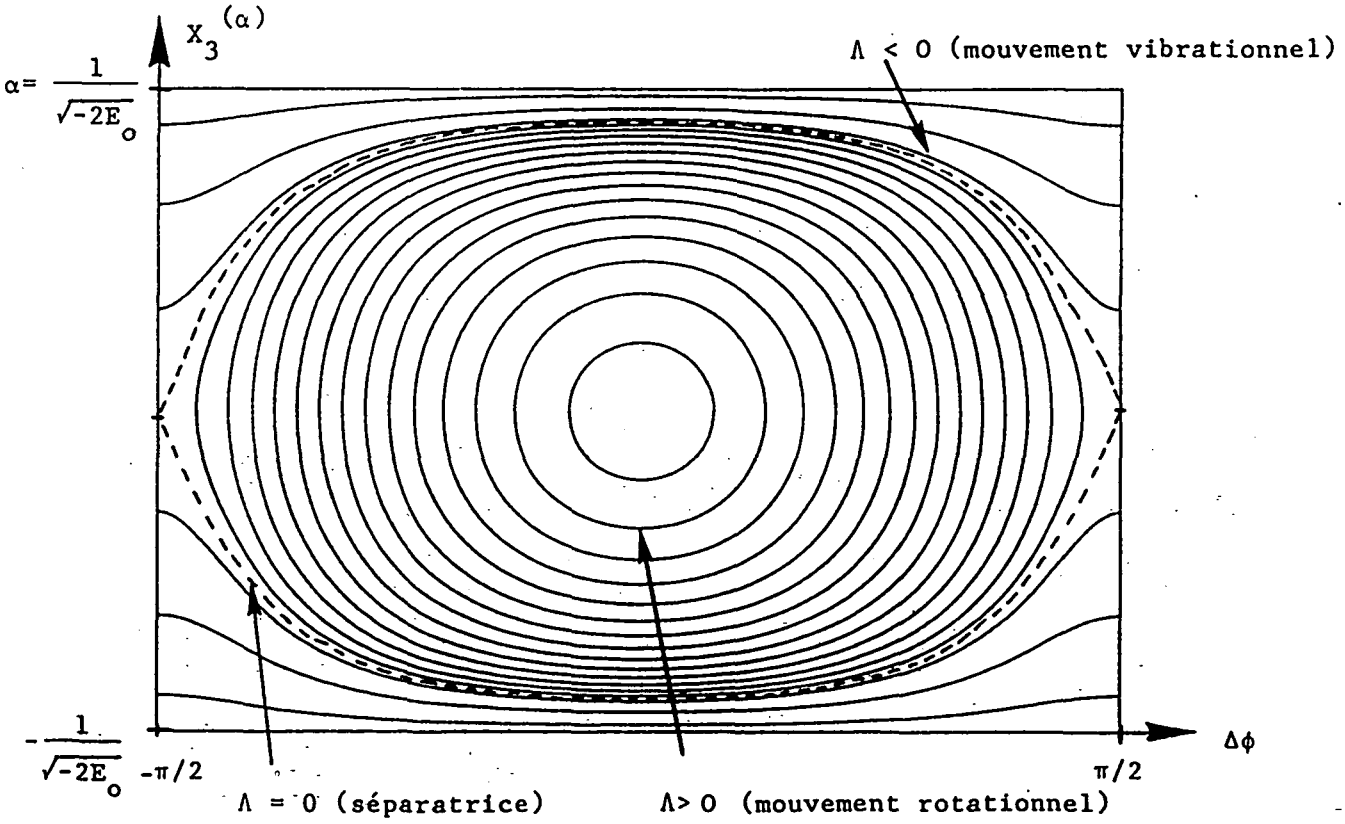


Figure II-22 : Les courbes de niveau $\Lambda(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi) = 0$, le long desquelles a lieu le mouvement séculaire ($L_z=0$). Suivant le signe de Λ, le mouvement des 2 oscillateurs est très corrélé (rotationnel) ou décorrélé (vibrationnel).

III-1.e.δ. Le cas $L_z=0$

Le cas $L_z=0$ est très simple. L'invariant adiabatique vaut alors :

$$\left[1-\left(\sqrt{-2E_0}\ X_3^{(\alpha)}\right)^2\right]\ [3 + 2\cos 2\Delta\varphi] = 1 + \Lambda \qquad \text{(II-132)}$$

Les courbes de niveau $\Lambda=C^{te}$ dans le plan $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$ sont représentées sur la figure (II-22).La nature corrélée ($\Lambda>0$) ou non corrélée ($\Lambda<0$) du mouvement y apparait clairement. Dans le premier cas, le déphasage des deux oscillateurs est bloqué et leurs amplitudes comparables. Dans le second cas, les amplitudes sont peu corrélées (les courbes sont presque des droites horizontales) et le déphasage n'est pas borné.

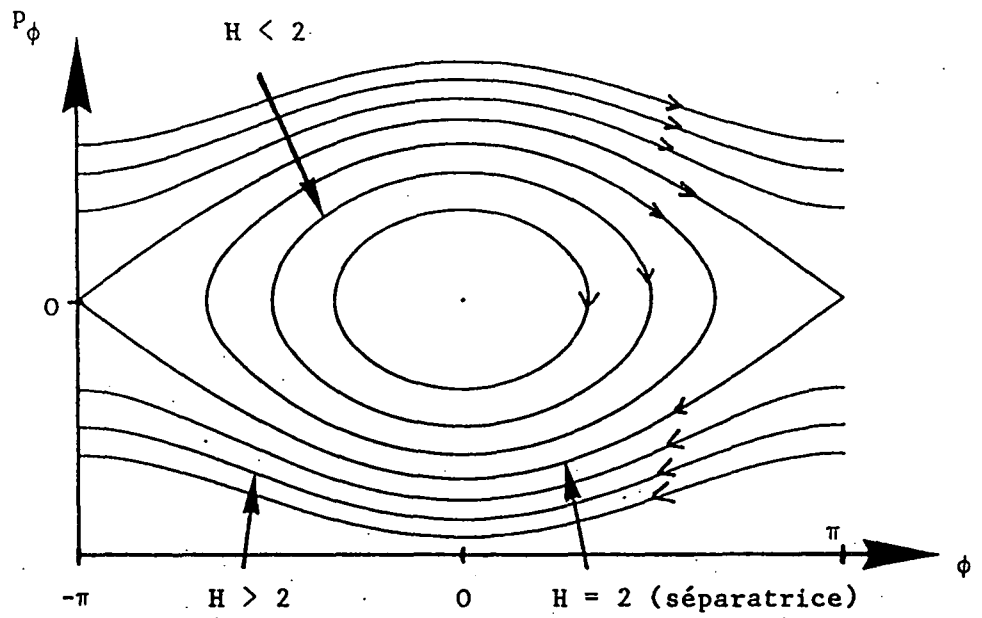


Figure II-23 : Les courbes d'énergie constante pour un pendule pesant, dans l'espace des phases (p_φ,φ). Noter l'analogie avec les courbes invariantes de la figure (II-22).

Le mouvement séculaire présente une analogie qualitative avec le mouvement d'un pendule pesant. En effet, si φ désigne l'angle du pendule avec la verticale, le hamiltonien s'écrit (en unités réduites) :

$$H = \frac{p_\varphi^2}{2} + (1 - \cos\varphi) \qquad \text{(II-133)}$$

Les courbes de niveau $H=C^{te}$, représentées sur la figure (II-23) sont analogues à celles de la figure (II-22) :

* Pour H<2. L'angle φ est bloqué dans l'intervalle $(-\pi,\pi)$. Le mouvement du pendule est oscillatoire.

* Pour H>2. L'angle φ croit (ou décroit) indéfiniment. Le pendule possède assez d'énergie pour dépasser la position haute et prend un mouvement de rotation.

La courbe H=2 est la séparatrice entre les deux types de mouvement.

Notons cependant que le mouvement rotationnel (dans l'espace) du pendule correspond au mouvement "vibrationnel" de l'atome d'hydrogène et vice-versa... Ceci montre que les termes "vibrationnel" et "rotationnel" sont quelque peu ambigüs. Ils ont été abondamment utilisés dans la littérature [44], [109]-[122], c'est pourquoi nous les conservons.

En fait, leur seule justification provient de l'analyse des symétries approchées des fonctions d'onde (cf. § III-3.).

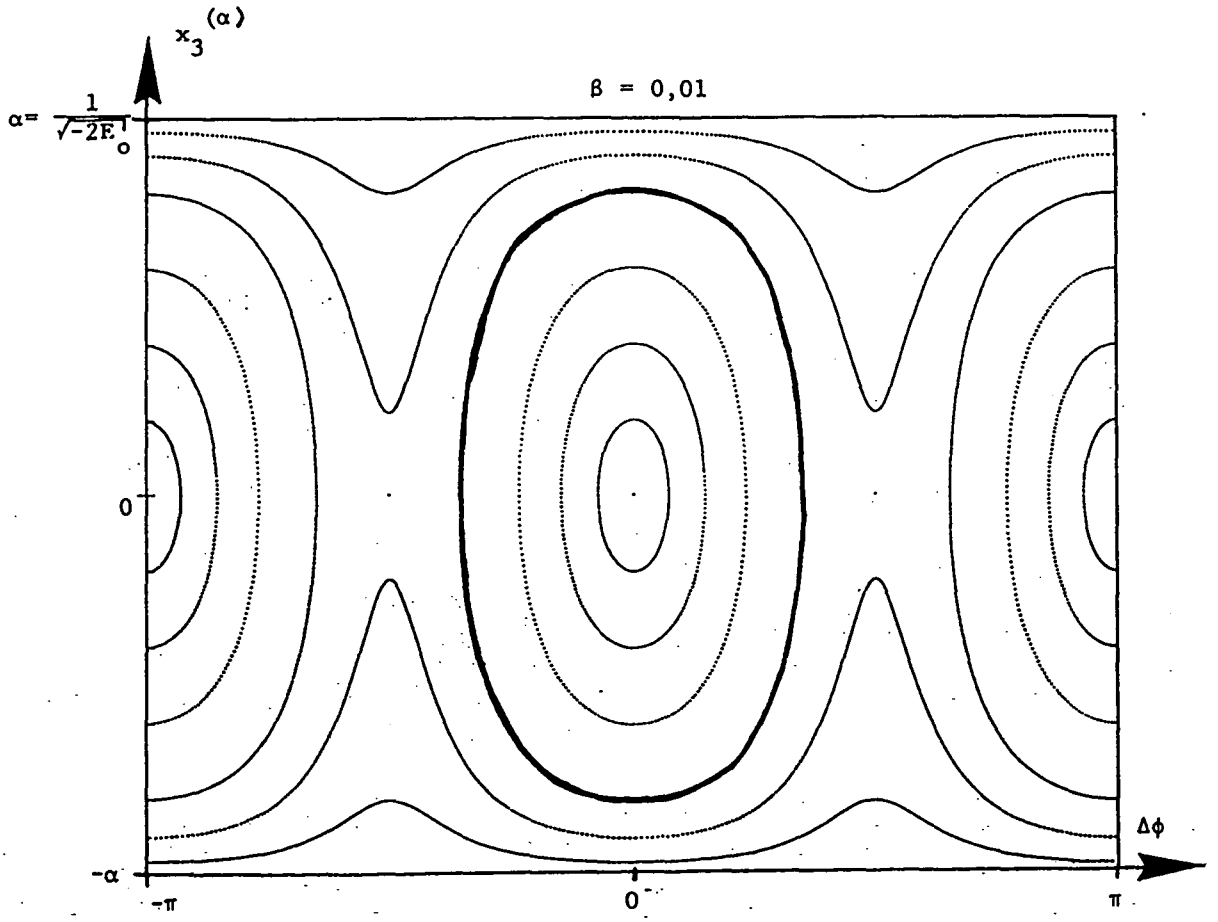


Figure II-24 : Simulation numérique du mouvement de l'électron de Rydberg en champ magnétique faible ($\gamma^2/(-2E)^3$=0,01 ; L_z=0). On a effectué une section de Poincaré dans le plan ($X_3^{(\alpha)}$,$\Delta\varphi$). On visualise ainsi les courbes invariantes Λ=Cte. L'accord avec le calcul théorique est excellent (comparer à la figure II-22 ; la structure est ici dédoublée, car le domaine de variation de $\Delta\varphi$ est deux fois plus grand). En trait fort, la courbe invariante Λ=1 (comparer au résultat quantique de la figure II-30).

III-1.e.ε. Simulations numériques

Pour tester la justesse des approximations précédentes, on peut effectuer des simulations du mouvement classique de l'électron en intégrant numériquement les équations du mouvement sans aucune approximation sur l'intensité du champ (cf. Fig. II-15 et II-16). Suivant la procédure décrite dans le paragraphe I-2.e., on construit des sections de Poincaré dans le plan $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$. Dans la limite des champs faibles, on visualise ainsi le mouvement séculaire et les courbes invariantes.

La figure (II-24) montre une section de Poincaré obtenue dans ce régime. Le plan de section est $\varphi_U=0$ et l'on a représenté l'espace des phases accessible :

$$\begin{cases} -\pi \leqslant \Delta\varphi \leqslant \pi \\ |X_3^{(\alpha)}| \leqslant \dfrac{1}{\sqrt{-2E_0}} \end{cases} \qquad \text{(II-134)}$$

On observe une périodicité de π sur $\Delta\varphi$, c'est-à-dire que les courbes invariantes sont dédoublées. Ceci correspond au fait qu'une trajectoire fermée coupe nécessairement deux fois le plan de section. On vérifie que les courbes invariantes coïncident parfaitement avec les courbes calculées de la figure (II-22).

III-2. Quantification semi-classique

III-2.a. Méthode de quantification

Les méthodes de quantification semi-classique visent à fournir, à partir de la dynamique classique, des expressions approchées des propriétés quantiques (spectre d'énergie, états propres) d'un système.

D'une manière assez générale, on suppose que les variables d'action sur les trajectoires considérées sont, au moins dans certaines régions de l'espace des phases, grandes devant la constante de Planck $\hbar$. On développe alors les équations quantiques (équation de Schrödinger, fonction de Green, ...) en puissances de $\hbar$ [85]. En ne conservant que les termes dominants (dans l'immense majorité des cas, le terme dominant), on obtient des expressions approchées pour les énergies et les fonctions d'onde s'exprimant simplement à partir des ingrédients de base de la mécanique classique. Les expressions obtenues sont d'autant plus exactes que $\hbar$ est petit. Malheureusement, la constante de Planck est fixée par la nature, ce qui limite singulièrement toute vérification expérimentale de ce point. Cependant, la dynamique classique de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique possède une invariance d'échelle (cf. § III-1.b.) dans laquelle les variables d'action ne sont pas invariantes. En conséquence, la limite semi-classique $\hbar\to 0$ peut être obtenue de manière équivalente en diminuant le champ magnétique γ et l'énergie E (en valeur absolue) tout en

conservant γ^2/E^3, c'est-à-dire en utilisant des atomes de Rydberg très excités. Les développements en puissance de $\hbar$ deviennent des développements en 1/n (n étant le nombre quantique principal).

Pour un problème à une dimension, la méthode semi-classique la plus connue est la méthode WKB [11],[12],[14]. Le développement de l'équation de Schrödinger en puissance de $\hbar$ conduit à "quantifier" l'action sur une trajectoire classique comme un multiple entier (ou demi-entier suivant les conditions aux limites) de la constante de Planck $h=2\pi\hbar$. L'action dépendant de l'énergie, les valeurs admises de l'énergie sont discrètes et repérées par un nombre quantique. Une version "primitive" de la quantification WKB est la quantification de Bohr-Sommerfeld.

La méthode WKB s'étend de façon élémentaire aux systèmes à p dimensions complètement séparables [12]. L'action suivant chaque coordonnée est quantifiée et les niveaux d'énergie sont décrits par p nombres quantiques entiers (voir appendice I).

Dans l'approximation séculaire, le hamiltonien de l'atome d'hydrogène en champ magnétique faible est séparable dans l'espace des impulsions (coordonnées ellipso-cylindriques sur la sphère de Fock, voir § III-1.d.η). La méthode WKB a été utilisée par Hasegawa et Adachi [112], mais des erreurs de calcul conduisent à des formules finales erronées. Cette méthode étant peu éclairante pour la physique des phénomènes, nous avons préféré utiliser une approche équivalente fondée sur la quantification des variables dynamiques précedemment utilisées pour la description du mouvement classique. Cette approche peut être justifiée rigoureusement à partir de méthodes de quantification plus évoluées (voir chapitre III et référence [85]).

L'idée générale est de quantifier séparément les constantes du mouvement du système (comme pour la méthode WKB multi-dimensionnelle) [98][109][111]-[120].

Le système possédant la symétrie cylindrique autour de l'axe z, l'angle polaire φ est une coordonnée cyclique qui peut être séparée. Le moment conjugué L_z est quantifié par la méthode WKB :

$$L_z = M\hbar = M \quad \text{(en unités atomiques)} \qquad \text{(II-135)}$$

avec M entier.

L'étape suivante consiste à "séparer" le mouvement rapide de l'électron sur une trajectoire non perturbée et le mouvement séculaire des paramètres de la trajectoire.

Les trajectoires non perturbées sont les trajectoires hydrogénoïdes. Le calcul de l'intégrale d'action totale est effectué dans l'appendice I. Elle est simplement reliée à la valeur de l'énergie non perturbée E_0 par :

$$I = \frac{1}{\sqrt{-2E_0}} \qquad \text{(II-136)}$$

La quantification WKB de cette intégrale d'action conduit donc à :

$$E_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2n^2} \qquad \text{(II-137)}$$

avec $\qquad n$ entier $\geqslant 1$

n est le nombre quantique principal.

Remarque : Sur une trajectoire perturbée, E_0 n'est pas une constante du mouvement, c'est l'énergie totale $E=E_0+V$ qui est constante. C'est donc en fait la moyenne de E_0 sur une période, $\langle E_0 \rangle$, qui est ici quantifiée. De même, la quantification de la constante du mouvement Λ revient à quantifier $\langle V \rangle$. La somme $\langle E_0 \rangle + \langle V \rangle$ étant l'énergie totale, constante du mouvement, la méthode est non-contradictoire. Elle revient en fait à négliger les échanges rapides entre énergie coulombienne et énergie diamagnétique pour quantifier indépendamment leurs valeurs moyennes.

III-2.b. Quantification de la constante du mouvement Λ

Le mouvement séculaire est décrit par un couple de variables conjuguées : $(\theta, L_\perp)$ pour la méthode de Solov'ev [111], $(\Delta\varphi, X_3^{(\alpha)})$ si on utilise les variables dynamiques "cylindriques" adaptées au groupe dynamique SO(2,2). On a montré au paragraphe III-1. que ce mouvement est entièrement décrit par les trois constantes L_z, E_0 et Λ.

L_z et E_0 sont "quantifiés" par les formules (II-135) et (II-137). Une simple quantification WKB de l'action sur une trajectoire séculaire permet de "quantifier" la constante Λ et donc l'énergie totale :

$$\begin{cases} \oint L_\perp \, d\theta = (k + \tfrac{1}{2})\, 2\pi \\ \text{ou bien} \\ \oint X_3^{(\alpha)} \, d(\Delta\varphi) = (k + \tfrac{1}{2})\, 2\pi \end{cases} \qquad \text{(II-138)}$$

avec k entier positif ou nul (l'intégrale étant prise sur une trajectoire séculaire fermée).

Cette condition de quantification possède une interprétation géométrique simple : l'intégrale représente l'aire entourée par la trajectoire séculaire, c'est-à-dire par une courbe $\Lambda = C^{te}$. Sur les figure (II-18) (dans le plan $(L_\perp, \theta)$) et (II-22) (dans le plan $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$), on a représenté les courbes entourant une aire multiple demi-entière de 2π, correspondant à un état semi-classique du multiplet (n=20,M=0). L'aire comprise entre deux courbes consécutives vaut 2π $(\times \hbar)$, "volume" occupé dans l'espace des phases par un état.

Le nombre total d'états dans la couche de nombres quantiques (n,M) est (à 2π près) la surface totale de l'espace des phases. Un calcul

élémentaire (cf. remarque du § I-2.c.δ.) montre qu'il vaut n-|M|, en accord avec la dégénérescence quantique du niveau (n,M).

Pour calculer les intégrales (II-138), il suffit d'exprimer $L_\perp$ en fonction de Λ et θ, ou $X_3^{(\alpha)}$ en fonction de Λ et $\Delta\varphi$. On obtient la condition de quantification :

$$\oint \sqrt{n^2\left(1+\frac{\Lambda_k}{1-5\sin^2\theta}\right)-\frac{M^2}{\sin^2\theta}}\,d\theta = (k+\tfrac{1}{2})\,2\pi \qquad \text{(II-139)}$$

Remarque : La condition de quantification avec $X_3^{(\alpha)}$ et $\Delta\varphi$ fait apparaître une intégrale apparemment différente, mais le résultat est bien sûr strictement identique. D'autres formes équivalentes sont possibles, comme :

$$\oint \theta\, dL_\perp \quad ou \quad \oint \Delta\varphi\, dX_3^{(\alpha)}$$

L'énergie du niveau s'exprime en fonction des nombres quantiques n,M et de la valeur "quantifiée" Λ_k (cf. Eq. II-94 et II-102) :

$$\boxed{E_{nMK} = -\frac{1}{2n^2}+\frac{\gamma}{2}M+\frac{\gamma^2 n^4}{16}\left(1+\Lambda_k+\frac{M^2}{n^2}\right)} \qquad \text{(II-140)}$$

Outre le terme linéaire en champ proportionnel à M (effet Zeeman), il apparaît une levée de dégénérescence due au terme diamagnétique. L'ensemble des niveaux d'énergie à n et M fixes forment ainsi ce que l'on appellera un multiplet diamagnétique.

La formule (II-139) permet d'estimer l'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs.Pour les grands nombres quantiques, il s'obtient en dérivant l'intégrale (II-139) par rapport à Λ. Suivant le principe de correspondance, on retrouve alors l'intégrale décrivant la fréquence du mouvement classique (formule II-113).

III-2.c. Le multiplet diamagnétique M=0

Les faibles valeurs de M (≪ n) correspondent à la plupart des situations expérimentales. Nous étudions donc ici le cas M=0, qui conduit à des équations assez simples.

La nature du mouvement classique (cf. § III-1.d.ε.) dépend du signe de Λ. Le nombre quantique k ne peut donc être utilisé seul pour caractériser un état. Par exemple, sur la figure (II-18), il peut exister trois trajectoires dans le plan $(L_\perp,\theta)$ qui entourent la même aire (deux trajectoires vibrationnelles $0 \leqslant \theta \leqslant \theta_0$ et $\pi-\theta_0 \leqslant \theta \leqslant \pi$ et une trajectoire rotationnelle $\theta_0 \leqslant \theta \leqslant \pi-\theta_0$), correspondant à la même valeur de k, mais à

des trajectoires topologiquement différentes.

Il est préférable d'attribuer à chaque niveau d'énergie du multiplet diamagnétique un nombre quantique entier K croissant suivant les valeurs décroissantes de Λ (ou de l'énergie). Le niveau supérieur du multiplet est affecté du nombre quantique K=0, le niveau inférieur de K=n-1 (cf. Fig. II-25).

La formule de quantification (II-139) prend alors une forme différente suivant la nature du mouvement.

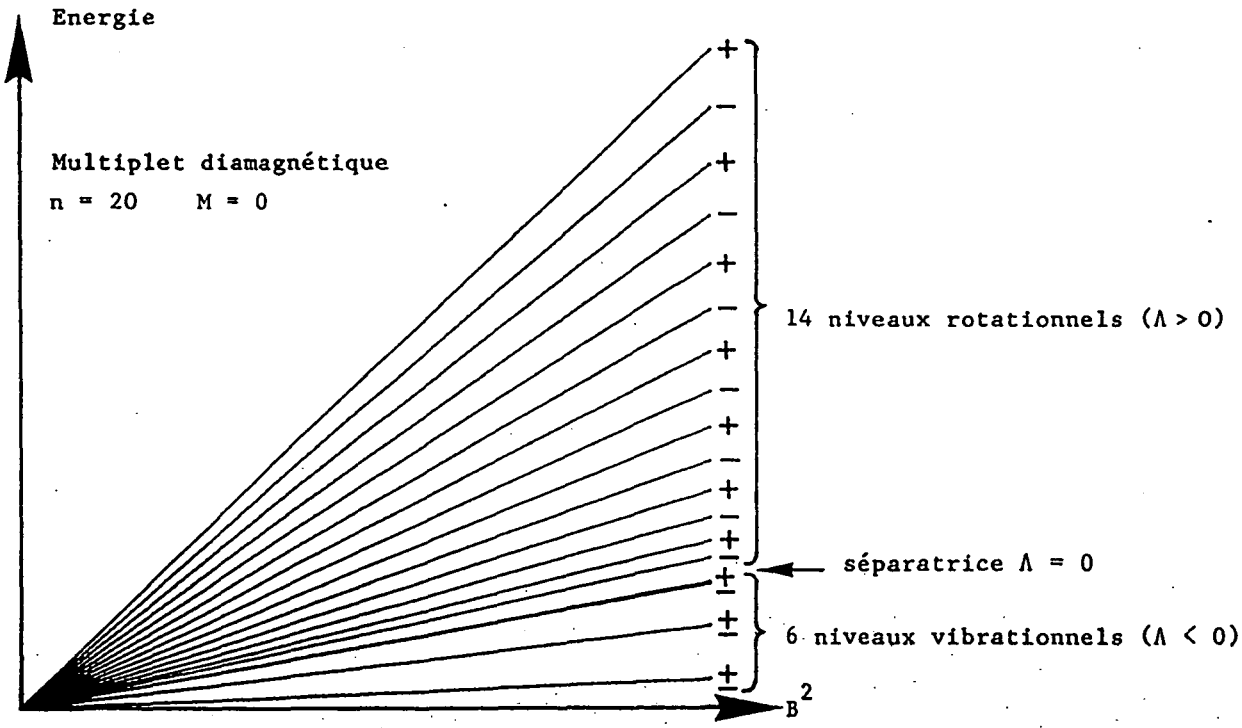


Figure II-25 : Allure générale d'un multiplet diamagnétique (ici n=20,M=0). Les niveaux rotationnels (Λ>0) sont non dégénérés et de parité alternée. Les niveaux vibrationnels (Λ<0) sont doublement dégénérés (dans l'approximation semi-classique). En face de chaque niveau, on a indiqué sa parité.

III-2.c.α. Etats rotationnels (0 < Λ < 4)

Dans le plan $(L_\perp,\theta)$, le mouvement a lieu symétriquement par rapport à $\theta=\pi/2$. La condition de quantification est :

$$\int_{\theta_3}^{\pi/2} \sqrt{1 + \frac{\Lambda_K}{1-5\sin^2\theta}}\, d\theta = \frac{K+\frac{1}{2}}{n}\pi \qquad \text{(II-141)}$$

où θ_3, point tournant du mouvement, est donné par l'équation (II-115). L'intégrale s'exprime en fonction des intégrales elliptiques :

$$\frac{\Lambda_K}{\sqrt{4(1+\Lambda_K)}}\left[\Pi\left(\frac{4-\Lambda_K}{4}, \frac{4-\Lambda_K}{4(1+\Lambda_K)}\right) - K\left(\frac{4-\Lambda_K}{4(1+\Lambda_K)}\right)\right] = \frac{K+\frac{1}{2}}{n}\pi \qquad \text{(II-142)}$$

où K(r) désigne l'intégrale elliptique complète de première espèce (cf. Eq. II-116), et :

$$\Pi(p,r) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{(1-p\sin^2\varphi)\sqrt{1-r\sin^2\varphi}}$$

l'intégrale elliptique complète de troisième espèce [17][18].

Notons une propriété importante : les niveaux d'énergie "rotationnels" obtenus par l'équation (II-42) sont <u>non dégénérés</u>. Le mouvement ayant lieu symétriquement par rapport au plan z=0, il y a alternance d'états pairs et impairs (l'état supérieur étant pair dans la parité π_z : $z \to -z$).

III-2.c.β. <u>Etats vibrationnels ($0 > \Lambda > -1$)</u>

Dans le plan $(L_\perp, \theta)$ le mouvement a lieu soit dans la région $\theta \leqslant \theta_0$, soit dans la région $\theta \geqslant \pi - \theta_0$ (cf. Fig. II-18). Ces deux types de mouvement, symétriques par rapport à $\theta=\pi/2$, conduisent à la même intégrale (II-139), donc à l'existence de niveaux doublement dégénérés. A chaque niveau, correspondent des états de parité non définie localisés près des demi-axes z positifs ($\theta \leqslant \theta_0$) et z négatif ($\theta \geqslant \pi - \theta_0$). On construit des états de parité définie par combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques des précédents. Ces états, dégénérés à la limite semi-classique, voient leur dégénérescence levée par l'effet tunnel en mécanique quantique (cf. § III-3.f.). La condition de quantification s'écrit :

$$\int_0^{\theta_3} \sqrt{1+\frac{\Lambda_K}{1-5\sin^2\theta}}\, d\theta = \frac{\mathcal{E}\left[\frac{n-1-K}{2}\right] + \frac{1}{2}}{n}\pi \qquad \text{(II-143)}$$

où $\mathcal{E}[x]$ désigne la partie entière de x.

Le résultat s'exprime en fonction des intégrales elliptiques :

$$\frac{-\Lambda_K}{\sqrt{4-\Lambda_K}}\left[\Pi\left(1+\Lambda_K,\ \frac{4(1+\Lambda_K)}{4-\Lambda_K}\right) - K\left(\frac{4(1+\Lambda_K)}{4-\Lambda_K}\right)\right] = \frac{\mathcal{E}\left[\frac{n-1-K}{2}\right] + \frac{1}{2}}{n}\pi \quad \text{(II-144)}$$

III-2.c.γ. Courbe universelle de diamagnétisme

L'allure général d'un multiplet diamagnétique est montré sur la figure (II-25). Ses aspects essentiels sont :

- Niveaux rotationnels ($\Lambda>0$) non dégénérés de parité alternée.
- Niveaux vibrationnels ($\Lambda<0$) doublement dégénérés.
- Resserrement des niveaux près de la séparatrice $\Lambda=0$, associé au ralentissement critique du mouvement classique.

Les intégrales apparaissant dans les membres gauches des équations (II-141) et (II-143) ne dépendent que de Λ et pas de n. De plus, les termes de droite de ces équations font intervenir uniquement (à des termes en 1/n près) le rapport K/n. Nous pouvons donc construire une "courbe universelle" de diamagnétisme qui représente la valeur semi-classique de Λ en fonction de K/n. Cette courbe est représentée sur la figure (II-26). Son utilisation est la suivante : à n donné, on porte en abscisse les valeurs de K+½/n (états rotationnels) ou K+(n-1-K(mod2))/n (états vibrationnels) pour les valeurs entières de K. En ordonnées, on obtient directement les n valeurs quantifiées de Λ et donc l'énergie (formule II-140).

Le nombre d'états rotationnels et d'états vibrationnels dépend du volume de l'espace des phases occupé par chaque type de mouvement. Il vaut :

$$\text{Nombre d'états rotationnels} \simeq n\,\frac{\pi-2\theta_0}{\pi} = n\left(1-\frac{1}{\pi}\,\text{Arc cos}\left(\frac{3}{5}\right)\right) \simeq 0{,}705\ n$$

$$\text{Nombre d'états vibrationnels} \simeq n\,\frac{2\theta_0}{\pi} = n\,\frac{1}{\pi}\,\text{Arc cos}\left(\frac{3}{5}\right) \simeq 0{,}295\ n$$

On a donc environ 30% d'états vibrationnels occupant le 1/5 inférieur ($-1<\Lambda<0$) du multiplet et 70% d'états rotationnels occupant les 4/5 supérieurs ($0<\Lambda<4$) du multiplet diamagnétique.

Cette courbe universelle de diamagnétisme, découverte empiriquement (i.e., numériquement) en 1980 [25], est exactement calculable et interprétable grâce aux formules (II-142) et (II-144). Elle possède une singularité logarithmique en $\Lambda=0$ (pente nulle) qui produit un resserrement des niveaux.

Des développements limités des formules (II-142) et (II-144) sont possibles, qui permettent de décrire le bas et le haut du multiplet diamagnétique. Des calculs complètement quantiques (cf. § III-3.i. à III-3.ℓ.) donnent cependant des résultats de meilleure qualité.

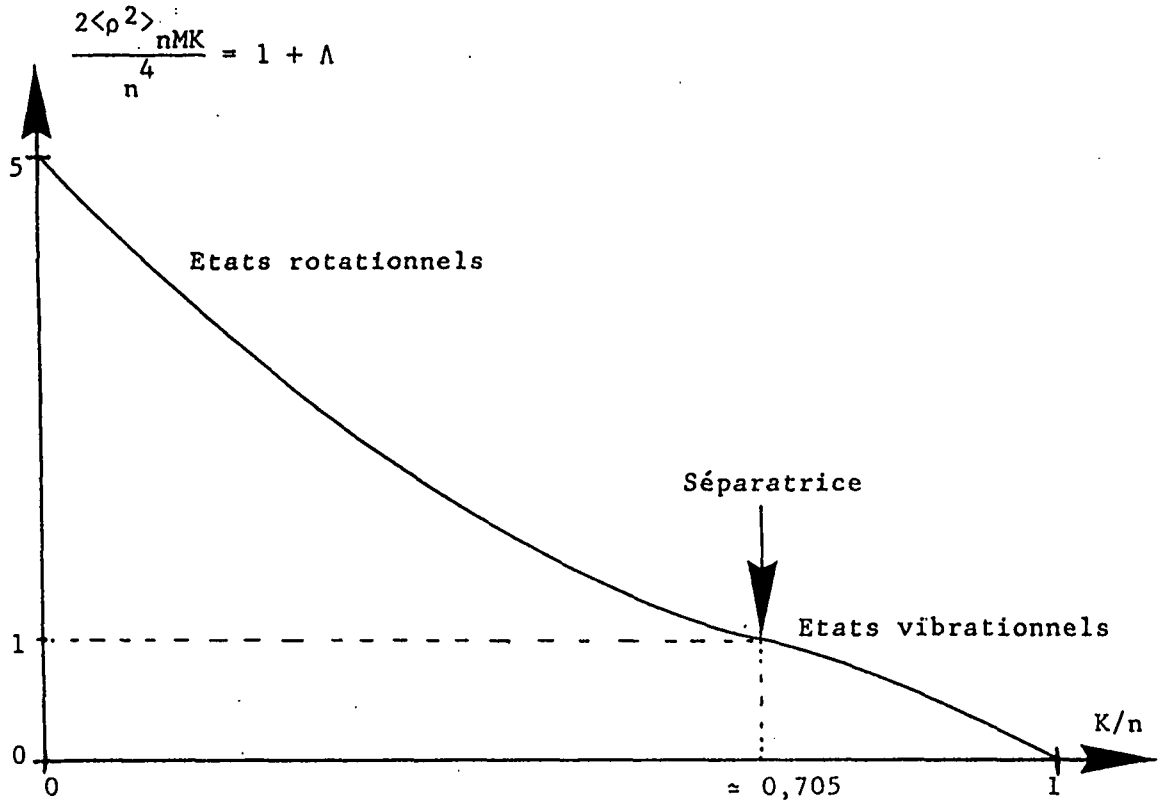


Figure II-26 : Courbe universelle de diamagnétisme (pour M=0) fournissant les valeurs semiclassiques de Λ (et donc de l'énergie) en fonction de K/n.

III-2.d. Le cas général $M \neq 0$

L'étude du mouvement classique (cf. § III-1.d.) a montré comment les principales caractéristiques du mouvement classique étaient modifiées dans le cas général. La structure d'un multiplet diamagnétique s'en déduit facilement :

- Le spectre de Λ, et donc l'extension en énergie du multiplet diamagnétique, se contractent quand $|M|$ augmente (cf. Fig. II-19).

- Tant que $|M| \leqslant n/\sqrt{5}$, les deux types d'états, rotationnels non dégénérés à parité alternée, et vibrationnels doublement dégénérés subsistent. L'état de plus haute énergie K=0 est de parité $(-1)^M$ (parité selon $z \to -z$: +1).

Pour $|M| \geqslant n/\sqrt{5}$, seuls les états rotationnels subsistent.

- Tant que $|M| \leqslant n/\sqrt{5}$, les niveaux se resserrent aux alentours de la séparatrice $\Lambda=0$.

La condition de quantification (II-139) s'écrit en fonction des intégrales elliptiques. On obtient :

* Pour les états rotationnels :

$$\frac{1}{\sqrt{4(\beta-\alpha)}}\left\{-\Lambda K(r)+(\beta-1)\Pi\left(\frac{5-\beta}{4},r\right)-\alpha(\beta-1)\Pi\left(\frac{5-\beta}{4\beta},r\right)\right\}=\frac{K+\frac{1}{2}}{n}\pi \quad \text{(II-145)}$$

avec

$$\alpha=\frac{\Lambda+1+5\frac{M^2}{n^2}-\sqrt{\left(\Lambda+1+\frac{5M^2}{n^2}\right)^2-20\frac{M^2}{n^2}}}{2}$$

$$\beta=\frac{\Lambda+1+5\frac{M^2}{n^2}+\sqrt{\left(\Lambda+1+\frac{5M^2}{n^2}\right)^2-20\frac{M^2}{n^2}}}{2}$$

$$r=\frac{(5-\beta)(1-\alpha)}{4(\beta-\alpha)}$$

* Pour les états vibrationnels :

$$\frac{1}{\sqrt{(5-\beta)(1-\alpha)}}\left\{\Lambda K(r)+(1-\beta)\,\Pi\left(\frac{\beta-\alpha}{1-\alpha},r\right)-\alpha(1-\beta)\,\Pi\left(\frac{\beta-\alpha}{\beta(1-\alpha)},r\right)\right\}=\frac{\mathcal{E}\left[\frac{n-M-1-K}{2}\right]+\frac{1}{2}}{n}\pi$$

(II-146)

avec

$$r=\frac{4(\beta-\alpha)}{(5-\beta)(1-\alpha)}$$

α et β étant donnés par les expressions ci-dessus.

Le nombre d'états de chaque type est donné par le volume de l'espace des phases accessible :

$$\text{Nombre d'états vibrationnels}=\frac{2}{\pi}\left\{n\ \text{Arc sin}\sqrt{\frac{n^2-5M^2}{5(n^2-M^2)}}-M\ \text{Arc sin}\sqrt{\frac{n^2-5M^2}{n^2-M^2}}\right\}$$

$$\text{Nombre d'états rotationnels}=\frac{2}{\pi}\left\{n\ \text{Arc cos}\sqrt{\frac{n^2-5M^2}{5(n^2-M^2)}}-M\ \text{Arc cos}\sqrt{\frac{n^2-5M^2}{n^2-M^2}}\right\}$$

(II-147)

pour :

$$|M|\leqslant\frac{n}{\sqrt{5}}$$

Malgré leur apparence compliquée, les équations (II-145) et (II-146) se prêtent à des développements limités dans les parties hautes et basses du multiplet et/ou pour les petites valeurs de M [93][111][113] (cf.

§ III-3.i. et j.).

Notons enfin que la plupart des publications [111]-[113], [117]-[119] qui étudient la dynamique classique et la quantification semi-classique de ce problème comportent des formules ou des développements erronés. Nous espérons avoir établi ici des formules "définitivement" correctes.

III-3. Traitement quantique

Comme pour le traitement classique, on peut séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif (cf. appendice V). Il apparaît alors dans les équations du mouvement relatif un terme de champ électrique motionnel, généralement petit, que nous négligerons.

Le hamiltonien du système s'écrit, en unités atomiques (cf. formule II-94) :

$$H = H_0 + \frac{\gamma}{2} L_z + V \qquad \text{(II-148)}$$

avec

$$H_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}$$

$$V = \frac{\gamma^2}{8} (x^2 + y^2)$$

$\gamma = B/B_c$ désigne le champ magnétique en unités atomiques ($B_c = 2{,}35\ 10^5$T).

III-3.a. Traitement au premier ordre - Effet Zeeman

Le terme du premier ordre $\gamma/2\ L_z$, appelé terme paramagnétique, commute avec H_0. Au premier ordre, H est donc diagonal dans une base propre commune de H_0 et L_z. Les spectres de ces opérateurs ont été déterminés au chapitre I (cf. § III-3.c. et tableau I-1). Ils sont caractérisés par deux nombres quantiques entiers, n et M :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma}{2} M \qquad \text{(II-149)}$$

avec

$$|M| \leqslant n - 1$$

Le niveau d'énergie (n,M) est (n-|M|) fois dégénéré. A n fixé, le spectre est constitué de 2n-1 niveaux équidistants (voir Fig. II-27).

L'écart entre niveaux d'énergie, $\gamma/2$, est la fréquence de Larmor du mouvement classique (formule II-89), indépendante de n et M. Elle vaut environ 1,4 MHz/Gauss.

Le spectre d'énergie possède exactement la même structure que le

spectre de l'effet Stark hydrogénoïde (cf. Eq. II-75 et Fig. II-7). En revanche les propriétés des états propres sont différentes : en particulier, l'excitation est sélective sur la valeur de M [101]. Les spectres expérimentaux ne montrent donc qu'une partie du multiplet Zeeman [25].

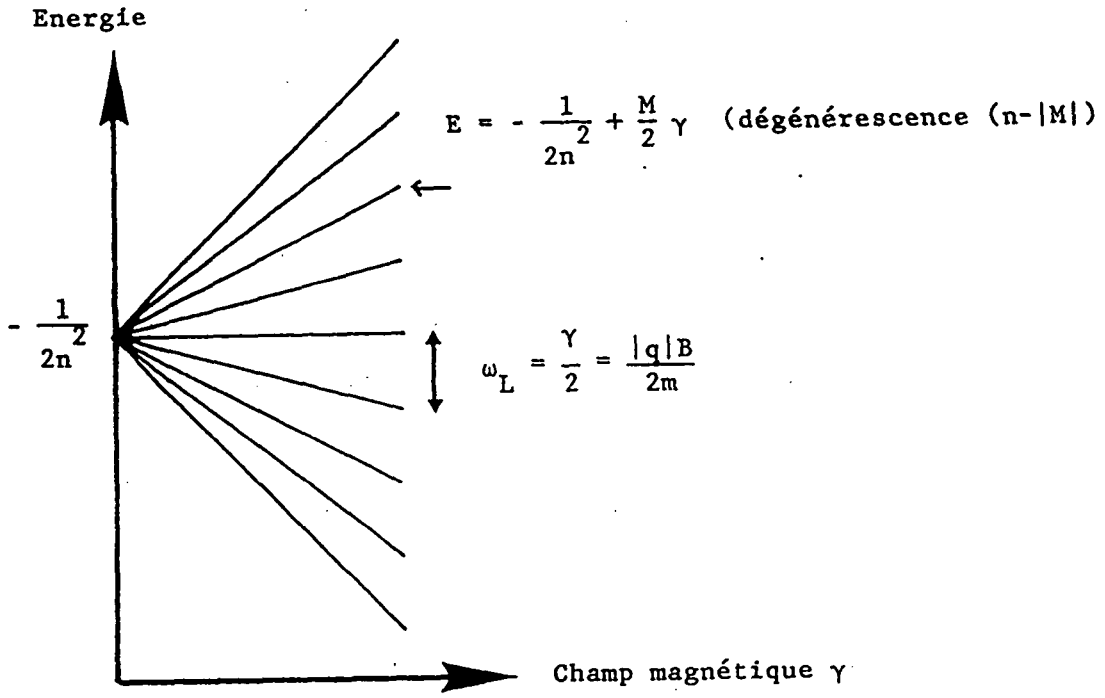


Figure II-27 : Effet Zeeman de l'atome d'hydrogène.
Au premier ordre en B, les niveaux sont équidistants et restent partiellement dégénérés. Au second ordre, la dégénérescence est levée par le terme diamagnétique.

Le niveau (n,M) restant dégénéré au premier ordre, toutes les bases diagonalisant H_0 et L_z décrivent correctement l'effet Zeeman. Un certain nombre d'entre elles ont été décrites dans la partie IV du chapitre I. Seule l'étude du terme diamagnétique permet de déterminer la "bonne" base pour décrire le comportement de l'atome d'hydrogène en champ magnétique faible. En particulier, contrairement à une idée très répandue [75], la base sphérique (n,ℓ,M) usuelle n'est pas une base adaptée. Au premier ordre, le hamiltonien (II-148) est certes séparable en coordonnées sphériques, mais aussi en coordonées paraboliques. Ainsi, la base parabolique est tout aussi adaptée à la description de l'effet Zeeman.

III-3.b. Principe du traitement au second ordre - Le diamagnétisme

Au second ordre en γ, il faut diagonaliser la restriction du terme

diamagnétique à un niveau de valeur de n (et M) fixé. La méthode générale de calcul de cet opérateur est exposée au paragraphe I-3 de ce chapitre. On utilise l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs. Le hamiltonien du système d'oscillateurs a été calculé en mécanique classique (Eq. II-127), puis exprimé en fonction des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ du groupe dynamique SO(2,2) (Eq. II-46 et I-185). Les opérateurs $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ sont des opérateurs d'échelle ne connectant un état qu'à ses plus proches voisins (comme a et a^+ pour l'oscillateur harmonique). On obtient donc très facilement la partie diagonale de la perturbation diamagnétique en ne conservant que les opérateurs comme $S_3^{(\alpha)}S_+^{(\alpha)}S_-^{(\alpha)}$, $(S_3^{(\alpha)})^3$ ou $S_3^{(\alpha)}S_+^{(\alpha)}T_-^{(\alpha)}$...

III-3.c. Hamiltonien diamagnétique effectif

On trouve finalement la restriction du terme diamagnétique au niveau n [121] :

$$V_n = \frac{\gamma^2 n^2}{8}\left\{ - (\vec{S}^{(n)})^2 - (\vec{T}^{(n)})^2 + 6\, S_3^{(n)}T_3^{(n)} + 2\, S_+^{(n)}T_-^{(n)} + 2\, S_-^{(n)}T_+^{(n)} \right\} \qquad \text{(II-150)}$$

Les formules (I-180), (I-265) et (I-266) permettent d'exprimer V_n en fonction des générateurs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ du groupe de symétrie SO(4) :

$$V_n = \frac{\gamma^2 n^2}{16}\left(3n^2 + 1 - 8\vec{j}_1.\vec{j}_2 - 4{j_1}_z^2 - 4{j_2}_z^2 + 12{j_1}_z{j_2}_z\right) \qquad \text{(II-151)}$$

ou encore en fonction du moment cinétique $\vec{L}$ et du vecteur de Lenz $\vec{A}$:

$$V_n = \frac{\gamma^2 n^2}{16}\left(n^2 + 3 + 4\vec{A}'^2 - 5A_z'^2 + L_z^2\right) \qquad \text{(II-152)}$$

Au premier ordre en γ^2, V_n, diagonal dans la base propre du hamiltonien H, est une constante du mouvement. A des termes constants en $1/n^2$ près, elle coïncide avec son expression classique (II-100) ou (II-103).

n et M étant fixés, l'opérateur $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2$ est diagonal dans la base propre. Comme en mécanique classique, c'est une constante du mouvement (cf. Eq. II-101).

Le fait que V_n soit quadratique en $\vec{A}$ était aisément prévisible : l'interaction diamagnétique est en effet somme d'un tenseur de rang 0 : $2(x^2+y^2+z^2)/3$, et d'un élément d'un tenseur de rang 2 : $(x^2+y^2-2z^2)/3$. L'opérateur $\vec{A}$ étant vectoriel, il ne peut intervenir que par son carré.

III-3.d. Considérations de parité

Le hamiltonien (II-148) est invariant par parité. On peut donc choisir les états propres de parité π définie. D'autre part, le terme diamagnétique est invariant par l'opération de parité π_z le long de z ($z \to -z$). Les états peuvent donc aussi être choisis de parité π_z définie. Ces deux opérations ne diffèrent que par une rotation d'angle π autour de z, soit :

$$\pi = \pi_z \ (-1)^M \qquad \text{(II-153)}$$

La conservation de la parité explique l'absence de tenseur de rang impair dans l'interaction diamagnétique. On peut donc diagonaliser V_n séparément dans les sous-espaces pair et impair.

D'autre part, le hamiltonien en champ nul H_0 et la perturbation diamagnétique sont invariants par renversement du temps, qui change M en -M. En conséquence, les spectres d'énergie dans les sous-espaces (n,M) et (n,-M) ne diffèrent que par le terme paramagnétique $\pm \gamma/2$ M, le spectre de V_n ne dépendant que de M^2.

III-3.e. Eléments de matrice de l'interaction diamagnétique

Diagonaliser l'opérateur V_n n'est pas immédiat. En effet, V_n ne commute ni avec $\vec{L}^2$, ni avec A_z et n'est donc diagonal, ni en base sphérique, ni en base parabolique.

Dès que le champ magnétique est non nul, aussi petit soit-il, la base sphérique usuelle (n,ℓ,M) n'est pas la base d'états propres du système (on néglige bien sûr ici les corrections relativistes, QED, etc...).

La base qui diagonalise exactement V_n est connue, mais elle est d'un type compliqué (séparable en coordonnées ellipso-cylindriques de type I sur la sphère de Fock !) et ne se prête pas aux calculs algébriques simples. Elle est étudiée au paragraphe III-3.k.

L'étude du paragraphe IV-3 du chapitre I a permis de construire 3 bases possédant des propriétés algébriques simples adaptées au problème du diamagnétisme :

- la base parabolique (ou découplée) qui diagonalise L_z et A'_z (ou j_{1z} et j_{2z}) ;

- la base sphérique (couplée) qui diagonalise L_z et $\vec{L}^2$ (ou $j_{1z}+j_{2z}$ et $(\vec{j}_1+\vec{j}_2)^2$) ;

- la base "lambda" (couplée) qui diagonalise $\lambda_z=L_z$ et $\vec{\lambda}^2$. $\vec{\lambda}=(A'_x,A'_y,L_z)$ est un moment cinétique obtenu par couplage "non standard" de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$: $\vec{\lambda} = (-j_{1x}+j_{2x},\ -j_{1y}+j_{2y},\ j_{1z}+j_{2z})$.

L'opérateur V_n peut être exprimé sous les formes alternatives suivantes :

$$\begin{cases} V_n = \dfrac{\gamma^2 n^2}{16}\left(5n^2 - 1 - 4\vec{L}^2 - 5A_z'^2 + L_z^2\right) & \text{(II-154)} \\ V_n = \dfrac{\gamma^2 n^2}{16}\left(n^2 + 3 + 4\vec{\lambda}^2 - A_z'^2 - 3L_z^2\right) & \text{(II-155)} \\ V_n = \dfrac{\gamma^2 n^2}{16}\left(4 + 5\vec{\lambda}^2 + \vec{L}^2 - 4L_z^2\right) & \text{(II-156)} \end{cases}$$

Sous ces formes, il apparaît clairement que V_n n'est diagonal dans aucune de ces 3 bases. Remarquons cependant qu'il est "presque" diagonal dans la base "lambda" puisque les élements non diagonaux ($\vec{L}^2$ dans (II-156) ou $A_z'^2$ dans (II-155)) sont plus petits d'un facteur 4 ou 5 que les éléments diagonaux ($\vec{\lambda}^2$). Nous verrons que cet argument approximatif [45] est juste et que la base "lambda" décrit très bien une partie du multiplet diamagnétique (cf. § III-3.j.). Elle serait la base propre si la constante du mouvement Λ était $4\vec{A}^2-4A_z^2$ (ce qui correspond au potentiel $x^2+y^2+z^2/4$ au lieu du potentiel diamagnétique [122]).

On peut obtenir des expressions algébriques des éléments de matrice de V_n. En base parabolique, ils s'obtiennent très facilement à partir de ceux de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (formules I-105 à I-107 et II-151). En bases sphérique et "lambda", ils font intervenir les éléments de matrice de $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ dans des bases couplées, donc des coefficients 6-j assez faciles à calculer. Une méthode plus rapide consiste à utiliser le groupe dynamique SO(2,2) et l'expression (II-150) de V_n, les éléments de matrice de $\vec{S}^{(n)}$ et $\vec{T}^{(n)}$ étant donnés par les formules (I-190) (base découplée) et (I-197) (bases couplées). On obtient les résultats suivants :

* <u>Base parabolique</u>

Les états sont repérés par les trois nombres quantiques (n_1,n_2,M) vérifiant $n_1+n_2+|M|+1=n$. Seuls les éléments de matrice $\Delta M=0$, $\Delta n_1=0,\pm1$ sont non nuls :

$$\begin{cases} \langle n_1\ n_2\ M|\ x^2+y^2\ |n_1\ n_2\ M\rangle = \dfrac{n^2}{2}\left(3n^2 - 3(n_1-n_2)^2 - M^2 + 1\right) \\ \langle n_1\ n_2\ M|\ x^2+y^2\ |n_1+1\ n_2-1\ M\rangle = 2n^2\sqrt{(n_1+1)(n_1+|M|+1)n_2(n_2+|M|)} \end{cases} \quad \text{(II-157)}$$

* <u>Base sphérique (n,ℓ,M)</u> $|M| \leqslant \ell \leqslant n-1$

Seuls les éléments de matrice $\Delta M=0$, $\Delta\ell=0,\pm2$ sont non nuls (x^2+y^2 est combinaison linéaire de tenseurs de rang 0 et 2) :

$$\begin{cases} \langle n\ \ell\ M|\ x^2+y^2\ |n\ \ell\ M\rangle = n^2\ [5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)]\ \dfrac{\ell^2+\ell-1+M^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \\ \langle n\ \ell\ M|\ x^2+y^2\ |n\ \ell-2\ M\rangle = \\ \qquad - \dfrac{5}{2}\ n^2 \left\{ \dfrac{[n^2-\ell^2][n^2-(\ell-1)^2][\ell^2-M^2][(\ell-1)^2-M^2]}{(2\ell-3)\ (2\ell-1)^2\ (2\ell+1)} \right\}^{1/2} \end{cases} \qquad \text{(II-158)}$$

* Base "lambda"

Les états sont repérés par les trois nombres quantiques (n,λ,M) avec $|M| \leqslant \lambda \leqslant n-1$. Seuls les éléments de matrice $\Delta M=0$, $\Delta\lambda=0,\pm2$ sont non nuls [44] :

$$\langle n\ \lambda\ M|\ x^2+y^2\ |n\ \lambda\ M\rangle = n^2\ \frac{(n^2+9w+5)(w+M^2-1)\ +\ 4w(1-4M^2)}{4w\ -\ 3}$$

avec $$w = \lambda(\lambda+1)$$

$$\langle n\ \lambda\ M|\ x^2+y^2\ |n\ \lambda-2\ M\rangle = -\ \frac{n^2}{2} \left\{ \frac{[n^2-\lambda^2][n^2-(\lambda-1)^2][\lambda^2-M^2][(\lambda-1)^2-M^2]}{(2\lambda-3)\ (2\lambda-1)^2\ (2\lambda+1)} \right\}^{1/2} \qquad \text{(II-159)}$$

Remarquons que ces éléments de matrice peuvent être obtenus, mais au prix de calculs pénibles, directement à partir des fonctions d'onde en base sphérique ou parabolique (formules I-42 à I-44, I-58, I-59) en utilisant des relations de récurrence entre les harmoniques sphériques d'une part, entre les polynômes de Laguerre d'autre part [25].

III-3.f. Structure du multiplet diamagnétique : les niveaux d'énergie

Les états propres du système peuvent être obtenus par diagonalisation numérique séparément dans les sous-espaces pairs et impairs. En base sphérique la parité est $(-1)^{\ell}$, en base "lambda" elle vaut $(-1)^{n-1-\lambda-M}$ (cf. § III-3.e. du chapitre I).

Le nombre d'états dans le niveau (n,M) est $n-|M|$. Le nombre d'états pair est $\mathcal{E}\left[\dfrac{n+1-|M|}{2}\right]$ (où $\mathcal{E}[x]$ désigne la partie entière de x).

Les états de la base parabolique n'ont pas une parité définie. Il est donc plus commode de construire les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique de $|n_1\ n_2\ M\rangle$ et $|n_2\ n_1\ M\rangle$ pour obtenir des états de parité définie et séparer la matrice V_n en deux sous-matrices.

Dans les trois types de bases, les sous-matrices à diagonaliser sont sous forme tridiagonale, optimale pour les algorithmes de

diagonalisation [86]. Le calcul des valeurs propres et vecteurs propres est très rapide (typiquement 4 secondes pour n=40, M=0 sur un microordinateur Olivetti M24).

Les valeurs propres rangées par ordre décroissant sont repérées par un entier K variant de 0 pour le niveau d'énergie le plus élevé à K=n-|M|-1 pour le moins élevé. Les états propres du système seront notés $|n\ M\ K\rangle$ et leur énergie E_{nMK}. A l'ordre 2 en champ magnétique, on a :

$$E_{nMK} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma}{2} M + \frac{\gamma^2}{8} \langle\rho^2\rangle_{nMK} \qquad \text{(II-160)}$$

où $$\langle\rho^2\rangle_{nMK} = \langle n\ M\ K|\ x^2+y^2\ |n\ M\ K\rangle$$

Les valeurs propres de $V_n = \gamma^2/8\ \langle\rho^2\rangle_n$ sont toutes <u>non dégénérées</u>.

A l'ordre deux, le champ magnétique lève toutes les dégénérescences du spectre de l'atome d'hydrogène. Les états propres $|n\ M\ K\rangle$ forment <u>LA BASE CORRECTE</u> pour décrire le régime des champs faibles.

On constate numériquement, et on montre théoriquement [44] (cf. § III-3.*ℓ*.) que les états de parité + et - alternent dans le spectre. L'état supérieur K=0 est toujours de parité π_z=+1. Plus généralement, on a :

$$\begin{cases} \pi_z = (-1)^K \\ \pi = (-1)^{K+M} \end{cases} \qquad \text{(II-161)}$$

<u>Remarque</u> : K est ici défini comme une simple numérotation des états. Un sens physique lui est donné par la quantification semi-classique (cf. § III-2.c.). C'est en fait un véritable nombre quantique, au même titre que n et M (cf. § III-3.k.).

Sauf pour les petites valeurs de n-|M|, il n'existe pas d'expression algébrique des valeurs propres et vecteurs propres de V_n.

Il est cependant possible de donner un encadrement des valeurs propres. En effet, les spectres des générateurs $\vec{L}$, $\vec{A}'$, $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ sont connus (cf. partie III du chapitre I). En utilisant l'égalité (II-151), on obtient :

$$0 \leqslant \langle\rho^2\rangle_{nMK} \leqslant \frac{5}{2} n^4 \qquad \text{(II-162)}$$

et donc, on a :

$$-\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma}{2} M \leqslant E_{nMK}(\gamma) \leqslant -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma}{2} M + \frac{5}{16} \gamma^2 n^4 \qquad \text{(II-163)}$$

K	$\frac{2\langle\rho^2\rangle_{nMK}}{n^4}$ quantique	$\frac{2\langle\rho^2\rangle_{nMK}}{n^4}$ semiclassique	ecart entre les deux predictions
0	4,7845	4,7792	-0,0053
1	4,3598	4,3545	-0,0053
2	3,9576	3,9524	-0,0052
3	3,5780	3,5728	-0,0052
4	3,2210	3,2158	-0,0052
5	2,8866	2,8815	-0,0051
6	2,5751	2,5701	-0,0050
7	2,2865	2,2815	-0,0050
8	2,0209	2,0160	-0,0049
9	1,7788	1,7739	-0,0049
10	1,5606	1,5557	-0,0049
11	1,3675	1,3623	-0,0052
12	1,1985	1,1953	-0,0032
13	1,0778	1,0590	-0,0188
14	0,9124	0,9042	-0,0082
15	0,8957	0,9042	+0,0084
16	0,6011	0,5992	-0,0019
17	0,6010	0,5992	-0,0018
18	0,2183	0,2160	-0,0023
19	0,2183	0,2160	-0,0023

Tableau II-2 : Comparaison entre les valeurs quantiques exactes du déplacement diamagnétique et la prédiction semiclassique. Multiplet n=20, M=0. L'accord est excellent, sauf au voisinage de la séparatrice (K≈13).

Les inégalités (II-163) fournissent une estimation de l'extension (en énergie) d'un multiplet diamagnétique et, en conséquence, du domaine de validité de l'approximation "inter-ℓ-mixing". Celle-ci est applicable tant que deux multiplets diamagnétiques ne se recouvrent pas, soit :

$$\gamma\, n^{7/2} \ll \frac{4}{\sqrt{5}} \simeq 2 \qquad \text{(II-164)}$$

Pour n=40, ceci correspond à environ 0,6 T. Comme il a été mentionné au paragraphe I-1, cette condition est plus sévère que la

condition classique (II-97) d'application de l'approximation séculaire.

L'encadrement (II-162), excellent pour les petites valeurs de M (cf. Fig. II-28) peut être amélioré. En reprenant l'analyse classique du paragraphe III-1.d.ζ. concernant le domaine de variation de $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2$, mais en l'appliquant au spectre des opérateurs quantiques correspondants, on obtient [44],[98] :

$$\begin{cases} \text{Pour } |M| \leqslant \dfrac{n}{\sqrt{5}} \\ \qquad \dfrac{n^4}{2}\left(2\sqrt{5}\,\dfrac{|M|}{n} - 4\,\dfrac{M^2}{n^2}\right) \leqslant \langle\rho^2\rangle_{nMK} \leqslant \dfrac{n^4}{2}\left(5 - 3\,\dfrac{M^2}{n^2}\right) \\ \text{Pour } |M| \geqslant \dfrac{n}{\sqrt{5}} \\ \qquad \dfrac{n^4}{2}\left(1 + \dfrac{M^2}{n^2}\right) \leqslant \langle\rho^2\rangle_{nMK} \leqslant \dfrac{n^4}{2}\left(5 - 3\,\dfrac{M^2}{n^2}\right) \end{cases} \qquad \text{(II-165)}$$

Ces encadrements, ainsi que les valeurs propres obtenues par diagonalisation numérique (n=20), sont représentés sur la figure (II-28) (comparer à la figure II-25).

Le centre de gravité du multiplet diamagnétique peut être évalué en calculant la trace de V_n. On obtient :

$$\langle\rho^2\rangle = n^2\ (n^2 + 1 + n|M| - M^2) \qquad \text{(II-166)}$$

soit $\langle\bar{\rho}^2\rangle \simeq n^4$ pour $|M| \ll n$. Le centre de gravité du multiplet est donc situé légèrement en-dessous de son milieu (à 40% de la hauteur) : la densité d'états est plus grande dans le bas du multiplet.

Les caractéristiques générales des multiplets diamagnétiques sont en accord avec les prédictions semi-classiques du paragraphe III-2. (voir figure II-28) :

- Les états de haute énergie (rotationnels), non dégénérés, sont à peu près équidistants et de parité alternée.

- Les états de basse énergie (vibrationnels) sont groupés en doublets quasi-dégénérés. Chaque doublet comporte un état pair et un état impair. L'écart entre deux niveaux d'un doublet est très petit devant l'écart entre deux doublets consécutifs, et décroît exponentiellement avec n [98],[113]. Le niveau inférieur du doublet est de parité totale $(-1)^{n-1}$. Ces doublets disparaissent pour $|M| \geqslant \dfrac{n}{\sqrt{5}}$.

- La transition entre les niveaux vibrationnels quasi-dégénérés et rotationnels non dégénérés a lieu au voisinage de la séparatrice du mouvement classique (voir Fig. II-28) :

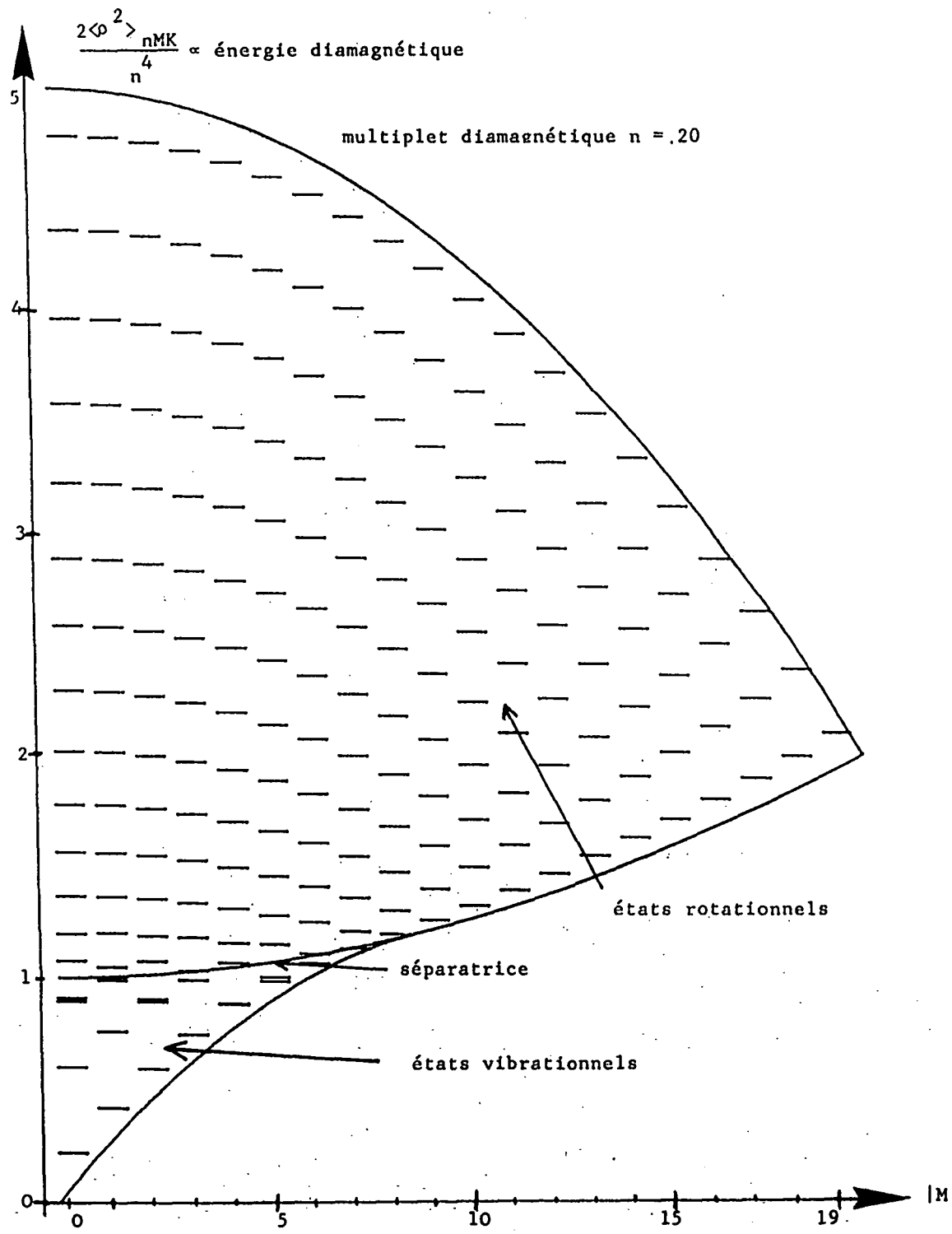


Figure II-28 : Spectre des multiplets diamagnétiques n=20, M=0 à 19. On a représenté $\frac{2\langle n\ M\ K|x^2+y^2|n\ M\ K\rangle}{n^4}$ *(proportionnel au déplacement d'énergie) pour chaque niveau. Les courbes représentent les valeurs extrémales classiquement accessibles ainsi que la séparatrice entre les mouvements vibrationnel et rotationnel.*

$$\langle \rho^2 \rangle_{nMK} = \frac{n^4}{2}\left(1 + \frac{M^2}{n^2}\right) \qquad \text{(II-167)}$$

Le nombre d'états de chaque type est approximativement donné par la formule (II-147).

Sur le tableau (II-2), on a comparé le spectre du multiplet diamagnétique (n=20, M=0) obtenu par diagonalisation numérique avec les prédictions semi-classiques (formules II-142 et II-143). On y voit que l'accord est très bon, excepté au voisinage de la séparatrice où les effets purement quantiques sont assez importants.

III-3.g. Fonctions d'onde

La méthode de diagonalisation numérique décrite au paragraphe précédent permet d'obtenir les états propres du système et les fonctions d'onde spatiales associées. Pour les grandes valeurs de n, celles-ci possèdent de nombreuses oscillations et des surfaces nodales très compliquées, rendant hasardeuse toute interprétation physique.

La figure (II-29) montre les probabilités de présence dans un plan passant par le champ magnétique pour les 9 états du multiplet (n=9, M=0). L'information que l'on peut en tirer est assez faible ; on peut cependant noter les points suivants [75],[116],[123] (cf. § III-2) :

* Les états de haute énergie (K=0,1) présentent une localisation spatiale au voisinage du plan z=0. Ce sont des atomes "plats" perpendiculaires au champ magnétique.

* Les états de basse énergie (K=7,8) présentent une localisation spatiale au voisinage de l'axe z. Les états quasi-dégénérés (K=7 et 8) possèdent presque les mêmes probabilités de présence (les signes relatifs des fonctions d'onde changeant entre les demi-axes z>0 et z<0). Ce sont des atomes de forme "cigare" autour du champ.

* Les autres états ne sont pas spatialement localisés. Tous les états ont une probabilité de présence importante près de l'origine.

Les surfaces nodales, calculées numériquement [25],[124] présentent une grande régularité. Elles sont approximativement composée de K plans perpendiculaires au champ magnétique et (n-|M|-K-1) ellipsoïdes de révolution de grand axe z.

S. WATANABE et P.O'MAHONY [125] ont donné une interprétation semi-classique de ces structures. Sur les figures (II-15) et (II-16) représentant des trajectoires classiques, l'existence de la constante du mouvement $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2$ induit une forte corrélation entre position et impulsion : en un point donné, seules deux directions de l'impulsion sont possibles. L'analyse semi-classique de l'équation de Schrödinger montre que les lignes nodales sont les bissectrices (perpendiculaires entre elles) des deux directions possibles de l'impulsion, ce qui permet de retrouver les formes de lignes nodales calculées numériquement.

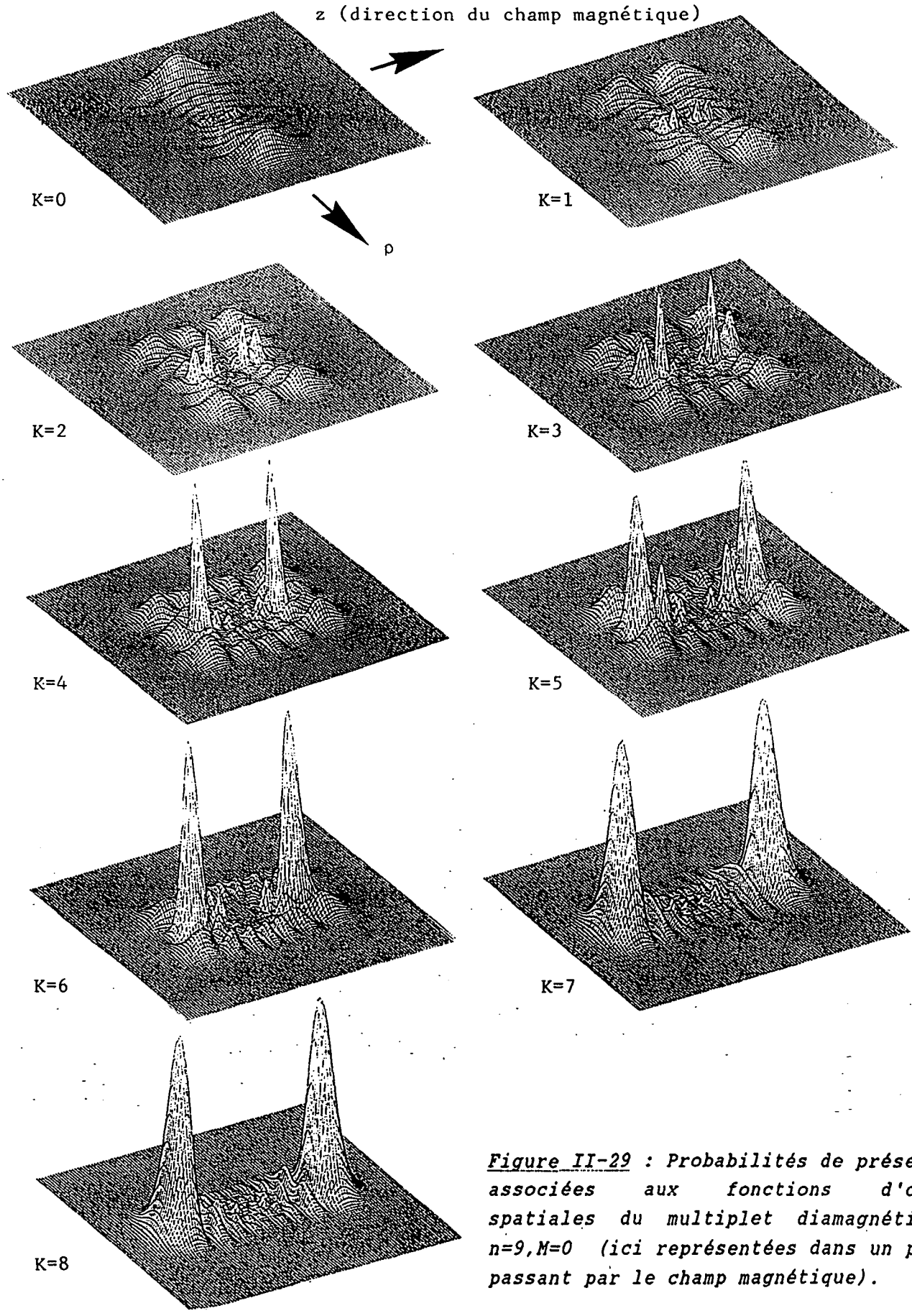


Figure II-29 : Probabilités de présence associées aux fonctions d'onde spatiales du multiplet diamagnétique n=9,M=0 (ici représentées dans un plan passant par le champ magnétique).

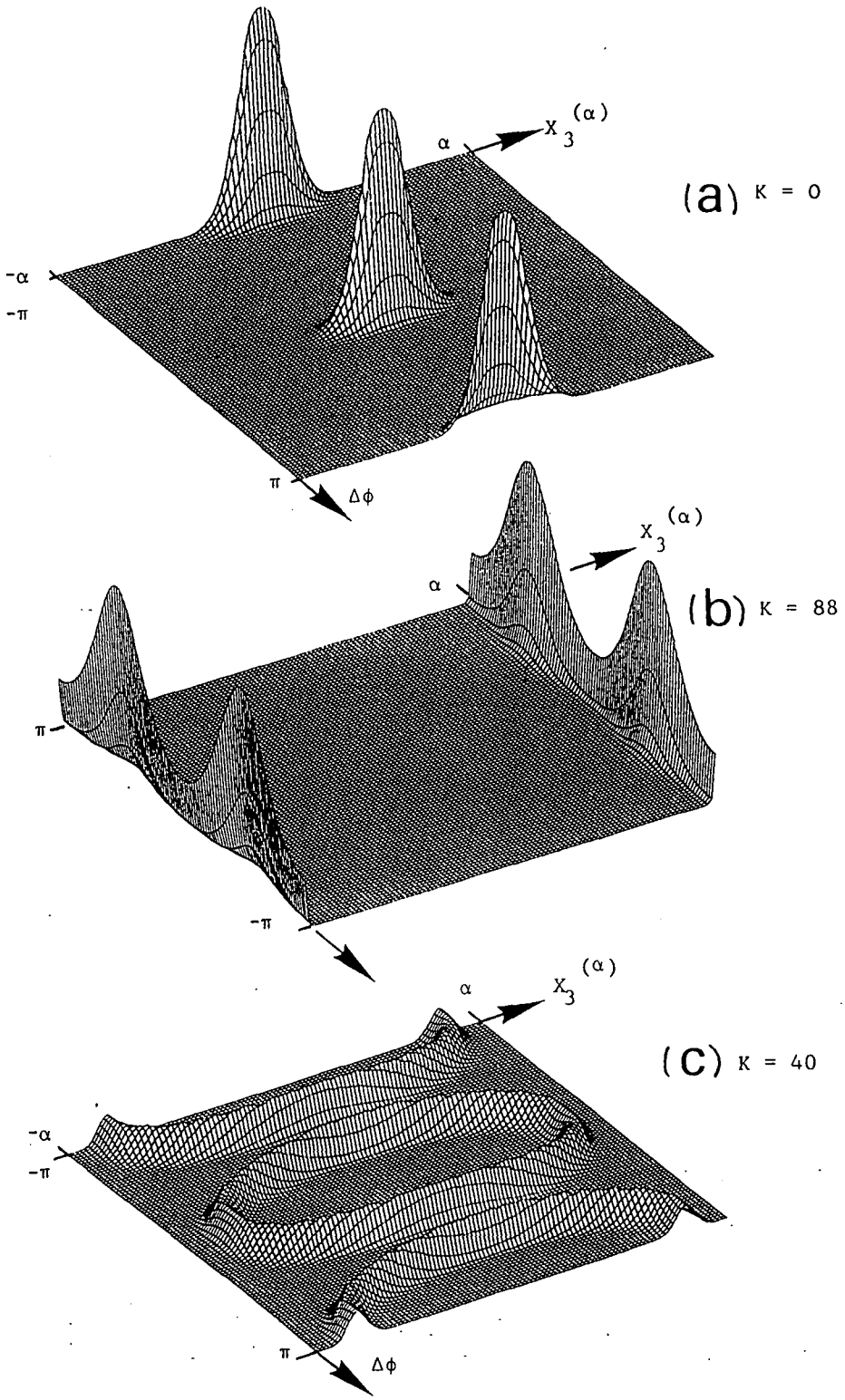


Figure II-30 : "Sections de Poincaré semi-classiques", c'est-à-dire densités de probabilité dans le plan $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$ de l'espace des phases. Elles montrent une ***forte localisation*** *au voisinage des courbes invariantes du mouvement classique (comparer à la figure II-24). Multiplet n=89,M=0; états K=0,40,88.*

Notons enfin que la méthode de WATANABE et O'MAHONY, utilisée sur la sphère de Fock dans l'espace des impulsions conduit naturellement au système de coordonnées ellipso-cylindriques de type I (cf. § III-3.k).

III-3.h. Densités de probabilité dans l'espace des phases

Le calcul numérique des états propres du système permet de construire des densités de probabilité dans l'espace des phases (voir le principe de la méthode au paragraphe I-3.c. et le détail des calculs dans l'appendice IV). On construit alors une "section de Poincaré semi-classique" dans le plan des coordonnées dynamiques $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$.

On a représenté sur la figure (II-30) les "sections de Poincaré semi-classiques" pour trois états (K=0, K=40, K=88) du multiplet (n=89, M=0). Elles illustrent dans des cas particuliers une propriété fondamentale : la densité de probabilité dans l'espace des phases est localisée au voisinage des courbes invariantes du mouvement classique.

Par exemple, l'état K=40 est localisé au voisinage de la courbe $\Lambda\simeq 1$ (cf. Eq. II-132) représentée sur la figure (II-24).

La comparaison avec la figure (II-30) montre bien l'importance de la localisation dans l'espace des phases. De même, l'état K=0 est localisé au voisinage de $\Lambda = 4$ (i.e., $X_3^{(\alpha)}=0$, $\Delta\varphi=0$ ou π) et l'état K=88 au voisinage de $\Lambda = -1$ (i.e., $X_3^{(\alpha)}= \pm 89$).

Cette localisation dans l'espace des phases traduit une forte corrélation entre position et impulsion, invisible sur les fonctions d'onde. Elle constitue la clé de la correspondance mécanique classique - mécanique quantique. La localisation spatiale de certaines fonctions d'onde n'est qu'une conséquence (au demeurant très atténuée) de la localisation dans l'espace des phases. Contrairement à ce qui est parfois affirmé [99], tous les états du multiplet diamagnétique sont fortement localisés dans l'espace des phases.

La dispersion de la densité de probabilité autour des courbes invariantes décroît comme $1/\sqrt{n}$.

III-3.i. Symétrie parabolique approchée - Les atomes "cigares" (états vibrationnels)

Les états vibrationnels de basse énergie diamagnétique présentent une symétrie parabolique approchée, c'est-à-dire qu'ils ressemblent aux états de la base parabolique, états propres de la composant A_z du vecteur de Lenz [44],[126]. Les paragraphes précédents en ont fourni de nombreux indices :

- Près de $\Lambda=-1$, la surface de l'hyperboloïde $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2=C^{te}$, où a lieu le mouvement classique de l'extrémité de $\vec{A}$, est proche d'un plan $A_z=C^{te}$ (cf. Fig. II-14). En conséquence, les trajectoires classiques vibrationnelles ressemblent à celles obtenues pour l'effet Stark (comparer les figures II-6 et II-15).

- Les courbes invariantes $\Lambda=C^{te}\simeq-1$ dans le plan $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$ ressemblent à des droites $X_3^{(\alpha)}=A_2'=C^{te}$ (cf. Fig. II-22).

- La densité de probabilité dans l'espace des phases associée à l'état (n=89,M=0,K=88) (Fig. II-30) ressemble à celle de l'état (n=89,M=0, n_1=88) (Fig. II-9).

Les éléments de matrice du potentiel diamagnétique dans la base parabolique sont donnés par les formules (II-157). Pour $n_1\to 0$, les éléments non diagonaux tendent vers 0 : les états de petite valeur de n_1 sont peu couplés entre eux et constituent donc de bonnes approximations des vecteurs propres. Une expression approchée des élements de matrice est alors :

$$\begin{cases} \langle n_1\ n_2\ M|\ x^2+y^2\ |n_1\ n_2\ M\rangle \simeq \dfrac{n^2}{2}\left(1-M^2+12n\left(n_1+\dfrac{|M|+1}{2}\right)\right) \\ \langle n_1\ n_2\ M|\ x^2+y^2\ |n_1+1\ n_2-1\ M\rangle \simeq \dfrac{n^2}{2}\ 4n\ \sqrt{(n_1+1)(n_1+|M|+1)} \end{cases} \qquad \text{(II-168)}$$

Les valeurs propres et vecteurs propres obtenus en diagonalisant ces expressions approchées sont de bonnes approximations des résultats exacts (du moins tant que $n_1,M \ll n$).

Le hamiltonien (II-168) se diagonalise exactement. Formellement, les élements diagonaux (resp. non diagonaux) sont proportionnels à ceux du générateur S_3 (resp. S_1) dans une représentation irréductible D_k^+ (avec $k=(1+|M|)/2$) du groupe SO(2,1) (cf. § IV-3 et IV-5 du chapitre I et formule I-182). Le hamiltonien diamagnétique s'écrit donc formellement $n^2(1-M^2+12nS_3+8nS_1)/2$. Le spectre et les états propres s'obtiennent par une transformation de dilatation (cf. § IV-7 du chapitre I et formule I-207) :

$$12S_3 + 8S_1 = e^{-iLn(\sqrt{5})S_2}\ (4\sqrt{5}\ S_3)\ e^{+iLn(\sqrt{5})S_2} \qquad \text{(II-169)}$$

En termes plus simples, on peut dire que les élements de matrice (II-168) s'interprètent comme ceux du hamiltonien d'un oscillateur harmonique à deux dimensions de pulsation $\sqrt{5}$, écrits dans la base propre d'un oscillateur harmonique à deux dimensions de pulsation 1. Le spectre d'énergie diamagnétique est donc approximativement harmonique.

Le même phénomène se produit aux alentours de n_2=0, ce qui dédouble chaque valeur propre [126] ; les vecteurs propres de parité définie sont obtenus par combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques. Les niveaux d'énergie sont caractérisés par un nombre quantique p. En utilisant des développements à l'ordre 2 en $|M|/n$ et p/n des éléments de matrice (II-168), on peut calculer la première correction "anharmonique". On obtient [113] :

$$\langle\rho^2\rangle_{nMK} \simeq \frac{n^2}{2}\left(4\sqrt{5}n\left(p+\frac{|M|+1}{2}\right) - 12\left(p+\frac{|M|+1}{2}\right)^2 + 1 - M^2\right) \qquad \text{(II-170)}$$

$$\text{avec}\begin{cases} K = n - |M| - 1 - 2p \\ \text{ou } K = n - |M| - 2 - 2p \end{cases}$$

Des expressions analogues, mais moins précises [48], sont obtenues par développement de la condition de quantification semi-classique (II-146).

La décomposition des états propres sur la base parabolique fait intervenir les élements de matrice de l'opérateur dilatation (formule I-210). On obtient :

$$|\langle n\ M\ K|\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ (|n_1\ n_2\ M\rangle + \varepsilon\ |n_2\ n_1\ M\rangle)|^2 \simeq$$

$$\simeq \frac{1}{|M|!^2}\ \frac{(n_1+|M|)!\ (p+|M|)!}{n_1!\ p!}\left(\frac{3-\sqrt{5}}{3+\sqrt{5}}\right)^{n_1+p}\left(\frac{2\sqrt{5}}{3+\sqrt{5}}\right)^{|M|+1}\left(F\left(-n_1,-p,1+|M|;-\frac{5}{4}\right)\right)^2$$

(II-171)

avec $\varepsilon=(-1)^K$ et $F(a,b,c;x)$ désigne la fonction hypergéométrique (cf. Eq. I-49) qui se réduit ici à un polynôme.

En particulier, le recouvrement entre l'état le plus bas du multiplet M=0 (k=n-1 soit p=0) et l'état parabolique (symétrisé) $n_1=0$ vaut :

$$|\langle n\ M=0\ K_{max}=n-1|\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ (|n_1=0\ n_2=n-1\ M=0\rangle + \varepsilon\ |n_1=n-1\ n_2=0\ M=0\rangle)|^2$$

$$\simeq \frac{2\sqrt{5}}{3+\sqrt{5}} \simeq 0{,}854 \qquad \text{(II-172)}$$

Cette valeur numérique élevée montre que la symétrie parabolique approchée est d'assez bonne qualité pour les états inférieurs du multiplet. Cependant, lorsque |M| augmente, le recouvrement (II-172) diminue (pour |M|=3, il ne vaut plus que 53,2%).

Les expression approchées (II-170) et (II-171), établies à la limite $n\to\infty$, restent bonnes dès les petites valeurs de n. Pour (n=20, M=0) la diagonalisation numérique fournit $\langle\rho^2\rangle \simeq 17468$ et des composantes sur les états (symétrisés) n_1=0,1,2 et 3 valant respectivement 83,7%, 13,6%, 2,2% et 0,4% pour l'état K=19. Les formules approchées (II-171) et (II-172) donnent $\langle\rho^2\rangle \simeq 17488$ et des composantes valant 85,4%, 12,5%, 1,8% et 0,3%, en excellent accord (mieux que 1%).

Insistons une fois encore sur l'importance fondamentale des équations (II-170) et (II-171). Alors qu'a priori, l'interaction

diamagnétique mélange tous les niveaux du multiplet hydrogénoïde, les états du bas du multiplet diamagnétique n'ont de composantes notables que sur un nombre fini (indépendant de n) d'états paraboliques. De plus, les coefficients de décomposition ne dépendent pas de n. Ce n'est pas le cas dans les bases sphérique ou "lambda", où tous les états contribuent notablement.

La chaîne des sous-groupes associée à la base parabolique est (cf. § III-3. du chapitre I) :

$$SO(4) = SO(3)_{\vec{J}_1} \otimes SO(3)_{\vec{J}_2} \supset SO(2)_{J_{1z}} \otimes SO(2)_{J_{2z}} \supset SO(2)_{L_z} \qquad \text{(II-173)}$$

Cette chaîne de sous-groupes SO(2) décrit un système d'oscillateurs découplés. Pour cette raison, la symétrie parabolique approchée des états diamagnétiques est appelée symétrie vibrationnelle (voir aussi le spectre d'énergie vibrationnel II-170).

Enfin, notons que ces états, essentiellement localisés près de l'axe z, ont une forme de "cigare". En effet, l'équation (II-170) montre qu'ils ont une extension perpendiculairement au champ magnétique proportionnelle à $n^{3/2}$ alors que leur extension le long du champ varie comme n^2. Ils subissent un déplacement diamagnétique en $\gamma^2 n^3$ (au lieu de $\gamma^2 n^4$).

III-3.j. Symétrie $SO(3)_\lambda$ - Les atomes "plats" (états rotationnels)

Les états de haute énergie du multiplet diamagnétique correspondent aux grandes valeurs (proches de 4) de la constante du mouvement $\Lambda=4\vec{A}^2-5A_z^2$. Comme on peut le voir sur la figure (II-14), l'hyperbolöide $\Lambda=C^{te}$ ressemble alors beaucoup à un cylindre de révolution d'axe z d'équation $A_x^2+A_y^2=C^{te}$. Ce dernier opérateur est diagonal dans la base "lambda" (cf. § III-3.e.).

Les états rotationnels ressemblent donc aux états de cette base [44][45]. Ceci est confirmé par l'étude des courbes $\vec{\lambda}^2=C^{te}$ dans le système de coordonnées dynamiques $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$. L'équation de ces courbes, obtenue par la méthode du paragraphe III-1.e.γ. (voir aussi § IV-8.c.γ. du chapitre I) est (pour M=0) :

$$\left[1 - \left(\sqrt{-2E_0}\ X_3^{(\alpha)}\right)^2\right] [1 + \cos 2\Delta\varphi] = C^{te} \qquad \text{(II-174)}$$

Ces courbes sont représentées sur la figure (II-31). Surtout au voisinage de $(X_3^{(\alpha)}=0,\ \Delta\varphi=0)$ elles ressemblent aux courbes $\Lambda=C^{te}$ de la figure (II-22).

Les éléments de matrice non diagonaux du potentiel diamagnétique, donnés par la formule (II-159) tendent vers 0 quand $\lambda\to n$: les états de grande valeur de λ sont peu couplés entre eux. Lorsque $|M|$, $n-\lambda \ll n$, on obtient les expressions approchées suivantes :

$$\begin{cases} \langle n\ \lambda{=}n{-}1{-}s\ M|\ x^2{+}y^2\ |n\ \lambda{=}n{-}1{-}s\ M\rangle \simeq \dfrac{5}{2}\,n^4 - \dfrac{9}{2}\,n^3\ (s{+}\tfrac{1}{2}) \\ \langle n\ \lambda{=}n{-}1{-}s\ M|\ x^2{+}y^2\ |n\ \lambda{=}n{-}3{-}s\ M\rangle \simeq -\,n^3\sqrt{\dfrac{(s{+}1)(s{+}2)}{4}} \end{cases} \qquad \text{(II-175)}$$

Le hamiltonien (II-175) se diagonalise exactement. Formellement, les élements diagonaux (resp. non diagonaux) sont proportionnels à ceux du générateur S_3 (resp. S_1) dans une représentation irréductible $D^+_{1/4}$ ou $D^+_{3/4}$ du groupe SO(2,1) (cf. Eq. I-182). Le hamiltonien diamagnétique s'écrit formellement $5/2n^4 - 9n^3S_3 - n^3S_1$. Le spectre et les états propres s'obtiennent par une transformation de dilatation (cf. Eq. I-207) :

$$9S_3 + S_1 = e^{-iLn(\sqrt{5}/2)S_2}\ (4\sqrt{5}\ S_3)\ e^{iLn(\sqrt{5}/2)S_2} \qquad \text{(II-176)}$$

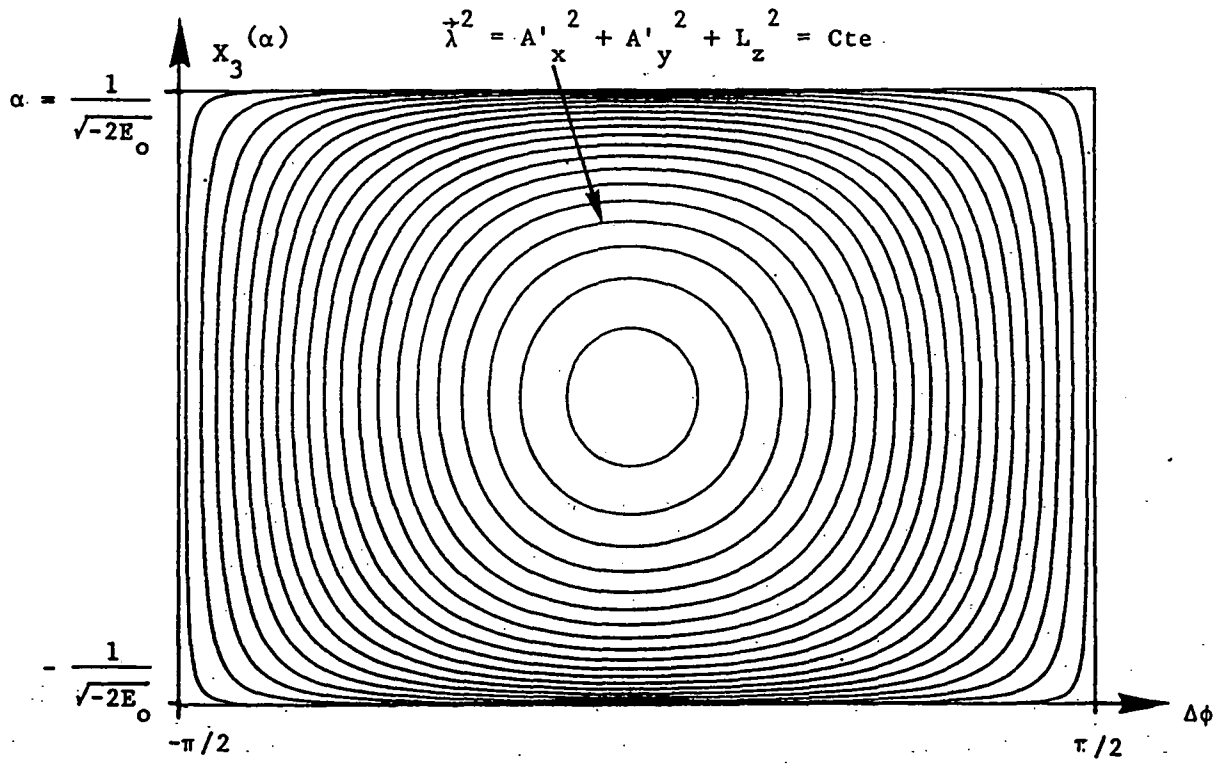


Figure II-31 : Courbes invariantes dans le plan des coordonnées dynamiques $(X_3^{(\alpha)}, \Delta\varphi)$ correspondant à $\vec{\lambda}^2 = A'^2_x + A'^2_y + L_z^2 = Cte$ (dans le cas $L_z = M = 0$). Les courbes entourant le point central correspondent à la valeur maximum de λ. Noter la ressemblance avec les courbes invariantes de la figure II-22, qui traduit la symétrie rotationnelle approchée du multiplet diamagnétique.

En termes plus simples, il suffit de constater que les éléments non-diagonaux dans les équations (II-175) sont proportionnels à ceux de $(a^+)^2$ dans une base propre de l'oscillateur harmonique à une dimension tandis que les éléments diagonaux sont proportionnels à ceux de $(a^+a+½)$. Les équations (II-175) s'interprètent donc (au terme $5/2\ n^4$ près) comme les éléments de matrice du hamiltonien $-9/2\ n^3(a^+a+½) - n^3/4(a^2+a^{+2})$ - le hamiltonien d'un oscillateur harmonique de pulsation $\sqrt{5}/2$ - écrits dans la base propre d'un oscillateur harmonique de pulsation 1.

On en déduit que le spectre d'énergie diamagnétique en haut du multiplet est à peu près harmonique. En utilisant des développements à l'ordre 2 en $|M|/n$ et K/n, on obtient [113] :

$$\langle\rho^2\rangle_{nMK} \simeq \frac{n^2}{2}\left(5n^2 - 4\sqrt{5}n\left(K+\frac{1}{2}\right) + \frac{36(K+½)^2-24M^2+17}{8}\right) \qquad \text{(II-177)}$$

Chaque niveau est non dégénéré, de parité selon z : $\pi_z=(-1)^K$.

Des expressions analogues, mais moins précises [48], s'obtiennent par développement de la condition de quantification semi-classique (II-145).

La décomposition des états propres sur la base "lambda" fait intervenir les éléments de matrice de l'opérateur dilatation (formule I-210). On obtient :

$$|\langle n\ M\ K|n\ \lambda=n-1-s\ M\rangle|^2$$

$$= \frac{\Gamma\left(\frac{K+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right)}{\pi\left(\frac{K}{2}\right)!\left(\frac{s}{2}\right)!}\sqrt{\frac{8\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}}}\left(\frac{9-4\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}}\right)^{\frac{K+s}{2}}\left(F\left(-\frac{K}{2},-\frac{s}{2},\frac{1}{2};-\frac{8\sqrt{5}}{9-4\sqrt{5}}\right)\right)^2$$

pour les états $\pi_z=+1$ (K et s pairs)

$$= \frac{4\Gamma\left(\frac{K+2}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s+2}{2}\right)}{\pi\left(\frac{K-1}{2}\right)!\left(\frac{s-1}{2}\right)!}\left(\frac{8\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}}\right)^{3/2}\left(\frac{9-4\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}}\right)^{\frac{K+s}{2}-1}\left(F\left(-\frac{K-1}{2},-\frac{s-1}{2},\frac{3}{2};-\frac{8\sqrt{5}}{9-4\sqrt{5}}\right)\right)^2$$

pour les états $\pi_z=-1$ (K et s impairs)

(II-178)

$F(a,b,c;x)$ désigne la fonction hypergéométrique (cf. Eq. I-49) qui se réduit ici à un polynôme et $\Gamma(x)$ la fonction gamma [17].

Du fait de la petitesse des éléments non diagonaux (II-175), le rapport de la dilatation intervenant dans (II-176) est très proche de 1 ; la base "lambda" est très proche de la base propre diamagnétique (n,M,K) [44],[45].

En particulier, le recouvrement entre l'état K=0 (d'énergie la plus

élevée) et l'état $\lambda=n-1$ vaut :

$$|\langle n\ M\ K=0|n\ \lambda=n-1\ M\rangle|^2 \simeq \sqrt{\frac{8\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}}} \simeq 0{,}9984 \qquad \text{(II-179)}$$

Cette valeur numérique montre clairement que la symétrie rotationnelle "lambda" approchée est d'excellente qualité pour les états supérieurs du multiplet. Cette propriété est valable pour toutes les valeurs de M.

La densité de probabilité dans l'espace des phases de l'état $\lambda=n-1$ est indistinguable à l'oeil de celle de l'état K=0 (Fig. II-30).

Pour l'état (n=20, M=0, K=0), la formule approchée (II-177) donne $\langle\rho^2\rangle \simeq 382\ 760$ tandis que les composantes sur les états $\lambda=19$ et $\lambda=17$ sont respectivement 99,8% et 0,2% (formule II-179) en excellent accord (mieux que 10^{-4}) avec le résultat de la diagonalisation numérique.

Dans la plupart des cas concrets, la base "lambda" constitue une excellente approximation des états rotationnels, ce qui permet d'avoir des expressions analytiques des états propres et des propriétés du système. L'existence de cette symétrie approchée gouverne l'apparition du chaos dans le système en champ intense (cf. chapitre III).

La chaîne de sous-groupes associée à la base "lambda" est (cf. § III-3 du chapitre I) :

$$SO(4) \supset SO(3)_{\vec{\lambda}} \supset SO(2)_{L_z} \qquad \text{(II-180)}$$

L'existence d'un sous-groupe des rotations à trois dimensions, $SO(3)_{\vec{\lambda}}$, justifie le terme de symétrie rotationnelle "lambda" utilise pour décrire la symétrie approchée [44],[45]. Par opposition, la symétrie sphérique $SO(3)_{\vec{L}}$ ne décrit pas le système : les états propres (n,M,K) se décomposent sur tous les états (n,ℓ,M) avec des coefficients notables (cf. § III-3.ℓ.).

Si l'on raisonne en termes d'analogie avec un système d'oscillateurs couplés, la symétrie rotationnelle "lambda" correspond à des états très corrélés des deux oscillateurs (cf. § III-1.e.γ.).

Notons enfin que ces états, localisés près du plan z=0, sont "plats" perpendiculairement au champ. A partir des éléments de matrice des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ en base lambda (cf. § IV-6.b.γ. du chapitre I), on montre que leur extension spatiale le long du champ est proportionnelle à $n^{3/2}$ (au lieu de n^2 dans le plan z=0) :

$$\langle z^2\rangle_K \simeq \frac{5\sqrt{5}}{4}\, n^3\ (K+\tfrac{1}{2}) \qquad \text{(II-181)}$$

III-3.k. Séparabilité en coordonnées ellipso-cylindriques

Nous avons mentionné au paragraphe III-1.d.η. qu'en mécanique classique, le hamiltonien de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique faible est séparable sur la sphère de Fock de dimension 4 obtenue par projection stéréographique de l'espace des impulsions de l'électron. Les coordonnées utilisées sur cette sphère sont les coordonnées ellipso-cylindriques de type I (α,β,φ) définies par les formules (II-124).

Il en est de même en mécanique quantique à l'ordre 1 en γ^2, c'est-à-dire qu'il est possible de construire des états propres communs à H_0 (donc solutions de l'équation I-90) et au hamiltonien effectif V_n (formules II-151 et II-152) sous la forme [39],[44],[111] :

$$\Phi(\alpha,\beta,\varphi) = A(\alpha)\ B(\beta)\ e^{iM\varphi} \qquad \text{(II-182)}$$

$A(\alpha)$ et $B(\beta)$ sont solutions de :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\mathrm{sn}\alpha}\dfrac{d}{d\alpha}\left(\mathrm{sn}\alpha\dfrac{dA}{d\alpha}\right) - \left[\dfrac{n^2-1}{5}\,\mathrm{sn}^2\alpha + \dfrac{M^2}{\mathrm{sn}^2\alpha} - b\right] A = 0 \\[2ex] \dfrac{1}{\mathrm{sn}\beta}\dfrac{d}{d\beta}\left(\mathrm{dn}\beta\dfrac{dB}{d\beta}\right) - \left[(n^2-1) - \mathrm{dn}^2\beta + \dfrac{M^2}{5\mathrm{dn}^2\beta} - b\right] B = 0 \end{cases} \qquad \text{(II-183)}$$

où b est une valeur propre de l'opérateur :

$$n^2 - 1 + L_z^2 - A_z^2 - \frac{4}{5}\vec{L}^2 = \frac{16}{5}\frac{V_n}{\gamma^2 n^2} + \frac{4}{5}(L_z^2-1) \qquad \text{(II-184)}$$

Les équations (II-183) ne possèdent de solutions compatibles avec les conditions aux limites physiques que pour certaines valeurs quantifiées de b, donc de l'énergie diamagnétique.

La figure (II-32) représente le "potentiel" $n^2\mathrm{sn}^2\alpha/5 + M^2/\mathrm{sn}^2\alpha$. Ce potentiel est symétrique par rapport à $\alpha=K(1/5)$ (où $K(x)$ désigne l'intégrale elliptique de première espèce, cf. Eq. II-116, à ne pas confondre avec le nombre quantique K). La parité des états dans cette opération de symétrie est $(-1)^{n-1}\pi$ (π : parité totale).

Les solutions $A(\alpha)$ (et les valeurs propres b associées) peuvent être classées par leur nombre de noeuds : la $p^{\text{ième}}$ valeur propre de b (en partant du bas) comporte (p-1) noeuds et est de parité totale $\pi=(-1)^{n-p}$. Cette propriété permet de définir <u>K comme un nombre quantique</u> : l'état $|n\ M\ K\rangle$ est défini comme celui dont la fonction d'onde comporte $(n-|M|-1-K)$ noeuds le long de la coordonnée α.

La séparabilité en coordonnées ellipso-cylindriques de type I donne à K, initialement défini comme un simple numéro repérant les niveaux d'énergie, (cf. § III-3.e.) un sens physique et le statut d'un nombre

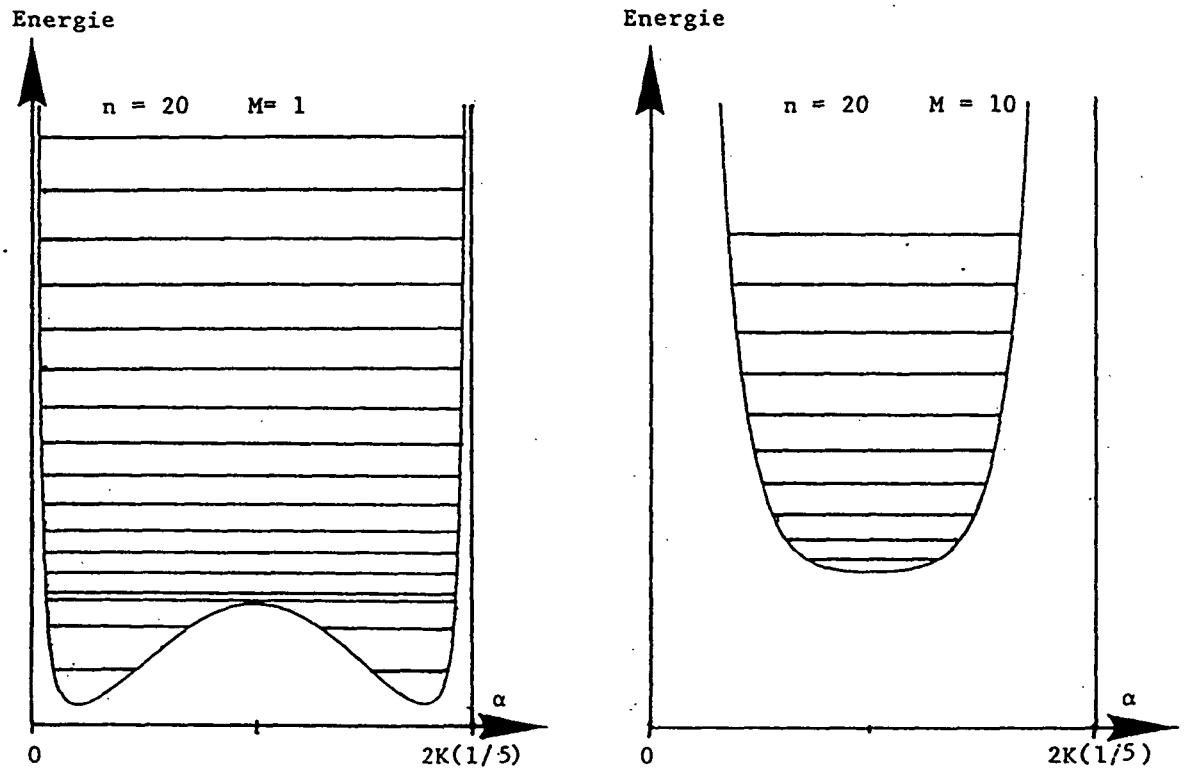


Figure II-32 : Le "potentiel" diamagnétique le long de la coordonnée ellipso-cylindrique α (Eq. II-124) qui sépare l'équation de Schrödinger en champ magnétique faible. Pour $|M|<n/\sqrt{5}$, le potentiel possède un double puits symétrique, engendrant une structure rovibrationnelle. Pour $|M|>n/\sqrt{5}$, il existe un puits central unique, engendrant une structure rotationnelle.

quantique à part entière, au même titre que n et M [48].

Pour $|M| \leqslant n/\sqrt{5}$, le "potentiel" $n^2 sn^2\alpha/5 + M^2/sn^2\alpha$ possède une structure en double puits symétrique (cf. Fig. II-32), qui porte des doublets d'états vibrationnels quasi-dégénérés, de parité alternée. Le spectre est alors de type rotationnel [44]. La bosse de potentiel correspond à la séparatrice du mouvement classique et à la transition dans la structure rovibrationnelle du multiplet diamagnétique.

Pour $|M| \geqslant n/\sqrt{5}$, le double puits disparaît et fait place à un puits central unique (cf. Fig. II-32). Seuls les états rotationnels subsistent.

L'équation de Schrödinger étant complètement séparable selon les trois coordonnées (α,β,φ), on peut effectuer une quantification semi-classique WKB le long de chacune des coordonnées [112]. On retrouve alors strictement les résultats du paragraphe III-2.

III-3.ℓ. Probabilités d'excitation optique

III-3.ℓ.α. Considérations générales

La connaissance des probabilités d'excitation optique des niveaux d'énergie diamagnétiques est capitale pour leur observation expérimentale.

On utilise habituellement une excitation dipolaire électrique à partir d'un niveau peu excité [75]. L'opérateur de transition est vectoriel (vis-à-vis des rotations usuelles à trois dimensions). Il existe donc des règles de sélection : $\Delta\ell=\pm1$, $\Delta M=0,\pm1$.

Au premier ordre en champ magnétique, seul un petit nombre de sous-niveaux Zeeman (un seul si la polarisation de la lumière est bien choisie) est excité. Il s'agit là d'une situation très différente de celle de l'effet Stark pour lequel (presque) tous les niveaux d'un multiplet Stark sont excités (cf. § II-2.e.). La raison fondamentale de cette différence ne réside pas dans les symétries internes du système (les interactions Stark et Zeeman brisent la symétrie dynamique SO(4) de manière analogue), mais dans l'adéquation ou l'inadéquation de l'excitation optique à ces symétries internes.

Les propriétés de symétrie sphérique de l'excitation optique sont compatibles avec la symétrie de l'effet Zeeman, pas avec la symétrie de l'effet Stark. Alors qu'il existe une règle de sélection sur ℓ en base sphérique, il n'en existe pas sur n_1 en base parabolique.

Au deuxième ordre en champ magnétique, la situation est totalement différente. A l'intérieur d'un niveau (n,M) fixé, l'interaction diamagnétique lève la dégénérescence résiduelle. Les propriétés de symétrie des états propres, étudiées dans les paragraphes III-3.i. et j. précédents, sont totalement incompatibles avec la symétrie sphérique de l'excitation optique. Dans le plan des coordonnées dynamiques $(X_3^{(\alpha)},\Delta\varphi)$, l'équation des courbes $\vec{L}^2=C^{te}$, associées à la symétrie sphérique est (cf. § III-1.e.γ.) :

$$\left[1 - (\sqrt{-2E_0}\ X_3^{(\alpha)})^2\right][1 - \cos 2\Delta\varphi] = C^{te} \qquad \text{(II-185)}$$

Ces courbes sont représentées sur la figure (II-33). La comparaison avec les courbes invariantes $\Lambda=C^{te}$ du diamagnétisme (Fig. II-22) est éloquente : dans aucune région de l'espace des phases elles ne coïncident, même de manière approchée. De même, les densités de probabilité dans l'espace des phases associées aux états de faible moment cinétique (ℓ=M=0 sur la figure II-33), localisées près de la courbe classique $\vec{L}^2=0$ (i.e. $\Delta\varphi=0$), sont très différentes de celles associées aux états diamagnétiques (§ III-3.h.). La comparaison des figures (II-22), (II-30) et (II-33) montre que tous les états diamagnétiques ont un recouvrement important avec les états de faible valeur de ℓ, et peuvent donc être optiquement excités.

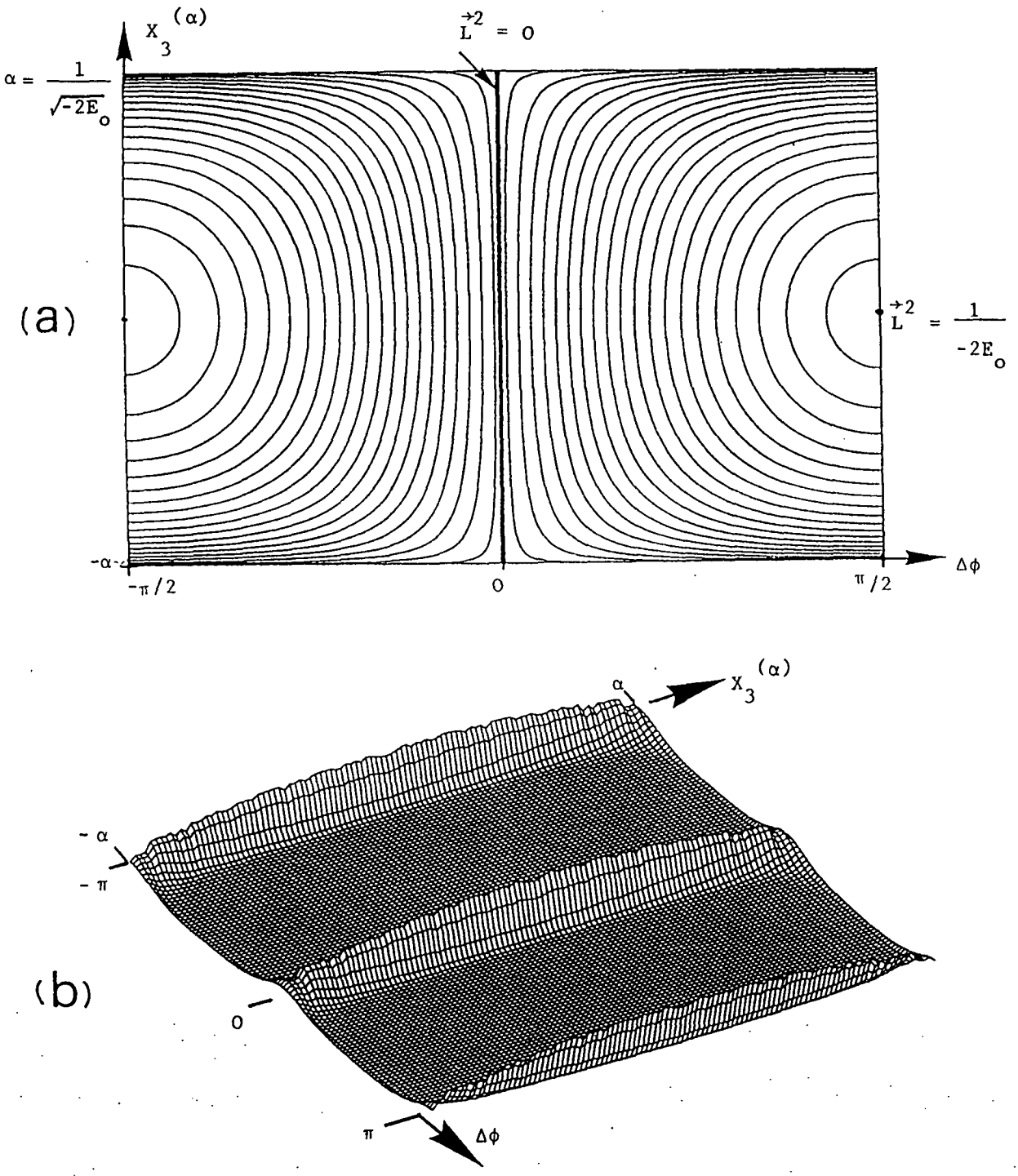


Figure II-33 : (a) Courbes invariantes classiques $\vec{L}^2$=Cte (L_z=0) associées à la symétrie sphérique $SO(3)_{\vec{L}}$ représentées dans le plan des coordonnées dynamiques ($X_3^{(\alpha)}$,$\Delta\varphi$) (Eq. II-185). Elles différent beaucoup des courbes invariantes du diamagnétisme (Fig.II-22), ce qui démontre l'incompatibilité entre les symétries internes du système et l'excitation optique.

(b) Densité de probabilité dans l'espace des phases associée à l'état (n=89,ℓ=0,M=0). Elle est localisée autour de la courbe invariante classique $\vec{L}^2$=0.

Remarque : D'après l'étude du "système oscillateur" équivalent à l'atome d'hydrogène (§ IV-6.b. du chapitre I), le moment cinétique $\vec{\lambda}$ s'obtient à partir de $\vec{L}$ par déphasage d'un des deux oscillateurs (formule I-201). Les courbes $\vec{L}^2=C^{te}$ s'obtiennent donc à partir des courbes $\vec{\lambda}^2=C^{te}$ par translation de $\Delta\varphi$ (déphasage des deux oscillateurs) de $\pi/2$.

III-3.ℓ.β. Aspect d'un spectre diamagnétique

La figure (II-34) illustre ceci dans le cas particulier du multiplet n=100, M=0 (des résultats similaires sont obtenus dans d'autres cas). Le spectre diamagnétique et les états propres dans le régime de champ faible ("inter-ℓ-mixing") sont calculés par diagonalisation numérique (cf. § III-3.f.). On effectue ensuite des simulations de spectres dans quatre cas :

- Pour chaque état diamagnétique, on trace une raie de hauteur égale au carré de la composante $\ell=0$ de l'état. On simule ainsi une situation expérimentale idéale où les règles de sélection n'autoriseraient que l'excitation optique du niveau S (spectre (a) de la figure II-34).
- On porte le carré de la composante $\ell=2$ de chaque état. On simule une situation idéale où seul l'état D serait excité (spectre (b)).
- On simule le spectre expérimental correspondant à l'excitation optique : 2P, M=0 → Multiplet diamagnétique n=100, M=0 (polarisation π). Il y a interférence entre les amplitudes de transition via les composantes $\ell=0$ et $\ell=2$ de chaque état (spectre (c)). On néglige l'effet du champ magnétique sur le niveau n=2 (rappelons qu'il varie comme n^4).
- On simule le spectre expérimental correspondant à l'excitation optique : 2P, M = ∓1 → Multiplet diamagnétique n=100, M=0 (polarisation $\sigma^{\pm}$) (spectre (d)).

Dans les quatre cas, le spectre d'énergie est le même, seuls les poids relatifs des niveaux changent. A cause des règles de sélection sur la parité, seuls les états pairs du multiplet sont visibles (K=0,2,...,98).

On vérifie bien, sur le spectre (a) en particulier, que tous les états peuvent être excités. On remarque cependant un léger "creux" au voisinage de K≃70, correspondant à $\langle\rho^2\rangle_K \simeq n^4/2$. Ce creux est associé à la séparatrice entre mouvements vibrationnel et rotationnel : en effet, l'électron de Rydberg, dans son mouvement classique, subit un ralentissement critique près du point $X_3^{(\alpha)}=0$, $\Delta\varphi=\pi/2$ (cf. § III-1.d.ε. et III-1.e.γ.). Il passe donc une moindre proportion de son temps dans la région des petits moments cinétiques ; l'état quantique correspondant voit ses composantes $\ell=0$ et 2 diminuées (voir aussi Fig. II-35).

En utilisant la méthode WKB discrète [98],[99], on peut calculer des expressions analytiques approchées de la décomposition des états propres sur la base sphérique. Malheureusement, cette méthode est par essence semi-classique et ne peut donc produire un comportement correct que pour les composantes sur les grandes valeurs de ℓ ... qui ne sont pas

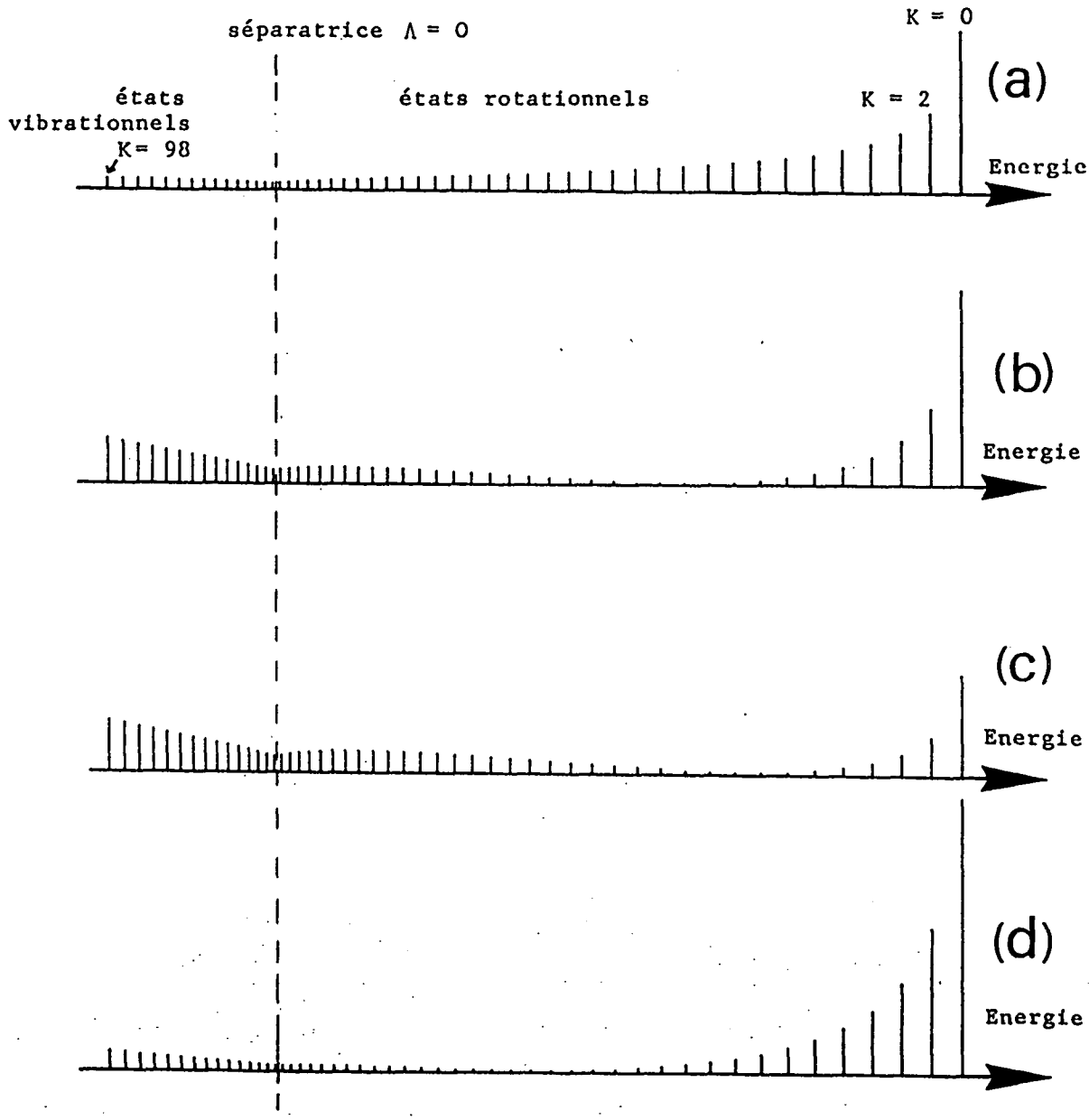


Figure II-34 : *Simulations du spectre diamagnétique ($n=100, M=0, \pi_z=+1$).*
(a) Excitation "idéale" $\ell=0$ seulement
(b) Excitation "idéale" $\ell=2$ seulement
(c) Excitation en polarisation π ($2P, M=0 \rightarrow n=100, M=0$)
(d) Excitation en polarisation $\sigma^{\pm}$ ($2P, M=\mp 1 \rightarrow n=100, M=0$)

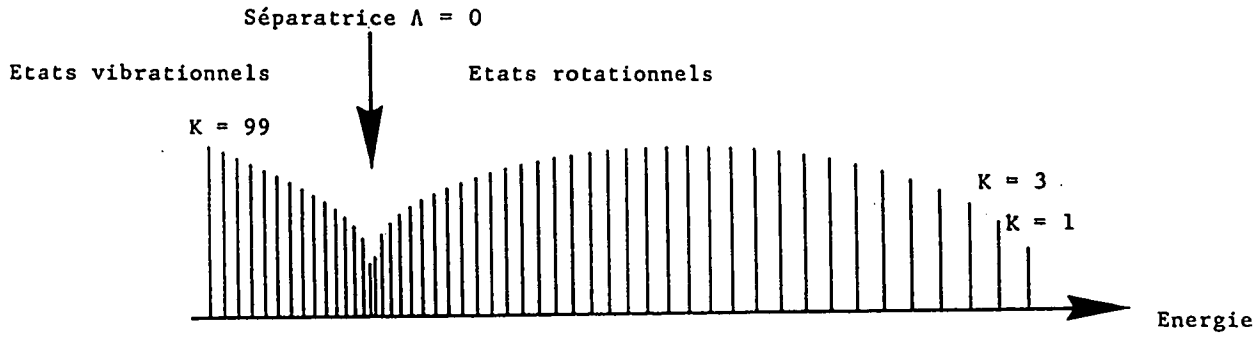


Figure II-35 : Simulation du spectre diamagnétique ($n=100, M=0, \pi_z=-1$). Excitation en polarisation π ($1S, M=0 \rightarrow n=100, M=0$). Seule la composante P ($\ell=1$) est excitée.

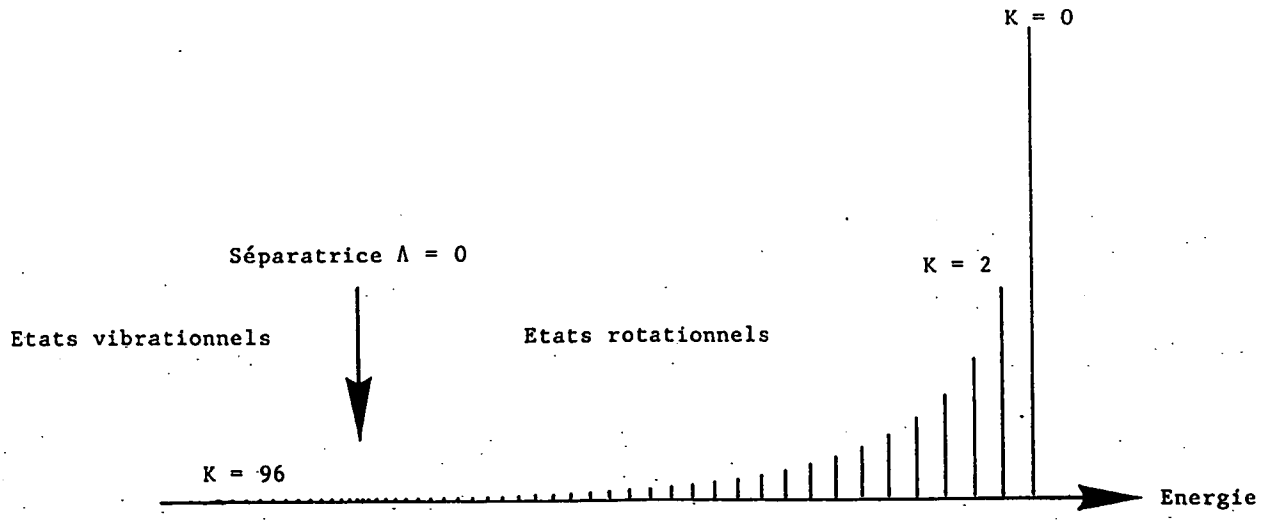


Figure II-36 : Simulation du spectre diamagnétique ($n=100, M=3, \pi_z=+1$). Excitation en polarisation σ^+ ($3D, M=2 \rightarrow n=100, M=3$). Seule la composante F ($\ell=3$) est excitée.

celles qui nous intéressent.

On peut essayer de surmonter cette difficulté par des "bricolages" ponctuels, mais les résultats obtenus sont peu convaincants, voire erronés [99].

Il est plus sûr et plus simple d'utiliser des expressions analytiques approchées des états propres, puis de calculer le recouvrement de ces expressions approchées avec les états de faible moment cinétique.

D'une manière générale, on montre facilement que la distribution sur l'état $\ell=|M|+2p$ (ou $\ell=|M|+2p+1$ pour le multiplet $\pi_z=-1$) présente approximativement p annulations et (p-1) maxima (cf. Fig. II-34). Le centre de gravité d'un multiplet diamagnétique (chaque niveau étant affecté d'un poids égal au carré de sa composante sur l'état ℓ) est donné par l'élément de matrice diagonal de la formule (II-158). Remarquons que, pour les faibles valeurs de ℓ et M, il est situé vers la partie haute du multiplet : les états rotationnels sont donc plutôt favorisés lors d'une excitation optique.

III-3.ℓ.γ. Etats vibrationnels

On a montré au paragraphe III-3.i. que les états vibrationnels possèdent une symétrie parabolique approchée, c'est-à-dire qu'ils se décomposent essentiellement sur les états paraboliques de petite valeur de n_1 (ou n_2) (cf. Eq. II-171). Le recouvrement entre base parabolique et base sphérique fait intervenir un simple coefficient de Clebsch-Gordan (formule I-113). Pour les faibles valeurs de n_1, ℓ et M intervenant ici, on dispose d'expressions exactes [42] ou approchées [127] facilement maniables de ces coefficients.

On trouve alors l'expression approchée suivante pour la décomposition des états vibrationnels sur la base sphérique :

$$\langle n\ \ell\ M|n\ M\ K\rangle \simeq \sqrt{(2\ell+1)\ \frac{(\ell+|M|)!}{(\ell-|M|)!\,|M|!}\ \frac{(p+|M|)!}{p!\,|M|!}}\ \left(\frac{2}{\sqrt{5n}}\right)^{(1+|M|)/2} \qquad \text{(II-186)}$$

avec
$$\begin{cases} K = n-|M|-1-2p & \text{si } n-\ell-1 \text{ est pair} \\ K = n-|M|-2-2p & \text{si } n-\ell-1 \text{ est impair} \end{cases}$$

A l'intérieur d'un doublet vibrationnel, l'état pair ne se décompose que sur les valeurs paires de ℓ, l'état impair sur les valeurs impaires.

La formule (II-186) s'applique pour les premiers niveaux vibrationnels et les faibles valeurs de ℓ et M (plus précisément $p,\ell,|M| \lesssim \sqrt{n}$). Au-delà, on peut trouver des expressions approchées sous une forme analytique plus compliquée [99],[128].

Une conséquence importante de l'équation (II-186) est que les états vibrationnels inférieurs n'ont une probabilité d'excitation optique notable (c'est-à-dire un recouvrement de l'ordre de $1/\sqrt{n}$) que pour la série M=0. Dans ce cas, tous les niveaux inférieurs du multiplet ont une probabilité

d'excitation sensiblement égale. Cette prévision se vérifie sur les figures (II-34) et (II-35). Les valeurs obtenues par la formule (II-186) sont en bon accord avec le résultat de la diagonalisation numérique (mieux que 10% sur les composantes ℓ=0,1,2 des 6 premiers niveaux du multiplet n=100, M=0).

En revanche, pour les séries M≠0, la probabilité d'excitation varie rapidement avec K. Elle croît quand on monte dans la série vibrationnelle, mais reste néanmoins petite (cf. Fig. II-36 pour le multiplet n=100, M=3, π_z=1).

Ce phénomène reçoit une interprétation classique simple : lors d'un mouvement vibrationnel, le vecteur de Lenz $\vec{A}$ est localisé près de l'axe z (cf. Fig. II-14). Le moment cinétique $\vec{L}$, qui lui est orthogonal est donc près du plan z=0. Quand $\vec{L}^2$ est petit, autorisant une excitation optique, L_z est quasiment nul.

III-3.ℓ.δ. Etats rotationnels

On a montré au paragraphe III-3.j. que les états rotationnels supérieurs possèdent une symétrie rotationnelle $SO(3)_\lambda$ approchée, c'est-à-dire qu'ils se décomposent essentiellement sur les états $\lambda \simeq n$ de la base "lambda" (cf. Eq. II-178). Le recouvrement entre bases sphérique et "lambda" fait intervenir les coefficients $C^{nM}_{\ell\lambda}$ en général compliqués (Eq. I-135). Pour ℓ et M petits ou λ proche de n, on peut cependant, en utilisant les propriétés du groupe de symétrie SO(4) en donner une expression algébrique simple [128] :

$$C^{nM}_{\ell\lambda} = \sqrt{\frac{(\lambda+M)!\,(\lambda-M)!}{2\lambda!}}\; 2^{\lambda} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ M'}} r^{\ell}_{M'M}(\pi/2)\, \langle j\ j\ -m_1\ m_2|\lambda\ \lambda\rangle\, \langle j\ j\ m_1\ m_2|\ell\ M'\rangle \tag{II-187}$$

où j=(n-1)/2 et $r^{\ell}_{M'M}$ désigne les matrices de rotation de Wigner [11].

On trouve alors l'expression approchée suivante pour la décomposition des états rotationnels sur la base sphérique :

$$\langle n\ \ell\ M|n\ M\ K\rangle \simeq (-1)^{\frac{\ell-|M|}{2}} \frac{\sqrt{(\ell-M)!\,(\ell+M)!\,(2\ell+1)}}{\left(\frac{\ell+M}{2}\right)!\,\left(\frac{\ell-M}{2}\right)!}\, 2^{-\ell} \sqrt{\frac{\Gamma\left(\frac{K+1}{2}\right)}{(K/2)!\;\Gamma(1/2)}} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{5}n}\right)^{1/4}$$

pour (ℓ-M) pair

$$\langle n\ell M|nMK\rangle \simeq (-1)^{\frac{\ell-|M|-1}{2}} \frac{\sqrt{(\ell-M)!\,(\ell+M)!\,(2\ell+1)}}{\left(\frac{\ell+M-1}{2}\right)!\,\left(\frac{\ell-M-1}{2}\right)!}\, 2^{-\ell} \sqrt{\frac{\Gamma(K/2+1)}{\left(\frac{K-1}{2}\right)!\,\Gamma(3/2)}} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{5}n}\right)^{1/4} \frac{4}{5^{1/4}\sqrt{n}}$$

pour $(\ell-M)$ impair (II-188)

La formule (II-188) s'applique pour les niveaux rotationnels supérieurs et les faibles valeurs de ℓ et M ($K,\ell,|M| \lesssim \sqrt{n}$). Au-delà, des expressions approchées existent sous une forme analytique plus compliquée [99],[128].

Les valeurs obtenues par la formule (II-188) sont en bon accord avec le résultat de la diagonalisation numérique (mieux que 7% pour les composantes ℓ=0 et 1 des 10 niveaux supérieurs du multiplet n=100, M=0).

La situation est très différente suivant la parité selon z $\pi_z=(-1)^{\ell-|M|}=(-1)^K$:

* Etats $\pi_z = +1$ (K=0,2,4...)

La formule (II-188) montre que les composantes de faible moment cinétique sont importantes, de l'ordre de $n^{-1/4}$ (une distribution équirépartie ne donnerait qu'une composante en $n^{-1/2}$). Pour le multiplet (n=100, M=0, π_z=+1), plus de 16% de l'état ℓ=0 se retrouve sur le niveau diamagnétique supérieur K=0, plus de 40% sur les 5 états supérieurs. Lors d'une excitation optique, la majeure partie de la force d'oscillateur est distribuée sur les états rotationnels les plus élevés K=0,2,4... (voir Fig. II-34) [116]. Il s'agit d'un résultat de toute première importance, valable quelles que soient les valeurs de ℓ et M suffisamment petites. Il s'accentue même avec la valeur de |M| (voir Fig. II-36 dans le cas M=3). La formule (II-188) fournit également les intensités relatives des différentes composantes (dépendance en K). Le résultat est très simple : l'état supérieur K=0 porte la composante maximum. Les carrés des composantes sur les états K=0,2,4,6... sont dans les rapports simples :

$$1,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4} = \frac{3}{8},\ \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6} = \frac{5}{16},\ \ldots,\ \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\,\frac{K-1}{K} \qquad \text{(II-189)}$$

Cette structure d'intensités relatives des raies est universelle : elle ne dépend ni de n, ni de ℓ, ni de M. Elle est même dans une certaine mesure indépendante du potentiel perturbateur de la symétrie coulombienne ! Du moment que les états supérieurs du multiplet ont une symétrie SO(3) approchée, cette structure persiste (ce serait le cas pour un potentiel perturbateur $x^2+y^2+\alpha z^2$ avec $\alpha<1$, voir réf. [122]).

Cet effet est purement quantique. Une théorie semi-classique (cf. § III-2.c.γ.) décrit de manière satisfaisante les niveaux d'énergie. Ceci est en revanche impossible pour les fonctions d'onde. Pour les très grandes valeurs de n, les niveaux K=0 et 2 sont (en valeur relative) très proches l'un de l'autre, mais la probabilité d'excitation optique du niveau K=2 reste deux fois plus petite que celle du niveau K=0.

Remarque : La prédominance des états de faible valeur de K lors d'une excitation optique possède une interprétation classique. Les trajectoires classiques associées possèdent un vecteur de Lenz $\vec{A}$ dans le plan z=0 avec sa valeur maximum ($\|\vec{A}\|=1$). D'après les équations (II-15), le moment cinétique $\|\vec{L}\|$ est alors petit [116].

* Etats $\pi_z = -1$ (K=1,3,5)

La formule (II-191) montre que les composantes de faible moment cinétique sont petites, de l'ordre de $n^{-3/4}$. La situation est donc totalement différente selon la parité. Lors d'une excitation optique, il y a un creux de force d'oscillateur sur les états rotationnels les plus élevés, (voir Fig. II-35) pour toutes les valeurs de ℓ et M.

Les intensités relatives des composantes diamagnétiques sont universelles : l'état K=1 possède la composante la plus faible. Les carrés des composantes successives K=1,3,5... sont dans les rapports simples suivants :

$$1,\ \frac{3}{2},\ \frac{3}{2}.\frac{5}{4},\ \ldots,\ \frac{3}{5}.\frac{5}{4}\ldots\ \frac{K}{K-1},\ \ldots \qquad \text{(II-190)}$$

Là encore, il s'agit d'un effet purement quantique.

La formule (II-188) n'est valable que pour $K \lesssim \sqrt{n}$. Au-delà, les intensités des raies cessent d'augmenter suivant la loi (II-190). Il y a alors un maximum pour les composantes de faible moment cinétique (cf. Fig II-35).

D'une manière très générale, les multiplets diamagnétiques $\pi_z = -1$ sont caractérisés par une répartition presque uniforme des composantes de faible moment cinétique sur les états diamagnétiques. Ceci est particulièrement visible sur la figure (II-35) (multiplet n=100, M=0) où aucun groupe d'état n'est dominant.

Remarque : Ce creux de force d'oscillateur sur les états de faible valeur de K s'explique parfaitement. Les états sont localisés près du plan z=0. Or, les fonctions d'ondes des états de faible moment cinétique et de parité $\pi_z = -1$ varient lentement dans l'espace (peu d'oscillations) et s'annulent dans le plan z=0. Un recouvrement avec les états de faible valeur de K est donc petit [116].

III-3.ℓ.ε. Influence de la polarisation

Lors d'une excitation optique à partir d'un niveau peu excité, la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$ fait que l'on excite en général deux composantes de ℓ distantes de deux unités.

Dans le calcul de la probabilité d'excitation, il va donc y avoir interférence entre les deux voies d'excitation.

Il existe cependant deux cas simples où cet effet d'interférence

disparaît :

- Excitation à partir d'un niveau S en polarisation π.

Seule la composante P (ℓ=1) intervient. En polarisation π, on excite la série M=0, $\pi_z = -1$. Dans ces conditions (voir § précédent et figure (II-35)), tous les états du multiplet diamagnétique sont excités avec des intensités assez comparables (voir spectre expérimental des références [48][129].

- Excitation à partir d'un sous-niveau Zeeman tel que M= $\pm\ell$ en polarisation σ^+.

Seule la composante (ℓ+1, M= $\pm(\ell+1)$ et donc π_z=1) des niveaux de Rydberg est excitée. Dans ces conditions (voir § précédent et figure (II-36)), les états rotationnels de la partie haute énergie du multiplet sont excités préférentiellement. L'excitation à partir d'un niveau S en polarisation $\sigma^{\pm}$ rentre dans ce cadre. Il s'agit aussi des conditions expérimentales des références [131][132]. (Excitation 2P,M=1 → M=2).

Dans les autres cas, il y a un effet d'interférence. Le calcul des probabilités d'excitation est possible en utilisant les formules (I-45) à (I-49), (II-186) et (II-188). Bien que les valeurs numériques précises varient suivant les niveaux et les polarisations considérées, on peut tirer quelques conclusions générales :

- En polarisation $\sigma^{\pm}$, l'effet d'interférence est <u>constructif dans la partie haute énergie du multiplet diamagnétique</u>, <u>destructif dans la partie basse énergie</u>. Ceci n'est pas surprenant si l'on songe que l'opérateur de transition x±iy favorise les états localisés près du plan z=0. Si la parité de l'état final selon z est $\pi_z = +1$, les états rotationnels les plus élevés sont largement dominants (cf. Fig. II-34.d.).

- En polarisation π, l'effet d'interférence est <u>constructif dans la partie basse énergie du multiplet diamagnétique</u>, <u>destructif dans la partie haute énergie</u>. (L'opérateur de transition z favorise les états localisés près de l'axe z).

Si l'état final est un état M=0, les états vibrationnels les moins élevés sont dominants (cf. Fig. II-34.c.).

Sur l'exemple de la figure (II-34) (excitation 2P → n=100, M=0), la composante K=98 a une intensité égale à 48% de celle de la composante K=0 en polarisation π, mais seulement 5,3% en polarisation σ^+.

IV - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE DE DIRECTIONS QUELCONQUES

En présence de champs électrique et magnétique de directions quelconques, l'atome d'hydrogène ne possède plus de propriété de symétrie purement géométrique. La connaissance des niveaux d'énergie et des états propres passe soit par des calculs purement numériques aux limitations évidentes, soit par une analyse des symétries dynamiques du système.

Au premier ordre, le résultat, extraordinairement simple, a été calculé dès 1926 par W. PAULI [2] (voir aussi Réf. [133]). Tombé dans l'oubli pendant un demi-siècle, les développements expérimentaux majeurs dans la physique des états de Rydberg [75] l'ont remis à l'ordre du jour. Nous avons réalisé la première vérification expérimentale [134],[135] dans le cas des champs perpendiculaires (cf. chapitre V, partie II). En l'absence de symétrie géométrique, ce résultat est une mise en évidence directe du groupe de symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène.

L'application de champs électrique et magnétique faibles sur les états de Rydberg atomiques permet de "jouer" avec la symétrie dynamique coulombienne, de créer de manière contrôlée des états atomiques d'un type entièrement nouveau. L'application d'un champ magnétique uniforme permet de construire des états atomique "plats" ou de forme "cigare" (cf. § III-3). Les possibilités de création sont élargies par l'application d'un champ électrique. On peut créer des "atomes circulaires" où l'électron est localisé au voisinage de la trajectoire circulaire de Bohr ou encore des "atomes elliptiques" où l'électron est localisé au voisinage d'une trajectoire elliptique (voir § IV-2.f.).

En présence de champs électrique et magnétique, le problème à deux corps reste séparable en mécaniques classique et quantique (cf. Eq. II-55 et II-56 et appendice V).

Dans la suite de cette partie, nous étudions le problème général d'un électron de charge $q<0$ soumis à l'action d'un champ central coulombien et de champs électrique et magnétique uniformes de directions quelconques.

Suivant les notations des parties II et III, γ désigne le champ magnétique en unités atomiques (Eq. II-92 et II-93) aligné le long de l'axe z (vecteur unitaire $\vec{k}$) et F le champ électrique en unités atomiques (Eq. II-57) dans le plan (x,z) (vecteur unitaire $\vec{n}$). Le hamiltonien du

système est (cf. Eq. II-58 et II-94) :

$$H = H_0 + V \tag{II-191}$$

avec
$$\begin{cases} H_0 = \dfrac{\vec{p}^2}{2} - \dfrac{1}{r} \\ V = \vec{F}.\vec{r} + \dfrac{\gamma}{2} L_z + \dfrac{\gamma^2}{8} (x^2+y^2) \end{cases}$$

Nous nous limiterons ici au régime des champs faibles. Au premier ordre en γ et F, le terme diamagnétique peut être négligé. En revanche, nous ne faisons aucune hypothèse sur l'intensité relative des champs extérieurs.

A priori, la seule constante du mouvement exacte est l'énergie E.

IV-1. Traitement classique

IV-1.a. Approximation séculaire

Au premier ordre en champ électrique et magnétique, nous utilisons l'approximation séculaire (cf. § I-2.a.). Elle s'applique si l'effet de chacun des deux champs est négligeable devant l'effet du champ coulombien, ce qui se traduit par les deux inégalités (II-61) et (II-96).

IV-1.b. Invariant adiabatique

Dans ces conditions, la valeur moyenne $\langle V \rangle$ de la perturbation évaluée sur une trajectoire non perturbée est un invariant adiabatique, constante du mouvement au premier ordre (cf. § I-2.b.). Cette valeur moyenne est la simple somme des termes électrique (cf. Eq. II-63) et paramagnétique :

$$\langle V \rangle = \frac{3F}{4E_0} \vec{A}.\vec{n} + \frac{\gamma}{2} L_z = - \frac{3F}{2\sqrt{-2E_0}} \vec{A}'.\vec{n} + \frac{\gamma}{2} L_z \tag{II-192}$$

où E_0 désigne l'énergie non perturbée, $\vec{A}$ le vecteur de Runge-Lenz et $\vec{A}'$ le vecteur de Runge-Lenz réduit (cf. Eq. II-6 et II-15).

IV-1.c. Equations du mouvement

L'invariant adiabatique $\langle V \rangle$ joue le rôle d'hamiltonien effectif pour le mouvement séculaire de $\vec{L}$ et $\vec{A}$. On obtient à l'aide des équations (II-17) et (II-18) :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{L}}{dt} = \dfrac{3F}{4E_0}\,\vec{n} \times \vec{A} + \dfrac{\gamma}{2}\,\vec{k} \times \vec{L} \\[2ex] \dfrac{d\vec{A}}{dt} = -\dfrac{3F}{2}\,\vec{n} \times \vec{L} + \dfrac{\gamma}{2}\,\vec{k} \times \vec{A} \end{cases} \qquad \text{(II-193)}$$

Ces équations ne s'intègrent pas immédiatement.Il est plus simple d'utiliser la description de l'atome d'hydrogène par deux moments cinétiques indépendants $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. § I-2.a. et Eq. II-14). On a alors [2],[133]-[138] :

$$\langle V \rangle = \vec{j}_1.\vec{\omega}_1 + \vec{j}_2.\vec{\omega}_2 \qquad \text{(II-194)}$$

$$\text{et} \begin{cases} \dfrac{d\vec{j}_1}{dt} = \vec{\omega}_1 \times \vec{j}_1 \\[2ex] \dfrac{d\vec{j}_2}{dt} = \vec{\omega}_2 \times \vec{j}_2 \end{cases} \qquad \text{(II-195)}$$

$$\text{avec } \vec{\omega}_{\substack{1\\2}} = \frac{\gamma}{2}\,\vec{k} \pm \frac{3F}{2\sqrt{-2E_0}}\,\vec{n} = \vec{\omega}_L \mp \vec{\omega}_S$$

$\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}_2$ sont les différences et sommes <u>vectorielles</u> des pulsations Stark $\vec{\omega}_S$ (Eq. II-71) et Larmor $\vec{\omega}_L$ (Eq. II-89) caractéristiques des mouvements en présence d'un seul champ.

Le mouvement est très simple : $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ précessent à des vitesses angulaires différentes, mais constantes autour d'axes fixes différents (voir Fig. II-37).

Il y a deux constantes du mouvement évidentes $\vec{j}_1.\vec{\omega}_1$ et $\vec{j}_2.\vec{\omega}_2$ dont la somme vaut $\langle V \rangle$. Les pulsations des mouvements séculaires sont :

$$\omega_{\substack{1\\2}} = \sqrt{\omega_L^2 + \omega_S^2 \mp 2\vec{\omega}_L.\vec{\omega}_S} \qquad \text{(II-196)}$$

Sauf dégénérescence accidentelle, ces deux pulsations ne sont pas commensurables et le mouvement séculaire est seulement quasi-périodique.

<u>Remarque</u> : Les cas du champ magnétique seul et du champ électrique seul sont évidemment contenus dans ces équations. Ils correspondent à $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2$ et $\vec{\omega}_1 = -\vec{\omega}_2$.

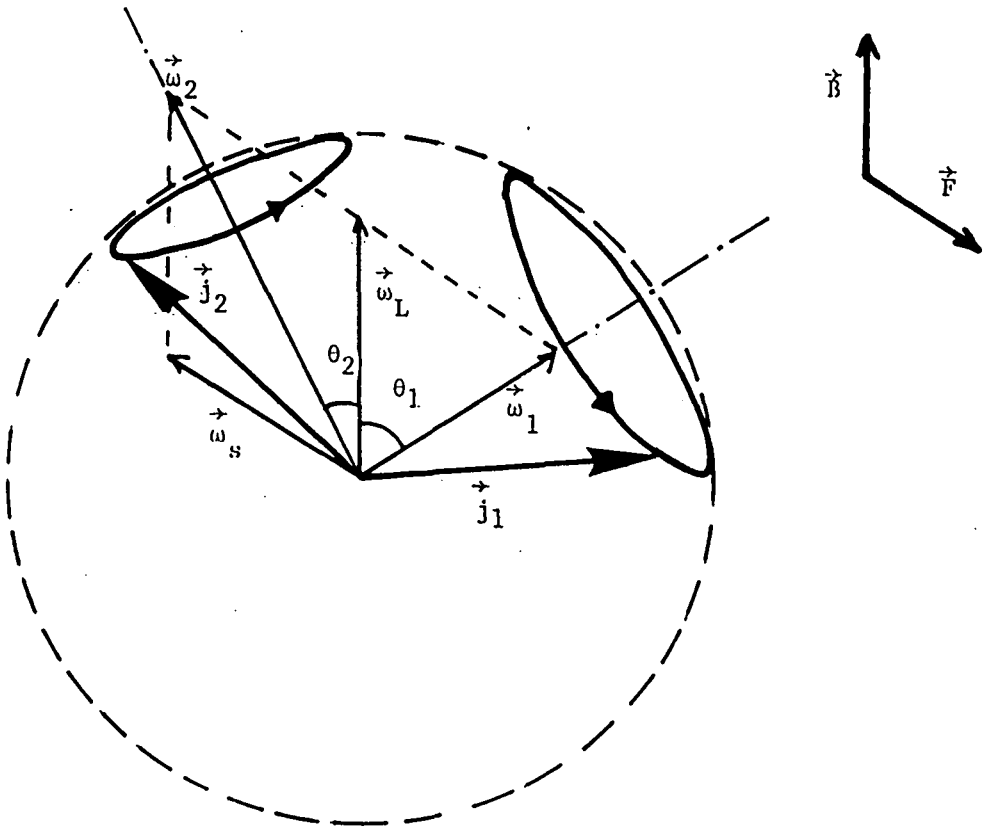


Figure II-37 : Mouvement séculaire des pseudo-moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ en présence de champs électrique $\vec{F}$ et magnétique $\vec{B}$ non parallèles. Ils précessent respectivement autour de $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_L - \vec{\omega}_S$ et $\vec{\omega}_2 = \vec{\omega}_L + \vec{\omega}_S$ ($\vec{\omega}_L$ et $\vec{\omega}_S$ sont les pulsations de Larmor et Stark).

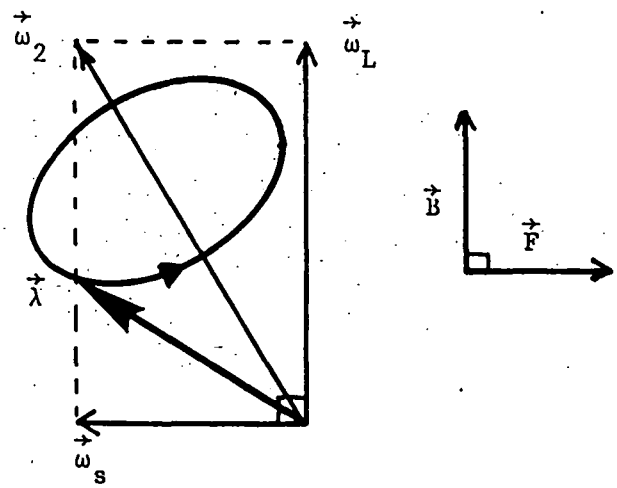


Figure II-38 :Mouvement séculaire du moment cinétique $\vec{\lambda} = (A'_x, A'_y, L_z)$ en présence de champs électrique et magnétique perpendiculaires. $\vec{\lambda}$ précesse autour de $\vec{\omega}_2 = \vec{\omega}_L + \vec{\omega}_S$.

IV-1.d. Le cas des champs perpendiculaires

Si les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires, ω_1 et ω_2 sont égaux et il y a une dégénérescence systématique. La pulsation du mouvement est la racine carrée de la somme des carrés des pulsations Stark et Larmor.

Il existe alors une symétrie supplémentaire : le système est invariant par réflexion par rapport au plan z=0 perpendiculaire au champ magnétique (contenant le champ électrique dirigé le long de l'axe x). Une description du système par le moment cinétique $\vec{\lambda}=(A'_x,A'_y,L_z)$ est alors adaptée (cf. § III-3.c.δ. et III-3.e. du chapitre I). On a en effet [135] :

$$\langle V\rangle = \vec{\lambda}.\vec{\omega}_2 \qquad \text{(II-197)}$$

$\vec{\lambda}.\vec{\omega}_2$ et $\vec{\lambda}^2$ sont des constantes du mouvement. Le mouvement est très simple : $\vec{\lambda}$ précesse autour de $\vec{\omega}_2$ à vitesse angulaire constante ω_2 (cf. Fig. II-38).

Remarque : Dans le référentiel de Larmor, le terme paramagnétique disparaît. Au premier ordre, l'atome interagit avec un champ électrique tournant à la pulsation de Larmor. Il y a donc un lien direct entre le problème de l'atome d'hydrogène en champs perpendiculaires intenses et l'ionisation de cet atome par un champ microonde [76]-[82].

IV-2. Traitement quantique

IV-2.a. Hamiltonien effectif

Au premier ordre, il faut diagonaliser la restriction du hamiltonien (II-194) à une couche de nombre quantique principal n fixé (sans le terme diamagnétique qui est du second ordre). Cette approche est valable si l'effet des deux champs est petit devant l'écart entre niveaux d'énergie, ce qui se traduit par les inégalités :

$$\begin{cases} F\, n^5 \ll 1 \\ \gamma\, n^4 \ll 1 \end{cases} \qquad \text{(II-198)}$$

Le hamiltonien effectif dans la couche n est la somme des contributions électrique et magnétique précédemment calculées (Eq. II-72). Son expression en fonction des générateurs $\vec{L}$ (moment cinétique) et $\vec{A}'$ (vecteur de Lenz réduit) ou des générateurs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ est identique à l'expression classique (Eq. II-192 et II-194) :

$$V_n = P_n\, V\, P_n = \vec{\omega}_L.\vec{L} + \vec{\omega}_S.\vec{A}' = \vec{\omega}_1.\vec{j}_1 + \vec{\omega}_2.\vec{j}_2 \qquad \text{(II-199)}$$

où $\vec{\omega}_L$ et $\vec{\omega}_S$ sont les pulsations de Larmor et Stark (et $\vec{\omega}_{\substack{1\\2}}=\vec{\omega}_L \mp \vec{\omega}_S$) :

$$\begin{cases} \vec{\omega}_L = \dfrac{\gamma}{2}\vec{k} = -\dfrac{q\vec{B}}{2m} \quad \text{(unités SI)} \\ \vec{\omega}_S = -\dfrac{3}{2}n\vec{F} = \dfrac{6\pi\varepsilon_0\hbar}{m\,q}\,n\,\vec{F} \quad \text{(unités SI)} \end{cases} \qquad \text{(II-200)}$$

IV-2.b. Spectre d'énergie - Etats propres

$\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ étant deux moments cinétiques indépendants, $\vec{j}_1.\vec{\omega}_1$ et $\vec{j}_2.\vec{\omega}_2$ commutent. Il est donc possible de constuire une base propre commune à ces deux opérateurs qui diagonalise le hamiltonien au premier ordre. Une telle base a été construite au paragraphe III-3.c.γ. du chapitre I. Nous noterons $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ les vecteurs unitaires le long de $\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}_2$. Les états propres, notés $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2}$ (avec $j=(n-1)/2$) sont états propres de $\vec{j}_1.\vec{u}_1$ (valeur propre m_1) et $\vec{j}_2.\vec{u}_2$ (valeur propre m_2). L'énergie est :

$$\boxed{E_{n m_1 m_2} = -\frac{1}{2n^2} + m_1\omega_1 + m_2\omega_2} \qquad \text{(II-201)}$$

avec $$-\frac{(n-1)}{2} \leqslant m_1, m_2 \leqslant \frac{n-1}{2}$$

m_1 et m_2 sont entiers si n est impair, demi-entiers sinon.

Le spectre d'énergie est celui d'un "double effet Zeeman" sur $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (en accord avec la description purement classique, cf. Eq. II-195).

Sauf cas exceptionnel, les pulsations ω_1 et ω_2 sont incommensurables et le spectre est non dégénéré. La base $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2}$ est donc la bonne base décrivant le comportement de l'atome d'hydrogène en champ électrique et magnétique faibles. Remarquons que, si à la limite $\gamma \to 0$, on retrouve la base parabolique d'axe $\vec{F}$ caractéristique de l'effet Stark hydrogénoïde, à la limite $F \to 0$, on trouve une base parabolique d'axe $\vec{B}$. Ceci illustre une fois de plus que la base sphérique n'est pas la seule base convenant à la description du magnétisme atomique.

IV-2.c. Probabilités d'excitation optique

Le recouvrement entre les états paraboliques usuels et les états

propres $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ a été calculé au chapitre I (formule I-121).

Le recouvrement entre les états paraboliques et sphériques est donné par un coefficient de Clebsch-Gordan (cf. formules I-111 à I-113). On obtient la décomposition suivante des états propres en base sphérique [135] :

$$\langle n\ \ell\ M|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2} = \sum_{m_1',m_2'} \langle j\ j\ m_1'\ m_2'|\ell\ M\rangle\ r^{j}_{m_1'm_1}(\theta_1)\ r^{j}_{m_2'm_2}(\theta_2) \qquad \text{(II-202)}$$

où $r^j(\theta)$ désigne la matrice de rotation de Wigner [11],[41] et θ_1 (resp. θ_2) l'angle entre l'axe z et l'axe $\vec{u}_1$ (resp. $\vec{u}_2$) (cf. Fig. II-37).

La formule (II-202), combinée avec l'équation (I-49) donnant les probabilités d'excitation en base sphérique, permet de calculer les probabilités de transition pour l'atome d'hydrogène en champs électrique et magnétique faibles.

Les intégrales de recouvrement $\langle n\ \ell\ M|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ et $\langle n\ \ell\ -M|j\ -m_1\ -m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ sont égales en module. Si l'excitation optique est telle que seules les composantes M=0 sont excitées, les états $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ et $|j\ -m_1\ -m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ ont même probabilité d'excitation : le multiplet hydrogénoïde est symétrique.

Le calcul exact de la formule (II-202) est en général compliqué. Un argument semi-classique simple permet cependant de l'évaluer grossièrement : la probabilité d'excitation à partir d'un état peu excité n'est importante que si, lors du mouvement classique associé, l'électron passe près du noyau. Ceci n'est réalisé que si le moment cinétique $\vec{L}=\vec{j}_1+\vec{j}_2$ s'annule au cours du mouvement séculaire décrit par les équations (II-195). Un calcul géométrique élémentaire (cf. Fig. II-37) montre que $\vec{L}$ s'annule si et seulement si [135] :

$$(m_1)^2 + (m_2)^2 + 2m_1m_2\cos\theta \leqslant \frac{n^2\sin^2\theta}{4} \qquad \text{(II-203)}$$

où θ désigne l'angle entre $\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}_2$.

Si l'inégalité (II-203) n'est pas vérifiée, la probabilité d'excitation de l'état $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ est à peu près nulle.

IV-2.d. Le cas des champs perpendiculaires

Si les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires, ω_1 et ω_2 sont égaux et le système est dégénéré :

$$E_{nk} = -\frac{1}{2n^2} + k\sqrt{\omega_L^2+\omega_S^2} \qquad \text{(II-204)}$$

avec $$-(n-1) \leqslant k = m_1+m_2 \leqslant (n-1)$$

Le spectre d'énergie est représenté sur la figure (II-39). Il est composé de (2n-1) niveaux d'énergie équidistants de $\omega=\sqrt{\omega_L^2+\omega_S^2}$. La dégénérescence du niveau k est $n-|k|$.

Une comparaison avec les équations (II-75) et (II-149) et les figures (II-7) et (II-27) montre que <u>la structure des niveaux d'énergie en champs perpendiculaires est strictement identique à ce qu'elle est dans les limites Stark et Zeeman</u>.

Ce résultat peut aussi être exprimé à l'aide du moment cinétique $\vec{\lambda} = (A'_x, A'_y, L_z) = (-j_{1x}+j_{2x}, -j_{1y}+j_{2y}, j_{1z}+j_{2z})$. En effet, le hamiltonien effectif (II-199) devient alors [135] :

$$V_n = \vec{\lambda}.\vec{\omega}_2 = \vec{\lambda}.(\vec{\omega}_L+\vec{\omega}_S) \qquad \text{(II-205)}$$

Un autre choix de base propre possible est de considérer les états propres de $\vec{\lambda}^2$ (valeur propre $\lambda(\lambda+1)$) et $\vec{\lambda}.\vec{\omega}_2$ (valeur propre k) notés $|n\ \lambda\ k\rangle_{\vec{u}_2}$. On retrouve alors trivialement la formule (II-204) et la dégénérescence des niveaux d'énergie selon la valeur de λ ($|k| \leqslant \lambda \leqslant n-1$). Cette base a été étudiée au paragraphe III-3.c.δ. du chapitre I.

Cette description permet d'unifier complètement l'effet Zeeman et l'effet Stark hydrogénoïde en ce que l'on pourrait appeler "un effet Zeeman sur le moment cinétique $\vec{\lambda}$". On a des états propres de $\vec{\lambda}^2$ et d'une composante de $\vec{\lambda}$: $\lambda_x=A'_x$ dans le cas de l'effet Stark, $\lambda_z=L_z$ dans le cas de l'effet Zeeman, $\vec{\lambda}.\vec{u}_2$ dans le régime de champs perpendiculaires. λ_x, λ_z et $\vec{\lambda}.\vec{u}_2$ sont trois générateurs strictement équivalents du groupe de symétrie SO(4). On passe de l'un à l'autre par une simple rotation de générateur $\lambda_y=A'_y$. Cette rotation n'est bien sûr pas du type usuel dans l'espace à trois dimensions (générateur L_z). Elle affecte de manière compliquée les fonctions d'onde.

La structure très simple des niveaux d'énergie et la description que l'on donne ainsi des états propres du système sont une manifestation <u>éclatante</u> du groupe de symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène (comparer par exemple à une méthode consistant à diagonaliser numériquement le hamiltonien (II-191) dans la base des fonctions propres sphériques (I-42)).

Au premier ordre, les deux bases propres $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1.\vec{u}_2}$ et $|n\ \lambda\ k\rangle_{\vec{u}_2}$ décrivent le système de façon équivalente. Le passage d'une base à l'autre fait intervenir des coefficients de Clebsch-Gordan (Eq. I-141).

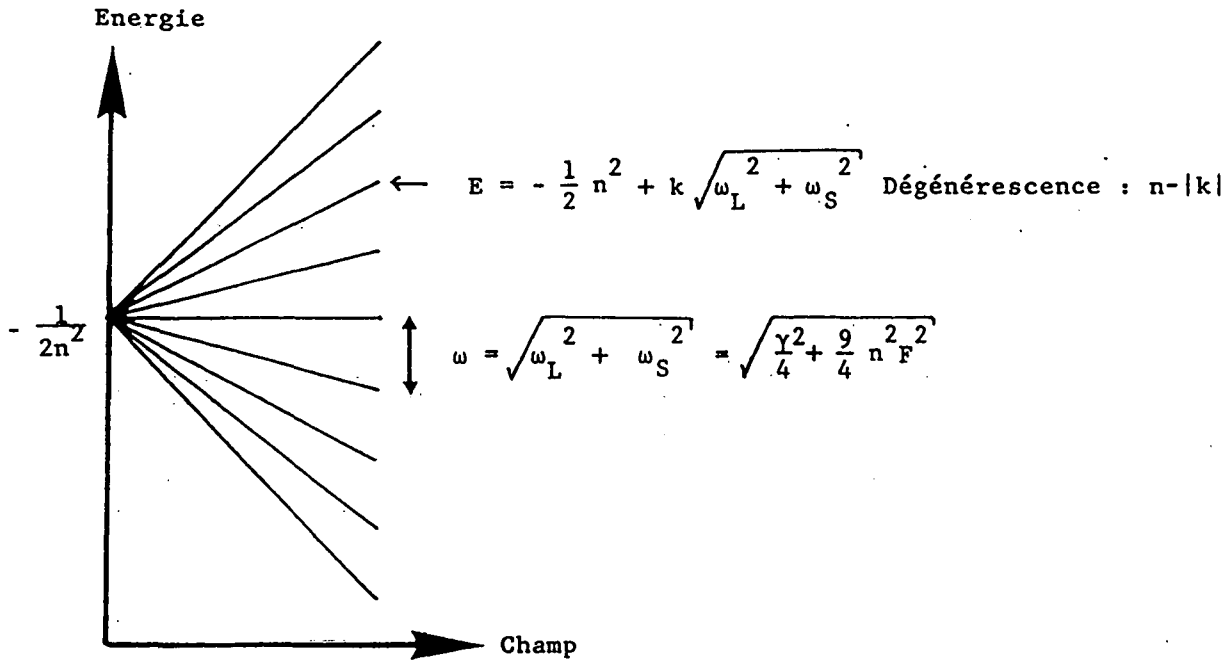


Figure II-39 : Spectre du multiplet n de l'atome d'hydrogène en champs électrique et magnétique perpendiculaires faibles. Il est composé de 2n-1 niveaux equidistants dégénérés (même structure qu'en champ électrique ou magnétique seul, cf. Fig. II-7 et II-27). L'écart entre niveaux est $\omega = \sqrt{\omega_L^2+\omega_S^2}$, *où* ω_L *et* ω_S *sont les pulsations de Larmor et Stark.*

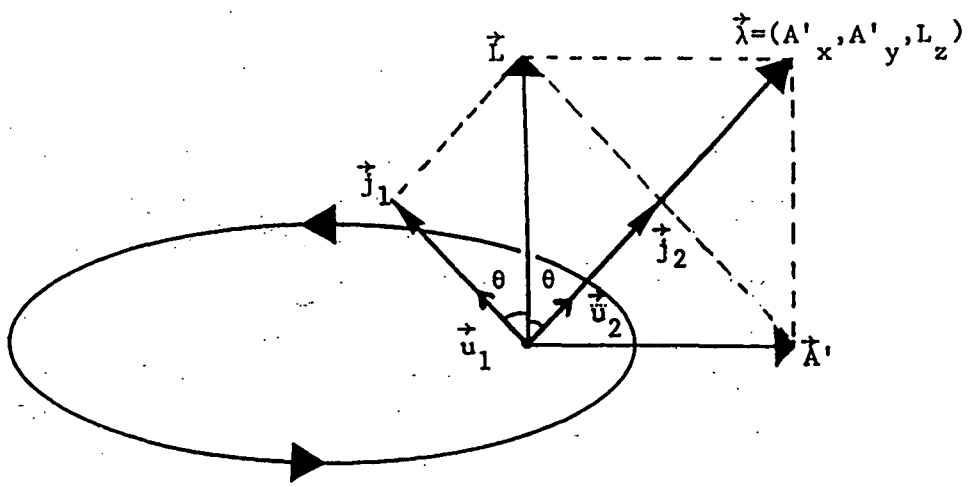


Figure II-40 : Trajectoire elliptique associée à l'état "elliptique" $|j\ m_1=j\ m_2=j\rangle_{\vec{u}_1,\vec{u}_2}$

IV-2.e. Traitement au second ordre

Quand les deux pulsations ω_1 et ω_2 sont dans un rapport rationnel simple, il y a une dégénérescence résiduelle des niveaux d'énergie (en particulier de manière systématique en champs perpendiculaires). Pour obtenir la base propre du système, il faut tenir compte des termes d'ordre deux en champs magnétique et électrique. Le terme diamagnétique a été étudié dans la partie III. Le terme paramagnétique $\gamma L_z/2$ commute avec le hamiltonien en champ nul et ne donne donc aucun terme d'ordre deux, ni de terme croisé avec le terme électrique Fz. En revanche, ce dernier contribue au second ordre. L'évaluation de cette contribution est faite au chapitre III (Eq. III-12). Comme pour le terme diamagnétique (Eq. II-103), il s'agit d'un hamiltonien effectif quadratique en $(\vec{j}_1,\vec{j}_2)$ [137]-[139] vérifiant la règle de sélection $|\Delta m_1| + |\Delta m_2| \leqslant 2$. En conséquence, deux états de même énergie (donnée par l'équation II-201 avec ω_1/ω_2 rationnel) ne sont couplés que dans les deux cas suivants :

- $\omega_1=0$ ou $\omega_2=0$, ce qui d'après l'équation (II-194) n'est possible que si les champs sont parallèles (cf. partie V).
- $\omega_1=\omega_2$ correspondant au cas des champs perpendiculaires.

Si les champs ne sont ni parallèles, ni perpendiculaires, le terme du second ordre est diagonal dans un niveau d'énergie (II-201) ; la base $|j\ m_1\ m_2\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ est la base adaptée au système.

Quand les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires, il faut diagonaliser le terme du second ordre dans un niveau de $k = m_1+m_2$ fixé (ou en base $|n\ \lambda\ k\rangle_{\vec{u}_2}$, dans le niveau de $k=\vec{\lambda}.\vec{u}_2$ fixé). La procédure et les résultats obtenus indépendamment par E.A. SOLOV'EV et nous-mêmes sont strictement analogues à ceux obtenus dans le cas du diamagnétisme (partie III de ce chapitre). Le multiplet de niveaux d'énergie obtenu présente une structure rovibrationnelle dépendant de l'intensité relative des deux champs.

IV-2.f. Les états "elliptiques"

Parmi tous les états propres de l'atome d'hydrogène en présence de champs électrique et magnétique, l'état d'énergie la plus élevée d'un multiplet $|j\ m_1=j\ m_2=j\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ est particulièrement intéressant.

Dans le régime de champs perpendiculaires (où $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ sont symétriques par rapport à l'axe z), il coïncide à une phase près avec l'état $|n=2j+1\ \lambda=n-1\ k=n-1\rangle_{\vec{u}_2}$, état supérieur du multiplet (cf. Eq. I-141).

Il est associé à un mouvement classique pour lequel $\vec{\lambda}$ est aligné le long de l'axe $\vec{u}_2$ avec sa valeur maximum $\lambda = n-1 \simeq n$, $\vec{j}_1$ (resp. $\vec{j}_2$) aligné

le long de $\vec{u}_1$ (resp. $\vec{u}_2$) avec sa valeur maximum $m_1 = j \simeq n/2$ (resp. $m_2 = j \simeq n/2$). Dans ces conditions, seules les composantes L_z et A'_x sont non nulles (cf. Fig. II-40) :

$$\begin{cases} L_z = n \cos\theta \\ A'_x = n \sin\theta \end{cases} \qquad \text{(II-206)}$$

où θ désigne l'angle entre $\vec{u}_1$ (ou $\vec{u}_2$) et l'axe z.

D'après le paragraphe I-2 du chapitre I (figure I-1), la trajectoire correspondante est une ellipse dans le plan z=0, de grand axe le long de x, d'excentricité $\varepsilon=\sin\theta$.

Ceci signifie que l'état $|j\ m_1=j\ m_2=j\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ correspond à <u>une trajectoire elliptique précise</u>. Il s'agit d'une situation bien différente de la situation habituelle où un état quantique est associé à une <u>famille de trajectoires</u>. La fonction d'onde de l'état $|j\ j\ j\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ est localisée au voisinage de la trajectoire elliptique classique associée. Pour cette raison, nous les appellerons "états elliptiques". Un cas particulier d'état elliptique est le cas où $\vec{u}_1 = \vec{u}_2$. Le mouvement classique est la trajectoire circulaire de Bohr et l'état $|j\ j\ j\rangle_{z\cdot z}$ un état "circulaire".

Un autre cas particulier est $\vec{u}_1 = -\vec{u}_2$ (correspondant à l'effet Stark). L'état elliptique est alors un état "linéaire" ou "cigare" le long de l'axe x (représenté sur la figure II-8).

<u>Remarque</u> : Les états $|j\ m_1=j\ m_2=j\rangle_{\vec{u}_1\cdot\vec{u}_2}$ sont exactement les états cohérents des moments cinétiques $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$ (cf. Réf. [92]). Il n'est donc pas surprenant qu'ils aient des propriétés quasi-classiques.

Les états elliptiques possèdent une application potentielle importante : à la limite Stark, ils ont une probabilité d'excitation optique importante (cf. § II-2.e. et Eq. II-81) et, à la limite Zeeman, ils forment les états circulaires dont les applications métrologiques pourraient être très importantes. Pour préparer un état circulaire, il suffit donc d'exciter optiquement l'état "cigare" en présence d'un fort champ électrique perpendiculaire à un petit champ magnétique, puis de couper adiabatiquement le champ électrique.

Par rapport à la méthode "traditionnelle" de préparation des états circulaires [97],[140],[141], cette méthode présente l'avantage d'être conceptuellement plus simple, de ne nécessiter qu'un champ électrique (et magnétique) lentement variable (au lieu d'une ou plusieurs sources microondes) et de s'adapter facilement à un grand nombre de situations expérimentales (voir article joint).

EUROPHYSICS LETTERS 15 February 1988
Europhys. Lett., 5 (4), pp. 303-308 (1988)

A New Method for Producing Circular Rydberg States (*).

D. DELANDE and J. C. GAY
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure (**)
Université Pierre et Marie Curie - Tour 12-E01, 4, place Jussieu
75252 Paris Cedex 05, France

(received 6 October 1987; accepted in final form 3 December 1987)

PACS. 32.60S – Stark effect.
PACS. 32.60V – Zeeman effect.
PACS. 31.50 – Excited states.
PACS. 06.20J – Determination of fundamental constants.

Abstract. – We propose a new theoretical scheme for exciting atoms in circular Rydberg states with high efficiency whatever the atomic species. It only requires the use of a weak magnetic field crossed to a weak time-varying electric field. The scheme is based on the symmetry properties of the Coulomb interaction.

Rydberg atoms with extremum values of the magnetic quantum number $|m| = n - 1$ (n the principal quantum number) are called circular states. Electric density plots are peaked along a circle which recalls the familiar Bohr orbit's picture. A feature specific to these states is their very long radiative lifetime which makes them of interest for high-precision spectroscopy and metrology [1, 2]. They have allowed to experimentally demonstrate the inhibition of spontaneous emission in a cavity [3], and have numerous potential applications to basic physics.

However, producing atoms in circular Rydberg states is not straightforward. The techniques previously proposed [1, 3, 4] rely on the conservation of the angular momentum in the interaction of atoms with microwave fields. For instance, in the Hulet-Kleppner scheme [1] presently used in several experiments [1-3], the atoms are laser excited into low-m Rydberg states. Next, the absorption of several microwave photons through a series of adiabatic rapid passages in the Stark energy diagram allows to produce circular states. A time-varying electric field is required in order to match the resonance condition for absorption from the fixed-frequency microwave source. This method works for light quasi-hydrogenic species (*e.g.*, Li [1]), while for heavier species (*e.g.*, Cs [3]), it requires the use of several microwave fields.

(*) Selected post deadline paper (VIII International Conference on Laser Spectroscopy) - Abstract to appear in *Laser Spectroscopy VIII* (S. Svanberg and W. Persson (Editors), (Springer-Verlag) 1987).
(**) Associé au C.N.R.S. - LA 18.

The method we propose here is based on completely different considerations. It fully exploits the $SO(4)$ symmetry properties of the Rydberg shell with principal quantum number n and its breaking in weak crossed electric and magnetic fields.

At the beginning of the process, the hydrogen atom is submitted to weak crossed fields such that the Stark interaction is dominant over the Zeeman one. Efficient laser excitation of the $m=0$ Stark sublevel with maximum parabolic quantum number can be performed. Next, the electric field is adiabatically switched off to zero. Due to the pecularities of the crossed-field energy diagram, the final atomic state is a circular state ($L_z = m = n-1$) at the end of the process.

The key point in the method is the symmetry of the hydrogen atom. A nonrelativistic version, ignoring the role of the spin, is sufficient for dealing with most situations. The Coulomb-Hamiltonian is just (atomic units):

$$H_0 = p^2/2 - \frac{1}{r}. \tag{1}$$

The angular momentum $L = r \times p$ in real space and the Runge-Lenz vector (E the energy)

$$A = \frac{1}{(-2E)^{1/2}} \left\{ \frac{p \times L - L \times p}{2} - \frac{r}{r} \right\} \tag{2}$$

are constants of the motion.

The classical meaning is well-known. The trajectory of the electron is a Kepler ellipse (with focus at the proton). L is the classical angular momentum and A a constant vector along the major axis of the ellipse, proportional to its eccentricity (see fig. 1).

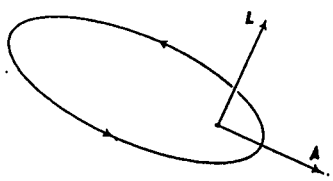


Fig. 1. – Classical trajectory (Kepler ellipse) of the electron in zero field. The angular momentum L and the Runge-Lenz vector A are constants of the motion. L is perpendicular to the plane of the trajectory. A is directed along the major axis of the ellipse and proportional to its eccentricity.

The commutation relations between the L and A operators are [5, 6]:

$$\begin{cases} [A_i, A_j] = i\,\varepsilon_{ijk} \cdot L_k, \\ [A_i, L_j] = i\,\varepsilon_{ijk} \cdot A_k, \\ [L_i, L_j] = i\,\varepsilon_{ijk} \cdot L_k, \end{cases} \tag{3}$$

where ε_{ijk} is the fully antisymmetric tensor ($i, j, k = 1, 2, 3$). Adding a fourth dimension to space, labelled with the subscript 4, and considering the new operator $\mathscr{L}$ such that

$$\mathscr{L}_{i4} = A_i, \qquad \mathscr{L}_{ij} = \varepsilon_{ijk} \cdot L_k \tag{4}$$

the commutation relations (3) turn out to be those of an angular momentum $\mathscr{L}$ in the four-dimensional space. The symmetry group of the Coulomb problem [5, 6] is $SO(4)$ with the generators $\mathscr{L}_{ij}$.

Consequently, there are several possible choices of eigenbasis. Some are well known as the parabolic ones associated with eigenfunctions of L_z and A_z and the subgroup chain $SO(4) \supset SO(2)_{n_1} \otimes SO(2)_{n_2}$, or the spherical one associated with eigenfunctions of L^2 and L_z and the $SO(4) \supset SO(3)_l \supset SO(2)_m$ subgroup chain. The latter preserves the rotational invariance in the (1, 2, 3) subspace that is «real space», with

$$L^2 = \mathscr{L}_{12}^2 + \mathscr{L}_{23}^2 + \mathscr{L}_{31}^2 .$$

Another choice is important in view of the present applications. From its commutation relations, the operator $\lambda = (\mathscr{L}_{14}, \mathscr{L}_{24}, \mathscr{L}_{12}) = (A_x, A_y, L_z)$ is a 3-dimensional angular momentum. The eigenfunctions of λ^2 and λ_z associated with the subgroup chain $SO(4) \supset \supset SO(3)_\lambda \supset SO(2)_m$ are solutions to the Coulomb problem which have already proven useful for dealing with atomic diamagnetism [7, 8].

In atomic units, the Hamiltonian in crossed electric and magnetic fields can be written down as [9, 10]

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\gamma}{2} L_z + F \cdot z + \frac{\gamma^2}{8}(x^2 + y^2), \tag{5}$$

where the electric field (respectively, magnetic field) is parallel to the x-axis (respectively, z-axis). γ and F are the strengths of the fields expressed in atomic units (respectively, $2.35 \cdot 10^5$ T and $5.14 \cdot 10^{11}$ V/m). The only constant of the motion is parity along the z-axis.

However, in the weak-field limit, neglecting inter-n mixing and the diamagnetic interaction, the solution is well known [5, 9, 10]. It is obtained by diagonalizing the field perturbation $W = (\gamma/2) \cdot L_z + F \cdot x$ in a given n-shell. The operator x in a given n-shell is proportional to the component A_x of the Runge-Lenz operator $x = -(3/2) n \cdot A_x$ (this is known as the «Pauli replacement»). Hence, the expression of W in the n-shell is

$$(W)_n = \frac{\gamma}{2} L_z - \frac{3}{2} n F A_x = \omega_L L_z + \omega_S A_x , \tag{6}$$

where $\omega_L = \gamma/2$ and $\omega_S = -(3/2) nF$ are the Larmor and Stark frequencies in atomic units ($\omega_L = -(qB/2m)$ and $\omega_S = (3/2)(4\pi\varepsilon_0 \hbar/mq) nF$ in MKSA units). Introducing the unit vector $u(\sin\alpha, 0, \cos\alpha)$ with $\alpha = \mathrm{tg}^{-1}(\omega_S/\omega_L)$, one obtains

$$W = \sqrt{\omega_L^2 + \omega_S^2}\, \lambda \cdot u. \tag{7}$$

The eigenfunctions of H can then be chosen as eigenfunctions of λ^2 (eigenvalue $\lambda(\lambda + 1)$) and λ_u (eigenvalue k). The spectrum is (¹)

$$E = -\frac{1}{2n^2} + k\sqrt{\omega_L^2 + \omega_S^2}, \tag{8}$$

(¹) Another description is possible introducing the 3-dimensional angular-momentum operators: $j_{1/2} = \frac{1}{2}(L \pm A)$, associated with the decomposition $SO(4) = SO(3) \otimes SO(3)$. This allows to describe the properties in term of a vectorial model involving two vectors j_1 and j_2 [6, 10].

k being an integer ranging from $-(n-1)$ to $(n-1)$. For a given k, values of λ are such that $|k| \leq \lambda \leq n-1$, and the degeneracy is $n-|k|$ [7, 8].

Zeeman and linear Stark effects are both contained in (8) as limiting cases, exhibiting similar equally spaced energy level structure (see fig. 2). The eigenfunctions of (λ^2, λ_u) type continuously evolve from one limit to the other one.

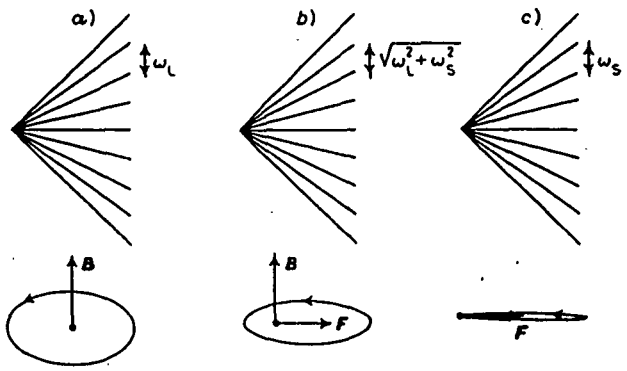


Fig. 2. – Structure of an hydrogenic manifold in the low fields limit and classical trajectories associated with the upper state. *a*) Magnetic field only (along z-axis). The upper state is a circular state (circular trajectory). *b*) Crossed fields. The trajectory is an ellipse in the (x,y)-plane with major axis along x. *c*) Electric field only (along x-axis). The upper state is a parabolic state (trajectory is a straight line).

The (nondegenerate) upper state of the manifold with $k = \lambda_u = n-1$ and $\lambda = n-1$, is of special interest. In the Zeeman limit, it coincides with the circular state as $k = n-1 = \lambda_z = L_z$. A classical picture associated to this state is the Bohr circular orbit in the (x, y)-plane (see fig. 2). In the Stark limit, the upper state of the manifold coincides with the parabolic state $|n_1 = 0, n_2 = n-1, m = 0\rangle$ as $k = n-1 = \lambda_x = A_x = n_2 - n_1$ (quantization along x-axis). Hence A_x takes its maximum value $(n-1)$ and the associated classical trajectory is an ellipse with maximum eccentricity $(=1)$—that is a straight line along the x-axis (see fig. 2). Having a low angular momentum, such a state can be efficiently laser excited.

In intermediate (crossed-fields) conditions, the angular momentum $\lambda(A_x, A_y, L_z)$ is along the $u(\sin\alpha, 0, \cos\alpha)$ direction taking its maximum values $\lambda = \lambda_u = n-1$. The associated classical trajectory is such that

$$\begin{cases} L_z = \lambda_z = (n-1)\cos\alpha\,, \\ A_x = \lambda_{x'} = (n-1)\sin\alpha\,, \end{cases} \tag{9}$$

and it is an ellipse in the (x, y)-plane with eccentricity $\sin\alpha$ (see fig. 1 and 2).

The scheme for producing atoms in circular Rydberg states is as follows. Starting with constant electric and magnetic fields such that $\omega_S \gg \omega_L$, the upper state of the manifold $(\lambda = \lambda_x = n-1)$ can be optically excited from low-lying states as it is associated with $L_x = m = 0$ along the electric-field axis. Next the electric field is switched off to zero. Provided the switching is slow enough, the evolution is adiabatic and the atoms are in the circular state $\lambda = \lambda_z = L_z = n-1$ (along B field) at the end of the process.

Obviously, the scheme does not involve a series of adiabatic rapid passages as the energy levels are *always equally spaced*. At any stage of the evolution from the Stark to the Zeeman limits, the electron is in a well-defined $|\lambda = n-1, \lambda_u = n-1\rangle$ state. This is actually a coherent state of the $SO(3)_\lambda$ subgroup, which means that the classical pictures previously discussed are valid. The decomposition of such a state on the usual (n/m) spherical basis is quite complicated. But the whole process is nothing but a $\pi/2$ «adiabatic» rotation of the angular momentum λ in the (x, z)-plane. The generator is $\lambda_y = A_y$ and, consequently, it is *not* a rotation in real space. It transforms the parabolic state into the circular state with completely different electronic densities (and classical representations).

The condition of adiabaticity is

$$\frac{d\alpha}{dt} \ll (\omega_L^2 + \omega_S^2)^{1/2} \quad \text{or} \quad \frac{d\omega_S}{dt} \ll \frac{(\omega_L^2 + \omega_S^2)^{3/2}}{\omega_L}, \tag{10}$$

which is easily fulfilled in most situations. For example, typical orders of magnitude for $n = 25$ are $B = 10$ G and $E = 3$ V/cm. This means $\omega_L = 14$ MHz and $\omega_S \simeq 10\omega_L \gg \omega_L$ at the beginning of the process. The electric field can be switched off to 0 within 5 μs which complies with inequality (8). Moreover 5 μs is smaller than any radiative lifetime in the $n = 25$ manifold. Hence 100% efficiency in the excitation of circular states can be achieved. Geometrical imperfections of the set-up (*e.g.* polarization of the laser or the crossed character of $\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{B}$) and fine or hyperfine structure have no practical consequences. What matters is that the upper state of the manifold be isolated from the other ones and be efficiently excited in the Stark limit.

With minor amendments, this scheme based on the $SO(4)$ symmetry applies to nonhydrogenic species, *e.g.* alkali Rydberg atoms. The n^2 degeneracy of the n-manifold is broken by core corrections (quantum defects). However, most of the states have a negligible quantum defect ($l \geqslant 1$ for lithium and $l \geqslant 3$ for caesium) and build a quasi-hydrogenic manifold. The «nonhydrogenic states» (low-l values) are isolated from the incomplete manifold. In the Zeeman limit, the circular state ($L_z = n-1$) is the upper state of the manifold and *unaffected by core corrections*. In the Stark limit, the upper state of the quasi-hydrogenic manifold is a $L_x = 0$ state, but not of the type $A_x = n-1$ as the low-l components are lacking. The previous method using adiabatic passing from the Stark limit to the Zeeman limit then allows efficient excitation of circular states, provided the upper $L_x = 0$ state can be optically excited in a selective way.

Quantum defects in lithium are $\delta(S) = 0.40$, $\delta(P) = 0.05$ and $\delta(D) \simeq 0.002$. Selective optical excitation of the $n = 25$ quasi-hydrogenic manifold has been realized by Liang [2] in a field of 180 V/cm. With such a field, the D state is mixed with the quasi-hydrogenic manifold, and the upper $L_x = 0$ one can be efficiently optically populated using stepwise excitation [2]. Even lower electric field could be used. With the laser linewidth of ref. [2] (2 GHz) and $n = 25$, the minimum field value to *selectively* excite the state is around 90 V/cm. With a line width 10 times smaller, $E = 3$ V/cm and $B = 10$ G would be sufficient to ensure 100% efficiency in the production of circular states.

In their study of inhibited spontaneous emission on caesium circular states, Hulet *et al.* [3] made use of two different microwave fields. Again, a crossed-field scheme seems to provide us with a simpler way of achieving the production of circular states. As shown on fig. 3, the upper state of the incomplete manifold at low fields is a $L_x = 0$ state, which cannot be optically excited through two-step excitation, being a mixture of states with $l \geqslant 3$. However, at higher fields, it interacts with the $(n+3)D$ state and can be efficiently excited. We checked this on the $n = 22$ manifold of caesium. The energy levels are plotted on fig. 3 (calculations incorporate the $n = 22$ manifold and the nearest nonhydrogenic states, fine

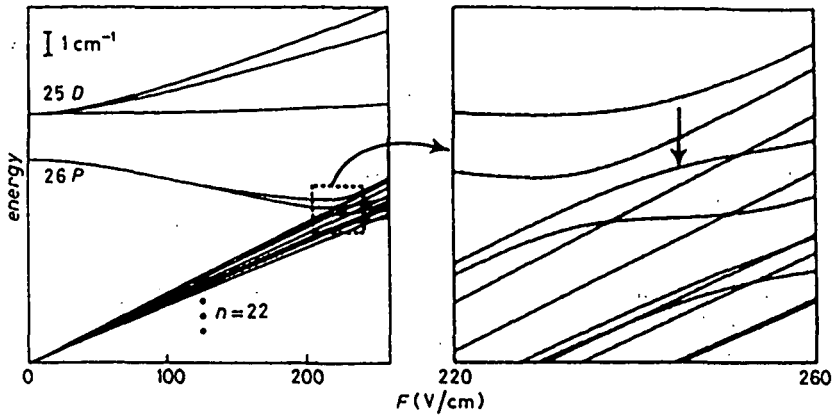


Fig. 3. – Energy diagram of caesium as a function of electric field. Upper states of the $n = 22$ manifold and nonhydrogenic $25D$ and $26P$ states are represented. In the vicinity of 245 V/cm, because of the strong interaction with the $26P$ and $25D$ states, the upper state of the manifold (indicated with an arrow) carries 15% of the ($25D$, $M = 0$) state and can be efficiently excited.

structure is neglected). For $B = 10$ G and $E = 245$ V/cm, the upper state of the manifold (indicated with an arrow) is well isolated from the others (distance greater than 3 GHz) and carries 15% of the $23D$ oscillator strength. Consequently, efficient stepwise excitation can be achieved. After switching off the electric field, $n = 22$ circular states will be produced.

In summary, the method we propose for producing Rydberg atoms in circular states has several advantages. Conditions for adiabaticity are less stringent than in the microwave-type experiments. A weak magnetic field is needed ($\simeq 10$ G) instead of one or several microwave sources. The same set-up can be used for several n values and various atomic species, by only changing the field strengths. Hence this is far more flexible. Finally, the method fully exploits the symmetry property of the n^2 degenerated Rydberg shell and illustrates in a special case how to control, with electric and magnetic fields, the structure of quasi-hydrogenic atomic species.

REFERENCES

[1] HULET R. G. and KLEPPNER D., *Phys. Rev. Lett.*, 51 (1983) 1430.
[2] LIANG J., Thèse de Doctorat d'Université, Paris (1986); GROSS M. and LIANG J., *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1986) 3160.
[3] HULET R. G., HILPER E. S. and KLEPPNER D., *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 2137.
[4] MOLANDER W. A., STROUD jr. C. R. and YEAZELL J. A., *J. Phys B*, 19 (1986) L-461.
[5] PAULI W., *Z. Phys.*, 36 (1926) 339.
[6] GAY J. C. and DELANDE D., in *Atomic Excitation and Recombination in External Fields*, edited by M. H. NAYFEH and C. W. CLARK (Gordon and Breach, New York, N.Y.) 1985.
[7] HERRICK D. R., *Phys. Rev. A*, 26 (1982) 323.
[8] LABARTHE J. J., *J. Phys. B*, 14 (1981) L-467.
[9] DEMKOV Y. N., MONOZON B. S. and OSTROVSKII V. N., *JETP Lett.*, 30 (1970) 775.
[10] PENENT F., Thèse 3e Cycle (Paris, 1984); PENENT F., DELANDE D., BIRABEN F. and GAY J. C., *Opt. Commun.*, 49 (1984) 184.

V - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE PARALLELES

L'atome d'hydrogène en présence de champs électrique et magnétique parallèles présente une symétrie cylindrique résiduelle. A priori, l'étude est donc plus simple que dans le cas des champs non parallèles (voir partie IV) où toute symétrie géométrique disparaît.

L'étude est analogue à celle développée pour le diamagnétisme (partie III). Elle est effectuée en détail dans la référence [48]. Nous nous contentons ici de rappeler les résultats essentiels. Comme dans le cas du diamagnétisme, les traitements classique et quantique sont très similaires. Nous nous limiterons donc à une approche quantique s'appuyant sur quelques images classiques.

Le hamiltonien du système (Eq. II-191) commute avec L_z, constante du mouvement :

$$L_z = M = C^{te} \qquad \text{(II-207)}$$

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons à un sous-espace de M fixé. Le terme paramagnétique $\gamma L_z/2$ est alors constant.

Au premier ordre de perturbation, il faut diagonaliser la perturbation $Fz + \gamma^2(x^2+y^2)/8$ à l'intérieur d'une couche d'énergie fixée. Si le terme diamagnétique est négligeable, on est dans les hypothèses de la partie IV de ce chapitre. Le spectre d'énergie se réduit alors à la simple addition des effets Stark et Zeeman linéaire (cf. Eq. II-201).

Dans le régime de champs parallèles, on étend la validité de l'approche perturbative au premier ordre en prenant en compte le terme diamagnétique. Au lieu des inégalités (II-198), on obtient les conditions moins restrictives (cf. Eq. II-164) :

$$\begin{cases} F\, n^5 \ll 1 \\ \gamma\, n^{7/2} \ll 1 \end{cases} \qquad \text{(II-208)}$$

V-1. Hamiltonien effectif

Les restrictions des hamiltoniens d'interaction électrique et diamagnétique à une couche n fixée ont été calculés dans les parties II

et III (Eq. II-72 et II-152) en fonction du vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$:

$$V_n = P_n\left(Fz + \frac{\gamma^2}{8}(x^2+y^2)\right)P_n = -\frac{3}{2}Fn^2A_z + \frac{\gamma^2 n^4}{16}\left(1+4\vec{A}^2-5A_z^2+\frac{M^2+3}{n^2}\right) \qquad \text{(II-209)}$$

Nous définissons la constante du mouvement Λ_β par :

$$\Lambda_\beta = 4\vec{A}^2 - 5A_z^2 - 10\beta A_z \qquad \text{(II-210)}$$

avec :

$$\beta = \frac{12F}{5\gamma^2 n^2}$$

Le paramètre β [48][182] représente l'intensité relative des interactions Stark et diamagnétique. L'expression (II-210) diffère de celle de la référence [48] par le signe du terme $10\beta A_z$, à cause de la convention de signe différente pour le vecteur $\vec{A}$ (Eq. I-34).

L'énergie est reliée à Λ_β par :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma}{2}M + \frac{\gamma^2 n^4}{16}\left(1 + \Lambda_\beta + \frac{M^2+3}{n^2}\right) \qquad \text{(II-211)}$$

L'opérateur Λ_β généralise la constante du mouvement Λ de SOLOV'EV associée au diamagnétisme (Eq. II-101 correspondant à $\beta=0$). En revanche, la parité π_z $(z \to -z)$ n'est plus ici une opération de symétrie à cause du terme linéaire en A_z dans le hamiltonien effectif. Les états propres de Λ_β sont combinaisons linéaires de tous les états de la couche (n,M). Ils peuvent être obtenus par diagonalisation numérique de Λ_β.

V-2. Image classique

Lors du mouvement séculaire classique, l'extrémité du vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$ se déplace sur la surface $\Lambda_\beta=C^{te}$. Cette surface est un hyperboloïde de révolution de centre décalé de -5β le long de l'axe z (voir Fig. II-41). Pour $\Lambda_\beta>25\beta^2$, l'hyperboloïde possède une seule nappe. Pour $\Lambda_\beta<25\beta^2$, il possède deux nappes. Le cône $\Lambda_\beta=25\beta^2$, de demi-angle au sommet θ_0, angle de SOLOV'EV (Eq. II-107), est asymptote aux hyperboloïdes.

Dans la suite de cette partie, nous nous limiterons à $\boxed{M=0}$, bien que des conclusions souvent analogues puissent être obtenues pour $M\neq0$.

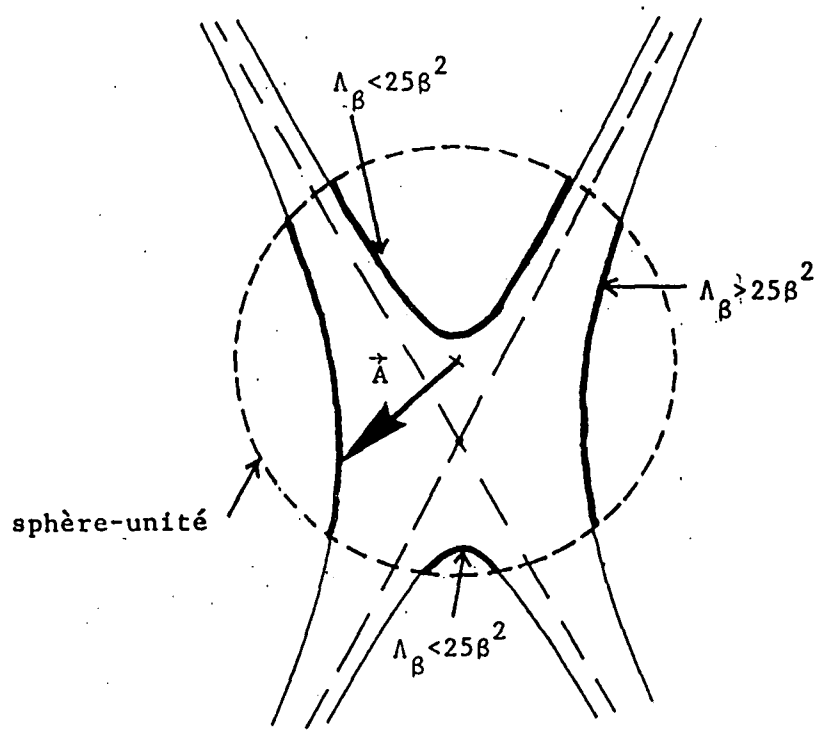


Figure II-41 : Coupe de l'hyperboloïde $\Lambda_\beta = 4\vec{A}^2-5A_z^2-10\beta A_z$ dans un plan passant par le champ (axe z). L'hyperboloïde comporte une nappe ($\Lambda_\beta>25\beta^2$) ou deux nappes ($\Lambda_\beta<25\beta^2$).

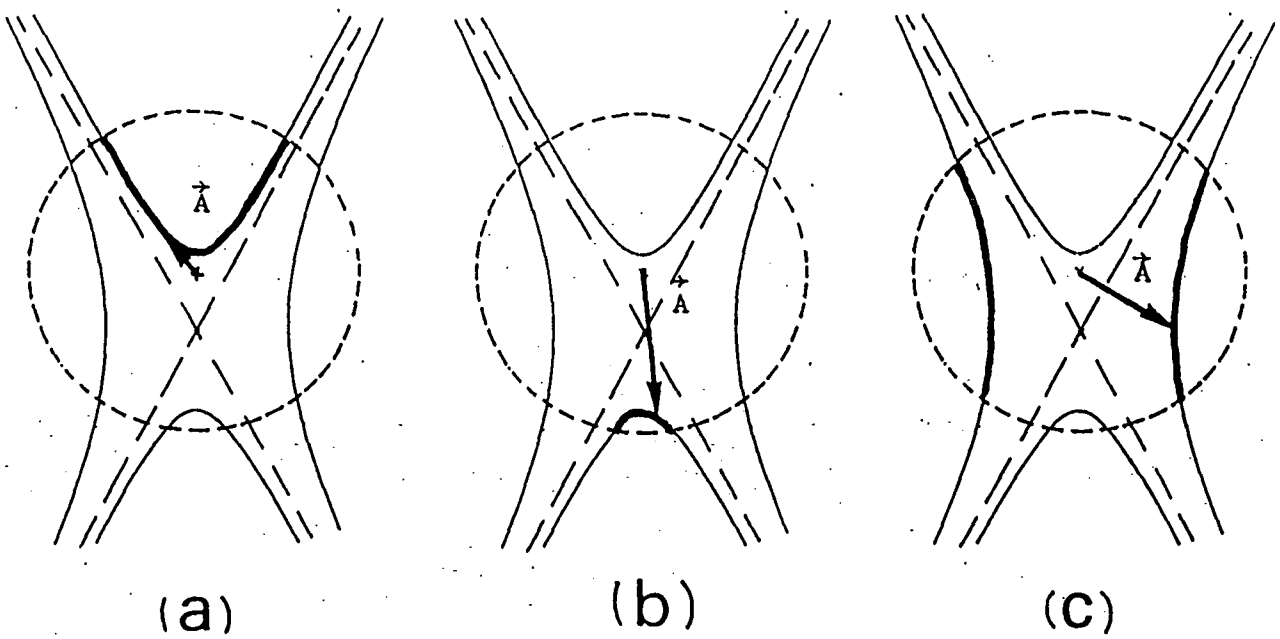


Figure II-42 : Les trois types de mouvement séculaire du vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$ en présence de champs électrique et magnétique paralléles :

(a) Mouvement de type I (β arbitraire)

(b) Mouvement de type II ($\beta<1/5$)

(c) Mouvement de type III ($\beta<1$)

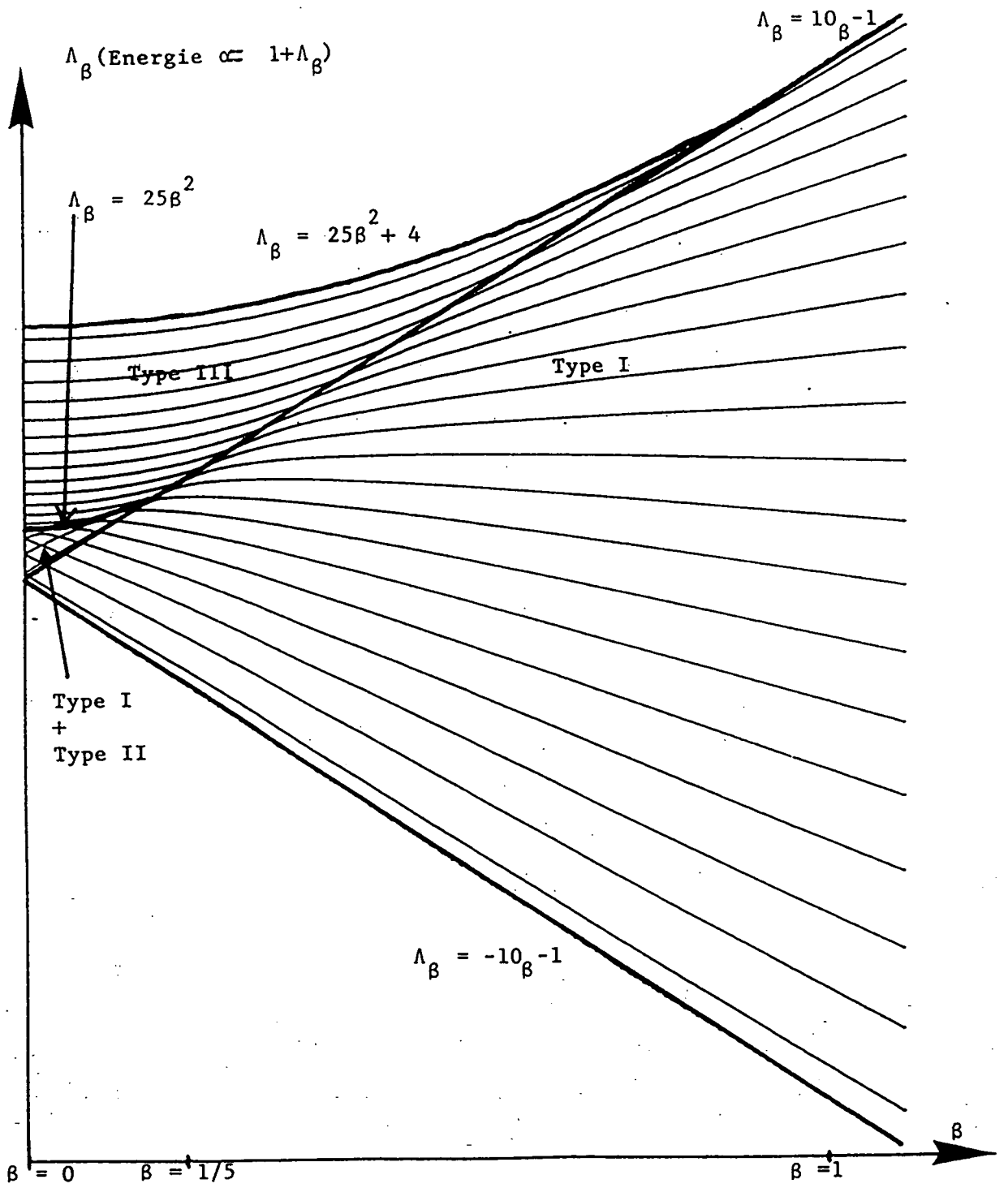


Figure II-43 : Evolution du multiplet hydrogénoïde (n=20,M=0) en fonction du champ électrique (champ magnétique fixé ; $\beta = \frac{12\ F}{5\ \gamma^2\ n^2}$). Les courbes sont les séparatrices entre les divers types de mouvement classique.

V-3. Les trois types de mouvements

Le mouvement séculaire classique s'effectue sur la portion d'hyperboloïde $\Lambda_\beta = C^{te}$ située à l'intérieur de la sphère unité (car $\|\vec{A}\| \leqslant 1$). Suivant les valeurs de β et Λ_β, la topologie de cette surface varie et trois types de mouvement sont possibles [48] (cf. Fig. II-42).

* Mouvements de type I

Le mouvement a lieu sur la nappe supérieure d'un hyperboloïde à deux nappes. Ce mouvement est possible quelle que soit la valeur de β, le domaine accessible de Λ_β étant :

$$\begin{cases} -10\beta - 1 \leqslant \Lambda_\beta \leqslant 25\beta^2 & \text{si } \beta \leqslant 1/5 \\ -10\beta - 1 \leqslant \Lambda_\beta \leqslant 10\beta - 1 & \text{si } \beta \geqslant 1/5 \end{cases} \qquad \text{(II-212)}$$

* Mouvements de type II

Le mouvement a lieu sur la nappe inférieure d'un hyperboloïde à deux nappes. Quand le centre de l'hyperboloïde se décale vers le bas, cette nappe ne coupe plus la sphère unité et cette possibilité disparaît. Le domaine accessible est :

$$\begin{cases} \beta \leqslant 1/5 \\ 10\beta - 1 \leqslant \Lambda_\beta \leqslant 25\beta^2 \end{cases} \qquad \text{(II-213)}$$

* Mouvements de type III

Le mouvement a lieu sur une portion d'hyperboloïde (à l'intérieur de la sphère unité) en forme d'anneau (Fig. II-42.c). L'hyperboloïde peut être a une nappe ou deux nappes. Dans ce dernier cas, le sommet de la nappe supérieure est à l'extérieur de la sphère unité. Cette possiblité disparaît pour $\beta > 1$. Le domaine accessible est :

$$\begin{cases} 25\beta^2 \leqslant \Lambda_\beta \leqslant 5\beta^2 + 4 & \text{si } \beta \leqslant 1/5 \\ 10\beta - 1 \leqslant \Lambda_\beta \leqslant 5\beta^2 + 4 & \text{si } 1/5 \leqslant \beta \leqslant 1 \end{cases} \qquad \text{(II-214)}$$

A chaque type de mouvement est associé un type d'états propres du système. Comme pour le diamagnétisme, on peut utiliser une quantification semi-classique du mouvement séculaire (cf. § III-2.). Cet aspect est traité en détail dans la référence [48]. La figure (II-43) résume l'aspect essentiel d'un multiplet hydrogénoïde. Elle représente le spectre d'énergie en fonction du champ électrique à champ magnétique fixe. D'après le théorème de Hellmann [13], la dérivée de l'énergie d'un niveau par rapport au champ électrique est égale au dipôle moyen $\langle z \rangle = \langle -3/2n^2 A_z \rangle$.

Pour les états de type II et III, $\langle A_z \rangle$ est négatif (cf. Fig. II-42) et l'énergie des niveaux monte avec le champ électrique. Les états de type I peuvent présenter une pente négative ou positive.

Dans la limite Stark ($\beta \to \infty$), seuls les états de type I subsistent. Les hyperboloïdes $A_\beta = C^{te}$ tendent vers des plans $A_z = C^{te}$ caractéristiques d'une symétrie parabolique. On retrouve la description usuelle du multiplet Stark d'extension en énergie $[-3/2\ n^2F,\ +3/2\ n^2\ F]$. Les états supérieurs (resp. inférieurs) voient leur énergie augmenter (resp. diminuer) avec le champ électrique.

Dans la limite diamagnétique ($\beta \to 0$), les états de type III coïncident avec les états diamagnétiques rotationnels. Ces niveaux ont une parité π_z fixée et sont non dégénérés. Ils présentent donc à faible champ électrique un effet Stark au second ordre. En revanche, les états vibrationnels sont quasi-dégénérés en doublets de niveaux de parité π_z opposée. Dès les plus faibles champs électriques, ils vont donc présenter un effet Stark linéaire. Dans chaque doublet, le niveau supérieur d'énergie croissante avec le champ est localisé sur la nappe inférieure de l'hyperboloïde : il s'agit donc d'un niveau de type II. Au contraire, le niveau inférieur de chaque doublet est de type I. Quand le champ croît, les niveaux de type I et II interagissent très peu, car ils sont localisés sur des nappes différentes de l'hyperboloïde : il y a des quasi-croisements de niveaux.

En utilisant une quantification WKB du mouvement séculaire, on obtient des expressions approchées du nombre de niveaux de chaque type, ainsi que des énergies en fonction des champs électrique et magnétique. Il intervient des intégrales elliptiques semblables à celles des formules (II-145) et (II-146) donnant les niveaux d'énergie diamagnétiques d'un multiplet $M \neq 0$. Il y a une grande ressemblance entre les multiplets diamagnétiques $M \neq 0$ et le multiplet $M=0$ en champs électrique et magnétique parallèles (par exemple la disparition des états vibrationnels diamagnétiques pour $M \geqslant n/\sqrt{5}$ correspond à la disparition des états de type II pour $\beta \geqslant 1/5$). La raison physique profonde de cette ressemblance n'est pas totalement élucidée [143].

CHAPITRE III

L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS EXTERIEURS INTENSES

I - GENERALITES

I-1. Considérations de symétrie

Un champ extérieur faible ne fait que perturber la dynamique coulombienne de l'atome d'hydrogène (voir chapitre II). En revanche, un champ extérieur intense (ou, plus généralement, une perturbation extérieure intense) bouleverse complètement cette dynamique.

Dans ce cadre entrent de nombreuses situations physiques, "naturelles" : liaison chimique (les atomes voisins et les électrons participant à la liaison induisent une perturbation intense), atomes à plusieurs électrons, plasmas... ou recréés en laboratoire : champs électromagnétiques intenses (laser, microonde,...), collisions, champs électrique et/ou magnétique statiques...

Le comportement d'un système atomique est gouverné d'une part par l'intensité relative de la perturbation extérieure par rapport à l'interaction coulombienne, d'autre part par le degré de compatibilité des symétries des deux interactions.

Lorsque les symétries des deux interactions sont complètement compatibles, on peut trouver autant de constantes de mouvement indépendantes qu'il y a de degrés de liberté dans le système (3 pour l'électron de Rydberg). Les équations classiques du mouvement peuvent alors être résolues de manière analytique (voir par exemple Réf. [4],[144]). Le système est alors intégrable et son mouvement est dit "régulier". En mécanique quantique les constantes du mouvement permettent en général de construire un ensemble complet d'observables qui commutent et donc, de résoudre formellement le problème.

L'atome d'hydrogène en champ électrique uniforme intense est un exemple bien connu de cette situation. Il existe une symétrie dynamique liée à la séparabilité en coordonnées paraboliques. Outre l'énergie et L_z, la composante selon z du vecteur de Lenz généralisé (cf. partie II, Eq. III-6) est une constante du mouvement.

Dans le cas général, les symétries des deux interactions ne sont pas totalement compatibles et il manque une (ou plusieurs) constante du mouvement pour décrire complètement le système. En régime de faible perturbation extérieure, on a montré au chapitre II comment construire des constantes du mouvement approchées et résoudre le problème.

En présence d'une perturbation extérieure intense, ceci n'est plus possible. Dans certaines conditions, la dynamique classique du système devient chaotique.

I-2. Le chaos en mécanique classique [84],[85]

La dynamique d'un système à n degrés de liberté peut être représentée par sa trajectoire dans l'espace des phases de dimension 2n. Si il existe n constantes du mouvement indépendantes (système intégrable), le système reste localisé sur une surface de dimension n (appelée "tore invariant") de l'espace des phases.

Sans rentrer dans des subtilités mathématiques sur les différents types de systèmes chaotiques, la dynamique est chaotique s'il existe au plus (n-1) constantes du mouvement. Le système explore alors une surface de l'espace des phases de dimension supérieure ou égale à n+1.

La notion mathématique de sensibilité aux conditions initiales rejoint cet énoncé : deux trajectoires infiniment proches dans l'espace des phases à l'instant initial peuvent diverger rapidement (exponentiellement avec le temps), car la dimension du volume accessible augmente de un [145].

Ces deux notions-clés, absence d'au moins une constante du mouvement et sensibilité aux conditions initiales, sont équivalentes dans le cas des systèmes hamiltoniens à deux dimensions auxquels nous allons nous intéresser.

Les conséquences "expérimentales" de la sensibilité aux conditions intiales sont extrêmement importantes. Les inévitables incertitudes sur la mesure de la position initiale sont considérablement amplifiées lors de l'évolution temporelle. Bien que les lois d'évolution soient parfaitement déterministes et donc l'état futur du système théoriquement calculable, on est expérimentalement incapable de le pronostiquer.

Donnons quelques exemples : le mouvement des planètes et de leurs satellites autour du soleil est régulier. On est ainsi capable de pronostiquer longtemps à l'avance les phénomènes tels qu'éclipses ou occultations. La plupart des systèmes étudiés dans les ouvrages de mécanique [4],[144] appartiennent aussi à cette catégorie : oscillateurs harmoniques, pendules, mouvement képlerien, modes de vibration (et rotation) d'une molécule ou d'un solide, etc...

En revanche, le mouvement des boules du Loto National à l'intérieur de leur tambour tournant (ou des molécules d'un gaz dans une boîte) est chaotique : même si les positions initiales des boules et du tambour sont bien connues, il est impossible de prévoir le résultat du tirage. De même, la dynamique de l'atmosphère terrestre est chaotique, ce qui interdit des prévisions météorologiques au-delà de quelques jours [146].

L'étude des systèmes chaotiques s'est longtemps limitée aux systèmes à grand nombre de degrés de liberté comme par exemple, les molécules d'un gaz enfermé dans une boîte. Expérimentalement, on n'a pas accès à l'état détaillé du système, mais seulement à des propriétés statistiques. Les hypothèses habituelles de la physique statistique

supposent implicitement une évolution chaotique du système. Par exemple, l'ensemble microcanonique suppose que, dans l'espace des phases, la surface d'énergie $E=C^{te}$ est uniformément occupée par le système lors de son évolution temporelle (hypothèse ergodique). Cela suppose en particulier qu'il n'existe aucune constante du mouvement autre que l'énergie, donc que le mouvement est chaotique.

Il faut cependant bien distinguer les processus stochastiques des processus chaotiques. Le chaos peut être aussi bien d'origine stochastique (mouvement brownien) que déterministe (boules du Loto National).

I-3. Le chaos hamiltonien en mécanique classique

Les phénomènes de dissipation jouent un rôle capital dans l'analyse du chaos (comportements universels près des points critiques [147][148], attracteurs étranges, etc...). La compréhension de ces phénomènes a considérablement progressé durant les dix dernières années. En revanche, l'étude du chaos dans les systèmes hamiltoniens (le "chaos hamiltonien") est bien moins avancée.

Les sytèmes atomiques sont, du moins en première approximation, des systèmes hamiltoniens (les phénomènes dissipatifs comme l'émission spontanée y sont faibles). Dans la suite de ce mémoire, nous nous limiterons à ce type de systèmes. Nous supposerons de plus que la dimension de l'espace des phases est petite (ce paramètre n'est en effet pas indispensable à l'apparition du chaos : le jeu de billard français possède 6 degrés de liberté - deux par bille - et sa dynamique est chaotique).

Un système hamiltonien unidimensionnel indépendant du temps est toujours intégrable, l'énergie étant l'unique constante du mouvement. Les systèmes hamiltoniens chaotiques les plus simples sont donc bidimensionnels indépendants du temps (exemple : l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense, cf. parties III à V), ou unidimensionnels dépendant du temps (exemple : l'atome d'hydrogène à une dimension en présence d'un champ électrique oscillant [76]-[82]).

D'une manière générale, il existe très peu de résultats démontrés sur les systèmes chaotiques. Bien souvent, on ne possède même pas la preuve du caractère chaotique du mouvement, mais de simples présomptions appuyées sur des calculs numériques.

On sait par exemple que le problème à trois corps possède moins de constantes du mouvement analytiques que de degrés de liberté. Il est cependant clair que le système (Soleil, Terre, Lune) a un mouvement régulier. Dans ce système, les différentes interactions ont des ordres de grandeur différents et l'on construit perturbativement (donc de façon approchée) des constantes du mouvement [145].

En revanche, quand les trois masses sont comparables, la dynamique du système peut être chaotique. Génériquement, le chaos apparaît lorsque deux interactions ont le même ordre de grandeur et des symétries différentes.

Dans un même système, il peut exister des portions de l'espace des

phases régulières et d'autres chaotiques. Quand on fait varier un paramètre (par exemple, l'intensité du champ extérieur appliqué) la proportion chaotique de l'espace des phases, nulle en régime perturbatif, augmente régulièrement, sans phénomène de seuil [85]. Sauf cas exceptionnel, il n'existe pas de transition brutale vers le chaos pour les systèmes de basse dimension.

I-4. Le chaos quantique

L'étude expérimentale du chaos hamiltonien se heurte à un écueil redoutable : les phénomènes dissipatifs. Il est bien difficile de réaliser une système macroscopique simple (à petit nombre de degrés de liberté) où l'on puisse négliger toute dissipation.

Cela est en revanche possible au niveau microscopique quand un petit nombre de particules élémentaires interagissent. Les noyaux atomiques excités constituent sans doute un des premiers systèmes où des comportements chaotiques hamiltoniens ont été observés [149]. Ce sont cependant des systèmes comportant un assez grand nombre de constituants élémentaires (quelques dizaines de nucléons) dont la dynamique est imparfaitement connue.

Les états de Rydberg atomiques en présence de champs extérieurs intenses (ou d'autres perturbations) sont de bon prototypes pour l'étude théorique (les lois d'interactions sont parfaitement connues et la dynamique peut être chaotique, cf. partie III) et expérimentale.

Bien que les atomes de Rydberg soient réputés pour leur comportement semi-classique, ce sont des systèmes intrinsèquement quantiques. Expérimentalement, on observe des niveaux d'énergie, des probabilités d'excitation optique...

L'atome de Rydberg en champ intense est avant tout un système quantique dont la dynamique classique peut être chaotique. La question est alors : y a-t-il une manifestation du caractère chaotique (ou régulier) du mouvement classique dans les propriétés (quantiques évidemment) du système, ou en une formule lapidaire :

Existe-t-il un chaos quantique ?

La réponse, calquée sur la définition classique et consistant à rechercher dans le système quantique une sensibilité aux conditions initiales est négative : l'équation d'évolution du système (Eq. de Schrödinger) est linéaire et ne peut donc pas présenter cette sensibilité.

Une réponse plus subtile est à rechercher dans les propriétés des niveaux d'énergie et des états propres du système [149]-[152].

A ce titre, l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense constitue un prototype pour l'étude du chaos quantique (voir parties III à V), car les études numériques et expérimentales sont possibles. Il permet de progresser dans la définition de la notion de "chaos quantique" et de

lui donner une assise presque aussi bien fondée que pour le chaos classique.

I-5. Méthode générale de traitement

Généralement, le potentiel perturbateur appliqué sur l'atome d'hydrogène n'est pas liant : champ électrique ou magnétique uniforme (l'électron peut s'ioniser dans le direction du champ), interaction d'un atome avec son image électrique dans une paroi métallique... Dans la limite des champs ultra-intenses, les solutions du problème sont souvent connues (niveaux de Landau en champ magnétique intense), mais le spectre est généralement composé de résonances plutôt que d'états discrets. Bien souvent, les effets d'ionisation spontanée et les manifestations du chaos n'ont pas été clairement dissociées. Comme nous le verrons, il s'agit de deux phénomènes totalement distincts.

L'approche "naturelle" que nous utilisons consiste à étudier la modification de la dynamique et de la symétrie coulombienne par le champ extérieur. Une approche complémentaire consisterait à étudier la modification des propriétés de symétrie de la perturbation extérieure par le champ coulombien, les deux approches devant se raccorder dans le régime intermédiaire. Hormis dans quelques cas simples, cette approche reste à développer. De plus, les résultats expérimentaux ont été essentiellement obtenus dans les régions de champs où le spectre est "lié" et n'ont fait qu'effleurer la région des champs ultra-intenses.

Dans la partie II de ce chapitre, nous rappelons brièvement les résultats essentiels obtenus sur l'atome d'hydrogène en champ électrique intense qui possède une symétrie dynamique "parabolique". Il s'agit d'un cas typique de mouvement régulier. Les parties III, IV et V sont consacrées à l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense et aux phénomènes de chaos. La dynamique classique du système est discutée dans la partie III. Les approches numériques que nous avons effectuées et les caractérisations du chaos quantique obtenues sont traitées dans la partie IV. Enfin, la partie V détaille les approches purement algébriques (perturbation à de grands ordres) de ce problème. A notre avis, une meilleure compréhension du chaos quantique, c'est-à-dire allant plus loin que des constatations purement numériques (même si elles sont renforcées par des arguments semi-quantitatifs), nécessite ce type d'approche.

Les calculs développés dans ce chapitre concernent exclusivement l'atome d'hydrogène non relativiste. Un aperçu des méthodes utilisables pour les états de Rydberg d'autres atomes est donné dans le chapitre IV.

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP ELECTRIQUE INTENSE

II-1. Hamiltonien - Spectre quasi-discret ou continu

Le hamiltonien a été établi dans le chapitre II (cf. § II-1. et Eq. II-58). En unités atomiques, il vaut :

$$H = H_0 + V \qquad \text{(III-1)}$$

avec

$$\begin{cases} H_0 = \dfrac{p^2}{2} - \dfrac{1}{r} \\ V = F\,z \end{cases}$$

(F désigne le champ électrique en unités atomiques $F_c \simeq 5{,}14\ 10^{11}$ V/m). L_z est une constante du mouvement (cf. Eq. II-59). Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons à une série de valeur de L_z=M fixée.

Le potentiel vu par l'électron, représenté sur la figure (II-4) décroît indéfiniment dans la direction $z<0$. A priori, il n'existe aucun état lié dans le système, mais un spectre continu d'énergie. Mathématiquement, il y a une importante discontinuité qualitative dès que F est non nul, aussi petit soit-il.

Cependant, quand F est suffisamment petit, les niveaux d'énergie restent quasi-discrets : les états quasi-liés sont très faiblement couplés au continuum d'ionisation dans la direction $z<0$ par effet tunnel à travers la barrière de potentiel de la figure (II-4) (représentée dans sa partie la plus étroite, le long de l'axe z, sur la figure III-1) [154]-[157]. Le sommet de la barrière est le point-col de la figure (II-4). En ce point, on a :

$$\begin{cases} z = -\dfrac{1}{\sqrt{F}} \\ E = E_c = -2\sqrt{F} \end{cases} \qquad \text{(III-2)}$$

L'énergie E_c, appelée énergie critique, sépare a priori les parties continue et quasi-discrète du spectre. Le spectre est quasi-discret si

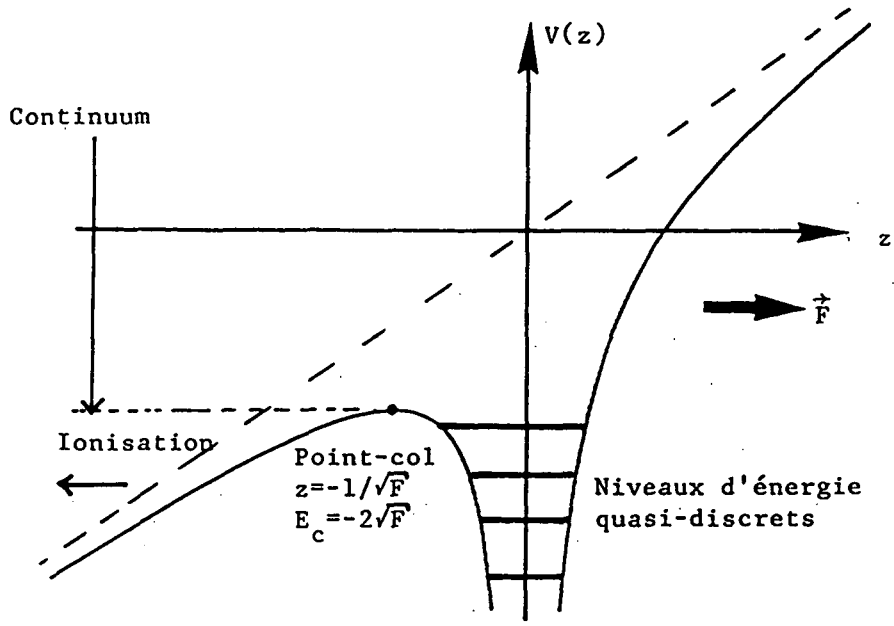


Figure III-1 : Potentiel vu par l'électron le long de l'axe z. Le point-col (maximum de potentiel le long de z, minimum perpendiculairement a cet axe) sépare le spectre en niveaux d'énergie quasi-discrets et continuum. Les états quasi-discrets peuvent s'ioniser par effet tunnel à travers la barrière de potentiel.

($n=1/\sqrt{-2E}$ désigne le nombre quantique principal effectif) :

$$\frac{F}{4E^2} = F\, n^4 < \frac{1}{16} \qquad \text{(III-3)}$$

La condition (III-3) fournit une valeur approchée du champ électrique nécessaire pour ioniser un état de Rydberg. Il dépend fortement de n et constitue donc une méthode de détection sélective des différents états de Rydberg très utilisée dans les expériences sur jet atomique. On applique une rampe croissante de champ électrique, et on détecte les particules (ions ou électrons) correspondant à l'ionisation successive des différents états de Rydberg. Le processus global est assez compliqué : il dépend de l'état considéré et de la vitesse de variation du champ électrique [75]. Néanmoins, la valeur numérique de l'équation (III-3) est le plus souvent en bon accord avec l'expérience.

*Remarques : * En mécanique classique, le mouvement est lié pour $E<E_c$. Pour $E>E_c$, la région de l'espace classiquement accessible s'ouvre vers $z \to -\infty$ et l'atome peut s'ioniser (cf. § II-3).*
** Pour les états de valeur de $L_z=M\neq 0$, le terme d'énergie centrifuge*

repousse l'électron de l'axe z. Celui-ci ne peut plus passer par le point-col. Il en résulte une augmentation de l'énergie critique avec |M| suivant la loi approximative [155] :

$$E_c = -2\sqrt{F} + |M|\, F^{3/4} + \frac{3}{16} M^2 F \qquad \text{(III-4)}$$

Dans la suite de cette partie, nous étudions essentiellement le cas M=0. Tant que |M| « n, les conclusions sont similaires.

II-2. Séparabilité en coordonnées paraboliques - Symétrie parabolique- Constantes du mouvement

Nous avons mentionné au chapitre II (§ II-1.b.β. et II-2.c.) que l'hamiltonien du système (Eq. III-1) est séparable en coordonnées paraboliques ($\xi=r+z$, $\eta=r-z$, φ) ou semi-paraboliques ($\mu=\sqrt{\xi}$, $\nu=\sqrt{\eta}$, φ) dans les formalismes classique et quantique [158]-[162].

L'équation de Schrödinger se découple alors en deux équations différentielles sur ξ et η (cf. Eq. II-77). L'équation selon ξ peut être interprétée comme une équation de Schrödinger à une dimension dans un potentiel $(M^2-1)/8\xi^2 - Z_1/2\xi + F\xi/8$ pour une énergie E/4.

Au terme centrifuge près, ce potentiel est la somme d'un potentiel coulombien et d'un terme d'effet Stark. L'équation selon la coordonnée η s'interprète de la même façon.

Les constantes de séparation Z_1 et Z_2 jouent donc le rôle des charges effectives le long des coordonnées ξ et η, leur somme étant la charge totale du noyau.

En coordonnées semi-paraboliques, les équations (II-77) se récrivent :

$$\begin{cases} \left[-\left(\dfrac{d^2}{d\mu^2} + \dfrac{1}{\mu}\dfrac{d}{d\mu} - \dfrac{M^2}{\mu^2} \right) - 2E\,\mu^2 + F\,\mu^4 - 4Z_1 \right] f_1(\mu) = 0 \\ \left[-\left(\dfrac{d^2}{d\nu^2} + \dfrac{1}{\nu}\dfrac{d}{d\nu} - \dfrac{M^2}{\nu^2} \right) - 2E\,\nu^2 - F\,\nu^4 - 4Z_2 \right] f_2(\nu) = 0 \end{cases} \qquad \text{(III-5)}$$

avec $$Z_1 + Z_2 = 1$$

Ce sont les équations de Schrödinger d'oscillateurs harmoniques de pulsation $\sqrt{-2E}$, comportant un terme centrifuge, d'énergie $2Z_1$ (ou $2Z_2$) perturbées par un terme quartique attractif (selon μ) ou répulsif (selon ν). Les potentiels selon μ et ν sont représentés schématiquement sur la figure (III-2).

Ces équations généralisent l'équivalence atome d'hydrogène-système d'oscillateurs obtenue au chapitre I (§ IV-4 et Eq. I-172). Elles expriment l'existence d'une symétrie dynamique que l'on qualifiera de "parabolique".

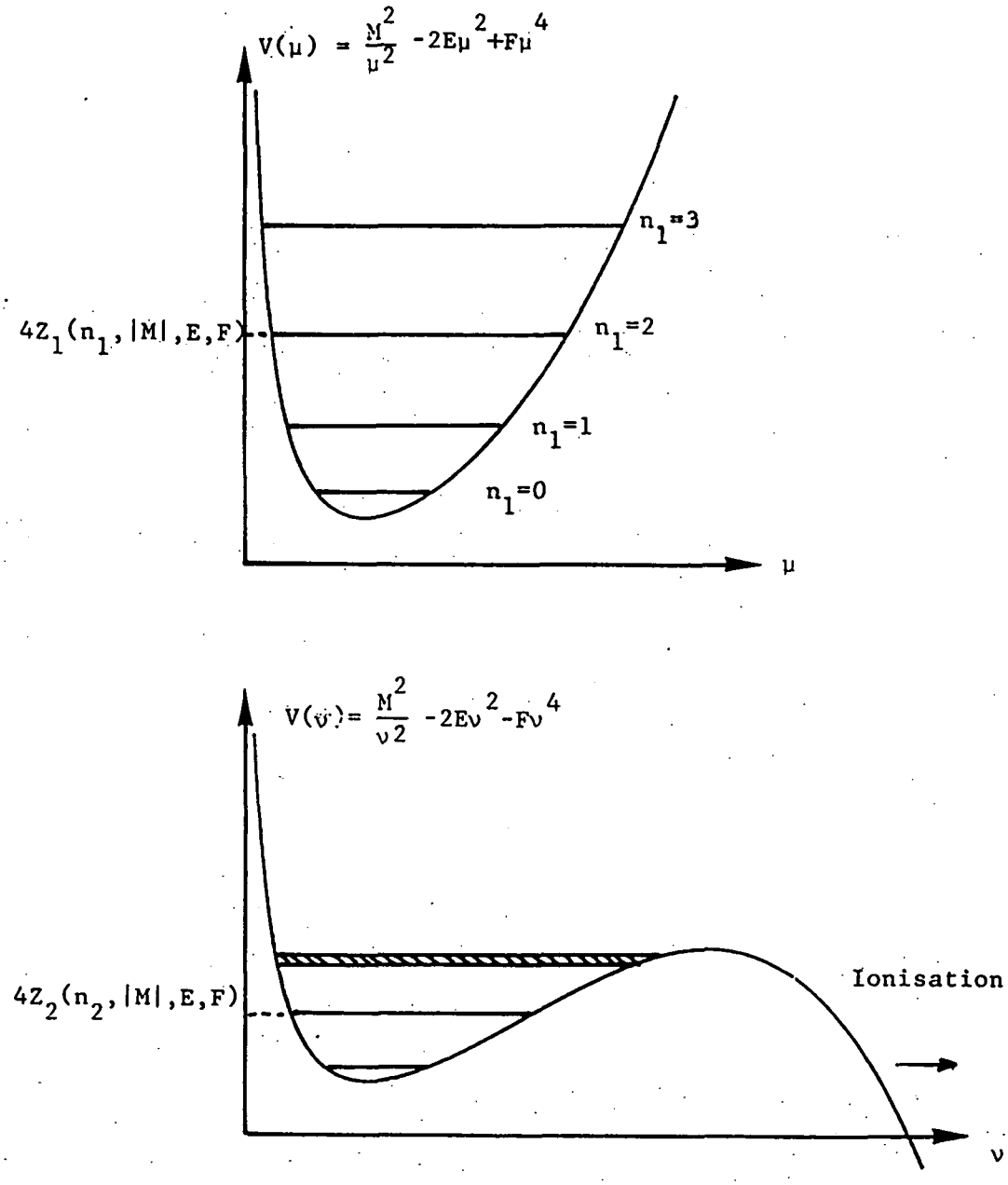


Figure III-2 : Potentiels effectifs vus par l'électron selon les directions $\mu=\sqrt{r+z}$ et $\nu=\sqrt{r-z}$ (représentés ici pour $E<0$).

Le potentiel est liant dans la direction μ : il y a donc des niveaux discrets caractérisés par le nombre quantique $n_1 \geqslant 0$. Dans la direction ν, le potentiel n'est pas liant et le spectre est continu. En-dessous de l'énergie critique parabolique, des niveaux quasi-discrets sont localisés dans le creux de potentiel près de l'origine.

Une constante du mouvement indépendante de l'hamiltonien H et de L_z s'obtient en éliminant l'énergie E entre les deux équations (III-5) (ou II-77) (cf. § II-3.b. du chapitre I).

On définit $\vec{\mathcal{A}}$, vecteur de Runge-Lenz généralisé par [100] :

$$\vec{\mathcal{A}} = \frac{1}{2}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p}) - \frac{\vec{r}}{r} + \frac{1}{2}(\vec{r}\times\vec{F}) \times \vec{r} \qquad \text{(III-6)}$$

H, L_z et $\mathcal{A}_z$ forment un ensemble complet d'observables qui commutent :

$$[H, L_z] = [H, \mathcal{A}_z] = [L_z, \mathcal{A}_z] = 0 \qquad \text{(III-7)}$$

Le spectre de $\mathcal{A}_z$ est :

$$\mathcal{A}_z\ \Phi_{E,Z_1,Z_2,M} = (Z_2-Z_1)\ \Phi_{E,Z_1,Z_2,M} = (1-2Z_1)\ \Phi_{E,Z_1,Z_2,M} \qquad \text{(III-8)}$$

qui généralise l'équation (I-62).

Notons de plus que le système est invariant par renversement du temps. Les états propres resteront donc doublement dégénérés en ± M (sauf pour M=0) (dégénérescence de KRAMERS).

II-3. Energie critique parabolique - Calcul du spectre [158][159]

Le potentiel anharmonique de l'oscillateur selon la direction μ est liant. En conséquence, le spectre de Z_1 est discret. Les états propres sont repérés par le nombre quantique parabolique n_1 (entier $\geqslant 0$), nombre de noeuds de la fonction d'onde le long de μ. A champ F fixé, plutôt que de caractériser un état propre du système par le nombre quantique M et les valeurs de Z_1 (Z_2 s'en déduisant par $Z_2=1-Z_1$) et de l'énergie E, on peut utiliser les nombres quantiques n_1 et M et l'énergie E :

$$Z_1 = Z_1\ (n_1,\ |M|,\ E,\ F) \qquad \text{(III-9)}$$

En champ nul, le spectre de Z_1 est donné par l'équation (I-57). En champ quelconque, le spectre de Z_1 est obtenu de manière approchée par une quantification WKB du mouvement le long de la coordonnée μ [158]-[163].

Le long de la coordonnée ν, le potentiel vu par l'électron est très différent, l'anharmonicité quartique étant répulsive. Pour E<0, il y a un puits de potentiel près de l'origine séparé d'un continuum d'ionisation $\nu\to\infty$ par une barrière de potentiel. Le maximum de cette barrière définit une énergie critique parabolique E_c^p en-deça de laquelle l'équation selon ν possède des niveaux d'énergie quasi-discrets. Pour $|M| \ll n$, elle vaut :

$$E_c^p = -2\sqrt{Z_2 F} = -2\sqrt{F}\sqrt{1-Z_1(n_1, |M|, E_c^p, F)} \qquad \text{(III-10)}$$

L'équation (III-10) définit implicitement l'énergie critique parabolique en fonction de n_1, $|M|$ et F.

L'allure du spectre d'énergie à n_1 fixé est la suivante (voir Fig. III-3) :

- Pour $E < E_c^p(n_1,|M|,F)$, l'équation (III-5) le long de la coordonnée ν possède des niveaux d'énergie quasi-discrets repérés par le nombre quantique parabolique n_2 (entier $\geqslant 0$), nombre de noeuds de la fonction d'onde. Ces niveaux sont faiblement couplés au continuum d'ionisation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel le long de ν. Leur largeur augmente avec l'énergie et se calcule approximativement par une méthode semi-classique WKB [160].

- Pour $E > E_c^p(n_1,|M|,F)$, le spectre est continu. Les états propres sont des états de diffusion.

L'énergie critique parabolique E_c^p est toujours supérieure à l'énergie critique E_c déduite des simples considérations énergétiques (comparer les Eq. III-2 et III-10). Dans l'intervalle $[E_c, E_c^p(n_1) = \sqrt{Z_2}\, E_c]$, il existe des niveaux d'énergie quasi-discrets non prévus par le raisonnement simpliste du paragraphe (II-1). C'est une conséquence directe de la symétrie dynamique "parabolique" du système : l'ionisation d'un état d'énergie $E < E_c^p(n_1)$ vers un continuum d'ionisation associé à une valeur différente de n_1 (telle que $E > E_c^p(n_1)$) est autorisée du point de vue énergétique, mais interdite par la symétrie dynamique (absence de couplage entre les différents canaux). Il s'agit d'une situation comparable à l'existence d'états atomiques métastables vis-à-vis de l'émission spontanée.

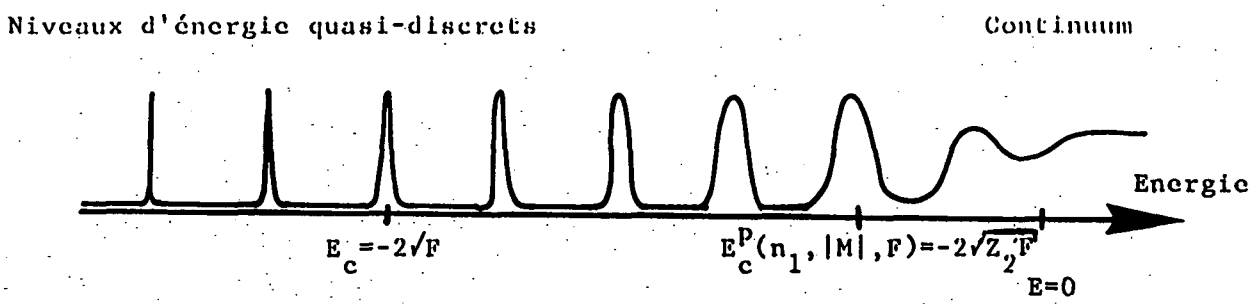


Figure III-3 : Allure du spectre d'énergie pour une série de n_1 fixé (le spectre total est la superposition de toutes les séries pour $n_1 \geqslant 0$). En-dessous de l'énergie critique parabolique E_c^p (supérieure à l'énergie critique "naïve" E_c), les niveaux d'énergie sont quasidiscrets. L'existence de niveaux quasidiscrets dans l'intervalle $[E_c, E_c^p]$ est une manifestation directe de la symétrie dynamique parabolique de l'effet Stark hydrogénoïde.

A champ électrique fixé, l'énergie critique parabolique $E_c^p(n_1)$

croît avec n_1. Pour $Z_1 \ll 1$, (correspondant aux états $n_1 \ll n_2$, cf. Eq. I-57), elle est proche de l'énergie critique naïve E_c (Eq. III-2). Pour $Z_2 \ll 1$, (correspondant aux états $n_2 \ll n_1$), elle est très proche de 0. On peut donc observer des niveaux d'énergie quasi-discrets presque jusqu'à la limite d'ionisation en champ nul [164][165].

Sur un multiplet hydrogénoïde donné, les niveaux d'énergie supérieurs ($n_1 \gg n_2$) sont les plus stables vis-à-vis de l'ionisation. Ceci n'est pas surprenant si l'on songe qu'ils sont localisés dans le demi-espace z>0 (cf. Fig. II-8) et n'explorent pas la partie "ionisante" du potentiel.

*Remarques : * Classiquement, les mouvements le long des coordonnées μ et ν sont périodiques et bornés en-dessous de l'énergie critique parabolique. A cause de l'existence d'une symétrie dynamique, le mouvement n'est jamais chaotique (les trois constantes du mouvement sont données par l'équation III-7).*

** La constante de séparation Z_1 (Eq. III-9) croît avec n_1. Pour n_1 suffisamment grand, Z_1 devient supérieur à 1 et $Z_2=1-Z_1$ négatif. Dans ces conditions, le puits de potentiel le long de la coordonnée ν n'existe plus : le spectre quasi-discret disparaît.*

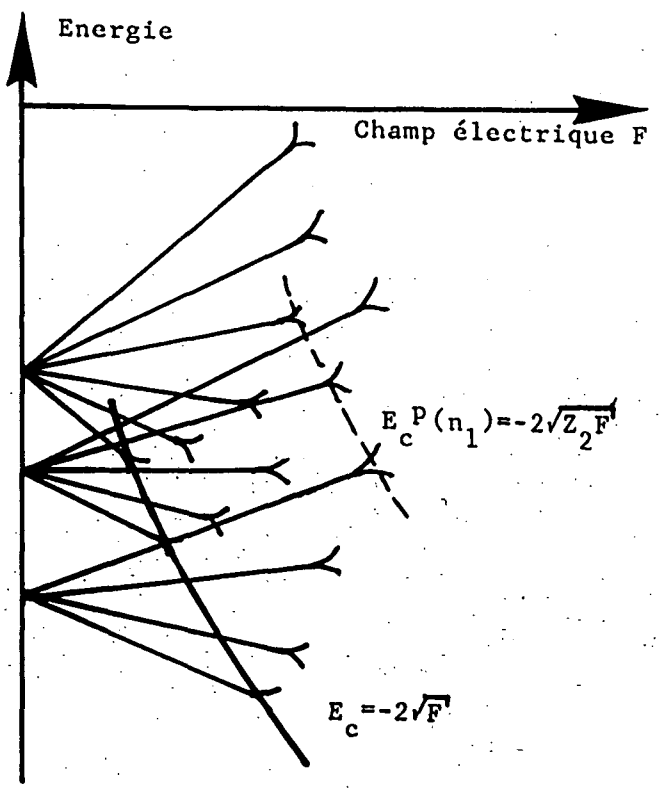


Figure III-4 : Allure schématique des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ électrique intense (une seule valeur de M est représentée). En champ faible, les niveaux quasi-discrets se croisent. En champ intense, les niveaux s'élargissent et se "diluent" dans le continuum au-dessus de l'énergie critique parabolique $E_c^P(n_1)$. Les niveaux inférieurs des multiplets Stark hydrogénoïdes s'ionisent les premiers.

II-4. Allure des diagrammes Energie = f(champ électrique)

La figure (III-4) représente l'allure typique d'un diagramme "Energie en fonction du champ électrique".

Dans le régime de champ très faible étudié au chapitre II, on observe des multiplets Stark de niveaux équidistants (régime d'"inter-ℓ-mixing"). Dans le régime d'"inter-n-mixing" où les multiplets adjacents commencent à se recouvrir (d'après l'équation II-75, ceci se produit pour $F > 1/3n^5$), il ne se passe... rien de nouveau, c'est-à-dire que les niveaux d'énergie se croisent. En effet, les états qui se croisent correspondent à des valeurs différentes du nombre quantique n_1 et sont donc totalement découplés. C'est une conséquence de la séparabilité du problème. Pour l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense, il n'existe pas de symétrie dynamique exacte et on observe des (petits) anticroisements de niveaux (cf. § IV-3.a.).

L'existence de croisements de niveaux est caractéristique de l'effet Stark hydrogénoïde et de sa symétrie dynamique "parabolique".

L'étude détaillée des énergies et des fonctions d'onde a été effectuée par E. LUC-KOENIG et A. BACHELIER [158][159], par intégration numérique des équations (III-5). Un point de vue un peu différent sur ce problème a été donné par D. HARMIN [161][162]. Nous ne détaillerons pas ici ces approches très complètes.

II-5. Groupe dynamique SO(2,2)

Les équations (III-5) peuvent être interprétées à l'aide du groupe dynamique SO(2,2) de l'atome d'hydrogène (groupe dynamique à L_z=M fixé, voir chapitre I). En effet, les opérateurs figurant dans ces équations s'expriment facilement en fonction des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ du groupe SO(2,2) dont les expressions sont données par les formules (I-185). On obtient :

$$\begin{cases} \left(S_3^{(\alpha)} + \alpha^3 F\,(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)})^2 - \alpha Z_1\right) f_1(\mu) = 0 \\ \left(T_3^{(\alpha)} - \alpha^3 F\,(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)})^2 - \alpha Z_2\right) f_2(\nu) = 0 \end{cases} \qquad \text{(III-11)}$$

avec $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \quad \text{et} \quad Z_1+Z_2 = 1$$

Ces équations peuvent également être obtenues par la méthode générale décrite au paragraphe II-3 du chapitre II (séparation de l'équation II-46).

Sous la forme (III-11), les équations se prêtent bien aux calculs algébriques. Dans la base propre de $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$ (base Sturmienne parabolique, cf. § IV-8, chapitre I), les éléments de matrice des

générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ sont bien connus (Eq. I-190). Ils ne couplent entre eux que les niveaux voisins. Dans cette base, les équations (III-11) s'interprètent comme des équations aux valeurs propres de matrices en forme de bande (cf. § IV-2.c.).

Remarque : Quand l'énergie est positive, le choix $\alpha=1/\sqrt{2E}$ permet d'écrire des équations algébriques un peu différentes des équations (III-11).

II-6. Développements perturbatifs

Les équations (III-11) se prêtent bien à un développement perturbatif de Rayleigh-Schrödinger en puissances de F.

A l'ordre 0, les états propres sont les produits d'états propres de $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$. La perturbation ne couplant un état propre quelconque qu'à un nombre fini d'autres états propres (règles de sélection sur les élements de matrice de $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$), les sommes sur les niveaux intermédiaires, intervenant dans les calculs des ordres successifs, sont toujours des sommes finies exactement calculables.

Le développement de Rayleigh-Schrödinger de l'énergie des niveaux a été (péniblement) calculé à la main jusqu'à l'ordre 4. H.J. SILVERSTONE [166] a calculé les 17 premiers ordres sur ordinateur. Donnons ici les 3 premiers ordres (l'ordre 1 a été donné au chapitre II, formule II-75) :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$$

$$\begin{cases} E^{(0)} = -\dfrac{1}{2n^2} \\ E^{(1)} = \dfrac{3}{2}\, n\,(n_1-n_2)\,F \\ E^{(2)} = -\dfrac{1}{16}\,(17n^2 - 3(n_1-n_2)^2 - 9M^2 + 19)\, n^4\, F^2 \\ E^{(3)} = \dfrac{3}{32}\,(n_1-n_2)\,(23n^2 - (n_1-n_2)^2 + 11M^2 + 39)\, n^7\, F^3 \end{cases} \qquad \text{(III-12)}$$

Les termes d'ordre pair sont négatifs et symétriques par échange de n_1 et n_2, les termes d'ordre impair sont du signe de (n_1-n_2) et antisymétriques.

Notons que, en-dessous de l'énergie critique (i.e. $Fn^4 < 1/16$, régime des niveaux quasi-discrets), le terme d'ordre 1 est largement prépondérant : le terme quadratique est environ 25 fois plus petit.

L'ordre de grandeur du terme d'ordre p est $(n^4F)^p/n^2$. Cela signifie que nous avons un développement en puissances du paramètre n^4F. A priori, le paramètre que l'on s'attend à trouver dans un développement est le rapport $V/\Delta E$ où V est un ordre de grandeur de la perturbation et ΔE l'écart entre deux niveaux d'énergie. Pour l'effet Stark hydrogénoïde, V est de

l'ordre de n^2F et ΔE de l'ordre de $1/n^3$: on s'attend donc à un développement en puissances de Fn^5. En réalité, il se produit pour les états excités des compensations entre les différents termes intervenant à un ordre donné et le résultat final est plus petit d'un facteur n.

Une conséquence importante est que le traitement quantique perturbatif, a priori établi sous la condition $Fn^5 \ll 1$ (région d'"inter-ℓ-mixing" où les multiplets adjacents restent bien séparés) reste valable tant que $Fn^4 \ll 1$, même dans le régime d'"inter-n-mixing" où les multiplets sont mélangés. Ceci réconcilie les approches perturbatives classique et quantique dont les domaines d'application étaient a priori différents (cf. § I-1 du chapitre II). Ce phénomène est tout à fait général : il est également observé pour l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (cf. § V-2).

Remarque : L'utilisation d'une base Sturmienne adaptée au groupe dynamique SO(2,2) est indispensable pour ces calculs perturbatifs. Dans une base hydrogénoïde usuelle, la perturbation V=Fz relie un niveau d'énergie donné à une infinité de niveaux (discrets et continuum), ce qui rend en pratique incalculables les sommations sur les niveaux intermédiaires. Au contraire, les bases Sturmiennes sont discrètes et permettent de représenter exactement l'effet de tous les niveaux d'énergie (discrets et continuum) grâce à un nombre fini d'éléments de matrice.

Pour les états peu excités, on a calculé numériquement un grand nombre d'ordres de perturbation (jusqu'à 150) [167][168].

La série de perturbation possède le même comportement que la série de perturbation obtenue pour l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (cf. partie V) : divergence rapide des coefficients, rayon de convergence nul [169] lié au caractère autoionisant des niveaux d'énergie. En arrêtant le développement à l'ordre où la somme est à peu près stabilisée, on obtient une valeur approchée de la position des niveaux quasi-discrets, l'incertitude sur la somme étant de l'ordre de grandeur de la largeur du niveau [170].

Diverses méthodes (approximants de Padé [171]-[173], somme au sens de Borel [167], cf. § V-4) permettent de resommer cette série. Bien que les éléments de la série soient réels, les subtilités mathématiques sont telles qu'elles conduisent à prévoir une somme, et donc une énergie, complexes [167] ! Les énergies ainsi obtenues coïncident exactement avec les pôles de la fonction de Green : la partie réelle est le centre de la résonance, la partie imaginaire sa demi-largeur. La bonne convergence de ces méthodes semble intimement liée à la séparabilité du problème. Elle est très affectée par l'existence des phénomènes de chaos (cf. § V-4).

II-7. Diagonalisation numérique

Dans le régime de champ assez faible, on peut obtenir les niveaux

d'énergie quasi-discrets par diagonalisation numérique du hamiltonien. Si l'on utilise la base hydrogénoïde des états propres en champ nul, le résultat est assez rapidement catastrophique dans le régime d'"inter-n-mixing" [174] : la perturbation V couple (presque) tous les niveaux entre eux, même en base parabolique. De plus, l'effet du continuum est négligé.

La base Sturmienne parabolique ne possède pas ces inconvénients. La matrice à diagonaliser a une forme de bande, ce qui permet des calculs numériques efficaces (cf. § IV-2.).

Quand les niveaux d'énergie ne sont plus quasi-discrets, des méthodes plus élaborées (rotation des coordonnées [175][176]) fournissent des résultats en accord avec les calculs numériques d'intégration des équations (III-5) [158][159] et les calculs perturbatifs aux grands ordres [167].

II-8. Modulations Stark

Au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul, il n'existe plus que des continua d'ionisation. Certaines études expérimentales [164][165][177]-[179] ont montré dans certaines conditions l'existence de modulations de la section efficace de photoionisation à partir d'un niveau peu excité, de profondeur dépendant beaucoup de l'état de départ et des polarisations lumineuses utilisées.

Ce phénomène, connu sous le nom de modulations Stark, a reçu une interprétation simple [159] confirmée par des expériences ultérieures [100][164][165]. Donnons-en l'idée directrice. L'état supérieur de chaque multiplet hydrogénoïde (n_2=0) est le plus stable vis-à-vis de l'ionisation (cf. § II-3). Légèrement en-dessous du seuil E=0, il subsiste donc une série de niveaux quasi-discrets n_2=0. Quand on augmente l'énergie, cette série s'élargit rapidement pour donner les modulations Stark [164][165]. La largeur des modulations est environ l'écart entre deux niveaux quasi-discrets n_2=0, c'est-à-dire l'écart entre deux multiplets hydrogénoïdes consécutifs. En champ nul, il vaut $1/n^3$. Le régime de champ intense ici atteint correspond à $Fn^4 \simeq 1$; on en déduit une largeur des modulations variant comme $F^{3/4}$, en accord avec l'expérience et des évaluations plus raffinées.

La profondeur des modulations dépend crucialement de la répartition de la force d'oscillateur à l'intérieur d'un multiplet hydrogénoïde. Celle-ci a été discutée au paragraphe II-2.e. du chapitre II. Elle n'est importante que si l'état supérieur n_2=0 est notablement excité. L'excitation d'états M=0 à partir d'un état parabolique n_2=0 ou d'un état sphérique de parité $(-1)^{M+1}$ sont des critères favorables (voir discussion détaillée dans les références [100] et [165]).

Enfin, notons que ces modulations Stark de la force d'oscillateur vers le continuum sont a priori différentes des résonances Quasi-Landau en champ magnétique intense composées de niveaux discrets (cf. partie IV). Elles n'ont un aspect semblable qu'à basse résolution.

III - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE : DYNAMIQUE CLASSIQUE

III-1. Hamiltonien - Nature du mouvement

Nous considérons un modèle non-relativiste de l'atome d'hydrogène. On a montré (voir chapitre II) que l'on peut séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif. Dans le référentiel de Larmor (tournant à la vitesse $\vec{\omega}_L = -q\vec{B}/2m$, cf. § III-1.b., chapitre II), le hamiltonien du système en unités atomiques est :

$$H = H_0 + V \qquad \text{(III-13)}$$

avec

$$\begin{cases} H_0 = \dfrac{p^2}{2} - \dfrac{1}{r} \\ V = \dfrac{\gamma^2}{8}\rho^2 = \dfrac{\gamma^2}{8}(x^2+y^2) \end{cases}$$

où γ désigne le champ magnétique (dirigé le long de l'axe z) en unité atomique $B_c \simeq 2{,}3506\ 10^5$T.

En coordonnées cylindriques, l'angle polaire φ se sépare (L_z est une constante du mouvement). On obtient le hamiltonien suivant ($\rho=\sqrt{x^2+y^2}$) :

$$H = \frac{p_\rho^2+p_z^2}{2} + \frac{L_z^2}{2\rho^2} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2+z^2}} + \frac{\gamma^2}{8}\rho^2 \qquad \text{(III-14)}$$

Il s'agit donc d'un système <u>hamiltonien bidimensionnel</u>, indépendant du temps. Il appartient à la classe la plus simple des systèmes pouvant présenter une dynamique chaotique (cf. partie I).

A priori, ce système ressemble beaucoup à l'atome d'hydrogène en champ électrique intense (Eq. III-1) qui, outre l'énergie et L_z, possède une constante du mouvement supplémentaire (Eq. III-6). On a longtemps cherché un système de coordonnées séparant l'hamiltonien (III-13) ou une constante du mouvement. Vaine recherche ! Le mouvement est chaotique (cf.

§ III-4.c.) et cette constante du mouvement n'existe pas.

Le potentiel vu par l'électron est représenté sur la figure (II-13) dans le cas $L_z=0$. Il est liant dans la direction ρ, mais possède une vallée le long de l'axe z. Quand l'énergie totale est positive, l'électron peut s'ioniser le long de cet axe.

Dans le cas $L_z \neq 0$, le terme centrifuge $L_z^2/2\rho^2$ écarte le minimum de potentiel de l'axe z et augmente sa valeur. Le seuil d'ionisation dans le référentiel de Larmor est :

$$E_{ionisation}(\text{Larmor}) = \frac{\gamma}{2} |L_z| \qquad \text{(III-15)}$$

Dans le référentiel du laboratoire, l'énergie est modifiée par le terme paramagnétique $\gamma L_z/2$ (cf. § III-1.b. du chapitre II), d'où :

$$E_{ionisation}(\text{Laboratoire}) = \frac{\gamma}{2} (L_z + |L_z|) \qquad \text{(III-16)}$$

III-2. La limite champ ultra-intense

La limite des champs très faibles a été étudiée au chapitre II. Quand au contraire, le champ magnétique est très intense, on peut négliger l'interaction coulombienne. A l'ordre le plus bas, les mouvements selon z (uniforme) et ρ séparent. Dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, le potentiel est harmonique. La trajectoire est donc une ellipse de centre 0 dans le référentiel de Larmor parcourue à la pulsation $\gamma/2$. Dans le référentiel du laboratoire, ce mouvement se combine avec le mouvement relatif des deux référentiels (rotation de pulsation $\gamma/2$). La trajectoire est alors un cercle (dont le centre dépend des conditions initiales) parcourue à la pulsation cyclotron $\omega_c = -\frac{qB}{m} = \gamma$ (en unités atomiques).

A énergie fixée, l'augmentation du champ magnétique se traduit par une diminution des dimensions atomiques perpendiculairement au champ. On peut alors traiter au premier ordre le champ coulombien dans la direction du champ magnétique; l'électron voit un potentiel coulombien moyenné par le mouvement transversal rapide, dans lequel il peut être piégé. On obtient ainsi des atomes allongés le long de l'axe z aux dimensions transverses très réduites.

III-3. Equivalence avec un système d'oscillateurs

III-3.a. Variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$

Au chapitre II, nous avons établi l'équivalence entre l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense et un système d'oscillateurs harmoniques selon les cordonnées $\mu = \sqrt{r+z}$ et $\nu = \sqrt{r-z}$, couplés par un terme en $\gamma^2\mu^2\nu^2(\mu^2+\nu^2)$ (cf. § III-1.e. du chapitre II, Eq. II-127). Ce dernier peut être étudié en utilisant le groupe dynamique SO(2,2) et les variables

dynamiques associées $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ (décrites dans la partie I du chapitre II). Les équations du mouvement en fonction du temps oscillateur τ (relié au temps réel t par $dt/d\tau=2r$) ont été écrites au chapitre II (Eq. II-26, II-30 et II-129).

III-3.b. Le cas $L_z=0$ - Variables dynamiques cylindriques

Dans les situations expérimentales courantes, L_z est petit devant le nombre quantique principal effectif $\varepsilon = 1/\sqrt{-2E}$. Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons donc en détail le cas :

$$\boxed{L_z = 0}$$

Pour les petites valeurs de L_z, des conclusions analogues sont obtenues.

Les variables dynamiques cylindriques $(S_3^{(\alpha)},T_3^{(\alpha)},\varphi_S,\varphi_T)$ définies par les équations (II-31) (ou II-34) sont alors bien adaptées. Rappelons brièvement leur signification physique. $S_3^{(\alpha)}$ (resp. $T_3^{(\alpha)}$) est l'énergie de l'oscillateur selon μ (resp. ν) et φ_S (resp. φ_T) la phase de cet oscillateur. Ces quatre variables dynamiques sont canoniquement conjuguées et, en l'absence de perturbation extérieure, elles décrivent simplement le mouvement coulombien dans l'espace des phases : $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$ sont constants, φ_S et φ_T évoluent linéairement avec le temps oscillateur τ.

Un autre système de coordonnées dynamiques dans l'espace des phases est constitué des variables $(U_3^{(\alpha)},X_3^{(\alpha)},\varphi_U,\Delta\varphi)$ obtenues par somme et différence des précédentes (Eq. II-32). Lors du mouvement coulombien, $U_3^{(\alpha)}$ (somme des énergies des deux oscillateurs), $X_3^{(\alpha)}$ (différence des énergies), $\Delta\varphi$ (déphasage des deux oscillateurs) sont constants, φ_U (phase globale) évolue linéairement avec τ.

En présence de la perturbation diamagnétique, le hamiltonien du système "oscillateur" s'écrit (cf. Eq. II-128) :

$$H' = 2\sqrt{-2E}\left[S_3^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} + \frac{\gamma^2}{2(-2E)^2} S_3^{(\alpha)}\, T_3^{(\alpha)}\,(1+\cos\varphi_S)(1+\cos\varphi_T) \left(S_3^{(\alpha)}\,(1+\cos\varphi_S) + T_3^{(\alpha)}\,(1+\cos\varphi_T)\right)\right] \qquad \text{(III-17)}$$

avec $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$

Au cours du mouvement, il est constant et vaut H'=2 (cf. Eq. II-27). Les équations d'évolution des variables dynamiques s'obtiennent à l'aide de l'équation (II-129).

III-3.c. Invariance d'échelle

On a mentionné au chapitre II (§ III-1.c.) que le problème possédait une invariance d'échelle : la dynamique du système ne dépend que du paramètre $\boxed{\beta = \gamma^2/(-2E)^3}$. L'évolution des grandeurs invariantes d'échelle $\sqrt{-2E}\ S_3^{(\alpha)}$, $\sqrt{-2E}\ T_3^{(\alpha)}$, φ_S et φ_T ne dépend que de β.

Afin de simplifier l'écriture des équations, nous supposerons :

$$-2E = 1 \quad \text{et donc} \quad \alpha = 1 \tag{III-18}$$

Les trajectoires d'énergie différente se déduisent alors par simple homothétie sur $S_3^{(\alpha)}$ et $T_3^{(\alpha)}$. Nous omettrons de plus l'indice $\alpha = 1$. Le hamiltonien est alors :

$$H' = 2 = 2(S_3+T_3) + \beta\ S_3T_3(1+\cos\varphi_S)(1+\cos\varphi_T)\ (S_3(1+\cos\varphi_S) + T_3(1+\cos\varphi_T)) \tag{III-19}$$

Et les équations d'évolution sont :

$$\begin{cases} \dfrac{dS_3}{d\tau} = \beta\ S_3T_3\ \sin\varphi_S(1+\cos\varphi_T)\ (2S_3(1+\cos\varphi_S) + T_3(1+\cos\varphi_T)) \\ \dfrac{d\varphi_S}{d\tau} = 2 + \beta\ T_3(1+\cos\varphi_S)(1+\cos\varphi_T)\ (2S_3(1+\cos\varphi_S) + T_3(1+\cos\varphi_T)) \\ \text{et les équations symétriques par échange de S et T} \end{cases} \tag{III-20}$$

III-4. Simulations numériques - Sections de Poincaré

La solution générale des équations (III-20) est inconnue, mais celles-ci se prêtent très facilement à une résolution numérique (décrite au paragraphe I-2.d. du chapitre II).

Pour la partie purement numérique du calcul, le choix des variables dynamiques (coordonnées dans l'espace des phases) utilisées n'est pas très important. Elles peuvent être la position $\vec{r}$ et l'impulsion $\vec{p}$ (cf. Eq. II-39), les coordonnées cylindriques (ρ, z, p_ρ, p_z), les coordonnées "oscillateurs" (μ, ν, p_μ, p_ν) (cf. Eq. II-19), les variables dynamiques $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ adaptées au groupe dynamique SO(2,2) (cf. Eq. II-129), ou encore les variables dynamiques cylindriques (cf. Eq. III-20).

L'existence des constantes du mouvement (Energie et L_z) permet de contrôler les erreurs introduites par le calcul numérique en ajustant le pas d'intégration.

En revanche, l'exploitation des simulations numériques passe impérativement par le choix de variables dynamiques adaptées aux symétries du problème. La meilleure preuve en est que, dans les années 1979-1982, plusieurs études numériques utilisant des systèmes de coordonnées

inadaptées [108][180], n'ont pas réussi à identifier la constante du mouvement $\Lambda = 4\vec{A}^2-5A_z^2$ de Solov'ev dans le régime des champs faibles, alors que celle-ci apparaît très naturellement dans le bon système de coordonnées (cf. § III-1.e.ε. du chapitre II).

III-4.a. Choix du plan de section

Dans l'espace des phases de dimension 4, le mouvement a lieu sur la surface (de dimension 3) d'énergie constante. Si il existe une constante du mouvement supplémentaire (mouvement régulier), le mouvement a lieu sur une surface de dimension 2, que l'on appelle un "tore invariant".

Quand on coupe toutes les trajectoires par un plan, la section d'un tore invariant forme une courbe invariante directement visualisée sur une section de Poincaré (cf. § I-2.d.β. du chapitre II). Un exemple de tores invariants et courbes invariantes a été donné dans le traitement du diamagnétisme au premier ordre (Fig. II-24).

Nous avons exploité les résultats des simulations numériques du mouvement classique en réalisant des sections de Poincaré pour diverses valeurs du paramètre $\beta = \gamma^2/(-2E)^3$. Afin de visualiser sur une seule section de Poincaré l'ensemble de la dynamique, il est important de bien choisir le plan de section pour que toutes les trajectoires le coupe.

Les équations d'évolution (III-20) fournissent une réponse à ce problème. En effet, S_3 et T_3 sont par définition positifs ou nuls (cf. Eq. II-21). φ_S et φ_T sont donc des fonctions strictement croissantes du temps. Afin de conserver la symétrie entre $\vec{S}$ et $\vec{T}$, nous avons choisi de représenter la section $\varphi_U = (\varphi_S+\varphi_T)/2 = C^{te}$ (mod. π) dans le plan des variables conjuguées ($X_3 = T_3-S_3$, $\Delta\varphi = (\varphi_T-\varphi_S)/2$). La section de Poincaré obtenue est symétrique par rapport aux axes $X_3=0$ et $\Delta\varphi=0$. La projection de l'espace des phases accessible sur le plan de réprésentation est :

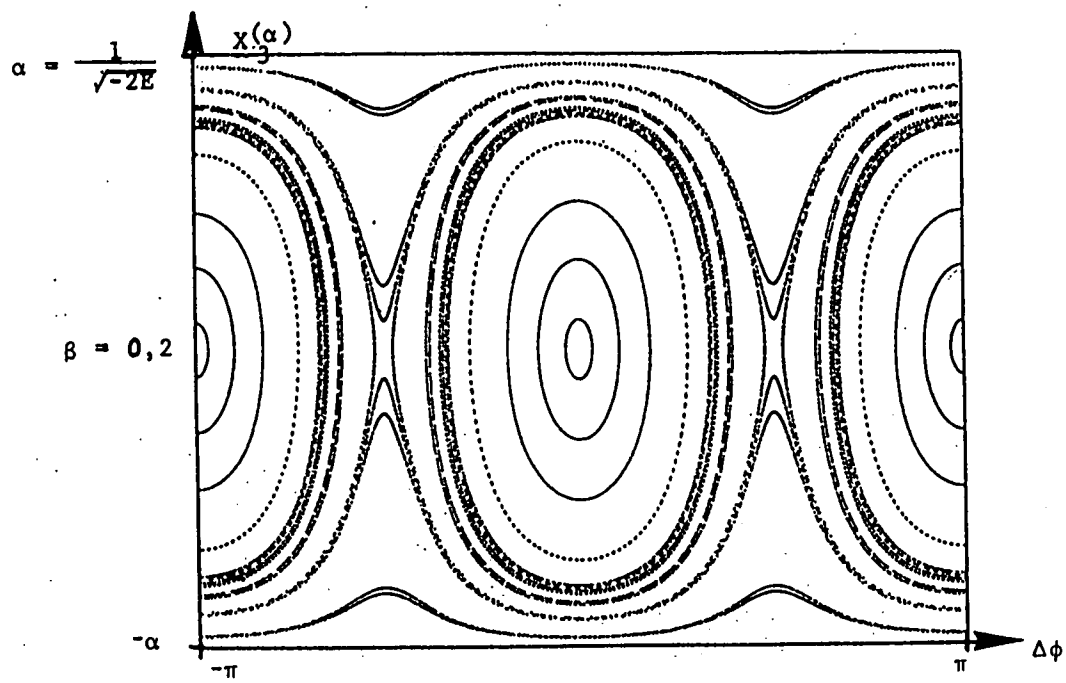
$$\begin{cases} -1 \leqslant X_3 \leqslant 1 \\ -\pi \leqslant \Delta\varphi \leqslant \pi \end{cases} \qquad \text{(III-21)}$$

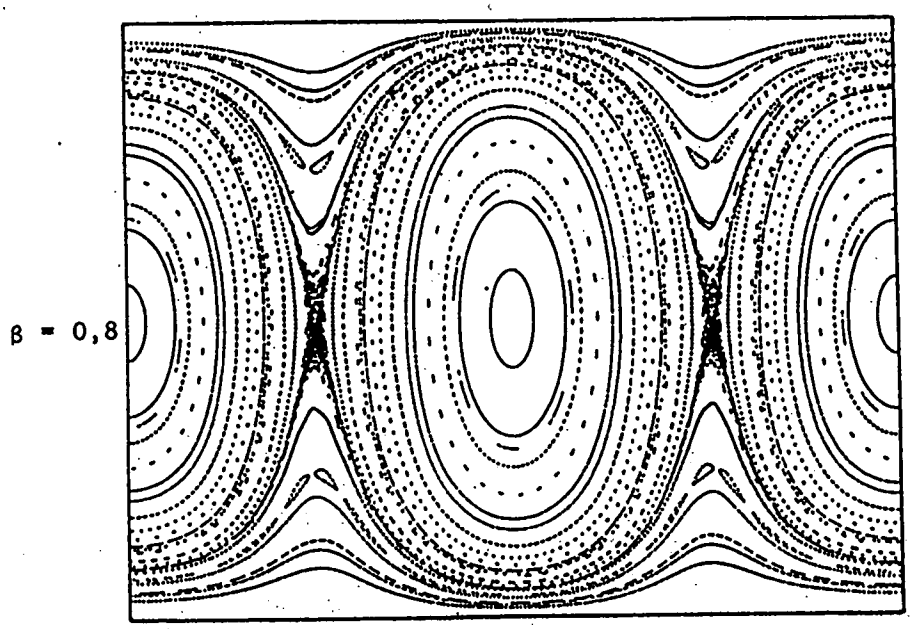
Dans la limite des champs faibles $\beta \to 0$, φ_S et φ_T varient de 2π à chaque période. La trajectoire coupe donc deux fois le plan $\varphi_U = (\varphi_S+\varphi_T)/2 = C^{te}$ (mod. π). Les structures observées sont donc dédoublées (cf. Fig. II-24). Ce dédoublement est le prix à payer pour conserver la symétrie d'échange $\vec{S} \longleftrightarrow \vec{T}$.

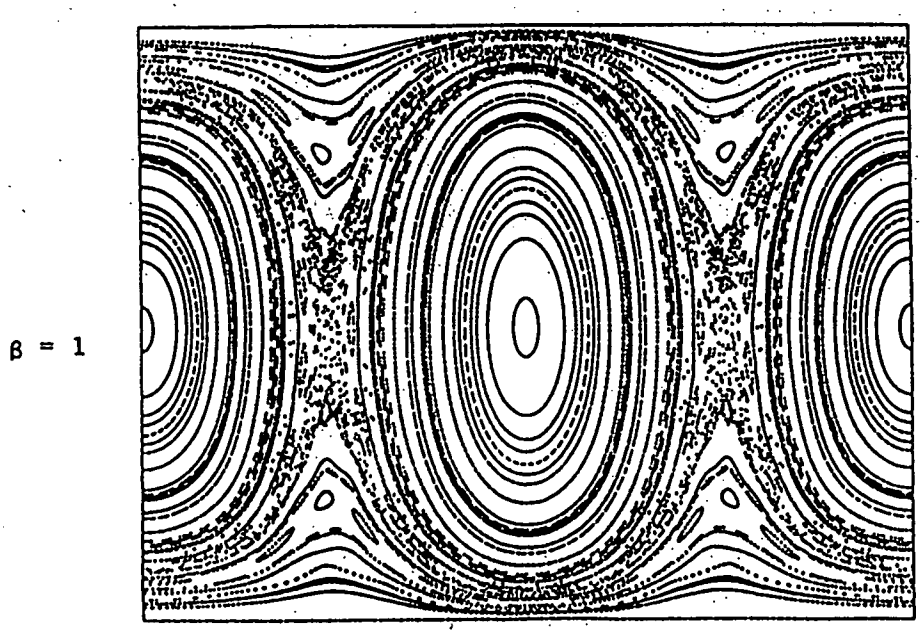
D'autres choix de section de Poincaré sont possibles ($\varphi_S=C^{te}$ par exemple). Toutes ces sections contiennent la même information.

III-4.b. Le régime régulier ($\beta \lesssim 0,8$)

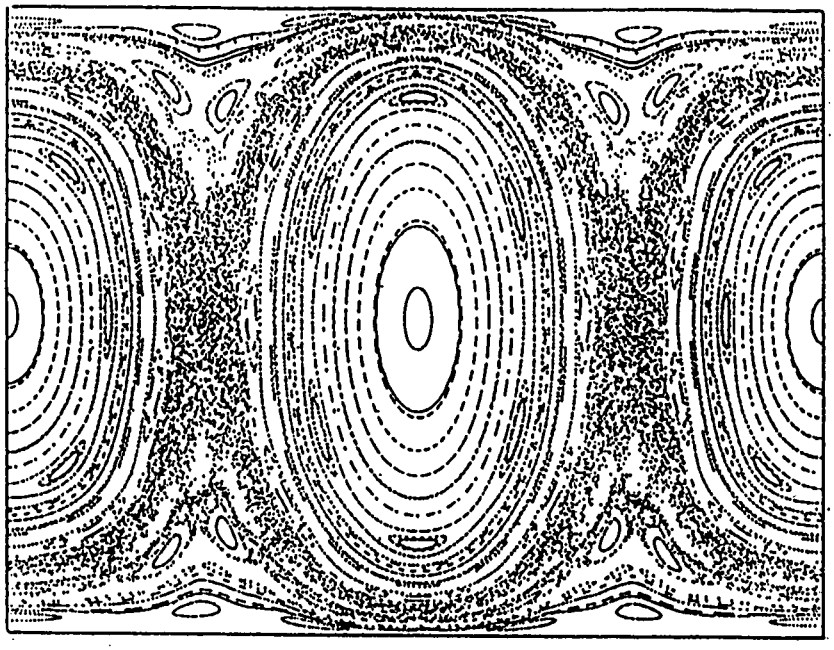
La figure (III-5) représente une série de sections de Poincaré dans le plan $\varphi_U = (\varphi_S+\varphi_T)/2 = 0$ (mod.π) pour des valeurs croissantes de β allant de 0,2 à 70 (voir $\beta = 0,01$ sur la figure II-24).


$\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$
$x(\alpha)$
$\beta = 0,2$
$-\alpha$
$-\pi$
π
$\Delta\phi$

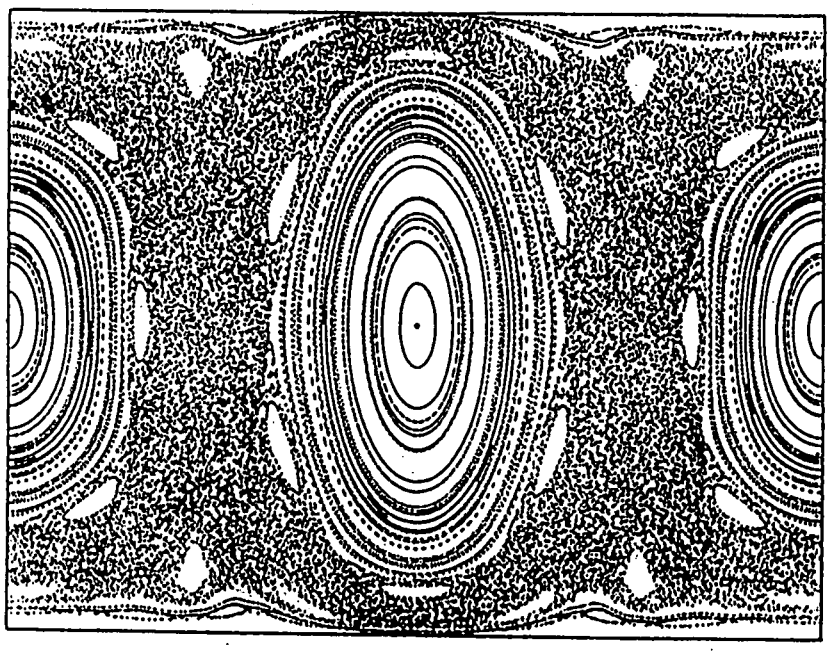

$\beta = 0,8$


$\beta = 1$

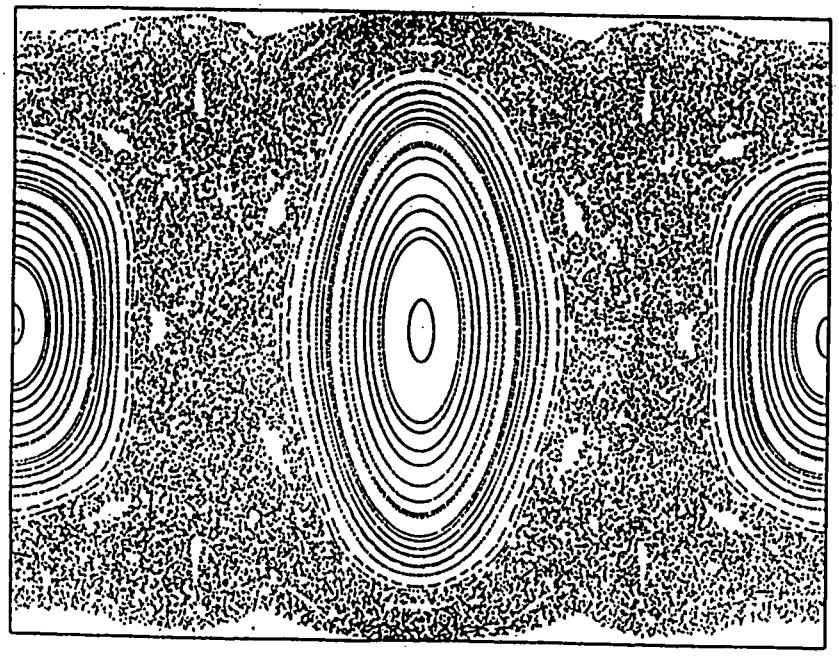
β = 1,35



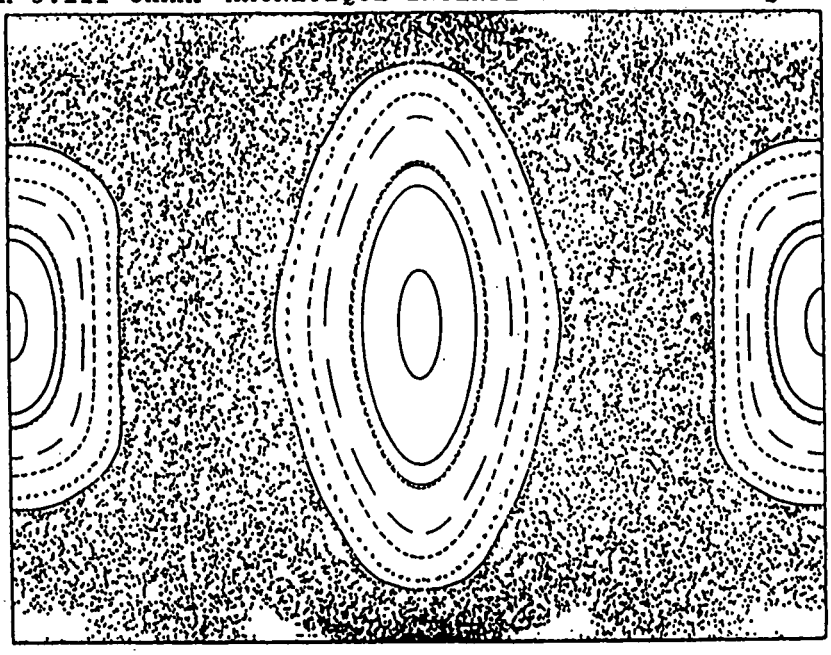
β = 2



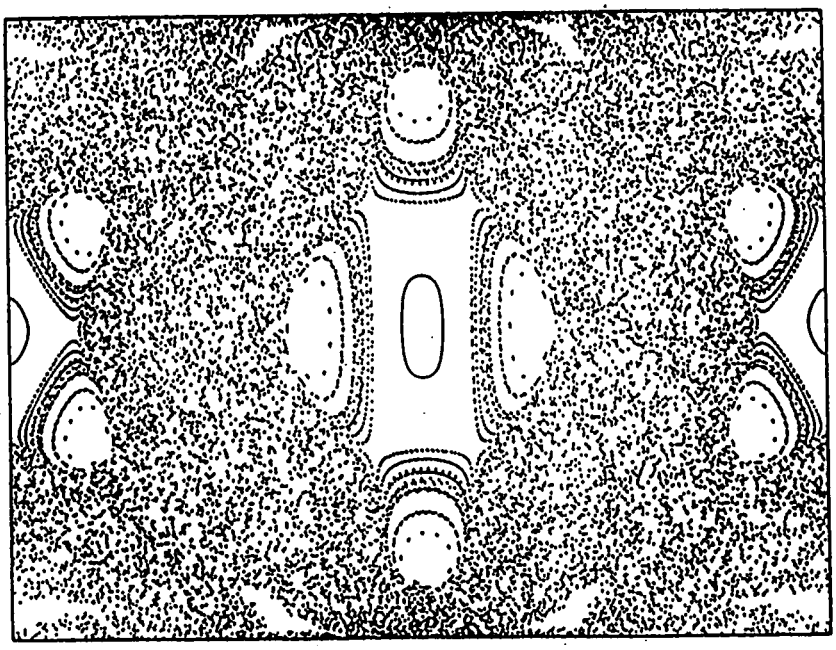
β = 2,5



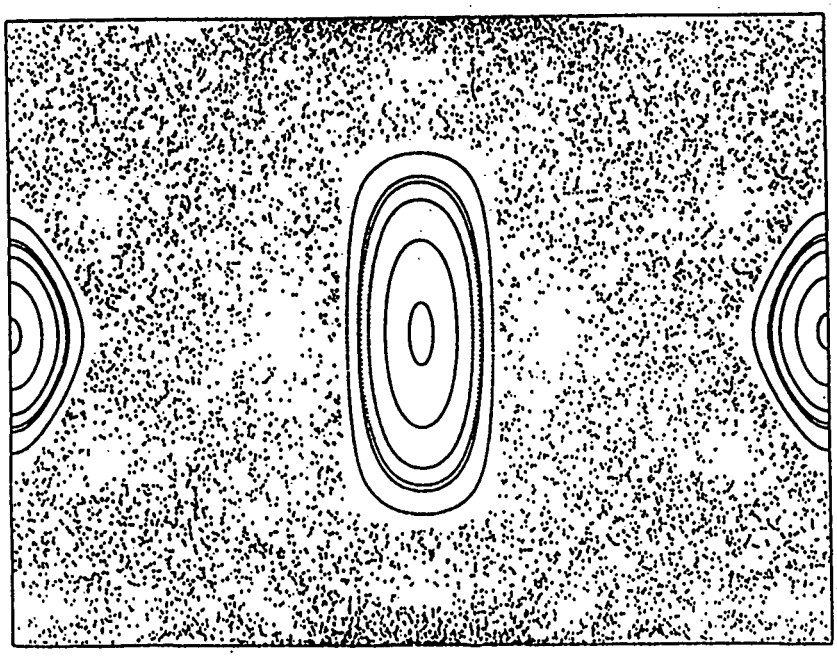
$\beta = 3$



$\beta = 4$



$\beta = 5$



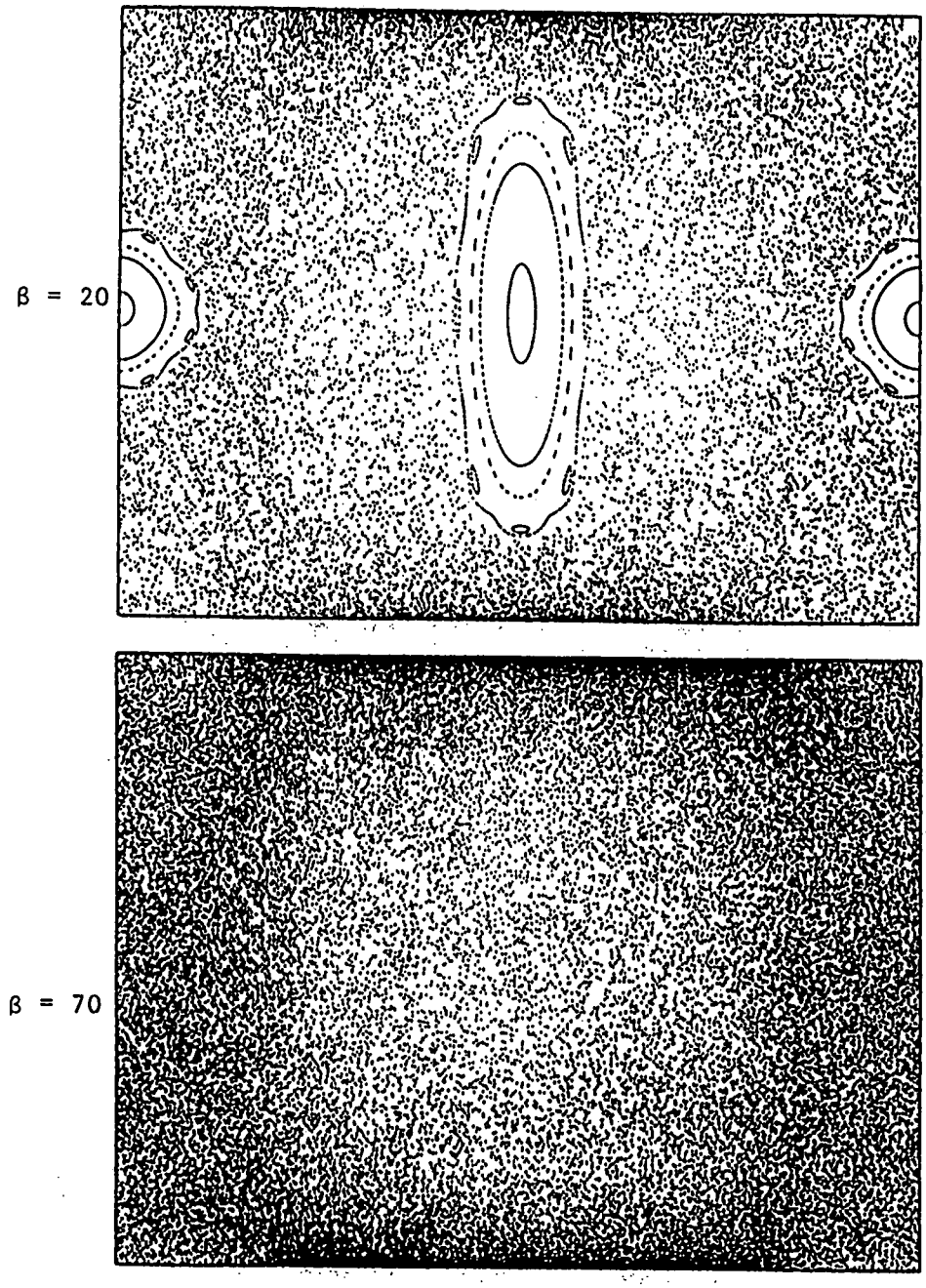


Figure III-5 : Sections de Poincaré obtenues pour différentes valeurs du paramètre $\beta = \dfrac{\gamma^2}{(-2E)^3}$. *Le plan de section est* $\varphi_U = \dfrac{\varphi_S + \varphi_T}{2} = 0$ *(mod. π). Les sections sont représentées dans le plan des variables conjuguées* $(X_3, \Delta\varphi)$. *Sur chaque section, l'espace des phases accessible est :*

$$\begin{cases} -1 \leqslant X_3 \leqslant 1 \\ -\pi \leqslant \Delta\varphi \leqslant \pi \end{cases}$$

Le mouvement est régulier pour $\beta<0,8$, *mixte régulier-chaotique pour* $0,8<\beta<60,638$ *et chaotique pour* $\beta>60,638$.

Ces figures possèdent deux caractéristiques communes :

• Le point (X_3=0, $\Delta\varphi$=0) au centre des figures est un point fixe. Il correspond à la trajectoire dans le plan z=0 perpendiculaire au champ magnétique. En effet, si la position initiale et l'impulsion sont dans le plan z=0, ils y restent indéfiniment. On a alors un mouvement à une dimension périodique le long de la coordonnée ρ (ce mouvement est étudié au paragraphe III-6). En coordonnées semi-paraboliques $(\mu,\nu)=(\sqrt{r+z}, \sqrt{r-z})$, on a à tout instant $\mu=\nu$ (et $p_\mu=p_\nu$) et donc $\vec{S}^{(\alpha)}=\vec{T}^{(\alpha)}$. Cette trajectoire correspond à une corrélation parfaite entre les oscillateurs selon μ et ν.

• De même, la trajectoire le long de l'axe z est toujours possible. La force diamagnétique y étant nulle, ce type de mouvement ne dépend pas du champ magnétique. En coordonnées semi-paraboliques, on a μ=0 si le mouvement a lieu sur le demi-axe z < 0, c'est-à-dire S_3=0 ou T_3=0, ou bien encore X_3= ±1. La phase φ_S (ou φ_T) n'est alors plus définie (l'oscillateur est au repos). Ce point fixe se traduit sur les sections de Poincaré par les courbes invariantes X_3= ±1. (Ce mouvement est étudié au paragraphe III-5).

Tant que β reste suffisamment petit (en pratique, β < 0,8), les sections de Poincaré restent qualitativement identiques à ce qu'elles sont en champ ultra-faible. Les deux trajectoires fermées (que l'on appelle également orbites périodiques) le long de l'axe z et dans le plan z=0 forment l'ossature du mouvement dans l'espace des phases. Chacune d'entre elles est entourée d'une famille de tores invariants "concentriques". Sur les sections de Poincaré, ils apparaissent comme des courbes invariantes centrées sur les points fixes.

Les tores invariants centrés sur l'orbite périodique z=0 sont associés à un mouvement rotationnel de l'électron (cf. § III-1.d. du chapitre II), les tores centrés sur l'orbite périodique le long de l'axe z sont associés à un mouvement vibrationnel de l'électron. Entre ces deux types de mouvement, il existe une séparatrice. Le mouvement est partout régulier [108][180].

III-4.c. Le régime mixte régulier-chaotique (0,8 < β < 60,638)

III-4.c.α. Destruction des courbes invariantes et tores invariants

Sur la section de Poincaré obtenue à β=0,8 (et sur les sections à β > 0,8, cf. Fig. III-5), on observe un phénomène nouveau : au lieu de se répartir sur une courbe invariante, les points d'intersection de certaines trajectoires se répartissent à peu près uniformément dans une surface qui sépare les mouvements rotationnels et vibrationnels. Les tores invariants (et leurs intersections avec le plan de section, les courbes invariantes) sont détruits : le mouvement dans l'espace des phases n'a plus lieu sur une surface de dimension 2, mais dans un volume de dimension 3. En

dehors de l'énergie totale E (et bien sûr de L_z), il n'existe pas de constante du mouvement, c'est-à-dire que le mouvement est chaotique.

Suivant les conditions initiales, pour un champ magnétique et une énergie fixés, le mouvement peut être régulier ou chaotique. Il n'y a cependant aucun recouvrement entre les régions chaotiques et régulières de l'espace des phases, même si elles sont fortement enchevêtrées (voir § III-4.c.δ.).

Quand l'intensité effective $\beta=\gamma^2/(-2E)^3$ du champ magnétique augmente, la partie chaotique de l'espace des phases augmente. Une mesure du caractère plus ou moins chaotique du mouvement pour une valeur fixée de β est la fraction volumique d'espace des phases chaotique (par rapport au volume total accessible). Cette fraction est représentée sur la figure (III-6). Une estimation grossière en a été donnée précédemment [181] en mesurant la fraction surfacique d'espace des phases chaotique sur une section de Poincaré (cette fraction dépend du plan de section choisi !).

Remarque : Lors de l'intégration numérique des équations du mouvement, le caractère chaotique se traduit par une grande sensibilité aux erreurs numériques (analogue à la sensibilité aux conditions initiales), ce qui nécessite une réduction du pas d'intégration. Même avec un pas très petit, ces erreurs s'accumulent : au bout de 10 à 50 "tours", elles sont suffisantes pour fausser totalement le résultat. Ceci n'a aucune importance en pratique : la trajectoire calculée remplit la partie chaotique de l'espace des phases comme le ferait la trajectoire réelle. Le "théorème" du pistage (non démontré dans notre cas particulier) assure qu'il existe une trajectoire réelle passant à proximité de la trajectoire calculée. Les erreurs numériques ne peuvent en aucun cas simuler un chaos qui n'existerait pas.

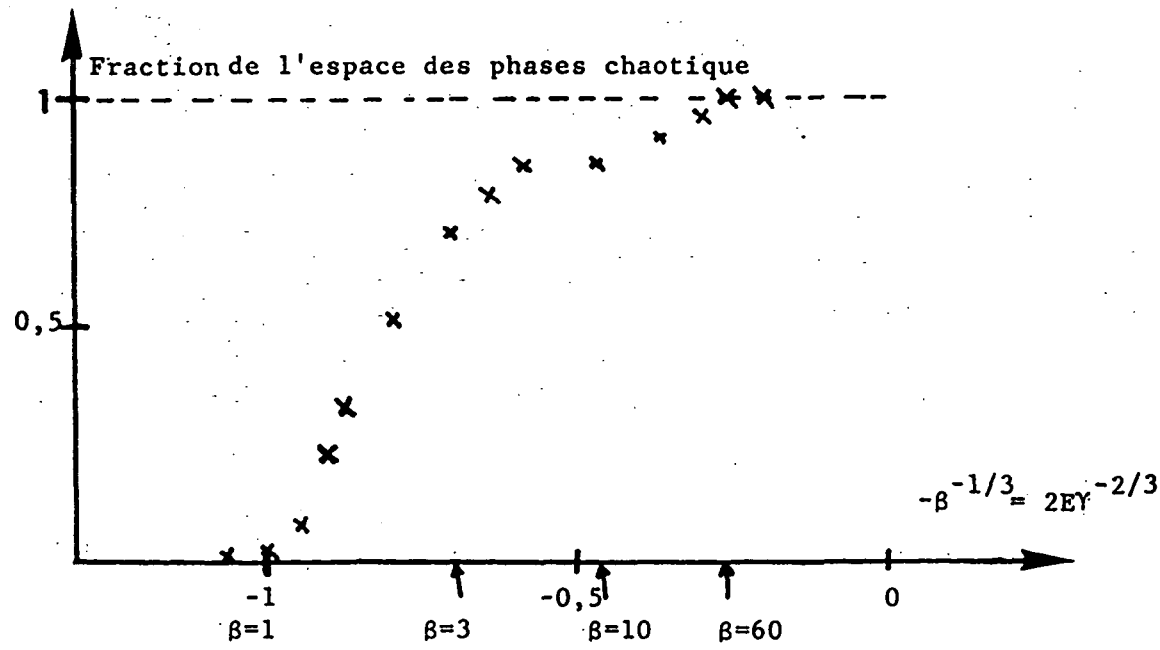


Figure III-6 : Fraction de l'espace des phases chaotique en fonction de β.

III-4.c.β. Trajectoire dans l'espace réel

Dans l'espace réel, le caractère chaotique ou régulier d'une trajectoire se manifeste clairement. Ceci est illustré sur la figure (III-7) montrant deux trajectoires régulière et chaotique "typiques" : la différence d'aspect saute à l'oeil...

Lorsque le mouvement est régulier, en un point donné l'impulsion ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs : en effet, les deux composantes de l'impulsion sont solutions des deux équations $H=C^{te}$ et $C=C^{te}$ (C étant la constante du mouvement supplémentaire). En général, ce nombre est petit. Par exemple, sur la figure (III-7), l'impulsion en un point donné ne peut prendre que deux valeurs suivant deux directions déterminées, d'où l'aspect régulier. En revanche, si le mouvement est chaotique, l'impulsion peut prendre une infinité de valeurs (dans toutes les directions) et les corrélations dynamiques entre position et impulsion disparaissent, d'où le caractère apparemment désorganisé des trajectoires.

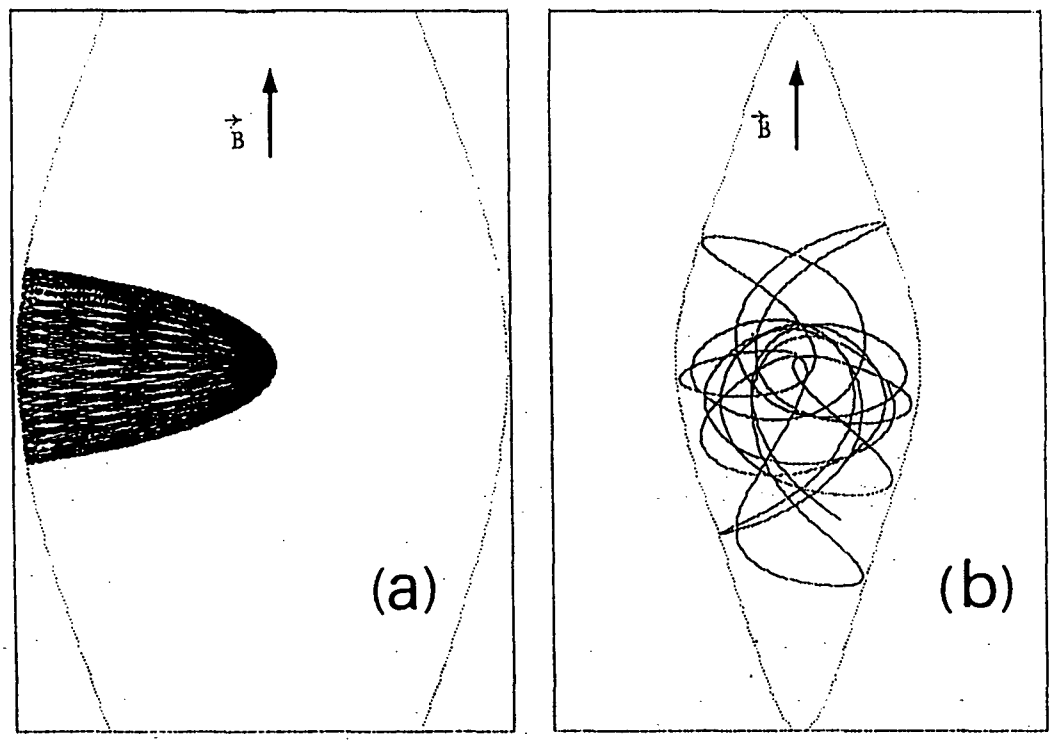


Figure III-7 : Deux trajectoires électroniques - typiques régulière (a) et chaotique (b). Elles sont obtenues pour les mêmes valeurs de l'énergie et du champ magnétique ($\beta=\gamma^2/(-2E)^3= 20$), mais pour des conditions initiales différentes. En pointillé, on a représenté la limite de l'espace accessible pour l'énergie (négative) considérée. Le caractère régulier ou chaotique du mouvement se manifeste par l'existence ou l'absence de corrélation dynamique entre la position et la direction de l'impulsion de l'électron.

III-4.c.γ. Lien entre chaos et symétries du système

La figure (III-5) montre que le chaos apparaît d'abord près de la séparatrice entre les mouvements rotationnel (au centre) et vibrationnel (sur les bords), c'est-à-dire pour les mouvements n'ayant pas de symétrie dynamique bien déterminée.

Ceci est assez naturel : au voisinage de la séparatrice, le système "hésite" entre les deux types de mouvement (la période tend vers l'infini, cf. § III-1.d.ε. du chapitre II), il est donc très sensible aux perturbations extérieures et l'apparition du chaos en est facilitée (pour ces trajectoires devenant chaotiques vers β=0,8, l'énergie diamagnétique vaut environ 10% de l'énergie coulombienne).

L'absence de symétrie dynamique approchée favorise l'apparition du chaos. La réciproque est également vraie : une symétrie dynamique approchée préserve de l'apparition du chaos et ce, d'autant plus efficacement que la symétrie est proche d'une symétrie exacte. Ainsi, les mouvements vibrationnels de symétrie parabolique approchée (cf. § III-3.i. du chapitre II) deviennent chaotiques aux alentours de β=2-3. Mais les mouvements rotationnels dont la symétrie "lambda" approchée (cf. § III-3.j. du chapitre II) est beaucoup plus exacte restent réguliers jusqu'à β=60.

Nous verrons dans la partie IV de ce chapitre que le lien entre les symétries du système et l'apparition du chaos est une des clés de l'analyse du chaos quantique. L'atome d'hydrogène en champ électrique intense constitue un cas extrême : la symétrie dynamique est exacte et le chaos inexistant.

III-4.c.δ. Résonances - Ilots secondaires

L'application de Poincaré associe a un point de la section de Poincaré situé sur une trajectoire, le point situé à l'intersection suivante de la trajectoire avec le plan de section. Si il exsite un tore invariant, elle applique la courbe invariante sur elle-même par une "rotation". On peut définir mathématiquement un nombre de rotation représentant le "nombre de tours" ainsi effectué sur la courbe invariante. Génériquement, le nombre de rotation est irrationnel et les images successives d'un point ne retombent jamais sur lui-même : la trajectoire n'est pas fermée, le mouvement est quasi-périodique. Le nombre de rotation peut ainsi être interprété comme le rapport des quasi-périodes du mouvement dans le plan de section et perpendiculairement à ce plan [85][145].

Donnons un exemple : dans le régime perturbatif étudié au chapitre II, on a calculé la période du mouvement séculaire. Le rapport entre la période du mouvement purement coulombien et cette période séculaire est le nombre de rotation. Son expression est en général compliquée (voir Eq. II-116 et II-118).

On montre que, pour un système non séparable, les termes brisant la séparabilité détruisent les courbes invariantes de nombre de rotation rationnel p/q. Génériquement, elles sont localement remplacées par une

famille de courbes invariantes entourant une orbite périodique.

Ce type de structure appelée îlots secondaires (d'ordre deux), apparaît à chaque fois qu'il y a résonance (i.e. rapport rationnel) entre les deux fréquences propres du système. On l'appelle résonance p:q.

Un exemple de résonance 1:4 est visible sur la figure (III-5), pour $\beta=4$. Les courbes invariantes centrées autour du point fixe central sont détruites et remplacées par des îlots secondaires.

Sur chaque courbe invariante de l'îlot secondaire, on peut de nouveau définir un nombre de rotation. Quand celui-ci devient rationnel, il apparaît des îlots tertiaires. Ce schéma se répète indéfiniment à des échelles de plus en plus petites, conduisant à une structure très complexe de l'espace des phases.

Entre les courbes invariantes d'ordre un et les îlots d'ordre deux, il existe une différence topologique importante. Génériquement, ces deux régions sont séparées par une région chaotique [85]. Cependant, quand les entiers p et q ne sont pas très petits, les îlots secondaires et la région chaotique de transition sont extrêmement petits, en fait invisibles sur les sections de Poincaré. On retrouve ainsi l'aspect régulier observé sur les figures. Seules les résonances basses sont observables facilement.

Pour l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense, il n'existe pour la grande majorité des valeurs de β qu'une seule région chaotique de taille appréciable servant de séparatrice entre les mouvements rotationnel et vibrationnel.

Remarque : Pour un système séparable, les tores rationnels subsistent et le mouvement est partout régulier.

III-4.d. Le régime complètement chaotique ($\beta > 60,638$)

Au-delà de $\beta = 60,638$, les courbes invariantes "rotationnelles" centrées autour du point fixe ($X_3=0$, $\Delta\varphi=0$) correspondant à la trajectoire dans le plan z=0 disparaissent. Le chaos a alors envahi totalement l'espace des phases (cf. Fig. III-5) [108][181].

Si l'on regarde en grand détail, on constate qu'il peut subsister de petites régions régulières avec des courbes invariantes. Ces régions sont de très petites tailles (inférieures à 10^{-3} du volume total de l'espace des phases, cf. § III-6). Dans la suite de ce mémoire, nous dirons que, au-dessus de $\beta = 60,638$, le mouvement est "complètement" chaotique bien qu'en toute rigueur, cela ne soit valable qu'à 99,9%.

Nous avons vérifié numériquement que, de plus, le mouvement est ergodique, c'est-à-dire qu'il remplit uniformément l'espace des phases accessible.

Notons que la limite $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \to \infty$ n'est pas la limite des champs ultra-intenses, mais la limite où l'espace des phases devient infini. Au-delà de cette limite d'ionisation, il est probable que le mouvement classique redevient régulier quand l'effet du champ magnétique est prépondérant (cf. § III-2).

III-5. L'orbite périodique le long de l'axe z - Etude analytique

En champ faible, il existe deux orbites périodiques fondamentales servant d'ossature aux tores invariants de l'espace des phases : l'orbite dans le plan z=0 (étudiée au § III-6) et l'orbite le long de l'axe z. Dans ce paragraphe, nous étudions analytiquement cette orbite et les tores invariants qui l'entourent.

Les deux orbites périodiques le long des demi-axes $z > 0$ et $z < 0$ sont symétriques (le hamiltonien III-13 est invariant par parité). Nous étudions ici l'orbite $z > 0$.

III-5.a. L'orbite $z > 0$

Sur cette trajectoire, la contribution diamagnétique est nulle. Le mouvement est donc indépendant du champ. La solution est très simple (cf. § I-2.c.γ. du chapitre II et Fig. II-1). $\vec{S}$ précesse autour de l'axe 3 à vitesse angulaire constante et $\vec{T}$ est au repos ($\vec{T}=\vec{0}$). Les équations horaires sont (cf. Eq. II-26) :

$$\begin{cases} \mu = 2\cos\tau \\ p_\mu = 2\sin\tau \\ \nu = 0 \\ p_\nu = 0 \end{cases} \qquad \text{(III-22)}$$

En utilisant les équations (II-21), on retrouve les équations horaires de $\vec{S}$ et $\vec{T}$. Sur cette orbite, seul l'oscillateur selon μ est excité.

III-5.b. Stabilité - Résonance paramétrique

Le caractère stable ou instable de l'orbite périodique conditionne la structure des courbes invariantes au voisinage du point fixe : si l'orbite est stable, il existe des tores invariants l'entourant (le mouvement est régulier). Localement, les courbes invariantes sont des ellipses entourant le point fixe. Un tel point fixe est appelé elliptique. Si, au contraire, l'orbite est instable, les tores invariants peuvent être détruits (le mouvement est alors chaotique). Si les tores invariants subsistent, les courbes invariantes sont localement des hyperboles (point fixe hyperbolique) [85].

Les équations du mouvement permettent une analyse linéaire de la stabilité au voisinage de l'orbite périodique. A l'ordre 1, on obtient pour le mouvement le long de la coordonnée ν :

$$\begin{cases} \dfrac{d\nu}{d\tau} = p_\nu \\ \dfrac{dp_\nu}{d\tau} = -\ (1 + 4\beta \cos^4\tau)\ \nu \end{cases} \qquad \text{(III-23)}$$

L'équation (III-23) est identique à l'équation de la résonance paramétrique [4]. C'est l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique dont la fréquence propre varie périodiquement avec le temps.

Un cas particulier de résonance paramétrique est bien connu : les équations de Mathieu [17] ressemblent aux équations (III-23), elles n'en diffèrent que par un terme en $\cos^2\tau$ au lieu de $\cos^4\tau$. Quand on fait varier la valeur de β, on trouve alternativement des intervalles où les solutions des équations de Mathieu sont quasi-périodiques ou bien exponentielles. Le même phénomène s'observe numériquement pour l'équation (III-23).

III-5.c. Résolution analytique

Une méthode générale de résolution consiste à développer la solution en puissance du paramètre β. Considérons la matrice de transfert M qui, à une condition initiale $(\nu(\tau=0), \mu(\tau=0))$ associe les mêmes coordonnées après une période de variation de τ :

$$(\ M\ ) \begin{pmatrix} \nu(\tau=0) \\ p_\nu(\tau=0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu(\tau=2\pi) \\ p_\nu(\tau=2\pi) \end{pmatrix} \qquad \text{(III-24)}$$

En développant la solution de l'équation (III-23) en puissances du paramètre β, on obtient les coefficients de M en puissances de β.

La matrice de transfert M contient toutes les informations utiles [85][182]. La conservation du volume dans l'espace des phases (théorème de Liouville) implique que le déterminant de M est +1. Les valeurs propres de M, qui conditionnent la stabilité du mouvement, ne dépendent que de sa trace :

- Si $|Tr(M)| < 2$.

M possède deux valeurs propres complexes conjuguées :

$$\exp(\pm i\alpha) = \frac{Tr(M)}{2} \pm i \sqrt{1 - \frac{(Tr(M))^2}{4}} \qquad \text{(III-25)}$$

Les solutions de l'équation (III-23) sont alors quasi-périodiques et bornées. L'orbite périodique est stable. $\alpha/2\pi$ est le nombre de rotation des courbes invariantes entourant le point fixe [85].

- Si $|Tr(M)| > 2$.

M possède deux valeurs propres réelles inverses :

$$\pm e^{\pm\lambda} = \frac{Tr(M)}{2} \pm \sqrt{\frac{(Tr(M))^2}{4} - 1} \qquad \text{(III-26)}$$

La solution générale de l'équation (III-23) est alors exponentiellement croissante avec le temps. L'orbite périodique est instable. Le coefficient λ mesure la vitesse de divergence de deux solutions initialement voisines : il est appelé exposant de Lyapounov [84][85][145].

Au bout d'un certain temps, la trajectoire s'écarte notablement de l'orbite périodique. L'analyse linéaire de stabilité est alors insuffisante.

Nous avons calculé le développement perturbatif de Tr(M) en puissances de β. Les deux ou trois premiers ordres sont obtenus à la main. Le calcul des ordres suivants se programme facilement sur un microordinateur. Nous avons ainsi calculé 80 ordres de perturbation. A chaque ordre, le coefficient est (à un facteur π^2 près) un nombre rationnel et la série est alternée. A l'ordre 3, par exemple, on a :

$$\frac{1}{2} Tr(M) = 1 - \frac{5}{8} \pi^2 \beta^2 + \frac{21}{64} \pi^2 \beta^3 + O(\beta^4) \qquad \text{(III-27)}$$

Afin de calculer efficacement la somme de cette série, nous avons utilisé des approximants de Padé [171]. La figure (III-8) représente ½Tr(M) en fonction de β. Notons que le calcul, même s'il est effectué sur ordinateur, est en fait complètement analytique. Cette figure montre bien l'alternance de régions stables ($\frac{1}{2}|Tr(M)| < 1$) et de régions instables ($\frac{1}{2}|Tr(M)| > 1$).

III-5.d. Résultats

Pour les petites valeurs de β, le mouvement le long de l'axe z est stable. Sur les sections de Poincaré, on a donc des courbes invariantes au voisinage des points fixes elliptiques $X_3 = \pm 1$ (cf. Fig. III-5). Les équations (III-25) et (III-27) permettent d'obtenir un développement perturbatif du nombre de rotation : à l'ordre 1, on retrouve le résultat obtenu au chapitre II pour la période du mouvement séculaire (Eq. II-117).

Quand β se rapproche de la valeur 2,08, Tr(M) tend vers 2 et, d'après l'équation (III-25) le nombre de rotation, rapport des fréquences propres du système, tend vers 1. Il y a alors résonance entre la fréquence du mouvement le long de z (fréquence purement coulombienne) et la fréquence de vibration dans le plan perpendiculaire au champ magnétique. Cette résonance déstabilise le mouvement le long de l'axe z et crée une bifurcation [84][85] : il apparaît une nouvelle trajectoire stable symétrique par rapport à l'axe z pour $\beta > 2{,}08$ (représentée sur la figure III-9). La géométrie de cette trajectoire stable évolue continûment

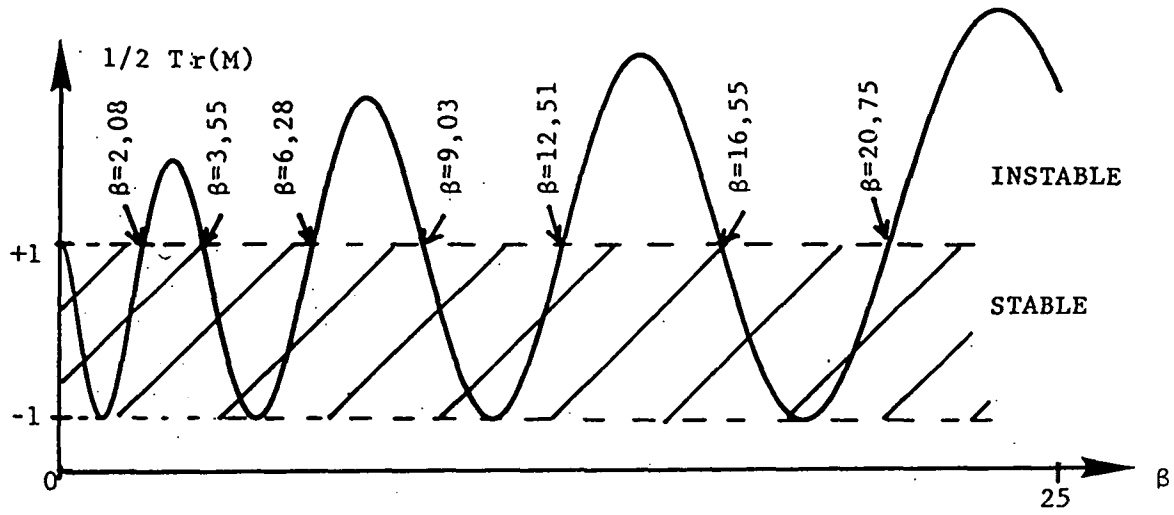


Figure III-8 : Demi-trace de la matrice de transfert associée à la stabilité linéaire de la trajectoire le long de l'axe du champ magnétique. La condition de stabilité est : $|\frac{1}{2}Tr(M)| < 1$.

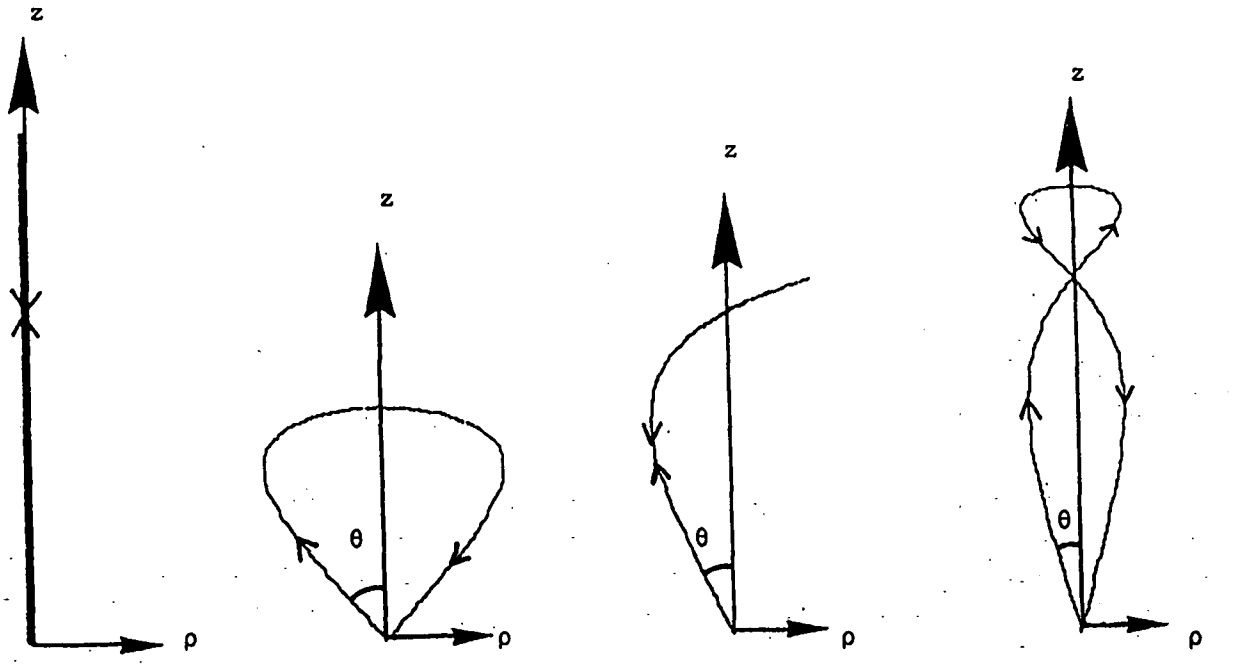


Figure III-9 : Quelques orbites périodiques résultant de la bifurcation de la trajectoire le long du demi-axe z>0 lorsqu'elle devient instable. A chaque bifurcation, une nouvelle trajectoire apparait avec un angle de départ à l'origine θ. A la bifurcation, θ=0.

avec β à partir de la trajectoire le long de l'axe z pour $\beta < 2{,}08$. Quand β continue à augmenter, cette trajectoire devient à son tour instable et il apparaît une nouvelle bifurcation. Le processus se répète indéfiniment pour des valeurs de plus en plus proches de β, conduisant au chaos vers $\beta=3$ (cf. Fig. III-5) [85][147][148].

Quand le mouvement le long de l'axe z redevient stable ($\beta \simeq 3{,}55$), de nouvelles courbes invariantes apparaissent au voisinage de $X_3 = \pm 1$. Elles sont détruites par une nouvelle résonance et une nouvelle série de bifurcations (vers $\beta=6{,}28$). Le processus se répète indéfiniment quand $\beta \to \infty$. A chaque résonance, il apparaît par bifurcation une orbite périodique au voisinage de l'axe z (cf. Fig. III-9). Des études théoriques [183]-[187] et expérimentales [131]-[132] récentes ont montré le rôle joué par ces orbites périodiques dans les spectres quantiques (cf. § IV-5.e.).

Numériquement, il se trouve que, au-delà de $\beta \simeq 3$ (première série de bifurcations), le mouvement vibrationnel au voisinage de l'axe z peut être considéré à une très bonne approximation comme complètement chaotique. Par exemple, dans l'intervalle [9,03 ; 12,51], la région régulière de l'espace des phases au voisinage de l'axe z a un volume relatif d'environ 10^{-4}, pratiquement négligeable.

III-6. L'orbite périodique dans le plan z=0 - Etude analytique

Les techniques perturbatives utilisées pour l'étude de l'orbite périodique le long de l'axe z se transposent sans difficulté pour l'étude de l'orbite périodique dans le plan z=0.

III-6.a. L'orbite périodique z=0

Cette orbite correspond à une corrélation maximum entre les deux oscillateurs selon $\mu = \sqrt{r+z}$ et $\nu = \sqrt{r-z}$. Elle est solution des équations (III-19) et (III-20) avec, à tout instant $\vec{S} = \vec{T}$. On obtient donc :

$$\begin{cases} \dfrac{dS_3}{d\tau} = 3\beta\, S_3^3 \sin\varphi_S\, (1+\cos\varphi_S)^2 \\ \dfrac{d\varphi_S}{d\tau} = 2 + 3\beta\, S_3^2\, (1+\cos\varphi_S)^2 \end{cases} \qquad \text{(III-28)}$$

avec

$$\frac{H'}{2} = 1 = 2S_3 + \beta\, S_3^3\, (1+\cos\varphi_S)^3 \qquad \text{(III-29)}$$

On a alors un système hamiltonien dont l'espace des phases est de dimension effective deux (puisque $S_3=T_3$ et $\varphi_S=\varphi_T$). Il s'intègre par simple quadrature des équations (III-28).

III-6.b. Stabilité - Résonance paramétrique

Pour étudier la stabilité de l'orbite périodique z=0, on fait une analyse linéaire au voisinage de la trajectoire décrite par les équations (III-28) et (III-29). Lors du mouvement dans le plan z=0, les variables dynamiques $X_3=T_3-S_3$ et $\Delta\varphi = (\varphi_T-\varphi_S)/2$ sont constamment nulles. Pour l'analyse linéaire de la stabilité, on développe les équations d'évolution au 1er ordre en $(X_3,\Delta\varphi)$ ou, ce qui est équivalent, le hamiltonien H' au 2ème ordre. Exprimé en fonction des variables canoniquement conjuguées $(\varphi_U=(\varphi_S+\varphi_T)/2,\ \Delta\varphi=(\varphi_T-\varphi_S)/2,\ U_3=S_3+T_3,\ X_3=T_3-S_3)$, on obtient :

$$\frac{H'}{2} = 1 = U_3 + \frac{\beta}{8} U_3^3 \ (1+\cos\varphi_U)^3$$
$$- \frac{\beta}{8} U_3 (1+\cos\varphi_U)^2 \left[(1+\cos\varphi_U)X_3^2 + U_3^2(1+\frac{\cos\varphi_U}{2})(\Delta\varphi)^2 + U_3 \sin\varphi_U X_3 \Delta\varphi\right] \qquad \text{(III-30)}$$

et :

$$\begin{cases} \dfrac{dX_3}{d\tau} = -\dfrac{\beta}{8} U_3 (1+\cos\varphi_U)^2 \left[- U_3 \sin\varphi_U X_3 - U_3^2(2+\cos\varphi_U)\ \Delta\varphi\right] \\ \dfrac{d\Delta\varphi}{d\tau} = -\dfrac{\beta}{8} U_3 (1+\cos\varphi_U)^2 \ [2(1+\cos\varphi_U)\ X_3 + U_3 \sin\varphi_U\ \Delta\varphi] \end{cases} \qquad \text{(III-31)}$$

où U_3 et φ_U sont les solutions à l'ordre 0 sur la trajectoire z=0.

L'équation (III-31) peut être récrite sous forme matricielle :

$$\frac{d}{d\tau}\begin{pmatrix} X_3 \\ \Delta\varphi \end{pmatrix} = R(\tau) \begin{pmatrix} X_3 \\ \Delta\varphi \end{pmatrix} \qquad \text{(III-32)}$$

où $R(\tau)$ est une matrice 2×2, fonction <u>périodique</u> de τ (puisque le mouvement dans le plan z=0 est périodique).

L'équation (III-32) est une équation du type résonance paramétrique (comparer aux équations III-23).

III-6.c. Résolution analytique et résultats

Le caractère quasi-périodique ou exponentiel des solutions de l'équation (III-32) peut être étudié par la méthode utilisée au paragraphe III-5, à savoir un développement des solutions en puissances de β. Nous avons effectué ce développement à l'ordre 40. A l'ordre 3 en β, on obtient pour la trace de la matrice de transfert :

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{Tr}(M) = 1 - \frac{5}{8}\pi^2\ \beta^2 + \frac{567}{128}\pi^2\ \beta^3 + O(\beta^4) \qquad \text{(III-33)}$$

Au premier ordre en β, le nombre de rotation calculé par

l'équation (III-25) est en accord avec le calcul dans l'approximation séculaire (formule II-117).

La série de perturbation (III-33) est resommée à une bonne précision en utilisant des approximants de Padé [171]. La figure (III-10) représente ½Tr(M) en fonction de β. On constate que, pour β < 60,638, les solutions des équations (III-31) sont quasi-périodiques : l'orbite dans le plan z=0 est stable. Au-delà, la résonance paramétrique 1:2 entre le mouvement dans le plan z=0 et le mouvement de vibration le long de l'axe du champ la déstabilise. Les tores invariants sont détruits et l'ensemble de l'espace des phases est chaotique (cf. § III-4.d.). La valeur numérique précise de la transition est [183] :

$$\beta \simeq 60{,}63817014 \ldots \qquad \text{(III-34)}$$

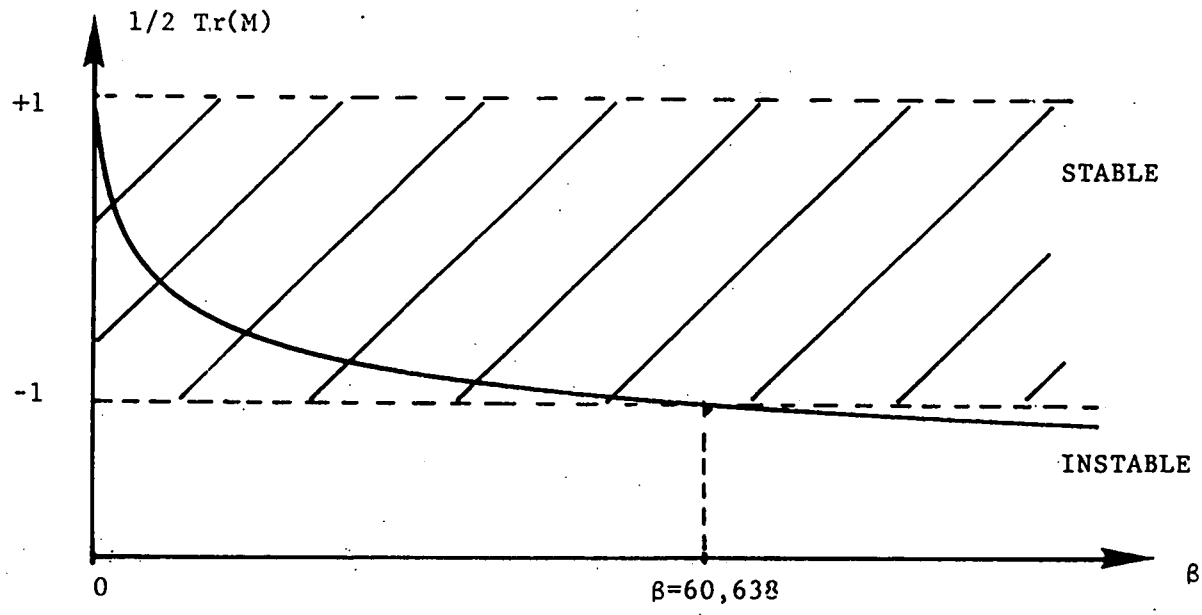


Figure III-10 : Demi-trace de la matrice de transfert associée à la stabilité linéaire de la trajectoire dans le plan z=0. Le critère de stabilité est : |½Tr(M)| < 1.

III-7. Quantification semi-classique

La méthode de quantification semi-classique EBK (ou quantification des tores invariants) est une tentative pour étendre la quantification semi-classique WKB aux systèmes multidimensionnels réguliers [85].

Un état propre quantique est par définition stationnaire. Il est donc souhaitable de lui associer une structure classique stable lors de l'évolution temporelle. Les tores invariants d'un système régulier sont précisément des structures stables qui conviennent.

Dans un système à N dimensions (espace des phases de dimension 2N), un tore invariant est repéré par N constantes du mouvement (cf. partie I de ce chapitre). On peut utiliser comme système de constantes du mouvement les actions calculées sur les N lacets irréductibles du tore [85] :

$$I_i = \oint_{\gamma_i} \vec{p}\, d\vec{r} \qquad \text{(III-35)}$$

Les "lacets irréductibles" du tore invariant sont les différents lacets élémentaires non équivalents (i.e. non homotopes) que l'on peut tracer à sa surface. En langage usuel, ils correspondent à un "tour" dans chacune des N dimensions (voir illustration sur la figure III-11).

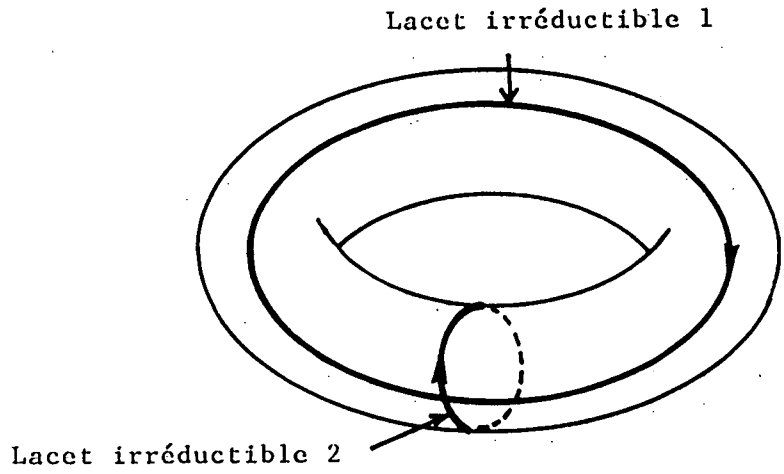


Figure III-11 : Les lacets irréductibles à la surface d'un tore de dimension 2. La quantification EBK consiste à quantifier l'action sur les lacets irréductibles des tores invariants comme un multiple entier (ou demi-entier) de $\hbar$.

Le système comportant N constantes du mouvement indépendantes, l'énergie, constante du mouvement, s'exprime en fonction des actions I_i $(1 \leqslant i \leqslant N)$:

$$H = H(I_1, \ldots I_N) \qquad \text{(III-36)}$$

Les coordonnées conjuguées des actions dans l'espace des phases sont appelées angles et notées θ_i, l'ensemble formant les coordonnées "action-angle".

Les équations d'Hamilton sont :

$$\begin{cases} \dot{I}_i = \dfrac{\partial H}{\partial \theta_i} = 0 \Rightarrow I_i = C^{te} \\ \dot{\theta}_i = \dfrac{\partial H}{\partial I_i} = \omega_i = C^{te} \Rightarrow \theta_i = \omega_i t + C^{te} \end{cases} \qquad \text{(III-37)}$$

Dans le système de coordonnées "action-angle", les équations du mouvement sont donc les plus simples possibles.

Remarque : Il est en général très difficile de construire explicitement les variables action-angle d'un système. Les variables dynamiques "cylindriques" $(S_3, T_3, \varphi_S, \varphi_T)$ ou $(U_3, X_3, \varphi_U, \Delta\varphi)$ introduites au chapitre II (paragraphe I-2.c.δ.) sont des variables action-angle de l'atome d'hydrogène.

Les fréquences propres du système, ω_i sont en général incommensurables et le mouvement est quasi-périodique.

Quand le système est séparable, la méthode WKB est applicable séparément aux différentes actions I_i.

La quantification EBK étend cette possibilité aux cas réguliers. On tient compte des effets non semi-classiques au voisinage des caustiques du mouvement classique en introduisant les indices de Maslov α_i dépendant de la géométrie du tore invariant (α_i=2 ou 4 ou 6...). La condition de quantification s'écrit [85] :

$$I_i = \oint_{\gamma_i} \vec{p}.d\vec{r} = \left(n_i + \frac{\alpha_i}{4}\right) 2\pi\hbar \qquad \text{(III-38)}$$

où n_i est un entier positif ou nul.

Cette méthode a été utilisée au chapitre II dans le régime de champ faible (§ III-2). On a alors utilisé les deux lacets irréductibles associés au mouvement coulombien pur et au mouvement séculaire selon les variables $(\theta, L_\perp)$ ou $(\Delta\varphi, X_3)$.

IV - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE : QUELQUES ASPECTS DU CHAOS QUANTIQUE

IV-1. Généralités

Cette partie est consacrée à l'étude de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense dans le formalisme quantique. Grâce à l'analyse détaillée des propriétés du système effectuée dans les chapitres I et II, nous pouvons calculer numériquement les niveaux d'énergie et les états propres avec une très grande précision. Par exemple, on calcule la position du millième niveau excité de la série M=0 de l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique de 6 Teslas avec une précision relative meilleure que 10^{-8} (en fait, les effets relativistes et de spin rendent cette précision illusoire).

A notre connaissance, il s'agit du seul système physique non trivial -c'est-à-dire non séparable et dans un régime non perturbatif- où de telles prédictions sont possibles. La comparaison avec des résultats expérimentaux récemment obtenus par l'équipe de K.H. WELGE à Bielefeld montre un accord impressionnant [189].

Ces possibilités de simulation numérique font de ce système un prototype pour l'étude du chaos quantique et en particulier de ses manifestations statistiques. Nous présenterons plusieurs aspects de ce phénomène qui éclairent ses liens et ses différences avec sa contrepartie classique.

IV-1.a. Nature du spectre

Le hamiltonien du système est donné par la formule (III-13). D'après l'étude de la partie III du chapitre II, L_z, π(parité) et π_z (parité selon z) étant des constantes du mouvement, nous pouvons nous placer dans un sous-espace de valeur de L_z et de parité fixées (en général, M=0 et π = +1).

La limite champ ultra-intense de ce système bidimensionnel (cf. § III-1.) est obtenue en séparant le mouvement rapide selon ρ du mouvement lent selon z (approximation adiabatique). Le mouvement rapide est le mouvement de Landau dont le spectre (dans le référentiel du laboratoire) est :

$$E = \left(n + \frac{|M|+M+1}{2}\right)\gamma \qquad \text{(III-39)}$$

où n est un entier positif ou nul (en unités SI, l'écart γ entre niveaux est $\hbar\omega_c$, où $\omega_c = |q|B/m$ est la pulsation cyclotron).

Le mouvement selon l'axe z est dominé par le champ coulombien et conduit à un spectre discret et un continuum.

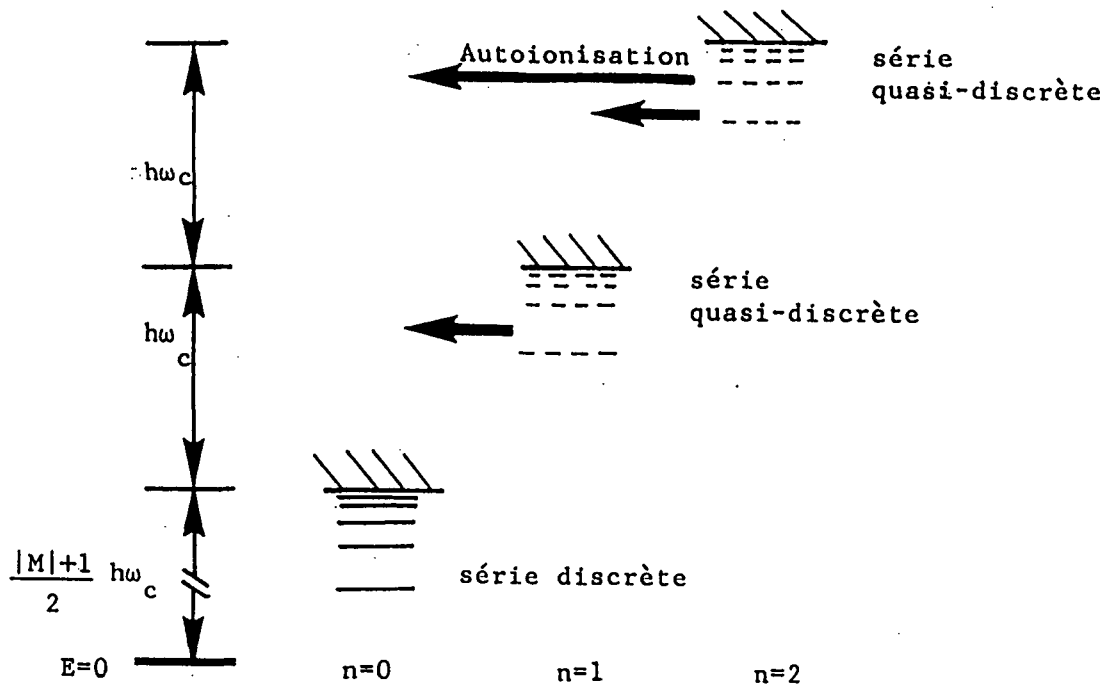


Figure III-12 : Le spectre de l'atome d'hydrogène en champ magnétique ultra-intense. Il est composé de niveaux quasi-coulombiens convergeant vers chaque niveau de Landau. A cause du couplage entre les différentes séries, les niveaux sont autoionisants (la série la plus basse reste discrète).

Le spectre du système est donc composé de séries de niveaux convergeant vers les niveaux de Landau. Mais il faut corriger cette vue adiabatique du spectre par le couplage entre les différents canaux associés aux niveaux de Landau. Seuls les niveaux de la série n=0 restent discrets ; les autres sont en fait des résonances pouvant s'autoioniser dans la direction du champ (cf. Fig. III-12). Le seuil d'ionisation est :

$$\begin{cases} E_{ionisation}(\text{Larmor}) = \left(\dfrac{|M|+1}{2}\right)\gamma \\ E_{ionisation}(\text{Laboratoire}) = \left(\dfrac{|M|+M+1}{2}\right)\gamma \end{cases} \qquad \text{(III-40)}$$

Il diffère du seuil classique (Eq. III-15 et III-16) par $\gamma/2$, énergie de point zéro du mouvement de l'électron dans un champ magnétique.

L'énergie de liaison de l'état fondamental a été abondamment étudiée (cf. Réf. [25]), en particulier par des méthodes variationnelles. Elle varie logarithmiquement avec le champ.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude des niveaux discrets ($E < E_{ionisation}$).

IV-1.b. Régime de champ intense - Résonances Quasi-Landau

Le régime de champ intense est atteint lorsque le terme diamagnétique est comparable au terme d'énergie coulombienne, c'est-à-dire si (cf. § III-1.d. du chapitre II) :

$$\beta = \frac{\gamma^2}{(-2E)^3} \approx 1 \qquad \text{(III-41)}$$

Cette condition peut être exprimée en fonction du "nombre quantique principal" n :

$$\gamma\, n^3 \approx 1 \qquad \text{(III-42)}$$

Les termes coulombien et diamagnétique étant de signes opposés, le régime de champ intense va s'établir essentiellement au voisinage de l'énergie totale nulle, c'est-à-dire près de la limite d'ionisation pour les états habituellement excités ($|M| \ll n$).

En 1969, Garton et Tomkins [190] ont observé le spectre d'absorption du barium en champ magnétique intense. Ils ont observé, de part et d'autre de la limite d'ionisation des structures régulières, les "résonances Quasi-Landau", distantes d'environ $3/2\ \hbar\,\omega_c$ (ω_c : pulsation cyclotron) ($3/2\ \gamma$ en u.a.). Une interprétation simple (et simpliste) en a été donnée : ces résonances Quasi-Landau sont associées au mouvement de l'électron dans le plan z=0 perpendiculaire au champ magnétique. Une simple quantification WKB de ce mouvement (cf. Fig. III-13) permet de prédire l'écart entre niveaux d'énergie et l'évolution des niveaux avec le champ. On obtient un remarquable accord avec l'expérience, confirmée sur différentes espèces atomiques [25][115][116], soit :

$$\begin{cases} \dfrac{dE}{dn}\,(E=0) = \dfrac{3}{2}\,\gamma = \dfrac{3}{2}\,\hbar\,\omega_c \\ \text{et} \quad \gamma n^3\ (E=0) \simeq 1{,}56 \end{cases} \qquad \text{(III-43)}$$

Ce modèle est une manière brutale de rendre séparable un problème qui, en définitive, ne l'est pas. Il reste donc très limité. Jusqu'en 1985, la compréhension profonde de ces phénomènes a résisté à l'analyse. A la lumière de nos connaissances actuelles, il s'agit d'une manifestation du chaos quantique (cf. § IV-5.d.).

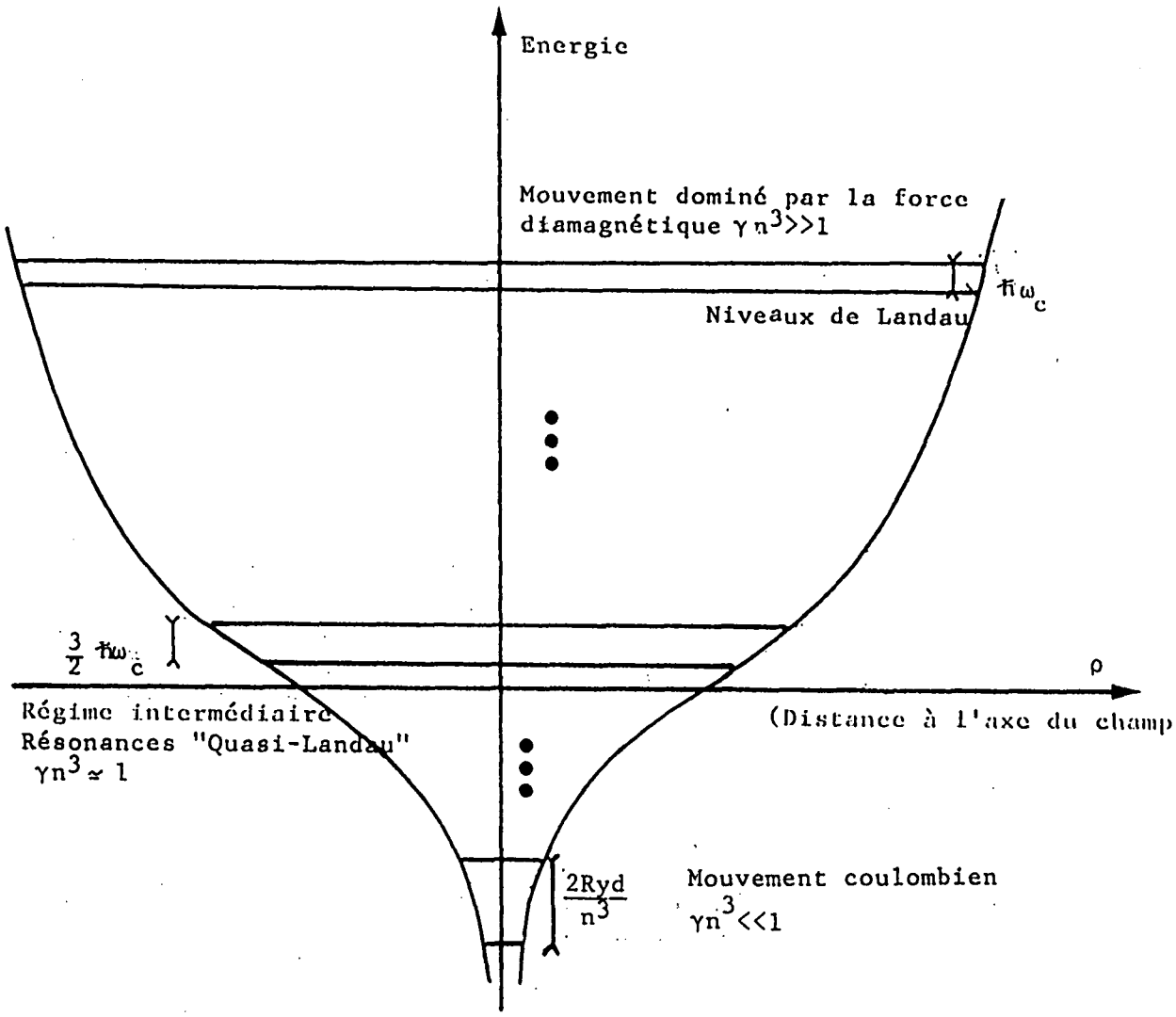


Figure III-13 : Quantification semi-classique WKB du mouvement dans le plan z=0 perpendiculaire au champ magnétique.

IV-2. Principe des simulations numériques

Dans le régime de champ intense, le terme diamagnétique mélange tous les états du spectre discret et continu de l'atome d'hydrogène (régime d'"inter-n-mixing"). Les états propres du système ne peuvent pas être obtenus analytiquement, mais la simulation numérique est possible en développant l'état propre sur une base bien choisie.

IV-2.a. Choix de la base

IV-2.a.α. Base hydrogénoïde

La base la plus naturelle est la base propre hydrogénoïde en champ nul. Les éléments de matrice du potentiel diamagnétique sont connus [25] (voir aussi § IV-8.e., chapitre I). Ils ne possèdent pas de règle de

sélection sur n. Lors d'un calcul numérique sur une base finie, de nombreux éléments de matrices sont donc négligés et les résultats sont médiocres. De plus, la base n'est pas complète, le continuum n'étant pas représenté. Pour ces raisons, cette base est mal adaptée aux calculs numériques en champ intense (cf. § II-7).

Cependant, les élements de matrice $\langle n|x^2+y^2|n'\rangle$ décroissent assez vite avec $|n-n'|$ (comme une puissance [23]). En régime de champ faible, lorsque le terme diamagnétique ne mélange que quelques valeurs de n, on obtient des résultats numériques d'assez bonne qualité [25][124][188].

IV-2.a.β. Bases Sturmiennes

Le choix d'une base permettant des calculs efficaces est dicté par les considérations de symétrie. Tous les états hydrogénoïdes de même valeur de M sont mélangés. Il faut donc considérer un groupe dynamique englobant l'ensemble de ces états. Le groupe SO(2,2) étudié au chapitre I (partie IV) satisfait à ce critère.

Les bases d'états propres construites à l'aide de ce groupe sont les bases de fonctions Sturmiennes décrites au paragraphe IV-8.d. du chapitre I. Les états propres de la base Sturmienne permettent de représenter l'ensemble de l'espace des états (discrets + continuum) avec une base dénombrable, mais au prix de la perte de l'orthogonalité des vecteurs de base. La base Sturmienne est la base propre du système de deux oscillateurs équivalent à l'atome d'hydrogène. L'équation de Schrödinger s'exprime sous une forme algébrique simple en fonction des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ du groupe dynamique SO(2,2) (cf. Eq. I-185). Le hamiltonien "oscillateur" obtenu coïncide avec son expression dans le cadre de la mécanique classique (Eq. II-128). On obtient :

$$\left[S_3^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)}+\frac{\gamma^2}{2(-2E)^2}(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)})(T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)})(S_1^{(\alpha)}+S_3^{(\alpha)}+T_1^{(\alpha)}+T_3^{(\alpha)})-\frac{1}{\sqrt{-2E}}\right]|\psi\rangle=0 \qquad \text{(III-44)}$$

avec $\alpha = 1/\sqrt{-2E}$

On peut écrire une équation plus générale en prenant une valeur quelconque du paramètre ajustable α (d'après le paragraphe IV-7 du chapitre I, cela revient à ajuster l'échelle de longueur définissant les fonctions Sturmiennes, ou la fréquence $1/\alpha$ du système d'oscillateurs). On obtient :

$$\left[A^{(\alpha)} - \alpha + (-2E\alpha^2)\ B^{(\alpha)} + \frac{\gamma^2\alpha^4}{2}\ C^{(\alpha)}\right]|\psi\rangle = 0 \qquad \text{(III-45)}$$

avec :

$$\begin{cases} A^{(\alpha)} = \dfrac{S_3^{(\alpha)} - S_1^{(\alpha)}}{2} + \dfrac{T_3^{(\alpha)} - T_1^{(\alpha)}}{2} \\ B^{(\alpha)} = \dfrac{S_3^{(\alpha)} + S_1^{(\alpha)}}{2} + \dfrac{T_3^{(\alpha)} + T_1^{(\alpha)}}{2} \\ C^{(\alpha)} = (S_3^{(\alpha)} + S_1^{(\alpha)})(T_3^{(\alpha)} + T_1^{(\alpha)})(S_3^{(\alpha)} + S_1^{(\alpha)} + T_3^{(\alpha)} + T_1^{(\alpha)}) \end{cases}$$

Nos simulations numériques consistent à diagonaliser la matrice représentant l'opérateur (III-45) dans une base Sturmienne. Les éléments de matrice des générateurs $\vec{S}^{(\alpha)}$ et $\vec{T}^{(\alpha)}$ ont été calculés au chapitre I (Eq. I-190 et I-197). Ils sont <u>indépendants de α</u>.

IV-2.b. <u>Types de simulations réalisables</u>

Les quatre termes intervenant dans l'équation (III-45) dépendent du paramètre α de manière différente. En fixant 3 des 4 coefficients, on obtient un problème généralisé aux valeurs propres de la forme :

$$(M - \lambda N)\ |\psi\rangle = 0 \qquad \text{(III-46)}$$

où M et N sont des matrices <u>fixées</u>, λ et $|\psi\rangle$ les valeurs propres et vecteurs propres recherchés.

IV-2.b.α. <u>Simulations "oscillateurs" à</u> $u = \gamma^2/(-2E)^2 = C^{te}$

On fait le choix $\alpha = \alpha_0/\sqrt{-2E}$. On obtient une équation aux valeurs propres du type (III-46) avec :

$$\begin{cases} M = A^{(\alpha)} + \alpha_0^2\ B^{(\alpha)} + \dfrac{\gamma^2 \alpha_0^4}{2(-2E)^2}\ C^{(\alpha)} \\ N = \mathbb{1} \\ \lambda = \alpha_0/\sqrt{-2E} \end{cases} \qquad \text{(III-47)}$$

On génère ainsi le spectre le long d'une droite $\gamma/E = C^{te}$ du diagramme d'énergie. Il s'agit en fait du calcul des niveaux d'énergie du système "oscillateur" équivalent à l'atome d'hydrogène pour une valeur fixée de la constante de couplage $\gamma^2/(-2E)^2$.

IV-2.b.β. <u>Simulations à champ magnétique fixé</u>

On fait le choix $\alpha = \alpha_0 = C^{te}$ et on fixe le champ

magnétique γ. On obtient une équation aux valeurs propres généralisée avec :

$$\begin{cases} M = A^{(\alpha)} - \alpha_0 + \dfrac{\gamma^2 \alpha_0^4}{2} C^{(\alpha)} \\ N = B^{(\alpha)} \\ \lambda = -2E\ \alpha_0^2 \end{cases} \qquad \text{(III-48)}$$

qui permet de déterminer les niveaux d'énergie.

IV-2.b.γ. Simulations à énergie fixée

On fait le choix $\alpha = \alpha_0 = C^{te}$ et on fixe l'énergie E. On obtient une équation aux valeurs propres généralisée avec :

$$\begin{cases} M = A^{(\alpha)} - \alpha_0 + (-2E\ \alpha_0^2)\ B^{(\alpha)} \\ N = C^{(\alpha)} \\ \lambda = \dfrac{\gamma^2 \alpha_0^4}{2} \end{cases} \qquad \text{(III-49)}$$

qui permet de déterminer le spectre des valeurs du champ magnétique correspondant à l'énergie fixée.

IV-2.b.δ. Simulations à $\beta = \gamma^2/(-2E)^3$ fixé

On fait le choix $\alpha = \alpha_0/(-2E)$ et on fixe le rapport $\beta = \gamma^2/(-2E)^3$. On obtient une équation aux valeurs propres généralisée avec :

$$\begin{cases} M = \dfrac{\beta\ \alpha_0^3}{2} C^{(\alpha)} + \alpha_0\ B^{(\alpha)} - 1 \\ N = A^{(\alpha)} \\ \lambda = \dfrac{2E}{\alpha_0} \end{cases} \qquad \text{(III-50)}$$

qui permet de déterminer le spectre d'énergie à β fixé. Ces simulations permettent une comparaison immédiate avec la dynamique classique qui ne dépend que de ce paramètre (cf. partie III).

Remarque : Ces quatre types de simulations conduisent strictement aux mêmes résultats. Le choix de l'une ou l'autre est uniquement dicté par des questions de commodité.

IV-2.c. Algorithme de diagonalisation - Critères de convergence

Les éléments de matrice des générateurs $(\vec{S}^{(\alpha)},\vec{T}^{(\alpha)})$ dans une base Sturmienne possèdent des règles de sélection (Eq. I-190 et I-197). Les matrices du problème aux valeurs propres généralisé à résoudre (Eq. III-46) sont donc des matrices réelles symétriques en forme de bande.

Pour calculer les valeurs propres et les vecteurs propres, nous avons utilisé l'algorithme de CRAWFORD [191] précédemment utilisé par C.W. CLARK et K.T. TAYLOR [68][192].

Les aspects techniques concernant la procédure de diagonalisation sont exposés dans l'appendice VI.

Nous disposons de deux critères pour vérifier la convergence des calculs, qui est un point ESSENTIEL.

* Taille de la base

En augmentant la taille de la base, on constate que les valeurs propres (et les vecteurs propres) tendent vers des limites. Notre base étant complète, cette valeur limite est la valeur exacte recherchée. Pourvu que l'on augmente suffisamment la taille de la base, toutes les valeurs propres finissent par converger si on est en-dessous de la limite d'ionisation. Au-delà de la limite d'ionisation, les énergies ne convergent plus exactement, à cause du caractère continu du spectre.

* Paramètre de contrôle α_0

Pour chacun des 4 types de simulations possibles, nous disposons d'un paramètre ajustable α_0 (cf. § IV-2.b.) permettant de vérifier la convergence. En effet, α_0 est relié à la fréquence propre de la base "oscillateur" (Sturmienne) choisie. Les valeurs exactes recherchées ne dépendent pas de ce paramètre. A taille de base fixée, la fonction représentant la valeur propre en fonction de α_0 présente un palier plus ou moins marqué autour de la valeur propre exacte. Un palier large et plat assure que le résultat est bien convergé.

Typiquement, en champ faible ($\beta \lesssim 1$), une matrice de taille 2000 × 2000 fournit 1000 à 1500 valeurs propres convergées (6 chiffres significatifs). En champ fort ($\beta \gtrsim 60$, régime complètement chaotique), une matrice de taille 3000 × 3000 fournit 600 valeurs propres convergées [193].

Avec l'ordinateur que nous avons utilisé (miniordinateur VAX 750 + FPS 164, vitesse de calcul 20 fois plus faible qu'un CRAY), le calcul d'un spectre prend environ quelques minutes (40 minutes pour une matrice 3300 × 3300).

IV-3. Diagrammes d'énergie

Les méthodes numériques décrites au paragraphe précédent nous permettent de calculer le spectre d'énergie du système. En le calculant pour un grand nombre de points, nous pouvons tracer des diagrammes Energie = $f(\gamma^2)$.

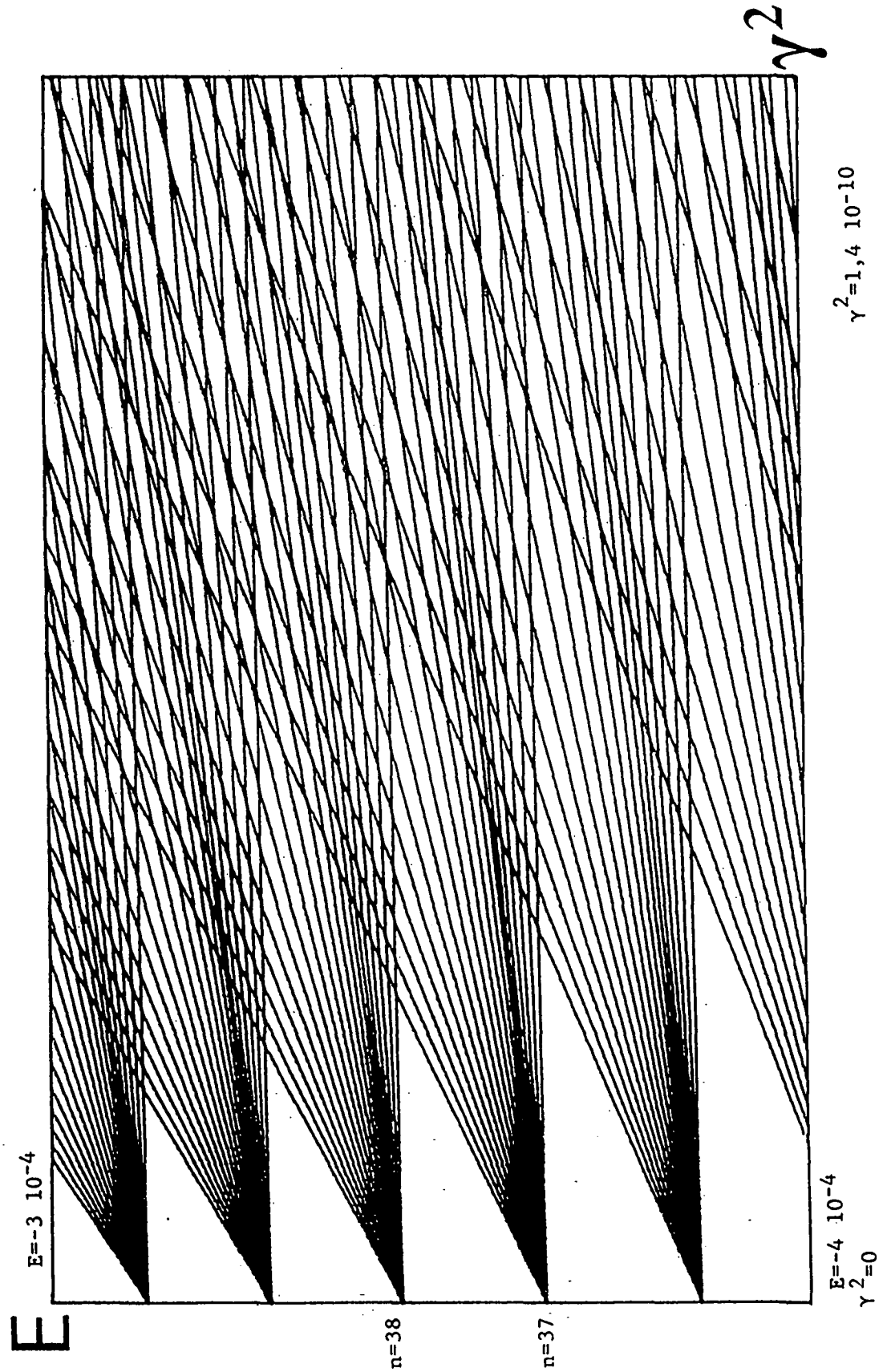


Figure III-14 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (série M=0, parité paire). Régime de champ faible : $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \approx 0,3$. Dans ce régime où le mouvement classique est régulier, les niveaux d'énergie "se croisent" (en fait, il s'agit de très petits anticroisements).

IV-3.a. Champ faible : "croisements" de niveaux

La figure (III-14) représente le diagramme $E = f(\gamma^2)$ pour des états de Rydberg n=35-40 dans le régime de champ assez faible ($\beta < 3T$). En champ très faible (régime d'"inter-ℓ-mixing"), le terme diamagnétique lève la dégénérescence des niveaux proportionnellement à γ^2 (voir chapitre II). On observe la structure rovibrationnelle décrite au chapitre II, partie III : des niveaux vibrationnels en bas du multiplet diamagnétique, des niveaux rotationnels en haut et, à la transition entre les deux, l'effet de la séparatrice classique caractérisé par un resserrement des niveaux.

Quand le champ augmente, les différents multiplets se recouvrent (voir Eq. II-163 et II-164), mais les niveaux d'énergie "se croisent".

Si l'on regarde à très petite échelle d'énergie, les croisements de niveaux sont en réalité de minuscules anticroisements totalement invisibles sur la figure (III-14). Le tableau (III-1) donne les valeurs numériques de la largeur (en unité de nombre quantique effectif) des anticroisements "observés" sur les simulations numériques entre l'état supérieur K=0 du multiplet n et l'état inférieur $K=K_{Max}$ du multiplet n+1. Les premiers d'entre eux ont déjà été obtenus -avec une précision beaucoup moins bonne- par diagonalisation dans une base hydrogénoïde [124][188].

Leur décroissance avec n est approximativement exponentielle suivant la loi :

$$\Delta E \propto \exp(-\alpha\, n) \qquad \text{(III-51)}$$

Numériquement : $\alpha = 1{,}89 \pm 0{,}03$

Ce résultat est surprenant, car incompatible avec un développement perturbatif. En effet, l'anticroissement étudié se produit pour un champ magnétique $\gamma \propto n^{-7/2}$ (cf. Eq. II-164). La largeur de cet anticroisement diminue donc comme $\exp(-\alpha\, \gamma^{-2/7})$, plus vite que n'importe quelle puissance de la perturbation diamagnétique.

En revanche, ce résultat s'explique bien semi-classiquement (cf. § III-7). Les deux états propres sont associés à des tores invariants totalement différents, donc quantifiés indépendamment et doivent se croiser. Ceci est renforcé par l'étude du paragraphe III-3.h., chapitre II qui montre la localisation des états propres dans l'espace des phases près des tores invariants (cf. Fig. II-30). Les états (n,K=0) et (n+1,$K=K_{Max}$) n'interagissent donc que par effet tunnel. Dans une approche semi-classique, leur couplage varie comme l'exponentielle d'une intégrale d'action, c'est-à-dire exponentiellement avec le nombre quantique n. Une estimation, au demeurant fondée sur des arguments doûteux, mais en remarquable accord avec la valeur numérique (III-51) en a été donnée par E.A. SOLOV'EV [111].

*Remarques : * En dépit de ces quasi-croisements, il serait faux de dire que les multiplets hydrogénoïdes n'interagissent pas.*

L'interaction se fait essentiellement entre les états (n,K) et (n±1, K'=K à quelques unités près) [194] qui sont localisés dans les mêmes régions de l'espace des phases. Les niveaux d'énergie de ces états évoluent à peu près parallèlement avec le champ et ne se croisent donc pas, ce qui empêche la mise en évidence directe de ce couplage.

** Le spectre de l'atome d'hydrogène en champ électrique faible présente des croisements de niveaux exacts (cf. § II-4) à cause de la séparabilité en coordonnées paraboliques : d'autre part, c'est un système ne présentant pas de chaos. On voit donc que l'existence de petits anticroisements est tout à la fois l'indice d'un mouvement localement régulier, mais aussi le précurseur d'un comportement chaotique. C'est l'analogue quantique des îlots secondaires de la mécanique classique (§ III-4.c.δ.).*

** L'extrême petitesse de ces anticroisements (comparable à la largeur radiative des niveaux dès n=13) rend vraisemblablement impossible leur observation expérimentale.*

n / n+1	Largeur de l'anticroisement (n,K=0)-(n+1,K=K_{Max}) en unité de nombre quantique principal effectif
5 / 6	$7{,}178\ 10^{-2}$
6 / 7	$1{,}310\ 10^{-2}$
7 / 8	$2{,}565\ 10^{-3}$
8 / 9	$4{,}839\ 10^{-4}$
9 / 10	$9{,}107\ 10^{-5}$
10 / 11	$1{,}671\ 10^{-5}$
11 / 12	$3{,}020\ 10^{-6}$
12 / 13	$5{,}40\ 10^{-7}$
13 / 14	$9{,}4\ 10^{-8}$
14 / 15	$1{,}6\ 10^{-8}$

Tableau III-1 : Largeur du premier anticroisement entre les multiplets diamagnétiques n (état K=0) et n+1 (état K=K_{Max}) (série M=0, parité paire).

La largeur est donnée en unité de nombre quantique effectif (=$1/\sqrt{-2E}$). La décroissance très rapide avec n est une conséquence de la localisation des états propres dans l'espace des phases.

IV-3.b. Champ intermédiaire : apparition du chaos

La figure (III-15) représente le diagramme $E = f(\gamma^2)$, pour des états de Rydberg n=35-40 dans le régime de champ intermédiaire ($\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \approx 2$). Un nouveau phénomène se produit : certains anticroisements deviennent considérablement plus larges, de l'ordre de grandeur de l'intervalle moyen entre deux niveaux consécutifs. Les premiers symptômes (invisibles sur la figure) apparaissent dès $\beta \simeq 1,2$. Ces premiers "grands" anticroisements affectent les états intermédiaires du multiplet diamagnétique, situés au voisinage de la séparatrice entre états vibrationnels et rotationnels (voir exemple sur la figure III-15).

Or, c'est précisément le mouvement classique au voisinage de la séparatrice qui devient chaotique pour les plus faibles champs (aux alentours de $\beta = 0,8-1$). Il y a donc une correspondance CLAIRE entre l'apparition du chaos dans la dynamique classique et la transformation des quasi-croisements de niveaux en larges anticroisements.

L'étude des états vibrationnels inférieurs des multiplets diamagnétiques renforce cette conviction. Jusqu'à $\beta \sim 2$, ces états ne présentent que de petits anticroisements de niveaux. A partir de $\beta = 2-3$, intervalle dans lequel le mouvement vibrationnel associé devient classiquement chaotique, ils subissent de larges anticroisements. Le mécanisme d'apparition du chaos, la résonance entre les deux fréquences propres du système (cf. § III-5.), peut être identifié sur le <u>spectre quantique</u> : semi-classiquement (cf. § III-7.), la fréquence du mouvement coulombien correspond à l'écart d'énergie entre les états inférieurs de deux multiplets consécutifs. La fréquence du mouvement vibrationnel correspond à l'écart d'énergie entre les états inférieurs d'un même multiplet. La résonance entre les deux fréquences correspond donc au croisement entre le niveau inférieur du multiplet n+1 et le second niveau inférieur du multiplet n.

On vérifie visuellement sur le diagramme de la figure (III-15) que le niveau inférieur du multiplet n+1 "croise" les 5ème, 4ème ou 3ème niveaux inférieurs du multiplet n (car les résonances d'ordre supérieur correspondantes ne créent que de très petites régions chaotiques autour des îlots secondaires, cf. § III-4.c.δ.), mais qu'il anticroise très fortement le second niveau inférieur.

Ces observations nous conduisent à conjecturer que le <u>chaos quantique se caractérise par l'existence de larges anticroisements dans le diagramme d'énergie</u>. Ceci n'est pas surprenant du point de vue semi-classique : quand le mouvement devient chaotique, les trajectoires diffusent dans tout l'espace des phases accessible à l'instar des états propres qui n'y sont plus localisés autour des tores invariants (voir "preuve" numérique au paragraphe IV-6). Ils interagissent donc fortement et s'anticroisent.

Quand le paramètre β augmente (Fig. III-16), le chaos se développe et les anticroisements de niveaux sont de plus en plus nombreux. Classiquement, les derniers tores invariants, détruits vers $\beta \simeq 60$, correspondent au mouvement rotationnel localisé près du plan z=0, d'énergie diamagnétique maximum. Ils sont donc associés aux états supérieurs $K \simeq 0$ de

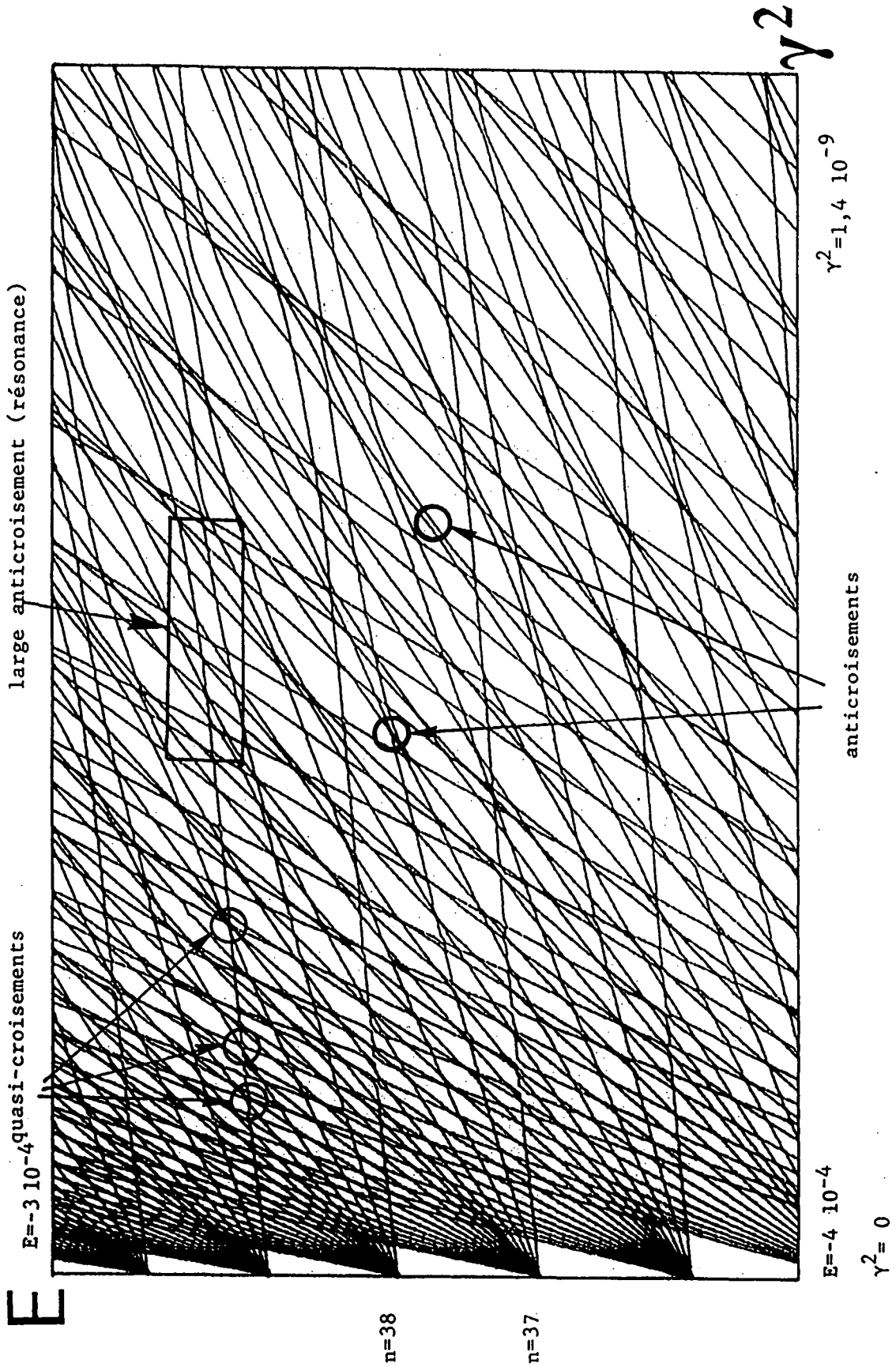


Figure III-15 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (série M=0, parité paire). Régime de champ intermédiaire : $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \approx 2$. On voit apparaitre les premiers anticroisements larges, caractéristiques d'un mouvement classique chaotique.

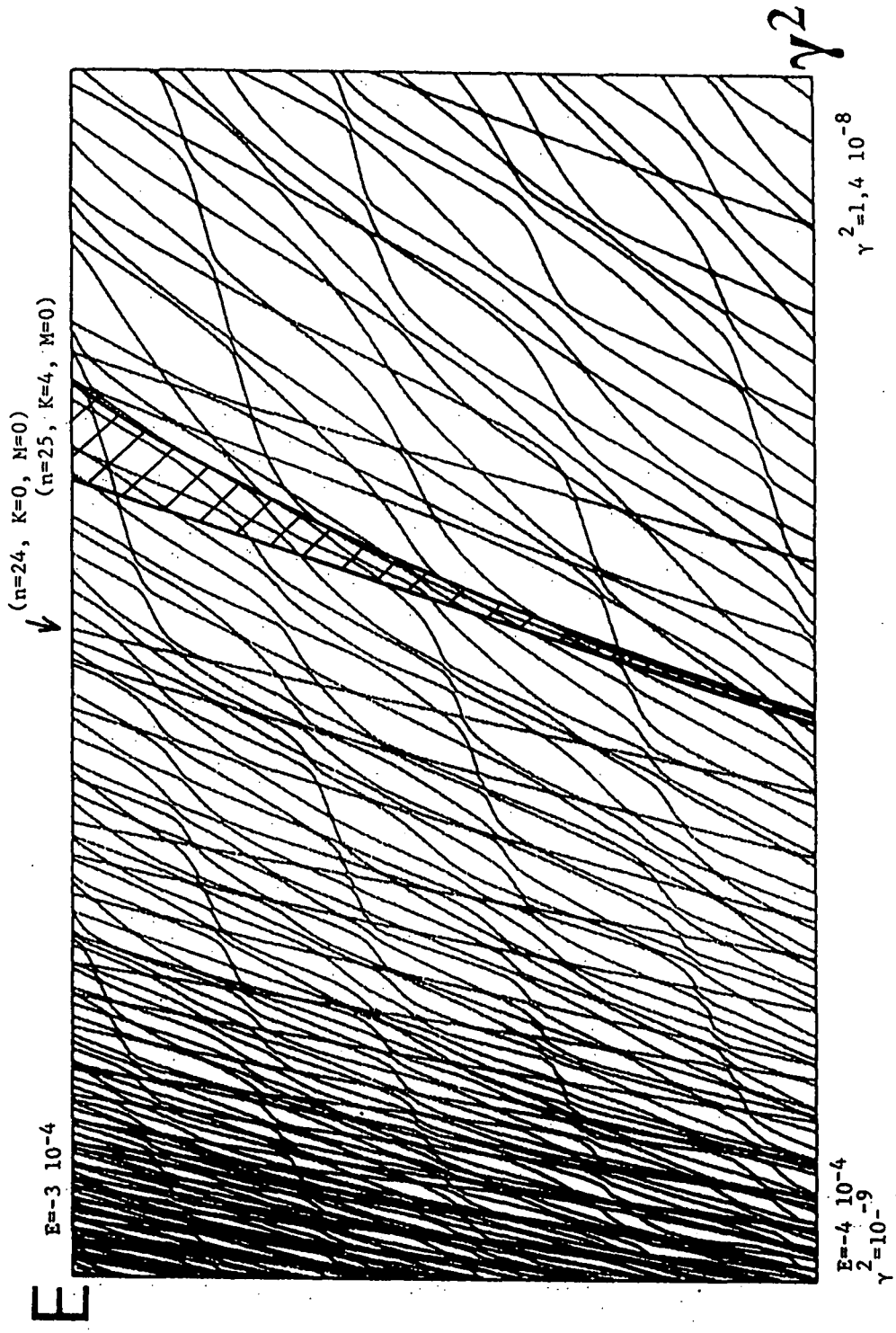


Figure III-16 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (série M=0, parité paire). Régime de champ intense : $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \approx 30$. Dans ce régime où le mouvement classique est essentiellement chaotique, la plupart des niveaux d'énergie s'anticroisent fortement. Seuls les niveaux d'énergie "rotationnels" (avec la plus grande pente, par exemple le niveau n=24,K=0) "croisent" les autres niveaux. On a de plus calculé l'énergie de l'état n=25,K=4 en sommant la série de perturbation (cf. partie V). La zone hachurée représente le résultat avec son incertitude. Quand le mouvement classique devient chaotique, les anticroisements apparaissent sur le diagramme d'énergie et la méthode perturbative ne converge plus.

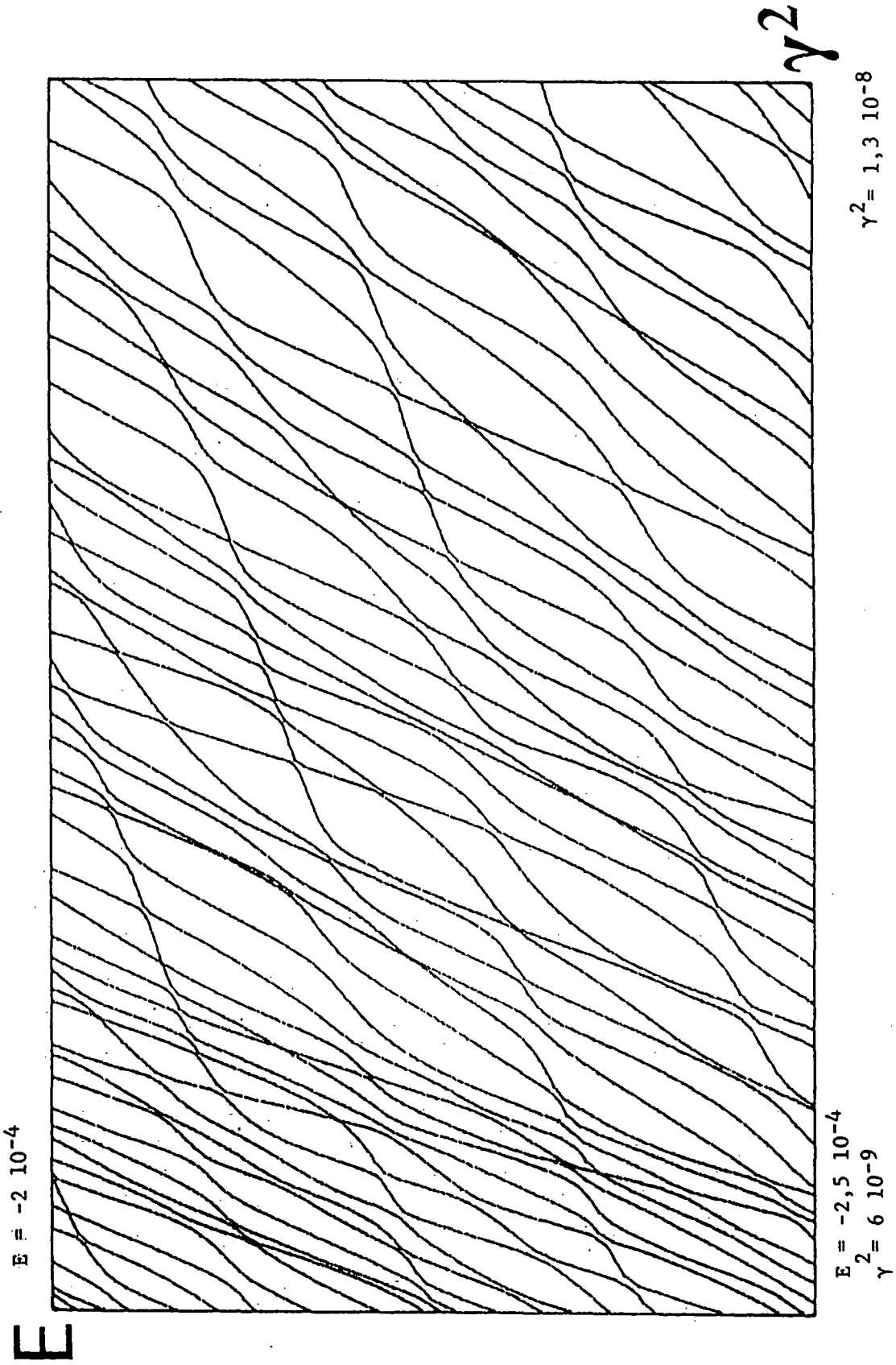


Figure III-17 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense (série M=0, parité paire). Régime de champ intense : $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 > 60$. Dans ce régime où le mouvement classique est complètement chaotique, les niveaux d'énergie s'anticroisent fortement.

chaque multiplet. On vérifie sur la figure (III-16) que ces états sont effectivement les derniers à présenter des croisements de niveaux. Là aussi, le mécanisme de destruction des tores invariants, la résonance entre le mouvement dans le plan z=0 et le mouvement de part et d'autre de ce plan (cf. § III-6), se traduit quantiquement par l'apparition d'un large anticroisement entre les états (n,K=0) et (n+1,K=2).

IV-3.c. Champ intense

Dans le régime de champ intense, où le mouvement classique est complètement chaotique ($\beta > 60$), tous les niveaux d'énergie s'anticroisent fortement (voir figure III-17).

Dans ce régime, les calculs numériques convergent plus difficilement, et nécessitent une augmentation assez substantielle de la taille de la base. Classiquement, le mouvement est ergodique. Il est donc légitime de croire que les états propres du système quantique sont délocalisés dans l'espace des phases et présentent un recouvrement notable avec un grand nombre d'états (de type localisés) de la base Sturmienne.

IV-4. Propriétés statistiques des spectres d'énergie

La figure (III-17) montre que le spectre d'énergie de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense est très compliqué et qu'il évolue rapidement avec le champ. Dans ces conditions, une description analytique du spectre paraît exclue. Dans un premier temps, le grand nombre de niveaux calculés permet une approche statistique de ce spectre. Dans ce paragraphe, nous montrons comment les caractéristiques qualitatives du chaos quantique observées au paragraphe précédent s'expriment quantitativement.

IV-4.a. Densité d'état moyenne

Afin de "normaliser" le spectre d'énergie, il faut connaître la densité d'états moyenne $\bar{d}(E)$, nombre moyen d'états par unité d'énergie une fois éliminées les fluctuations du spectre. Il est souvent plus commode de manipuler l'intégrale $\bar{n}(E)$ de la fonction précédente, appelée densité d'état intégrée moyenne, représentant le nombre moyen d'états d'énergie inférieure à E :

$$\bar{n}(E) = \int_{-\infty}^{E} \bar{d}(E)\, dE \qquad \text{(III-52)}$$

La fonction $\bar{n}(E)$ peut être évaluée par des méthodes semi-classiques. A l'ordre le plus bas en $\hbar$, elle est proportionnelle au volume de l'espace des phases entouré par la surface d'énergie E [149][195].

A l'ordre suivant, on obtient dans notre cas particulier (M=0, parité paire) :

$$\bar{n}(E,\gamma^2) = \varepsilon^2\ S(\beta) + \varepsilon\ P(\beta) + O(1) \qquad \text{(III-53)}$$

avec
$$\varepsilon = 1/\sqrt{-2E}$$
$$\beta = \gamma^2/(-2E)^3$$

et
$$S(\beta) = \frac{2}{\pi}\iint [1-x^2-y^2-4\beta x^2y^2(x^2+y^2)]\ dx\ dy$$
$$P(\beta) = \frac{1}{\pi}\int \sqrt{1-x^2-\beta x^6}\ dx$$

les intégrales étant estimées sur le domaine où variables et intégrants sont positifs.

$\varepsilon^2 S(\beta)$ est la contribution (prépondérante) de volume de l'espace des phases. $\varepsilon P(\beta)$ est une contribution de "périmètre" provenant de la condition aux limites sur le plan z=0 imposée par la parité $\pi = +1$. Pour le spectre ($M=0$, $\pi = -1$), ce terme est changé en son opposé.

La figure (III-18) permet de comparer la densité d'états réelle et la densité moyenne dans le cas $\gamma = 3{,}4\ 10^{-5}$ ($\beta \simeq 8T$). Dès les plus basses énergies, la formule (III-53) est excellente.

IV-4.b. Distribution d'espacements - Distribution Δ_3

Afin de déterminer des quantités universelles permettant la comparaison des comportements de systèmes a priori très différents, il faut effectuer une "normalisation" ("unfolding" en anglais) du spectre [149]. Pour chaque niveau d'énergie E_i, on définit :

$$X_i = \bar{n}(E_i) \qquad \text{(III-54)}$$

La répartition des X_i mesure les fluctuations du spectre.

L'écart d'énergie normalisé est :

$$S_i = X_{i+1} - X_i \qquad \text{(III-55)}$$

Pour un spectre donné, on construit ainsi une distribution d'espacements de moyenne unité. Cette distribution exprime les corrélations entre deux niveaux d'énergie consécutifs. On peut construire des fonctions exprimant les corrélations à 3, 4,... niveaux d'énergie. Nous utiliserons le coefficient de corrélation entre espacements consécutifs (corrélations à 3 niveaux d'énergie) :

$$C = \sum_i (S_i-1)(S_{i+1}-1)\ /\ \sum_i (S_i-1)^2 \qquad \text{(III-56)}$$

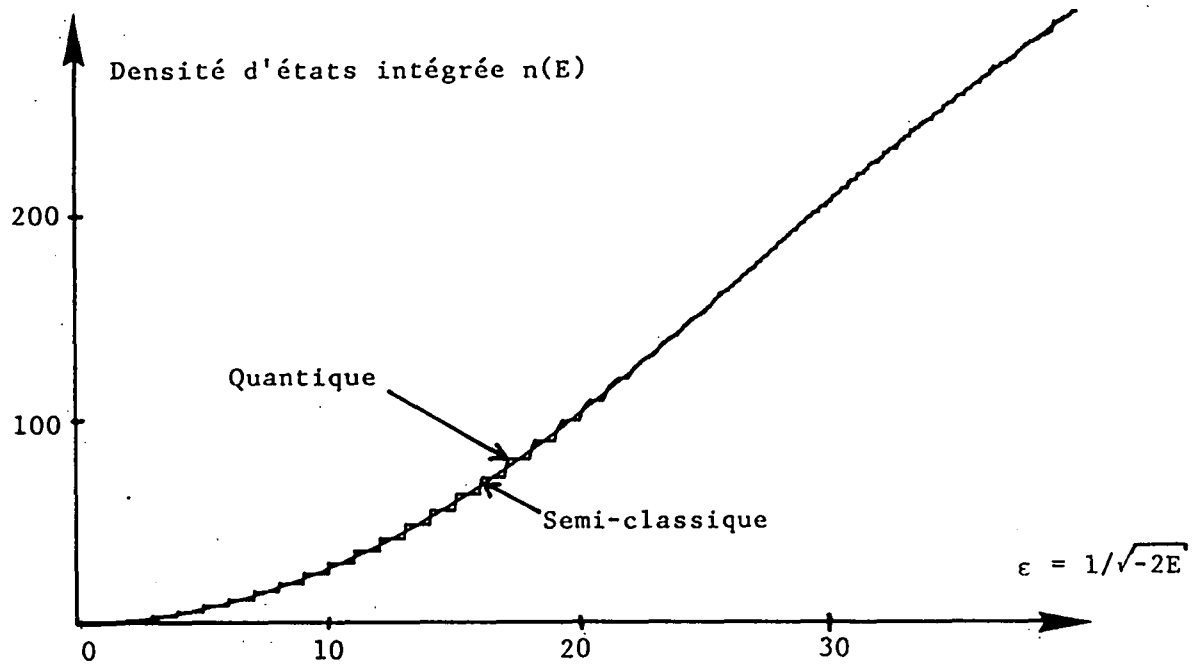


Figure III-18 : Densité d'états intégrée pour γ = 3,4 10^{-5} (B≈8T) comparée à la densité moyenne intégrée obtenue par la formule semi-classique (III-53). L'accord est partout excellent (série M=0, parité paire).

Pour mesurer les corrélations à grande distance, nous utiliserons la fonction Δ_3 de Dyson-Mehta [149][196]. On définit la densité d'état intégrée normalisée N(x) en fonction de la densité d'état intégrée n(E) par :

$$N(x) = n(E) \quad \text{où} \quad x = \bar{n}(E) \qquad \text{(III-57)}$$

Asymptotiquement, on a $n(E) \simeq \bar{n}(E)$, donc $N(x) \simeq x$.

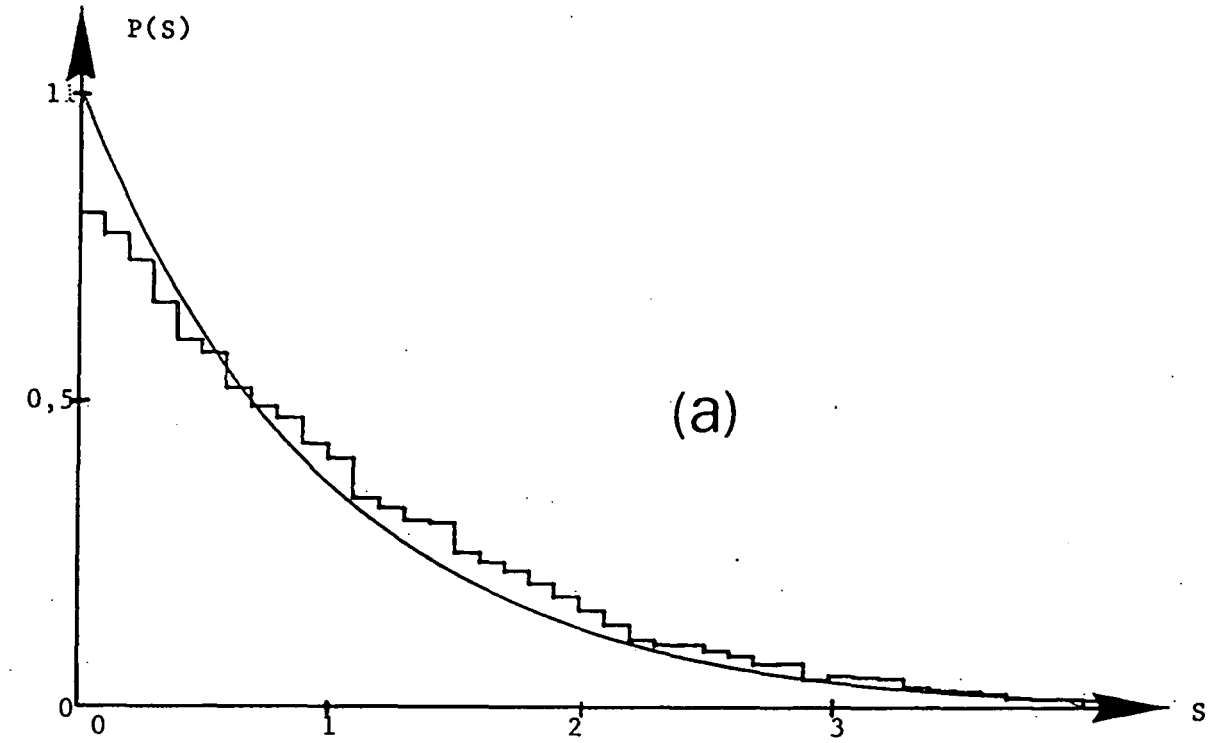
La fonction Δ_3 mesure, dans un intervalle donné [a,a+L] de largeur L, l'écart entre N(x) et sa meilleure approximation linéaire :

$$\Delta_3(a,L) = \frac{1}{L} \mathrm{Min}_{A,B} \int_a^{a+L} [N(x)-Ax-B]^2 \, d\,x \qquad \text{(III-58)}$$

Elle traduit la <u>rigidité spectrale</u>, c'est-à-dire l'uniformité du spectre sur des grands intervalles d'énergie.

IV-4.c. <u>Le régime régulier</u>

A partir des spectres d'énergie calculés numériquement, nous avons tracé les distributions d'espacements de niveaux dans le régime régulier sous forme d'histogrammes de pas 0,1 (Fig. III-19).



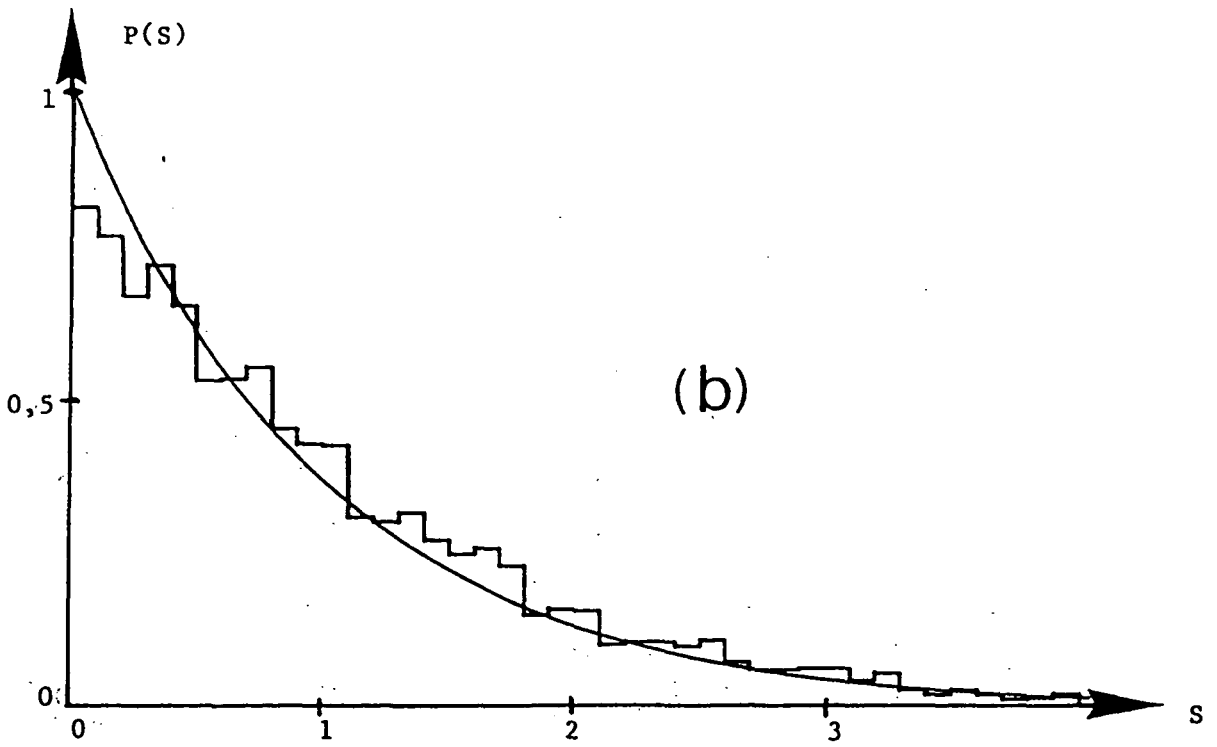


Figure III-19 : Distribution d'espacements dans le régime régulier ($0,4<\beta<0,8$) comparée à la distribution de Poisson.

(a) Système "oscillateur". Le résultat porte sur 9095 espacements. Il est obtenu par superposition de spectres à $u = \gamma^2/(-2E)^2$=Cte (16 spectres dans l'intervalle $u \in [9,2\ 10^{-5}\ ;\ 1,22\ 10^{-4}]$).

(b) Atome d'hydrogène en champ magnétique intense. Le résultat, portant sur 4047 espacements, est obtenu par superposition de 16 spectres à γ=Cte (γ variant de $1,5\ 10^{-6}$ à $1,8\ 10^{-6}$).

Tous les espacements utilisés se situent dans le régime classiquement régulier ($0,4 \leqslant \beta = \gamma^2/(-2E)^3 \leqslant 0,8$). Afin d'améliorer la statistique, on additionne plusieurs distributions calculées pour différents champs magnétiques. (Chacune conduit au même résultat, mais avec de plus grandes fluctuations).

La figure (III-19a) correspond à la distribution obtenue pour les spectres du système "oscillateur", à $\gamma^2/(-2E)^2$ fixé. La figure (III-19b) est obtenue pour les spectres d'énergie de l'atome hydrogène à champ magnétique γ fixé.

Ces distributions, d'aspects très semblables, sont maximales en S=0. Ceci confirme l'existence dans le spectre d'un grand nombre de niveaux quasi-dégénérés, c'est-à-dire de quasi-croisements de niveaux. Notons également l'existence de grands espacements (jusqu'à S=5).

Dans ce régime régulier, un modèle simple explique les fluctuations spectrales. Les niveaux d'énergie qui se croisent interagissent très peu : le spectre peut donc être considéré comme étant la superposition de niveaux <u>indépendants</u>. On prévoit alors une distribution d'espacements de Poisson [149] :

$$P(S) = e^{-S} \qquad \text{(III-59)}$$

Cette prévision est en bon accord avec les observations numériques de la figure (III-19). Nous avons comparé les distributions par un test du χ^2 et un test de Kolmogorov-Smirnov. Ce dernier consiste à tester l'écart maximum observé entre les intégrales des deux distributions. Il est très efficace pour détecter de petites différences.

Pour les deux tests et les deux distributions de la figure (III-19), nous avons cependant observé un écart statistiquement significatif (plus de 8 écarts-types) par rapport à la distribution de Poisson. Le calcul du coefficient de corrélation entre deux espacements consécutifs le confirme. On obtient :

$$\begin{cases} C = -\,0,11 \pm 0,01 & \text{(Fig. III-19a)} \\ C = -\,0,17 \pm 0,02 & \text{(Fig. III-19b)} \end{cases} \qquad \text{(III-60)}$$

alors que le modèle de Poisson de niveaux indépendants prévoit évidemment C=0. La raison de cet écart est facilement compréhensible : le modèle Poissonien ne s'applique que si les niveaux sont réellement indépendants, c'est-à-dire si le spectre est composé d'une infinité de séries indépendantes, ce qui est clairement faux en champ faible. L'écart entre la distribution de Poisson et la distribution observée traduit simplement le <u>nombre insuffisant de multiplets se recouvrant</u>. Les distributions de la figure (III-19) ont été obtenues dans des cas où le nombre de multiplets se recouvrant est au moins de 4. Si on fixe une condition moins sévère, la statistique comporte plus de niveaux, mais s'écarte plus sensiblement de la distribution de Poisson.

La statistique $\Delta_3(L)$ de Dyson-Mehta est tracée sur la figure (III-20). Elle est obtenue à partir des données numériques de la

figure (III-19b) en moyennant sur l'origine a dans l'équation (III-58) (le même comportement est obtenu avec les données de la figure III-19a). La prédiction Poissonienne est [149] :

$$\Delta_3(L) = \frac{L}{15} \qquad \text{(III-61)}$$

Jusqu'à L=10, la distribution obtenue numériquement est en excellent accord avec le modèle Poissonien. Au-delà de L=10, il se produit une "saturation" dont l'origine est de nouveau le nombre insuffisant de multiplets en recouvrement. En effet, sur un intervalle de plus de 10 espacements moyens, on trouve plusieurs niveaux appartenant au même multiplet diamagnétique, donc fortement corrélés. Il en résulte une saturation pour Δ_3, en accord avec les prédictions de la référence [197].

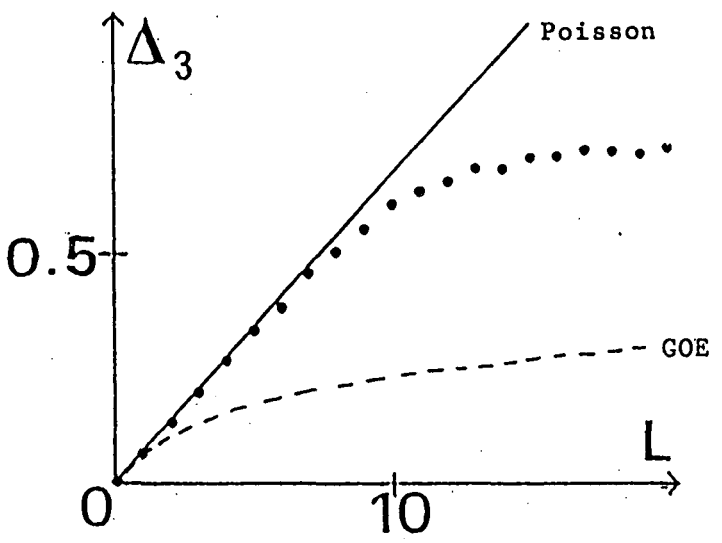
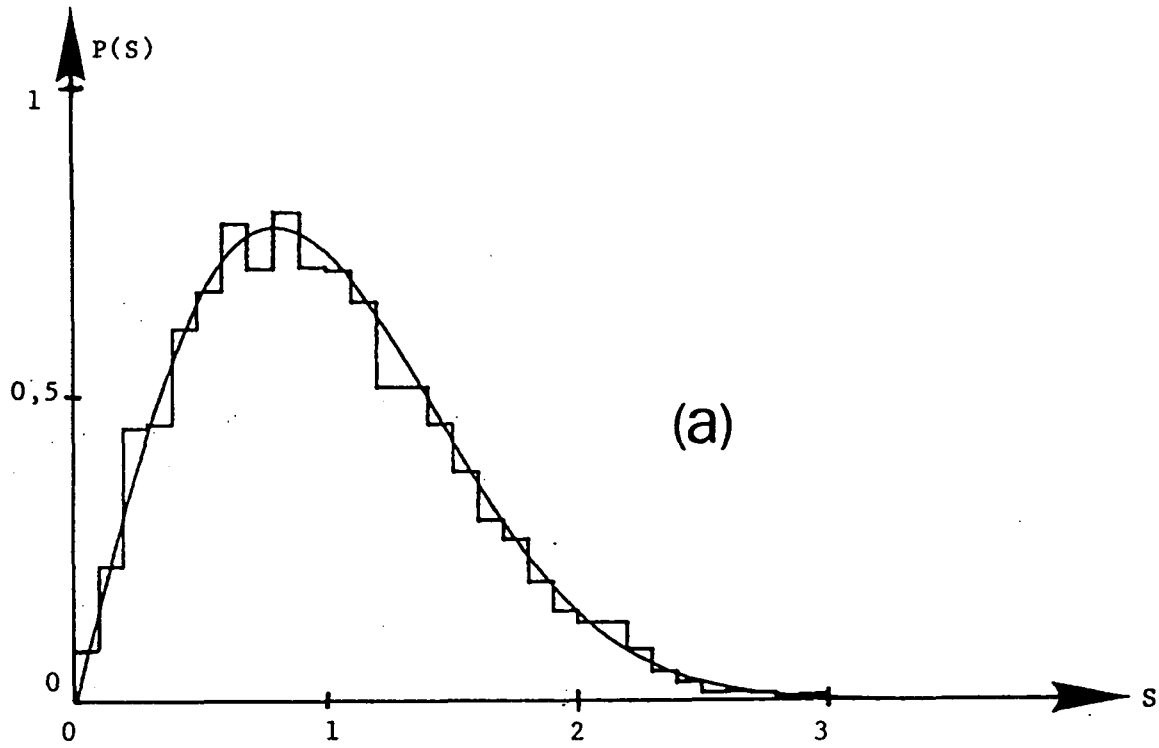


Figure III-20 : Statistique $\Delta_3(L)$ de Dyson-Mehta mesurant la rigidité spectrale (•), comparée avec la prédiction Poissonienne $\Delta_3(L)=L/15$ (trait plein). Les données numériques utilisées sont celles de la figure (III-19b) (régime régulier $0,4<\beta<0,8$).

IV-4.d. Le régime chaotique

A partir des spectres d'énergie calculés précédemment, nous avons construit les distributions d'espacements dans le régime chaotique ($\beta > 60,638$). La figure (III-21) représente les histogrammes obtenus pour le système "oscillateur" et pour l'atome d'hydrogène.

Les distributions sont presque nulles au voisinage de S=0, ce qui traduit l'absence de quasi-dégénérescence et donc l'existence de larges anticroisements. De plus, les grands espacements (au-delà de S=3) sont inexistants. La distribution est plus resserrée que dans le régime



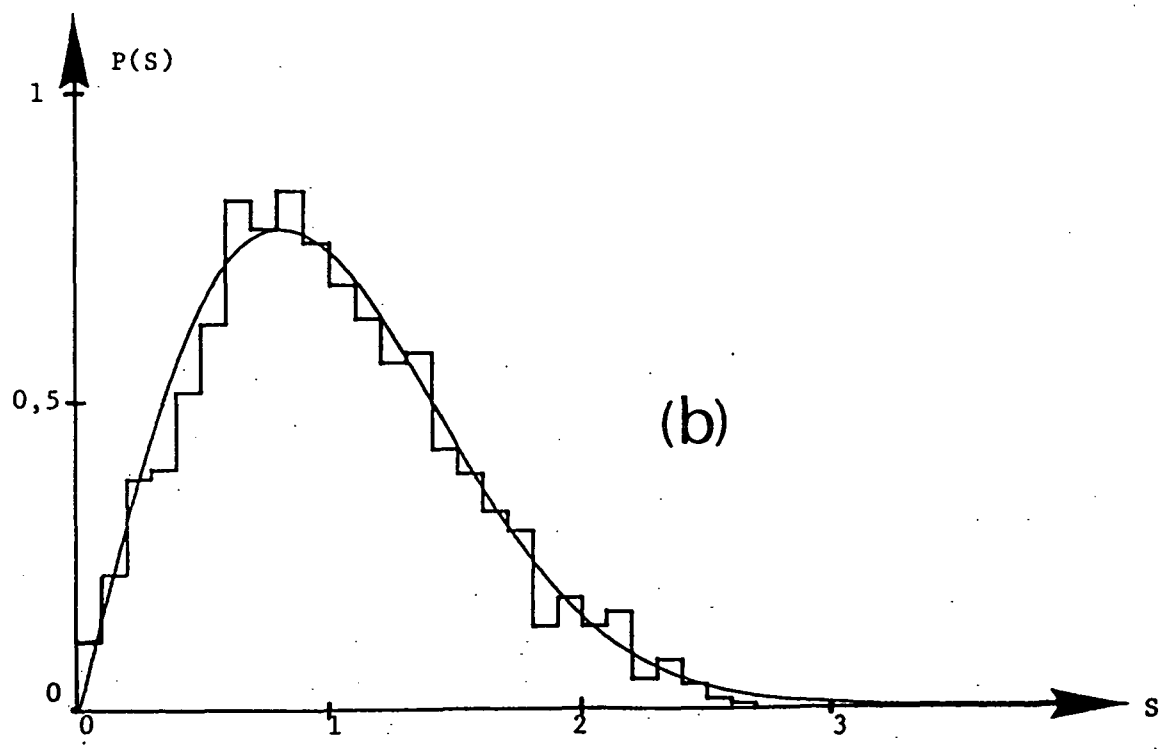


Figure III-21 : Distribution d'espacements dans le régime chaotique (β>60,638) comparé à la distribution Wigner-GOE.

(a) Système "oscillateur". Le résultat, portant sur 6335 espacements, est obtenu par superposition de 25 spectres à $u=\gamma^2/(-2E)^2=Cte$ (u variant de $2\ 10^{-2}$ à $7\ 10^{-2}$).

(b) Atome d'hydrogène en champ magnétique intense. Le résultat, portant sur 1294 espacements, est obtenu par superposition de 27 spectres à $\gamma=Cte$ (γ variant de $3\ 10^{-5}$ à $2\ 10^{-4}$).

régulier. C'est la conséquence de la forte interaction entre les niveaux d'énergie qui se repoussent et construisent une distribution assez uniforme.

Dans le régime classiquement chaotique, il n'existe plus de constante du mouvement, tous les états interagissent fortement. Dans ces conditions, on peut penser à simuler le hamiltonien en remplaçant ses éléments de matrice par des variables aléatoires réelles indépendantes. On choisit de plus l'ensemble de ces matrices aléatoires comme étant invariant sous toute transformation orthogonale (en d'autres termes, toutes les bases d'états sont aussi bonnes, ou plutôt aussi mauvaises). L'ensemble de ces matrices aléatoires forme l'ensemble gaussien orthogonal (GOE en anglais) [149][198]-[199]. On sait calculer (analytiquement ou numériquement) les fluctuations spectrales de cet ensemble [199][200]. La distribution d'espacements GOE, bien que non connue sous forme analytique, est très proche (moins de 1% de différence) de la distribution heuristique exprimant une répulsion "linéaire" de niveaux, dite de Wigner :

$$P(S) = \frac{\pi}{2} S \exp\left(-\frac{\pi}{4} S^2\right) \qquad \text{(III-62)}$$

<u>L'accord entre les distributions observées numériquement et la prédiction GOE est excellent</u>. Aucun écart statistiquement significatif n'existe pour les tests de χ^2 et de Kolmogorov-Smirnov. De plus, les coefficients de corrélation entre espacements consécutifs sont eux aussi en accord [149] :

$$\begin{cases} C = -0{,}28 \pm 0{,}02 & \text{(Fig. III-27a)} \\ C = -0{,}31 \pm 0{,}03 & \text{(Fig. III-27b)} \\ C = -0{,}27 & \text{(Modèle GOE)} \end{cases} \qquad \text{(III-63)}$$

La fonction $\Delta_3(L)$ de Dyson-Mehta, tracée sur la figure (III-22) pour le système oscillateur, est en excellent accord avec la prédiction asymptotique du modèle GOE [149] :

$$\Delta_3(L) \simeq \frac{1}{\pi^2} \operatorname{Ln} L - 0{,}07 \qquad \text{(III-64)}$$

<u>Remarque</u> : Le choix de l'ensemble gaussien orthogonal est imposé par le caractère réel des éléments de matrice. Si le hamiltonien n'est pas invariant par une transformation antiunitaire (comme le renversement du temps), les éléments de matrice sont nécessairement complexes. On utilise alors l'ensemble gaussien unitaire [149].

Le régime mixte régulier-chaotique ($0{,}8 < \beta < 60{,}638$) a été étudié numériquement par D. WINTGEN [201] en utilisant les mêmes techniques de calcul. Il observe une transition douce entre les régimes de Poisson et GOE en bon accord avec nos propres calculs. Dans ce régime, il ne semble pas y

avoir de comportement universel des fluctuations spectrales [202]-[205].

Les résultats que nous avons obtenus sur la caractérisation du chaos quantique par ses fluctuations spectrales sont en excellent accord avec des simulations numériques effectuées sur des systèmes modèles (billards, oscillateurs couplés [193],[205]-[212]), ainsi qu'avec les résultats expérimentaux sur les niveaux très excités des noyaux atomiques (observés par diffusion de neutron ou proton) dont la dynamique est vraisemblablement chaotique [149],[213],[214].

Sur le plan expérimental, la distribution d'espacements n'est pas une quantité facilement mesurable. Dans certaines conditions, la transformée de Fourier d'un spectre expérimental peut révéler de manière indirecte le phénomène de répulsion de niveaux [215].

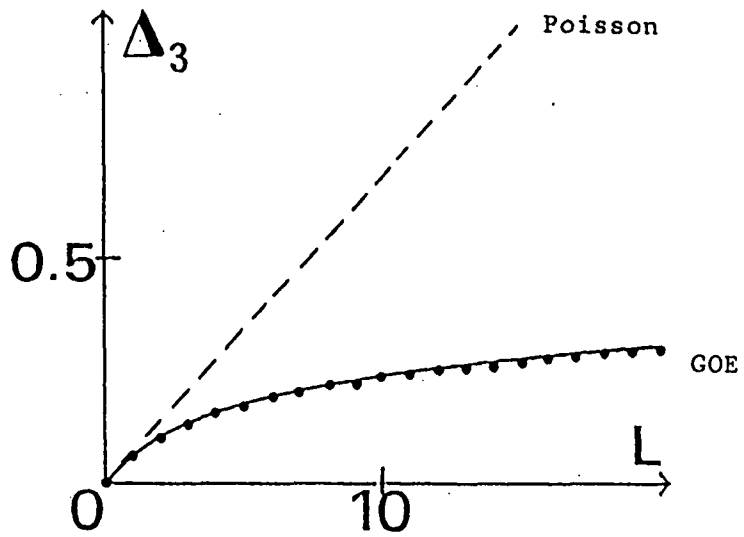


Figure III-22 : Statistique $\Delta_3(L)$ de Dyson-Mehta mesurant la rigidité spectrale (•), comparée avec la prédiction asymptotique du modèle GOE de matrices aléatoires $\Delta_3(L) \approx Ln(L)/\pi^2 - 0,07$ (trait plein). Les données numériques utilisées sont celles de la figure (III-21a) (régime chaotique $\beta > 60,638$).

IV-5. Propriétés de symétrie des états propres

IV-5.a. Méthode utilisée

Quand l'intensité du champ magnétique croît, les tores invariants du mouvement classique vibrationnel près de l'axe z (resp. rotationnel près du plan z=0) sont détruits vers $\beta \simeq 3$ (resp. $\beta = 60$, cf. partie III).

Pour étudier la traduction quantique de ce phénomène, nous avons testé la destruction des propriétés de symétrie approchées des états propres (symétrie "parabolique" pour les états vibrationnels, symétrie "lambda" pour les états rotationnels). Dans le régime de champ fort, les états propres se décomposent en plusieurs multiplets ("inter-n-mixing").

Les symétries approchées sont alors décrites par des groupes dynamiques "parabolique" et "lambda" (cf. § IV-6. du chapitre I). Les états propres associés à ces groupes constituent les bases Sturmiennes "parabolique" et "lambda" [64].

Nous avons calculé numériquement la projection de chaque état propre sur le sous-espace engendré par les états "lambda" $\lambda = n-1$. Nous construisons des simulations de spectre où chaque niveau d'énergie est affecté d'une intensité égale au carré de cette projection. Dans le régime de champ faible, l'état supérieur K=0 de chaque multiplet coïncide pratiquement avec l'état rotationnel $\lambda = n-1$ (à mieux que 99,8% cf. Eq. II-179). Dans ces simulations, seuls les états K=0 seront donc visibles (intensité $\simeq 1$), les autres possèdant une intensité négligeable. Ces spectres simulent donc une situation idéale où l'excitation serait sélective, en accord avec les symétries internes du système [216][217].

Nous avons de même construit des simulations où chaque niveau d'énergie est affecté d'une intensité égale au carré de la projection sur les états paraboliques $n_1=0$. En champ faible, on sélectionne ainsi l'état inférieur $K=K_{max}$ de chaque multiplet avec une intensité d'environ 0,85 (cf. Eq. II-172).

IV-5.b. Régime de champ faible

IV-5.b.α. Validité des symétries dynamiques approchées

La figure (III-23) représente les spectres obtenus dans le régime de champ assez faible pour les symétries approchées "lambda" et "parabolique". Pour des raisons de commodité du calcul numérique, nous avons calculé le spectre pour un rapport $\gamma^2/(-2E)^2 = 3,32\ 10^{-3}$ fixé. Les mêmes conclusions sont obtenues à champ magnétique γ fixé (cf. § IV-5.d.). Le spectre est représenté en fonction du nombre quantique principal effectif $\varepsilon = 1/\sqrt{-2E}$.

Sur la figure (III-23a) (symétrie "lambda"), les états K=0 restent très largement dominants (plus de 98% d'intensité). On distingue difficilement une série secondaire d'états K=2 d'intensité voisine de 1%.

Dans la partie droite de la figure, le paramètre $\beta = \gamma^2/(-2E)^3$ qui gouverne la dynamique classique (cf. partie III) vaut environ $\beta = 16$. Le régime est donc assez chaotique, mais les tores invariants rotationnels subsistent. Quantiquement, la symétrie "lambda" reste d'excellente qualité, bien que le terme diamagnétique mélange un grand nombre de multiplets.

Le même phénomène est observé pour la symétrie parabolique sur la partie gauche de la figure (III-23b). L'état inférieur $K=K_{max}$ de chaque multiplet est largement dominant (intensité $\simeq$ 85%), ce qui montre que la symétrie parabolique reste valable, même dans le régime d'"inter-n-mixing".

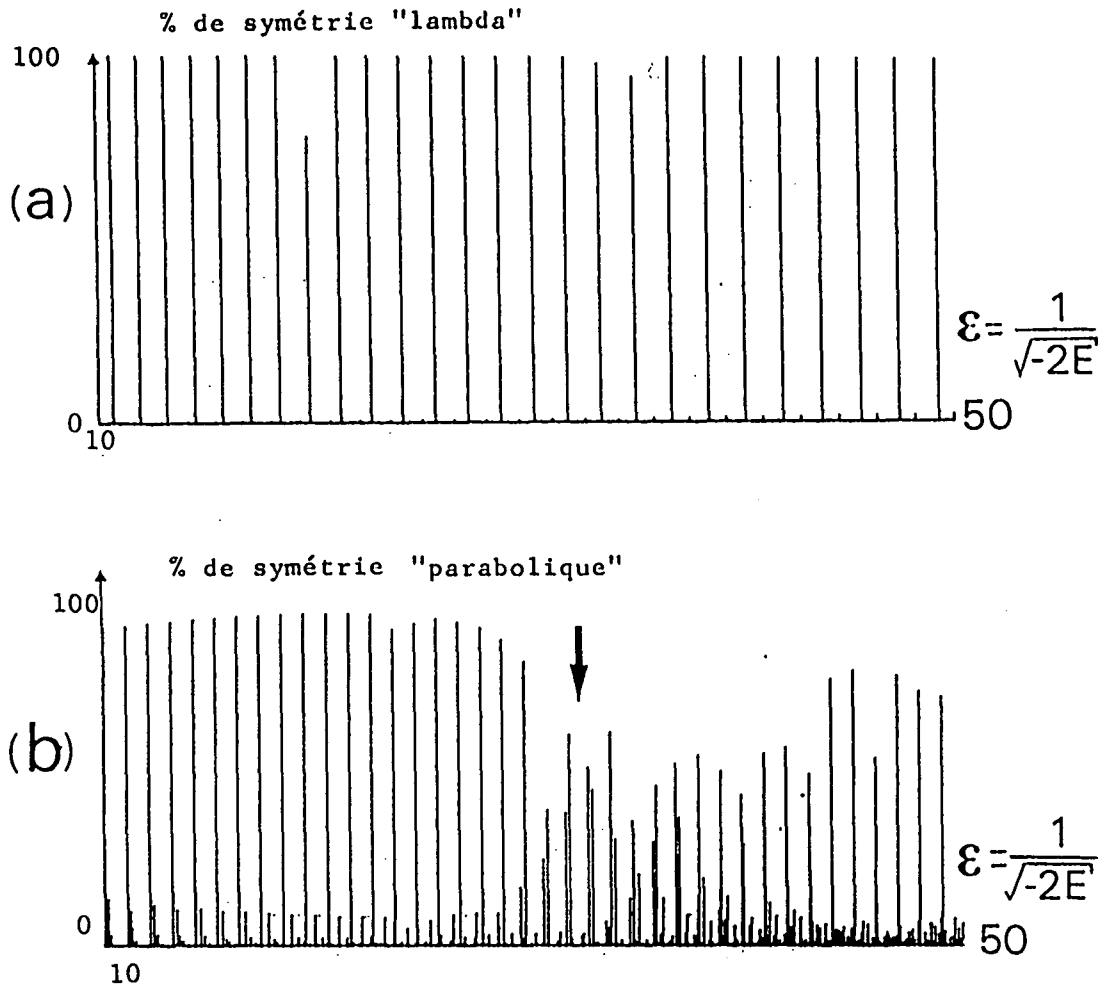


Figure III-23 : Simulations de spectres obtenues en projetant les états propres de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense sur un sous-espace de symétrie fixée. La hauteur des raies mesure la fraction de symétrie de l'état propre (spectre en champ faible $\gamma^2/(-2E)^2=3,32\ 10^{-3}$)

(a) Projection sur le sous-espace de symétrie "lambda" $\lambda=n-1$. Les états rotationnels K=0 issus de chaque multiplet sont très dominants. L'irrégularité en $\epsilon=20$ est due à une quasi-dégénérescence accidentelle.

(b) Même spectre projeté sur le sous-espace de symétrie "parabolique" $n_1=0$. Jusqu'à $\epsilon=30$, les états vibrationnels inférieurs sont dominants. Au-delà (régime chaotique indiqué par la flèche), on voit une "cicatrice" de symétrie.

IV-5.b.ß. Diagonalisation en base tronquée

Sur la figure (III-23a), les états dominants ont des composantes notables sur une dizaine de multiplets hydrogénoïdes (ce qui prouve la nécessité absolue d'utiliser un groupe dynamique prenant en compte simultanément tous les multiplets dans le calcul), mais, dans chaque

multiplet, seule la composante $\lambda = n-1$ est notable.

On peut donc calculer numériquement l'énergie de ces états en utilisant une base Sturmienne "tronquée" ne comportant que les états $\lambda = n-1$, ou plus généralement, quelques valeurs de λ (= n-1, n-3, n-5...). Grâce aux règles de sélection sur n et λ (cf. appendice VI), le calcul est rapidement convergent.

Par exemple, l'énergie de l'état (n=30, M=0, K=0) est reproduite avec une précision relative de 10^{-5} au moyen d'une base comportant seulement une centaine de fonctions Sturmiennes "lambda" (au lieu de 1000 environ dans une base Sturmienne "complète") [64][68].

De même, les énergies des états vibrationnels de la partie basse énergie des multiplets diamagnétiques sont efficacement calculés en utilisant une base Sturmienne parabolique tronquée.

Ces résultats ont été confirmés par des calculs numériques ultérieurs de D. WINTGEN ET H. FRIEDRICH [194]. Ces auteurs ont utilisé une base Sturmienne "empirique" construite à partir des états diamagnétiques en champ faible. Les éléments de matrice entre les différents multiplets sont calculés numériquement à partir de ceux en base sphérique. Ils ne sont notables que pour $\Delta K \ll n$, ce qui permet de tronquer la base tout en obtenant des résultats numériques de bonne qualité.

IV-5.c. Régime de champ intense

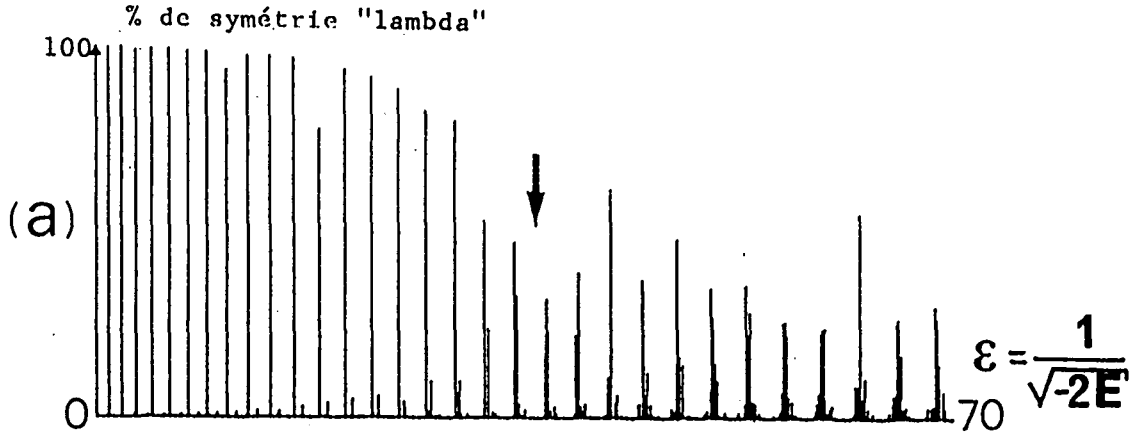
IV-5.c.α. Destruction des symétries

Sur la figure (III-23b), on peut voir, qu'au-delà de $\varepsilon = 1/\sqrt{-2E} \simeq 30$, il n'existe plus d'états nettement dominants dans le spectre, ce qui signifie que la symétrie parabolique est détruite. Ceci correspond à la valeur $\beta = \gamma^2/(-2E)^3 \simeq 3$ pour laquelle le mouvement classique vibrationnel (le long de l'axe z) devient chaotique et les quasi-croisements de niveaux se transforment en anticroisements larges.

Le même phénomène se produit pour la symétrie "lambda". La figure (III-24) représente les spectres obtenus à fort champ ($\gamma^2/(-2E)^2 = 0{,}04679$). Aux alentours de $\varepsilon = 1/\sqrt{-2E} = 36$, la symétrie "lambda" est détruite : il n'existe plus d'états très nettement dominants. Ceci correspond à $\beta = \gamma^2(-2E)^3 \simeq 60$, valeur pour laquelle le mouvement classique rotationnel (dans le plan z=0) devient chaotique.

Ceci met en évidence un aspect extrêmement important, exploré ici pour la première fois, du chaos quantique : la destruction des symétries dynamiques.

Le mécanisme quantique de cette destruction, analogue au mécanisme classique de résonance (cf. § III-4 à III-6), a été identifié sur les diagrammes d'énergie (§ IV-3.b.). Il est aisément visible sur les figures (III-23b) et (III-24a). Quand les états (n, K=0) et (n+1, K=2) (ou (n, $K=K_{max}-2$) et (n+1, $K=K_{max}$)) se rapprochent (condition de résonance), la symétrie se répartit sur plusieurs niveaux et est détruite.



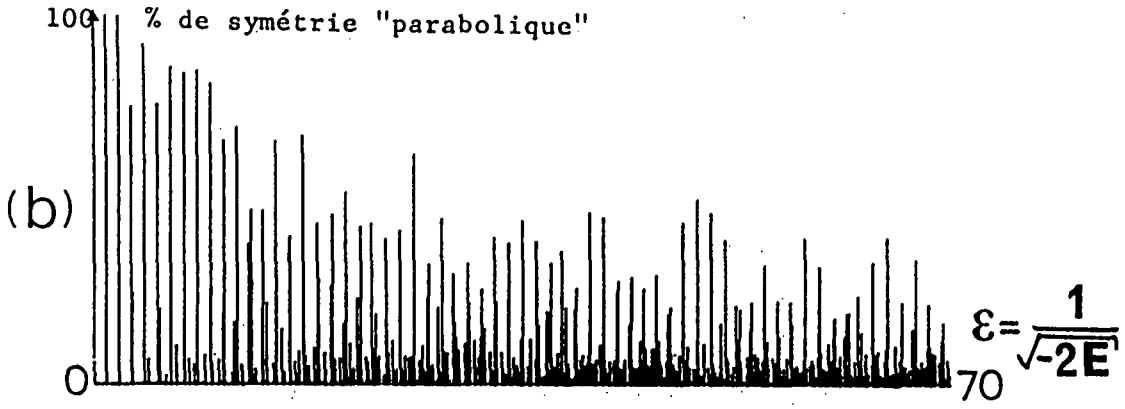


Figure III-24 : Simulations de spectres dans la région de champ intense ($\gamma^2/(-2E)^2 = 4{,}679\ 10^{-2}$; cf. Fig. III-23)

(a) Projection sur le sous-espace de symétrie "lambda". La flèche (vers $\epsilon=36$) indique la transition vers le chaos classique et la destruction des symétries quantiques.

(b) Même spectre projeté sur le sous-espace de symétrie parabolique

Sur ces deux spectres, le mouvement classique est complètement chaotique au-dessus de $\epsilon=36$. Les fluctuations du spectre d'énergie sont décrites par un modèle de matrices aléatoires, mais les états propres portent les "cicatrices" des symétries.

*Remarques : * La destruction des symétries est confirmée par des calculs de diagonalisation en base Sturmienne tronquée (§ IV-5.b.β.). Lorsque le mouvement devient chaotique, ces calculs convergent difficilement car les états propres ont des composantes importantes sur tous les états des multiplets hydrogénoïdes [64].*

** En champ faible, les états vibrationnels sont quasi-dégénérés en parité (cf. chapitre II). Quand la symétrie "parabolique" correspondante est détruite, cette quasi-dégénérescence disparaît.*

IV-5.c.β. Les "cicatrices" des symétries

Sur les figures (III-23) et (III-24), il apparaît très clairement que dans le régime chaotique, les symétries ne sont pas totalement détruites. S'il en était ainsi, les intensités des différentes raies seraient très irrégulières, ce qui n'est pas le cas.

Le phénomène est particulièrement visible sur la figure (III-24a) pour la symétrie "lambda" au-delà de $\varepsilon = 36$ ($\beta > 60$). Au lieu d'être concentrée sur un seul état dominant, la symétrie est redistribuée sur un paquet d'états. Les différents paquets d'états sont régulièrement espacés, en continuité avec les raies dominantes du régime régulier.

Le même phénomène se produit pour la symétrie parabolique sur les figures (III-23b) et (III-24b). La symétrie est répartie sur des paquets de niveaux régulièrement espacés, en continuité avec les raies dominantes du régime régulier.

L'existence de ces paquets de niveaux régulièrement espacés constitue ce que nous appellerons une "cicatrice" des symétries dynamiques approchées. Ce terme ("scar" en anglais) est emprunté à E.J. HELLER [218] qui a observé sur les fonctions d'onde de billards chaotiques, des effets de localisation spatiale résiduelle là où la théorie de matrices aléatoires ne prévoit que des fluctuations statistiques [218]-[222].

Sur la figure (III-24), la région $\varepsilon > 36$ correspond à un mouvement classique complètement chaotique ($\beta > 60$). Les fluctuations des niveaux d'énergie sont excellemment décrites par un modèle de matrices aléatoires. Il existe cependant un ordre à grande échelle qui différencie fondamentalement le système hamiltonien d'une matrice aléatoire. L'aspect régulier observé est donc une cicatrice des symétries. Nous verrons au paragraphe IV-6 que les fonctions d'onde sont également marquées par ces cicatrices, comme dans le cas analysé par HELLER.

Un spectre donné contient simultanément les cicatrices des deux symétries. Un même état propre peut ainsi contenir une part importante des deux symétries. A l'intérieur d'un paquet d'états, la redistribution de la symétrie résiduelle est irrégulière : elle varie d'un paquet à l'autre et change rapidement avec le champ magnétique. En suivant par continuité l'évolution d'un état propre avec le champ magnétique, on observe un comportement très fluctuant. La figure (III-25) représente les projections du 218ème état de la série ($M=0$, $\pi = +1$) sur les sous-espaces de symétrie "lambda" ($\lambda = n-1$), "parabolique" ($n_1 = 0$), et "sphérique" ($\ell = 0$), permettant de suivre le passage de cet état à travers les cicatrices des symétries.

Remarque : La pente des diagrammes $E = f(\gamma^2)$ est proportionnelle à la valeur moyenne de $\rho^2 = x^2+y^2$ estimée sur l'état propre. Les régularités (pente faible par exemple) observées sur les diagrammes d'énergie (Fig. III-16 et III-17) à travers plusieurs anticroisements de niveaux successifs est une manifestation des cicatrices des symétries.

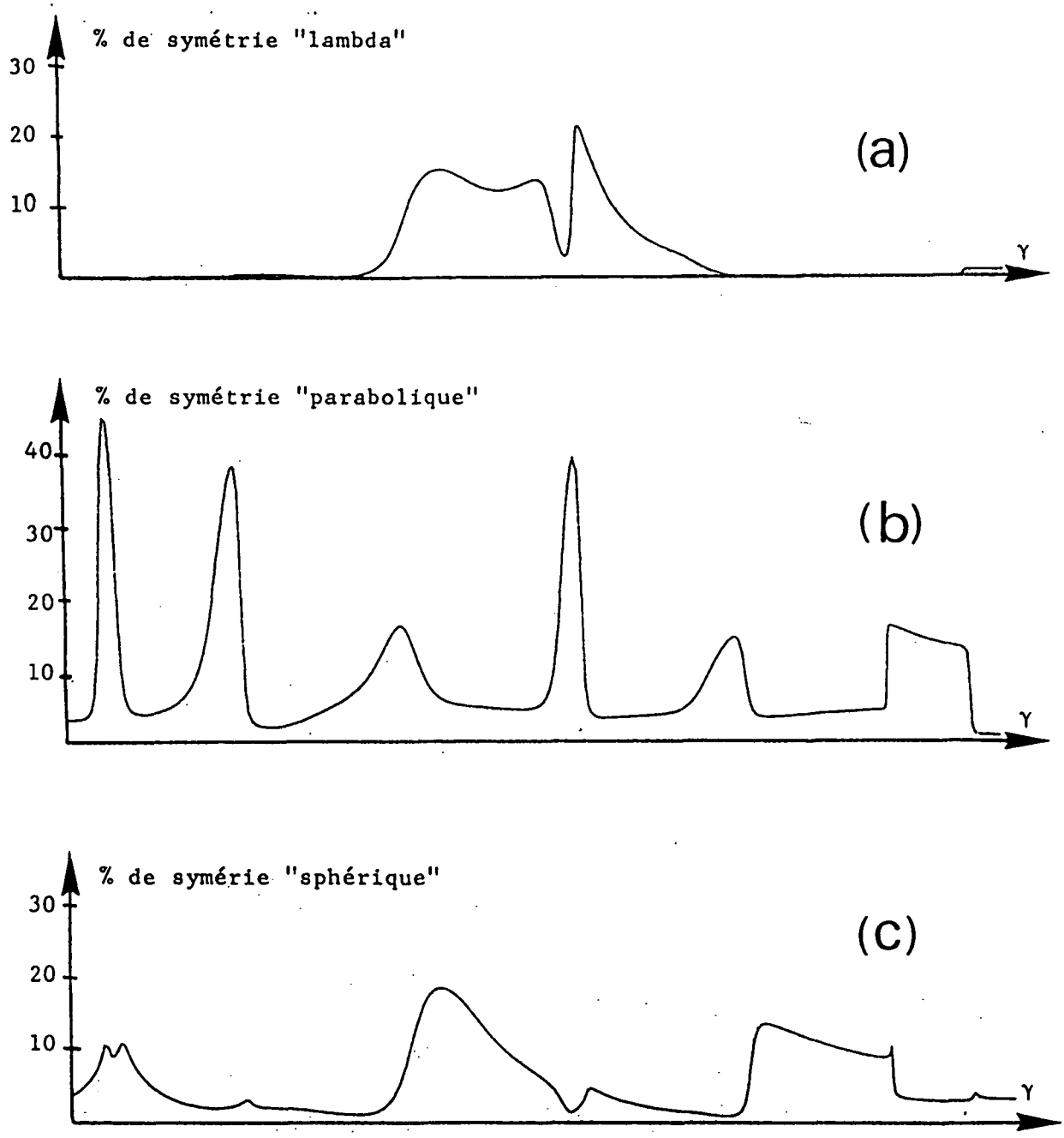


Figure III-25 : Composantes du 218ème état excité de la série (M=0,parité paire) sur les sous-espaces de symétrie "lambda" (a), parabolique (b) et sphérique (c) en fonction du champ magnétique ($9,3\ 10^{-5}<\gamma<1,2\ 10^{-4}$; $-2,94\ 10^{-4}<E<-2,08\ 10^{-4}$).

IV-5.d. Conséquences expérimentales

La destruction partielle et l'existence de cicatrices des symétries dynamiques du système dans le régime complètement chaotique a des conséquences expérimentales très importantes.

Nous avons montré au chapitre II (§ III-3.ℓ), que l'excitation optique habituellement utilisée dans les expériences est un processus complètement inadapté aux symétries dynamiques internes de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense, ce qui explique l'apparence très compliquée des spectres expérimentaux, même dans la région régulière.

Les cicatrices des symétries expliquent cependant les principales caractéristiques des spectres. La figure (III-26) représente une simulation du spectre de l'atome d'hydrogène (M=0, π=+1) dans un champ magnétique de B=8T (γ=3,4 10^{-5}) dans l'intervalle d'énergie [-6 10^{-4}u.a.,2 10^{-4}u.a.] (soit [-132,+44]cm^{-1}). Au-delà de E = -1,34 10^{-4} u.a. (-29,3 cm^{-1}), le mouvement classique est complètement chaotique.

Au-delà de E=1,7 10^{-5}(3,7 cm^{-1}), le spectre n'est plus discret, mais composé de résonances. Les calculs convergent alors mal. Cependant, son aspect général (cicatrices des symétries) est indépendant de la taille de la base choisie.

La figure (III-26a) représente les composantes sur le sous-espace de symétrie "lambda" des différents états propres. On retrouve les raies dominantes dans le régime régulier et les paquets d'états dominants dans le régime chaotique. La figure (III-26b) représente la probabilité d'excitation optique des états à partir de l'état (2p, M = -1) (polarisation σ^+). Avec ce choix de polarisation, les états rotationnels de symétrie "lambda" approchée sont favorisés (cf. § III-3.ℓ. du chapitre II). On observe les cicatrices très atténuées de la symétrie "lambda". A très haute résolution, le spectre apparaît très compliqué, avec des caractéristiques essentiellement aléatoires. Si on simule une résolution expérimentale finie moyenne (Fig. III-26.c.) ou basse (Fig. III-26d), on gomme les fluctuations spectrales et on retrouve un aspect régulier. En particulier, à basse résolution, l'aspect chaotique a entièrement disparu : le spectre passe continûment du régime régulier au régime chaotique.

La symétrie "lambda" est associée au mouvement classique près du plan z=0 (cf. chapitre II, § III-3.g. et j.). La position des états dominants du spectre (III-26a) dans la région régulière et des centres des paquets dans le régime chaotique est approximativement donnée par une quantification WKB dans le plan z=0. La modulation de la force d'oscillateurs visible à basse résolution est une conséquence de la cicatrice de la symétrie "lambda". La position des modulations est donc donnée par cette quantification WKB : ce sont les résonances Quasi-Landau observés en 1969 par Garton et Tomkins [190]. La cicatrice de la symétrie "lambda" justifie ainsi le modèle "brutal" (z=0) du paragraphe IV-1.b.

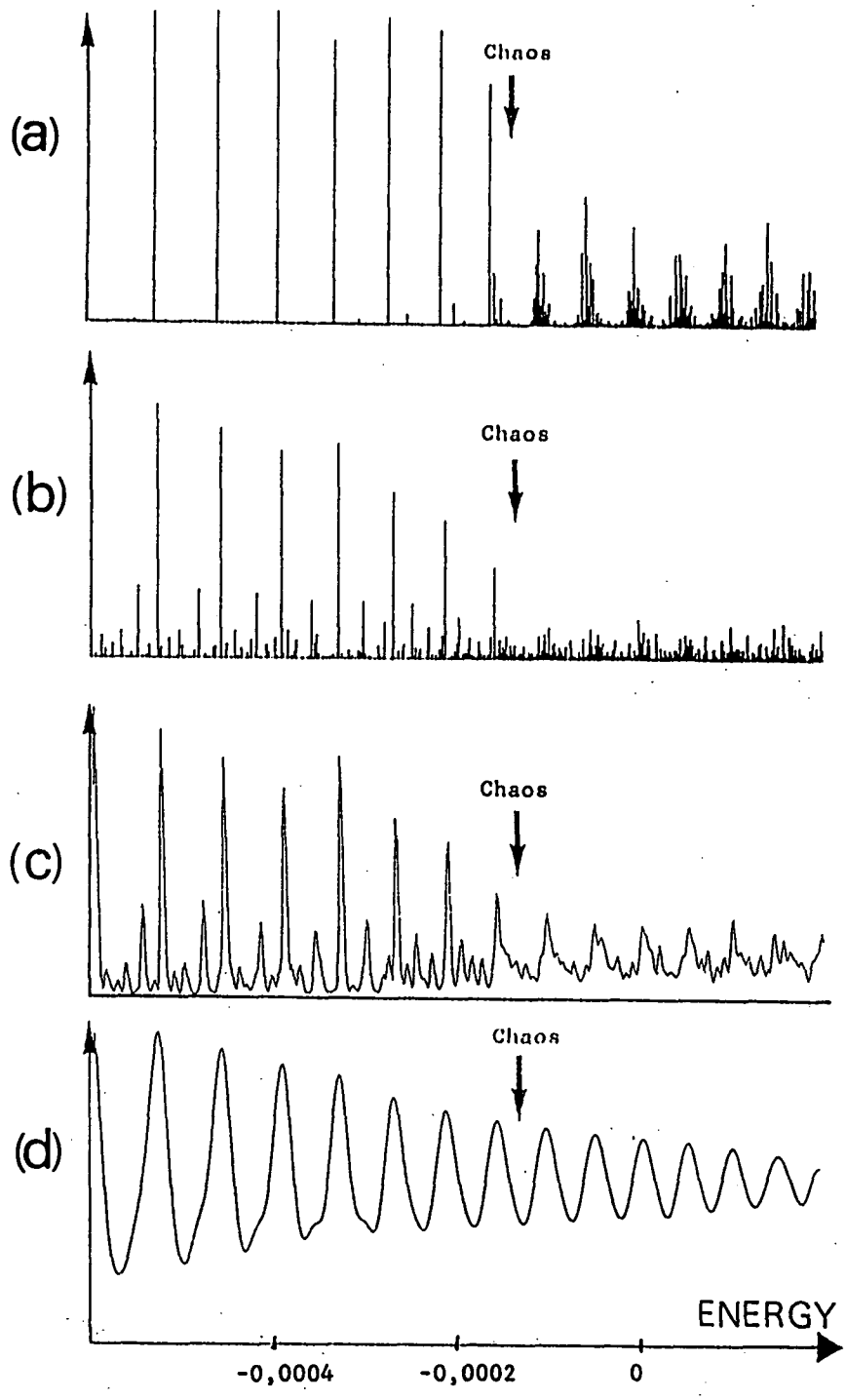


Figure III-26 : Simulation d'un spectre expérimental de l'atome d'hydrogène dans un champ B=8T ($-6\ 10^{-4} < E < 2\ 10^{-4}$). La flèche indique la transition vers le chaos.

(a) Projection sur le sous-espace rotationnel de symétrie "lambda". On voit clairement les cicatrices de la symétrie dans le régime chaotique.

(b) Excitation optique 2P,M=-1 → M=0, parité paire. Les cicatrices sont très atténuées (résolution infinie)

(c) Idem, résolution moyenne ≈ 0,5 cm^{-1}

(d) Idem, basse résolution ≈ 2 cm^{-1}. On retrouve l'aspect régulier des résonances Quasi-Landau.

Aujourd'hui l'expérience de Garton et Tomkins nous apparaît comme une mise en évidence d'un aspect "régulier" du chaos quantique : les cicatrices des symétries dynamiques approchées du régime champ faible. Elle montre clairement que, à grande échelle d'énergie, les fluctuations ne sont pas aléatoires et reflètent les propriétés intrinsèques du hamiltonien. Ces propriétés ne sont plus portées par des niveaux d'énergie individuels, mais diluées sur des paquets de niveaux.

Observées à plus haute résolution, les résonances Quasi-Landau montrent les caractéristiques irrégulières, voire aléatoires du spectre quantique qui n'ont pas été comprises de façon satisfaisante pendant plus de 15 ans. Malgré de récents progrès expérimentaux [131][132], un spectre complètement résolu de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense dans le régime chaotique n'a pas été à ce jour obtenu.

IV-5.e. Lien avec les orbites périodiques

Des expériences récentes ont montré l'existence dans les spectres (analysés par transformation de Fourier) de modulations de la force d'oscillateur à des fréquences différentes de celles des résonances Quasi-Landau. Ces modulations, qui se retrouvent dans les simulations numériques, ont été associées aux trajectoires fermées (orbites périodiques) passant par l'origine [132][185]-[187],[223][224].

La formule semi-classique de Gutzwiller [85][225] permet d'interpréter partiellement ce résultat. Elle relie la densité d'états d(E) aux orbites périodiques :

$$d(E) - \bar{d}(E) = \sum_{r,j} a_{rj}(E) \cos\left(j\left(I_r(E) - \frac{\pi}{2}\alpha_r\right)\right) \qquad \text{(III-65)}$$

où $\bar{d}(E)$ est la densité d'état moyenne (§ IV-4.a.), $I_r(E)$ est l'intégrale d'action sur une orbite périodique et α_r l'indice de Maslov (§ III-7.).

La sommation est effectuée sur toutes les orbites périodiques (indice r), parcourues un nombre quelconque j de fois. Le coefficient $a_{rj}(E)$ dépend des caractères stable/instable et isolé ou non de l'orbite. La formule (III-65) a pour conséquence l'apparition dans la transformée de Fourier du spectre, des périodes des orbites périodiques.

Si l'on s'intéresse à la transformée de Fourier des spectres d'excitation optique à partir d'un état peu excité, on peut penser que les trajectoires ne passant pas par l'origine contribuent très peu. On constate en effet que la plupart des pics de la TF coïncident avec la période d'orbites passant par l'origine. Cependant, de nombreux problèmes, en particulier pour l'intensité des raies, subsistent. Il est en effet illusoire de vouloir réduire le système à ses seules orbites périodiques passant par l'origine (ceci reviendrait à oublier une dimension du problème).

Les cicatrices des symétries entraînent des modulations dans les

spectres aux fréquences des orbites périodiques associées (orbite z=0 pour la symétrie "lambda", orbite le long de z pour la symétrie "parabolique"), en accord avec les prévisions semi-classiques de la formule (III-65). Mais elles impliquent plus que cela. Elle reflètent les propriétés globales des états propres, et pas seulement une localisation préférentielle près de l'origine.

Un exemple très simple illustre les limitations de la théorie des orbites périodiques. Les états de parité impaire selon z ont une fonction d'onde s'annulant sur la plan z=0. Semi-classiquement, on s'attend donc à ce que l'orbite périodique dans ce plan n'apparaisse pas dans la TF des spectres d'excitation optique des séries $\pi_z = -1$. Le calcul numérique purement quantique montre que ce pic existe avec une forte intensité. En revanche, ceci s'explique parfaitement bien à partir des cicatrices de symétrie. La cicatrice de la symétrie "lambda" existe pour les états $\pi_z = -1$, car elle affecte les états propres dans leur intégralité et pas seulement le comportement des fonctions d'onde près de z=0.

IV-6. Localisation dans l'espace des phases [217]

Dans le régime de champ faible, nous avons montré (cf. § III-3.h., chapitre II) que les densités de probabilité dans l'espace des phases sont localisées près de tores invariants du mouvement classique. Dans le régime de champ intense, quand les tores invariants sont détruits, il est logique de penser qu'il se produit une délocalisation dans l'espace des phases (en accord avec la transition croisement → anticroisement de niveaux).

Nous avons calculé les densités de probabilité dans l'espace des phases de certains états propres dans le régime complètement chaotique, puis construit des "sections de Poincaré semi-classiques" (cf. chapitre II, § I-3.c.).

La figure (III-27) représente un certain nombre de ces sections obtenues dans les conditions de la figure (III-24) ($\gamma^2/(-2E)^2 = 0{,}04679$; $\varepsilon = 1/\sqrt{-2E} > 36$). Afin d'éliminer les variations triviales, nous avons normalisé ces fonctions par rapport au volume correspondant de l'espace des phases. Une densité de probabilité "ergodique" -i.e., répartie uniformément dans l'espace des phases accessible- donnerait une fonction constante. Sur la figure (III-27), on voit immédiatement que cela n'est jamais le cas. La plupart des densités de probabilité sont globalement délocalisées, mais ont des fluctuations locales importantes.

La densité de probabilité associée à un état "chaotique" possédant une composante importante de symétrie "lambda" (Fig. III-27a) présente une forte localisation résiduelle près des points $(X_3^{(\alpha)}=0,\ \Delta\varphi=0,\pi)$, correspondant à la trajectoire classique dans le plan z=0 (cf. § III-6). Cette localisation est une nouvelle manifestation des cicatrices des symétries. Elles sont plus marquées que les cicatrices observées sur les fonctions d'onde par HELLER, mais de même origine. Les fonctions d'onde ne sont que les projections des densités de probabilité dans l'espace des phases sur l'espace réel. Ces projections atténuent considérablement les

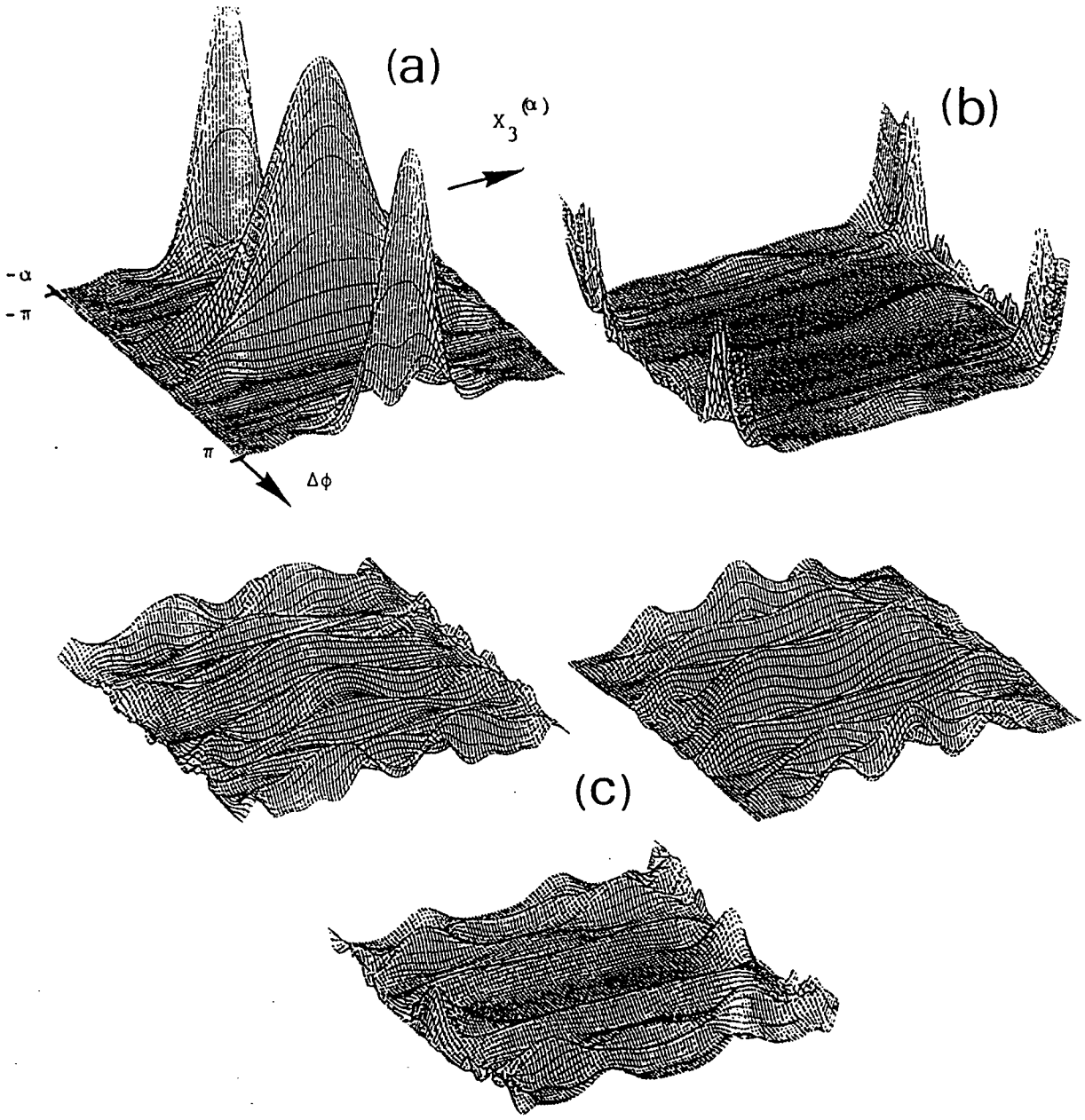


Figure III-27 : Densités de probabilité dans l'espace des phases pour des états propres "chaotiques" (pour $\gamma^2/(-2E)^2 = 0,04679$) . On voit nettement des effets de localisation liés aux cicatrices des symétries (comparer à la figure II-30).

(a) Etat possédant une symétrie "lambda" résiduelle ($\varepsilon=1/\sqrt{-2E}=41,86$)

(b) Etat possédant une symétrie parabolique résiduelle ($\varepsilon=41,44$)

(c) Etats ne possédant aucune symétrie résiduelle évidente ($\varepsilon=41,63$; $43,60$; $45,14$)

corrélations dynamiques et les effets de localisation. Par exemple, la localisation spatiale près du plan z=0 de ces états est assez faible (voir par exemple, le spectre b de la figure III-26 : la probabilité d'excitation en polarisation σ^+ mesure la localisation dans le plan z=0 près de l'origine).

De même, la densité de probabilité associée à un état "chaotique" possédant une composante importante de symétrie parabolique (Fig. III-27b) est fortement localisée près du point fixe ($X_3^{(\alpha)} = \pm\alpha$) de la trajectoire classique le long de l'axe z, manifestant ainsi une cicatrice de cette symétrie.

On retrouve le comportement ergodique du système en moyennant sur un grand nombre d'états propres. Alors, les fluctuations individuelles se compensent et la densité de probabilité est presque uniforme. Le calcul de chaque densité de probabilité étant assez gourmande en temps d'ordinateur, nous nous sommes contentés d'une moyenne sur 77 états "chaotiques" de la série M=0. La densité de probabilité moyenne visible sur la figure (III-28), n'est pas parfaitement uniforme, mais la plupart des fluctuations y sont déjà gommées.

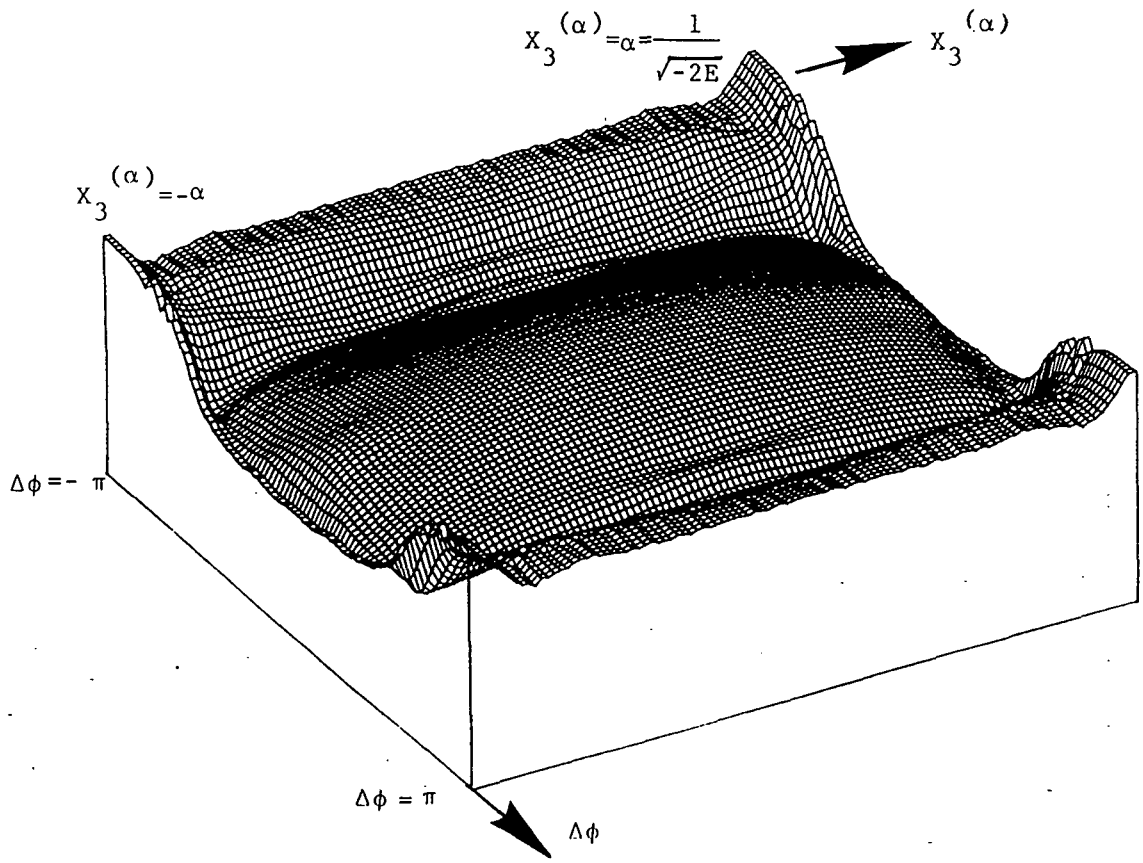


Figure III-28 : Densité de probabilité moyennée sur 77 états "chaotiques" (série M=0, 39 états pairs et 38 états impairs dans l'intervalle $40 < \epsilon = 1/\sqrt{-2E} < 45,4$ pour $\gamma^2/(-2E)^2 = 0,04679$). Les fluctuations sont gommées et on retrouve un comportement presque ergodique.

V - L'ATOME D'HYDROGNE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE : DEVELOPPEMENTS PERTURBATIFS

V-1. Principe

Les méthodes perturbatives consistent à traiter l'effet du champ magnétique comme une perturbation du hamiltonien hydrogénoïde. Le terme paramagnétique $\gamma L_z/2$ ne contribue qu'à l'ordre 1 par un déplacement global des niveaux. Les termes d'ordre supérieurs proviennent du terme diamagnétique. Nous effectuerons donc un développement en puissances de γ^2. L'ordre un a été calculé au chapitre II.

Comme pour l'atome d'hydrogène en champ électrique intense (§ II-6), ces développements sont impraticables dans la base hydrogénoïde usuelle, car le continuum est difficile à prendre en compte. Par exemple, pour l'état fondamental -pourtant a priori peu affecté par le continuum- un calcul du terme du second ordre ne tenant pas compte du continuum est faux de plus de 20%.

En revanche, l'utilisation de l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système d'oscillateurs permet ces calculs. L'équation de Schrödinger écrite dans une base Sturmienne se prête bien à des développements perturbatifs, toutes les sommations étant finies (règles de sélection sur les opérateurs $\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)}$).

V-2. Hamiltonien effectif

Le terme diamagnétique couple un multiplet de nombre quantique principal n aux autres multiplets. Au premier ordre, les états propres du système se décomposent sur différentes valeurs de n. La méthode de l'hamiltonien effectif consiste à effectuer une transformation unitaire sur le hamiltonien de façon à éliminer les couplages inter-multiplets. Le hamiltonien effectif ainsi obtenu possède le même spectre que le hamiltonien initial. On peut développer de manière systématique la transformation unitaire et le hamiltonien effectif en puissances de γ^2 à n'importe quel ordre. Celui-ci ne changeant pas la valeur du nombre quantique principal, on peut à l'aide des équations (II-37) et (II-38), le réexprimer en fonction des générateurs $(\vec{j}_1, \vec{j}_2)$ du groupe de symétrie dynamique SO(4). L'ordre 1 a été calculé au chapitre II (Eq. II-151 et II-152). A l'ordre 2, on obtient après une quarantaine de pages de

calcul [121] :

$$H^{(2)}_{eff} = \frac{\gamma^4 n^6}{3072} \Big\{ - 223n^4 - 598n^2 - 27 + 192(j_{1_z}^4 + j_{2_z}^4) + 144 j_{1_z}^2 j_{2_z}^2$$
$$- (176n^2+752) j_{1_z} j_{2_z} + (j_{1_z}^2 + j_{2_z}^2)(-32 j_{1_z} j_{2_z} + 284n^2 + 372)$$
$$+ 8(j_1^+ j_2^- + j_1^- j_2^+)\,[53n^2 + 153 + 20(j_{1_z}^2 + j_{2_z}^2) - 12 j_{1_z} j_{2_z}]$$
$$+ 208(j_1^+ j_2^- - j_1^- j_2^+)(j_{1_z} - j_{2_z}) + 48(j_1^{+2} j_2^{-2} + j_1^{-2} j_2^{+2}) \Big\} \qquad \text{(III-66)}$$

Le calcul des ordres supérieurs pourrait être effectué sur ordinateur avec un programme de calcul formel (cf. Réf. [226]).

A l'ordre p, le hamiltonien effectif est un polynôme de degré 2p des générateurs $\vec{j}_1$ et $\vec{j}_2$. Son ordre de grandeur est $(\gamma^2 n^6)^p/n^2$. Les énergies, obtenues par diagonalisation du hamiltonien effectif, se <u>développent en puissances du paramètre</u> $\gamma^2 n^6$. L'approche perturbative est donc valable si :

$$\gamma^2\ n^6 \ll 1 \qquad \text{(III-67)}$$

Cette condition, correspondant au régime de champ faible, est moins sévère que la condition $\gamma^2 n^7 \ll 1$ (Eq. II-164) d'application de la théorie des perturbations. Ce phénomène, également observé sur les développements perturbatifs en champ électrique intense (§ II-6) tient à des compensations entre les différentes contributions. Par exemple, le terme d'ordre 2 est en $\gamma^4 n^{10}$ et non $\gamma^4 n^{11}$ comme pourrait le laisser croire un raisonnement naïf.

Les résultats obtenus au chapitre II sous la condition $\gamma^2 n^7 \ll 1$ ("inter-ℓ-mixing") s'étendent donc sous la condition $\gamma^2 n^6 \ll 1$, ("inter-n-mixing" dans le régime de champ faible). Les simulations numériques des spectres (partie IV) le confirment : les multiplets diamagnétiques voisins se "croisent" sans interagir.

<u>Remarque</u> : Le hamiltonien effectif ne rend pas compte des anticroisements de niveaux exponentiellement petits (§ IV-3.a.). Ceux-ci sont en effet plus petits que n'importe quelle puissance de γ^2 et ne peuvent apparaître dans un développement perturbatif.

Le problème de la convergence éventuelle du développement perturbatif du hamiltonien effectif reste ouvert. Elle est vraisemblablement très affectée par l'apparition du chaos.

V-3. <u>Développement perturbatif de l'énergie aux grands ordres</u>

La méthode du hamiltonien effectif permet de traiter globalement l'ensemble des niveaux d'énergie issus d'un multiplet diamagnétique. Si on s'intéresse uniquement à un niveau donné, un développement de Rayleigh-Schrödinger de l'équation (III-44) est plus rapide. L'algorithme

de calcul est très facile à programmer [227] sur un ordinateur. En fonction de l'ordre de perturbation p, la taille nécessaire varie comme p^3 et le temps de calcul comme p^4, mais dépend peu de l'état considéré.

Pour l'état fondamental (n=1, M=0), nous avons calculé 140 ordres de perturbation. On obtient :

$$E = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4}\gamma^2 - \frac{53}{192}\gamma^4 + \ldots - 3{,}115665264\ 10^{427}\ \gamma^{280} + O(\gamma^{282}) \qquad \text{(III-68)}$$

Pour un état de Rydberg typique (n=30 à 60), on peut calculer 20 à 30 ordres de perturbation sur un microordinateur en quelques minutes. Pour l'état (n=60, M=0, K=0), nous avons poussé les calculs sans difficulté jusqu'à l'ordre 60.

La série obtenue est toujours alternée. Les coefficients croissent très vite avec n (comme n! ou n^n), en accord avec la formule asymptotique de Bender-Wu (obtenue par une méthode totalement différente [228]).

V-4. Sommation des séries

A cause du comportement divergent des coefficients de la série, celle-ci est asymptotique, mais jamais convergente (rayon de convergence = 0). A champ magnétique fixé, les termes d'ordres successifs décroissent (en valeur absolue), se stabilisent, puis croissent rapidement (cf. Fig. III-29). Par exemple, pour l'état fondamental dans un champ magnétique γ=0,2 (B=4,7 10^4T), le terme le plus petit (ordre 7) vaut 7 10^{-6}u.a. (environ 1 cm^{-1}) le terme d'ordre 140 valant environ 10^{232}u.a.

Pour les faibles valeurs du champ magnétique, on peut se contenter de tronquer la série à l'ordre correspondant au terme le plus petit. On obtient alors une très bonne approximation de la valeur exacte obtenue par diagonalisation numérique.

Remarque : Mathématiquement, il est normal de trouver un rayon de convergence nul. En effet, le long du demi-axe réel $\gamma^2 < 0$, le problème physique est celui d'un électron soumis à un potentiel coulombien attractif et un potentiel diamagnétique répulsif. Le spectre est alors composé de résonances, et la série ne peut converger.

Plusieurs méthodes ont été essayées pour résommer exactement la série. Parmi les plus importantes citons :

- Les approximants de Padé [171].
- Les changements de variable. On fait un changement de variable $u = f(\gamma^2)$ et on obtient un développement en puissances de u que l'on essaye de sommer. La méthode peut être efficace si l'on choisit correctement la fonction $f(\gamma^2)$ de façon, soit à éliminer une singularité du développement, soit à reproduire correctement le comportement asymptotique à $\gamma \to \infty$ de l'énergie, ou encore à minimiser les termes d'ordre supérieur.
- La transformation de Borel.

Formellement, l'énergie s'écrit :

$$E(\gamma^2) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p \, (\gamma^2)^p \qquad \text{(III-69)}$$

On définit la transformée de Borel de E, notée B_α, dépendant du paramètre α :

$$B_\alpha(\gamma^2) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{a_p}{(\alpha p)!} (\gamma^2)^p \qquad \text{(III-70)}$$

On a alors :

$$E(\gamma^2) = \int_0^{\infty} e^{-t} \, B_\alpha \, (t^\alpha \, \gamma^2) \, dt \qquad \text{(III-71)}$$

Si la série (III-69) est divergente, la série (III-70) peut néanmoins être convergente. L'équation (III-71) définit alors la somme de la série au sens de Borel.

Utilisées seules ou combinées entre elles [229]-[233], ces différentes méthodes sont très efficaces pour calculer l'énergie du niveau fondamental, même dans un régime de champ très intense. Sur l'exemple de la figure (III-29), un approximant de Padé [5,5] donne un résultat exact avec 8 chiffres significatifs.

Nous avons essayé de les appliquer aux états excités ou très excités. Le résultat ne semble strictement convergent que pour l'état fondamental de chaque série (caractérisée par M et la valeur de la parité).

Pour les états très excités, ces méthodes ne sont plus très efficaces. Numériquement, nous avons observé une <u>convergence approchée</u> de l'énergie. Par exemple, si l'on utilise un approximant de Padé aux grands ordres, on constate que les valeurs obtenues fluctuent autour d'une valeur moyenne. Quand le mouvement classique associé à l'état est régulier, ces fluctuations sont de très petite amplitude, de l'ordre de grandeur de la largeur des anticroisements de niveaux. Au contraire, quand le mouvement devient chaotique, les fluctuations augmentent rapidement et sont de l'ordre de grandeur de l'espacement moyen entre niveaux. Ceci est illustré sur la figure (III-16), représentant l'énergie de l'état (n=25, M=0, K=4) obtenue par cette méthode ainsi que les fluctuations de cette énergie. La valeur approchée de l'énergie obtenue suit "diabatiquement" la courbe obtenue par diagonalisation numérique. En champ faible, les deux méthodes donnent le même résultat. A champ plus fort, et, a fortiori, au-delà de la limite d'ionisation, il devient impossible d'obtenir une convergence, même approchée.

Le caractère convergent ou non des méthodes de resommation des développements perturbatifs aux grands ordres est une <u>nouvelle caractérisation du chaos quantique</u>. Ceci n'est pas surprenant si l'on songe que ces méthodes reposent sur l'hypothèse d'une fonction $E(\gamma^2)$ pas trop pathologique et assez molle, cette dernière propriété devenant violemment fausse dans le régime chaotique.

Nous avons vérifié que ce critère est indépendant de l'existence d'un spectre continu au-dessus de la limite d'ionisation. Pour cela, nous avons appliqué les mêmes méthodes de resommation pour différents types de perturbation. On obtient les résultats suivants :

Perturbation	Dynamique chaotique	Existence d'un spectre continu	Convergence de l'énergie
x^2+y^2 (champ magnétique)	OUI	OUI	NON
z (champ électrique)	NON	OUI	OUI (approchée)
$x^2+y^2+z^2/10$	OUI	NON	NON
$x^2+y^2+z^2$	NON	NON	OUI (exacte)

Le critère essentiel pour la convergence des résultats est la nature régulière ou chaotique du mouvement. Le caractère discret ou continu du spectre n'intervient que dans le fait que la convergence est exacte (spectre lié) ou approchée (cas du champ électrique, cf. § II-6.).

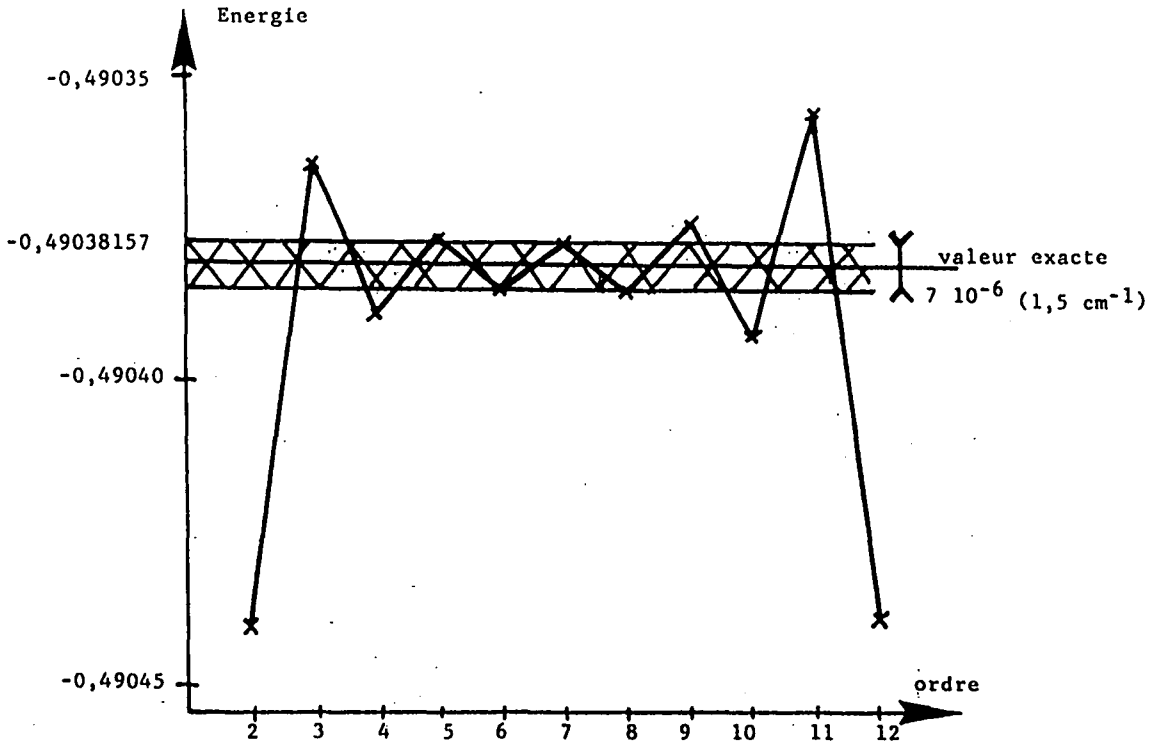


Figure III-29 : Somme de la série de perturbation de l'énergie du niveau fondamantal de l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique γ=0,2 (B=4,7 10^4 T) en fonction de l'ordre du développement perturbatif. Le résultat exact est obtenu par diagonalisation numérique ou par les méthodes du paragraphe V-4. (approximants de Padé par exemple).

CHAPITRE IV

LES ATOMES NON HYDROGENOIDES EN CHAMPS EXTERIEURS INTENSES

I - PRINCIPE GENERAL DE TRAITEMENT

L'atome d'hydrogène est, dans l'approximation non relativiste, le seul atome entièrement "calculable" aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique. En présence d'un champ extérieur intense, les méthodes décrites aux chapitres II et III permettent d'étudier sa dynamique.

En revanche, on ne sait pas calculer les atomes à plusieurs électrons, même en l'absence de champ extérieur. Dans l'état actuel de nos connaissances, une étude complète des propriétés atomiques en présence d'une perturbation extérieure intense n'est pas possible. Cependant, dans la majorité des cas, l'interaction coulombienne est dominante : la dynamique du système est alors gouvernée par les propriétés de symétrie de cette interaction (cf. chapitres I à III).

Ceci est en particulier le cas dans les situations expérimentales réalisées en laboratoire. Les champs extérieurs appliqués sont faibles à l'échelle atomique (de l'ordre du kV/cm ou du Tesla, c'est-à-dire 10^{-5} en unités atomiques). Pour observer leur effet, il faut considérer des états de Rydberg très excités. Dans ces conditions, on peut <u>séparer</u> approximativement le cortège électronique en un coeur atomique plus ou moins figé et un électron périphérique de Rydberg dont la dynamique dépend fortement du champ extérieur appliqué.

<u>Remarque</u> : Les systèmes "double Rydberg" où deux électrons sont simultanément excités dans des états de nombres quantiques principaux voisins ne peuvent être décrits par ce modèle.

I-1. <u>Dynamique orbitale de l'électron de Rydberg</u>

Dans un premier temps, nous supposerons que l'effet du coeur atomique peut être décrit par un "potentiel de coeur" $V_c(r)$ à <u>symétrie sphérique</u> (atome alcalin), de courte portée, i.e. nul en dehors d'une sphère de rayon r_0 ($\simeq$ quelques u.a.) [23]. Le hamiltonien de l'électron de Rydberg en l'absence de champ extérieur est alors (cf. Fig. IV-1) :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2} - \frac{1}{r} + V_c(r) \qquad \text{(IV-1)}$$

Un aperçu des termes négligés dans ce modèle est donné aux paragraphes I-2 et I-3.

I-1.a. Dynamique en présence d'une perturbation extérieure

En présence d'une perturbation extérieure, le hamiltonien du système devient :

$$H = H_0 + V \qquad \text{(IV-2)}$$

avec : ▪ $V_{elec} = \vec{F}.\vec{r}$ pour un champ électrique uniforme $\vec{F}$

▪ $\begin{cases} V_{paramagnétique} = \gamma L_z \\ V_{diamagnétique} = \dfrac{\gamma^2}{8}(x^2+y^2) \end{cases}$ pour un champ magnétique uniforme, indépendant du temps, le long de z (cf. Eq. II-48).

Pour les champs habituellement utilisés en laboratoire, ces perturbations extérieures sont très petites au voisinage du coeur atomique. Elles deviennent au contraire prépondérantes à grande distance où le potentiel de coeur est négligeable.

Cette séparation spatiale entre les zones d'influence du coeur atomique et de la perturbation extérieure est la clé de l'analyse. On sépare plus précisément l'espace en trois régions concentriques distinctes (cf. Fig. IV-2) :

• Région I du coeur atomique ($r < r_0$, de 0 à 10 u.a.). Dans cette région, l'effet de la perturbation extérieure est négligeable.

• Région II intermédiaire (de $r_0 \simeq 10$ u.a. à $r \simeq 100$ u.a.). Dans cette région, l'effet du coeur et l'effet de la perturbation extérieure sont négligeables. Ceci correspond à $r \ll F^{-1/2}$ pour un champ électrique ou $r \ll \gamma^{-2/3}$ pour le diamagnétisme. Le hamiltonien est alors purement hydrogénoïde.

• Région III extérieure ($r \simeq 100$ u.a. à $r \simeq n^2$ u.a.). Dans cette région, l'effet du coeur est négligeable.

Le principe de la méthode de résolution est le suivant : dans les régions II et III, on résoud un problème purement hydrogénoïde en présence de la perturbation extérieure en utilisant les techniques des chapitres II et III. Dans les régions I et II, on a un problème non hydrogénoïde en l'absence de perturbation extérieure, dont les solutions sont bien connues (voir paragraphe suivant). Dans la région II intermédiaire, le raccordement entre les solutions de ces deux problèmes n'est possible que pour certaines valeurs de l'énergie, ce qui permet de calculer le spectre et les états propres du système.

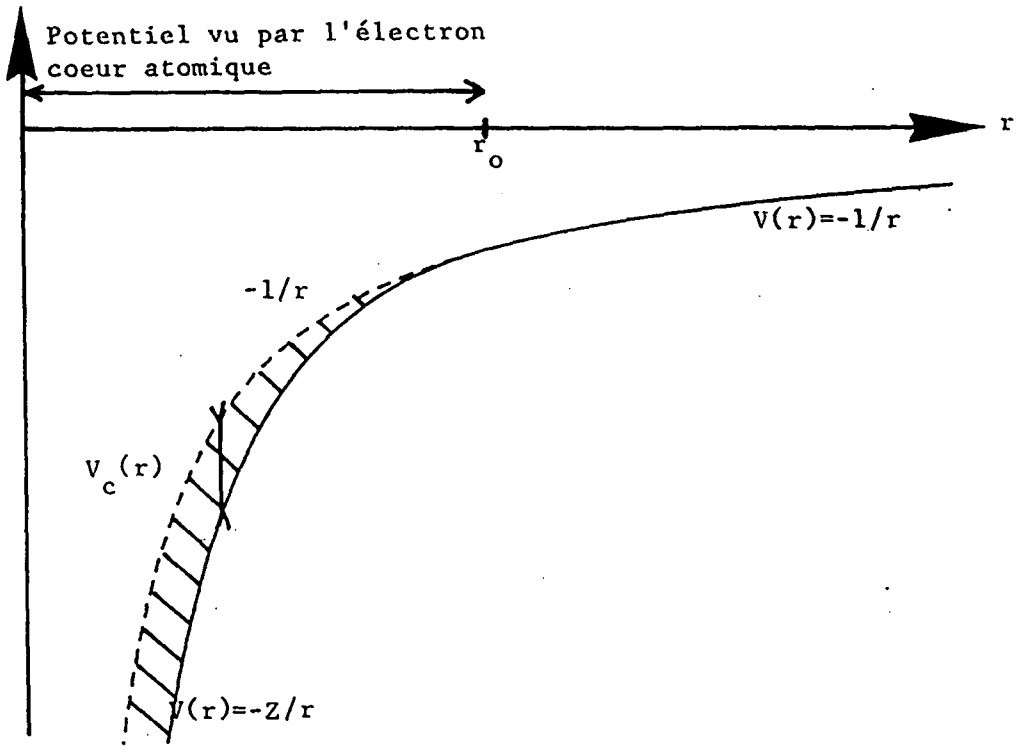


Figure IV-1 : Le potentiel vu par l'électron de Rydberg d'un atome alcalin. Il ne diffère notablement du potentiel coulombien -1/r qu'à courte distance, dans le coeur atomique.

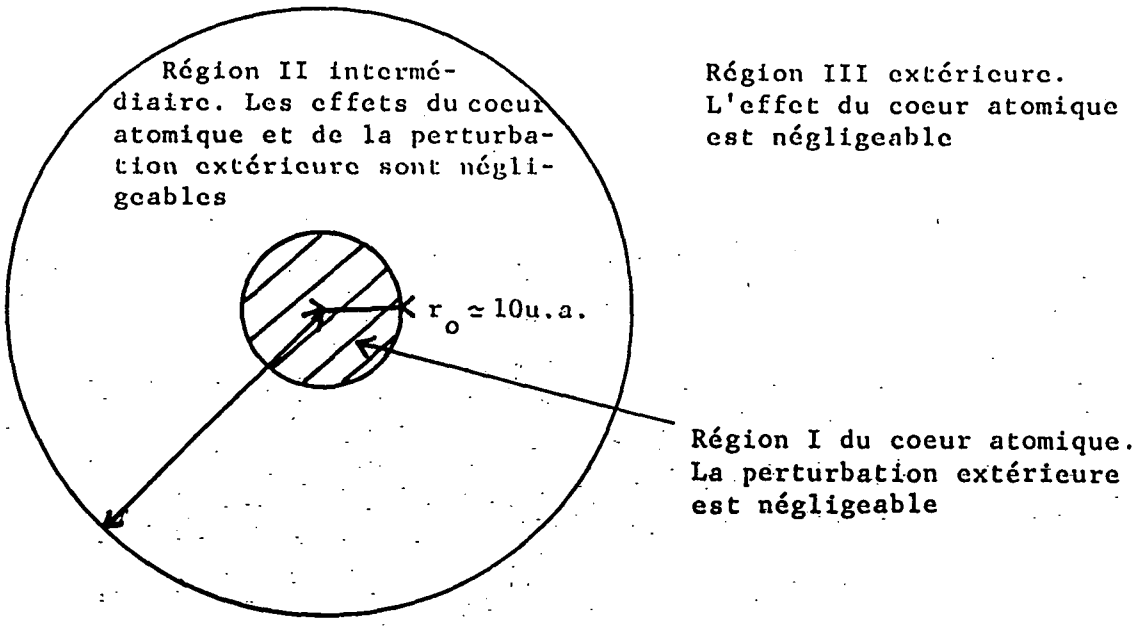


Figure IV-2 : Principe de la méthode générale de calcul du spectre d'un atome alcalin en champ intense. Hors du coeur atomique (régions II et III), on résoud un problème purement hydrogénoïde en utilisant les méthodes des chapitres II et III. Près du noyau (régions I et II), la perturbation extérieure est négligeable. On résoud un problème en l'absence de champ extérieur. Dans la région II, la condition de raccordement des deux solutions précédentes conduit à la quantification de l'énergie.

I-1.b. Théorie du défaut quantique [23][234][235]

Dans la région II intermédiaire, la fonction d'onde est solution d'une équation hydrogénoïde en l'absence de perturbation. La solution générale de cette équation est connue. Grâce à la symétrie sphérique, on sépare une équation angulaire dont les solutions sont les harmoniques sphériques et une équation radiale dépendant du nombre quantique ℓ (moment cinétique total) et de l'énergie E.

La solution générale de l'équation radiale est une combinaison linéaire de deux fonctions spéciales [17][23] : la fonction de Coulomb régulière $f_{\ell,E}(r)$ qui a un comportement... régulier à l'origine et la fonction de Coulomb irrégulière $g_{\ell,E}(r)$ divergente à l'origine. Dans la région II, ces deux fonctions oscillent en quadrature de phase. L'approximation semi-classique WKB en fournit des expressions approchées.

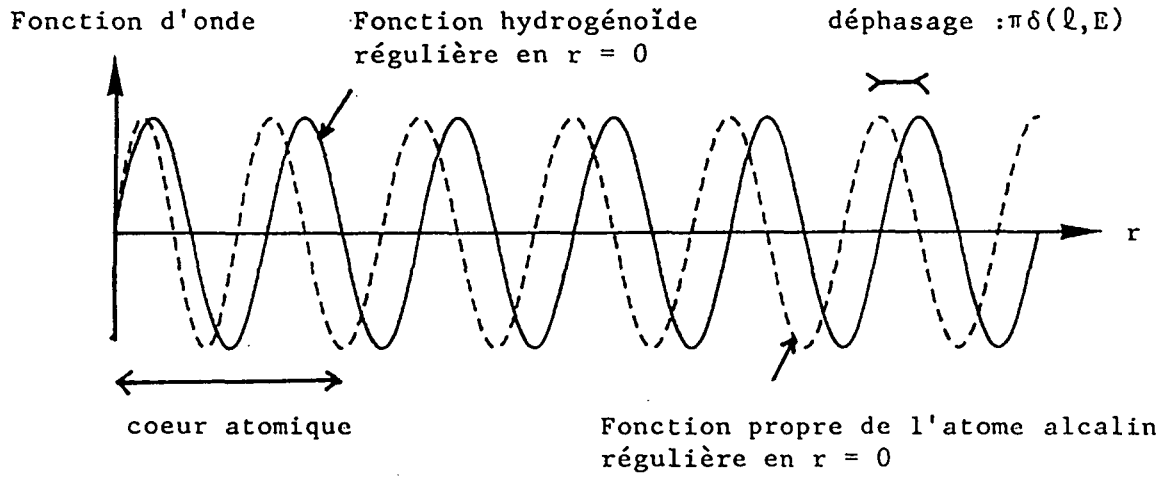


Figure IV-3 : Fonctions d'onde radiales d'un atome d'hydrogène et d'un atome alcalin. Dans le coeur atomique, la fonction d'onde de l'alcalin accumule un déphasage $\pi\delta(\ell,E)$. Hors du coeur atomique, elle se décompose sur les fonctions hydrogénoïdes régulière $f_{\ell,E}(r)$ et irrégulière $g_{\ell,E}(r)$.

Les coefficients de la combinaison linéaire sont imposés par la condition limite à l'origine (fonction d'onde finie). Pour l'atome d'hydrogène, le potentiel est partout coulombien et la fonction irrégulière est exclue. Au contraire, pour un atome alcalin, le potentiel de coeur attractif augmente l'énergie cinétique de l'électron. Dans le coeur atomique, la fonction d'onde (non hydrogénoïde) oscille plus vite que la fonction d'onde hydrogénoïde. Il en résulte un déphasage $\pi\delta(\ell,E)$ en dehors du coeur. La fonction d'onde alcaline régulière à l'origine s'écrit donc dans la région II (cf. Fig. IV-3) [23][162] :

$$\Psi_{\ell,E}(r) = \cos(\pi\delta(\ell,E))\ f_{\ell,E}(r) - \sin(\pi\delta(\ell,E))\ g_{\ell,E}(r) \qquad \text{(IV-3)}$$

Dans l'approximation WKB, le déphasage vaut [236] :

$$\pi\delta(\ell,E) = \int_{r_1}^{r_0} \sqrt{2E + \frac{2}{r} - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{r^2}}\, dr - \int_{r_2}^{r_0} \sqrt{2E + \frac{2}{r} - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{r^2} - V_c(r)}\, dr \qquad \text{(IV-4)}$$

où r_1 et r_2 sont les points tournants intérieurs du mouvement classique respectivement pour l'hydrogène et pour l'atome alcalin et r_0 un point quelconque à l'extérieur du coeur atomique ($V_c(r)=0$ pour $r > r_0$).

Le déphasage varie lentement avec l'énergie, <u>sans singularité en E=0</u>. Pour des états très excités voisins de la limite d'ionisation, on peut négliger cette variation en utilisant les valeurs des déphasages au seuil d'ionisation.

En l'absence de champ extérieur, la fonction d'onde est décrite par l'équation (IV-3) dans toute la région extérieure au coeur atomique. La condition aux limites ($\psi(r) \to 0$ quand $r \to \infty$) impose la quantification du spectre d'énergie. On obtient :

$$E = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell,E))^2} \qquad \text{(IV-5)}$$

où n, nombre quantique principal, est un entier strictement supérieur à ℓ.

Cette équation possède une interprétation simple : semi-classiquement, l'intégrale d'action représente la phase de la fonction d'onde. Les conditions aux limites sur cette phase imposent une intégrale d'action complète de la forme $(n_r + \frac{1}{2})\pi$ où $n_r = n-\ell-1$ est le nombre quantique radial. Par rapport au cas purement hydrogénoïde, la fonction d'onde de l'atome alcalin possède un déphasage supplémentaire $\pi\delta(\ell,E)$. Le spectre de l'atome alcalin s'obtient donc à partir du spectre hydrogénoïde en remplaçant n_r par $n_r-\delta(\ell,E)$ (ou n par $n-\delta(\ell,E)$).

$\delta(\ell,E)$ est appelé <u>défaut quantique</u> et $n^* = n-\delta(\ell,E)$ est le <u>nombre quantique principal effectif</u> (non entier). Il peut être déduit des mesures spectroscopiques en l'absence de champ extérieur.

I-1.c. <u>Etats hydrogénoïdes - Etats non-hydrogénoïdes</u>

L'équation (IV-5) montre que, pour un atome alcalin, l'énergie dépend du nombre quantique principal n <u>et</u> du moment cinétique total ℓ. La dégénérescence en ℓ caractéristique de l'atome d'hydrogène n'existe plus. En revanche, la dégénérescence selon les valeurs de $L_z = M$ ($-\ell \leqslant M \leqslant \ell$) subsiste.

En première approximation, le potentiel de coeur $V_c(r)$ possède la symétrique sphérique SO(3), mais il brise la symétrie dynamique SO(4) de l'interaction coulombienne. Le hamiltonien H_0 commute toujours avec le

moment cinétique $\vec{L}$ (Eq. I-33), mais il ne commute plus avec le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$ (Eq. I-34) :

$$\begin{cases} [H_0, \vec{L}] = 0 \\ [H_0, \vec{A}] \neq 0 \end{cases} \qquad \text{(IV-6)}$$

avec $$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2} - \frac{1}{r} + V_c(r)$$

En mécanique classique, le mouvement est génériquement quasi-périodique dans un plan perpendiculaire au moment cinétique $\vec{L}$, mais la trajectoire n'est plus une ellipse fermée. Le vecteur de Runge-Lenz dirigé le long du "grand axe" instantané précesse autour de $\vec{L}$ [23].

I-1.c.α. Etats "pénétrants" non-hydrogénoïdes

L'effet du coeur atomique n'est important que si la fonction d'onde de l'électron périphérique explore la région proche du noyau. Ceci n'est possible que pour les faibles valeurs du moment cinétique ℓ. Le défaut quantique de ces états, appelés "états pénétrants" ou "non-hydrogénoïdes", est de l'ordre de grandeur de l'unité [23].

Sauf cas accidentel (égalité de deux défauts quantiques modulo 1), ces états sont isolés des autres dans le spectre atomique (cf. Fig. IV-4). En présence d'une perturbation extérieure, ils se comportent très différemment des états de l'atome d'hydrogène (cf. partie II).

Suivant la taille r_0 du coeur atomique, le nombre d'états non-hydrogénoïdes varie. D'après l'équation (IV-4), le défaut quantique est non nul si le point tournant intérieur r_2 est à l'intérieur du coeur atomique, c'est-à-dire si :

$$\ell + \tfrac{1}{2} \lesssim \sqrt{2r_0} \qquad \text{(IV-7)}$$

Ceci est assez bien vérifié expérimentalement. Donnons à titre d'exemple quelques défauts quantiques pour les alcalins :

Lithium	$\delta(S) \simeq 0{,}40$	$\delta(P) \simeq 0{,}05$	$\delta(D) \simeq 0$	$\delta(F) \simeq 0$
Sodium	$\delta(S) \simeq 1{,}35$	$\delta(P) \simeq 0{,}85$	$\delta(D) \simeq 0{,}01$	$\delta(F) \simeq 0$
Potassium	$\delta(S) \simeq 2{,}18$	$\delta(P) \simeq 1{,}71$	$\delta(D) \simeq 0{,}27$	$\delta(F) \simeq 0{,}01$
Rubidium	$\delta(S) \simeq 3{,}13$	$\delta(P) \simeq 2{,}65$	$\delta(D) \simeq 1{,}34$	$\delta(F) \simeq 0{,}02$
Césium	$\delta(S) \simeq 4{,}06$	$\delta(P) \simeq 3{,}57$	$\delta(D) \simeq 2{,}47$	$\delta(F) \simeq 0{,}03$

(IV-8)

D'une manière générale, le défaut quantique est positif et décroît rapidement avec ℓ. Au voisinage du seuil d'ionisation, il décroît avec l'énergie pour les états non-hydrogénoïdes.

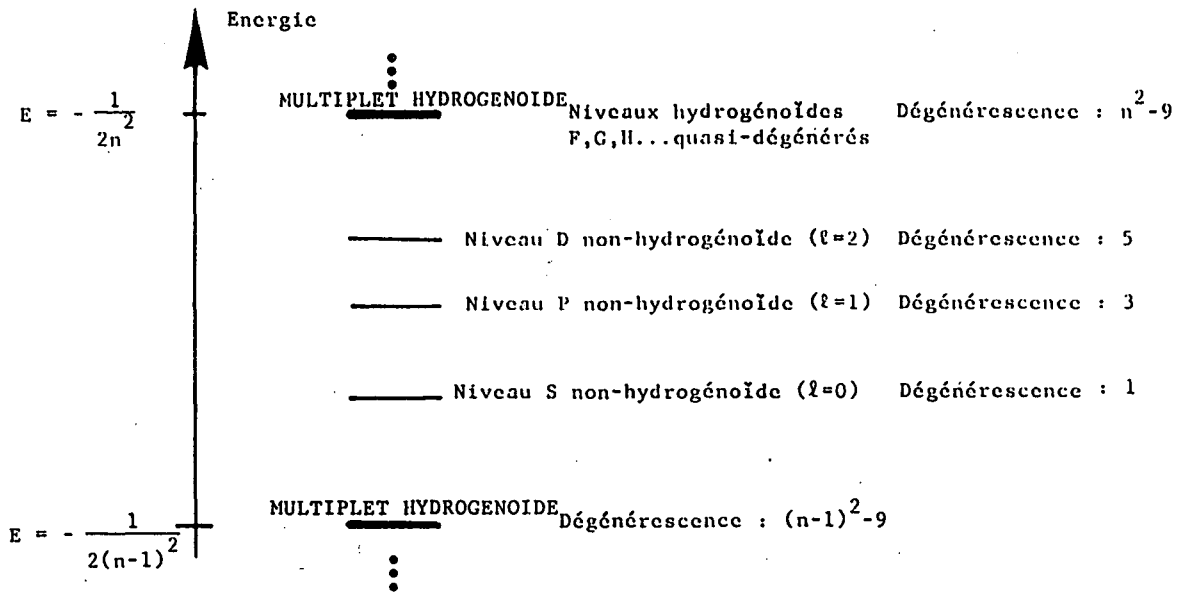


Figure IV-4 : Allure du spectre d'énergie discret d'un atome alcalin en l'absence de champ extérieur (spins électronique et nucléaire négligés).

I-1.c.β. Etats "non pénétrants" quasi-hydrogénoïdes

Les états "non pénétrants" de forte valeur de ℓ (en pratique, $\ell \geqslant 3$) sont peu perturbés par le coeur atomique. L'effet principal provient de la polarisation du coeur atomique due à l'électron périphérique [23]. Hors du coeur atomique, le potentiel vu par cet électron diffère du potentiel coulombien par des termes décroissants rapidement avec r ($1/r^4$ pour le terme principal). Il en résulte un déplacement d'énergie en $1/n^3$ (cf. Eq. I-50), se traduisant par un défaut quantique petit devant 1, indépendant de n pour les états très excités (d'après l'équation IV-5). Le défaut quantique total résulte de la superposition de différents termes de polarisation du coeur. Pour les alcalins, il est généralement positif, décroît approximativement comme $1/\ell^5$ (cf. Eq. I-50) et croît avec l'énergie [23].

Les états "non pénétrants" quasi-hydrogénoïdes (défaut quantique $\ll 1$) forment des multiplets d'états quasi-dégénérés groupés au voisinage de l'énergie hydrogénoïde $E = -1/2n^2$. Dans la suite de ce mémoire, nous appellerons un tel multiplet MULTIPLET HYDROGENOIDE.

Entre les multiplets hydrogénoïdes consécutifs s'intercalent les niveaux d'énergie non-hydrogénoïdes de défaut quantique important. Pour des fortes valeurs du nombre quantique principal n, le nombre d'états quasi-hydrogénoïdes croît comme n^2 alors que le nombre d'états non-hydrogénoïdes est indépendant de n. Dans ces conditions, on comprend aisément que le comportement du système en présence d'une perturbation

extérieure (en particulier, celui du multiplet hydrogénoïde) ressemble beaucoup à celui de l'hydrogène. Toutefois, certaines propriétés physiques (probabilité d'excitation optique par exemple) faisant intervenir essentiellement les états de faible moment cinétique peuvent être notablement affectées.

I-2. Effets relativistes et de spin

I-2.a. Effets indépendants du champ

L'approche précédente a négligé les corrections relativistes (et d'électrodynamique quantique) qui brisent la symétrique dynamique SO(4). On peut diviser de façon assez arbitraire ces corrections en corrections d'origine orbitale et interaction spin-orbite. Les états propres sont caractérisés par les valeurs de n, ℓ et $J = \ell \pm \frac{1}{2}$ (spin de l'électron = $\frac{1}{2}$). Les déplacements d'énergie sont faibles et varient comme $1/n^3$. On peut donc les prendre en compte par un défaut quantique. On a par exemple $\delta(S_{\frac{1}{2}}) \simeq \delta(P_{\frac{1}{2}}) \simeq 10^{-5}$ pour l'hydrogène.

Pour les atomes alcalins, ces corrections peuvent être notablement amplifiées par le coeur atomique pour les états de faible valeur de ℓ. En particulier, l'interaction spin-orbite peut ne plus être négligeable devant l'écart entre niveaux de n consécutifs (sur le Césium, on a par exemple $\delta(P_{1/2}) = 3{,}5916$ et $\delta(P_{3/2}) = 3{,}5590$).

Enfin, il faut ajouter à ces corrections l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire (variant elle aussi comme $1/n^3$ et pouvant être prise en compte par un défaut quantique).

I-2.b. Effets dépendants du champ

En présence d'un champ extérieur, les termes d'interaction sont de deux types :

- Interaction purement orbitale. C'est l'interaction dominante qui donne lieu aux effets physiques "intéressants". Elle est traitée dans la suite de ce chapitre.
- Interaction champ extérieur-spins électronique et nucléaire. Elle est nulle pour un champ électrique extérieur. Pour un champ magnétique, elle se résume à un terme paramagnétique d'interaction avec le moment magnétique électronique ou nucléaire $V = -\vec{M}.\vec{B}$. Au niveau de précision actuel des expériences, l'interaction magnétique nucléaire est négligeable.

Un point capital est qu'il n'existe pas (en première approximation) de couplage entre les variables orbitales et de spin dépendant du champ extérieur. Pour traiter l'interaction d'un atome alcalin avec un champ extérieur, on peut donc d'abord résoudre le problème purement orbital. Dans l'espace de spin, les états propres et le spectre d'énergie sont triviaux. On obtient le spectre complet en prenant en compte les termes de couplage spin-orbite indépendants du champ entre les deux espaces d'états.

I-2.c. Méthodes de calcul

Les méthodes de calcul développées aux chapitres II et III se prêtent bien à la prise en compte de ces termes. Ils peuvent être traités exactement si l'on utilise une diagonalisation numérique car leurs éléments de matrice sont bien connus à partir des mesures spectroscopiques en l'absence de champ extérieur. Le coût à payer est une notable augmentation de la taille des matrices à diagonaliser (multipliée par 2 pour simplement tenir compte des deux états possibles du spin électronique).

Pour un champ extérieur possédant la symétrie de révolution, la composante selon l'axe du champ z du moment cinétique total est une constante du mouvement :

$$\left[H \, , \, \vec{J}_{total} . \vec{z} \right] = 0 \qquad \text{(IV-9)}$$

Ceci permet de diagonaliser séparément dans des sous-espaces différents. En général, le moment cinétique total est $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$ ($\vec{S}$: spin électronique, $\vec{I}$: spin nucléaire) et M_F est un bon nombre quantique. Si l'on néglige la structure hyperfine, M_J et M_I sont de bons nombres quantiques. Si, de plus, on néglige la structure fine, M_L et M_S sont de bons nombres quantiques. On se ramène alors à un problème purement orbital. Le spin électronique est "spectateur" : les niveaux d'énergie de même valeur de M_S sont tous déplacés de la même quantité. Un exemple expérimental d'une telle situation est donné au chapitre V (partie III) par l'interaction des états de Rydberg du Rubidium avec des champs électrique et magnétique perpendiculaires.

I-2.d. Champ faible

En champ très faible, la structure fine est prépondérante devant l'interaction avec le champ extérieur. L'effet principal du champ est de lever la dégénérescence suivant les valeurs de m_J d'un niveau de J donné (ou de m_F d'un niveau de F donné).

Le cas le plus connu est l'effet Zeeman de structure fine où la combinaison des termes paramagnétiques électronique et de spin lève cette dégénérescence proportionnellement à B et à m_J avec un facteur de Landé facilement calculable. A champ plus intense, le hamitonien Zeeman devient suffisamment important pour découpler les variables orbitales et de spin (effet Paschen-Back).

Pour les états de Rydberg très excités, d'autres situations sont possibles. Par exemple, l'effet Zeeman quadratique (dû au terme diamagnétique du hamiltonien) agit différemment sur les états de M_L différents (cf. Eq. II-158). Nous avons ainsi observé un découplage de la structure fine des niveaux P du Césium sous l'influence de cet effet diamagnétique [25].

Un autre cas observé sur différentes espèces atomiques est le

découplage de la structure fine en champ électrique seul. En effet, le hamiltonien Stark n'agit pas sur les spins, mais lève la dégénérescence en $L_z = M_L$. Quand la levée de dégénérescence est plus grande que le hamiltonien spin-orbite, la structure fine est découplée (cf. chapitre V, parties II et III) et le spin électronique "spectateur".

I-2.e. Champ fort

En présence d'un champ extérieur intense, toutes les dégénérescences du hamiltonien orbital (non relativiste) de l'atome d'hydrogène sont levées (cf. chapitres I et III). Cependant, dans le cas d'un champ électrique uniforme indépendant du temps, les états $\pm M_L$ restent dégénérés (dégénérescence de Kramers).

Si l'on prend en compte l'interaction spin-orbite (et toutes les autres corrections relativistes, QED...), la dégénérescence de Kramers entre états $\pm M_J$ subsiste, comme conséquence de l'invariance par renversement du temps. Cependant les états $\pm M_J$ ne sont pas couplés par l'interaction spin-orbite. En présence d'un champ intense quelconque (magnétique et/ou électrique), on peut donc en général négliger les effets du couplage spin-orbite. Notons cependant que des niveaux de M_L différents, qui se croisent en l'absence de couplage spin-orbite, vont s'anticroiser en présence de ce terme. Il faut donc en tenir compte au voisinage des quasi-dégénérescences.

I-3. Effets liés à la structure du coeur atomique

Le coeur atomique des atomes non alcalins est composé de couches ouvertes : il possède un moment cinétique propre $J \neq 0$. Son effet ne peut pas être représenté uniquement par un potentiel de coeur à symétrie sphérique. La théorie du défaut quantique à plusieurs canaux (MQDT) généralise le modèle du défaut quantique au cas où plusieurs électrons peuvent être excités : les méthodes de calcul exposées dans ce chapitre (parties II et III) se généralisent facilement dans ce cadre (cf. Réf. [237] pour le cas du champ magnétique intense).

Donnons quelques exemples d'effets observés expérimentalement : BEIGANG et al. [238] ont observé le spectre de Rydberg du Strontium dans la région $n \simeq 110$ où la fréquence Ryd/n^3 du mouvement de l'électron périphérique est de l'ordre de grandeur de la structure hyperfine du coeur (indépendante de n). La résonance entre ces deux fréquences propres conduit à une substantielle modification du spectre atomique.

De même, GRANDIN et al. [239] ont observé le couplage entre les résonances Quasi-Landau de l'Argon avec un coeur dans l'état $^2P_{3/2}$ et l'état de Rydberg $n = 11$ avec un coeur dans l'état $^2P_{1/2}$. Ils observent alors un état autoionisant dont les paramètres (position, largeur, asymétrie) varient avec le champ magnétique. L'étude de cet état constitue un moyen indirect d'observer les résonances Quasi-Landau.

II - LE REGIME DE CHAMP FAIBLE

La principale différence entre l'atome d'hydrogène et les autres atomes réside dans la brisure de la symétrie dynamique SO(4) se traduisant par la levée de dégénérescence en ℓ. Les effets de spin, de structure fine ou hyperfine, de structure du coeur atomique jouent un rôle secondaire et sont en général assez faciles à prendre en compte ultérieurement de façon approchée (cf. § I-2. et I-3.). Nous les négligerons donc dans la suite de ce chapitre.

Dans cette partie, nous étudions le régime de champ faible où la perturbation extérieure est petite devant l'écart entre deux multiplets hydrogénoïdes, consécutifs ("inter-ℓ-mixing"). Si $\langle V \rangle$ désigne l'ordre de grandeur des éléments de matrice de la perturbation, ceci se traduit par (cf. Eq. II-4) :

$$\langle V \rangle \, n^3 \ll 1 \qquad \text{(IV-10)}$$

Suivant les champs appliqués, cette condition prend différentes formes (cf. Eq. II-73, II-164 et II-198) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} & F n^5 \ll 1 \\ & \gamma n^{7/2} \ll 1 \text{ (symétrie cylindrique)} \\ \text{ou} & \gamma n^4 \ll 1 \quad \text{(pas de symétrie cylindrique)} \end{array} \right. \qquad \text{(IV-11)}$$

Sous certaines conditions discutées au paragraphe II-3, cette méthode peut s'étendre au régime d'"inter-n-mixing" où quelques multiplets sont mélangés ($F\, n^4 \ll 1$ ou $\gamma\, n^3 \ll 1$).

Dans le régime d'"inter-ℓ-mixing", la perturbation extérieure agit très différemment sur les états non-hydrogénoïdes et sur le multiplet hydrogénoïde quasi-dégénéré qui va présenter un comportement voisin de celui de l'atome d'hydrogène (étudié au paragraphe II-2.).

II-1. Les états non-hydrogénoïdes

A l'ordre le plus bas, les états propres du système sont obtenus par diagonalisation de la perturbation sur le sous-espace de n et ℓ fixés (dimension $2\ell+1$).

Si la perturbation possède la symétrie de révolution (champ uniforme par exemple), $L_z = M$ est un bon nombre quantique et les états propres sont les états sphériques $|n\ \ell\ M\rangle$. Le déplacement d'énergie est égal à la valeur moyenne de la perturbation :

$$E_{n\ell M} = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell))^2} + \langle n\ \ell\ M|V|n\ \ell\ M\rangle \qquad \text{(IV-12)}$$

Sauf cas exceptionnel (perturbation à symétrie sphérique par exemple), la dégénérescence en M est levée.

Cette approche à l'ordre le plus bas est valable tant que la perturbation reste petite devant l'écart au niveau le plus proche. Si $\Delta(\delta(\ell))$ désigne ce plus petit écart entre parties fractionnaires du défaut quantique, la condition s'écrit :

$$\langle V\rangle \ll \frac{\Delta(\delta(\ell))}{n^3} \qquad \text{(IV-13)}$$

où $\langle V\rangle$ désigne un ordre de grandeur des éléments de matrice de la perturbation.

Si deux défauts quantiques sont proches (modulo 1), $\Delta(\delta(\ell))$ est beaucoup plus petit que 1 et la condition (IV-13) est plus sévère que la condition (IV-10).

II-1.a. Effet Stark non-hydrogénoïde

L'effet Stark des états non-hydrogénoïdes est un exemple simple de perturbation à symétrie cylindrique. L'opérateur z et donc la perturbation V sont impairs : leurs éléments de matrice entre états sphériques $|n\ \ell\ M\rangle$ de parité définie $(-1)^\ell$ sont nuls. Au premier ordre en champ électrique F, il n'y a donc pas de déplacement d'énergie.

Au second ordre, on a :

$$E_{n\ell M}(F) = E_{n\ell}(F=0) + F^2 \sum_{n'\ell'M'} \frac{|\langle n\ \ell\ M|z|n'\ \ell'\ M'\rangle|^2}{E_{n\ell}(0) - E_{n'\ell'}(0)}$$

avec :

$$E_{n\ell}(F=0) = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell))^2} \qquad \text{(IV-14)}$$

Dans l'équation (IV-14), la sommation, symboliquement notée sur (n',ℓ',M'), s'étend en fait sur tous les niveaux, y compris le continuum d'énergie positive.

A cause du théorème de Wigner-Eckart et de la conservation de la parité, seuls les éléments de matrice $\ell' = \ell \pm 1$, $M'=M$ sont non nuls. La partie angulaire des élements de matrice a été évaluée au chapitre I

(Eq. I-45 à I-47). L'élément de matrice radial dépend des fonctions d'onde radiales et donc des défauts quantiques. Il diffère sensiblement de sa valeur purement hydrogénoïde (Eq. I-49). Une méthode de calcul approchée est décrite au paragraphe II-3 (Eq. IV-32).

Seule la partie angulaire des éléments de matrice dépend de M (Eq. I-45). On peut donc récrire l'équation (IV-14) sous la forme :

$$E_{n\ell M}(F) = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell))^2} + (\alpha + \beta M^2)\ F^2 \qquad \text{(IV-15)}$$

où α et β sont des coefficients s'exprimant en fonction des éléments de matrice radiaux grâce à l'équation (I-45). Une manière plus générale de démontrer l'équation (IV-15) est de remarquer que le terme d'effet Stark quadratique s'écrit $F^2\langle n\ \ell\ M|z\ \frac{1}{E_{n\ell}(0)-H_0}\ z|n\ \ell\ M\rangle$. L'opérateur $z\frac{1}{E_{n\ell}(0)-H_0}z$ est une combinaison linéaire d'un tenseur scalaire (qui donne un terme indépendant de M) et d'un tenseur de rang 2 (qui donne un terme variant en M^2 d'après le théorème de Wigner-Eckart). Si l'on prend en compte la structure fine (ou hyperfine) de l'atome, le même raisonnement montre que l'effet Stark quadratique s'écrit $(\alpha+\beta\ M_J^2)F^2$ (ou $(\alpha+\beta\ M_F^2)F^2$).

Les éléments de matrice de z varient en n^2 et les dénominateurs d'énergie en n^3. L'effet Stark quadratique est donc d'ordre F^2n^7. Il est plus grand d'un facteur n que l'effet Stark hydrogénoïde du second ordre (cf. § II-6 du chapitre III).

La sommation de l'équation (IV-14) fait intervenir des niveaux d'énergie au-dessus et en-dessous du niveau $E_{n\ell}$: on ne peut donc pas connaître a priori le signe de l'effet Stark quadratique [26][240].

<u>Remarque</u> : En présence de champ électrique, les états propres sont contaminés par des états de parité opposée. Lors d'une excitation optique, les transitions interdites par parité en champ nul deviennent autorisées avec une intensité croissant comme F^2 (cf. exemples expérimentaux, chapitre V, parties II et III).

II-1.b. <u>Effet Zeeman - Diamagnétisme</u>

Le terme paramagnétique du hamiltonien (Eq. IV-2) est une constante du mouvement qui ne fait que déplacer chaque niveau d'énergie proportionnellement à L_z=M (et au champ magnétique γ).

La perturbation diamagnétique est toujours positive. Elle produit donc un déplacement vers les hautes énergies, quadratique en γ :

$$E_{n\ell M}(\gamma) = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell))^2} + \frac{\gamma}{2}M + \frac{\gamma^2}{8}\langle n\ \ell\ M|x^2+y^2|n\ \ell\ M\rangle \qquad \text{(IV-16)}$$

Les éléments de matrice angulaires ont été calculés au chapitre II

(Eq. II-158). Les éléments de matrice radiaux dépendent des fonctions d'onde radiales. Une valeur approchée est obtenue à partir de l'élément de matrice hydrogénoïde en remplaçant le nombre quantique principal n par le nombre quantique effectif $n^* = n-\delta(\ell)$ (cf. justification au § II-3.a.) :

$$E_{n\ell M}(\gamma) = -\frac{1}{2n^{*2}} + \frac{\gamma}{2}M + \frac{\gamma^2 n^{*2}}{8}\left[5n^{*2}+1-3\ell(\ell+1)\right]\frac{\ell^2+\ell-1+M^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \qquad \text{(IV-17)}$$

Cette valeur est en bon accord avec les observations expérimentales. Le déplacement quadratique, comme le déplacement Zeeman linéaire, dépend de M.

Expérimentalement, les états optiquement excités ont des faibles valeurs de M et ℓ ; l'effet diamagnétique devient rapidement prépondérant [25].

II-1.c. Champs électrique et magnétique

En présence de champs électrique et magnétique non parallèles, les différentes valeurs de M sont a priori mélangées. Cependant, le champ électrique n'agit pas au premier ordre alors que l'effet Zeeman agit au premier ordre en champ magnétique. Si les perturbations Stark et Zeeman sont du même ordre de grandeur, les états propres du système seront donc approximativement états propres de L_z (le long du champ magnétique) et leur énergie est déplacée de $\gamma L_z/2$ [240].

Ce comportement est très différent du comportement de l'atome d'hydrogène (cf. partie IV du chapitre II), ce qui illustre de nouveau l'importance de la symétrie dynamique SO(4) de l'interaction coulombienne.

II-2. Les états hydrogénoïdes

A l'ordre le plus bas, le spectre et les états propres du système sont obtenus en diagonalisant la restriction de la perturbation au multiplet hydrogénoïde dégénéré. Si le multiplet hydrogénoïde contenait toutes les valeurs du moment cinétique (ℓ=0,1...,n-1), le problème à résoudre serait identique à celui de l'atome d'hydrogène. Ce n'est pas ici le cas et le multiplet ne comporte que les valeurs de ℓ suffisamment grandes ($\ell \geqslant 1,2$ ou 3 suivant l'alcalin considéré). Par comparaison au cas de l'hydrogène, nous avons donc un multiplet hydrogénoïde **INCOMPLET**.

Le problème à résoudre est donc de diagonaliser la restriction du hamiltonien (atome d'hydrogène + perturbation extérieure) dans un multiplet hydrogénoïde incomplet. Le nombre d'états "manquants" dans le multiplet incomplet est petit (pour le multiplet n=30 du Césium, 9 états manquent sur 900). Une réponse rapide et partiellement exacte consiste à dire que le spectre sera en conséquence très peu différent du spectre du multiplet complet étudié au chapitre II.

Pour donner une réponse plus précise, plusieurs méthodes sont utilisables que nous allons maintenant exposer.

II-2.a. Diagonalisation numérique

Les fonctions d'onde du multiplet incomplet sont celles de l'atome d'hydrogène. Les éléments de matrice de la perturbation extérieure sont connus sous forme algébrique (cf. chapitre II). Une simple diagonalisation numérique sur ordinateur permet de calculer le spectre et les états propres [25][26][174]. Il est bien sûr nécessaire d'utiliser une base hydrogénoïde sphérique d'états $|n\ \ell\ M\rangle$ où l'on a supprimé les états non-hydrogénoïdes de fort défaut quantique (une base parabolique ou "lambda" est inadaptée car elle mélange les états du multiplet incomplet et les états non-hydrogénoïdes).

Une variante de cette méthode est la méthode WKB discrète [241][48]. Quand la matrice réprésentant la perturbation est tridiagonale, on peut interpréter l'équation aux valeurs propres comme provenant de la discrétisation d'une équation différentielle continue et utiliser une quantification semi-classique WKB des solutions de cette équation. Cette méthode présente l'inconvénient de ne s'appliquer qu'aux matrices tridiagonales, d'être seulement approchée et de ne pas utiliser les propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène. En revanche, elle a l'avantage de s'étendre facilement au cas où le multiplet hydrogénoïde incomplet interagit avec les états non-hydrogénoïdes [241].

II-2.b. Méthode de la "résolvante"

II-2.b.α. Principe de la méthode

Les limitations de la diagonalisation numérique sont évidentes : la taille des calculs augmente rapidement avec n. De plus, il n'est fait aucun usage des propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène.

Au contraire, la méthode de la "résolvante" utilise le fait que le problème est soluble pour l'atome d'hydrogène (multiplet complet) pour déduire simplement le spectre d'un multiplet incomplet. En ce sens, elle utilise pleinement les propriétés du groupe de symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène.

Nous noterons $\mathcal{E}$ l'espace des états composé d'un multiplet hydrogénoïde complet (de dimension $N=n^2$), $\mathcal{E}_{NH}$ l'espace des états non-hydrogénoïdes (de dimension $p=\ell^2_{Min}$ où ℓ_{Min} est la plus petite valeur du moment cinétique ℓ contenue dans le multiplet incomplet), et $\mathcal{E}_{NH}$ l'espace des états du multiplet incomplet (de dimension N-p). P et Q désigneront les projecteurs sur $\mathcal{E}_H$ et $\mathcal{E}_{NH}$:

$$\begin{cases} \mathcal{E} = \mathcal{E}_H \oplus \mathcal{E}_{NH} \\ \mathbb{1} = P + Q \end{cases} \qquad \text{(IV-18)}$$

Nous supposerons connu le spectre d'énergie du hamiltonien H (atome d'hydrogène + champ extérieur) sur le multiplet complet :

$$H\,|i\rangle = E_i\,|i\rangle \quad \text{pour} \quad 1 \leqslant i \leqslant N \tag{IV-19}$$

Nous cherchons à construire les états propres $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien PHP sur le multiplet incomplet :

$$PHP\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle \tag{IV-20}$$

$|\psi\rangle$ est recherché dans le sous-espace $\mathcal{E}_H$ $(P|\psi\rangle = |\psi\rangle)$. On a donc :

$$(H-E)\,|\psi\rangle = Q(H-E)\,|\psi\rangle \tag{IV-21}$$

Soit, en multipliant à gauche par $Q/(H-E)$:

$$Q\,\frac{1}{H-E}\,Q\,H\,|\psi\rangle = 0 \tag{IV-22}$$

Cette équation possède deux types de solutions :

- Soit $Q\,H\,|\psi\rangle = 0$.

On a alors $H\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle$. $|\psi\rangle$ coïncide alors avec un état propre $|i\rangle$ d'énergie $E = E_i$. Ceci n'est possible que si $|i\rangle$ est entièrement dans le multiplet incomplet, c'est-à-dire si :

$$Q\,|i\rangle = 0 \tag{IV-23}$$

Ce résultat était bien sûr trivialement prévisible.

- Soit $Q\,H\,|i\rangle \neq 0$.

Dans ces conditions $Q\,H\,|\psi\rangle$ est un vecteur propre non nul de l'opérateur $Q\,\frac{1}{H-E}\,Q$ avec la valeur propre 0. On a donc :

$$\text{dét}\left(Q\,\frac{1}{H-E}\,Q\right) = 0 \tag{IV-24}$$

Cette équation permet d'obtenir le spectre d'énergie du multiplet incomplet. Elle exprime que la restriction au sous-espace <u>non-hydrogénoïde</u> (états de faible moment cinétique $\ell < \ell_{Min}$) de l'opérateur $1/(H-E)$ est de déterminant nul. La dimension de la matrice correspondante est égale à la dimension $p = \ell^2_{Min}$ du sous-espace non-hydrogénoïde qui est <u>indépendante</u> de la dimension N de l'espace des états et donc <u>du nombre quantique principal n</u>.

Le calcul est beaucoup plus simple que la diagonalisation numérique brutale d'une matrice géante de taille (N-p). Les éléments de matrice de l'opérateur $Q\,1/(H-E)\,Q$ se calculent facilement. Si $\{|\varphi_1\rangle \ldots |\varphi_p\rangle\}$ désigne une base orthonormée du sous-espace non-hydrogénoïde $\mathcal{E}_{NH}$, on a :

$$\langle\varphi_k|\, Q\, \frac{1}{H-E}\, Q\, |\varphi_l\rangle = \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\varphi_k|i\rangle\langle i|\varphi_l\rangle}{E_i - E} \qquad \text{(IV-25)}$$

Chaque élément de matrice possède un pôle pour chaque valeur de l'énergie du multiplet hydrogénoïde complet. Le poids de ce pôle est le produit de coefficients de décomposition de la base propre du multiplet complet sur les états sphériques non-hydrogénoïdes. Ces coefficients ne font intervenir que la solution du problème purement hydrogénoïde, étudiée au chapitre II. Ils peuvent être calculés en utilisant le groupe de symétrie dynamique SO(4) de l'atome d'hydrogène (voir par exemple § II-2.c., et partie III du chapitre V).

Le spectre du multiplet hydrogénoïde incomplet peut ainsi être obtenu avec un minimum de calcul, parfois sur une simple calculette de poche.

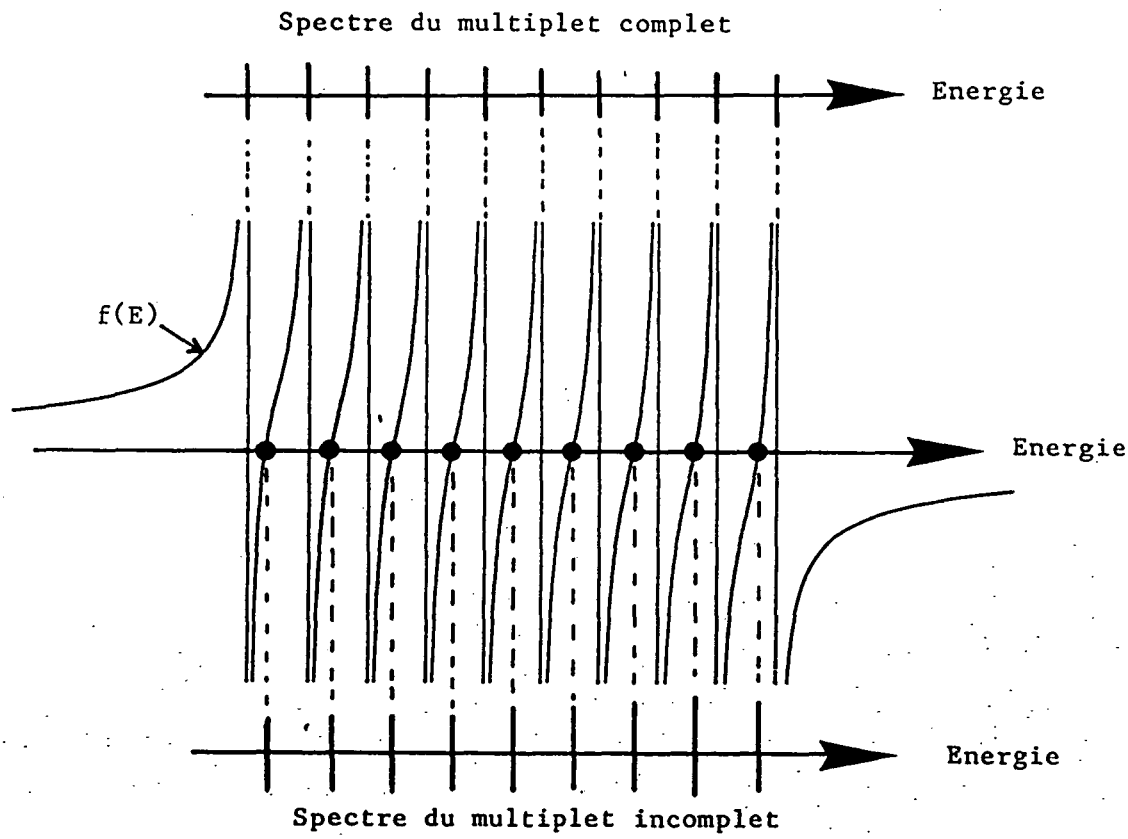


Figure IV-5 : Résolution graphique de l'équation aux valeurs propres déterminant les niveaux d'énergie d'un multiplet hydrogénoïde incomplet, à partir du spectre d'un multiplet complet (supposé connu). Les points d'annulation de la fonction f(E) (Eq. IV-26) déterminent les niveaux d'énergie.

II-2.b.β. Un exemple simple

Illustrons la puissance de la méthode sur un exemple simple : nous supposerons que les niveaux d'énergie E_i du multiplet complet sont non-dégénérés et qu'il ne manque qu'un seul état $|\varphi_1\rangle$ au multiplet incomplet. Un exemple d'une telle situation est donné par l'effet Stark de la série M=2 du Césium (cf. § II-2.c.).

L'équation (IV-24) s'écrit alors :

$$f(E) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\langle\varphi_1|i\rangle|^2}{E_i - E} = 0 \qquad \text{(IV-26)}$$

Cette équation se prête facilement à une résolution graphique.

La fonction f(E) est schématiquement représentée sur la figure (IV-5). Elle possède une asymptote horizontale pour $E \to \pm\infty$ et des asymptotes verticales en chaque point $E = E_i$.

En conséquence, il existe un niveau d'énergie du multiplet incomplet intercalé entre chaque niveau d'énergie du multiplet complet. L'extension en énergie du multiplet hydrogénoïde incomplet est toujours plus petite que celle du multiplet complet (le nombre de zéros de f(E) est N-1 en accord avec la dimension du multiplet hydrogénoïde). Dans la plupart des cas physiques, l'écart d'énergie $E_{i+1} - E_i$ ainsi que le coefficient de recouvrement $|\langle\varphi_1|i\rangle|^2$ évolue lentement avec i. Les zéros de la fonction f(E) sont alors à peu près situés au milieu des intervalles $[E_i, E_{i+1}]$. Sauf pour les états extrêmes du multiplet pour lesquels les effets de bord jouent un rôle important, les niveaux d'énergie s'intercalent à peu près au milieu des niveaux du multiplet complet. Une conséquence importante est que l'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs est très peu affecté par le caractère incomplet du multiplet hydrogénoïde.

Remarque : Si, accidentellement, un coefficient de recouvrement $\langle\varphi_1|i\rangle$ est nul, un pôle et un zéro de la fonction f(E) disparaissent. L'état propre "manquant" du multiplet incomplet est l'état $|i\rangle$ lui-même, avec l'énergie E_i.

Outre le spectre d'énergie, on peut calculer les états propres. En effet, dans l'équation (IV-21), le membre de droite $Q(H-E)|\psi\rangle$ appartient au sous-espace non-hydrogénoïde. Il est donc proportionnel à $|\varphi_1\rangle$. D'après l'égalité (IV-21), l'état propre $|\psi\rangle$ est donc $\frac{1}{H-E}|\psi\rangle$. Si l'on désire un vecteur d'état normé, on choisit :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{f'(E)}} \frac{1}{H-E} |\varphi_1\rangle \qquad \text{(IV-27)}$$

où f'(E) désigne la dérivée de f(E) évaluée au point où f s'annule.

Dans certains cas (cf. § II-2.c.), il est intéressant d'évaluer le recouvrement $|\langle\varphi_1|\ H\ |\psi\rangle|^2$. D'après l'équation (IV-27), il vaut :

$$|\langle\varphi_1|\ H\ |\psi\rangle|^2 = \frac{1}{f'(E)} \qquad \text{(IV-28)}$$

II-2.b.γ. Cas général

Par rapport au cas simple étudié au paragraphe précédent, on peut envisager des situations plus complexes :

- Si un niveau d'énergie du multiplet complet est g fois dégénéré, on peut par combinaison linéaire des g états propres correspondants construire une famille orthonormée comprenant (g-1) états orthogonaux à $|\varphi_1\rangle$ et un état ayant une composante non nulle sur $|\varphi_1\rangle$. Les (g-1) premiers états ne sont pas affectés par le caractère incomplet du multiplet. Pour l'état ayant une composante sur $|\varphi_1\rangle$, on se ramène au cas simple discuté au paragraphe précédent.

En résumé, si le spectre du multiplet hydrogénoïde complet est dégénéré, le spectre du multiplet incomplet auquel manque un état est composé des mêmes niveaux d'énergie avec une dégénérescence diminuée de 1 et de niveaux non-dégénérés intercalés entre eux.

- Si il manque p niveaux (au lieu d'un, comme précédemment) dans le multiplet incomplet, le spectre peut être obtenu en retirant successivement les niveaux un à un, c'est-à-dire en itérant p fois la procédure décrite au paragraphe II-2.b.β. A chaque itération, les nouveaux niveaux d'énergie s'intercalent entre les précédents (cf. Fig. IV-6) et l'extension en énergie du multiplet décroît. Généralement, les écarts d'énergie et les intégrales de recouvrement varient lentement sur l'ensemble du multiplet et chaque itération conduit à intercaler les nouveaux niveaux au milieu des précédents. Aux effets de bord près, le spectre du multiplet incomplet est très proche de celui du multiplet complet si il manque un nombre pair de niveaux, décalé d'une "demi-unité" si il manque un nombre impair de niveaux.

Si un niveau du multiplet complet est g fois dégénéré, chaque itération diminue sa dégénérescence de 1 et intercale un niveau. Le spectre du multiplet incomplet auquel manquent p états est composé des niveaux d'énergie du multiplet complet avec une dégénérescence (g-p) entre lesquels s'intercalent p niveaux non-dégénérés.

Remarque : Il s'agit là d'une description du cas générique. Si certains coefficients de recouvrement sont nuls, les dégénérescences peuvent ne pas être levées. Un exemple en est donné au chapitre V, partie III. (Rubidium en champs électrique et magnétique perpendiculaires). Bien qu'il y ait 9 niveaux (S,P et D) non-hydrogénoïdes, seuls 5 niveaux d'énergie (et un seul observable expérimentalement) s'intercalent entre les niveaux du multiplet complet.

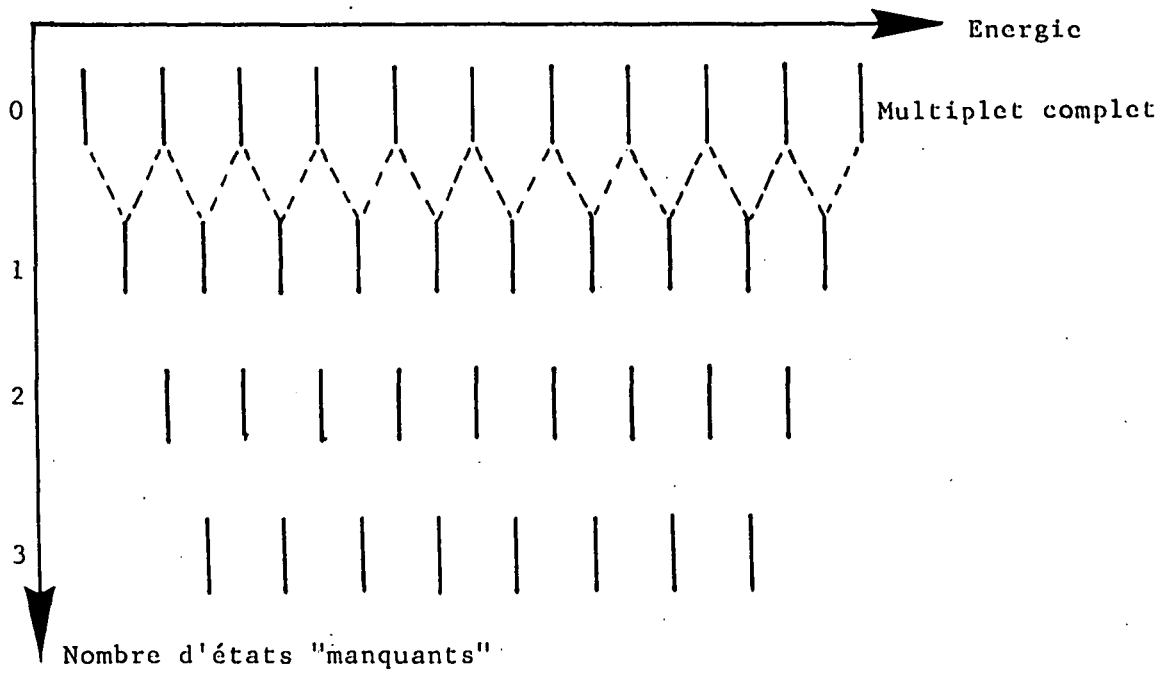


Figure IV-6 : Spectre d'un multiplet hydrogénoïde incomplet auquel "manquent" p états. Ce spectre est construit en itérant p fois la procédure de la figure (IV-5). Si p est pair, le spectre ressemble beaucoup au spectre initial. Si p est impair, il est décalé d'une demi-unité.

II-2.c. Effet Stark linéaire

En présence d'un champ électrique uniforme, les états de parité opposée quasi-dégénérés du multiplet hydrogénoïde sont couplés au premier ordre et présentent donc un effet Stark linéaire.

Le spectre et les états propres du multiplet complet sont bien connus (Eq. II-74 et II-75) :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\, n(n_1 - n_2)F = -\frac{1}{2}\, n^2 + (n_1 - n_2)\omega_s \qquad \text{(IV-29)}$$

avec n_1, n_2 entiers positifs ou nuls vérifiant $n_1 + n_2 + |M| + 1 = n$ et $\omega_s = \frac{3}{2}\, n\, F$ est la pulsation Stark linéaire.

Pour un multiplet hydrogénoïde incomplet, la symétrie "parabolique" est brisée par le coeur atomique (à symétrie sphérique). La constante du mouvement (Eq. III-7) et la séparabilité en coordonnées paraboliques disparaissent.

La symétrie cylindrique autour du champ subsiste et on peut résoudre le problème séparément dans chaque sous-espace de $L_z = M$ fixé. Nous

noterons ℓ_{Min} la plus petite valeur du moment cinétique ℓ contenue dans le multiplet hydrogénoïde.

Pour $|M| \geqslant \ell_{Min}$, le multiplet est complet et le spectre et les états propres purement hydrogénoïdes (Eq. IV-29).

Pour $|M| < \ell_{Min}$, le multiplet est incomplet. Le spectre et les états propres peuvent être obtenus par la méthode de la résolvante décrite au paragraphe II-2. Les coefficients de recouvrement entre états sphériques et états paraboliques du multiplet complet, intervenant dans l'équation (IV-25), sont de simples coefficients de Clebsch-Gordan (Eq. II-80) connus analytiquement pour les faibles valeurs de ℓ et M : on calcule donc très facilement le spectre par l'équation (IV-24).

Les coefficients de Clebsch-Gordan étant invariants (en module) par échange de n_1 et n_2, le spectre du multiplet incomplet reste symétrique. De plus, ces coefficients varient lentement avec (n_1, n_2) et on peut appliquer les conclusions des paragraphes II-2.b.β. et II-2.b.γ. Pour $|M| = \ell_{Min}-p$, p niveaux manquent dans le multiplet incomplet et son spectre est décalé approximativement de p "demi-unités" (c'est-à-dire p fois la pulsation Stark ω_S) par rapport au spectre du multiplet complet. Or l'équation (IV-29) montre que les spectres $|M| = \ell_{Min}-p$ et $|M| = \ell_{Min}$ du multiplet <u>complet</u> sont précisément décalés de p "demi-unités". En conséquence, les spectres $|M| = \ell_{Min}$ et $|M| = 0, 1, \ldots \ell_{Min}-1$ du multiplet <u>incomplet</u> coïncident presque (cf. Fig. IV-7).

Expérimentalement, on utilise souvent une excitation optique à partir d'un niveau peu excité telle que seule la composante $\ell = \ell_{Min}$ du multiplet soit peuplée (par exemple, excitation du Lithium à partir de l'état fondamental 2S ou excitation du Césium à partir de l'état 5D, cf. chapitre V). Le hamiltonien Stark hydrogénoïde H ne connecte l'état ℓ_{Min} qu'à l'état non-hydrogénoïde $|\varphi_1\rangle$ ($\ell = \ell_{Min}-1$). En conséquence, l'intensité des raies est directement proportionnelle à $|\langle\varphi_1| H |\psi\rangle|^2$. Cette quantité s'obtient facilement algébriquement (Eq. IV-28) ou graphiquement sur la représentation de la figure (IV-5) : il suffit de mesurer <u>l'inverse</u> de la pente de la fonction f(E) en ses points d'annulation. La probabilité d'excitation du multiplet incomplet est d'autant plus petite que les pôles de f(E) ont un poids fort, c'est-à-dire que la probabilité d'excitation du multiplet complet est grande ! Les bosses de l'une correspondent aux creux de l'autre et vice-versa. Expérimentalement, ceci confère une allure très différente aux multiplets Stark complets et incomplets. En particulier, les spectres $|M| = 0, 1, \ldots, \ell_{Min-1}, \ell_{Min}$, très différents dans le cas de l'atome d'hydrogène (cf. § II-2.e., chapitre II), se ressemblent beaucoup pour un atome alcalin [26][243]. Ceci est illustré sur la figure (IV-7) sur des simulations de spectres Stark de l'hydrogène et du Césium, en supposant que seul l'état F est efficacement peuplé.

<u>Remarque</u> : <u>Effet des défauts quantiques résiduels</u>.
Le modèle de multiplet incomplet utilisé ici néglige les petits défauts quantiques résiduels des états quasi-hydrogénoïdes. Lorsqu'on les prend en compte, le multiplet Stark n'est plus symétrique. Le

défaut quantique de l'état optiquement excité étant généralement positif, les états de basse énergie du multiplet sont favorisés.
Ceci est illustré sur la figure (IV-8) sur les spectres M=3 du Césium suivant que l'on prend ou non en compte les défauts quantiques résiduels. En champ très faible, l'état F est isolé et présente un effet Stark quadratique. A champ plus fort, il interagit avec les autres états et se redistribue sur le multiplet : le mécanisme de cette redistribution est étudié au paragraphe II-3.

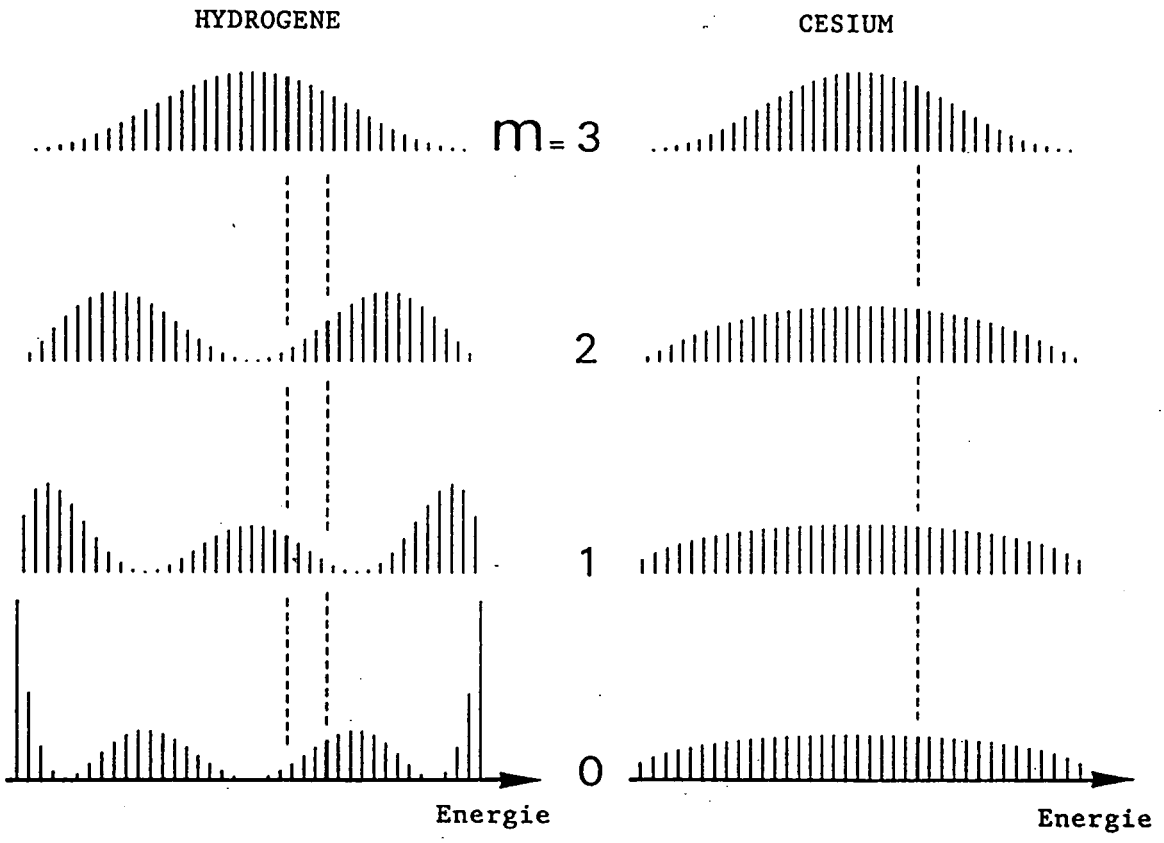


Figure IV-7 : Simulations des spectres Stark en champ faible (multiplet hydrogénoïde n=30) pour les atomes d'hydrogène et de Césium. On suppose que seule la composante F (ℓ=3) est excitée. Pour l'atome d'hydrogène (multiplet complet), l'aspect du spectre dépend beaucoup de la valeur de M. Au contraire, pour l' atome de Césium (multiplet incomplet), tous les spectres se ressemblent.

II-2.d. Effet Zeeman - Diamagnétisme

En présence d'un champ magnétique uniforme, on peut calculer séparément les spectres correspondant aux différentes valeurs de L_z et de la parité. Dans la mesure où le spectre et les états propres du multiplet complet ne sont pas connus sous une forme analytique, la méthode de calcul la plus rapide est la diagonalisation numérique sur le multiplet incomplet.

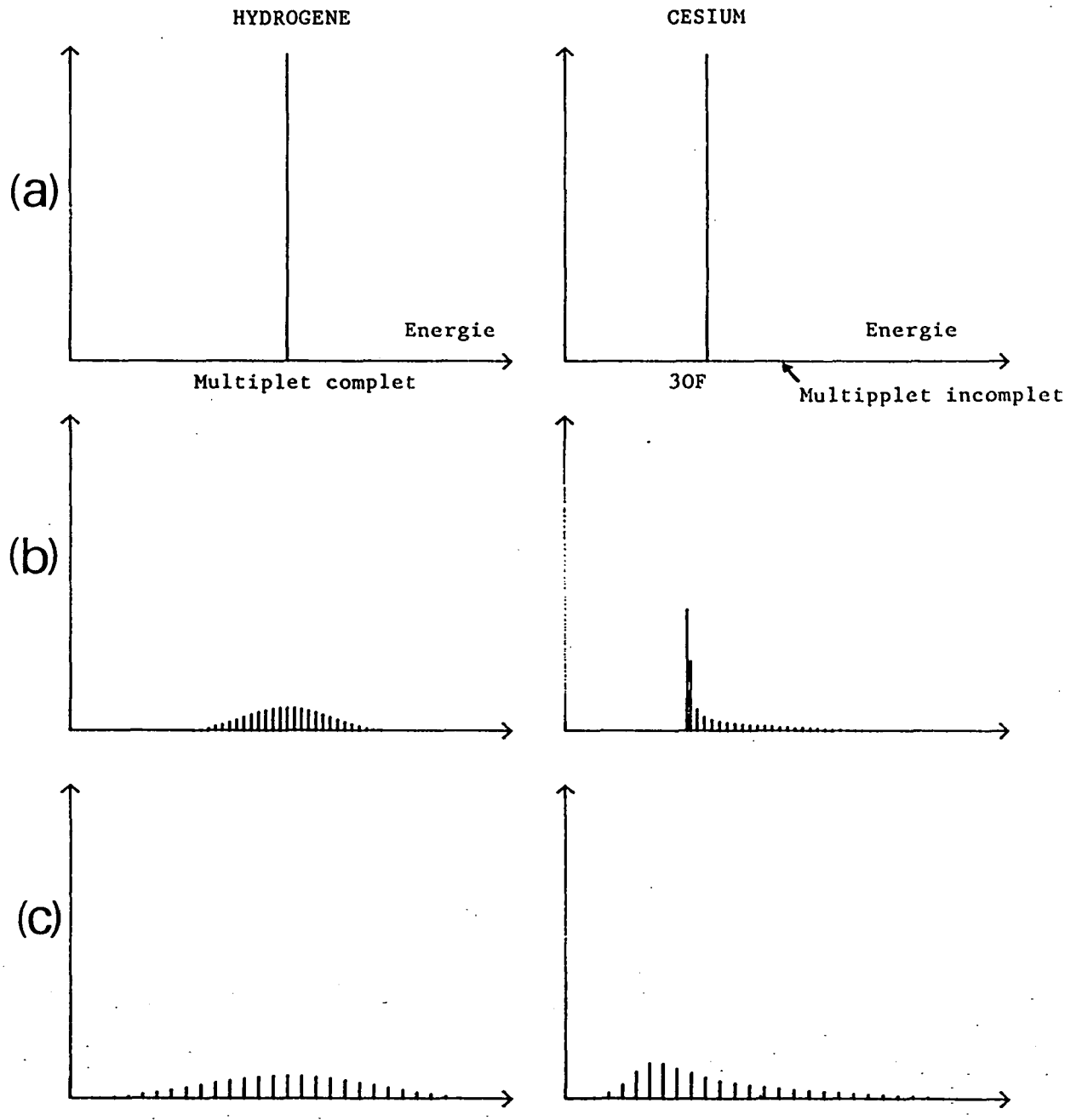


Figure IV-8 : Simulations des spectres Stark (multiplet n=30,M=3) pour les atomes d'hydrogène et de Césium. En champ faible ,les spectres sont sensibles au défaut quantique résiduel de l'état F (δ≃0,033).

(a) F = 0. Seul l'état F est visible

(b) F = 6,5 V/cm. Champ trés faible : l'effet du défaut quantique reste important

(c) F = 13 V/cm. Champ "moyen" : l'état F est redistribué sur le multiplet.

Le hamiltonien Stark n'ayant pas d'éléments diagonaux, le centre de gravité du multiplet est indépendant du champ F et coïncide avec la position de l'état F en champ nul.

Pour $|M| \geqslant \ell_{Min}$, la situation est purement hydrogénoïde. Elle est décrite en détail au chapitre II, partie III.

Pour $|M| < \ell_{Min}$, la méthode de la résolvante permet d'obtenir quelques résultats qualitatifs.

Par exemple, pour $|M| = \ell_{Min}-1$, il manque l'état ($\ell = \ell_{Min}-1$, parité selon z $\pi_z = +1$) dans le multiplet incomplet. En conséquence, le spectre du multiplet $\pi_z = -1$ est purement hydrogénoïde, tandis que le spectre du multiplet $\pi_z = +1$ s'intercale entre les niveaux du multiplet complet $\pi_z = +1$.

Une description approximative du multiplet diamagnétique complet a été donnée dans la partie III du chapitre II. Il est composé de deux classes d'état : les états "rotationnels" de forte énergie de parité alternée et les états "vibrationnels" de faible énergie quasi-dégénérés en parité (cf. Fig.IV-9).

Le spectre du multiplet incomplet est donc composé des deux mêmes classes d'états, mais l'agencement des niveaux est différent : les états "rotationnels" sont quasi-dégénérés en parité (quasi-dégénérescence qualifiée à tort d'accidentelle dans la référence [48]), les états vibrationnels sont alternés en parité. La figure (IV-9) illustre ceci en simulant le spectre M=0 du multiplet hydrogénoïde incomplet ($\ell_{Min}=1$) de l'atome de Lithium comparé au même spectre pour le multiplet complet (atome d'hydrogène).

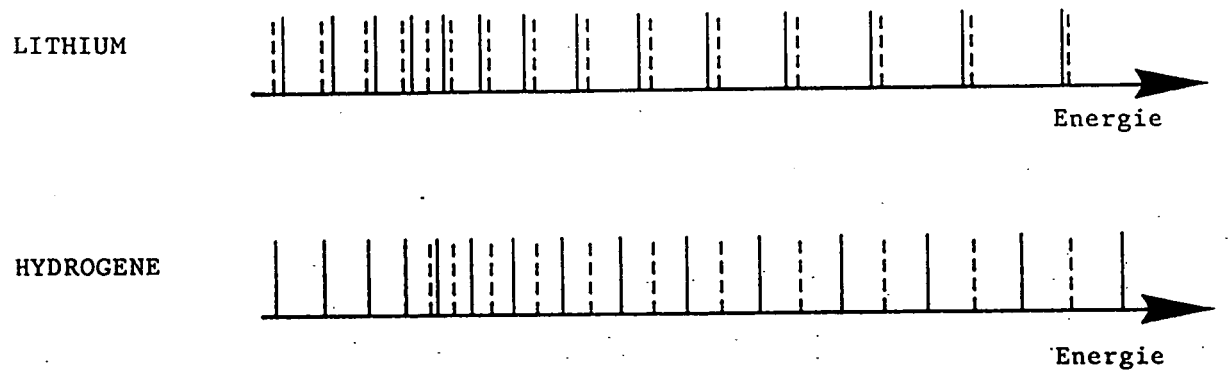


Figure IV-9 : Spectres diamagnétiques des multiplets (n=30,M=0) des atomes d'hydrogène et de Lithium (multiplet incomplet $\ell_{Min}=1$). Les multiplets $\pi_z=-1$ (en pointillé) sont identiques. les multiplets $\pi_z=+1$ (en trait plein) sont à peu près décalés d'une demi-unité.

Il est difficile de décrire d'une manière générale les probabilités d'excitation de ces niveaux, car elles dépendent fortement de la valeur de M, du choix de polarisation de la lumière excitatrice et du nombre d'états manquants dans le multiplet incomplet. Toutefois les conclusions générales énoncées pour le multiplet complet (§ III-3.ℓ. du chapitre II) restent valables : excepté aux alentours de la séparatrice, tous les états

ont une probabilité d'excitation notable ; une polarisation σ favorise les états rotationnels et une polarisation π les états vibrationnels.

Remarque : Le cas du diamagnétisme des atomes alcalins a été étudié en détail par BRAUN [241] en utilisant la méthode WKB discrète. Les conclusions sont semblables aux nôtres (voir aussi la référence [48]).

II-2.e. Champs électrique et magnétique

Quand on applique simultanément sur l'atome d'hydrogène des champs électrique et magnétique, on lève a priori toutes les dégénérescences. Si les champs sont parallèles, $L_z=M$ reste un bon nombre quantique. Pour les atomes alcalins, l'étude est alors possible pour les mêmes techniques que précédemment (cf. Ref. [241]).

Si les champs sont perpendiculaires, le spectre du multiplet complet reste fortement dégénéré (Eq. II-204). Pour un atome alcalin, cette dégénérescence est partiellement levée et il apparaît des niveaux d'énergie s'intercalant entre les niveaux du multiplet complet [135][240][242]. Une étude théorique et expérimentale détaillée sur le Rubidium est donnée dans la partie III du chapitre V.

Enfin, si les champs sont de directions quelconques, tout dégénérescence est a priori levée (cf. partie IV du chapitre II) et la méthode générale du paragraphe II-2.a. s'applique.

II-3. Interaction entre états non-hydrogénoïdes et multiplet hydrogénoïde

Quand l'intensité de la perturbation extérieure augmente, on ne peut plus considérer les états non-hydrogénoïdes et le multiplet hydrogénoïde comme isolés : il faut tenir compte des termes de couplage. En général, le spectre et les états propres sont très compliqués. Expérimentalement, les spectres sont composés d'un grande nombre de raies apparemment difficiles à classifier.

Dans ce paragraphe, nous montrons comment il est possible de simuler numériquement de tels spectres. Nous montrons de plus que les phénomènes apparemment complexes observés s'interprètent facilement à l'aide d'un processus fondamental : l'interaction d'un état discret avec un "quasi-continuum" et nous donnons quelques illustrations de ce phénomène.

II-3.a. Eléments de matrice de couplage

Dans le régime de champ faible, les états propres du système sont proches des états propres en champ nul. L'idée la plus naturelle est donc de décomposer les états propres du système sur la base sphérique (base propre en champ nul). Les éléments de matrice de couplage proviennent de la perturbation extérieure. Leur valeur exacte est inconnue. Elle dépend en effet de la forme précise de la fonction d'onde, en particulier dans le coeur atomique. En utilisant un modèle de potentiel de coeur, on peut

résoudre numériquement l'équation différentielle radiale de Schrödinger et calculer les éléments de matrice. Cette procédure présente l'inconvénient d'être lourde (surtout pour les états très excités) et purement numérique [174].

Diverses approches ont été utilisées [244]-[251] pour calculer des expressions approchées des éléments de matrice (voir aussi Ref.[23][252]).

Dans notre cas particulier, nous nous intéressons au calcul d'éléments de matrice d'opérateurs du type $z, \rho^2=x^2+y^2, \ldots$ entre états de Rydberg (hydrogénoïdes ou non) proches. La partie angulaire de ces éléments de matrice se factorise facilement : elle ne dépend que des nombres quantiques ℓ et M des états considérés (Eq. I-45 à I-47, II-158). La partie non triviale à évaluer est l'élément de matrice radial de r^p qui dépend des nombres quantiques n et ℓ. La contribution essentielle à ces éléments de matrice provient du comportement à grande distance des fonctions d'onde (pour $p \geqslant 1$) : nous négligerons donc la contribution venant de la partie des fonctions d'onde dans le coeur atomique.

Hors du coeur atomique, le potentiel est purement coulombien et la fonction d'onde s'exprime comme combinaison linéaire des fonctions de Coulomb régulière et irrégulière (Eq. IV-3), ce qui permet de calculer analytiquement les éléments de matrice [244]. Toutefois, pour les grands nombres quantiques ($n \geqslant 30$), il se pose des problèmes numériques de convergence et nous préférons utiliser une méthode initiée par DAVYDKIN et ZON en 1981 [251] et développée ultérieurement par OUMAROU [252]. Complètement indépendamment du travail de DAVYDKIN, nous avons développé le même type d'approche en 1982 et obtenu exactement les mêmes résultats.

Cette méthode consiste à utiliser une expression semi-classique de type WKB des fonctions d'onde. Pour un nombre quantique principal grand, la fonction d'onde radiale oscille beaucoup (cf. Fig. I-5). L'élément de matrice recherché fait donc intervenir l'intégrale de recouvrement entre deux fonctions rapidement oscillantes. La période spatiale de la fonction d'onde, reliée à l'impulsion radiale par la relation de de Broglie, dépend de l'énergie. Deux fonctions d'onde de nombre quantique principal (et donc d'énergie) très différents oscillent avec des périodes spatiales différentes : l'intégrale de recouvrement est alors négligeable. Au contraire, quand les nombres quantiques principaux sont proches, les fonctions d'onde oscillent avec des périodes proches. L'intégrale de recouvrement fait alors intervenir le déphasage des deux fonctions d'onde, qui s'exprime en fonction de la différence des nombres quantiques principaux effectifs.

Nous ne donnerons pas ici le détail des calculs (voir Réf. [252]). Le résultat final permet d'exprimer l'intégrale radiale sous la forme générale suivante :

$$\langle \nu\ \ell | r^p | \nu'\ \ell' \rangle \simeq \frac{\nu_c^{2p}}{\pi} \int_0^{\pi} (1+\varepsilon\cos u)^{p+1} \cos[\Delta\nu(u+\varepsilon\sin u) - \Delta\ell\ \varphi(u)]\ du \qquad \text{(IV-30)}$$

Avec :

$$\begin{cases} \cos\varphi(u) = \dfrac{\cos u + \varepsilon}{1 + \varepsilon \cos u} \\ \sin\varphi(u) = \dfrac{\sqrt{1-\varepsilon^2}\ \sin u}{1 + \varepsilon \cos u} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \nu = \dfrac{1}{\sqrt{-2E}} = n-\delta(\ell) \\ \nu' = \dfrac{1}{\sqrt{-2E'}} = n'-\delta(\ell') \end{cases}$$

ν et ν' sont les nombres quantiques principaux effectifs (non nécessairement entiers).

$$\begin{cases} \Delta\nu = \nu' - \nu \\ \Delta\ell = \ell' - \ell \end{cases}$$

$$\begin{cases} \ell_c = \dfrac{\ell+\ell'}{2} \\ \nu_c = \dfrac{2\nu\nu'}{\nu+\nu'} \end{cases}$$

et
$$\varepsilon = \sqrt{1 - \left(\frac{\ell_c + \frac{1}{2}}{\nu_c}\right)^2}$$

ν_c représente le nombre quantique principal effectif moyen et ℓ_c le moment cinétique moyen (moyenne prise entre les deux états). ε est l'excentricité de la trajectoire elliptique de moment cinétique ℓ_c et d'énergie $-1/2\nu_c^2$.

<u>Remarque</u> : Le signe de l'élément de matrice (IV-30) dépend de la convention de phase des fonctions d'onde. La convention choisie ici est de prendre des fonctions d'onde radiales positives à l'infini.

L'intégrale intervenant dans l'équation (IV-30) s'exprime en fonction de la fonction spéciale de ANGER définie par [17][253] :

$$J_\alpha(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(\alpha\theta - z \sin\theta)\, d\theta \qquad \text{(IV-31)}$$

et de sa dérivée
$$J'_\alpha(z) = \frac{dJ_\alpha(z)}{dz}$$

Par exemple, les éléments de matrice du dipôle pour $\Delta\ell=1$ sont :

$$\langle \nu\ \ell | r | \nu'\ \ell+1 \rangle = \nu_c^2 \left\{ \frac{J'_{\Delta\nu}(-\Delta\nu)}{\Delta\nu} + (\varepsilon+1)\ \frac{\sin\pi\Delta\nu}{\pi\Delta\nu} - \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon\Delta\nu} \left(J_{\Delta\nu}(-\Delta\nu) - \frac{\sin\pi\Delta\nu}{\pi\Delta\nu} \right) \right\} \tag{IV-32}$$

Quand $\Delta\nu$ est entier, la fonction de ANGER coïncide avec la fonction de Bessel usuelle. Le résultat obtenu coïncide avec la forme limite de la formule de Gordon (Eq. I-49) pour $\Delta\nu \ll \nu,\nu'$, c'est-à-dire avec le résultat purement hydrogénoïde (ce qui justifie l'équation IV-17).

De la même façon, on peut exprimer les élements de matrice de r^2 (utilisés pour l'étude du diamagnétisme) à l'aide des fonctions spéciales $J_{\Delta\nu}(-\Delta\nu)$, $J'_{\Delta\nu}(-\Delta\nu)$ et $\frac{\sin\pi\Delta\nu}{\pi\Delta\nu}$ (voir Réf. [252]).

D'une manière générale, l'élément de matrice est une fonction oscillante présentant un maximum marqué en $\Delta\nu=0$. Pour $\Delta\nu \to \infty$, il décroît assez rapidement comme une puissance de $1/\Delta\nu$. Physiquement, le caractère oscillant s'explique par l'alternance de régions où les deux fonctions d'onde sont en phase ou bien en opposition. Le recouvrement maximum est très logiquement atteint quand les deux fonctions sont parfaitement en phase ($\Delta\nu=0$). Pour $\Delta\nu \to \infty$, les oscillations sont complètement déphasées et le recouvrement très petit [247][248].

L'exactitude de la formule (IV-30) est limitée, d'une part par le fait que l'on a négligé la fonction d'onde dans le coeur atomique, d'autre par par son caractère semi-classique qui la limite a priori aux niveaux de Rydberg proches tels que $|\Delta\nu| = |\nu-\nu'| \ll \nu,\nu'$, ce qui induit une erreur relative d'ordre $(\Delta\nu/\nu_c)^2$.

Dans la pratique, l'estimation donnée par la formule (IV-30) est étonnamment bonne. Pour les éléments de matrice de r ou r^2 entre états de Rydberg proches (typiquement $\nu_c \simeq 30$ et $|\Delta\nu| \leqslant 3$), la précision relative (comparée aux méthodes purement numériques) est voisine de 10^{-3}, toujours meilleure que 10^{-2}. Même pour des valeurs importantes de $\Delta\nu$ (de l'ordre de ν_c), l'estimation (IV-30) est souvent correcte à quelques %.

Nous avons systématiquement utilisé cette méthode pour calculer les éléments de matrice utilisés dans nos calculs. La fonction de ANGER est tabulée [17][253] ou peut être très facilement calculée numériquement par la formule (IV-31). L'évaluation des éléments de matrice est donc très rapide et précise.

II-3.b. Diagonalisation numérique

On peut simuler numériquement le spectre d'un atome alcalin en présence d'un champ assez faible en diagonalisant le hamiltonien sur la base propre sphérique en champ nul. Les élements de matrice non diagonaux dus à la perturbation extérieure ont été calculés au paragraphe II-3.a. précédent. Ils décroissent assez rapidement avec l'écart $\Delta\nu = \nu'-\nu$ entre les nombres quantiques principaux effectifs, ce qui autorise à utiliser une base ne comportant qu'un assez petit nombre de niveaux. Typiquement, en

incorporant tous les niveaux appartenant à 11 valeurs de n consécutives ($35 \geqslant n \geqslant 45$ par exemple), les énergie des trois multiplets centraux (n =39,40,41) convergent bien jusque dans le régime d'"inter-n-mixing" où les multiplets commencent à se recouvrir. Les limitations de ce type de calcul, ainsi que l'algorithme de calcul exploitant les règles de sélection sont discutés au chapitre III (§ IV-2.a.α.) et dans l'appendice VI.

Les simulations obtenues sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux.

II-3.c. Interaction entre un état non-hydrogénoïde et un multiplet hydrogénoïde

Quand on applique un champ extérieur croissant sur un atome alcalin, l'extension en énergie du multiplet hydrogénoïde incomplet augmente et les états des bords du multiplet interagissent fortement avec les états non-hydrogénoïdes voisins.

Un modèle simple permet de comprendre l'essentiel de ces phénomènes. Dans ce modèle, on considère l'interaction entre un état non-hydrogénoïde et un multiplet hydrogénoïde incomplet, l'influence de tous les autres états étant négligée.

En l'absence de couplage multiplet - état non-hydrogénoïde, le spectre d'énergie est calculé selon les méthodes décrites aux paragraphes II-1 et II-2. Le multiplet est composé d'états régulièrement espacés en énergie (pratiquement équidistants dans le cas de l'effet Stark) dont les propriétés physiques (probabilité d'excitation, composantes sur les états sphériques,...) évoluent lentement avec l'energie. Pour des valeurs suffisamment grandes du nombre quantique principal, ce "peigne" d'états discrets à un comportement voisin de celui d'un continuum d'énergie. Nous l'appellerons donc "quasi-continuum".

Le problème se réduit donc à l'étude du couplage entre un état discret isolé (l'état non-hydrogénoïde) et un quasi-continuum composé d'états discrets. L'ensemble des éléments de matrice (spectre du système en l'absence de couplage et éléments de matrice de couplage) est calculable (cf. § II-1 et II-2). En utilisant une méthode du type "résolvante" (cf. § II-2.b.), on peut calculer exactement le spectre et les états propres en présence de couplage. Le détail des calculs est présenté dans le chapitre V (partie II).

Si e désigne l'écart d'énergie entre les niveaux du multiplet en l'absence de couplage et V l'ordre de grandeur du couplage entre l'état non-hydrogénoïde et les états du multiplet (supposé lentement variable le long du multiplet), le comportement du système dépend des valeurs relatives de V et e. On distingue trois régimes (cf. Fig. IV-10) :

- Si $V \lesssim e$ - Couplage "faible"

Le couplage est faible et n'affecte que très peu les niveaux d'énergie et les états propres. Il n'a d'effet important que si l'état non-hydrogénoïde est presque dégénéré (à $|V|$ près) avec un état du

multiplet. On est dans un régime d'anticroisements (de largeur « e) entre les deux types d'états.

▪ Si V $\gtrsim$ e - Couplage "intermédiaire"

Les anticroisements successifs ne peuvent plus être considérés comme isolés. L'état non-hydrogénoïde est fortement couplé simultanément avec plusieurs états du multiplet. A cette échelle d'énergie, le multiplet se comporte comme un continuum. On observe alors les phénomènes bien connus dans ce type de situation :

* L'état discret non-hydrogénoïde s'"élargit", c'est-à-dire, qu'il se répartit sur les états propres du système couplé avec une distribution lorentzienne de largeur $2\pi|V|^2/e$.

* Si le couplage n'est pas symétrique par rapport à la position non perturbée de l'état non-hydrogénoïde, il se produit en plus un déplacement d'énergie du centre de la distribution lorentzienne.

* Les états propres mélangent intimement l'état non-hydrogénoïde et le multiplet. Si une excitation optique est possible via l'état non-hydrogénoïde et via le multiplet hydrogénoïde, il apparaît des phénomènes d'interférences entre ces deux voies. La distribution des probabilités d'excitation est un "pseudo-profil de Fano" asymétrique composé d'états discrets.

▪ Si V $\gg$ e - Couplage "fort"

Ce régime se produit lorsque le couplage est si fort que l'"élargissement" de l'état non-hydrogénoïde est de l'ordre de grandeur de l'extension en énergie du multiplet hydrogénoïde. On est alors dans un régime de "redistribution complète". L'état non-hydrogénoïde est complètement dilué sur l'ensemble du multiplet.

Remarque : La démarche utilisée ici est "l'opposée" de celle du calcul du spectre du multiplet incomplet. En effet, dans ce dernier cas, on "enlève" un niveau d'un multiplet hydrogénoïde supposé connu. Ici, on "ajoute" un niveau. La méthode de résolution des deux problèmes est pratiquement identique. Le multiplet hydrogénoïde complet peut ainsi être vu comme résultant de l'interaction d'un multiplet incomplet avec l'état ôté, dans le régime de couplage fort.

II-3.d. Quelques exemples

Durant les dix dernières années, une importante quantité de résultats expérimentaux ont été obtenus sur le comportement d'atomes de Rydberg en champ intense. Beaucoup de ces résultats n'ont pas été totalement interprétés. D'autres auteurs se sont contentés d'une comparaison avec des simulations (lorsqu'elles étaient possibles) obtenues par diagonalisation numérique sauvage (cf. Réf. [174][243][256][267] parmi tant d'autres). La grande majorité des spectres obtenus s'interprète qualitativement et quantitativement (au moins partiellement) à l'aide du

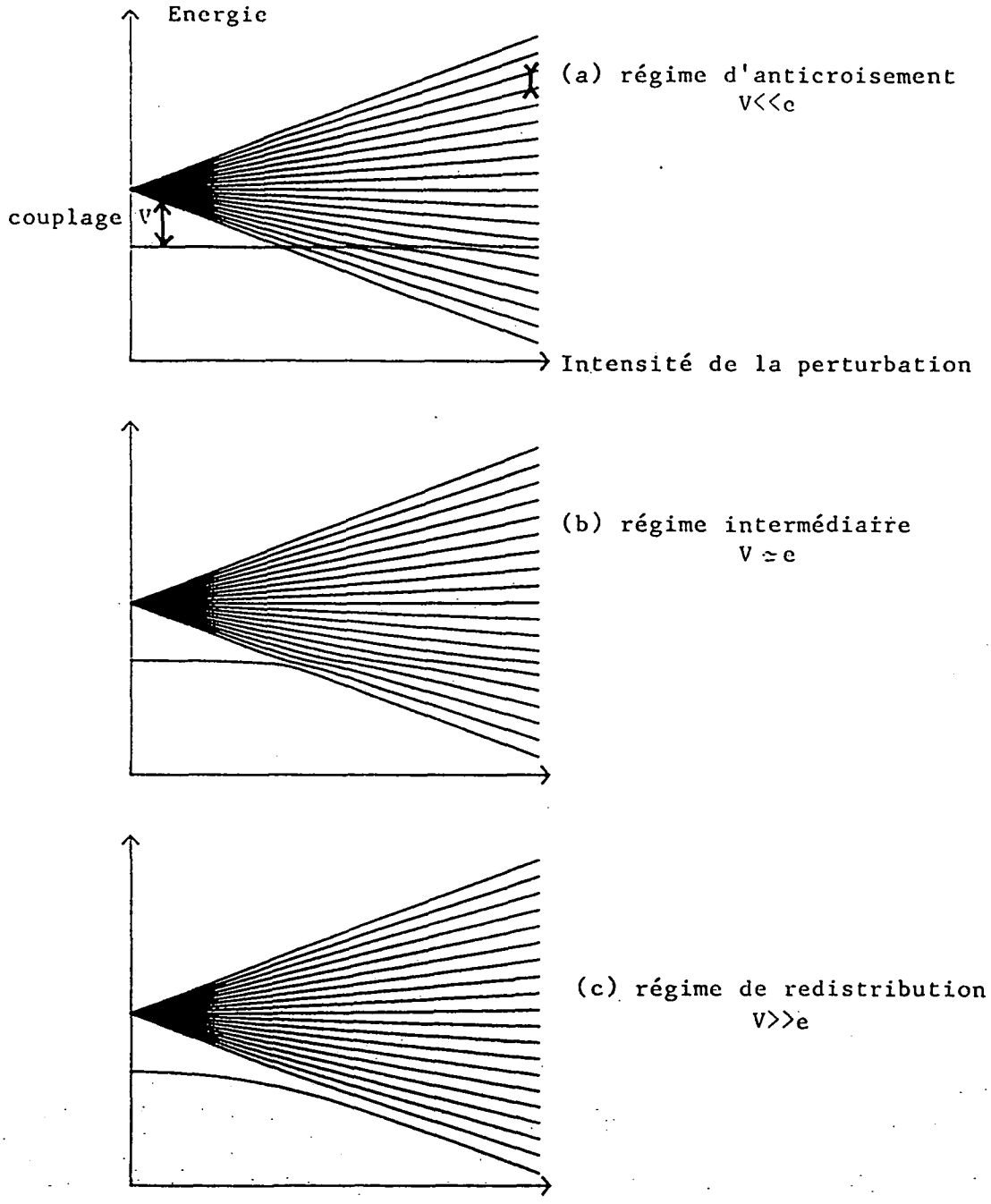


Figure IV-10 : Les trois régimes d'interaction entre un multiplet hydrogénoïde et un état non-hydrogénoïde. Les pseudo-profils de Fano sont observés dans le cas b.

modèle d'interaction entre un état non-hydrogénoïde isolé et un quasi-continuum composé d'un multiplet hydrogénoïde incomplet.

On trouve des situations physiques réelles correspondant aux trois régimes de couplage. Donnons-en quelques exemples (loin d'être exhaustifs) :

■ Couplage faible : régime d'anticroisements

En pratique, ce régime se produit si l'état non-hydrogénoïde n'est pas couplé au premier ordre de perturbation avec le multiplet hydrogénoïde incomplet. Le couplage s'effectue à un ordre supérieur par contamination par des états non-hydrogénoïdes d'énergie plus lointaine.

Un exemple simple est constitué par les états S du Rubidium de défaut quantique 3,13. L'état (n+3)S est ainsi proche en énergie du multiplet hydrogénoïde composé des niveaux nF,G,H... ($\ell \geqslant 3$), tandis que les niveaux P et D sont plus éloignés (respectivement $\delta(P)=2,65$, $\delta(D)=1,34$).

En présence d'un champ électrique, l'état (n+3)S n'est couplé au multiplet incomplet n($\ell \geqslant 3$) présentant un effet Stark linéaire qu'au troisième ordre (S → P → D → F). Le couplage est très faible, inférieur à l'écart entre niveaux du multiplet. En fonction du champ électrique, on a une suite d'anticroisements (n+3)S - états du multiplet, bien séparés. Nous avons observé expérimentalement ce phénomène, en parfait accord avec les simulations numériques (cf. chapitre V, partie III).

Ce même phénomène d'anticroisements peut être observé en champ magnétique seul (couplage au second ordre S → D → G) ou sur d'autres espèces atomiques (cf. Fig. 13, 14 et 20 de la référence [174]).

■ Couplage intermédiaire : pseudo-profils de Fano

Ce régime intervient généralement lorsqu'il existe un couplage au premier ordre entre l'état non-hydrogénoïde et le multiplet incomplet.

Considérons par exemple l'effet Stark de la série M=1 du Césium. Le multiplet hydrogénoïde ($\ell \geqslant 3$) présente un effet Stark linéaire (extension totale en énergie $\simeq 3n^2F$, écart entre niveaux consécutifs $\simeq 3nF$). Le couplage entre l'état (n+2D) et les états du multiplet a lieu au premier ordre en champ via la composante F(ℓ=3). A cause du caractère non-hydrogénoïde de l'état D, l'élément de matrice de couplage est sensiblement inférieur à la valeur purement hydrogénoïde (cf. Eq. IV-32). Au lieu d'observer un régime de couplage fort, on a un régime intermédiaire où l'état D est redistribué sur quelques états. Celui-ci étant contaminé par l'état (n+3)P, l'excitation optique à partir du niveau 5D est possible par les voies (n+3)P ou nF. On observe alors un "pseudo-profil de Fano" caractéristique de l'interférence entre ces deux voies [254]. Nous avons observé expérimentalement ce phénomène (cf. chapitre V, partie II).

Des observations comparables ont été faites sur l'effet Stark des états S du Lithium (cf. Fig. 7 de la référence [174] et Fig. 6 de la référence [255] où un bel exemple d'interférence destructive entre les excitations des états S et D est visible), ou les états S du Barium [256].

Un exemple du même phénomène en champ magnétique faible a été observé par RINNEBERG et al. sur le multiplet diamagnétique n=78 du Barium [256].

■ Couplage fort : redistribution complète

Une situation privilégiée pour observer ce régime est le multiplet quasi-hydrogénoïde lui-même en champ très faible. A cause du défaut quantique résiduel, l'état de plus faible moment cinétique (ℓ=3 pour le Césium) ne peut plus être considéré comme dégénéré avec les autres états. On peut interpréter cette situation comme un multiplet ($\ell \geqslant 4$) couplé avec un état isolé ℓ=3. Le défaut quantique résiduel étant très petit, le couplage est presque purement hydrogénoïde, donc important. Dès que le bord du multiplet incomplet ($\ell \geqslant 4$) atteint l'état ℓ=3, il y a redistribution complète de cet état sur le multiplet. Si $\langle V \rangle$ désigne l'ordre de la grandeur de la perturbation et δ le défaut quantique résiduel, ceci correspond à :

$$\langle V \rangle \simeq \frac{\delta}{n^3} \qquad \text{(IV-33)}$$

A champ plus fort, l'effet du défaut quantique résiduel devient négligeable. Le phénomène de redistribution est donc responsable de la transition d'un régime fortement non-hydrogénoïde à faible champ vers un régime à fort champ où l'effet des défauts quantiques est faible (cf. partie III).

Remarque : La condition (IV-33) montre la relativité de la notion de multiplet hydrogénoïde. Suivant l'intensité de la perturbation extérieure, c'est-à-dire suivant l'échelle d'énergie où l'on regarde le problème, le même état peut se comporter comme un état hydrogénoïde ou non.

Un exemple de redistribution complète en champ faible est fourni par l'effet Stark du multiplet M=3 du Césium simulé sur la figure (IV-8). A cause du défaut quantique résiduel de l'état F (δ=0,033), on observe la redistribution progressive de cet état sur le multiplet : la distribution des forces d'oscillateur (excitation à partir du 5D) devient de plus en plus symétrique quand le champ augmente.

Le même phénomène est observé pour le diamagnétisme de ces états (cf. Fig. IV-11). En champ faible, l'état F (d'énergie inférieure à celle du multiplet) est isolé et seul excité (à partir du 5D, M=2, polarisation σ^+). Quand le champ augmente, la force d'oscillateur se redistribue sur l'ensemble du multiplet diamagnétique. Cependant, l'effet du défaut quantique résiduel est de favoriser les états "vibrationnels" de basse énergie (par rapport à l'atome d'hydrogène) qui sont plus proches énergétiquement de l'état F.

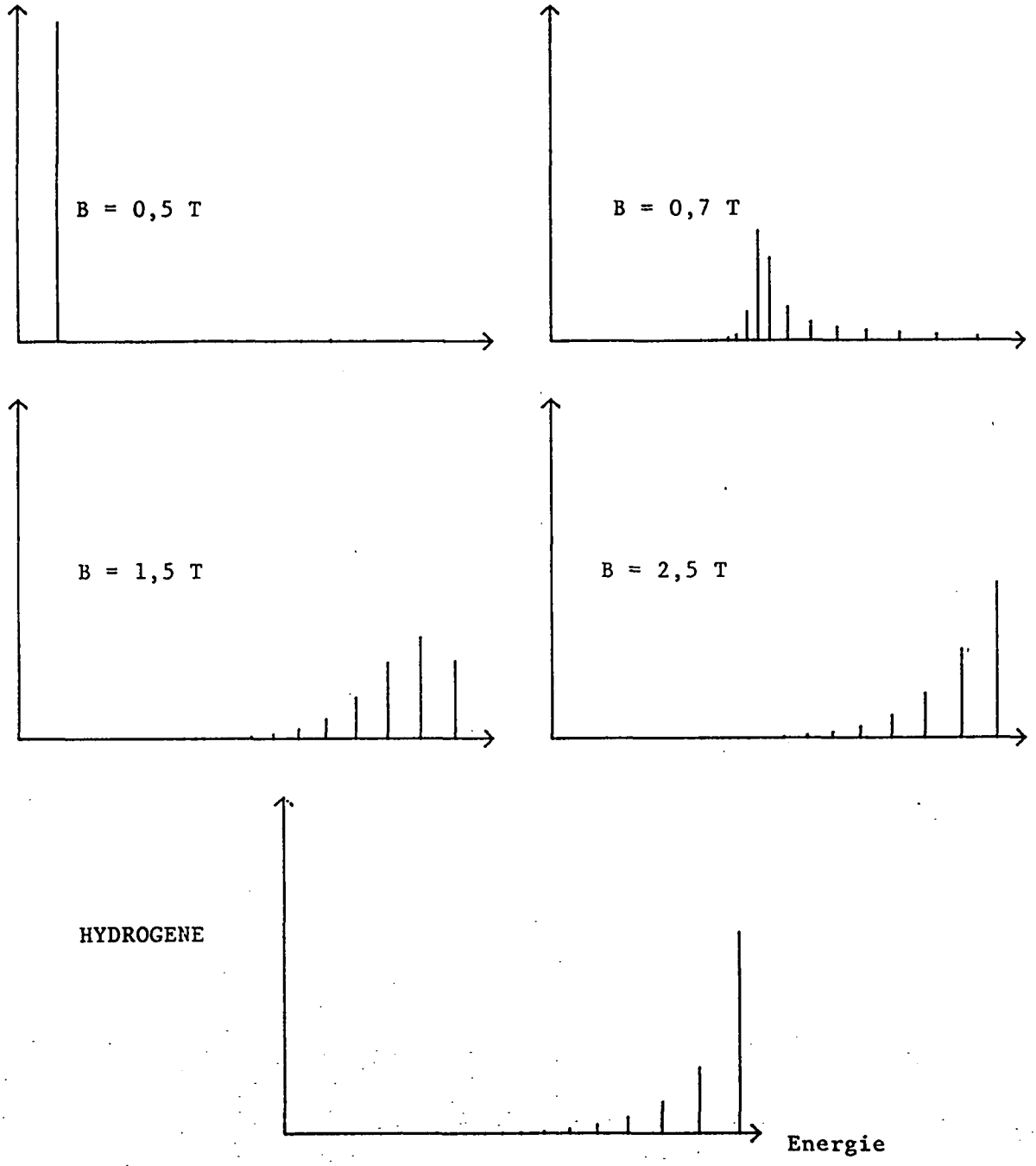


Figure IV-11 : Simulations de spectres diamagnétiques de l'atome de Césium (5D,M=2 → n=30,M=3,π_z=1). A cause du défaut quantique résiduel de l'état F, le spectre n'est pas hydrogénoïde en champ faible. En champ plus fort, on tend vers une situation hydrogénoïde (représentée sur la dernière figure) (pour des questions de lisibilité, l'échelle d'énergie n'est pas la même sur tous les spectres).

Ce dernier phénomène est particulièrement visible dans les spectres du Lithium (M=0, $\pi_z = -1$) observés par P. CACCIANI et al. [48][129] en polarisation π : le défaut quantique résiduel des états P favorise les états "vibrationnels" plus nettement encore que dans le spectre de l'hydrogène.

II-3.e. Effet de stabilisation

Le modèle utilisé ici a montré l'analogie avec le couplage d'un état discret avec un continuum. Il est bien connu que dans le cas de deux ou plusieurs états discrets interagissant avec un continuum, il peut se produire pour certains états une interférence destructive entre les différents couplages : un état est alors complètement découplé du continuum, c'est-à-dire stabilisé. Ce phénomène a été observé pour des atomes de Rydberg autoionisants du Barium [257] : l'interférence destructive entre deux voies d'autoionisation conduit à un état métastable. Le même phénomène a été observé sur l'effet Stark d'espèces non-hydrogénoïdes en champ intense (cf. § III-4.b.) [258][259].

Un effet analogue existe pour l'interaction d'états non-hydrogénoïdes avec un multiplet hydrogénoïde jouant le rôle d'un quasi-continuum. Nous avons prévu et observé expérimentalement (cf. chapitre V, partie II) cet effet sur la série M=1 du Césium en champ électrique. L'interaction entre le multiplet hydrogénoïde $n(\ell \geqslant 3)$ et les états issus des niveaux (n+2)P et (n+2)D conduit pour une valeur spécifique du champ électrique, à l'apparition d'un état non-hydrogénoïde possédant une forte probabilité d'excitation isolé au milieu d'un quasi-continuum.

De même que les "pseudo-profils de Fano" sont les précurseurs en champ faible des profils asymétriques observés en champ intense sur les alcalins, cette effet de "découplage" est le précurseur de l'effet de stabilisation en champ intense.

III - LE REGIME DE CHAMP INTENSE

Le régime de champ intense est atteint lorsque la perturbation extérieure est comparable à l'interaction entre l'électron de Rydberg et le coeur atomique. Pour un champ électrique F ou un champ magnétique γ (en unités atomiques), ceci correspond à :

$$\begin{cases} F\, n^4 \simeq 1 \\ \gamma\, n^3 \simeq 1 \end{cases} \qquad \text{(IV-34)}$$

Dans ces conditions, l'effet du potentiel de coeur est une perturbation de l'ensemble (interaction coulombienne + champ extérieur).

La démarche logique est donc de traiter cette situation à partir du système (atome d'hydrogène + champ extérieur intense) qui est étudié au chapitre III. Comme nous l'avons vu au paragraphe I-2, les effets orbitaux sont alors découplés des effets liés au spin électronique qui est "spectateur".

Le champ extérieur induit principalement deux effets :

- Modification des niveaux d'énergie et des états propres.
- Modification de la nature du spectre. En présence d'un champ électrique uniforme, il n'est plus discret, mais composé de résonances et de continua. De même, en présence d'un champ magnétique intense, le spectre est continu au-dessus du seuil d'ionisation (Eq. III-40).

III-1. Calcul du spectre

Dans une première approche, nous négligerons tous les phénomènes d'ionisation pour nous intéresser au spectre discret ou quasi-discret. Nous supposerons connu (à l'aide des méthodes du chapitre III) le spectre (atome d'hydrogène + champ extérieur). Nous noterons E_i le spectre d'énergie et $|\varphi_i\rangle$ les états propres :

$$\left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + V(\vec{r}) \right) |\varphi_i\rangle = E_i \; |\varphi_i\rangle \qquad \text{(IV-35)}$$

Nous cherchons à calculer un état propre $|\Psi\rangle$ d'énergie E du système

(atome alcalin + champ extérieur) vérifiant :

$$\left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + V(\vec{r}) + V_c(r) \right) |\Psi\rangle = E\ |\Psi\rangle \qquad \text{(IV-36)}$$

où $V_c(r)$ désigne le potentiel de coeur de portée r_0 ($V_c(r)=0$ pour $r > r_0$). A l'extérieur de la sphère de rayon r_0, les fonctions $\Psi(\vec{r})$ et $\varphi_i(\vec{r})$ vérifient la même équation aux dérivées partielles pour des énergies différentes, la seule différence provenant des conditions aux limites imposées sur cette sphère.

La "méthode de la matrice R" [237][260][261] permet de calculer les solutions de l'équation (IV-36) (avec les conditions aux limites en r_0 fixées par les défauts quantiques) à partir des solutions pour des conditions aux limites arbitraires en r_0, et donc en particulier à partir des solutions de l'équation (IV-35) associées à des défauts quantiques nuls.

Dans la majeure partie de l'espace, il est possible de représenter correctement la fonction $\Psi(\vec{r})$ par un développement sur les fonctions $\varphi_i(\vec{r})$ (ceci n'est évidemment pas possible au voisinage de $r=r_0$ où les fonctions $\varphi_i(\vec{r})$, fonctions de Coulomb uniquement régulières, ne peuvent représenter les composantes de $\Psi(\vec{r})$ sur les fonctions de Coulomb irrégulières, cf. Eq. IV-3). Ce développement assure automatiquement la condition aux limites de décroissance à l'infini. On écrit donc :

$$|\Psi\rangle \simeq \sum_i c_i\ |\varphi_i\rangle \qquad \text{(IV-37)}$$

Afin de calculer les coefficients c_i, on s'intéresse à l'intégrale :

$$I_i = \iiint_{r>r_0} \left\{ \Psi^*(\vec{r}) \left[\left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + V(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) \right] - \varphi_i(\vec{r}) \left[\left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + V(\vec{r}) \right) \Psi^*(\vec{r}) \right] \right\} d^3\vec{r} \qquad \text{(IV-38)}$$

L'intégrale étant prise sur l'espace extérieur à la sphère de rayon r_0. A cause des équations (IV-35) et (IV-36), on a :

$$I_i = (E_i - E) \iiint_{r>r_0} \Psi^*(\vec{r})\ \varphi_i(\vec{r})\ d^3\vec{r} \qquad \text{(IV-39)}$$

Les états $|\varphi_i\rangle$ étant orthogonaux, l'intégrale sur tout l'espace $\iiint \varphi_j^*(\vec{r})\ \varphi_i(\vec{r})\ d^3\vec{r}$ est nulle pour $i \neq j$. Pour les états très excités

considérés ici, la contribution à cette intégrale provenant du coeur atomique est négligeable. Dans ces conditions, seule la composante de l'état $|\Psi\rangle$ sur l'état $|\varphi_1\rangle$ contribue à l'intégrale (IV-39). On obtient :

$$I_1 \simeq (E_1 - E)\ c_1^* \qquad \text{(IV-40)}$$

D'autre part, l'intégrale I_1 peut être transformée en une intégrale de surface sur la sphère de rayon r_0 en intégrant "par parties" :

$$I_1 = \frac{1}{2} \oiint_{r=r_0} \left[\Psi^*(\vec{r})\ \vec{\nabla}\varphi_1(\vec{r}) - \varphi_1(\vec{r})\ \vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r})\right].\overrightarrow{dS} \qquad \text{(IV-41)}$$

Au voisinage de r_0 (région II intermédiaire de la figure IV-2), l'effet de la perturbation extérieure est négligeable et les fonctions $\varphi_1(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{r})$ s'expriment comme combinaisons linéaires des fonctions propres en l'absence de champ respectivement pour l'atome d'hydrogène et l'atome alcalin (cf. Eq. IV-3) :

$$\begin{cases} \varphi_1(\vec{r}) \simeq \sum\limits_{\ell,M} a_{1\ell M}\ f_{\ell,E_1}(r)\ Y_\ell^M(\theta,\varphi) \\ \Psi(\vec{r}) \simeq \sum\limits_{\ell,M} b_{\ell M}\ [f_{\ell,E}(r) - tg(\pi\delta(\ell,E))\ g_{\ell,E}(r)]\ Y_\ell^M(\theta,\varphi) \end{cases} \qquad \text{(IV-42)}$$

où les coefficients $a_{1\ell M}$ sont connus d'après la résolution du problème (atome d'hydrogène + champ extérieur) et les coefficients $b_{\ell M}$ restent à déterminer.

L'équation (IV-41) se récrit alors :

$$I_1 \simeq \frac{1}{2} \sum_{\ell,M} a_{1\ell M}\ b_{\ell M}^* \Big[\Big(f'_{\ell,E_1}(r_0)\ f_{\ell,E}(r_0) - f_{\ell,E_1}(r_0)\ f'_{\ell,E}(r_0)\Big) - \\ - tg(\pi\delta(\ell,E)) \Big(f'_{\ell,E_1}(r_0)\ g_{\ell,E_1}(r_0) - f_{\ell,E_1}(r_0)\ g'_{\ell,E}(r_0)\Big) \Big] \qquad \text{(IV-43)}$$

Pour les états de Rydberg suffisamment excités, il n'intervient dans l'équation (IV-43) que des états d'énergie voisine de zéro. Les fonctions d'onde radiales en r_0 dépendent peu de E et le premier terme de l'équation (IV-43) s'annule. Le second terme vaut approximativement $f'_{\ell,E}(r_0)\ g_{\ell,E}(r_0) - f_{\ell,E}(r_0)\ g'_{\ell,E}(r_0)$, c'est-à-dire qu'il s'identifie au <u>Wronskien des fonctions de Coulomb régulière et irrégulière</u>. Pour des fonctions normalisées par unité d'énergie, celui-ci vaut $-2/\pi$ [17][23][255]. On a donc :

$$I_i \simeq \frac{1}{\pi} \sum_{\ell,M} a_{i\,\ell M}\, b^*_{\ell M}\, tg(\pi\delta(\ell,E)) \qquad \text{(IV-44)}$$

En comparant à l'équation (IV-40), on obtient :

$$c_i \simeq \frac{1}{\pi(E_i-E)} \sum_{\ell,M} a^*_{i\,\ell M}\, b_{\ell M}\, tg(\pi\delta(\ell,E)) \qquad \text{(IV-45)}$$

Le fait que, dans les équations (IV-40) et (IV-44), le rayon r_0 ait disparu exprime le caractère self-consistant de l'approche utilisée : le point précis où l'on effectue le raccordement entre la fonction d'onde résultant de l'intégration de l'équation de Schrödinger hors du coeur atomique et la fonction d'onde alcaline issue du coeur n'intervient pas.

Dans le voisinage de r_0, la combinaison linéaire (IV-37) ne peut pas représenter correctement la fonction $\Psi(\vec{r})$, car elle n'est composée que de fonctions de Coulomb régulières. En revanche, elle représente correctement la <u>partie régulière</u> de $\Psi(\vec{r})$. On a donc :

$$\sum_i c_i\, a_{i\,\ell M} \simeq b_{\ell M} \qquad \text{(IV-46)}$$

En substituant l'égalité (IV-46) dans l'équation (IV-45), on trouve :

$$\sum_{i,\ell,M} \frac{a^*_{i\,\ell M}\, a_{i\,\ell M}}{\pi\,(E_i-E)}\, b_{\ell' M'}\, tg(\pi\delta(\ell',E)) \simeq b_{\ell M} \qquad \text{(IV-47)}$$

Cette équation peut être récrite comme une équation matricielle aux valeurs propres pour le vecteur colonne de composantes $b_{\ell M} tg\pi\delta(\ell,E)$:

$$[\ h(E) - \pi\ cotg\ \pi\delta(E)\ ]\ [\ b\ tg\ \pi\delta\ ] = 0 \qquad \text{(IV-48)}$$

où cotg $\pi\delta(E)$ est la matrice diagonale d'éléments $cotg(\pi\delta(\ell,E))$ et $h(E)$ une matrice carrée dont les lignes (et les colonnes) sont repérées par les nombres quantiques ℓ et M :

$$h_{\ell M,\,\ell' M'}(E) = \sum_i \frac{a^*_{i\,\ell' M'}\, a_{i\,\ell M}}{E_i - E} \qquad \text{(IV-49)}$$

L'équation (IV-48) possède une solution si :

$$\boxed{\text{dét}\ (\ h(E) - \pi\ cotg\ \pi\delta(E)\ ) = 0} \qquad \text{(IV-50)}$$

Cette égalité constitue l'équation fondamentale permettant de calculer le spectre d'un atome alcalin en champ intense. Sa forme même rappelle l'idée de base y conduisant : les éléments de la matrice h(E), définis par l'équation (IV-49) s'expriment uniquement en fonction du spectre $\{E_i\}$ et des états propres $|\varphi_i\rangle$ de l'atome d'hydrogène en champ intense. Au contraire, les éléments de la matrice $\mathrm{cotg}\pi\delta(E)$ ne dépendent que du coeur atomique en l'absence de champ extérieur. L'équation (IV-50) exprime simplement une condition de raccordement dans une région intermédiaire, située à l'extérieur du coeur atomique, mais où l'effet du champ intense est encore négligeable.

Dans l'équation (IV-50), la sommation s'effectue a priori sur toutes les valeurs de ℓ et M. Cependant, les niveaux du multiplet hydrogénoïde ont un défaut quantique nul et ne contribuent donc pas à la somme dans l'équation (IV-47).

En conséquence, il suffit de considérer la restriction de l'équation (IV-50) au sous-espace <u>non-hydrogénoïde</u> ($|M| \leqslant \ell \leqslant \ell_{Min} - 1$).

La dimension des matrices h(E) et $\mathrm{cotg}\pi\delta(E)$ est alors seulement $(\ell_{Min})^2$, <u>indépendamment du niveau d'énergie étudié</u>.

Même pour des états de Rydberg très excités, le calcul du spectre se réduit à la recherche des zéros d'un déterminant de petite taille (9x9 au maximum) : il est donc facilement programmable sur un simple microordinateur.

Il faut cependant remarquer que, dans le régime de champ intense, le calcul du spectre $\{E_i\}$ et des états propres $|\varphi_i\rangle$ de l'atome d'hydrogène nécessite généralement un très gros calcul (cf. chapitre III). Une fois ce gros calcul effectué, on peut l'utiliser simplement pour différentes espèces atomiques grâce à l'équation (IV-50).

*<u>Remarques</u> : * L'équation (IV-50) peut être également déduite en étudiant la fonction de Green du système (alcalin + champ intense). A l'extérieur du coeur atomique, elle est en effet associée au même hamiltonien que le système (hydrogène + champ intense) [255].*

** L'équation (IV-48) permet également de calculer les coefficients $b_{\ell M}$, donc les états propres.*

** Si la perturbation extérieure possède une symétrie cylindrique, M est un bon nombre quantique et on résoud séparément l'équation (IV-50) dans chaque sous-espace de M fixé, ce qui diminue encore la complexité des calculs.*

** La méthode utilisée n'est correcte que pour les <u>grands nombres quantiques</u>. La précision <u>relative</u> des énergies ainsi déterminées est de l'ordre de $1/n^2$.*

III-2. <u>La limite champ faible</u>

Le lien entre l'approche développée en champ faible et la méthode de calcul du paragraphe précédent n'est pas a priori évidente. Montrons cependant qu'elles coïncident dans la limite des champs faibles.

Dans ce cas, le spectre du système (atome d'hydrogène + champ extérieur faible) est composé de multiplets hydrogénoïdes groupés au voisinage des niveaux d'énergie en champ nul $E = -1/n^2$.

Supposons tout d'abord qu'il n'existe qu'un seul défaut quantique non nul dans l'équation (IV-50) (par exemple $\ell=0$). Celle-ci s'écrit :

$$f(E) = \sum_i \frac{|a_{i\,\ell M}|^2}{E_i - E} = \pi \operatorname{cotg} \pi\delta(\ell,E) \qquad \text{(IV-51)}$$

La fonction f(E), représentée schématiquement sur la figure (IV-12) possède un pôle en chaque niveau d'énergie $|E_i|$ du spectre hydrogénoïde. Si on néglige la variation de $\delta(\ell,E)$ avec l'énergie, on doit rechercher les points d'intersection entre le graphe de f(E) et une droite horizontale. Les solutions sont de deux types :

■ Niveaux hydrogénoïdes.

Ils correspondent aux solutions de l'équation (IV-51) intercalées entre les niveaux d'énergie d'un même multiplet. Dans cette région, la fonction f(E) varie rapidement (de $-\infty$ à $+\infty$ entre deux pôles) et prend des valeurs importantes.

On peut alors négliger dans f(E) la contribution des autres multiplets hydrogénoïdes ainsi que le terme $\pi \operatorname{cotg} \pi\delta(\ell,E)$ (de l'ordre de grandeur de l'unité). On obtient alors :

$$f(E) \simeq \sum_{i \in \text{Multiplet}} \frac{|a_{i\,\ell M}|^2}{E_i - E} = 0 \qquad \text{(IV-52)}$$

$|a_{i\,\ell M}|^2$, contribution de la voie (ℓ,M) à l'état $|\varphi_i\rangle$ est directement proportionnelle à $|\langle\varphi_i|n\ \ell\ M\rangle|^2$. L'équation (IV-52) s'identifie alors à l'équation (IV-26) obtenue dans le régime de champ faible par la méthode de la résolvante.

■ Niveaux non-hydrogénoïdes.

Ils correspondent aux solutions de l'équation (IV-51) intercalées entre deux multiplets consécutifs. Dans cette région, la fonction f(E) varie lentement.

A l'ordre 0, on peut supposer tous les niveaux E_i égaux à leur valeur en champ nul. L'équation (IV-51) prend alors la forme :

$$\sum_n \frac{-\dfrac{1}{n^3}}{E + \dfrac{1}{2n^2}} = \pi \operatorname{cotg} \pi\delta(\ell,E) \qquad \text{(IV-53)}$$

Pour n suffisamment grand, les niveaux d'énergie $-1/2n^2$ sont approximativement équidistants de $1/n^3$. Dans cette approximation, la somme est exactement calculable. On obtient [18] :

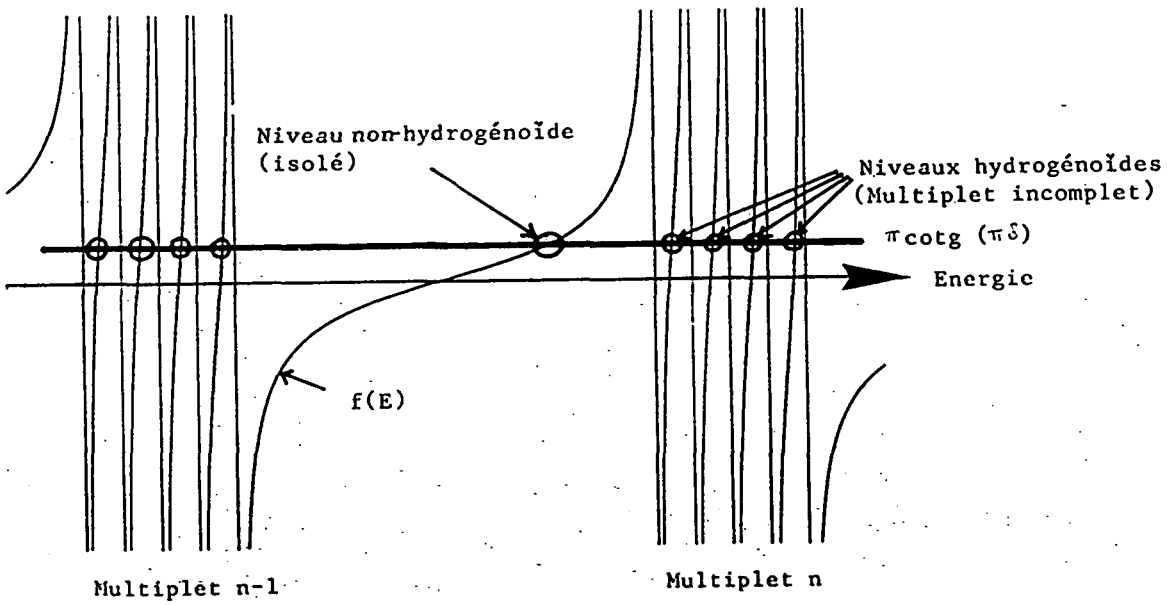
$$\pi \operatorname{cotg} \frac{-\pi}{\sqrt{-2E}} = \pi \operatorname{cotg} \pi\delta(\ell,E) \qquad \text{(IV-54)}$$

(En effet, la fonction $\pi \operatorname{cotg} \frac{-\pi}{\sqrt{-2E}}$ possède un pôle en chaque valeur $E = -1/n^2$ de poids $-1/n^3$). Les solutions de l'équation (IV-54) sont triviales :

$$E = -\frac{1}{2(n-\delta(\ell,E))^2} \qquad \text{(IV-55)}$$

On retrouve donc exactement le spectre en champ nul d'un atome non-hydrogénoïde.

En développant l'équation (IV-51) perturbativement, on retrouve les résultats obtenus au paragraphe II-1 pour les états non-hydrogénoïdes.



<u>Figure IV-12</u> : Résolution graphique de l'équation (IV-51) permettant de calculer le spectre d'un atome alcalin en présence d'un champ extérieur. On a représenté ici le cas d'un champ faible où l'on distingue les états hydrogénoïdes et non-hydrogénoïdes.

Dans le cas où plusieurs voies (ℓ,M) ont un défaut quantique non nul, le principe de calcul est strictement identique. Pour les niveaux hydrogénoïdes, on néglige le terme $\pi \cot g \pi\delta(E)$ dans l'équation (IV-50) ainsi que les phénomènes d'"inter-n-mixing" ; on retrouve alors l'équation (IV-24). Pour les niveaux non-hydrogénoïdes, les éléments non-diagonaux de h(E) sont nuls à l'ordre zéro et on peut séparer les différents canaux. On retrouve alors l'équation (IV-55). Aux ordres supérieurs, les éléments non-diagonaux de h(E) représentent le mélange entre le différents canaux.

III-3. Champ magnétique intense

Le spectre de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ extérieur intense n'est bien connu que pour des champs possédant la symétrie de révolution (cf. chapitre III). On a montré au chapitre III (§ IV-2.) comment calculer numériquement le spectre et les états propres de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique uniforme intense.

En-dessous de l'énergie d'ionisation (Eq. III-40), les niveaux d'énergie sont discrets et la méthode précédente peut s'appliquer sans difficulté. La figure (IV-13) montre la simulation des spectres (M=0, $\pi_z = +1$) des atomes d'hydrogène et de Lithium dans un champ magnétique de 6T. L'allure générale est la même, mais les intensités des raies sont notablement différentes [237][262].

En champ magnétique intense, le mouvement de l'électron de Rydberg de l'atome d'hydrogène présente une transition vers le chaos (cf. partie III du chapitre III). Dans ce régime, le potentiel de coeur des atomes alcalins est une perturbation. Génériquement, une petite perturbation ne modifie pas la nature chaotique de la dynamique. En conséquence, la transition vers le chaos subsiste pour la dynamique de l'électron de Rydberg d'un atome alcalin en champ magnétique intense. Les différents seuils de transition sont peu affectés par l'effet du potentiel de coeur.

Nous avons vérifié sur les simulations de spectre pour les atomes alcalins que les caractéristiques du chaos quantique sont identiques à celles obtenues pour l'atome d'hydrogène (cf. chapitre III, partie IV). En particulier, les fluctuations spectrales sont bien décrites par un modèle de matrices aléatoires.

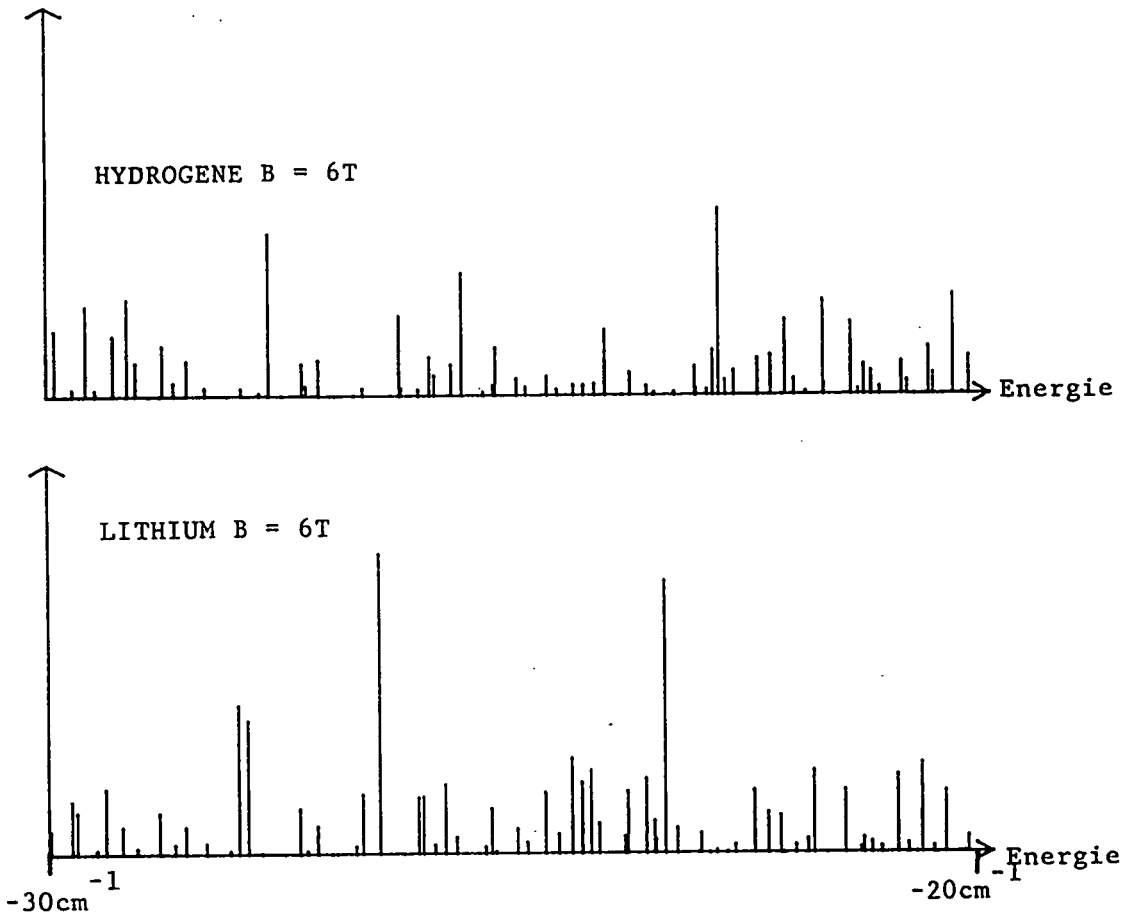


Figure IV-13 : Simulation des spectres des atomes d'hydrogène et de Lithium dans un champ B=6T, dans la bande d'énergie [-30cm^{-1},-20cm^{-1}] (série M=0, π_z=+1). Le défaut quantique des états S est δ=0,399. Les autres défauts quantiques ($\ell \geqslant 2$) sont supposés nuls. Les intensités des raies correspondent à une excitation optique "idéale" où seuls les états S seraient peuplés.

III-4. Champ électrique intense

L'atome d'hydrogène présente un comportement assez différent en présence de champs magnétique ou électrique intenses. Dans ce dernier cas, il subsiste une symétrie dynamique (séparabilité en coordonnées paraboliques) responsable de phénomènes bien spécifiques (cf. chapitre III, partie II) : croisements de niveaux en champ faible, existence de niveaux quasi-discrets et de continua n'interagissant pas, etc...

En présence d'un potentiel de coeur à symétrie sphérique, cette symétrie dynamique est brisée : le hamiltonien n'est pas séparable en coordonnées paraboliques et les phénomènes précédents disparaissent.

Une étude théorique complète a été développée dans les dernières années, en particulier par D. HARMIN [162]. Nous n'en rappellerons ici que les résultats essentiels.

III-4.a. Spectre quasi-discret

Hors du coeur atomique, le potentiel vu par l'électron est le même que pour l'atome d'hydrogène. Dans ces conditions, le mouvement classique de l'électron est borné si (cf. Eq. III-2) :

$$E \leqslant E_c = -2\sqrt{F} \qquad \text{(IV-56)}$$

Le spectre quantique est alors quasi-discret et peut être calculé par la méthode précédente. Le spectre et les états propres du système (atome d'hydrogène + champ électrique) peuvent être efficacement calculés par une méthode semi-classique WKB approchée.

Dans l'équation (IV-49), il est possible d'isoler la contribution de chaque "canal" parabolique (correspondant à une valeur fixée du nombre quantique parabolique n_1). Les éléments de matrice de h(E) sont faciles à évaluer comme une somme simple sur les canaux n_1 ouverts, chaque élément de la somme s'exprimant en fonction d'intégrales WKB. On retrouve alors les résultats obtenus par D. HARMIN par une méthode légèrement différente.

Les simulations obtenues coïncident remarquablement bien avec les spectres expérimentaux [162][255]. Le potentiel de coeur induisant un couplage entre les différents canaux paraboliques, les croisements de niveaux observés pour l'hydrogène se transforment en anticroisements pour les autres atomes [263]-[265].

III-4.b. Spectre continu

Au-dessus de l'énergie critique (Eq. IV-56), le spectre est a priori continu. Pour l'atome d'hydrogène, on a montré (cf. chapitre III, partie II) que, dans chaque canal parabolique, il existait une énergie critique parabolique $E_c^P(n_1) \geqslant E_c$ en-dessous de laquelle les niveaux restaient quasi-discrets. Dans une bande d'énergie, il y a coexistence de

niveaux quasi-discrets (canaux pour lesquels $E \leqslant E_c^p(n_1)$) et de continua (canaux pour lesquels $E \geqslant E_c^p(n_1)$).

Dans les atomes autres que l'hydrogène, les différents canaux sont couplés entre eux par le potentiel de coeur. Les niveaux quasi-discrets, couplés aux continua, s'élargissent donc. Le spectre est alors composé de résonances assez larges superposées à un continuum.

Les niveaux d'énergie quasi-discrets de l'atome d'hydrogène, qui subsistent bien au-delà de l'énergie critique E_c disparaissent alors : il s'agit là d'une manifestation spectaculaire typique de la brisure de symétrie dynamique [265] (voir un autre exemple de brisure de symétrie dans la référence [266]).

Si il existe une probabilité d'excitation optique vers l'état quasi-discret et vers le continuum, le couplage dû au coeur atomique induit des effets d'interférences entre les voies d'excitation. On observe alors des profils de Fano asymétriques caractéristiques de l'effet Stark des atomes alcalins [267].

D. HARMIN a montré comment on pouvait calculer la densité de forces d'oscillateur en fonction de l'énergie à partir du spectre hydrogénoïde. La méthode est l'équivalent pour un specte continu de la méthode du paragraphe III-1. En plus de la matrice h(E) (Eq. IV-49), il faut considérer une seconde matrice H(E), représentant les "effets d'ionisation". Le détail des calculs est assez complexe, mais permet de simuler facilement les spectres expérimentaux avec un accord impressionnant.

Citons pour finir un phénomène expérimentalement observé au moins à deux reprises [258][259] et expliqué par les simulations de D. HARMIN. Dans certaines conditions, on observe que les résonances observées s'affinent considérablement dans une bande très étroite de champ électrique, conduisant à des états métastables vis-à-vis de l'ionisation spontanée. L'origine de ce phénomène est l'interférence destructive entre les voies d'ionisation spontanée (dues au potentiel de coeur) lors du "croisement" de deux résonances.

Remarquons que l'analogie de ces deux phénomèmes : existence de profils asymétriques et "stabilisation" d'une résonance ont été observés dans le spectre quasi-discret (cf. § II-3 et chapitre V, partie II).

CHAPITRE V

ASPECTS EXPERIMENTAUX

ATOMES DE RYDBERG EN CHAMPS EXTERIEURS

Les expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées sur des états de Rydberg alcalins en présence de champs extérieurs statiques (électrique et/ou magnétique). Nous avons utilisé deux types de montage suivant l'atome considéré (Césium ou Rubidium). Les caractéristiques générales des deux montages sont identiques : utilisation d'une vapeur atomique en cellule, excitation optique à partir d'un niveau peu excité avec un laser continu accordable, utilisation d'états de Rydberg fortement excités (n=30 à 100), détection thermoionique.

A priori, l'interprétation des expériences semble beaucoup plus simple si l'on utilise l'atome d'hydrogène. Les difficultés techniques sont cependant importantes (en particulier, les longueurs d'onde d'excitation optique sont difficiles à produire). Des expériences à résolution moyenne (environ 0,1 cm^{-1}) ont été réalisées sur l'atome d'hydrogène en présence de champ magnétique ou électrique "intense" depuis 1985, en particulier dans l'équipe de K.H. WELGE à Bielefeld [131][132][165]. Une expérience à haute résolution (environ 0,01 cm^{-1}) est en cours au laboratoire Aimé Cotton à Orsay.

Les longueurs d'onde d'excitation optique des atomes alcalins sont dans une gamme plus favorable. En outre, comme nous l'avons montré au chapitre IV, l'essentiel des phénomènes y reste gouverné par les propriétés de symétrie de l'interaction coulombienne, tout comme dans l'hydrogène. Il est d'ailleurs significatif que la plupart des "découvertes" importantes dans le domaine aient été faites sur des atomes non-hydrogénoïdes (souvent des alcalins), puis ultérieurement interprétées par un modèle hydrogénoïde en attendant qu'une preuve finale (?) soit obtenue sur l'hydrogène. Il faut enfin noter que l'atome d'hydrogène "réel" n'est pas le système "simple" dont on rêve : les effets relativistes, QED, de spins électronique et nucléaire... compliqueront l'interprétation des spectres à très haute résolution.

I - MONTAGE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I-1. Choix des techniques

Nous avons montré au chapitre IV que les comportements des différents atomes non-hydrogénoïdes en présence d'un champ extérieur intense sont assez semblables. Les alcalins, dont le coeur atomique peut être considéré comme figé, sont particulièrement bien adaptés.

Deux voies expérimentales sont possibles. La première consiste à utiliser un alcalin léger (Lithium par exemple). Les longueurs d'onde d'excitation optique sont commodément fournies par un ou plusieurs lasers en impulsion. On peut alors utiliser un jet atomique et une détection par ionisation par champ. Cette voie a été amplement développée durant les dernières années, en particulier au laboratoire Aimé Cotton à Orsay [129][142][268] et au M.I.T. dans l'équipe de D. KLEPPNER [174][265][269]. Cette techique permet une sélection efficace des niveaux de Rydberg si on utilise une excitation en échelons. De plus, les atomes sont produits dans des conditions très "propres" (peu de collisions et de champs parasites). En revanche, le nombre d'atomes produits est faible, ce qui empêche l'excitation d'états de Rydberg très élevés (typiquement, on utilise $n \simeq 30$). La résolution en énergie est généralement limitée par la largeur spectrale des lasers en impulsion utilisés (typiquement 0,1 cm^{-1}), l'utilisation des lasers compulsés [268] ou continus [269] permettant une amélioration sensible.

La seconde voie expérimentale possible est d'utiliser un atome alcalin lourd optiquement excitable par un laser continu. C'est la voie que nous avons adoptée. Afin d'obtenir un signal important, nous avons utilisé une cellule contenant la vapeur atomique et une détection thermoionique. La sensibilité est telle que l'on observe des états de Rydberg très excités jusqu'à $n \simeq 160$. En utilisant une technique similaire sur le Barium, BEIGANG et al. [270] ont observé des états de Rydberg $n = 200$ en cellule, ce qui autorise des expériences en champ magnétique <u>intense</u> avec seulement $B = 500$ Gauss ! [271].

La résolution des expériences est limitée soit par l'effet Doppler ($\simeq 0{,}03$ cm^{-1}) pour le Césium, soit par l'effet des collisions ($\simeq 10^{-4} cm^{-1}$) pour le Rubidium.

La figure (V-1) schématise le dispositif expérimental.

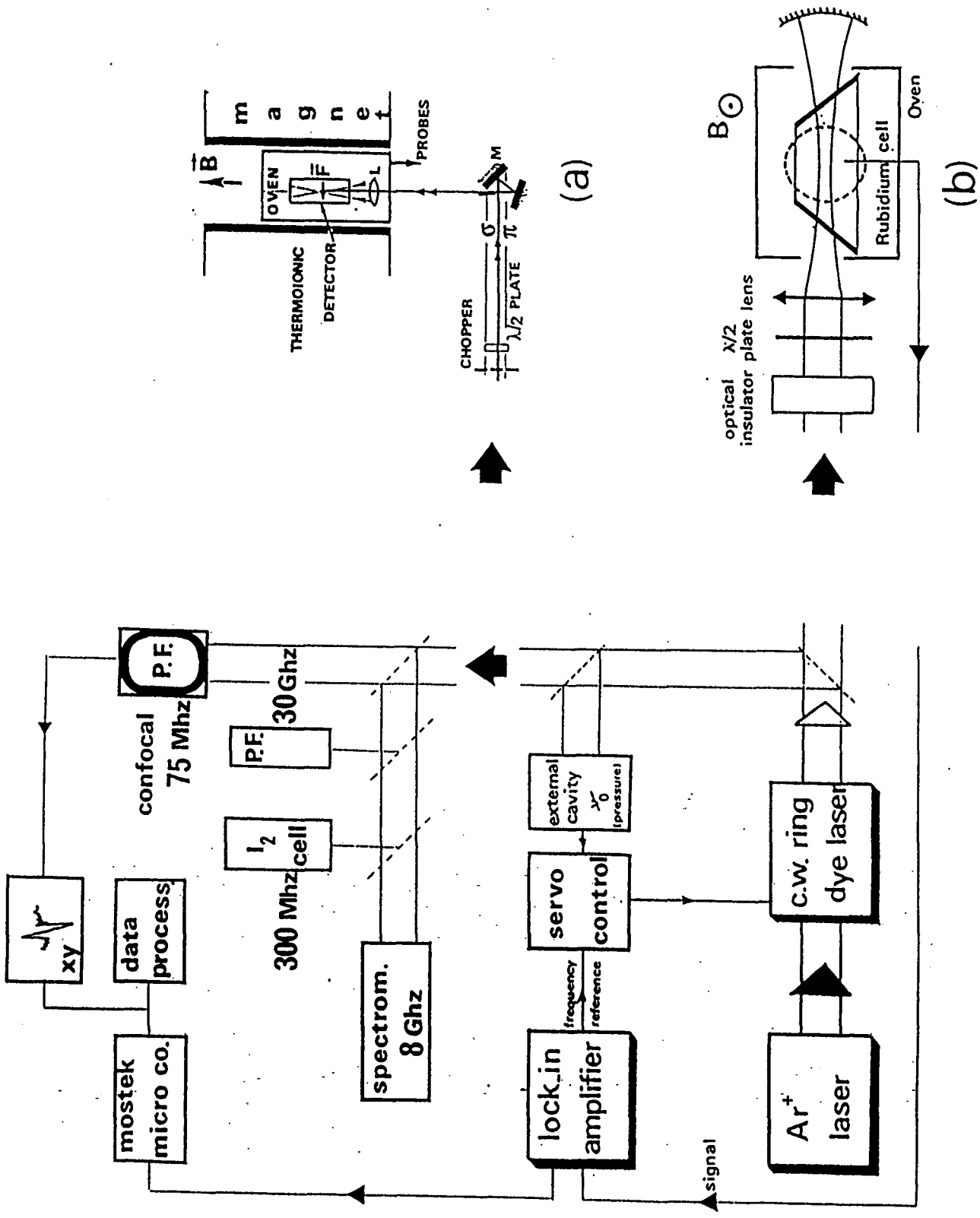


Figure V-1 : *Le dispositif expérimental*
(a) Expériences sur l'atome de Césium
(b) Expériences sur l'atome de Rubidium

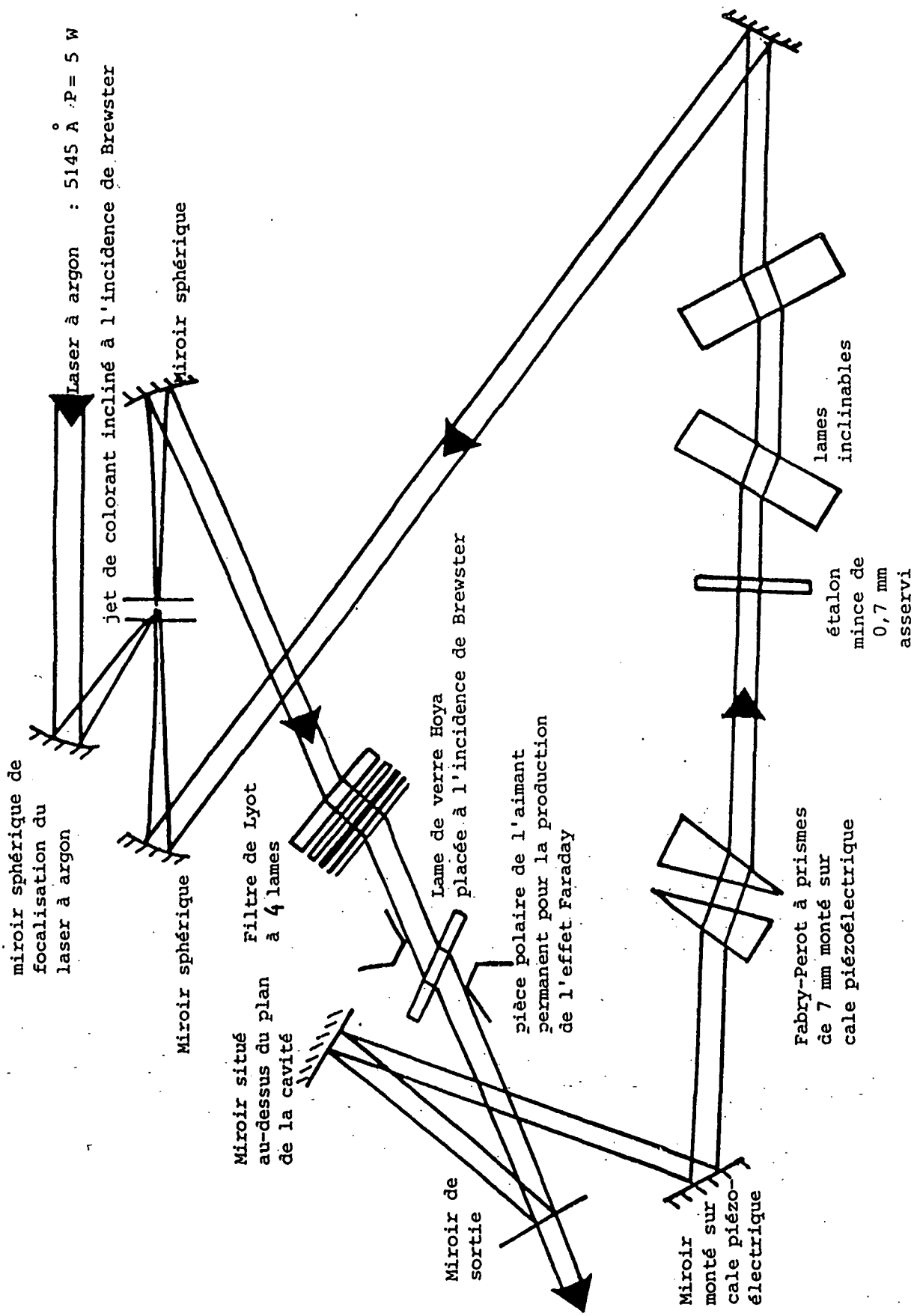


Figure V-2 : Le laser à colorant en anneau

I-2. Le laser à colorant (cf. Fig. V-2)

I-2.a. Principe

Nous utilisons un laser à colorant en anneau continu monomode conçu et réalisé au laboratoire par F. BIRABEN [272].

Le faisceau d'un laser à Argon ionisé (modèle Spectra Physics 171, longueur d'onde 514,5 nm, puissance $\simeq$ 5W) est focalisé sur un jet de colorant (Rhodamine 6G en solution dans l'éthylèneglycol) à l'aide d'un miroir sphérique. Le jet de colorant est situé près des foyers de deux miroirs sphériques à incidence proche de la normale. On referme la cavité d'un côté par un miroir, de l'autre par un système de 3 miroirs non coplanaires induisant une légère rotation ($\simeq 1°$) du plan de polarisation de la lumière. Dans la cavité, on dispose également un rotateur Faraday provoquant une rotation de même amplitude de la polarisation. Dans un sens de propagation, les deux effets de rotation s'ajoutent. Dans l'autre sens, ils se compensent et le gain est supérieur : l'émission laser se produit alors dans ce seul sens [273].

Le miroir de sortie de la cavité possède un coefficient de réflexion R = 94%. Le laser en anneau ainsi réalisé est naturellement monomode.

I-2.b. Eléments sélectifs

Pour contrôler la fréquence et la balayer, on adjoint plusieurs élements sélectifs dans la cavité.

- Un filtre de Lyot à 4 lames placé à incidence de Brewster. Il sélectionne grossièrement la longueur d'onde dans la bande d'émission du colorant [570 nm, 620 nm]. Il est composé d'éléments biréfringents provoquant une rotation de la polarisation dépendant de la longueur d'onde et de la position des axes optiques par rapport à la polarisation du laser. La longueur d'onde d'accord, caractérisée par une rotation nulle de la polarisation, peut être modifiée par une simple rotation du filtre de Lyot.

Le filtre de Lyot est asservi sur la fréquence du laser : un désaccord se traduit par une légère ellipticité de la lumière émise. En analysant en permanence cette ellipticité, on obtient un signal d'erreur qui pilote un moteur faisant tourner le filtre de Lyot pour rétablir l'accord.

- Une lame de silice non traitée de 0,7 mm d'épaisseur, à incidence proche de la normale, joue le rôle de cavité Fabry-Perot d'intervalle spectral 5 cm^{-1}. L'émission laser a lieu sur un mode de ce Fabry-Perot situé dans la bande passante du filtre de Lyot.

Lors des balayages de la longueur d'onde, on détecte l'intensité réfléchie par cette lame, en principe nulle à résonance. Le signal d'erreur

ainsi détecté pilote un moteur faisant varier l'inclinaison de la lame et donc sa fréquence d'accord. On reste ainsi en permanence asservi sur le maximum de transmission de cet élément sélectif.

▪ Un Fabry-Perot à air constitué de deux prismes en silice tête-bêche placés à incidence de Brewster et distants de 7 mm environ (intervalle spectral $\simeq 0,7\ cm^{-1}$). Les faces internes (à incidence proche de la normale) de ces prismes sont traités ($R \simeq 0,3$). La finesse de ce Fabry-Perot est suffisante pour que l'émission laser se produise sur un seul mode de la cavité laser (intervalle spectral $\simeq 6\ 10^{-3}\ cm^{-1}$).

Un des prismes est monté sur une céramique piézo-électrique. La longueur du Fabry-Perot est ainsi modulée à une fréquence de 5 kHz environ. On détecte la modulation de l'intensité du faisceau laser à cette fréquence grâce à une détection synchrone. Le signal d'erreur continu ainsi détecté est amplifié et appliqué sur la céramique piézo-électrique. Ce dispositif permet d'asservir le Fabry-Perot sur son maximum de transmission (le signal d'erreur est alors nul).

Dans cette configuration, le laser reste continûment asservi sur le même mode d'émission de sa cavité.

I-2.c. Balayage de la fréquence

On utilise des éléments permettant de balayer la longueur d'onde.

▪ Céramiques piézo-électriques.

Un miroir de la cavité est fixé sur une céramique piézo-électrique. En faisant varier la tension appliquée, on balaye la longueur d'onde sur $0,1\ cm^{-1}$ environ. En pratique, on utilise deux céramiques montées sur deux miroirs différents : une céramique rapide portant un miroir léger compense les variations rapides, une céramique "lente" compense les variations de basse fréquence et de grande amplitude.

▪ "Bilame".

Pour effectuer des balayages de plus grande amplitude, on utilise un système de deux lames de silice épaisses, disposées symétriquement sur le faisceau à une incidence proche de Brewster. En inclinant ces lames, on fait varier continûment la longueur optique de la cavité, sans déplacer latéralement le faisceau. On peut de cette façon réaliser des balayages en fréquence de grande amplitude sans déréglage du laser.

Enfin, on peut asservir la longueur d'onde du laser sur une cavité Fabry-Perot extérieure. On mesure l'intensité transmise par le Fabry-Perot extérieur et on lui soustrait une quantité proportionnelle à l'intensité incidente. Le signal d'erreur ainsi obtenu est renvoyé sur les céramiques piézo-électriques portant les miroirs de la cavité laser. On asservit ainsi le laser sur le flanc d'un mode de la cavité extérieure. Une microfuite

réglable permet de faire varier la pression de l'air dans le Fabry-Perot extérieur, donc de balayer la fréquence de ses modes propres et la fréquence du laser de manière précise et reproductible.

L'amplitude du balayage est limitée par la variation de longueur de la céramique piézo-électrique ($\simeq 0,1\ cm^{-1}$). Pour des balayages de plus grande amplitude, on asservit la tension de la céramique "lente" sur une valeur constante : le signal d'erreur pilote un moteur provoquant l'inclinaison du bilame, ce qui fait varier la longueur optique de la cavité.

Dans cette configuration, le laser délivre une puissance optimale monomode de 1 W environ à 590 nm. Le jitter est de l'ordre de 1 MHz. L'amplitude du balayage est limitée à $4,5\ cm^{-1}$ par la variation d'indice de l'air entre 0 et 1 atmosphère.

Dans certaines expériences (cf. partie III), nous avons asservi le laser sur une transition atomique à deux photons (5S → 37S ou 42S dans le Rubidium). Le principe de l'asservissement est identique à celui utilisé pour la cavité extérieure : la fréquence du laser est modulée à 200 Hz environ (par l'intermédiaire des cales piézo-électriques portant les miroirs) et on détecte le signal atomique d'absorption à cette fréquence. Celui-ci est nul au centre de la raie atomique (il est en forme de dispersion). Il fournit donc un signal d'erreur qui pilote une tension continue appliquée aux cales piézo-électriques portant les miroirs.

Nous avons également été amenés à moduler la fréquence du laser lorsqu'il est asservi sur la cavité extérieure. Ceci se réalise très simplement en modulant électroniquement le niveau "zéro" du signal d'erreur de la boucle d'asservissement.

I-2.d. Mesure de la fréquence

La longueur d'onde du laser est déterminée à l'aide d'un spectromètre à réseau HR1000 (précision $\sim 0,3\ cm^{-1}$) et d'un ensemble d'interféromètres Fabry-Perot (épaisseurs 2 et 5 mm). Par mesure du diamètre des anneaux, on détermine le nombre d'onde à quelques $10^{-2}\ cm^{-1}$ près.

Si l'on effectue des balayages du laser de grande amplitude ($\sim 1\ cm^{-1}$), on enregistre simultanément le spectre d'absorption de la molécule d'iode dont les raies sont connues [274]. On détermine ainsi le nombre d'onde de manière absolue à mieux que $0,01\ cm^{-1}$ près (soit 300 MHz sur la fréquence). Pour nos expériences sur le Césium, la résolution est limitée par l'effet Doppler ($\simeq 0,03\ cm^{-1}$) et cette précision est suffisante.

Lors des expériences à deux photons sans effet Doppler sur le Rubidium (partie III), nous avons utilisé un interféromètre Fabry-Perot semi-confocal d'intervalle spectral $2,5\ 10^{-3}\ cm^{-1}$ (75 MHz) placé dans le vide et stabilisé en température. En raison de dérives résiduelles, il ne permet pas de mesures absolues, mais permet la comparaison des positions relatives des raies avec une précision de l'ordre du MHz ($3.10^{-5}\ cm^{-1}$).

I-3. Cellule à électrodes - Détection thermoionique

I-3.a. La cellule

La vapeur atomique est contenue dans une cellule chauffée. Suivant les expériences, plusieurs types de cellules ont été utilisées (cf. § I-5 et I-6). Dans tous les cas, la vapeur alcaline est chauffée aux alentours de 200°C en l'absence de gaz tampon. La pression de vapeur est dans la gamme 10^{-3}-10^{-1} Torr, correspondant à une densité typique de 10^{14} atomes/cm^3.

I-3.b. Les électrodes

Les cellules contiennent le système d'électrodes nécessaire à l'application éventuelle d'un champ électrique et à la détection thermoionique (voir Fig. V-3).

Le champ électrique est crée par deux électrodes en inox amagnétique de 20 mm x 15 mm distantes d'environ 4 mm. L'une des électrodes est une plaque, l'autre une grille de pas environ 1 mm. Le faisceau laser est focalisé entre les deux électrodes (waist $\simeq$ 10 à 40 µm, longueur de Rayleigh de 0,5 à 8 mm).

Une tension continue appliquée entre les deux électrodes crée un champ électrique à peu près uniforme indépendant du temps. L'homogénéité effective du champ dans la zone d'excitation dépend fortement de la focalisation du laser. Dans nos expériences sur le Césium, les raies sont élargies par effet Doppler et l'homogénéité ($\simeq$ 1%) ne joue pas un rôle crucial. En revanche, lors d'une excitation à deux photons sans effet Doppler sur le Rubidium, on focalise fortement ce qui permet de gagner à la fois sur le signal [240] et sur l'homogénéité du champ (de l'ordre de 0,2%).

Il est bien sûr difficile de mesurer directement le champ électrique appliqué. Nous mesurons en fait la tension appliquée qui lui est proportionnelle. Le coefficient de proportionnalité est déterminé en utilisant l'effet Stark linéaire des séries hydrogénoïdes en champ faible (cf. partie II). La tension est produite par une batterie, ce qui assure sa stabilité et l'absence de parasites externes.

La grille est soudée sur un demi-cylindre d'inox (cf. Fig. V-3) qui, de par son élasticité, en assure la tension mécanique et la planéité. A l'intérieur du demi-cylindre et parallèlement à son axe, on fait passer un filament de tungstène de 0,12 ou 0,15 mm de diamètre situé à environ 1 mm de la grille et en regard du faisceau laser.

Remarque : Pour les études en champ magnétique seul, la plaque permettant d'appliquer le champ électrique est supprimée. Elle est remplacée par un demi-cylindre analogue au premier créant une zone d'interaction équipotentielle.

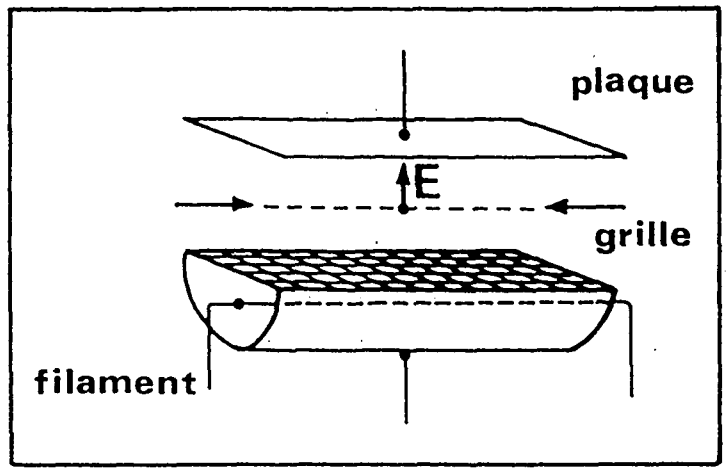


Figure V-3 : Le système d'électrodes permettant la détection thermoionique et l'application d'un champ électrique

I-3.c. La détection thermoionique [275]

I-3.c.α. Principe

Le filament est chauffé aux alentours de 600°C (rouge sombre) par un courant continu (I ≃ 0,9 A). Par effet thermoélectronique, il s'entoure d'une charge d'espace.

Les atomes de Rydberg créés dans le faisceau laser sont très instables vis-à-vis des perturbations extérieures (champ électrique, collisions...) et s'ionisent rapidement. Les ions diffusent à travers la grille et perturbent la charge d'espace électronique créée par le filament, engendrant le passage d'un flot d'électrons entre le filament et la grille.

Cette détection est très sensible : l'angle solide de collection des ions est bon et, pour un ion perturbant la charge d'espace, on détecte de 10^3 à 10^4 électrons.

Nous enregistrons le courant d'électron entre le filament et l'électrode grille + demi-cylindre qui est proportionnel au nombre d'ions formés et donc à la probabilité d'excitation des états de Rydberg.

En réalité, cette proportionnalité n'est pas absolue, elle est limitée par les facteurs suivants :

- La probabilité d'ionisation des états de Rydberg n'est pas égale à 1. Elle dépend du nombre quantique principal [275] et sans doute du moment cinétique de l'état excité [25].
- La réponse de la détection thermoionique n'est pas linéaire en fonction du flux d'ions.

Il est donc difficile d'effectuer des comparaisons quantitatives précises sur les intensités des raies observées, en particulier pour des valeurs très différentes de l'énergie ou des champs.

I-3.c.β. Conditions d'utilisation

La plage de fonctionnement optimum de la détection thermoionique est assez étroite : la pression de vapeur alcaline, le courant de filament et la position du faisceau laser par rapport à la grille sont des paramètres très critiques (cf. Réf. [25][26][240]). Il est très facile de ne rien détecter...

Dans les conditions optimales, l'impédance de la détection thermoionique est d'environ 1 MΩ. Dans certaines conditions, l'application d'une faible tension continue (~ 1 V) entre filament et grille améliore la qualité du signal.

La détection thermoionique est extrêmement sensible à tous les parasites électromagnétiques. Un blindage de la cellule et des connections est donc nécessaire. Les sources de tension (alimentation du filament, tension entre grille et filament, alimentation du champ électrique appliqué) doivent être soigneusement filtrées ou, ce qui est préférable, fournies par des piles ou des batteries.

En présence de faisceaux laser trop intenses, la détection thermoionique est perturbée et cesse de fonctionner correctement (cf. § I-6.e.).

I-3.c.γ. Temps de réponse - Modulation du laser

En présence d'un faisceau laser non résonnant, des ions sont produits dans la vapeur atomique (par ionisation multiphotonique ou autres phénomènes). Il en résulte un signal parasite sur la diode thermoionique. Pour l'éliminer, on module l'amplitude ou la fréquence du laser et on détecte la modulation du signal de la diode thermoionique à la même fréquence.

Lorsqu'on utilise une modulation d'amplitude (avec une roue dentée hachant le faisceau laser), l'effet non résonnant du laser apparaît comme un fond continu indépendant de la fréquence du laser.

Lorsqu'on utilise une modulation de fréquence (d'amplitude adaptée à la largeur des raies atomiques), l'effet non résonnant du laser est complètement éliminé : le signal atomique apparaît sur fond noir. Sa forme est la dérivée de la raie d'absorption observée en modulation de fréquence : c'est donc une courbe en forme de dispersion [240]. L'élimination du fond non résonnant permet une optimisation beaucoup plus facile des conditions de fonctionnement de la détection thermoionique.

Le temps de réponse de la diode thermoionique dépend du type de fonctionnement adapté. En modulation d'amplitude, la vapeur alcaline est alternativement éclairée ou non par le faisceau laser. La perturbation en résultant est assez intense et la constante de temps du système est longue (~ 50 ms). En revanche, si on utilise la modulation de fréquence, on élimine cet effet et on teste la réponse dynamique de la détection à la fréquence du laser. La constante de temps associée, sans doute liée à la diffusion des ions vers la charge d'espace, est beaucoup plus courte

(≃ 5 ms).

Ceci permet d'utiliser une fréquence de modulation plus élevée et améliore le rapport signal/bruit. Le temps de réponse change selon la nature de l'alcalin : environ 100 ms en AM (10 ms en FM) pour l'atome de Césium, environ 30 ms en AM (2 ms en FM) pour l'atome du Rubidium. Cette différence est vraisemblablement liée à la différence de masse et de mobilité des atomes.

I-3.c.δ. Fonctionnement en présence d'un champ extérieur

Lorsqu'on applique un champ électrique entre les électrodes formant un condensateur plan, le demi-cylindre contenant la détection thermoionique n'est pas affecté. En revanche, la diffusion des ions est profondément modifiée. Si le champ électrique attire les ions vers la grille, le rendement de collection et donc le signal sont augmentés. Mais simultanément, on constate une dégradation du rapport signal/bruit.

Pour un champ électrique "intense" (de 10 à 30 V/cm suivant les conditions expérimentales), une décharge apparaît dans la cellule au voisinage de la grille, vraisemblablement initiée par les électrons de charge d'espace : la détection cesse alors de fonctionner.

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, l'ensemble de la détection thermoionique est plongée dans ce champ. Jusqu'à B = 0,1 T, le rendement de la détection n'est pas sensiblement modifié. Au-delà, le signal chute rapidement de deux ordres de grandeur, puis se stabilise vers B = 0,5 T. Entre cette valeur et B = 8 T, il baisse lentement. Il reste cependant suffisant pour observer les raies atomiques sur des états de Rydberg n = 30-100.

En présence d'un champ magnétique, les ions décrivent des trajectoires hélicoïdales. Vers B = 0,1 T, le rayon de giration des ions de vitesse thermique est de quelques millimètres, comparable aux dimensions de la région active de la détection thermoionique. Au-delà, les ions sont piégés le long des lignes de champ (parallèles au faisceau laser et au filament) et le rendement de collection baisse rapidement. Il est vraisemblable que des phénomènes de même type affectent les électrons et modifient la charge d'espace de la détection thermoionique (on constate d'ailleurs qu'un meilleur fonctionnement est obtenu en chauffant davantage le filament).

I-4. Système d'acquisition de données

Nous avons adapté sur notre dispositif expérimental un système d'acquisition de données conçu au laboratoire par B. GYORS.

Nous utilisons un microordinateur MOSTEK comportant 64 koctets de mémoire centrale. Le programme permet d'acquérir simultanément un signal digital et deux signaux analogiques. Le signal digital est le signal atomique. Il est fourni par une détection synchrone EGG 5206 (rappelons que l'on détecte la modulation du signal thermoionique à la fréquence de

modulation du laser). Les signaux analogiques sont traités par un convertisseur Analogique-Digital : suivant les expériences, nous avons enregistré l'intensité du champ magnétique (lorsque celui-ci est balayé), le spectre d'absorption de la molécule d'iode et/ou les pics d'un interféromètre Fabry-Perot (afin de mesurer la fréquence du laser lorsqu'il est balayé).

Les données sont stockées sur disquette pour dépouillement ultérieur. Pour les spectres obtenus par balayage du laser, ce dépouillement commence par une "linéarisation" du spectre, c'est-à-dire par reconstruire le signal atomique en fonction de la fréquence : en effet, le signal est acquis à un taux fixe : quelques points par seconde alors que le balayage du laser n'est pas linéaire en temps. Un programme détecte les raies d'absorption de la molécule d'iode (ou les pics d'un Fabry-Perot) dont les positions sont connues. Par interpolation, on reconstruit un spectre linéaire en fréquence.

Quand le rapport S/B est bon, un programme détecte les positions et les intensités des raies. Ceci permet un pointage des raies très précis, voire meilleur qu'un dépouillement "manuel". Dans des conditions ordinaires, on détermine la position des raies à ± 100 MHz sur les spectres du Césium (largeur Doppler) et ± 1 MHz sur les spectres du Rubidium (largeur collisionnelle ≃ 10 MHz).

En fait, le microordinateur utilisé a été l'un des premiers 8-bits disponibles sur le marché. La taille mémoire disponible pour les calculs est de seulement 20 koctets ; une grande partie du dépouillement a dû se faire ultérieurement sur un autre ordinateur (compatible IBM PC). Les possibilités actuelles rendraient simples un dépouillement en temps réel et la comparaison à la théorie des quelques milliers de raies enregistrées.

I-5. Expériences sur le Césium

Ce montage expérimental utilise une résolution moyenne (limitée par effet Doppler), cependant meilleure que celle obtenue avec des lasers pulsés ordinaires. Il est principalement destiné à des expériences en champ assez intense (cf. parties II et IV).

I-5.a. Mécanisme d'excitation des états de Rydberg (cf. Fig. V-4)

Ce mécanisme est décrit dans les références [25][276][277]. Il est connu sous le nom de "résonance hybride". Il s'agit d'une transition à deux photons utilisant la molécule Cs_2. Bien que son mécanisme ne soit pas parfaitement élucidé, il est très efficace : dans une cellule remplie avec du Rubidium de pureté 99,9%, on voit les traces de Césium en détectant les états de Rydberg peuplés par résonance hybride !

Le premier photon ($\lambda \simeq 595$ nm) est absorbé par les molécules Cs_2 présentes dans la vapeur. La molécule est portée, soit dans l'état

dissociatif $^3\Pi_g$, soit dans l'état prédissociatif $^1\Sigma_u^+$. Elle se dissocie alors en deux atomes dans les états $5D_{3/2 \text{ ou } 5/2}$ et $6S_{1/2}$ (le processus de peuplement semble plus efficace pour l'état $5D_{5/2}$). Un second photon laser porte l'atome dans un état de Ryberg nF ou nP.

Ce mécanisme présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul laser : en effet, le processus moléculaire est efficace sur une gamme de longueurs d'onde très large (aux alentours de 595 nm). La sélection des états de Rydberg excités est faite par la longueur d'onde de la transition atomique (cf. Fig. V-4). De plus, on excite à partir de l'état fondamental des états F quasi-hydrogénoïdes (défaut quantique ≃ 0,033) avec seulement deux photons du même laser. Cet aspect est en fait essentiel pour les études projetées.

En revanche, ce processus ne permet aucune sélection des sous-niveaux Zeeman M_J des états $5D_{3/2}$ et $5D_{5/2}$: les spectres sont composés de la superposition de séries associées à différentes valeurs de M_J.

La résolution est limitée par la largeur Doppler des raies observées (environ 1 GHz ≃ 0,03 cm^{-1}).

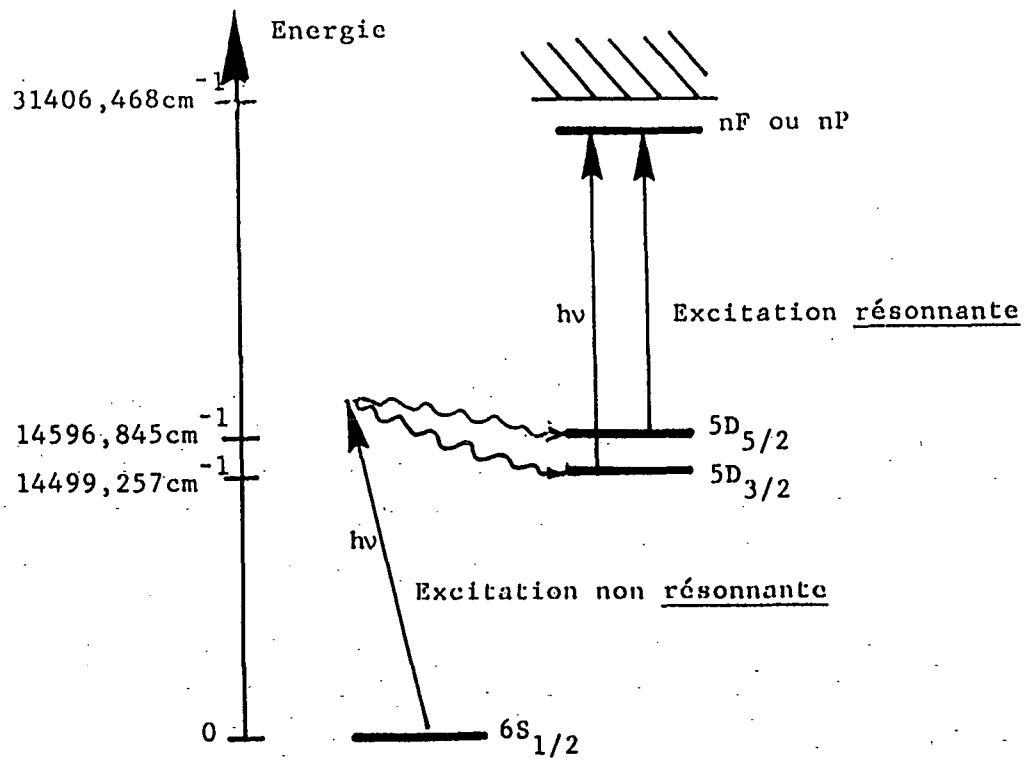


Figure V-4 : Mécanisme d'excitation des états de Rydberg du Césium (résonance "hybride")

I-5.b. Cellule utilisée

Nous utilisons une cellule scellée en pyrex contenant du Césium

(sans gaz tampon) chauffée à environ 170°C ($P \simeq 2\ 10^{-2}$ Torr).

Le problème technique principal est de réaliser une cellule comprenant une fenêtre de bonne qualité optique pour le faisceau laser (à incidence proche de la normale) et les quatre arrivées de courant pour les électrodes, dont le diamètre hors tout soit cependant inférieur à 3 cm (limité par les cotes de la bobine supraconductrice, cf. § I-5.c.). La réalisation des cellules et leur résistance à l'attaque par les alcalins a été l'un des plus gros problèmes dans ces expériences.

Le filament est placé parallèlement à l'axe de la cellule et au champ magnétique.

En champ nul, on détecte sur les transitions les plus intenses ($5D \rightarrow n \simeq 30$ F) un courant de 1 μA dans la détection thermoionique avec une excellent rapport signal/bruit, de l'ordre de 1000.

I-5.c. Champ magnétique

Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice THOR CRYOGENICS plongée dans l'Hélium liquide. Elle est formée d'un enroulement solénoïdal en Niobium-Titane de 75 mm de diamètre. Le champ maximum est de 8 T au centre de la bobine avec une homogénéité de 10^{-3} sur le volume d'excitation. La source de courant est une alimentation stabilisée de 100 A (stabilité 10^{-4}/heure). La bobine peut être utilisée à champ constant ou à champ variable à l'aide d'une rampe d'intensité linéaire.

Le système cryogénique est du type à garde d'azote ; la consommation d'Hélium est de 2 litres par heure environ (autonomie $\sim$ 6 h). Le four contenant la cellule (chauffé à 170°C) est isolé de la bobine par un manchon cylindrique dans lequel circule de l'eau.

La valeur du champ est repérée par la mesure de l'intensité parcourant la bobine, ce qui assure une précision de 0,5%.

Le fonctionnement de la bobine est décrit en détail dans la référence [278]. La haute linéarité en courant et la très bonne stabilité du Nb-Ti permettent des balayages en champ reproductibles, sans hystérésis.

I-6. Expériences sur le Rubidium

Ce montage utilise la technique d'excitation à deux photons sans effet Doppler. Les spectres obtenus ont une très haute résolution (jusqu'à 10^{-4} cm^{-1}, soit 3 MHz). Cette technique expérimentale est bien adaptée à l'étude du domaine des champs extérieurs faibles (cf. partie III).

I-6.a. Mécanisme d'excitation des états de Rydberg [240][279][280]

Le principe du mécanisme est l'absorption simultanée par un atome de Rubidium dans l'état fondamental $5S_{1/2}$ de deux photons laser le portant dans un état de Rydberg excité. A cause des règles de sélection de l'excitation optique, seuls les états S et D sont peuplés :

$$Rb(5S_{1/2}) + 2\ h\nu \rightarrow Rb^{**}\ (nS_{1/2} \text{ ou } nD_{3/2} \text{ ou } nD_{5/2}) \qquad (V\text{-}1)$$

La longueur d'onde nécessaire est voisine de 594 nm (pour $n \rightarrow \infty$), facilement obtenue avec la Rhodamine 6G. Le principal niveau-relais est le niveau 5P désaccordé d'environ 4000 cm^{-1} (cf. Fig. V-5).

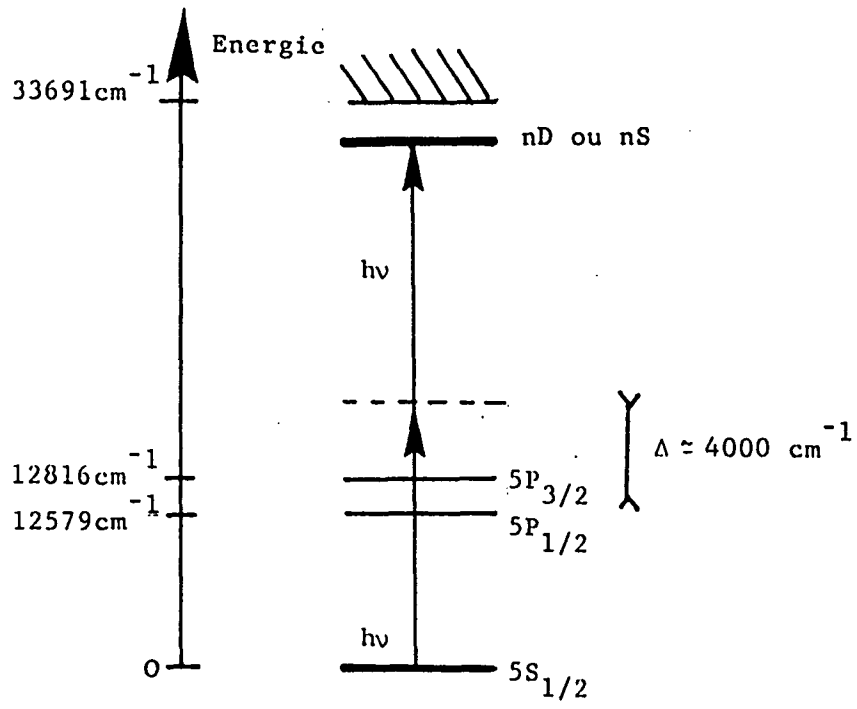


Figure V-5 : Mécanisme d'excitation à deux photons des états de Rydberg du Rubidium

L'intérêt fondamental de ce processus est qu'il permet de compenser l'effet Doppler sans sélectionner une classe de vitesse. La vapeur atomique est placée dans une onde stationnaire obtenue par rétrofocalisation du laser ou à l'aide d'une cavité Fabry-Perot (cf. § I-6.d.). Du fait de leur vitesse propre, les atomes de Rubidium voient des fréquences décalées par effet Doppler. Si l'atome absorbe un photon dans chacune des ondes progressives se contre-propageant, la condition de résonance est :

$$\omega\left(1 - \frac{v_x}{c}\right) + \omega\left(1 + \frac{v_x}{c}\right) = \omega_e - \omega_g \qquad (V\text{-}2)$$

où ω est la fréquence du laser, $\omega_e - \omega_g$ l'écart d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental (à $\hbar$ près), v_x la vitesse de l'atome le long des

faisceaux lasers, c la vitesse de la lumière.

v_x s'élimine et on obtient :

$$\omega = \frac{\omega_e - \omega_g}{2} \qquad \text{(V-3)}$$

Ceci signifie que tous les atomes, indépendamment de leur vitesse, ont la même condition de résonance. La largeur de la raie atomique est limitée par la largeur naturelle de l'état excité (très petite dans nos expériences) ou par les élargissements collisionnels.

Remarque : L'atome peut également absorber deux photons dans la même onde. La condition de résonance dépend alors de la vitesse. Il en résulte une raie élargie par effet Doppler superposée à la précédente (cf. Fig. V-9).

En utilisant les formules générales pour les probabilités de transition à deux photons [279][280], et compte tenu des paramètres généralement utilisés dans nos expériences (cf. partie III), nous excitons de l'ordre de 10^{10} atomes/seconde (5D → 35D). Compte tenu du facteur d'amplification de la détection thermoionique, le courant détecté est d'environ 1 µA. Le rapport signal/bruit est de l'ordre de 1000 (voir par exemple sur la figure V-9 la transition 5S → 34S).

I-6.b. Champ magnétique

La cellule est placée dans un four (chauffé à 200°C) au centre de deux bobines à air en position de Helmholtz (diamètre 50 cm). Une alimention stabilisée VARIAN permet d'y faire passer un courant de 180 ampères (bobines et alimentation sont refroidies à l'eau). Le champ magnétique maximal est de 720 Gauss, avec une homogénéité meilleure que 10^{-4} sur le volume d'excitation (< 1 cm^3).

Le champ est mesuré en repérant l'intensité fournie par l'alimentation. La calibration a été faite in situ par mesure de l'effet Zeeman sur les états de Rydberg du Rubidium (précision ≃ 0,5 Gauss). Le champ terrestre n'est pas compensé. La détermination ainsi obtenue est en bon accord avec un étalonnage antérieur (beaucoup plus précis) réalisé par résonance magnétique nucléaire.

I-6.c. Cellule scellée

Dans un premier temps, nous avons utilisé une cellule en pyrex scellée munie de fenêtres en quartz de bonne qualité optique, à incidence de Brewster.

Le faisceau laser est focalisé par une ou plusieurs lentilles au centre de la cellule, puis rétrofocalisé par un miroir sphérique.Pour éviter toute réinjection du faisceau susceptible de perturber le

fonctionnement du laser, on place sur le faisceau un isolateur optique composé d'un polariseur, une lame λ/2 orientée à 22,5° de la polarisation du laser et un rotateur à effet Faraday (barreau de verre Hoya dans un champ magnétique permanent : rotation de 45°). Dans le sens aller, les deux rotations de polarisation (lame λ/2 et effet Faraday) se compensent. Dans le sens retour, elles s'additionnent et le faisceau est absorbé par le polariseur. Une seconde lame λ/2 (ou λ/4) placée après l'isolateur optique permet de modifier la polarisation du laser dans la cellule.

I-6.d. Cavité Fabry-Perot

En l'absence de saturation, le signal atomique à deux photons croît comme le carré de l'intensité laser. Afin d'augmenter l'intensité, nous avons placé la cellule dans une cavité Fabry-Perot résonnante à la fréquence du laser.

La cavité est composée d'un miroir d'entrée (T = 0,04) sphérique et du miroir de rétrofocalisation R_{max}. Les deux miroirs ont même rayon de courbure (R = 25 cm) et sont distants de 49,5 cm environ (cavité presque concentrique). Une lentille (ou un système de lentilles) réalise l'adaptation du faisceau laser aux modes de la cavité.

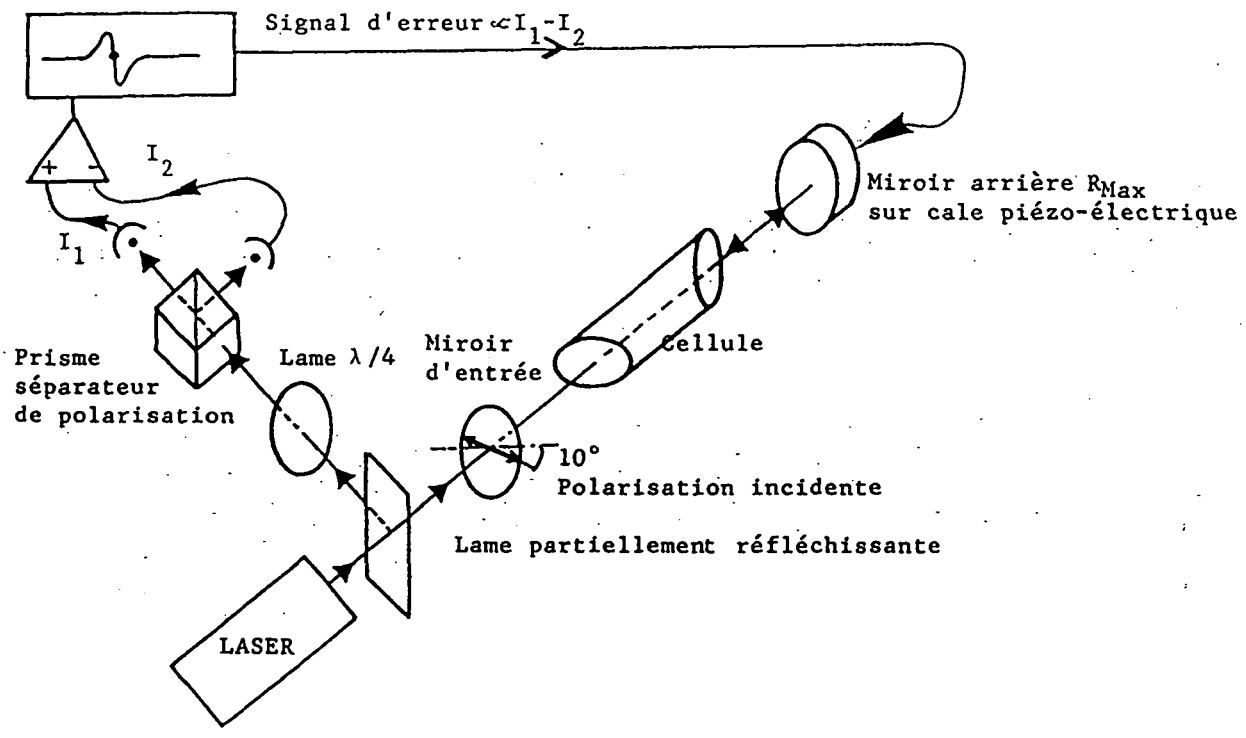


Figure V-6 : Principe de l'asservissement de la cavité Fabry-Perot contenant la cellule. L'ellipticité de la lumière réfléchie par le miroir d'entrée de la cavité fournit le signal d'erreur pour l'asservissement

La principale difficulté est d'asservir cette cavité sur un de ses pics. Les faces de la cellule sont placées à incidence de Brewster : les pertes pour les deux polarisations orthogonales sont donc très différentes. On utilise cette propriété pour asservir la cavité (cf. Fig. V-6) [281]. On voit que, à résonance, l'intensité réfléchie par la cavité est théoriquement nulle. Au voisinage de la résonance, le champ électrique réfléchi n'est plus nul, mais déphasé par rapport au champ incident. Ce déphasage dépend de la finesse de la cavité : il est donc différent pour les deux polarisations propres de la cavité. Il en résulte que, pour une polarisation incidente linéaire (qui ne coïncide pas avec une polarisation propre de la cavité), la lumière réfléchie est polarisée elliptiquement. Le calcul précis de l'ellipticité montre qu'elle varie comme une courbe de dispersion (elle s'annule bien sûr à résonance) [281].

On mesure cette ellipticité grâce à un système (lame $\lambda/4$ + polariseurs). On génère ainsi un signal d'erreur qui, après amplification, est envoyé sur la cale piézo-electrique qui porte le miroir de rétrofocalisation.

L'asservissement ainsi réalisé permet de maintenir la cavité asservie sur le maximum d'un de ses pics. En général, un angle de 5 à 10° entre la polarisation du laser et la polarisation propre de la cavité suffit à assurer un asservissement efficace.

La densité d'énergie à l'intérieur de la cavité est mesurée par transmission résiduelle à travers le miroir R_{max} de rétrofocalisation.

Pour que ce dispositif fonctionne convenablement, il faut minimiser les pertes à l'intérieur de la cavité, en particulier sur les faces de la cellule. Avec la cellule scellée précédemment décrite, il se produit une attaque photochimique des fenêtres en quartz aux points d'impact du faisceau laser : des tâches brunes apparaissent en quelques minutes. Elles absorbent ou diffusent une partie importante de la lumière et le facteur de surtension de la cavité Fabry-Perot s'effondre. Ce phénomène, partiellement réversible, a rendu impossible l'utilisation de la cavité Fabry-Perot amplificatrice.

I-6.e. Cellule "heat-pipe"

Pour surmonter cette difficulté, nous avons construit une cellule de type "heat-pipe" (cf. Fig. V-7). Il s'agit d'une cellule en inox de 40 cm de long munie de deux fenêtres en silice à incidence de Brewster. La partie centrale de la cellule contenant le réservoir à Rubidium peut être chauffée par un four à 200°C environ. Les extrémités de la cellule (et les fenêtres) sont refroidies par une circulation d'eau tiède (40°C).

On peut introduire dans la cellule une quantité variable de gaz rare (Argon ou Néon) dont la pression est mesurée par une jauge Penning.

Lorsqu'on chauffe le centre de la cellule, le Rubidium se vaporise et repousse le gaz rare vers les extrémités. Une grille en inox faisant mèche recycle par capillarité le Rubidium liquide vers le centre de la cellule. Si la puissance de chauffe est suffisante, on obtient un équilibre

dynamique où le centre de la cellule est occupé par de la vapeur de Rubidium à la même pression (imposée de l'extérieur) que le gaz rare des extrémités. L'avantage est triple : les fenêtres sont froides (d'où une meilleure qualité optique), il ne se produit pas d'attaque photochimique et la pression de vapeur de Rubidium est ajustable facilement par l'expérimentateur.

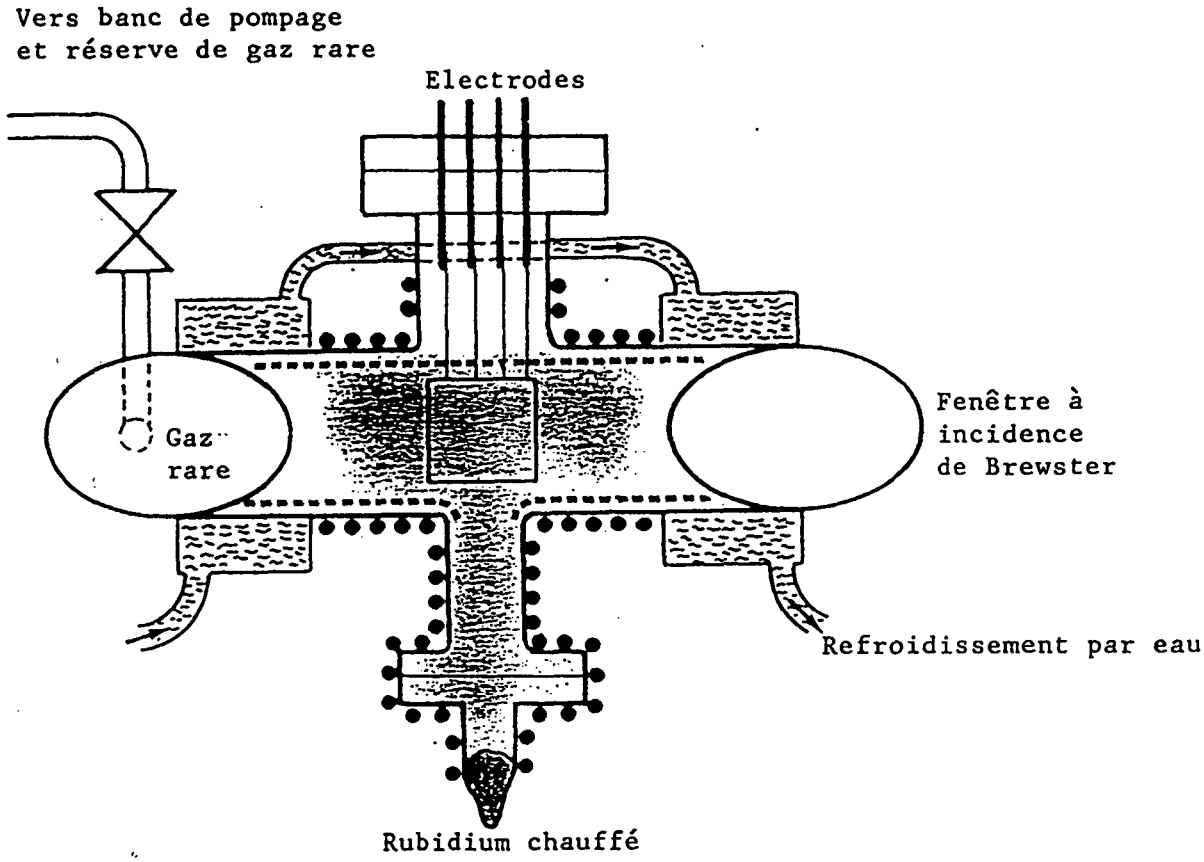


Figure V-7 : Schéma de la cellule "heat-pipe"

Nous avons monté une cavité Fabry-Perot amplificatrice autour de la cellule. Sur un aller-retour de la lumière dans la cavité, les pertes sont de l'ordre de 1 à 2%. Si T désigne la transmission du miroir d'entrée et P les pertes dans la cavité, le coefficient de surtension S de la cavité à résonance vaut :

$$S = \frac{4T}{(T+P)^2} \qquad \text{(V-4)}$$

Pour des pertes données, l'optimum est atteint pour T = P. Dans notre expérience, on a $P \simeq 0{,}01$ et $T \simeq 0{,}04$, soit :

$$S \simeq 64 \qquad \text{(V-5)}$$

Compte tenu de la puissance disponible à l'entrée de la cavité ($\simeq$ 600 mW),

on obtient une puissance de 40 W dans la cavité.

On pourrait s'attendre à un gain de $(S)^2 \simeq 4000$ sur les signaux observés. En réalité, il n'en est rien et ce dispositif s'est révélé très décevant. La figure (V-8) montre la variation en fonction de la puissance disponible du signal thermoionique sur une composante hyperfine de la transition $5S_{1/2} \rightarrow 52S_{1/2}$.

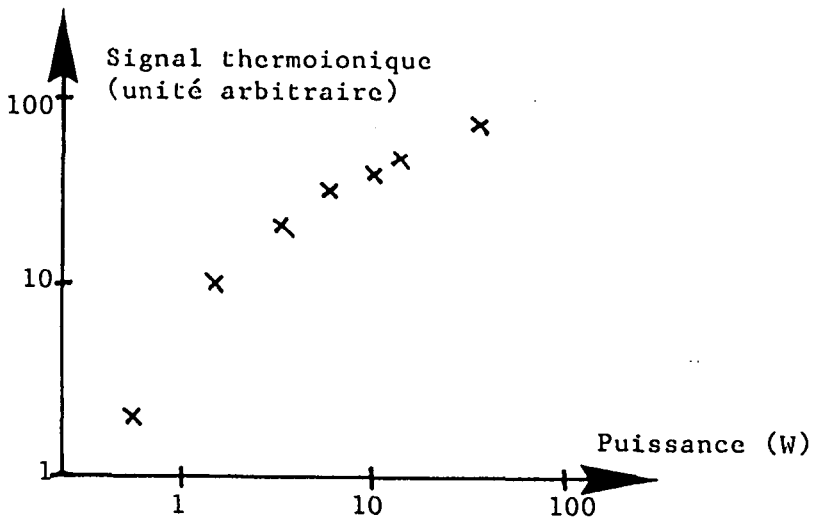


Figure V-8 : Variation du signal thermoionique avec la puissance lumineuse disponible dans la cavité (echelles log-log). On observe une très nette saturation.

Au lieu de l'effet quadratique espéré, le signal sature (le gain est de $\simeq 40$ au lieu de 4000.

Pour des états de Rydberg plus excités (n = 70 à 100), l'effet est encore plus marqué. On observe alors un élargissement du signal avec la puissance. Ce phénomène se complique d'effets "secondaires" : au lieu d'obtenir un signal atomique de forme lorentzienne, le signal se déforme, des épaulements apparaissent. De plus, le temps de réponse de la détection thermoionique varie lorsqu'on balaye l'ensemble de la transition. Enfin, le signal subsiste même lorsqu'on cesse de chauffer le filament de détection thermoionique !

Ceci montre que la détection thermoionique fonctionne très mal en présence d'un champ laser trop intense. Il est probable que ce dernier modifie fortement l'équilibre thermodynamique local dans la vapeur atomique. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il crée dans le milieu une charge d'espace locale qui induit des champs électriques parasites responsables d'un élargissement et d'un déplacement des raies (ceci est confirmé par l'élargissement plus rapide des transitions $5S \rightarrow nD$ pour lesquels l'effet Stark est important, cf. partie III). De plus, ces espèces

chargées perturbent considérablement la détection thermoionique. Cet effet est partiellement dû à des phénomènes résonnants (par exemple, ionisation des états de Rydberg fournis, puis effets d'avalanche (?) se traduisant par la variation du temps de réponse lorsqu'on balaye une raie atomique), mais se produit aussi en-dehors des résonances. En effet, même les raies de faible intensité sont notablement affectées.

Lorsque le filament n'est plus alimenté, les espèces chargées créées par le faisceau laser suffisent à assurer un courant entre filament et grille, et on détecte directement (mais de façon non contrôlée) le signal atomique.

D'autres phénomènes peuvent concourir à cette dégradation du fonctionnement de la détection thermoionique : pollution de la vapeur atomique (on constate une lente dégradation du signal avec le temps), forces radiatives "poussant" les atomes.

Même à puissance maximum, les déplacements lumineux restent de l'ordre de grandeur de la longueur collisionnelle des raies (10^{-4} cm^{-1}).

En définitive, la cavité Fabry-Perot n'apporte qu'un gain très faible sur le signal, particulièrement pour les états très excités.

De plus, les champs électriques parasites ($\sim$ 30 mV/cm) se sont révélés plus importants dans les cellules métalliques que dans les cellules en verre ($\simeq$ 10 mV/cm).

Pour ces raisons, nous n'avons pu observer avec ce "heat-pipe" les états très excités n = 200 que nous souhaitions étudier. Il nous a cependant servi pour mesurer des effets collisionnels (cf. partie III) et pour des vérifications.

*<u>Remarques</u> : * En l'absence de détection thermoionique, ce système constitue une méthode de détection très "rustique" des transitions à deux photons. Une simple cellule contenant du Rubidium et deux électrodes reliées à un galvanomètre, suffit. Les résonances atomiques se manifestent par le passage d'une fraction de μA dans le galvanomètre (il est vrai que cela nécessite un laser et une cavité Fabry-Perot asservie...).*

** Des états de Rydberg très excités (n $\simeq$ 200) ont été observés dans le Strontium avec une détection thermoionique [270]. Les forces d'oscillateur sont telles que l'intensité utilisée est plus faible, ce qui permet d'éviter les effets gênants observés sur le Rubidium. De plus, la température très élevée (700°C) favorise la détection thermoionique. Toutefois, le rapport signal/bruit reste insuffisant pour une étude détaillée en présence de champs faibles.*

II - EFFET STARK DE L'ATOME DE CESIUM

Nous présentons ici un article (soumis pour publication) concernant l'étude expérimentale des états de Rydberg très excités de l'atome de Césium en présence d'un champ électrique uniforme.

Cette étude est conduite dans des conditions où le champ électrique est faible en valeur absolue (de l'ordre du V/cm), mais où son influence sur les spectres est considérable (région d'"inter-n-mixing" où quelques multiplets adjacents sont mélangés). L'ensemble de l'étude est effectué dans le régime où les états sont quasi-discrets.

Outre l'effet Stark linéaire des états quasi-hydrogénoïde $|M|=3$, (cf. aussi Réf. [26][282]), nous nous sommes attachés à l'étude des effets non-hydrogénoïdes décrits dans le chapitre IV. Nous montrons comment s'opère la transition entre un régime non-hydrogénoïde en champ faible vers un régime plus hydrogénoïde en champ intermédaire en insistant sur le mécanisme de redistribution des états de forts défauts quantiques sur le multiplet quasi-hydrogénoïde. Expérimentalement, ceci se manifeste par l'apparition des "pseudo-profils de Fano". Enfin, nous exhibons un cas spectaculaire de stabilisation d'un état due à une interférence destructive entre deux couplages.

Certains résultats du même type ont déjà été publiés, dans des conditions expérimentales moins bonnes où les niveaux quasi-discrets ne sont pas résolus (cf. Réf. [26][283]).

INTERFERENCE AND STABILIZATION IN THE QUASI-BOUND STARK SPECTRUM

C. Chardonnet†, D. Delande and J.C. Gay

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S.**
T12 - E01 - 4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 - France

Abstract

Experimental studies of the quasi-bound Stark spectrum of Caesium are reported with emphasis on the Stark redistribution of non-hydrogenic states onto the linear Stark manifold. We show that most characteristics of the spectra are understood with analytical models describing the interaction of one or several discrete states with one or several quasi-continua of discrete states. We especially give experimental evidence of the discrete versions of Fano-profiles and stabilization of states due to interference effects. These are also important features of the continuum region.

† Present address : Lab. de Physique des Lasers - Université Paris-Nord France.

* Associé au C.N.R.S. UA 18.

INTRODUCTION

In this paper, we present and discuss experimental results which concern the Stark redistribution of non-hydrogenic states onto the manifold of states which are linearly Stark quantized. Previous studies in the continuum region have shown that the breaking of the Stark dynamical symmetry in non-hydrogenic atoms leads to several features, for example the generation of Fano-profiles and stabilization processes arising from interference effects between the Stark channels. Fairly good interpretation is obtained by the means of HARMIN's theory and numerical calculations [1]-[7].

Our experimental studies in the quasi-bound part of the Stark spectra exemplify the existence of similar phenomena. As the ionization widths are negligible they involve set of discrete states. A discrete version of Fano profiles and stabilization effects is experimentally recorded. We show that a completely analytical description of these features is successfull in the framework of models involving the interaction of one or several discrete states with a set of discrete states of the Stark manifold acting as a quasi-continuum.

Section (1) is devoted to basic recalls on Stark effect on non-hydrogenic species. Section (2) recalls and extends the theory of one discrete state interacting with a quasi-continuum of discrete states. Section (3) focusses on experimental results, generation of pseudo-Fano profiles and decoupling of states from the quasi-continua. Analytic interpretation of the results are given in section (4) and compared with a numerical theory.

Notations are E for the energy and $\vec{F}$ for the electric field. Atomic units are used and for the electric field are associated with the value $F_c = 5.14\ 10^9$ V/cm.

1 - STARK EFFECT ON NON-HYDROGENIC SPECIES - BASIC RECALL

1.1 - General considerations on Stark effect

The interaction of an electric field with hydrogenic species has attracted much attention for years. For the hydrogen atom, the existence of a dynamical symmetry makes the problem to be tractable at least in a formal way. Writing the hamiltonian (a.u.) :

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \vec{F}.\vec{r} \qquad (1)$$

the projection of the angular momentum $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ on the $\vec{F}$ field axis is a constant of motion. The other one, $\tilde{A}_z$, associated with the dynamical symmetry is deduced from the Runge-Lenz vector [8]. The set of commuting observables $(H, L_z, \tilde{A}_z)$ allows for complete classification of the spectrum and eigenfunctions. A fundamental consequence is that the energy levels do obey a general crossing rule.

The standard treatment based on the separability of the Schrödinger equation in parabolic coordinates (ξ, η, φ) allows to show that the ξ motion is bounded while the η motion is barrier-shaped or unbounded [7]. The resonance character of the states in thus enhanced close to the maximum of the barrier. This is associated roughly to the so-called classical ionization energy $E_c = -2\sqrt{F}$. For $E < E_c$, the spectrum is quasi-bound, labelled with the eigenvalue of $A_z = (n_2 - n_1)/n$ where (n_1, n_2) are the parabolic quantum numbers. From the crossing rule, the states can be labelled through these zero-field quantum numbers, whatever the field strength.

1.2 - Stark effect on non-hydrogenic species

When the effective potential seen by the electron is not coulombic, the Stark dynamical symmetry is destroyed. But at sufficiently large r, the hydrogenic behaviour should be recovered asymptotically as the potential is nearly coulombic while at small r, non-coulombic corrections are dominant over the Stark interaction.

Hence the solution to the Stark problem for non-hydrogenic atoms is mainly the one of the connection between these two regions, of spherical and parabolic symmetries. This has been solved quite generally by D. HARMIN [4][5][6] and applies successfully to most experimental situations [9] as well as to similar problems [10].

Experimental consequences of this breaking of the symmetries lie in the general non-crossing rule of the energy levels. Optical excitation of the interacting Stark channels leads to the generation of FANO profiles in wide conditions [2][3] and to the stabilization of resonances [11][12] embedded in the continua through destructive interference effects.

1.3 - Unified treatment of the quasi-bound Stark spectra

The quasi-bound Stark spectrum at low fields is the domain of linear Stark effect. The Coulomb symmetry reorganizes itself along the subgroup chain $SO(4) \supset SO(2) \otimes SO(2)$ of parabolic type. In contrast with the high field limit, most of the physics can be analyzed in details with elementary calculations. This is especially true for the question of non-hydrogenic effects [13].

The energy level structure for the hydrogen atom is [14] :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} n.F.q + O(F^2) + \ldots$$
$$q = n_1 - n_2 \qquad n = n_1 + n_2 + |m| + 1 \qquad (2)$$

q is the difference of the zero-field parabolic quantum numbers. The odd or even character of $|m|-q$ is fixed by the n value. The spectrum presents the Kramers degeneracy on $|m|$.

At fixed m, the linear Stark spectrum is composed of a set of $n-|m|$ sublevels (labelled with q), the spacing of which is $2\omega_s$, where $\omega_s = \frac{3}{2} n.F$ (a.u.) is the linear Stark frequency. The spectrum of two manifolds for m and m+1 are shifted by ω_s from each other (see Fig. 1). Finally, the degeneracy on the m value of each q sublevel is $n-|q|$. The eigenfunctions are the zero-field parabolic ones.

Adjacent Stark manifolds merge without interaction when $n^{-3} \sim \omega_s (n_1 - n_2)$ which follows from the Stark dynamical symmetry and thus holds true whatever the order of the expansion (2) [15][16].

When the effective potential seen by the electrons is not coulombic, the n^2 degeneracy of the n shell is removed. In high Rydberg states of alkali atoms, there are yet clues that the system will hydrogenically behave. Actually most states explore regions where the departures from Coulomb field are small leading to small quantum defects. Penetrating states (usually for $\ell \leqslant 2$) are an exception leading to non-degeneracy on the ℓ value. We call these states (S, P and D) "non-hydrogenic states". For $\ell \geqslant 3$, quantum defects are negligibly small and these $(n^2 - 9)$ states build an incomplete hydrogenic manifold [13]. Owing to their degeneracy, they should exibit a linear Stark behaviour in field, in contrast to the "non-hydrogenic" ones. Further interaction between the two classes of states described hereafter as "Stark redistribution of non-hydrogenic states" is the matter of this paper [17][18][19].

1.4 - The incomplete manifold treatment

The properties of an incomplete manifold at low field are very easy to deduce in a standard way. The essential difference with the situation in hydrogen lies in that states with $\ell \leq 2$ are out of this manifold. Both the spectrum and eigenfunctions are thus deduced from the complete SO(4) situation using a resolvent formalism (see for example [13][19] and [20][21]).

Conclusions are summarized on Fig. (1), where the spectrum and oscillator strengths distributions (on the F state) of both the complete and incomplete (m=0,1,2,3) manifolds are shown in comparison. Although the distributions are far different when the manifolds are complete, they become fairly similar to those of the m = 3 complete case when the m = 0,1,2 manifolds are incomplete. The number of components is (n - 3). Stark effect is still linear and the spacing is approximately [17] $2\omega_s$. But the energies of the sublevels are shifted by ω_s when one level is removed (Fig. (1) and section 2) [13].

When the electric field is increased, the non-hydrogenic states (experiencing quadratic Stark effect) should interact with the incomplete manifold of states spaced with $2\omega_s$. The latter models a quasi-continuum of discrete states.

The "Stark redistribution of non-hydrogenic states" can be described in the framework of a very simple analytical model of "one discrete state interacting with a quasi-continuum of discrete states".

2. GENERAL FRAMEWORK - ONE DISCRETE STATE INTERACTING WITH A QUASI-CONTINUUM OF DISCRETE STATES

Such a situation has been early considered [22][23] and finds here one of its most striking experimental realization.

2.1 - Simple model of the perturbed spectrum

We start with the situation shown on Fig. (2) [13]. The eigensolutions to the hamiltonian H_0 are $(E_\varphi, |\varphi\rangle)$ and $(E_p, |\psi_p\rangle)$ for the manifold with N discrete states.

When the coupling V between $|\varphi\rangle$ and the manifold is branched, the eigensolutions to $H = H_0 + V$ are $(E'_q, |\chi_q\rangle)$ such that (with $V_p = \langle\psi_p|V|\varphi\rangle$) :

$$|\chi_q\rangle = a_q\ |\varphi\rangle + \sum_{p=1}^{N} b_{qp}\ |\psi_p\rangle \tag{3}$$

$$b_{qp} = a_q\ V_p\ (E'_q - E_p)^{-1}$$

$$a_q = \left(1 + \sum_{p=1}^{N} \frac{|V_p|^2}{(E'_q - E_p)^2} \right)^{-1/2} \tag{4}$$

The energies (E'_q) are given, by the implicit equation :

$$f(E'_q) = E'_q - E_\varphi = \sum_{p=1}^{N} \frac{|V_p|^2}{E'_q - E_p} \tag{5}$$

and a_q is rewritten as :

$$a_q = \left(1 - \frac{df(E'_q)}{dE'_q} \right)^{-1/2} \tag{6}$$

A graphical representation of Eq. (5) is shown on Fig. (3). The poles of f(E) are the unperturbed energies (E_p) with weight $|V_p|^2$. The new eigenspectrum is given by the intersection with the straight line $(E'_q - E_\varphi)$. The distribution a_q of the discrete state onto the new eigenstates essentially depends on the slope of f(E) at E'_q.

These equations can be cast under closed form in various special cases. For an infinite manifold of equally-spaced sublevels, the poles $(E_p = p.\omega)$ coincide with those of the $\mathrm{cotg}\left(\frac{\pi E'_q}{\omega}\right)$ function. Hence, Eq. (5) and (6) give :

$$\frac{\pi}{\omega} |V_q|^2\ \mathrm{cotg}\left(\frac{\pi E'_q}{\omega} \right) \simeq E'_q - E_\varphi - F_q \tag{7}$$

and :

$$a_q = \left(1 + G_q + \frac{\pi^2 |V_q|^2}{\omega^2} + \frac{(E'_q - E_\varphi - F_q)^2}{|V_q|^2} \right)^{-1/2} \tag{8}$$

where F_q and G_q are :

$$F_q = F(E'_q) = \sum_p \frac{|V_p|^2 - |V_q|^2}{E'_q - E_p} \tag{9}$$

$$G_q = G(E'_q) = \sum_p \frac{|V_p|^2 - |V_q|^2}{(E'_q - E_p)^2} \tag{10}$$

F_q and G_q express respectively a shift and broadening of the distribution of the discrete state onto the manifold due to the variations of the coupling. The shift vanishes when the situation is symmetrical both as concerns the positions and distributions of $|V_p|^2$.

2.2 - Physical implications of the model

From Eq. (11), the distribution a_q of the discrete state onto the manifold is lorentzian-shaped. The variations of F_q and G_q with the energy may generate small asymmetries [24].

From Eq. (11), the width of the distribution is :

$$\Gamma = 2\pi \frac{|V_q|^2}{\omega} \left(1 + \frac{\omega^2}{\pi^2 |V_q|^2} \right)^{1/2} \tag{11}$$

where the unessential G_q correction to the broadening has been dropped. From (11) and Fig. (3), there are three gross regimes in the redistribution of the discrete state $|\varphi\rangle$ onto the manifold.

• The anticrossing regime when $|V| \ll \omega$. The perturbation is local leading to anticrossings with one state of the manifold. The width of $|a_q|^2$ is $\Gamma \sim 2|V| \ll \omega$ and the slope $\frac{\omega}{\pi |V_q|^2}$ (Eq. 7) is nearly infinite. Most of the spectrum is unperturbed.

• The redistribution regime when $|V| \lesssim \omega$. The discrete state is redistributed onto $\frac{\Gamma}{\omega} \simeq 2\pi \frac{|V|^2}{\omega^2}$ states of the manifold, the energies of which are perturbed.

• The strong coupling regime when $|V| \gg \omega$. The discrete state is redistributed onto most of the states of the manifold. When $\frac{|V|}{\omega} \to \infty$ the redistribution is complete and from Fig. (3) the new eigenenergies are shifted by $\frac{\omega}{2}$ compared to the unperturbed one. This character (see section 1.4) has already been found when comparing a complete and incomplete manifold spectrum (Fig. (1)).

2.3 - Optical excitation and pseudo-Fano profiles

The appearance of the redistribution process is likely to be strongly affected by interference effects when optical excitation of both the discrete state $|\varphi\rangle$ and of the manifold is possible. Writing T the transition operator and $T_\varphi = \langle i|T|\varphi\rangle$, $T_p = \langle i|T|\phi_p\rangle$ where $|i\rangle$ is the lower level of the transition, the amplitude of excitation of $|\chi_q\rangle$ is :

$$\langle i|\, T\, |\chi_q\rangle = a_q \left\{ T_\varphi + \sum_p \frac{V_p . T_p}{E'_q - E_p} \right\} \tag{12}$$

The second term arising from crossed effects of excitation and coupling can be simplified through elementary manipulations and use of Eq. (5). The probability of transition normalized to $|T_q|^2$ at the energy E'_q is :

$$I = \frac{|\langle i|\, T\, |\chi_q\rangle|^2}{|\langle i|\, T\, |\phi_q\rangle|^2} = \frac{(Q + \varepsilon_q)^2}{1 + \varepsilon_q^2} \tag{13}$$

with :

$$\varepsilon_q = (E'_q - E_\varphi - F_q) \,/\, (\Gamma/2) \tag{14}$$

Consequently, it is a Fano profile [23], the Q parameter of which is :

$$Q = \frac{2\, V_q}{\Gamma\, T_q} \left[\langle i|\, T\, |\varphi\rangle + H_q \right] \tag{15}$$

where :

$$H_q = \sum_{p=1}^{N} \frac{V_p T_p - V_q T_q}{E'_q - E_p} \qquad (16)$$

The excitation profile is thus asymmetric. As shown on Fig. (2), I is the enveloppe of the set of discrete lines. As in the continuous case, interference effects make the distribution very different from the quasi-Lorentzian shaped $|a_q|^2$. The maximum of I is associated with $\varepsilon_q = 1/Q$ and the minimum with $\varepsilon_q = -Q$. Even if the excitation probability T_p of the discrete state is zero, the profile is asymmetric as $Q \neq 0$. H_q is analogous to a shift arising from mixed effects of the variations of the transition probability and coupling over the manifold. A case of special interest (section 4) is when the matrix elements T_p and V_p are proportional. This is the situation when optical excitation of the manifold states and coupling to the discrete state $|\varphi\rangle$ are through the same state of the manifold. From (16), H_q is then proportional to the shift F_q of the discrete state. Eq. (15) thus becomes :

$$Q = \frac{2}{\Gamma}(F_q + \Delta)$$
$$\Delta = \frac{V_q}{T_q}\langle i|\, T\, |\varphi\rangle \qquad (17)$$

Finally, the previous analysis extends to the case of a discrete state interacting with a continuum by considering the eigenfunctions $|\phi_p\rangle/\omega^{1/2}$ normalized per unit energy, when $\omega \to 0$. The anticrossing regime (section 2.2) does no longer exist and interference profiles establish once the interaction V is non zero. The results agree with the analysis of FANO [23].

2.4 - Stabilization effects for two discrete states interacting with a quasi-continuum

When two discrete states $|\varphi_1\rangle$ and $|\varphi_2\rangle$ are interacting with a quasi-continuum and with each other, the process may lead to complete decoupling of one state through interference effects. Such a situation is schematized on Fig. (4). The interaction V (the Stark hamiltonian) is depending on the parameter F (the electric field) as $V = F\,\mathcal{V}$. We assume here that $|\varphi_1\rangle$ and $|\varphi_2\rangle$ interact with the manifold through some $|\varphi_0\rangle$ component such that $\langle\varphi_1|\,\mathcal{V}\,|\varphi_0\rangle = \mathcal{V}_1$ and with each other with $\langle\varphi_1|\,\mathcal{V}\,|\varphi_j\rangle = \mathcal{V}_{1j}$.

The interaction of the two discrete states leads to an anticrossing of their energy curves. The passing through anticrossing results in the transformation $|\varphi_1\rangle \to -|\varphi_2\rangle$ and $|\varphi_2\rangle \to |\varphi_1\rangle$ of the eigenfunctions $|x_{\frac{1}{2}}\rangle$. Their couplings with the manifold $\langle x_{\frac{1}{2}}|\,\mathcal{V}\,|\varphi_0\rangle$ thus evolve as $\mathcal{V}_1 \to -\mathcal{V}_2$ and $\mathcal{V}_2 \to \mathcal{V}_1$. Hence one of the two states has zero coupling with the manifold at some field value F_d. Writing F_0 the field value at anticrossing, simple manipulations give :

$$F_d = \frac{F_0}{\left(1 + \dfrac{\mathcal{V}_{12}(\mathcal{V}_2^2 - \mathcal{V}_1^2)}{\mathcal{V}_1\mathcal{V}_2\,(\mathcal{V}_{11} - \mathcal{V}_{22})}\right)} \qquad (18)$$

and :

$$|x\rangle_d \propto (\,\mathcal{V}_1|\varphi_2\rangle - \mathcal{V}_2|\varphi_1\rangle\,)$$

Hence, two discrete states interacting with a manifold lead to pseudo-profiles as described in (2.3) but further interaction of these two profiles results in a local in field decoupling of one state through interference. A discrete state is thus stabilized with no interaction in the otherwise interacting channels, at non-zero field value. This process is obviously analogous to the creation of quasi-bound states embedded in the continua [25].

3 - EXPERIMENTAL

We describe here the experimental conditions for the observation of the previous effects in the Stark redistribution of non-hydrogenic states of Caesium. Detailled analysis of the results will be given in section 4.

3.1 - Experimental set-up

C.W. dye laser excitation of nF and nP Caesium Rydberg series is achieved from the ground state $|6\,S_{1/2}\rangle$ using the "hybrid resonance" process [26]. This amounts to populating the $|6\,D_{5/2,3/2}\rangle$ states through non-resonant absorption of one photon. Next resonant absorption of one more photon allows efficient excitation of the $|nF\rangle$ and $|nP\rangle$ Rydberg series (up to $n \simeq 160$). The process is Doppler limited. Detection of the Rydberg series is performed by the means of a thermoionic detector with an

amplification factor of the order of 10^3.

The cw-ring dye laser, Ar^+-pumped is servo-controlled to 1 MHz and allows 150 GHz frequency scans by locking on an external cavity which is pressure swept, or 250 GHz electronic scans. The laser frequency can be modulated on typically 200 MHz at around 95 Hz.

The cell contains the electrode arrangements for applying the electric field in the interaction region, between a plate and a mesh. The field homogeneity is better than 0.02 V/cm. The detection region which is electrostatically shielded from the other one contains a 800 K heated tungsten wire, 0.15 mm in diameter, which develops an electronic space charge. Stray electric fields are no more than 0.05 V/cm.

The pressure is kept low enough ($\simeq 10^{-2}$ torr) to avoid molecular background and collisional perturbations of the signal. The range of applied fields (supplied with a battery) is limited to 0-20 V/cm. Higher values trigger the lighting of discharges. This is not an important limitation due to the scaling laws on the n value obeyed in Stark effect.

3.2 - Excitation scheme in electric field

According to the laser polarization, the character of the situation can be tuned from hydrogenic to non-hydrogenic on the same atom.

There is however a drawback in the excitation scheme which is the lack of selection on the sublevel m_J of the intermediate 5 D_J state populated in the dissociation process. This implies that several Rydberg series with m = 0,1,2 or 3 can be excited according to the polarization. As L_z is a constant of motion in Stark effect, this indicates that the spectra are the independant superposition of several non-interacting series with different weights.

The electric field does not affect the fine structure (ΔE = 97,588 cm^{-1}) of the 5D states and the maximum Stark splitting of the sublevels is negligible ($\ll$ 1 GHz). The hyperfine structure is negligible. In the Rydberg spectra the hyperfine structure is negligible too. The fine structure of the n $P_{1/2}$, n $P_{3/2}$ and n $D_{3/2}$, $D_{5/2}$ states is affected in the conventional way by Stark effect. The fine structure can be considered negligible for the nF, nG... series. The quantum defects of the states are $\delta(S) = 4.06$, $\delta(P_{1/2}) = 3.592$, $\delta(P_{3/2}) = 3.559$, $\delta(D_{3/2}) = 2.475$, $\delta(D_{5/2}) = 2.466$, $\delta(F) = 0.033$, $\delta(G) = 0.007$. In zero field, the ratio of the oscillator strengths from the 5D to respectively the nF and nP series is 30.

Finally, σ polarization of the laser allows to excite mainly m = ± 3 Stark series, which involve states with $\ell \geqslant 3$ with negligible quantum defects. Hence the behaviour will be nearly hydrogenic at the lowest field value [17]. In contrast Π polarization of the laser leads to the excitation of m = 0,±1,±2 series which involve non-hydrogenic S,P or D states. This situation is basically non-hydrogenic and leads to Stark redistribution of non-hydrogenic states onto the incomplete manifold. In spite of the superposition of several series with different m, which are non-interacting, it is possible to experimentally discriminate between them.

3.3 - Linear Stark effect on non-hydrogenic series

Several experimental examples have been shown previously for m = ±3 states [17][27] for which conditions are nearly the hydrogenic ones. That is, one observes the linear Stark quantization of a complete Stark manifold with n - 3 components.

With Π polarization of the laser, at low fields, one observes again a linear Stark spectrum (see Fig. (5)). For n = 42, it bears 39 components spaced with $2\omega_s$ and the spectrum can be shown nearly identical to the one for |m| = 3. But actually, it mainly refers to |m| = 1 states and this is the linear Stark spectrum of an incomplete manifold (see section 1.4). The missing component is contained in the P and D states which are still energetically separated from the manifold.

3.4 - Stark redistribution and generation of pseudo-Fano profiles

When the field is increased, the Stark redistribution of non-hydrogenic P and D states begins. This is shown on Fig. (6) for various field and n values, and for reasons to be made clear below, this mainly concerns the series with m = 1. As expected from section 2, the redistribution of the discrete states leads to the generation of pseudo-Fano profiles. According to the resolution $\Delta_D \simeq$ 1 GHz compared to the spacing $2\omega_s$, the phenomenon looks continuous or discrete (see Fig. (2) of reference [18]).

When the interaction begins, the redistribution is not complete. It affects the intensities and positions of about 10 sublevels of the Stark manifold which indicates that the interaction occurs in the intermediate coupling case (section 2). Detailled interpretation of these patterns is given in section 4. Early experimental evidence also exists on the plots in reference [1].

3.5 - Stabilization in the quasi-bound Stark spectrum

From Fig. (6) it is likely that a convenient increase in the field value will allow the two profiles on each wing of the manifold to merge somewhere close to its center. What happens is shown on Fig. (7) for the $n = 54$, $m = 1$ Stark manifold. A sharp and intense line builds from the strongly competing channels at a well-defined field value. Its width is the Doppler width which indicates that it does no longer interact with the other Stark channels. This process is the "stabilization" of a discrete state in the quasi-continuum through interference effects.

This is in fact one of the most perfect experimental realization of the situation considered in (2.4), where two discrete states are interacting with a quasi-continuum of discrete states. The full experimental story of the building and death of the stabilized resonance is shown on Fig. (7) where it is demonstrated how local in field is the interference process. The AM plot on a wider scale affords the evidence of the existence of another state, more strongly coupled to the manifold and leading to a large pseudo-profile.

This phenomenon obeys a $n^8.F = c^{te}$ scaling law (see section 4.) and can be tracked from $n = 40$ to $n = 100$ in the Rydberg spectrum with the present range of field values. This is shown on Fig. (8).

4 - DISCUSSION AND THEORETICAL INTERPRETATION

The model of section 2 combined with proper evaluation of the non-hydrogenic matrix elements in Caesium allows for detailed interpretation of the experimental results. However, a detailed comparison bearing on intensities of lines require a numerical approach. Diagonalization on 11 adjacents manifolds meets any stability requirements in the present range of field and n values.

The Stark map of Caesium on Fig. (4) shows that the discrete states are the non-hydrogenic $(n + 4)P$ and $(n + 3)D$ ones, out of the $m = 1$ incomplete manifold. As they are nearly degenerate in zero-field, the Stark mixed components :

$$|\varphi_n^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n+2\ D\rangle \pm |n+3\ P\rangle \right) \qquad (19)$$

exibit linear Stark effect. They further interact with the n and (n-1) incomplete manifolds which generates pseudo Fano-profiles. Next, at higher fields, the energy curves associated with $|\varphi_n^{+}\rangle$ and $|\varphi_{n+1}^{-}\rangle$ anticross. Near this point, a proper linear combination of the two states is stabilized with no interaction with the manifold.

4.1 - Evaluation of the matrix elements

There are only eight matrix elements to evaluate as shown on Fig. (9). This is done using the method of Edmonds et al. [28][29] applied to situations where $\ell \ll n$:

$$\langle n\ \ell\ m|\ z\ |n\ \ell{+}1\ m\rangle = \frac{3}{2} n^2 \left(\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)} \right)^{1/2} g_0(\Delta n^*) \qquad (20)$$

where g_0 is tabulated in [28] with argument Δn^* the difference of the effective quantum numbers. The values of the matrix elements for Caesium $m = 1$ states are given in Table 1.

4.2 - Analysis of the experimental pseudo-Fano profiles

The energies of the discrete states $|\varphi_n^{\pm}\rangle$ (Eq. 19) are $E_n^{\pm} = E_n^0 \pm V_n$ where E_n^0 is the averaged energy of the $(n + 3)P$ and $(n + 2)D$ states and $V_n = d_1.F = 0.66\ n^2F$. The interaction of the $|\varphi_{n+1}^{\pm}\rangle$ states with respectively the $(n, m = 1)$ and $(n + 1, m = 1)$ manifolds is through the $D \rightarrow F$ matrix element with $\langle\varphi_{n+1}^{+}|V|n{+}1\ F\rangle = d_3.F/\sqrt{2} \simeq 0.40(n+1)^2F$ and $\langle\varphi_{n+1}^{-}|V|nF\rangle = d_3.F/\sqrt{2} \simeq 0.35n^2F$. The distribution of the nF state onto the manifold can be evaluated assuming complete redistribution* i.e. $\langle\psi_p|nF\rangle \propto n^{-1/2}$. The spacing being $\omega = 2\omega_s$, this leads to $\frac{V_q^{+}}{\omega} \simeq 0.133\sqrt{n+1}$ and $\frac{V_q^{-}}{\omega} \sim 0.117\sqrt{n}$. From Eq. (14) the widths of the profiles are thus $\Gamma^{+} = 0.33\ n^2F$ and $\Gamma^{-} = 0.25\ n^2F$ (or $\Delta n^{+} = \frac{\Gamma^{+}}{2\omega_s} \simeq 0.11\ n$ and $\Delta n^{-} = 0.08\ n$ spacings (*)).

** Foot note 1 : The hypothesis of complete redistribution implies that Δn and V_q/ω do not depend on the F field. This is likely to be roughly correct in the wings and at low fields only.*

Conditions for the generation of pseudo-Fano profiles are those described in section 3 where both the coupling and excitation of the channels are through the same $|nF\rangle$ component. From Eq. (17), Δ expresses as $\Delta^+_n = d_3.\xi^+/2 = 0.28\ n^2F.\xi^+$ and $\Delta^-_n = -d_3.\xi^-/2 = -0.25\ n^2F.\xi^-$ where $\xi^\pm$ stands for :

$$\xi^+ = \frac{\langle 5D|\ T\ |(n+4)\ P\rangle}{\langle 5D|\ T\ |(n+1)\ F\rangle} \qquad \xi^- = \frac{\langle 5D|\ T\ |(n+4)\ P\rangle}{\langle 5D|\ T\ |nF\rangle} \tag{21}$$

The modulus of $\xi^\pm$ is independant on n. $\xi^\pm$ do have opposite signs ($\xi^+ = -\xi^-$). With the present phase conventions [28], radial wavefunctions have same signs at infinity. Hence $|nF\rangle$ and $|n+1\ F\rangle$ are in phase opposition close to the origin. Consequently, Δ^+_n and Δ^-_n do have same sign, the one of ξ^+ which is not known. The modulus of ξ^+ is $|\xi^+| = 0.17$ from evaluations of the ratio of the matrix elements or measurements of the zero-field intensities of the P and F lines. Hence the shift Δ arising from the interference effect in optical excitation is of same sign, whatever the wing of the manifold and whatever the n value. From section 3 and Eq. (17) the profile is a minimum at $\epsilon_q = -Q$ or $E - E^\pm_n = -\Delta^\pm$.

Finally, the shifts $F^\pm_q$ arising from the variations of the coupling are of opposite signs with the present distribution of the coupling (see Fig. (1)). They shift the discrete states $|\varphi^\pm_n\rangle$ outwards. This implies that the Fano parameters $Q^\pm$ are different (from Eq. (17)).

In conditions of the plot on Fig. (10) the experimental values are $n = 44$, $F = 8.40$ V/cm and $2\omega_g = 1,4$ GHz. Fitting the two profiles, $|\varphi^-_{45}\rangle$ and $|\varphi^+_{45}\rangle$, leads to the experimental values $Q^-_{45} = 2$, $\Gamma^-_{45} = 3$ GHz and $Q^+_{45} = -1.3$, $\Gamma^+_{45} = 6$ GHz. The previous estimates leads to $\Gamma^- = 2.8$ Ghz and $\Gamma^+ = 3.6$ GHz. The underestimation of Γ^+ comes from the departure from equi-redistribution of the $|45\ F\rangle$ state on the wing of the manifold (it is closer to $|\varphi^+_{45}\rangle$ due to the quantum defect $\delta = 0.033$). Hence $(V^-_q)_{th} \sim 0.8$ GHz , $(V^+_q)_{th} \sim 0.9$ GHz while $(V^-_q)_{exp} \sim 0.8$ GHz. and $(V^+_q)_{exp} \sim 1.16$ GHz

Measurements of the position of the minimum of the profiles lead to $\Delta^+_{exp} = 0.9$ GHz and $\Delta^-_{exp} = 0.9$ GHz too. (This is done by comparing to the positions $E^\pm_n$ of the discrete states $|\varphi^\pm_{45}\rangle$ evaluated from $\pm V_n$ or better by taking into account the interaction with the manifolds other than respectively $n = 44$ or $n = 45$). Hence the shift Δ is positive towards high energies and the sign of ξ^+ is thus positive too. From which follows the determination of the signs of the matrix elements in ξ^+.

The determinations of $F^\pm_q$ are deduced from the values of Δ and Q. One obtains $(F^-_q)_{exp} = 1.5$ GHz and $(F^+_q)_{exp} = -4.5$ GHz. Both shifts express a repulsion from the manifolds as expected. That they are very different comes from the slight asymmetry in the matrix elements, and especially from the fact that the $|45\ F\rangle$ is closer to φ^+_{45} leading to a departure from equipartition.

Finally, theoretical values from the full numerical calculations are $(F^-_q)_{th} = 1.8$ GHz, $(\Gamma^-)_{th} = 2.7$ GHz, $\Delta^-_{th} = 0.9$ GHz and $(F^+_q)_{th} = -5$ GHz , $(\Gamma^+)_{th} = 5.4$ GHz, $(\Delta^+)_{th} = 0.9$ GHz and thus compares fairly well with the experimental results.

All the major aspects of the theory of Fano profiles are thus illustrated here with simple calculations. Especially the asymmetry of the profiles on the low and high energy wings of the manifold is mainly due to compensation on one wing and addition on the other, of the two Δ and F_q contributions to the Q parameter. This character holds true whatever the n value. Comparison with the numerical theory (Fig. (10)) indicates a 100 MHz agreement so far as the position of the lines are concerned and fairly good reproduction of the shapes. But the experimental intensities of the manifold are enhanced by the superposition of contributions from $m = 0$ and $m = 2$ states due to the drawback in our excitation scheme (section 3). From section 1.4, this adds an independant contribution with roughly same spectrum. But does not add any new interference effects. As seen on the plot on Fig. (10) the ($m = 2$,47D) line is still out of the manifold (its Stark effect in contrast with $m = 1$ P and D states is quadratic [20] and its width is still the Doppler width.

4.3 - Analysis of the stabilization process

The interpretation of the experimental plots on Fig. (7) can be done in the same way. Comparison with numerical simulations reveal a fairly good agreement as concerns the positions of the lines and the position of the decoupling. Even far from decoupling, the shapes of the profiles agree. There is however a discrepancy in the intensities of the manifold lines, as previously discussed, due to contributions from essentially $m = 2$ series.

For $n = 54$, the stabilization process involves $|\varphi^-_{55}\rangle$ and $|\varphi^+_{54}\rangle$ which interfere very close to the center of the $n = 54$ manifold. The matrix elements involved in the theory of section 2.4 are (using the evaluations

(4.1) and Table 1) : $\mathcal{V}_{11} \simeq 0.66\,(n-1)^2$ and $\mathcal{V}_{22} \simeq -0.66\,n^2$ and the coupling $\mathcal{V}_{12}$ between $|\varphi^+_{34}\rangle$ and $|\varphi^-_{33}\rangle$ is $\mathcal{V}_{12} = -0.07\,n^2$. Their coupling with the manifold is from (4.1) $\mathcal{V}_1 \simeq \mathcal{V}_2 \simeq -0.37\,n^2.F$. One deduces $F_d \sim 0.75/n^3$ and the energy $E_d \simeq -\frac{1}{2n^2} - \frac{0.02}{n^3}$. As $\mathcal{V}_{12} < 0$, the decoupled state is :

$$|\varphi_d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\,|\varphi^-_{n+1}\rangle - |\varphi^+_n\rangle\,\right] \tag{22}$$

while the other one leads to a large Fano profile (see Fig. (8) and reference [18]).

However, this model is not completely satisfying as $|\varphi_d\rangle$ has a nearly zero probability of optical excitation. Actually $\langle\varphi_d|\,T\,|5D\rangle \sim \frac{1}{2}\,\{\langle nP|\,T\,|5D\rangle + \langle(n-1)P|\,T\,|5D\rangle\} \simeq 0$. The interference process is destructive which contradicts the experimental results. The origin lies in that the coupling of $|\varphi^-_{n+1}\rangle$ and $|\varphi^+_n\rangle$ with the (n+1) and (n-1) manifolds cannot be ignored as $\langle\varphi^-_{n+1}|\,V\,|(n+1)F\rangle \simeq 0.30/n^3$ at decoupling which is comparable to the distance of $|\varphi^-_{n+1}\rangle$ to the center of the (n+1) manifold. Including these effects only weakly modifies the conclusions so far as the position is concerned due to the nearly symmetrical character of all matrix elements. Using $\langle\varphi^{\pm}_n|\,V\,|(n-1)F\rangle \sim -0.36\,n^2F$, the field value at decoupling is :

$$F_d = 0.67/n^3 \tag{23}$$

and the oscillator strength of the decoupled state is now $\langle\tilde{\varphi}_d|\,T\,|5D\rangle \sim -0.275\,\langle nF|\,T\,|5D\rangle$. The intensity of the decoupled line is thus about 5 times greater than those of the manifold for $n \simeq 50$.

Finally, the new field value at decoupling compares fairly well with experimental measurements between n = 50 and 100 which is shown on Fig. (8) and gives $(F_d)_{exp} = (0.67 \pm 0.04)/n^3$. Further use of the model of section 2 would allow detailled analytical studies of the width of the process against n and F as shown in reference [18].

5 - CONCLUSIONS

We have thus experimentally studied two basic phenomena of much importance for the physics of Stark effect on non-hydrogenic atoms. Studies have been done in the quasi-bound part of the spectrum which allows accurate measurements to be performed. Especially, the study of stabilization was here possible on a broad scale. Analytical interpretation of most of the features of the spectrum have been done with a model of interaction of one-discrete state with a quasi-continuum of discrete states, which finds here one of its most perfect experimental realization.

Both Fano shaped profiles and stabilization effects are precursors of the processes previously seen in the continua region. The only difference is that the scattering width of the states is negligible in our conditions. States are quasi-bound states and not resonances. But in both cases, the origin of phenomena is the same. It is the Stark redistribution of non-hydrogenic states onto the hydrogenic channels which results from the breaking of the Stark dynamical symmetry.

Stabilized discrete states of low angular momenta isolated in the parabolic Stark channels may have interest in the context of atoms manipulations with external fields [30] owing to their strong optical oscillator strengths as well as in collisional studies. Obviously, the tunability of the phenomena on the $\vec{F}$ field and on the n value is one more important character.

Very similar situations, involving quasi-continua of vibrational states are also expected to be found in molecules or other systems as Rydberg atoms in magnetic fields or crossed fields [31] and as well in autoionizing spectra [32].

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank, F. BIRABEN, F. PENENT, W. HARTMANN and A. STEITZ for their collaborations at various stages of the experimental work, and M. GLASS for extended discussions.

REFERENCES

[1] M.L. ZIMMERMAN, M.G. LITTMAN, M.M. KASH and D. KLEPPNER, Phys. Rev. A 20, 2251 (1979).

[2] S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, J. PINARD and A. TALEB, Phys. Rev. Lett. 42, 1404 (1979).

[3] T.S. LUK, L. DI MAURO, T. BERGEMAN and H. METCALF, Phys. Rev. Lett. 47, 83 (1981).

[4] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 24, 2491 (1981).

[5] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 26, 2656 (1982).

[6] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 30, 2413 (1984).

[7] E. LUC and A. BACHELIER, J. Phys. B 13, 1743, 1769 (1980).

[8] P.J. REDMONDS, Phys. Rev. A 133, 1352 (1964).

[9] J.Y. LIU, P. McNICHOLL, D. HARMIN, J. IVRI, T. BERGEMAN and H. METCALF, Phys. Rev. Lett. 55, 189 (1985).

[10] P.F. O'MAHONNY and K.T. TAYLOR, Phys. Rev. Lett. 57, 2931 (1986).

[11] S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, E. LUC-KOENIG, J. PINARD and A. TALEB, J. Phys. B 15, 1205 (1982).

[12] W. Van de VATER, D.R. MARIANI and P.M. KOCH, Phys. Rev. A 30, 2399 (1984).

[13] C. CHARDONNET, These 3e cycle, Paris (1983), unpublished.

[14] S.P. ALLILUYEV and I.A. MALKIN, J.E.T.P. 39, 627 (1974).

[15] M.J. SILVERSTONE and P.M. KOCH, J. Phys. B 12, L-537 (1978).

[16] R.J. DAMBURG and V.V. KOLOSOV, J. Phys. B 12, 2637 (1979).

[17] C. CHARDONNET, F. PENENT, D. DELANDE, F. BIRABEN and J.-C. GAY, J. Physique Lettres 44, L-517 (1983).

[18] C. CHARDONNET, D. DELANDE and J.-C. GAY, Optics Comm. 51, 249 (1984).

[19] F. PENENT, C. CHARDONNET, D. DELANDE, F. BIRABEN and J.-C. GAY, J. Physique (Paris) 44, C-7, 193 (1983).

[20] F. PENENT, D. DELANDE and J.-C. GAY, Phys. Rev. A, to be pushished (1988).

[21] C. FABRE, Y. KALUZNY, R. CALABRESE, LIANG JUN, P. GOY and S. HAROCHE, J. Phys. B 17, 3217 (1984).

[22] U. FANO, Nuovo Cimento 12, 156 (1935).

[23] U. FANO, Phys. Rev. A 124, 1866 (1961).

[24] C. COHEN-TANNOUDJI AND P. AVAN, Colloque Intern. C.N.R.S. n° 273 (Paris, 1977).

[25] Numerous examples are discussed in "Interfering resonances and stabilized states in the continuum", Abstracts invited lectures of C.N.R.S.-ROUND TABLE, Gif/Yvette (1987), (M. AYMAR and A. GIUSTI Ed.).

[26] J.-C. GAY, D. DELANDE and F. BIRABEN, J. Phys. B 13, L-729 (1980).

[27] F. PENENT, D. DELANDE, F. BIRABEN, C. CHARDONNET and J.-C. GAY, Laser spectroscopy VI (H.P. WEBER and W. LUTTY Ed. - Springer 1983.

[28] A.R. EDMONDS, J. PICART, N. TRAN MINH and R. PULLEN, J. Phys. B 12, 2781 (1979).

[29] D. DELANDE, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Paris (1988).

[30] D. DELANDE and J.-C. GAY, Europhysics Letters 5, 303 (1988).

[31] H. RINNEBERG et al., Phys. Rev. Lett. 55, 382 (1985).

[32] J. NEUKAMMER, H. RINNEBERG, G. JONSSON, W.E. COOKE, H. HIERONIMUS, A. KOENIG, K. WIETZKE and H. SPINGER-BOLK, Phys. Rev. Lett. 55 1979 (1985).

TABLE CAPTIONS

Table 1 :

Values of the non-hydrogenic matrix elements of the dipole (d_i) for the situation considered in Fig. (9). They are evaluated through Eq. (20) and reference [28] in atomic units for m = 1 states. Notice that the phase convention here and in [28] is : radial wavefunctions are positive at infinity.

$$d_1 = \langle n+3\ P|\ z\ |n+2\ D\rangle = 0.66\ n^2$$

$$d_2 = \langle n+3\ P|\ z\ |n+3\ D\rangle = 0.08\ n^2$$

$$d_3 = \langle n+2\ D|\ z\ |n\ F\rangle = 0.56\ n^2$$

$$d_4 = \langle n+2\ D|\ z\ |n+4\ P\rangle = 0.21\ n^2$$

$$d_5 = \langle n\ F|\ z\ |n+3\ D\rangle = 0.50\ n^2$$

$$d_6 = \langle n+4\ P|\ z\ |n+3\ D\rangle \simeq d_1$$

$$d_7 = \langle n+3\ D|\ z\ |n-1\ F\rangle = -0.08\ n^2$$

$$d_8 = \langle n+2\ D|\ z\ |n+1\ F\rangle = -0.06\ n^2$$

$$d_9 = \langle n-1\ F|\ z\ |n+2\ D\rangle \simeq d_5$$

$$d_{10} = \langle n+3\ D|\ z\ |n+1\ F\rangle \simeq d_5$$

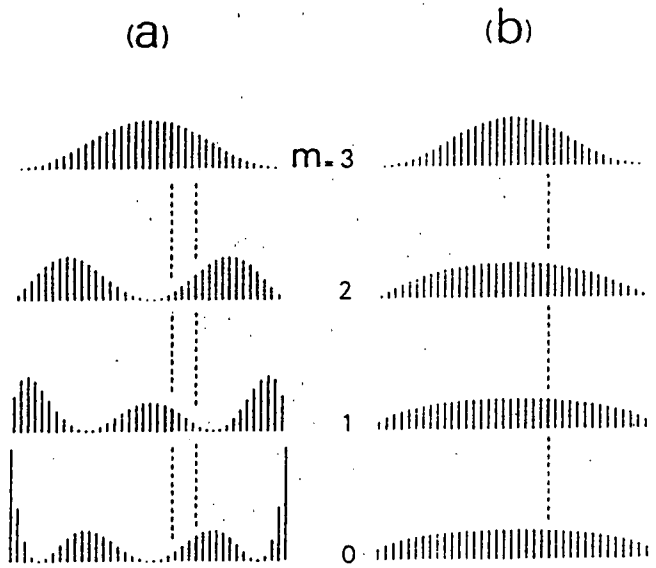


Figure 1

Comparison of the spectrum and oscillator strengths distribution for the complete (a) and incomplete (b) Stark manifolds. Removing one level shifts the spectrum by ω_s. But as the spectra of the complete manifolds are also shifted by ω_s according to m being odd or even, this makes the incomplete m = 0,1,2 manifold spectra very similar to the spectra of a complete m =3 manifold. In addition the distribution of the F state becomes similar.

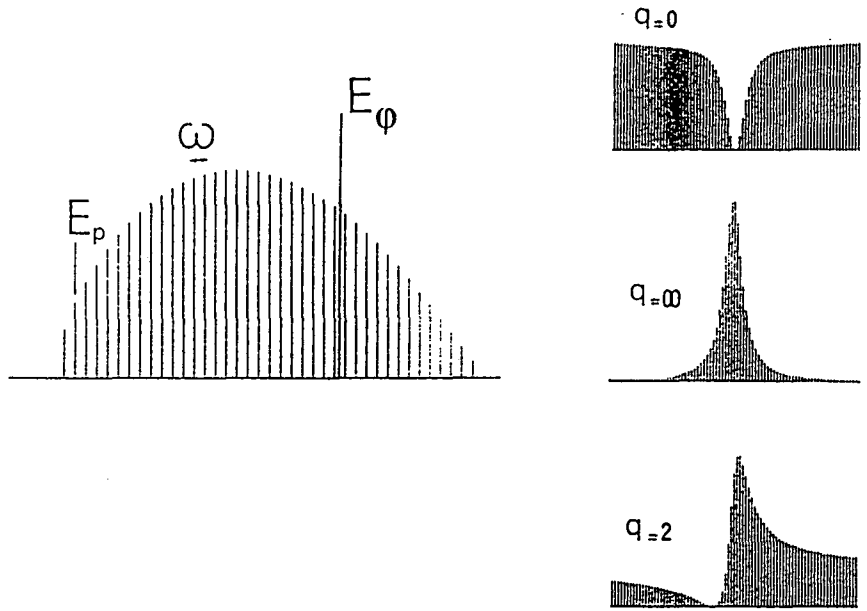


Figure 2

One discrete state interacting with a quasi-continuum of discrete states. The interaction may lead to the generation of Fano shaped profiles in optical excitation.

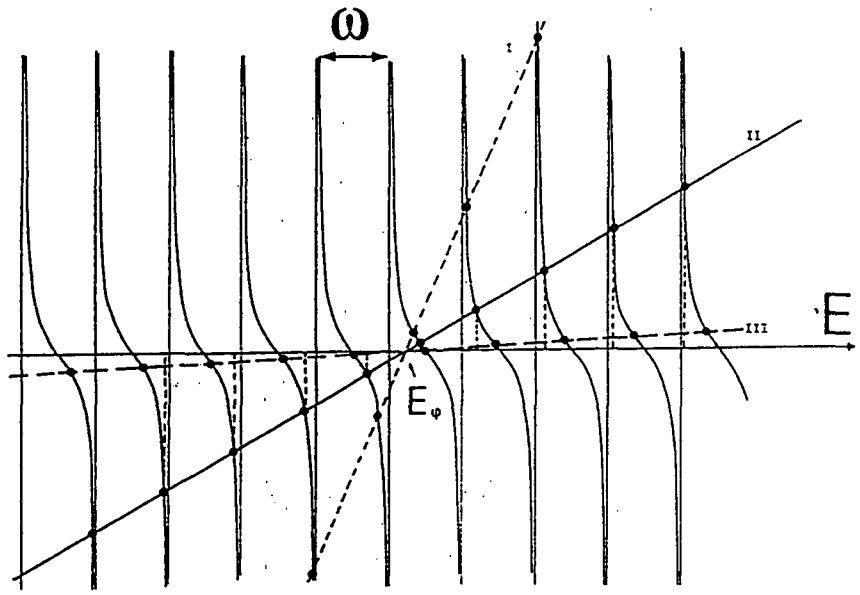


Figure 3

Graphical solution of the eigenvalue equations (case of an equally-spaced infinite manifold). The unperturbed energies E_φ are poles of $f(E)$. The resulting spectrum is obtained through the intersection of $f(E)$ with a straight line $\frac{\omega}{\pi|V|^2}(E-E_\varphi)$ in case of constant coupling. According to the slope $\frac{\omega}{\pi|V|^2}$ one obtains the anticrossing regime (I), the Fano type situation (several levels around E_φ are affected) (II) and strong redistribution (III) in which all the energies are shifted by $\frac{\omega}{2}$

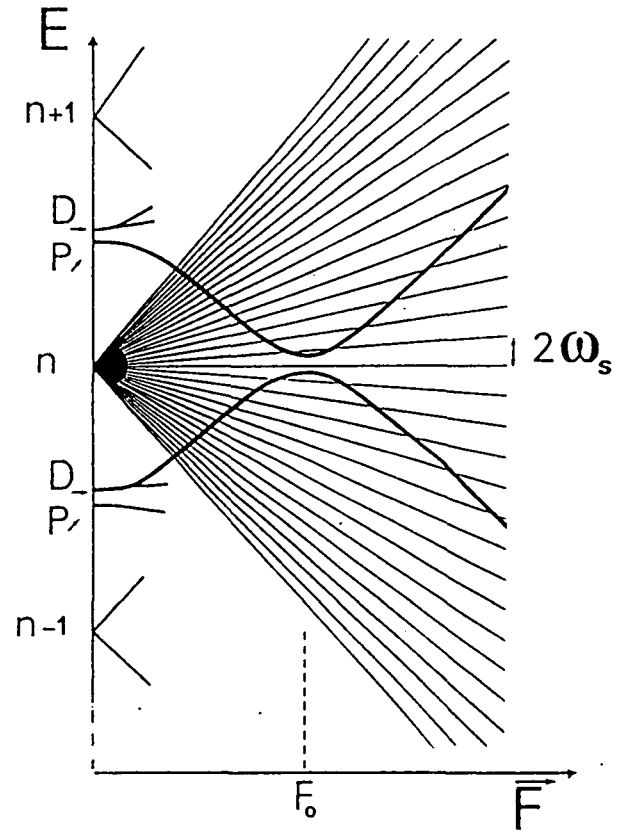


Figure 4

Schematic representation of the situation of two discrete states interacting with a quasi-continuum of discrete states. This refers to the situation in Caesium for m = 1 states. Interference effects at anticrossings lead to the decoupling of one state (stabilization) from the other channels.

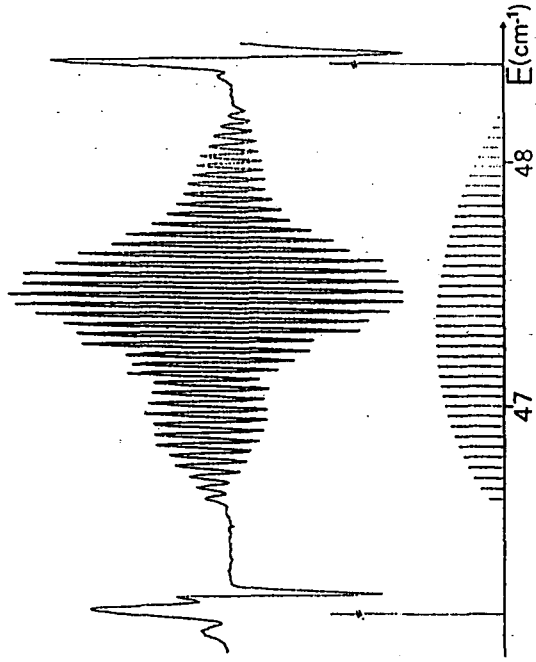


Figure 5

Linear Stark effect of the (n = 42, m = 1) incomplete manifold of Caesium at F = 7.30 V/cm. The 39 components are spaced with $2\omega_s$ = 1.18 GHz (Doppler limited - frequency modulation of the laser). The P and D lines from non-hydrogenic states are seen on both sides. (Energy E in excess of 16700 cm^{-1}).

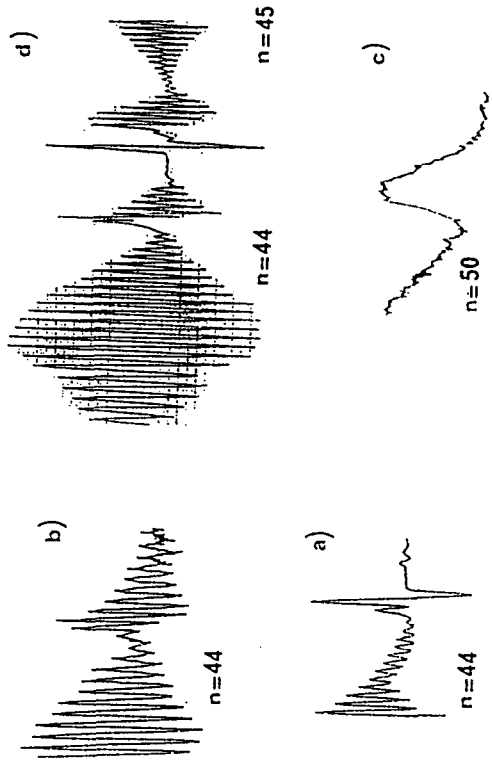


Figure 6

Experimental examples of pseudo-Fano profiles seen in various conditions of n and F field values. Accrding to the magnitude of the spacing $2\omega_s$ compared to the Doppler width (1 GHz), the phenomena may look continuous or not [18]. (a) F = 6.36 V/cm (FM) (b) F = 9.17 V/cm (FM) (c) F = 4.5 V/cm (AM) (d) F = 8.40 V/cm (FM)

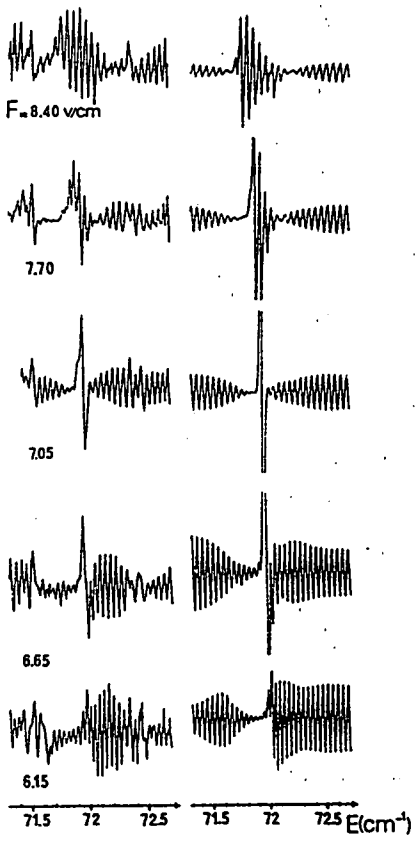


Figure 7

Stabilization of a discrete state at the center of the n = 54 manifold (FM spectroscopy - Energy E in excess of 16700 cm^{-1}). The evolution of the phenomena can be tracked on a large range of field values (F = 6.14, 6.66, 7.04, 7.72, 8.42 V/cm from bottom to top) around the decoupling which takes place between 7 V/cm and 7.25 V/cm. The width of the line is then about 1 GHz (Doppler width). Comparison with the numerical theory shows satisfactory agreement with good reproduction of the main characters of the patterns but for the absolute values of the intensities (see text). The same phenomenon is shown at F = 7.25 V/cm in the inset of FIG(8), with AM techniques. The broad modulation results from the other discrete state interfering with the manifold states which generates a Fano profile.

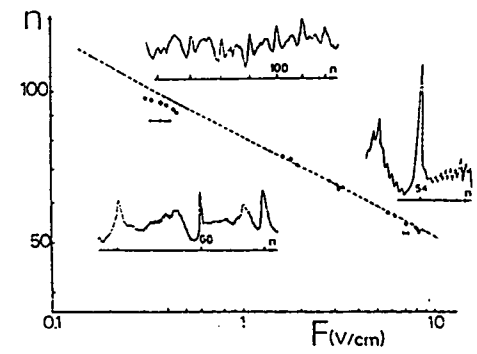


Figure 8

Log-Log plot of the decoupling field F_d for several n values between 50 and 100. The dotted line represents the theoretical prediction ($F_d\ n^3$ = 0.67 - from section 4.3-). Experimental records with AM techniques are shown in the insets exhibiting various stages of the stabilization process. (Field values : F=0.35V/cm for n=96 to 102; F=4.25V/cm for n=59 to 61; F=7.25V/cm for n=54)

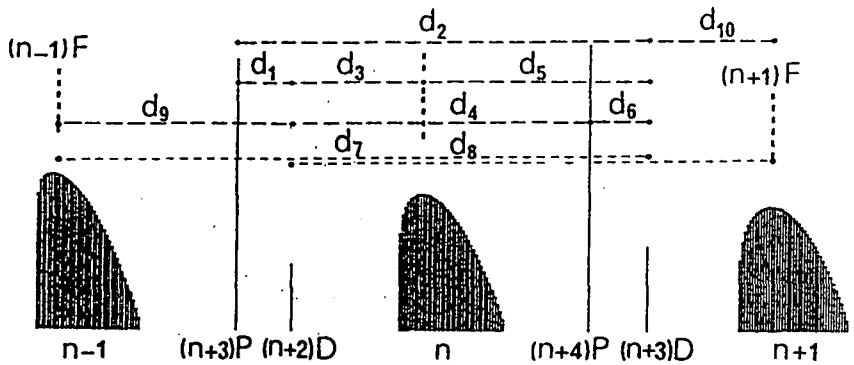


Figure 9

Stark effect on m = 1 states of Caesium. The matrix elements d_i of the dipole can be evaluated simply from reference [28] and are all what is needed for understanding the experimental results on Fano-profiles and stabilization. Their numerical values are given in Table 1.

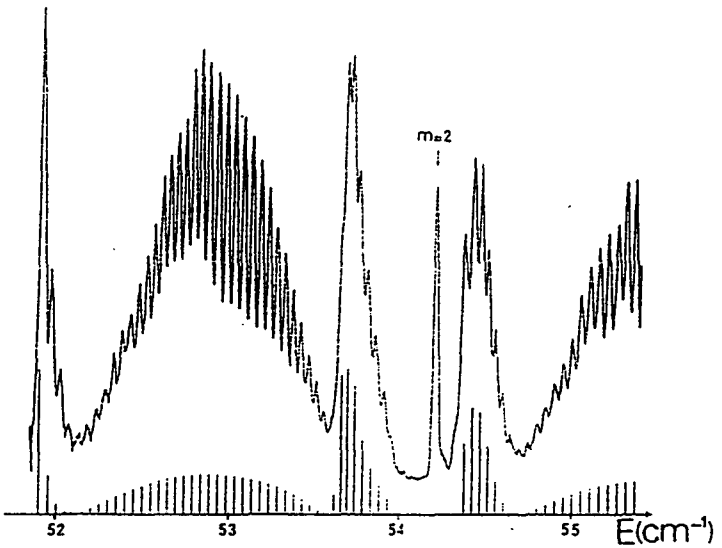


Figure 10

Fano profile generation in the interaction of non-hydrogenic m = 1 (P,D) states with the n = 44 and 45 incomplete manifolds ((F = 8.40 V/cm) - Energy E in excess of 16700 cm^{-1}). The difference in the appearance of the profiles (φ^-_{45}) and (φ^+_{45}) illustrates the main point in the theory of Fano profiles. The shift Δ due to the interference effect is high energy. The shift due to the variations of the coupling on the manifold is outwards. This leads to an enhancement of the asymmetry on the high energy wing of the manifold and to a compensation on the low energy wing. This general character of the patterns is stable whatever the n value. Comparison with numerical simulations reveal excellent agreement for both the positions and shapes. But the experimental intensities of the states of the manifold are too intense due to contributions from m = 2 states. Actually the [m = 2, 47D] line is seen with high intensity, with a width comparable to the Doppler width.

III - ATOME DE RUBIDIUM EN CHAMP ELECTRIQUE ET EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE PERPENDICULAIRES

Nous présentons ci-dessous un article (à paraître dans Phys. Rev. A) concernant le spectre de l'atome de Rubidium en champ électrique faible et en champ magnétique et électrique perpendiculaires faibles.

Cette étude se situe dans le régime d'"inter-ℓ-mixing" où les différents multiplets hydrogénoïdes ne sont pas mélangés. Nous montrons que, dans ces conditions, la dynamique du système est dominée, comme pour l'atome d'hydrogène, par les propriétés de symétrie des interactions vis-à-vis de la symétrie dynamique SO(4) du champ coulombien. Elle constitue à ce jour l'unique observation expérimentale de la prévision faite par PAULI en 1926 [2].

Cet article est complété par quelques observations sur les effets collisionnels, sur l'effet Zeeman et sur les spectres obtenus en champ fort (voir aussi la thèse de troisième cycle de F. PENENT, réf. [240]).

III-1. Effets collisionnels

Notre cellule "heat-pipe" permet d'étudier facilement l'effet des collisions Rb**-Rb à faible pression (sans gaz tampon).

Nous travaillons dans la gamme 10^{-3} à 10^{-1} Torr et nous observons l'élargissement et le déplacement des raies atomiques à deux photons sans effet Doppler. La figure (V-9) montre l'allure générale d'une raie atomique ($5S_{1/2} \rightarrow 34S_{1/2}$). On observe un fond élargi par effet Doppler ($\simeq$ 1,4 GHz) et une raie étroite ($\simeq$ 20 MHz) correspondant à l'excitation sans effet Doppler. En modulation de fréquence du laser, la raie étroite présente une forme en dispersion. Le rapport signal/bruit est de l'ordre de 1000. Dans les meilleures conditions (utilisation d'une cavité Fabry-Perot augmentant l'intensité lumineuse), ce rapport atteint 30000.

Les raies sont élargies et déplacées sous l'effet des collisions. Notre but n'étant pas l'étude de ce phénomène, nous nous sommes contentés de mesurer grossièrement l'élargissement et le déplacement. L'incertitude principale sur le résultat provient de la mesure de la pression par une simple jauge de Penning. Nous l'estimons à quelques dizaines de %.

Dans la gamme 10^{-3} à 10^{-1} Torr, l'élargissement et le déplacement (vers le rouge) sont linéaires en pression. On obtient les valeurs suivantes :

Transition ($5S_{1/2}$, F=3 → $32S_{1/2}$)

$$\begin{cases} \text{Elargissement : } \Delta\nu = 1{,}8 \text{ GHz/Torr} \\ \text{Déplacement : } \Delta\nu = -1{,}0 \text{ GHz/Torr} \end{cases} \qquad \text{(V-6)}$$

Transition ($5S_{1/2}$, F=3 → $30D_{3/2}$ et $30D_{5/2}$)

$$\begin{cases} \text{Elargissement : } \Delta\nu = 1{,}5 \text{ GHZ/Torr} \\ \text{Déplacement : } \Delta\nu = -1{,}0 \text{ GHz/Torr} \end{cases} \qquad \text{(V-7)}$$

Pour les états plus excités (n = 40 à 70), nous avons vérifié que le déplacement est sensiblement le même et l'élargissement lentement décroissant avec n. Nos résultats sont en bon accord avec les observations des références [284][285].

A basse pression (P≃1mTorr), nous obtenons des raies très fines dont la largeur (≃3MHz) est limitée par les collisions résiduelles (≃2MHz) et le temps de transit dans le faisceau laser (≃1,5MHz) (cf. Fig. V-10).

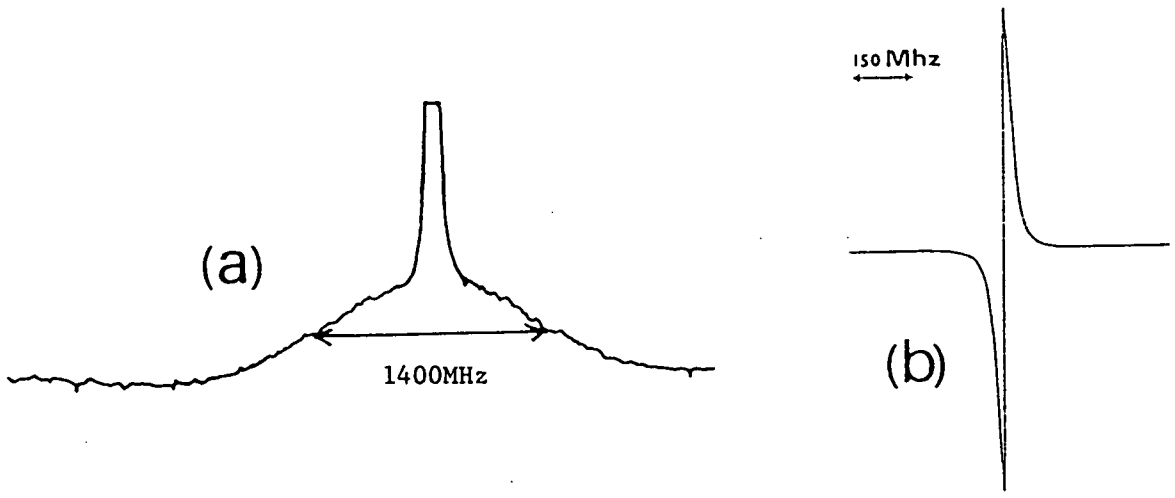


Figure V-9 : Raie atomique ($5S_{1/2}$, F=3 → $34S_{1/2}$) du Rubidium

(a) "Basse résolution". On observe la raie étroite correspondant à l'excitation sans effet Doppler et un fond élargi (≃1400 MHz) par effet Doppler

(b) Détail de la raie étroite (≃20 MHz) observé en modulant la fréquence du laser (courbe en forme de dispersion)

III-2. Effet Zeeman

Le Rubidium naturel comporte deux isotopes : ^{85}Rb (abondance 78%, spin nucléaire 5/2) et ^{87}Rb (abondance 22%, spin nucléaire 3/2). Chaque isotope possède deux niveaux de structure hyperfine dans l'état fondamental $5S_{1/2}$.

Pour des états de Rydberg très excités, la structure hyperfine n'est pas résolue (< 1 MHz). En revanche, la structure fine des états $D_{3/2}$-$D_{5/2}$ est résolue. En l'absence de champ extérieur, on observe donc

4 raies sur une transition 5S → nS et 8 sur une transition 5S → nD [240].

En présence d'un champ magnétique faible, chaque niveau est décomposé en sous-niveaux Zeeman hyperfins (pour l'état fondamental) ou fins (pour l'état excité). Il en résulte l'apparition d'un nombre énorme de raies dans les spectres : 40 transitions possibles pour 5S → nS, 200 pour 5S → nD. Dans le cas le plus simple où le laser est polarisé parallèlement au champ magnétique, les règles de sélection font que 34 et 80 composantes sont respectivement visibles (voir Figure de l'article joint). Nous avons vérifié que les positions et les intensités de ces raies sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

Sur la figure (V-10), on voit les 11 composantes de la transition ($5S_{1/2}$, F=3 → $32S_{1/2}$) dans un champ B = 22 Gauss. Les composantes sont équidistantes de 10,4 MHz et les intensités sont dans les rapports (1,2,3,4,5,12,5,4,3,2,1). Remarquons que, malgré la faible valeur du champ magnétique, les composantes (largeur ≃ 3 MHz) sont parfaitement résolues.

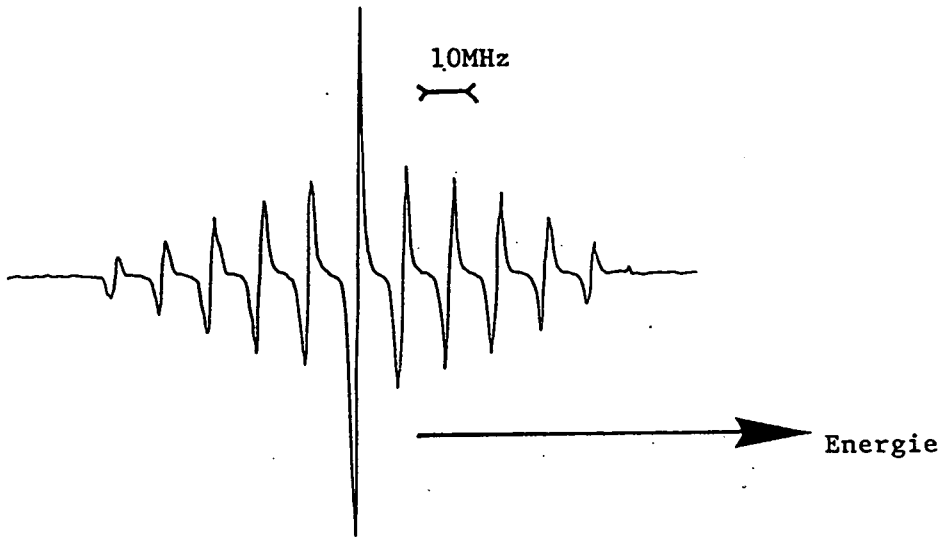


Figure V-10 : Effet Zeeman sur la transition ($5S_{1/2}$,F=3 → $32S_{1/2}$) du Rubidium (B = 22 Gauss). Les 11 composantes distantes de 10,4 MHz sont parfaitement résolues (largeur 3 MHz). Les intensités sont (1,2,3,4,5,12,5,4,3,2,1).

Quand le champ magnétique devient plus intense, les différentes composantes des raies s'enchevêtrent. Le spectre prend alors une allure extrêmement complexe et est difficilement exploitable.

A champ magnétique fixé, la structure des sous-niveaux Zeeman hyperfins est connue. On peut donc traiter les spectres expérimentaux sur ordinateur en recherchant les corrélations entre les raies correpondant au même niveau excité à partir de ces différents niveaux hyperfins. On simplifie alors considérablement les spectres : les 34 composantes de la raie $5S_{1/2}$ → $nS_{1/2}$ se résument à 2 seulement (m_s = ± 1/2).

Malheureusement, cette analyse des corrélations n'est pas possible pour les sous-niveaux des états excités (mélangés entre eux par interaction diamagnétique et interaction spin-orbite). Nous n'avons pas réussi à

dépouiller de façon satisfaisante les spectres obtenus en champ élevé, ceux qui concernent le diamagnétisme. Les mêmes effets rendront le cas de l'hydrogène à haute résolution, un "système simple" pénible à analyser.

III-3. Champs électrique et magnétique perpendiculaires

Outre les résultats présentés dans l'article ci-joint, nous avons observé des spectres du Rubidium en champs électrique et magnétique perpendiculaires intenses. Dans ces conditions, aucune constante du mouvement (hormis l'énergie) n'est connue. Le spectre est très complexe, mais les raies atomiques ont toujours une faible largeur ($\sim$ 30 MHz compatible avec une largeur collisionnelle). La figure (V-11) montre un spectre typique obtenue dans la région $n^* = 1/\sqrt{-2E} \simeq 62$ dans des champs électrique (11,2 V/cm) et magnétique (412 Gauss) tels que :

$$\begin{cases} Fn^4 \simeq 0{,}032 \\ \gamma n^3 \simeq 0{,}042 \end{cases} \quad \text{(unités atomiques)} \qquad \text{(V-9)}$$

Le champ électrique est environ égal à la moitié du champ critique d'ionisation (F = 22 V/cm), mais le spectre reste quasi-discret. Nous n'avons pas réussi à y identifier des structures, à y trouver le fil d'Ariane. Celui-ci doit être cherché en premier lieu dans une approche théorique adaptée.

A champ plus élevé (ou n^* plus élevé), on constate une disparition progressive des raies atomiques étroites. Rappelons qu'en l'absence de champ magnétique, les niveaux quasi-discrets disparaissent pour le champ électrique critique d'ionisation (cf. Eq. IV-56). La présence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique semble jouer un rôle stabilisant que divers modèles ont suggéré [286][287].

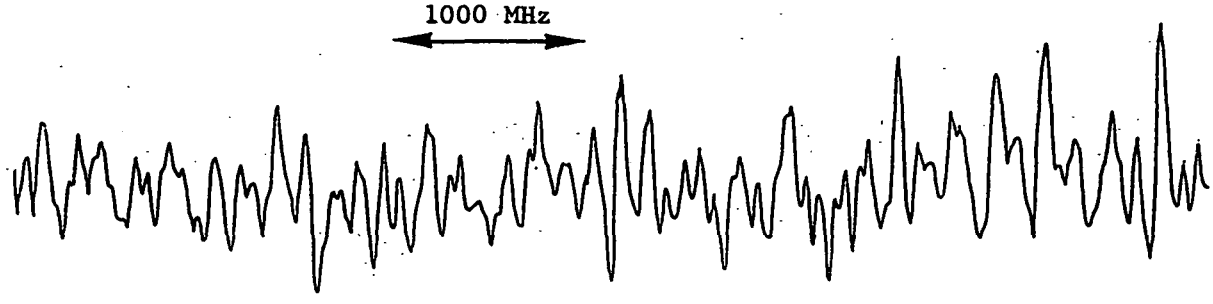


Figure V-11 : Spectre typique du Rubidium en champs électrique et magnétique perpendiculaires intenses (F = 11,2 V/cm ; B = 412 Gauss ; $n^* = 1/\sqrt{-2E} \simeq 62$). Toutes ces structures sont parfaitement reproductibles!

RYDBERG STATES OF RUBIDIUM IN CROSSED ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

F. Penent[+], D. Delande and J.C. Gay

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S.*
Université Pierre-et-Marie-Curie
Tour 12, E01, 4 pl. Jussieu 75252 Paris Cedex 05, France.

ABSTRACT

The results of the experimental study of the Rydberg spectrum of Rubidium in crossed electric and magnetic fields are reported and compared with theoretical predictions. The present investigations have been conducted in the low field regime in which the paramagnetic and linear Stark interactions are perturbations to the Coulomb energy.

When quantum defects corrections are negligible, the SO(4) symmetry of the Coulomb interaction organizes the hydrogenic energy spectrum according to the law :

$$E_{n,k} = -\frac{R}{n^2} + \hbar k(\omega_L^2 + \omega_S^2)^{1/2}$$

where k is an integer such that $-(n-1) \leqslant k \leqslant (n-1)$, and ω_L, ω_S are respectively the Larmor and linear Stark frequencies. The experimental evidence for such a quantization is presented in Rubidium Rydberg series using Doppler-free two-photons spectroscopy. The role of quantum defects is incorporated into the theory and experimentally demonstrated.

* Associé au Centre National de la Recherche Scientifique, UA 18

+ Present address : L.P.O.C., Tour 12, E05

INTRODUCTION

Advances in tunable laser sources have allowed for a few years the controlled and highly efficient production of atoms in high Rydberg states. These Rydberg systems are a nearly perfect realization of Coulombic systems in 3-dimensions. Studies of their properties under static electric and/or magnetic external fields proved fruitful. Especially, the combined experimental-theoretical efforts in the area lead to considerable progress in the understanding of basic problems as Stark effect and diamagnetism (1).

Understanding the physics of atoms in combined electric and magnetic fields is still a challenge, due to the lack of any constant of the motion. Physical implications are important. For example, in vapour phase conditions, applying a $\vec{B}$ field on atoms results in the appearance of the so-called motional electric field in the atom rest frame. A good knowledge of the crossed fields situation is thus needed, even for dealing with atomic diamagnetism (2). Several phenomenological models have also pointed out the existence of a double well behaviour (3)-(5), modelling an atomic Penning trap, which suggests the possible existence of new classes of atomic states or resonances (6).

The experimental and theoretical results which are reported in this paper can be considered as the first step towards the solution of the crossed $(\vec{E}, \vec{B})$ fields problem. We consider a situation in which the electric and magnetic perturbations are small corrections to the Coulomb energy.

The quantum theory of this low field regime was established by Pauli in 1926 (7)-(11). In this regime, the SO(4) symmetry of the Coulomb problem is broken by the external field perturbation. The analysis of our experimental results makes use of these concepts on Coulomb symmetry which are recalled in Section 1. In Section 2, the role of non-coulombic corrections to the potential is considered. The experimental set-up is

described in Section 3 and the experimental technique in Section 4. In Section 5, experimental results are discussed and interpreted.

Atomic units are used throughout the text. Writing $e^2 = q^2/4\pi\varepsilon_0$ (q the electron's charge) and R the Rydberg constant, the unit of energy is $2R = me^4/\hbar^2$. The atomic unit of electric field is thus $E_c = m^2e^6/|q|\hbar^4 = 5.14 \times 10^9$ V/cm. The atomic unit of magnetic field is $B_c = m^2e^4/|q|\hbar^3 = 2.35 \times 10^9$ G. In the following, the fields are assumed to be parallel to z axis ($\vec{B}$ field) and parallel to x axis ($\vec{E}$ field).

1. THE HYDROGEN ATOM IN WEAK CROSSED FIELDS

Assuming the proton infinitely massive, the non-relativistic hamiltonian at first order in ($\vec{E}$, $\vec{B}$) fields is :

$$H = H_0 + W$$
$$H_0 = p^2/2m - e^2/r \qquad (1)$$
$$W = -(q/2m)\vec{B}.\vec{l} - q\vec{E}.\vec{r}$$

in the cylindrical gauge. $\vec{l}$ is the angular momentum ($\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$). The paramagnetic and dipolar electric terms are perturbations to the Coulomb hamiltonian H_0. The diamagnetic interaction is neglected.

1.1. The SO(4) treatment of the low field regime

Solving (1) requires to apply perturbation theory to the n^2 degenerated n Coulomb shell. The solution is readily deduced under closed form introducing the generators of the SO(4) symmetry group of the non-relativistic Coulomb interaction. Writing $\vec{a}$ the Runge-Lenz vector with :

$$\vec{a} = (-2mH_0)^{-1/2}[(\vec{p} \times \vec{l} - \vec{l} \times \vec{p})/2 - me^2\vec{r}/r] \qquad (2)$$

the set ($\vec{l}$,$\vec{a}$) is well-known to build the six components of an angular momentum $\vec{\mathcal{L}}$ in a 4-dimensional space (8)(9)(12). The components of $\vec{\mathcal{L}}$ commute with the Coulomb hamiltonian H_0 which establishes the SO(4) invariance of the bound spectrum.

In a given n shell, $\vec{\tau}$ identifies with $-3/2\, n\vec{a}$ (the so-called "Pauli replacement" (7)) and the perturbation W is expressed as a linear function of the generators :

$$W = \vec{\omega}_L.\vec{l} + \vec{\omega}_s.\vec{a} \qquad (3)$$

where $\vec{\omega}_L = -q\vec{B}/2m$ is the Larmor frequency and $\vec{\omega}_s = 3/2(4\pi\varepsilon_0\hbar/mq)n.\vec{E}$ is the linear Stark one.

1.2. The crossed fields spectrum in the low field limit

The conventional way for dealing with Eq.(3) is to introduce the two operators

$$\vec{j}_1 = \frac{1}{2}(\vec{l} \mp \vec{a}) \qquad (4)$$

They fulfill the commutation relations $[j_{i1}, j_{jk}] = i\delta_{ij}\cdot\varepsilon_{1km}\cdot j_{im}$ (with i,j = 1,2) of two commuting angular momenta in three dimensions. Furthermore $j_1^2 = j_2^2 = j(j+1)$ and $j = (n-1)/2$ follow directly from $\vec{l}.\vec{a} = 0$ and $l^2 + a^2 + 1 = -1/2$ Ho.

Hence, the perturbation W can be written down :

$$W = \vec{\omega}_1.\vec{j}_1 + \vec{\omega}_2.\vec{j}_2 \qquad (5)$$

$$\vec{\omega}_{1_z} = \vec{\omega}_L \mp \vec{\omega}_s$$

The quantization scheme is (j_1^2, j_2^2 $j_{1\omega_1}$ $j_{2\omega_2}$) leading to :

$$E_{nk} = -\frac{1}{2n^2} + k.\omega \qquad (6)$$

$$-j \leqslant mi \leqslant j \quad -(n-1) \leqslant k = m_1 + m_2 \leqslant (n-1)$$

where $\omega = (\omega^2_s + \omega^2_L)^{1/2}$ is the modulus of $\vec{\omega}_1$ and $\vec{\omega}_2$.

The n^2-degenerate manifold is thus split into (2n - 1) sublevels labelled with the integer k which measures the sum of the quantized projections of $\vec{j}_1$ and $\vec{j}_2$ onto respectively the $\vec{\omega}_1$ and $\vec{\omega}_2$ axis (cf. Fig.(1) and (2)). The remaining degeneracy of the k sublevel is n-|k|.

In 1984, we first noticed (13) that another description is possible. The operator $\vec{\lambda}$ (a_x, a_y, L_z) (13)-(16) is a 3-dim angular momentum, the

eigenvalues which are $\lambda^2 = \lambda(\lambda + 1)$ with $0 \leqslant \lambda \leqslant n - 1$. The perturbation W is expressed as :

$$W = (\vec{\omega}_L + \vec{\omega}_s).\vec{\lambda} = \vec{\omega}_2.\vec{\lambda} = k.\omega \qquad (7)$$

and is diagonal in the $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda_{\omega_2})$ quantization scheme. Obviously, the degeneracy of the $\lambda_{\omega_2} = k$ sublevel on λ is $n - |k|$ according to $|k| \leqslant \lambda \leqslant n - 1$.

1.3. Some characters of the eigenfunctions

The angle α between $\vec{\omega}_2$ and $\vec{B}$ field plays an important role. Its expression is :

$$\alpha = tg^{-1}(\omega_s/\omega_L) \qquad (8)$$

The Zeeman ($\alpha = 0$) and linear Stark regimes ($\alpha = \pi/2$) are limiting cases of the crossed field quantization. But from (6) or (7), the energy diagram structure is the same whatever the α value.

The eigenfunctions at fixed (E,B) are deduced through a rotation with axis $\vec{n}$ along $\vec{B} \times \vec{E}$ from either limits. Their expressions from the Zeeman limit are (see Appendix I) :

$$|j_1^2\ j_2^2\ m_1\ m_2\rangle_{\omega_{1\ 2}} = e^{i\alpha\vec{j}_1.\vec{n}}\, e^{-i\alpha\vec{j}_2.\vec{n}}\, |j_1^2\ j_2^2\ m_1\ m_2\rangle_z$$

$$|j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ k\rangle_{\omega_2} = e^{-i\alpha\vec{\lambda}.\vec{n}}\, |j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ k\rangle_z \qquad (9)$$

The generator being $\lambda_y = a_y$, such a rotation is <u>not</u> of the usual geometrical type (the generator of which being a component of $\vec{l}$) [13].

Finally, parity Π_z along $\vec{B}$ field is a symmetry opération. The $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda_{\omega_2})$ eigenstates have defined $\Pi_z = (-)^{n-\lambda-1}$. Conveniently symmetrized expressions in the $(j_1^2\ j_2^2\ j_{1\omega_1}\ j_{2\omega_2})$ scheme are odd or even under the exchange of $\vec{j}_1$ and $\vec{j}_2$.

2. ALKALI ATOMS IN CROSSED FIELDS. THE INCOMPLETE SO(4) MANIFOLD APPROACH

In alkali Rydberg atoms, non-coulombic corrections to the potential induce a breaking of the SO(4) symmetry. This leads to the quantum defects of the zero-field energy levels which are usually important for $l \leqslant 2$ states (e.g. in Rb, $\delta(S)=3.13$, $\delta(P)=2.64$, $\delta(D)=1.35$ while $\delta(F)=0.017$).

As long as the external field perturbation is small compared with quantum defects corrections δ/n^3, the S, P and D states present a non-hydrogenic behaviour in field, exhibiting orbital Zeeman effect, diamagnetic and quadratic Stark shifts.

But states with $l \geqslant 3$ with negligibly small quantum defects are <u>nearly degenerate</u>. They build an <u>incomplete</u> [17] hydrogenic manifold, with $(n^2 - 9)$ degeneracy.

2.1. Quantization of the incomplete manifold in crossed-fields

The use of the resolvent formalism [17]-[22] allows to understand most of the structure of the energy diagram at low fields, while relying on symmetry considerations [18][20] (Appendix II). The energy levels in crossed-fields are matched through the formula [18]-[20] :

$$E_{nk^*} = -\frac{1}{2n^2} + W_{nk^*} \qquad (10)$$

with $W_{nk^*} = k^*.(\omega_L^2 + \omega_s^2)^{1/2}$

k^* plays the role of an effective quantum number.

Most of the states of the incomplete manifold are still <u>exactly</u> quantized according to the hydrogenic law (Eq.(7). Hence, k^* in Eq.(10) is integer and constant whatever (E,B) fields. These states are not perturbed by the incomplete character of the manifold. Hence, they are not coupled through W to the (S,P,D) states.

The states coupled through W to the (S,P,D) ones [18], contain a non-zero component on the l = 3 wavefunctions. Their behaviours slightly depart from the hydrogenic law : k* in Eq. (10) is non-integer and depends on (E,B) fields.

Coupling is through the Stark interaction to the five "D" channels. Hence, for each k value, there are only five states (3 even Π_z and 2 odd Π_z states) which should depart from the hydrogenic law (k* non-integer). The (n - |k| - 5) remaining ones are unperturbed. Furthermore, the Zeeman interaction leads to no coupling which explains that the behaviour in the Zeeman limit is hydrogenic (k* integer, see next section 2.2).

2.2. The Zeeman-Stark transition in the diagram

The plot on Fig. (3) represents the variations of k* against $\alpha = tg^{-1}(\omega_S/\omega_L)$ for the n = 34, even Π_z incomplete manifold. For the sake of clarity, the states exactly quantized according to the hydrogenic law are not represented (they would be represented with (n - |k| - 5) straight lines, $k = c^{st}$, for each integer k value).

The departure from the hydrogenic behaviour ($k^* = k + \delta k$ non-integer) becomes noticeable when :

$$\frac{k}{n} = \sin\left[\alpha + \sin^{-1}(l^*/n)\right] \qquad (11)$$

This is established semi-classically in Appendix III. l* is the minimum value of l contained in the manifold (for l* = 0 the manifold is complete).

2.3. Interaction between non-hydrogenic states and the incomplete manifold

A key point in connection with experimental studies reported in sections (3)-(5) lies in the analysis of the interactions between the non-hydrogenic states (S, P and D) and the incomplete manifold [18][19].

Obviously, the states of the manifold which are exactly quantized according to the hydrogenic law (Eq.(7)) or (10) with k* integer) are not coupled to the non-hydrogenic (S, P, D) ones. The two sets of energy curves cross each other in the low field regime.

The states quantized according to Eq. (10) (k* non-integer, cf. Fig. (3)) are coupled to the non-hydrogenic (S, P, D) ones and lead to anticrossings of the energy curves.

The situation of the S series is of special experimental interest (cf. Fig. (4)). The coupling through the Stark interaction is at third order in the $\vec{E}$ field and leads to sharp anticrossings. In the Zeeman limit, the anticrossings should disappear [18].

3. EXPERIMENTAL SET-UP

A schematic view of the experimental set-up is shown on Fig. (5). C.W. dye laser excitation of atomic Rubidium using Doppler-free two-photons spectroscopy is performed under vapour phase conditions. The Rb cell allows thermoionic detection of the ions, produced from the Rydberg atoms [18][19].

3.1. The tunable C.W. dye laser

This is an R6G, Ar^+ pumped ring dye laser [18][23] which delivers about 800 mW single mode power at $\lambda \sim 5900$ Å. The frequency is servo-controlled to within 1 MHz accuracy. Locking on an external Perot-Fabry cavity allows 140 GHz single mode pressure scans of the frequency.

The frequency is measured to within 1 MHz relative accuracy by means of a 75 MHz free spectral range Perot-Fabry interferometer.

3.2. The Rubidium cell and field arrangements

The cell with silica Brewster-angled windows contains the electrodes that allow the application of a small electric field (supplied with a battery) in the range 0-25 V/cm between a plate and a mesh spaced from 4.2 mm (see inset Fig. (5)). Another closed compartment aside from the interaction region contains a 800 K heated tungsten wire, 0.15 mm in diameter, allowing this device to work as a thermoionic detector (24)(25).

The typical vapour pressure is about 10^{-2} Torr and kept low enough in order to limit chemical attack of the Brewster windows.

The magnetic field is produced by means of air coils in Helmholtz positions giving up to 720 G. The Earth Field (about 0.2 G)is not compensated. The $\vec{E}$ and $\vec{B}$ fields are crossed to within 2°.

3.3. Doppler-free two-photons optical arrangement

The laser beam is focussed into the interaction region by means of two lenses and retrofocussed with a spherical mirror. A Faraday optical insulator avoids retrofocussing into the laser cavity. Experimental conditions for achieving efficient Doppler-free two-photons excitation have been extensively discussed (26). It has been shown that most of the signal comes from atoms located in a volume defined by the waist of the laser beam and its Rayleigh length. In order to increase the electric field homogeneity to better than 1 %, we used a Rayleigh length of 2 mm and a waist of 20 µm. Power shift and broadening are negligible (18).

3.4. Two-photons lineshapes and intensities in Rubidium

Natural Rubidium which is used in the experiments contains 72 % ^{85}Rb (nuclear spin I = 5/2) and 28 % ^{87}Rb (I = 3/2). The hyperfine structures of the ground state $5S_{1/2}$ are respectively 6.835 GHz and 3.036 GHz, while completely negligible in high Rydberg states.

In contrast the fine structure of the nP and nD levels is not negligible for $n \simeq 40$ while the one of the F,G,H,... levels is smaller than 1 MHz (19)(27)-(30). Quantum defects are large for the nS, nP and nD series. But they are negligible for the nF, nG, nH,... states with $l \geqslant 3$ which build an incomplete manifold (see section 2). So far as one considers only the nS and incomplete manifold states, both the fine and hyperfine structures are negligible. Thus, one deals with a purely orbital problem in the excited states.

Doppler-free two-photons transitions in zero-field take place between the 5S and nD or nS states. Use of general formula for the two-photons probability (26) leads to, for the ^{85}Rb ($5S_{1/2}$, F = 3) $\rightarrow$ $nS_{1/2}$ transition (28) :

$$A = 1.2 \times 10^{-11} \left(\frac{\mathcal{P}}{S}\right)^2 n^{-3}.\mathrm{sec}^{-1}$$

where ($\mathcal{P}$/S) is the power per unit surface (W/cm^2). The number of atoms excited per unit time is thus $N_{nS} \sim N_o.(S/\mu).S.A.$ where N_o is the atomic density, (S/µ) the Rayleigh length and S the surface of the laser beam at waist. One deduces $N_{37S} \sim 10^{10}$ atoms/sec., which assuming complete ionization and an amplification factor of 10^3 in the thermoionic detector, leads to an electronic current of 10^{-6}A. This agrees with the experimental results.

3.5. Frequency modulated thermoionic detection

The Doppler-free two-photons absorption signal is Lorentzian-shaped (the Doppler-limited Gaussian part is unnoticeable). Using frequency modulation of the laser (around 230 Hz), the lineshape is the derivative of the Lorentzian profile (19) as shown on Fig. (6). The depth of modulation ($\simeq$ 5 MHz) is adapted to the (collisional) width of the curves which are red-shifted by 5 MHz at maximum (29). Stray electric fields measured in situ are smaller than 20 mV/cm.

The use of frequency modulation of the laser combined with thermoionic detection leads to considerable enhancement of the signal to noise ratio. Using amplitude modulation, the time response of the detector is rather slow [25] ($\simeq$ 50 msec) due to strong perturbations of the space charge by the laser. On the contrary, with FM techniques, the diode keeps the same permanent working point and the response extends to higher frequencies (up to 1 kHz). This also applies successfully to the detection of Doppler-limited profiles [31].

3.6. Fields calibration in the interaction region

Direct calibration of the fields in the interaction region has been deduced from measurements of the field dependance of the nS, nP and nD "non-hydrogenic" series.

The magnetic field is measured to within 1 G accuracy in the interaction region, using hyperfine structure of the ground state and Zeeman splitting of the lines (see Fig. (6)). Measurements of the diamagnetic blue shift of the nS state have been done on the $|F = 3, m_F = \pm 3\rangle \rightarrow |nS, m_s = \pm 1/2\rangle$ two-photons transition which is free from paramagnetic shifts and decoupling effects. For the 37S state, the experimentally measured diamagnetic shift is $(3.27 \pm 0.02)10^{-4}$ MHz/G^2 in excellent agreement with non-hydrogenic perturbation theory [2] ($3.28\ 10^{-4}$ MHz/G^2).

The electric field calibration to within 0.5 % is deduced from the study of Stark effect on the nS, nP and nD series, for n ranging from 30 to 47 and several M values. Theoretical reproductions of the Stark maps (through diagonalization on 7 adjacent manifolds) to 5 MHz accuracy requires to input quantum defects with about 4 significant digits (values are extrapolated from previous measurements [18][28]). Such a sensitivity arises from a partial compensation in the quadratic Stark shifts. For example the nS Stark shifts come from the interaction with the (n + 2)P and (n + 1)P levels which are nearly symmetrically located on either side of the nS.

Determination of structural parameters of Rubidium (fine structure and static polarisabilities, see Table (1)) are in good agreement with previous measurements [29]. Static polarisabilities scale approximately as $n^7.E^2$ to within 2 % . Independant confirmation of the electric field calibration has been drawn from studies of the linear Stark behaviour (see Section 5.1.).

4. THE EXPERIMENTAL TECHNIQUES. FM ANTICROSSING SPECTROSCOPY

Direct optical excitation of the states of the incomplete manifolds being hardly possible at low fields, the key idea in the present experimental investigations on Rubidium is the one displayed on Fig. (4). The non-hydrogenic nS series present a weak field dependance and are efficiently excited with two photons. Tracking of their anticrossings with the energy levels of the incomplete (n - 3) manifold, as a function of E and B fields, allows to test the crossed-field quantization at nearly constant energy (in conditions similar to those in Fig. (1b)).

4.1. Anticrossings spectroscopy on the nS series

The field dependance of the nS energy curve (see Section 3.6.) is small such that $\delta \ll \Delta_0$ (see Fig. (4)). Coupling with the manifold establishes at third order in $\vec{E}$. The F state is approximately redistributed with $n^{-1/2}$ weight onto the manifold states. Hence the anticrossing width scales as $(n^2.E)^3(1/n^3)^{-2}n^{-1/2}$. This leads to the weak value $V = a.E^3.n^{23/2}$ (with $a = 1.1.10^{-19}$ MHz/(V/cm)^3 in good agreement with numerical calculations, section 5) such that $V \ll (\omega_s^2 + \omega_L^2)^{1/2}$. The interaction takes place in the weak coupling regime and leads to well - separated anticrossings. This is actually valid for n values between 30 and 45, with the present range of fields ($E \leqslant 20$ V/cm ; $B \leqslant 700$ G).

4.2. Experimental procedures and lineshapes

The method was checked by testing the linear Stark behaviour obeyed in the manifold. A typical signal corresponding to the n = 37 S anticrossing with the k* = -27.6 state of the n = 34 incomplete manifold is shown on Fig. 7.

The method has been extended to the crossed field situation. The only difference arises from the existence of several lines associated with the hyperfine Zeeman effect of the ground state. However, the dominant two-photons transition $|F = 3, m_F = \pm 3\rangle \rightarrow |nS, M_S = \pm 1/2\rangle$ is not affected by the magnetic field. Especially, there is a cancellation of the electronic spin contribution.

This transition has been used for the measurements of the anticrossings positions. As shown on Fig.(3)of reference (19), it is hardly possible to resolve the two-states under interaction . The passing through anticrossing is detected from the strong decrease of the signal.

4.3. Diabatic FM Doppler-free anticrossing spectroscopy

The previous method is well adapted to the detection of large anticrossings but becomes inefficient at vanishing widths. In this case, we made use of another scheme allowing direct recording of the anticrossing positions at fixed electric field, on the (0-700 G) $\vec{B}$ field range. It takes advantage of the smooth variations of the nS diabatic energy curve with B. The laser frequency (which is modulated) is servo-locked on the $|F = 3, m_F = +3\rangle \rightarrow |nS, m_S = +1/2\rangle$ atomic transition whatever B field. This is conveniently achieved by adding a small (5G) AC component (frequency 20 Hz) to the magnetic field. Further heterodyne analysis of the error signal allows (0-700 G) $\vec{B}$ field scans while the laser frequency is locked on the atomic transition[18][19][31]. The passing through anticrossings results in a perturbation of the energy curve of the nS state. This manifests as an error signal on the $\vec{B}$ field loop. The anticrossing signal is roughly the derivative of the FM Doppler-free one, or the second order derivative of a lorentzian curve, as shown on Fig. (8). Recording of the error signal directly gives the positions of the anticrossings as a function of B field. Such a record for n=34/37S and E=10.88V/cm is shown on Fig.8.

5. CROSSED FIELD QUANTIZATION OF THE INCOMPLETE MANIFOLD - EXPERIMENTAL RESULTS

The study has been led on the 37S/34 and 42S/39 anticrossings. From previous comments this supplies us with a picture of the crossed fields quantization on the orbital structure, at nearly constant electron's energy.

5.1. Linear Stark behaviour from anticrossing spectroscopy

The study of linear Stark effect allows independent confirmation of the electric field calibration (Section 3.6) and experimental determination of the coupling V between the nS and the states of the incomplete manifold through the widths of anticrossings. The anticrossings are detected in the vicinity ($\pm$ 100 MHz) of the nS energy curve (cf. Fig.(7)). The positions and widths of the anticrossings are given in Table 2. They agree to within 2 % with the theoretical ones.

5.2. Crossed field quantization of the incomplete manifold. Gross features

Compared to ref. (19), results have been extended in a significant way through the use of the scheme described in Section (4.3). Typical accuracies in the determination of the positions of anticrossings are 0.05 V/cm and 1G.

Plotting in coordinates (E^2, B^2), the positions of the anticrossings

with the nS diabatic energy curve results in a picture of the quantization obeyed in the incomplete manifold, at nearly constant energy. This is done on Figs. (9) and (10) where the points are the crude experimental results without any corrections[18,19]. This affords striking experimental evidence that the manifold states are approximately quantized according to Eq.(7) viz. $\Delta_o^2 / k^2 = (\omega_S^2 + \omega_L^2)$, thus establishing the reality of the crossed field "Pauli" quantization. (Δ_o is the zero-field energy spacing, cf. Fig. (4)). Furthermore, by comparing the slopes of the lines on the plots on Figs. (9) and (10), the n dependence of the linear Stark frequency ω_S is quite clearly exhibited [19].

Each straight line on the plots is associated a given k sublevel, where k measures approximately the quantized value of the projection of the anglular momentum $\vec{\lambda}$ (Eq. (7)) onto the $\vec{\omega}_2 = \vec{\omega}_L + \vec{\omega}_S$ axis (cf. Fig. (2)). The eigenfunctions associated with the data on Fig. (9) and (10) do not share any common geometrical character. That nevertheless the (E^2, B^2) organization is nearly perfect expresses the SO(4) symmetry of the Coulomb interaction [13].

5.3. Detailed analysis of the crossed field results

Small non-linearities in the (E^2, B^2) plots are clues that more detailed analysis is required, incorporating the role of quantum defects(*).

(*) In ref. [19], the data was dealt with according to the formula : $\Delta^2 = k_o^2(\omega_L^2 + \omega_S^{*2})$ where k_o was assumed to be constant whatever E and B and measured at disappearance of the anticrossings, close to the critical electric field value. ω_S was considered as a parameter giving the slopes in the (E^2, B^2) plot but actually was very close to the linear Stark frequency ω_S. However ω_S^*/ω_S was slightly depending on k_o. Although the determination of k_o has been done in a region where the quantization is tending to the hydrogenic one, the method is not completely consistent as the theoretical behaviour of the energy levels (cf. Fig (3)) is not described with straight lines. This, in particular, becomes obvious with the extended set of experimental data we deal with here.

Actually, in Section 2.4., we have shown that the states leading to anticrossings with the nS should slightly depart from the hydrogenic crossed field behaviour. Their spectra obey Eq. (10) with $k^* = k + \delta k$. δk depends on the fields strengths or on $\alpha = tg^{-1}(\omega_s/\omega_L)$ (Eq. (8)) and measures the deviations from the hydrogenic law. k is the integer value of k* at vanishing E field (hence in the hydrogenic limit, Sections 2.3. and 2.4.).

Before extracting from the experimental data the value of k* as a function of ω_s/ω_L one should correct it for the small variations of the energies of the nS state and for the second order variations in E and B of the energies of the incomplete manifold.

The most important correction arises from the quadratic shifts of the nS diabatic energy curves experimentally determined in Sections 3.6 and 5.1. General arguments [18][20][31]-[34] applied to second order corrections to the manifold energies for n = 34 lead to a Stark red shift of - 0.38 MHz/(V/cm)^2 and a diamagnetic blue shift of 3.10^{-4} MHz/G^2 (comparable to the one of the S state). These corrections are here about $\pm$ 100 MHz at maximum.

Finally, for the 37S/n = 34 anticrossings data, formula (10) should be amended as :

$$|k^*|(\omega_s^2 + \omega_L^2)^{1/2} = \Delta_o + \Delta_s + \Delta_B \qquad (12)$$

with : $\Delta_o = 22100$,

$\Delta_s = 2.76.E^2$,

$\Delta_B \simeq 0$,

$\omega_s = 65.26.E$,

$\omega_L = 1.3996.B$,

where units are MHz, G, V/cm. This allows to deduce k* as a function of $\alpha = tg^{-1}(\omega_s/\omega_L)$. The experimental values for n = 34 are plotted on Fig. (11).

The uncertainty in the determination of k* is of the order of $\Delta k^* = 0.10$. Limitations come from the uncertainty on the electric field

calibration (0.5 %) and from deviations from the quadratic behaviour of the Stark shift of the nS state at high fields. Although it is small ($\delta(F) = 0.017$), the quantum defect of the F state also contributes to this uncertainty.

5.4. Evolution of the crossed field quantization from the Zeeman to the Stark limit

As seen on Fig. (11), the values of $|\delta k|$ are slowly evolving from 0 to about unity as a function of ω_S/ω_L. This confirms that the experimental data on Figs. (9) and (10) refers to the regimes described in Section 2. where the crossed field quantization is not perfectly the hydrogenic one.

The crossed field quantization tends to the exact hydrogenic one when $\delta k \simeq 0$. This is associated with the transition region on Fig. (3), (Eq. (11)). Actually, this is the region where anticrossings disappear which explains why experimental values of $|\delta k|$ smaller than 0.1 have not been measured (cf. Fig. (11)). On the plot on Fig. (9) it is associated with a critical electric field value (cf. Appendix III) under which no measurements of this kind are possible.

As shown on Fig. (12) for k = -19 and k = -20, the experimental results are in excellent agreement with theoretical predictions. The maximum variations of δk are about -1 from the Zeeman to the Stark limit. They mostly take place in the transition region in a small range of α values.

The plots in either Fig. (11) or Fig. (12) thus concern the most non-hydrogenic among the states of the incomplete manifold. Their behaviour illustrate how the $n - |k|$ degeneracy of the k sublevel in crossed fields is partly removed due to non-Coulombic corrections to the potential. Comparing with Fig. (3), only one among the three sublevels leaving the k subshell is experimentally detected. This comes from the weakness of the coupling of the nS state with the others and can be accounted for using the resolvent formalism (Appendix II).

5.5. The Stark limit of the crossed field spectrum

Fig. (13) allows a comparison of theoretical and experimental results in this region where the data is far less regular and where the dominant physical effects come from non-coulombic corrections to the potential and linear Stark effect (as $\omega_L \ll \omega_S$). This corresponds to B field values smaller than 50 G (α in the range 0.9 $\pi/2$ to $\pi/2$). In zero magnetic field, only the states with M = 0 are detected, through anticrossings with the nS (M = 0) state (see Section 5.1.). Applying a B field on the system allows to break the selection rule on the M value in this incomplete Stark manifold. Detection of states with k odd as well as even becomes possible. Hence as shown on Fig. (13), the number of anticrossings experimentally detected becomes twice the one in the electric field alone.

There are strong interactions (cf. Fig. (13)) between sublevels when the magnetic interaction is branched, before the crossed field quantization is established [17][19][22] for $\omega_L \simeq \omega_S$. This is consistent with previous measurements [35] by Korevaar and Littman in conditions where $\omega_L/\omega_S < 0.1$.

This also implies that linear extrapolation of the data in Fig. (9) at B = 0 cannot give the positions of the anticrossings in the Stark limit.

This agrees with our direct measurements in Table (2) and with those obtained on the first anticrossing by O'Sullivan and Stoicheff [29]. But their further extrapolation at B = 0 of our previous crossed field results cannot be consistent.

6. CONCLUSION ON THE CROSSED FIELDS QUANTIZATION

We have thus experimentally established for the first time, that the crossed field spectrum of Rydberg atoms is organized according to the law $E_{n,k^*} = (-1/2\, n^2) + k^* (\omega_L^2 + \omega_S^2)^{1/2}$ in the low field limit. The

value of k* approximately measures the quantized projections of the angular momentum $\vec{\lambda}$ onto the $\vec{\omega}_z = \vec{\omega}_L + \vec{\omega}_S$ axis, making clear once more (13)(14)(16) its physical importance.

This is one of the most direct demonstration of the SO(4) symmetry of the Coulomb interaction, although small effects of non-hydrogenic corrections to the potential leads to non-integer values of k*.

APPENDIX I

PROPERTIES OF THE CROSSED FIELD EIGENFUNCTIONS

They belong to the two types of subgroup chains :

TYPE I : $SO(4) \supset SO(3) \otimes SO(3) \supset SO(2) \otimes SO(2)$

TYPE II : $SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$

For the Coulomb problem, only self-conjugate representations (12) of SO(4) are realized (with $j_1 = j_2 = (n-1)/2$) which is associated with the second Casimir operator $\vec{l}.\vec{a}$ being 0.

Type I eigenfunctions are $(J_1^2\ j_2^2\ j_{1\omega_1}\ j_{2\omega_2})$ of a generalized parabolic type. If $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2$ parallel to z axis, the $(j_1^2\ j_2^2\ j_{1_z}\ j_{2_z})$ coincide with the usual parabolic eigenfunctions to within a phase factor. L_z and a_z being defined, from Eq. (4), one has :

$$L_z = M = j_{1_z} + j_{2_z}$$

$$a_z = k = n_2 - n_1 = j_{2_z} - j_{1_z}$$

where (n_1, n_2) are the usual parabolic quantum number. Spatial representations in parabolic coordinates are known (13) and of a type separable in R^3. Use of Eq. (9) and conventional 3-dim angular momentum algebra allows to deduce the expression of the generalized parabolic eigenfunctions.

The most famous Type II eigenfunctions are $(j_1^2\ j_2^2\ l^2\ L_z)$ which coincide to within a phase factor with the usual spherical basis. The parabolic and spherical types thus differ through a coupling of the angular momenta $\vec{l} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. This leads to (with $n = 2j + 1$) :

$$|j_1^2\ j_2^2\ l\ M\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle \tfrac{n-1}{2}\ \tfrac{n-1}{2}\ m_1\ m_2 | l M \rangle | j_1^2\ j_2^2\ m_1\ m_2 \rangle$$

where the coefficients are the usual Clebsch-Gordan coefficients.

Another class of Type II eigenfunctions $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda_z)$ is associated with the non standard coupling $\vec{\lambda} = (j_{2x} - j_{1x},\ j_{2y} - j_{1y},\ j_{2z} + j_{1z})$ where $\vec{\lambda}$ is a 3-dim angular momentum (13)(14)(15). $\vec{l}$ and $\vec{\lambda}$ are interconnected through a SO(4) rotation (16) with generator $j_{1z} = (l_z - a_z)/2$:

$$\vec{\lambda} = e^{i\pi . j_{1z}} . \vec{L} . e^{-i\pi . j_{1z}}$$

Hence

$$|j_1^2\ j_2^2\ \lambda\ \lambda_z\rangle = e^{i\pi_\alpha j_{1z}}\ |j_1^2\ j_2^2\ l\ l_z\rangle$$

which actually provides us with the expression (as well as spatial representation) in the parabolic or spherical basis.

Consequently, the $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda\omega_2)$ eigenfunctions (see text and Eq.(9)) are expressed as :

$$|j_1^2\ j_2^2\ \lambda M\rangle_{\omega_2} = e^{-i\alpha a_y}\ e^{i\pi j_{1z}}\ |j_1^2 j_2^2\ l\ M\rangle$$

from the spherical basis with quantization along $\vec{B}$.

In the Zeeman limit $(\vec{\omega}_{1,2} = \vec{\omega}_L)$, the eigenfunctions are thus $(j_1^2\ j_2^2\ j_{1z}\ j_{2z})$ or $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda_z)$. But $(j_1^2\ j_2^2\ L^2\ L_z)$ is also a well-known solution. In the Stark limit, one finds with $\vec{\omega}_{1,2} = \mp\vec{\omega}_S$, either $(j_1^2\ j_2^2\ j_{1x}\ j_{2x})$ or $(j_1^2\ j_2^2\ \lambda^2\ \lambda_x)$. The latter provides us with a rotational type description of linear Stark effect.

APPENDIX II

QUANTIZATION OF AN INCOMPLETE MANIFOLD

The use of the resolvent formalism is an alternative to numerical calculations for dealing with the quantization of an incomplete manifold and more generally with symmetry breaking perturbations (17)(18)(20)(21)(22).

At low fields, quantum defects corrections make the n^2 states of the n manifold be split into two classes. Those with $l \geqslant 3$ are still energetically degenerated and build an incomplete ε_H manifold. It is incomplete in that the $l \leqslant 2$ states which build the ε_{NH} subspace, are lacking compared to the hydrogenic situation.

Writing P (resp.Q) the projector on the ε_H (resp.ε_{NH}) subspace with $P + Q = 1$, the problem thus amounts to finding the eigenvalues $\{E = k^*.\omega\}$ and eigenfunctions $\{|\phi\rangle\}$ of the restriction of the hamiltonian PWP to the ε_H subspace. From (21), one deduces :

$$PWP|\phi\rangle = E|\phi\rangle \qquad (1)$$

$$Q|\phi\rangle = 0 \qquad (2)$$

Elementary manipulations lead to the solution :

$$Q(W - E)^{-1}Q.W|\phi\rangle = 0 \qquad (3)$$

Hence $W|\phi\rangle$ is an eigenvector of $Q.(W-E)^{-1}.Q$ associated with zero eigenvalue which implies :

$$\det[Q.(W - E)^{-1}.Q] = 0 \qquad (4)$$

As the dimension of $Q.[W - E]^{-1}.Q$ is $\dim \varepsilon_{NH} = 9$(Rubidium case) and independent on n, computations have been reduced to a minimum. From Eq.(4), the perturbed spectrum is bounded with ($k^* > 0$) :

$$k - 3 \leqslant k^* \leqslant k \leqslant (n - 1)$$

while from Fig. (3) and numerical calculations, the fluctuation δk^* is -1 at maximum.

Further reduction of Eq.(3) can be performed by exploiting the symmetries of W. Considering the product of time reversal and parity operations, the incomplete manifold is shown to be symmetrical around $k = 0$.

Parity Π_z along B field is a symmetry operation. Hence (3) and (4) should be considered in even $\varepsilon_{NH}(+)$ ($\dim \varepsilon_{NH}(+) = 6$) or odd $\varepsilon_{NH}(-)$ ($\dim \varepsilon_{NH}(-) = 3$) subspaces.

Finally the ε_H and ε_{NH} subspaces are coupled through the electric field term only (the manifold is "complete" with all the $l_z \geqslant 3$ states with respect to the Zeeman term). Hence, the coupling is from D to F states.

Schmidt orthogonalization allows to deduce that there are only 3 even and 2 odd perturbed states in each k submanifold which depart from the crossed-field hydrogenic behaviour. The ($n - |k| - 5$) remaining ones are still quantized according to the hydrogenic law in agreement with (18)(20).

The approach is also perfectly suitable for the evaluation of the anticrossing sizes between the nS and perturbed $\{k^*\omega\}$ states.

APPENDIX III

THE TRANSITION REGION IN THE CROSSED FIELD DIAGRAM

The transition region (cf. Fig. (3)) in the crossed field energy diagram can be described simply with semi-classical arguments. For the k sub-manifold (with $n - |k|$ degeneracy) be insensitive to the incomplete character of the manifold, it should be orthogonal to the low l (S, P and D) states. This implies that the two following conditions cannot be realized together :

$$j_{1\omega_1} + j_{2\omega_2} = k \qquad (1)$$

$$||\vec{l}|| = ||\vec{j}_1 + \vec{j}_2|| \leqslant l^* = 3 \qquad (2)$$

Elementary arguments (see Fig. (2)) allow the evaluation of the minimum value of $\vec{l} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ when $\vec{j}_1$ and $\vec{j}_2$ are constrained with Eq.(1) and $j_1^2 = j_2^2 \simeq n^2/4$. It is realized for $j_{1\omega_1} = j_{2\omega_2} = k/2$ leading to :

$l_{min} = n.\sin[\sin^{-1}(k/n) - \alpha]$ if $k/n > \sin\alpha$

$l_{min} = 0$ otherwise

Consequently, the crossed-field behaviour is no longer of the exact hydrogenic type when $k/n \leqslant \sin[\alpha + \sin^{-1}(l^*/n)]$ (cf.Fig. (3) and Eq.(11)).

Making the approximation $l^*/n \ll 1$, this reads $\omega_s = 3/2\ n\ E < \Delta_0/n$. The anticrossing disappears below the critical electric field value $E_{CR} = 2\Delta_0/3n^2$ in agreement with experiments.

References

1. Recent progresses are reviewed for example in "Atomic Excitation and Recombination in External Fields", M.H. Nayfeh and C.W. Clark Editors (Gordon and Breach, 1985).
2. For example, J.C. Gay in "Progress Atomic Spectroscopy", Beyer and Kleinpoppen Ed. (Plenum, 1984).
3. L.A. Burkova, I.E. Dzyaloshinskii, G. Drukarev and B.S. Monozon, Sov. Phys. JETP 44 (1976) 276.
4. H. Crosswhite, U. Fano, K.T. Lu and A.R.P. Rau, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 963.
5. S.K. Bhattacharya and A.R.P. Rau, Phys. Rev. A26 (1982) 2315.
6. E. Korevaar, M.G. Littman and C.W. Clark, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 320.
7. W. Pauli, Z. Fur. Physik 36 (1926) 339.
8. V. Fock, Z. Fur. Physik 98 (1935) 145.
9. V. Bargmann, Z. Fur. Physik 577 (1936).
10. O. Klein, Z. Fur. Physik 22 (1924) 109.
11. W. Lenz, Z. Fur. Physik 24 (1924) 197.
12. L.C. Biedenharn, Phys. Rev. A126 (1962) 845.
13. J.C. Gay and D. Delande, "Rydberg Atoms in external Fields and the Coulomb Geometry" in Ref.[1].
14. D. Herrick, Phys. Rev. A26 (1982) 323.
15. J.J. Labarthe, J. Phys. B14 (1981) L467.
16. J.C. Gay, "The Structure of Rydberg Atoms in Strong Static Fields" in "Atoms in Unusual Situation", J.P. Briand Ed. (Plenum, 1987).

17. C. Chardonnet, D. Delande and J.C. Gay, Optics Com. 51 (1984) 249.

18. F. Penent, Thèse 3e Cycle, Paris (1984), unpublished.

19. F. Penent, D. Delande, F. Biraben and J.C. Gay, Optics Com. 49 (1984) 184.

20. P.A. Braun, J. Phys. B18 (1985) 4187.
Actually both the method and results are similar to the ones independently established in Ref.[18].

21. C. Cohen-Tannoudji and P. Avan in Colloque International C.N.R.S. n°273 (Ed. du CNRS, Paris, 1977).

22. C. Fabre, Y. Kaluzny, R. Calabrese, Liang Jun, P. Goy and S. Haroche, J. Phys. B17 (1984) 3217.

23. F. Biraben and P. Labastie, Optics Com. 41 (1982) 49.

24. K.C. Harvey and B.P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 537.

25. C.J. Lorenzen and K. Niemax, J.Q.S.R.T. 22 (1979) 247.

26. For example, T.W. Hansen, K. Harvey, G. MEISEL and A.L. Schawlow, Optics Com. 11 (1974) 50;
G. Grynberg and B. Cagnac, Reports on Progress in Physics 40 (1977) 791.

27. B.P. Stoicheff and E. Weinberger, Can. J. Phys. 57 (1979) 2143.

28. C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Vol.II (NBS, Washington, 1971).

29. M.S. O'Sullivan and B.P. Stoicheff, Phys. Rev. A31 (1985) 2718.

30. P. Jacquinot, S. Liberman and J. Pinard, in Colloque International C.N.R.S. n°273 (Ed. CNRS, Paris, 1977).

31. D. Delande, Thèse d'Etat (Paris, 1987).

32. P.A. Braun and E.A. Solovev, J. Phys. B17 (1984) L211.

33. Y. Demkov, B.S. Monozon and V.N. Ostrovskii, Sov. Phys. JETP 30 (1970) 775.

34. A.A. Belov, A.P. Kazantzev, D.V. Khveshchenko and V.L. Pokrovky, J. Phys. B18 (1985) 4683.

35. E. Korevaar and M.G. Littman, J. Phys. B16 (1983) L.437.

Table 1 - Measured quadratic Stark shifts (MHz/(V/cm)^2)

35 $D_{3/2}$	$M_j = 5/2$	8.5 ± 0.1
40 $D_{5/2}$	$M_j = 5/2$	22.3 ± 0.2
36 $P_{3/2}$	$M_j = 3/2$	12.2 ± 0.2
41 $P_{3/2}$	$M_j = 3/2$	33.6 ± 0.3
37 $S_{1/2}$	$M_j = 1/2$	3.1 ± 0.1
42 $S_{1/2}$	$M_j = 1/2$	7.5 ± 0.2

Fine structure

35 D	Δ_{fs} = 279 ± 5 MHz	36 P	Δ_{fs} = 2348 ± 10 MHz
40 D	Δ_{fs} = 184 ± 5 MHz	41 P	Δ_{fs} = 1525 ± 10 MHz

Table 2 - Anticrossings positions and widths in the linear Stark regime against theoretical predictions (respective units are V/cm and MHz).

n=34/37 S

E_{exp}	E_{th}	WIDTH (exp)	WIDTH (th)
10.67±0.05	10.67	-	50.7
11.51±0.05	11.53	-	66.7
12.49±0.05	12.51	80±10	86.1
13.66±0.05	13.64	110±10	114.3
15.02±0.05	15.00	140±20	154.2
16.70±0.05	16.66	210±20	212.4

n=39/42 S

E_{exp}	E_{th}	WIDTH (exp)	WIDTH (th)
5.31±0.02	5.32	-	30.6
5.66±0.02	5.68	-	38.7
6.06±0.02	6.08	-	48
6.48±0.05	6.53	-	60.6
7.02±0.05	7.05	-	77.7
7.65±0.05	7.67	95±10	101.1
8.39±0.05	8.40	120±20	134
9.27±0.05	9.30	170±20	181
10.43±0.05	10.43	240±20	254
11.95±0.1	11.95	370±30	374
14.15±0.2	14.11	590±50	592

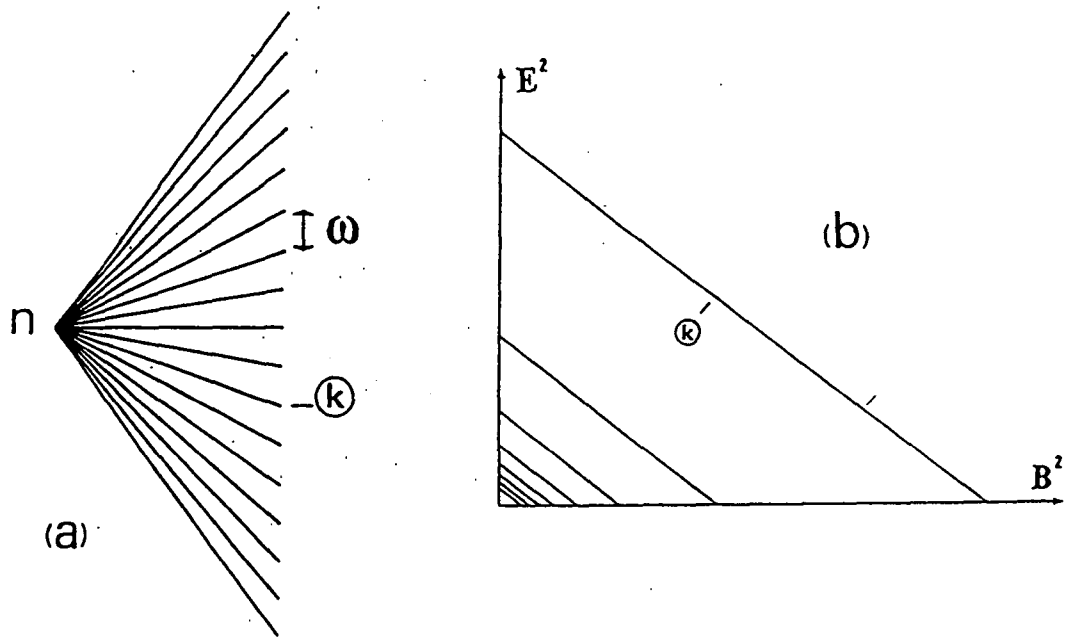


FIGURE 1

The crossed field quantization in the low field regime for a pure Coulomb situation. The energy surface depends on the magnitude of the E and B fields. Sections at constant E/B (or ω_S/ω_L) display the structure of the manifold in energy (a), viz a set of (2n - 1) sublevels equally spaced with $\omega = (\omega_S^2 + \omega_L^2)^{1/2}$, each k sublevel being n - |k| times degenerated. Sections of the energy surface at constant energy (b) display the behaviour of the energy levels as a function of E and B which are straight lines in a (E^2, B^2) plot.

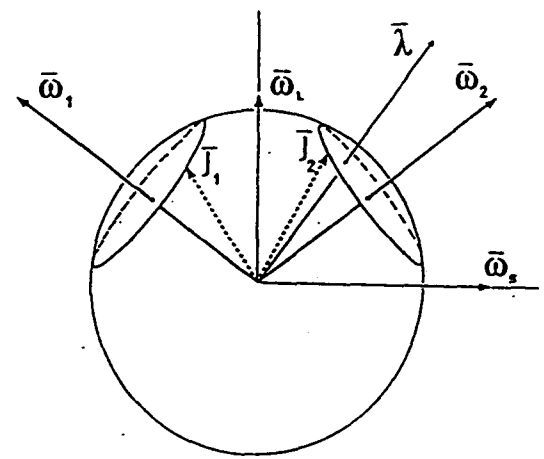


FIGURE 2

A vectorial model of the Coulomb dynamics in a given n shell, based on the SO(4) symmetry. ($\vec{j}_1$, $\vec{j}_2$) are the two commuting 3-dim-angular momenta built from the Lenz vector $\vec{a}$ and the angular momentum . They are subjected to the constrainst $j_1 = j_2 = (n - 1)/2$ implying that their tips lie on a sphere. In crossed field conditions, $\vec{j}_1$ and $\vec{j}_2$ precess around respectively $\vec{\omega}_1$ and $\vec{\omega}_2$ and $k = j_{1\omega_1} + j_{2\omega_2}$ is conserved. The angular momentum $\vec{\lambda}(a_x\ a_y\ l_z)$ also precesses around $\vec{\omega}_2$ (with $\lambda_{\omega_2} = k$). The angular velocity of precession is $\omega = (\omega_S^2 + \omega_L^2)^{1/2}$.

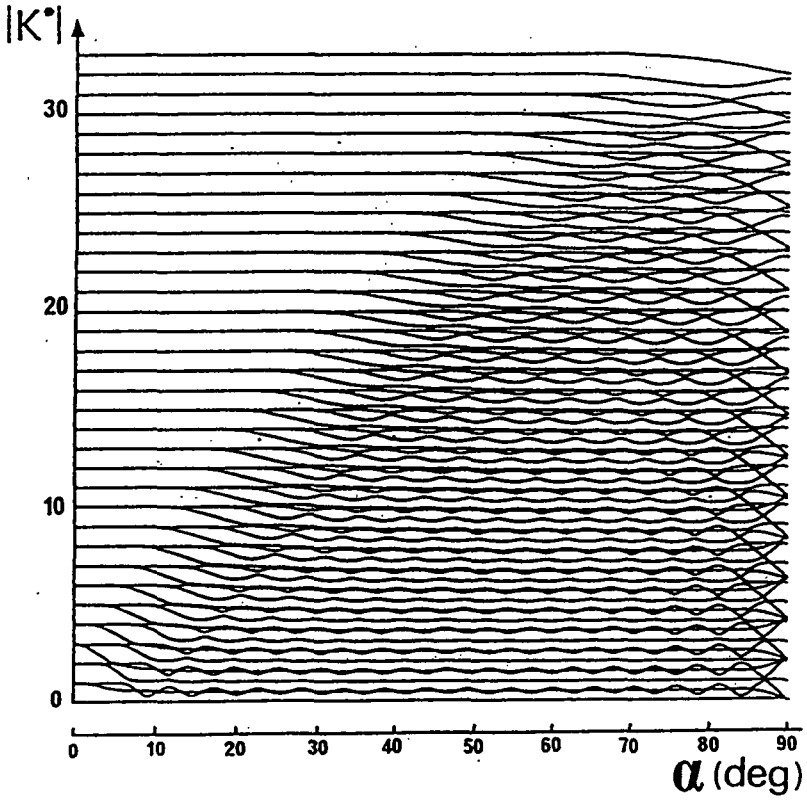


FIGURE 3

The crossed-fields quantization of an incomplete hydrogenic manifold ($n = 34$, even Π_z) in the case of Rubidium. The effective quantum number $k^* = W_{nk}^*/(\omega_S^2 + \omega_L^2)^{1/2}$ (Eq.(10)) is plotted against $\alpha = tg^{-1}(\omega_S/\omega_L)$ (in degrees). States exactly quantized according to the hydrogenic law (Eq.(7)) would led to $k^* = c^{ste}$ for each integer k value (not plotted). The plot thus characterizes the departures form the hydrogenic behaviour for the states which are experimentally detected through anticrossings. The behaviour is hydrogenic in the Zeeman limit ($\alpha = 0$), then a transition region exists where usually 3 states leave the k submanifold. Variations of k^* are about (-1) up to the Stark limit ($\alpha = 90°$).

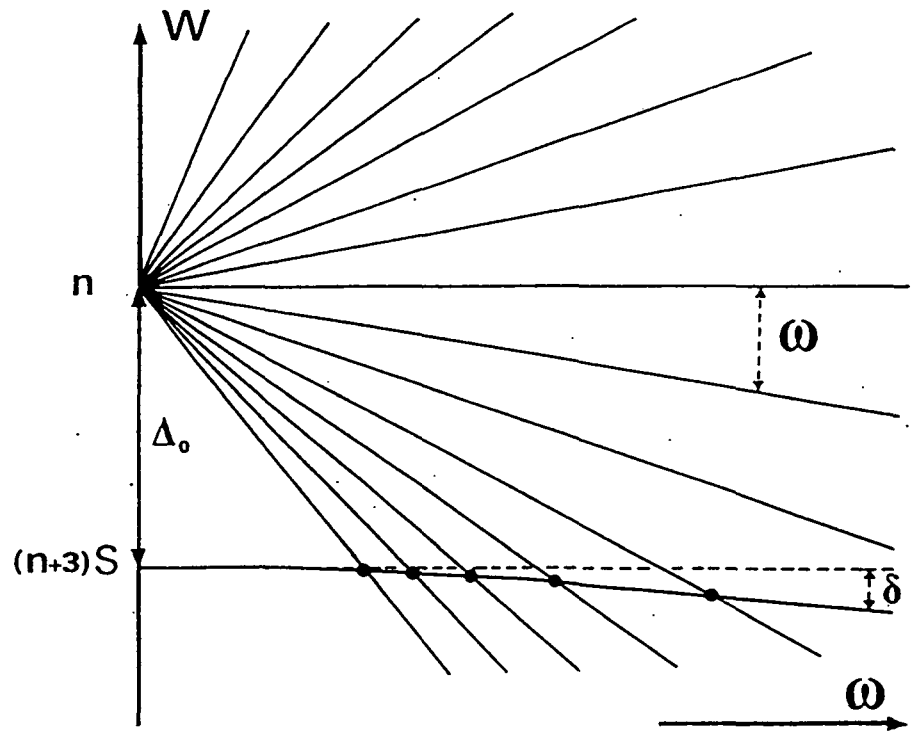


FIGURE 4

Schematic representation of the crossed-fields behaviour for non-hydrogenic atoms. While the incomplete manifold is quantized according to the hydrogenic law (linear in $\omega = (\omega_L^2 + \omega_S^2)^{1/2}$) the non-hydrogenic nS states have a smooth, quadratic in E and B dependance of their energy curves.

From the anticrossings of the two systems of energy levels, it is possible to experimentally establish the quantization obeyed in the manifold at nearly constant energy (as $\delta \ll \Delta_0$) in conditions similar to those in Fig. (1-b).

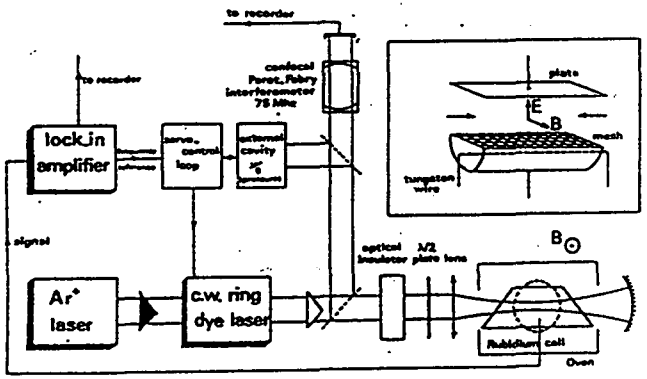


FIGURE 5

Sketch of the experimental set-up for Doppler-free two-photon excitation of Rubidium Rydberg states in crossed fields. Details of the electrode arrangement in the Brewster angled thermoionic detector are shown in the inset.

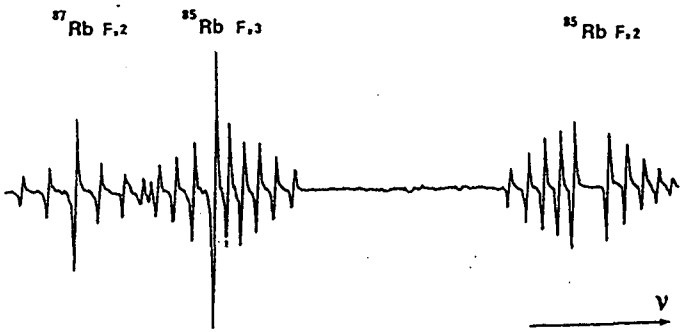


FIGURE 6

Typical Doppler-free two-photon signal as obtained with frequency modulation of the laser. The signal is the derivative of the usual Lorentzian absorption signal. The plot has been taken with zero electric field and a magnetic field B = 294 G on the 5 $S_{1/2} \rightarrow$ 37 S two-photon transition. It exhibits the ground state hyperfine Zeeman effect of Rubidium and some of the isotopic hyperfine structure.

FIGURE 7

Tracking the anticrossings position between the n = 34 incomplete manifold and 37 S state in the electric field problem ($\vec{B} = \vec{0}$). The anticrossing with the (n = 34, k* = -27.6)linear Stark sublevel takes place for an electric field value E = 12.49 V/cm. The widths of the anticrossings are of the order of 80 MHz. Due to the weakness of the coupling with the S state, the transfer of oscillator strengths takes place on a very small range of electric field. From top to bottom, electric field values (V/cm) are 12.87, 12.54, 12.52, 12.50, 12.47, 12.45, 12.40.

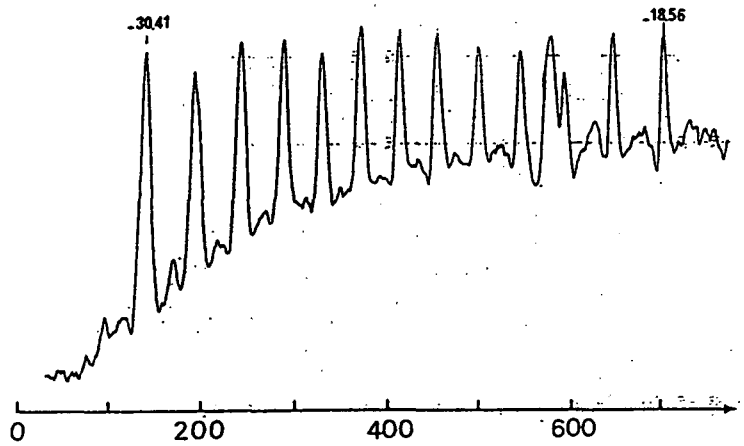


FIGURE 8

Diabatic FM Doppler-free two-photons signal from anticrossings between the 37 S state and n = 34 manifold, in crossed electric and magnetic fields. The two-photon laser line is locked on the 5 $S_{1/2}$, F = 3, m_F = ± 3 → 37 S, m_S = ± 1/2 two-photon transition. The E field value is E = 10.88 V/cm. The 0-700 G scan on magnetic field allows direct recording of all the anticrossings with the 37 S state. The signal (see text) is of absorption type and the assigned k* values form left to right are k*=-30.41, =29.44, -28.47, -27.49, -26.52, -25.49, -24.48, -23.49, -22.51, -21.53, -20,49, -19.50 and -18.56. The parasitic signal seen around 575 G is due to accidental coincidence between two lines of Rb^{85} and Rb^{87}. The low field variations of the background signal comes from the diamagnetic shift of the 37 S state, the derivative of which scales as B.

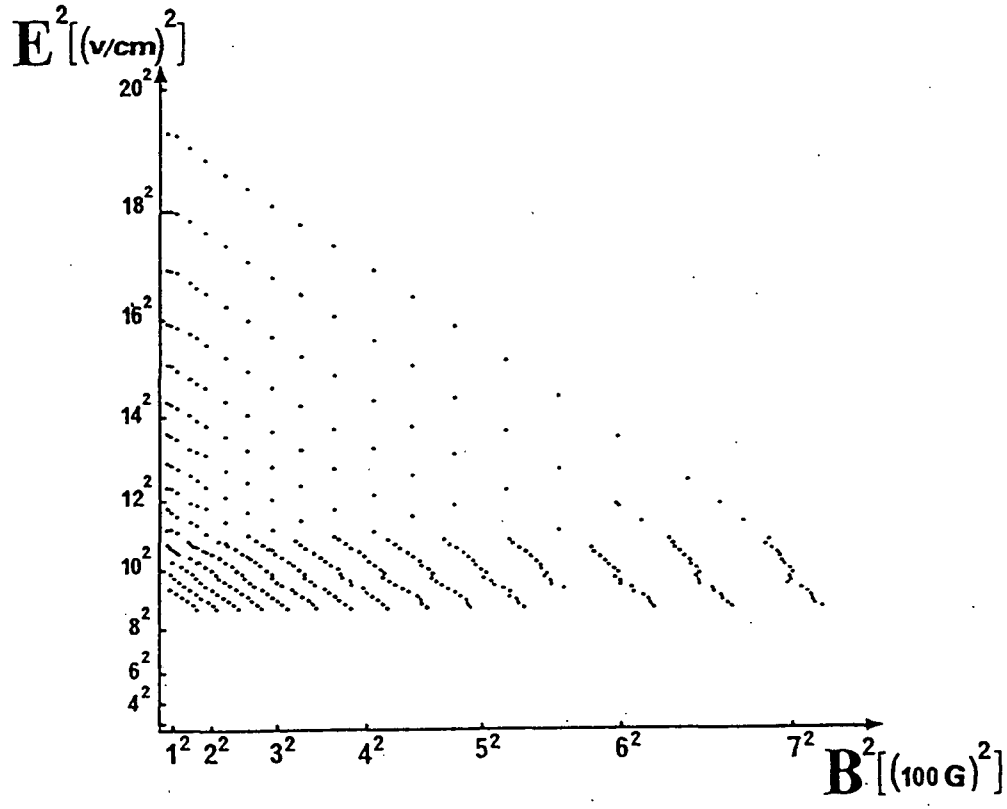


FIGURE 9

(E^2, B^2) plot of the anticrossings between the 37 S state and the n = 34 incomplete manifold. This displays the crossed field quantization at nearly constant energy (compare with Fig. (1-b)). Each line is associated a given k* value which approximately measures the quantized projection of the SO(4) generator $\vec{\lambda}$ onto the $\vec{\omega}_z$ axis.

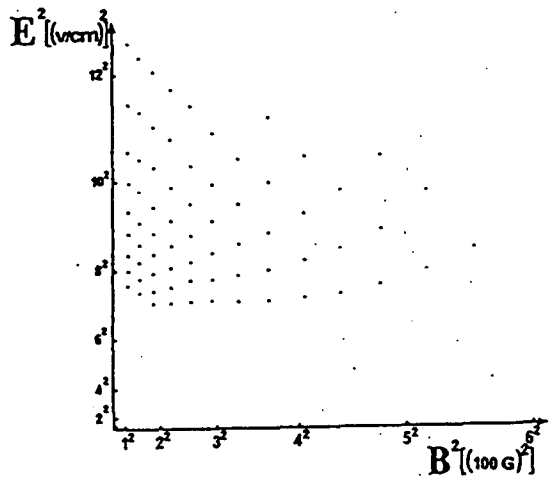


FIGURE 10

(E^2, B^2) plot of the anticrossings of the 42 S/n = 39. Comparison with Fig. (10) allows to give evidence of the Stark frequency scaling as n.E (19).

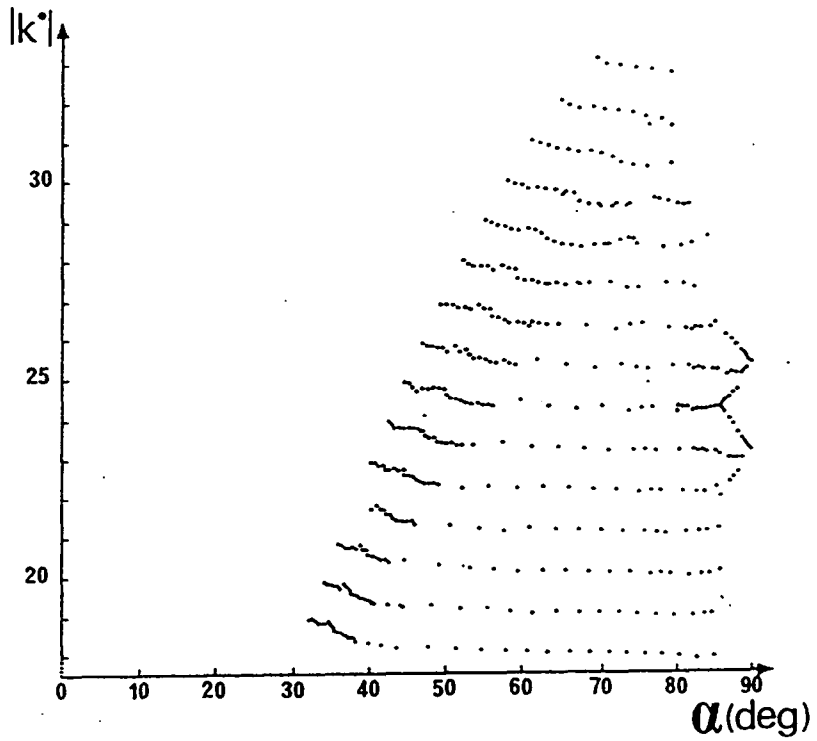


FIGURE 11

Experimental plot of the effective quantum number k* against $\alpha = tg^{-1}(\omega_S/\omega_L)$ (scale in degrees - 37 S/34). The corrected experimental data can directly compare with theory on Fig. (3). (See fig. (12) for a more detailed comparison). The agreement is excellent. As expected the anticrossings disappear when $\delta k^* \rightarrow 0$ (transition region where the quantization tends to the exact hydrogenic one).

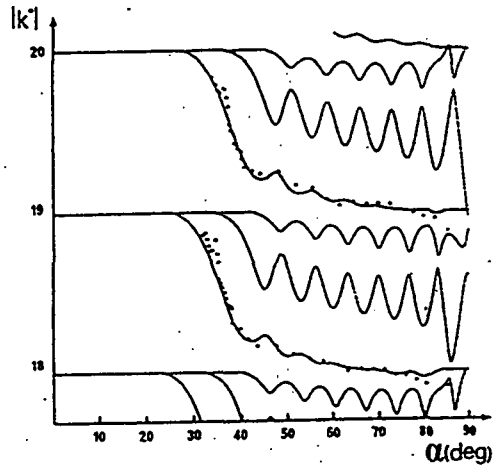


FIGURE 12

Detailed comparison between theory and experiment for the n = 34, k = -20 and k = -19 states of the incomplete manifold. Only one state among the three leaving the n-|k| degenerated k sub-manifold is experimentally detected. It exhibits a departure from the hydrogenic crossed field behaviour with |δk| = 1 at maximum.

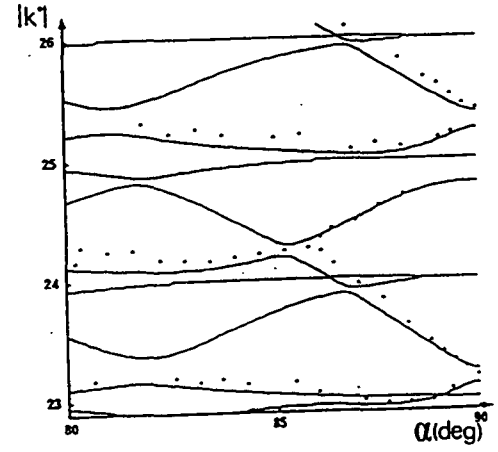


FIGURE 13

The Stark limit of the crossed field spectrum of the n = 34 incomplete manifold. The behaviour of the energy levels is far less regular than in the intermediate range. Strong interactions in this regime manifest the passing from an incomplete manifold Stark quantization to the crossed field one. The number of anticrossings with the 37 S state, that is the number of experimental points on the plot becomes then twice the one in the Stark limit (α = 90°).

IV - DIAMAGNETISME DE L'ATOME DE CESIUM

IV-1. Allure générale des spectres

Le montage expérimental utilisé dans la partie II (effet Stark de l'atome de Césium) peut être utilisé pour étudier le diamagnétisme.

Dans les années 1979-1981, nous avions obtenu d'importants résultats avec ce montage : nous avions montré dans la région de champ faible que le comportement des états de haute énergie (états rotationnels) est conforme aux prédictions théoriques faites sur l'atome d'hydrogène (voir Réf. [110]). Depuis, l'intégralité d'un multiplet diamagnétique hydrogénoïde a été étudiée en détail sur l'atome de Lithium au laboratoire Aimé Cotton [129][268].

Nous avions également montré avec ce montage expérimental que les résonances Quasi-Landau étaient les prolongements dans le régime de champ intense des états K = 0 d'énergie maximum de chaque multiplet hydrogénoïde [288] (cf. chapitre III).

Notre montage nous permet soit de fixer le champ magnétique et d'observer les spectres en balayant la fréquence du laser, soit de fixer la fréquence du laser et de balayer le champ magnétique (cf. Fig. V-12).

Pour un champ magnétique "typique" de 4 Teslas, la pulsation cyclotron $\omega_c = |q|B/m$, unité naturelle d'énergie dans le problème, vaut environ 4 cm^{-1}. L'amplitude de balayage de notre laser étant limitée à 4,5 cm^{-1}, il est difficile d'observer dans ces conditions l'ensemble des structures diamagnétiques. Nous avons plutôt utilisé la méthode de balayage du champ magnétique pour les spectres en champ intense. L'état de départ $5D_{3/2 \text{ ou } 5/2}$ subit un effet Zeeman linéaire en champ (le diamagnétisme est négligeable). Son ordre de grandeur est de 0,5 cm^{-1}/T ($\simeq$ 1,4 MHz/Gauss). Le déplacement de l'état excité est dû aux termes paramagnétique et diamagnétique du hamiltonien. Sauf en champ très faible, le terme diamagnétique est largement prépondérant.

Dans le mode de fonctionnement fréquence fixe - balayage du champ, on travaille à énergie électronique pratiquement constante (cf. Fig. V-12). Le terme diamagnétique est toujours croissant avec le champ : sur un spectre en champ magnétique croissant, on voit donc apparaître successivement les multiplets hydrogénoïdes de nombre quantique principal décroissant.

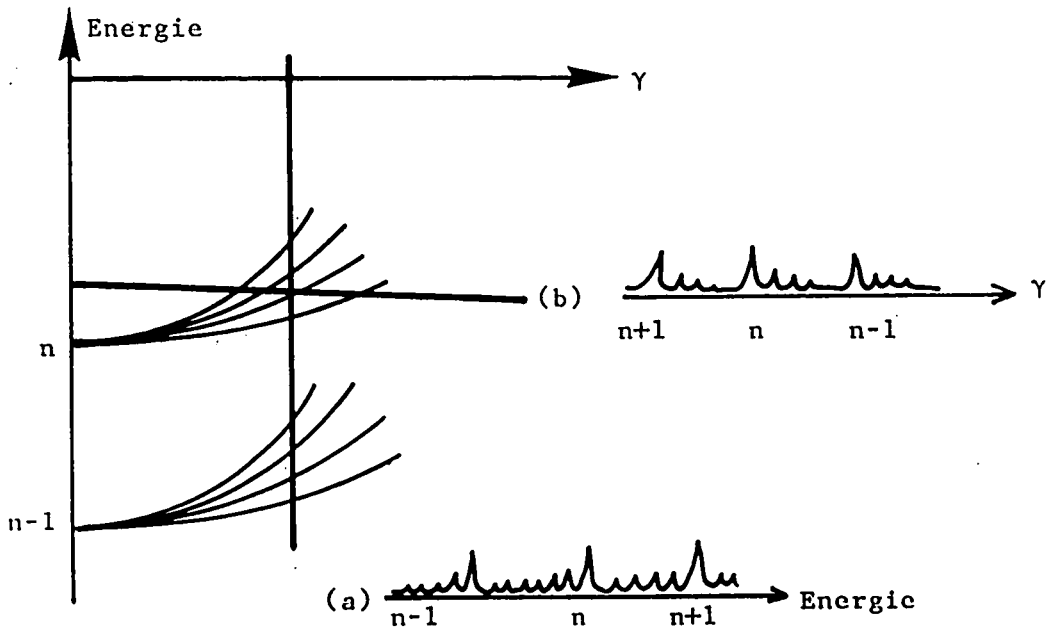


Figure V-12 : Les deux modes d'exploration du spectre E = f(γ) utilisées.
(a) A champ magnétique fixé en balayant le laser
(b) A fréquence du laser fixée en balayant le champ magnétique, c'est-à-dire à énergie électronique à peu près constante (au terme paramagnétique près)
Ces deux méthodes sont complémentaires.

IV-2. Limitations des expériences

Un certain nombre d'imperfections limitent la qualité des résultats qu'il est possible d'obtenir avec notre montage. Les principales sont :

- Effet Doppler.

Il limite la résolution à la largeur Doppler ($\simeq 0{,}03\ cm^{-1} \simeq 1$ GHz) des raies. Cette résolution reste néanmoins meilleure que celle généralement obtenue avec des expériences sur jet atomique avec des lasers en impulsion. L'effet Doppler se révèle en définitive peu gênant.

- Absence de sélection des sous-niveaux Zeeman.

Le processus de "résonance hybride" utilisé ne permet aucune sélection sur les sous-niveaux Zeeman excités dans les états intermédiaires $5D_{3/2}$ ou $5D_{5/2}$. Les structures fines et hyperfines des états excités sont généralement négligeables. Les spectres sont donc la superposition des différentes séries associées aux transitions :

$$5D_{3/2\ ou\ 5/2}\ ,\ M_J \rightarrow nF \text{ ou } nP\ ,\ M_L\ ,\ M_S \qquad \text{(V-9)}$$

avec, en polarisation $\sigma^{\pm}$ (le montage ne permet pas de polariser le laser parallèlement au champ magnétique) :

$$M_J - M_L - M_S = \mp 1 \qquad \text{(V-10)}$$

Expérimentalement, les différentes séries sont identifiées en comparant les spectres en polarisation σ^+ et σ^-. Les séries $(M_J \rightarrow M_L, M_S)$ et $(-M_J \rightarrow -M_L, -M_S)$ ne diffèrent que par le signe du terme paramagnétique : elles sont donc décalées d'une quantité connue, mais dépendant de (M_J, M_L, M_S), ce qui permet de les identifier [25].

Les poids relatifs de ces différentes séries dépendent des populations des différents sous-niveaux Zeeman de l'état 5D et de facteurs géométriques (coefficients 3j). Nous avons observé l'effet Zeeman sur l'état 13F dans un champ $B < 1T$. La diamagnétisme étant négligeable, on observe une seule raie par série. La mesure des intensités relatives des raies (résolues dès que $B > 0,5T$) permet de remonter aux populations des sous-niveaux, Zeeman des états $5D_{3/2}$ et $5D_{5/2}$. Nous avons ainsi vérifié que <u>ces états sont à peu près peuplés de façon isotrope</u>.

Dans l'atome de Césium, l'excitation $5D \rightarrow nF$ est largement dominante devant l'excitation $5D \rightarrow nP$ (un facteur 30, cf. partie II) que l'on peut pratiquement négliger. Dans ces conditions, on peut calculer les intensités relatives des différentes séries $(M_J \rightarrow M_L, M_S)$. En polarisation σ^+, deux séries sont largement dominantes (une à partir de $5D_{3/2}$, l'autre à partir de $5D_{5/2}$). Il s'agit de :

$$\text{ou} \begin{cases} 5D_{3/2}\ ,\ M_J = 3/2 \rightarrow nF\ ,\ M_L = 3\ ,\ M_S = -1/2 \\ 5D_{5/2}\ ,\ M_J = 5/2 \rightarrow nF\ ,\ M_L = 3\ ,\ M_S = +1/2 \end{cases} \qquad \text{(V-11)}$$

Ceci signifie que l'on <u>excite essentiellement des états $M_L = 3$ quasi-hydrogénoïdes</u> ($\delta(F) \simeq 0,033 \ll 1$).

Ces transitions représentent 40% du poids total de la transition $5D \rightarrow nF$ (voir calculs précis dans la référence [25], pages 162 et 163). Deux séries secondaires, conduisant à l'excitation des états $M_L = 2$ portent un poids de 20% environ, les autres séries ayant un poids inférieur à 10%.

- <u>Effet Stark motionnel</u>.

Dans notre cellule, les atomes possèdent une vitesse de direction quelconque par rapport au champ magnétique. Dans ces conditions, on montre (cf. appendice V) qu'il faut tenir compte du champ électrique motionnel $\vec{F} = \vec{v} \times \vec{B}$ apparaissant dans le référentiel propre de l'atome. Pour des atomes de vitesse thermique dans un champ de quelques Teslas, ce champ est perpendiculaire au champ magnétique et vaut quelques V/cm. Ce champ couple entre eux les états de valeur de $L_z = M$ différente, ce qui brise la règle de sélection (V-10).

Il en résulte, d'une part un élargissement et un déplacement Stark inhomogène des raies, d'autre part l'apparition de séries "interdites" en

champ faible.

L'effet Stark motionnel constitue la limitation majeure de nos expériences en champ magnétique intense.

IV-3. Le régime d'"inter-ℓ-mixing"

En champ faible, l'état nF est mélangé par le terme diamagnétique (règle de sélection $\Delta\ell = 0, \pm 2$) avec les états nH,J,L,... (de même parité) du multiplet hydrogénoïde. On observe un multiplet diamagnétique.

Nous avons montré que, pour une excitation optique en polarisation σ^+ (ou σ^-), les états "rotationnels" de grande énergie diamagnétique (essentiellement localisés près du plan $z = 0$) sont préférentiellement excités (cf. § III-3.ℓ. du chapitre II et § II-2.d., III-3.d. du chapitre IV).

Sur la figure (V-13), on voit un spectre obtenu en polarisation σ^+ pour les états ($M_L = 3$, $\pi_z = +1$) du multiplet $n = 42$ dans un champ $B = 1T$. On observe clairement que les états rotationnels de haute énergie sont favorisés. Cependant, à cause du défaut quantique résiduel de l'état F ($\delta \simeq 0{,}033$), cet effet est moins accentué que dans l'hydrogène (cf. Fig. IV-11).

Simultanément, on a indiqué les positions calculées des raies suivant trois modèles :

- Simulation hydrogénoïde en négligeant les effets de "n-mixing".
- Simulation hydrogénoïde prenant en compte les effets de "n-mixing".
- Simulation pour l'atome de Césium. Les effets de "n-mixing" et les défauts quantiques résiduels sont pris en compte.

Les effets de "n-mixing" (mélange des différents multiplets par le terme diamagnétique), faibles en valeur absolue, sont prépondérants devant les effets du défaut quantique résiduel, bien que les multiplets consécutifs ne se recouvrent pas. Cette propriété est a fortiori vraie en champ plus intense.

On vérifie sur la figure (V-13) que l'accord entre le spectre expérimental et la simulation numérique est excellent.

Remarque : L'effet du défaut quantique résiduel reste assez visible sur la distribution des intensités de raies. Pour l'atome d'hydrogène, la raie supérieure $K = 0$ serait deux fois plus intense que la raie suivante $K = 2$ (cf. chapitre II, § III-3.ℓ.δ.).

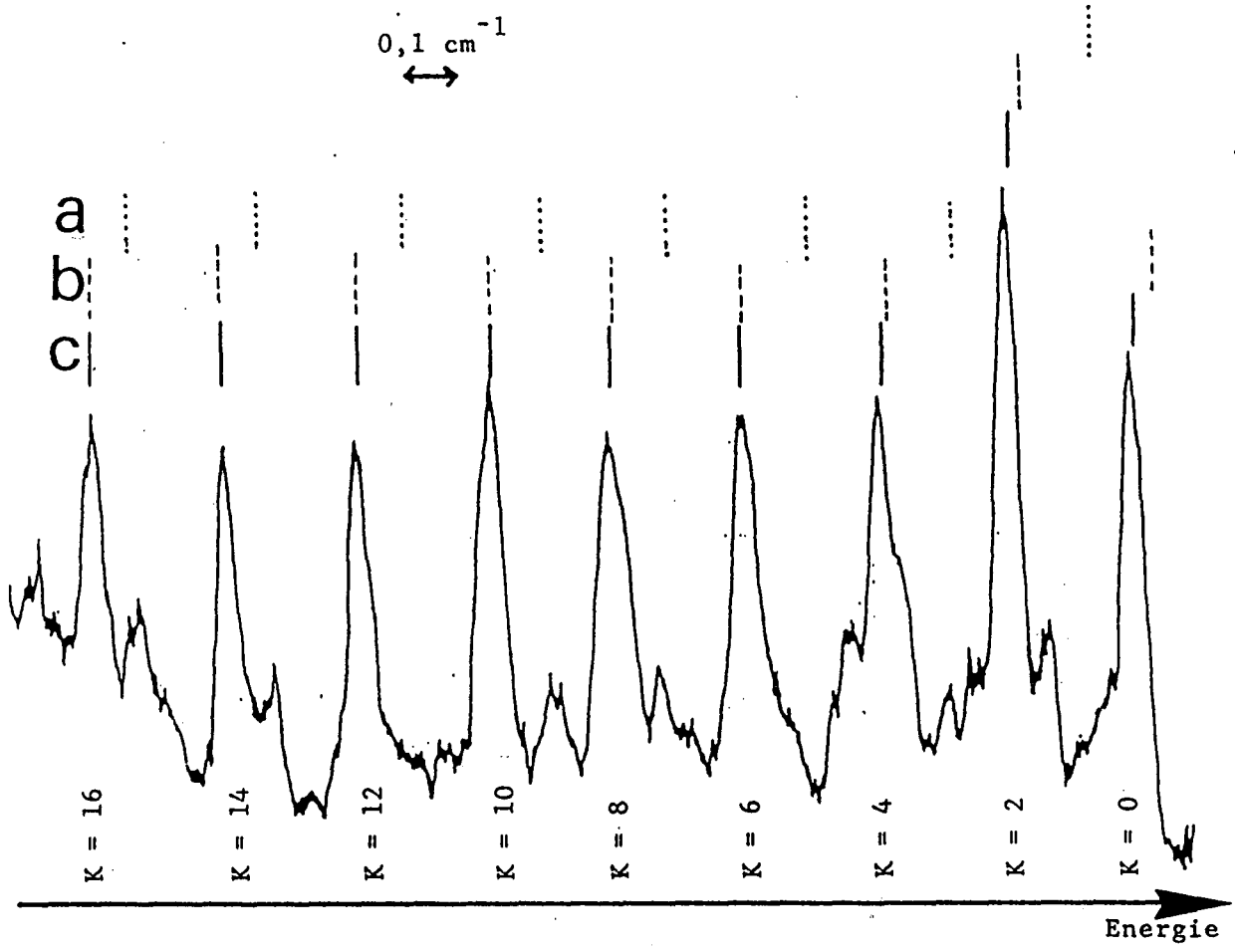


Figure V-13 : Le multiplet diamagnétique ($n=42, M=3, \pi_z=+1$) de l'atome de Césium dans un champ B = 1,015 T (champ faible). Les états rotationnels sont favorisés par l'excitation optique utilisée (polarisation σ^+). On a indiqué par des flèches les positions calculées avec diverses simulations :

(a) Simulation hydrogénoïde négligeant les effets de "n-mixing"

(b) Simulation hydrogénoïde prenant en compte les effets de "n-mixing"

(c) Simulation pour l'atome de Césium ; les effets de "n-mixing" et le défaut quantique résiduel des états F sont pris en compte

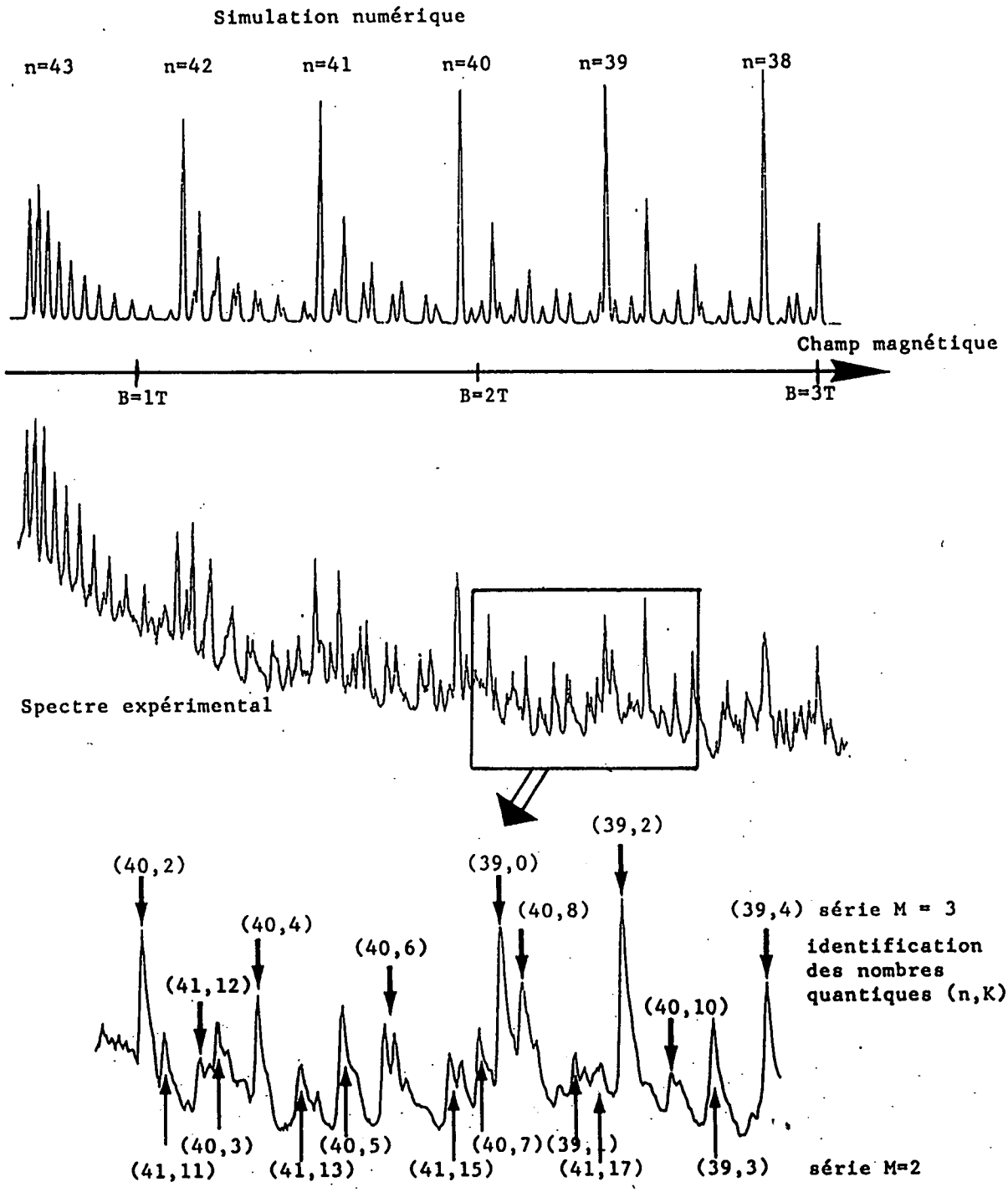


Figure V-14 : Comparaison entre le spectre expérimental du Césium et les simulations numériques. L'accord sur les positions est partout excellent. Toutes les raies sont identifiées. Spectre obtenu par balayage du champ magnétique à fréquence du laser fixe (Nombre d'onde : 16850,002 cm^{-1}; polarisation σ^+). Le fond décroissant est dû à la variation de l'efficacité de la détection thermoionique avec le champ magnétique.

IV-4. Le régime d'"inter-n-mixing"

Dans ce régime, les différents multiplets hydrogénoïdes sont notablement mélangés.

IV-4.a. Comparaison avec les calculs quantiques - Régime de champ intermédiaire

La figure (V-14) montre un spectre expérimental obtenu en balayant le champ magnétique en maintenant la fréquence du laser fixe (l'énergie de l'électron de Rydberg est pratiquement constante). On y voit successivement apparaître les multiplets diamagnétiques n = 43,42,41,40,39 et 38 enchevêtrés les uns avec les autres. Le balayage correspond à un intervalle de 0,7 à 3 Teslas dans la région d'"inter-n-mixing". Il apparait clairement que, dans cette région et conformément aux prévisions faites à partir des simulations numériques (cf. chapitre III, § IV-5.), les états rotationnels supérieurs K = 0 restent partout dominants, et interagissent très peu avec les autres états des multiplets adjacents.

Sur la figure (V-14), on a également tracé le spectre obtenu par simulation numérique. La méthode de simulation utilisée est décrite au chapitre IV (simulation purement hydrogénoïde -cf. § IV-2 du chapitre III- suivie du traitement du défaut quantique résiduel des états F, cf. § III-1. du chapitre IV).

Le spectre expérimental résulte de la superposition des différentes séries associées aux valeurs possibles de (M_J, M_L, M_S), la série ($5D_{5/2}$, M_J= 5/2 → nF, M_L= 3, M_S= +1/2) étant dominante. Certaines raies de la série "secondaire" ($5D_{5/2}$, M_J= 3/2 → nF, M_L=2, M_S= +1/2) sont cependant visibles (en particulier sur le multiplet n = 42).

La simulation de spectre que nous avons représentée sur la figure (V-14) est construite à partir de ces deux dernières séries. On constate un très bon accord entre l'observation expérimentale et la simulation numérique : les positions des raies coïncident presque parfaitement, les intensités sont en assez bon accord.

*Remarques : * En plus de ces deux séries, on voit quelques raies correspondant à l'excitation de niveaux M_L= 1 (non représentés dans la simulation numérique). Pour ces états, l'accord théorie-expérience est également excellent. Globalement, nos simulations nous permettent d'identifier sans ambiguïté l'ensemble de toutes les raies (~ 70) du spectre expérimental (voir éclaté de la figure V-14).*

** Les raies de la série "secondaire" M_L= 2 sont beaucoup moins intense que les raies M_L= 3. Ceci semble contradictoire avec les poids des deux transitions associées qui ne sont que dans un rapport 2. La raison de cette contradiction apparente a été donnée au chapitre II, § III-3.ℓ.δ. : les états M_L= 3 ont une parité selon z π_z= +1 et les états rotationnels de haute énergie sont très favorisés lors de l'excitation optique. Au contraire, les états M_L= 2 ont une parité*

$\pi_z = -1$, associée à une distribution beaucoup plus uniforme de la force d'oscillateur sur le multiplet hydrogénoïde. La série "secondaire" ne présente donc aucune raie très intense. En 1980, nous avions à tort attribué ce phénomène à un effet de peuplement anisotrope de l'état 5D [25][110].

** Dans la partie droite du spectre (V-14), le paramètre β qui gouverne la dynamique classique (cf. chapitre III, partie III) vaut :*

$$\beta = \frac{\gamma^2}{(-2E)^3} \simeq 1,1 \qquad (V\text{-}12)$$

Dans l'intervalle $\beta = 0,8\text{-}1,1$, le mouvement classique est partiellement chaotique. Cependant le chaos affecte peu les états rotationnels. Aucune trace n'en est visible sur les spectres à résolution Doppler (1 GHz).

IV-4.b. Comparaison avec les calculs quantiques - Régime de champ intense

Quand l'énergie est trop proche de la limite d'ionisation, la densité d'états est telle que l'on ne peut plus séparer les raies atomiques provenant des différentes séries. Ceci se produit approximativement pour :

$$n^* = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \simeq 40 \qquad (V\text{-}13)$$

Compte tenu du champ maximum disponible (8T), on ne peut résoudre les raies que dans le domaine :

$$\beta = \frac{\gamma^2}{(-2E)^3} < 4 \qquad (V\text{-}14)$$

Dans le régime de champ intense, nous nous sommes contentés de comparer les positions expérimentale et théorique des raies dominantes. Nul doute cependant que l'accord est aussi bon pour les raies de plus faible intensité.

Dans ce domaine, les effets non-hydrogénoïdes sont pratiquement négligeables (ils le sont déjà sur les spectres des figures V-13 et V-14 obtenus en champ plus faible). Nous avons donc utilisé une simulation hydrogénoïde. L'énergie des niveaux est calculée par resommation du développement perturbatif (cf. chapitre III, partie V). Dans le régime où le mouvement classique est régulier, la précision des calculs est excellente, de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} (300 MHz), plus petite que la largeur des raies.

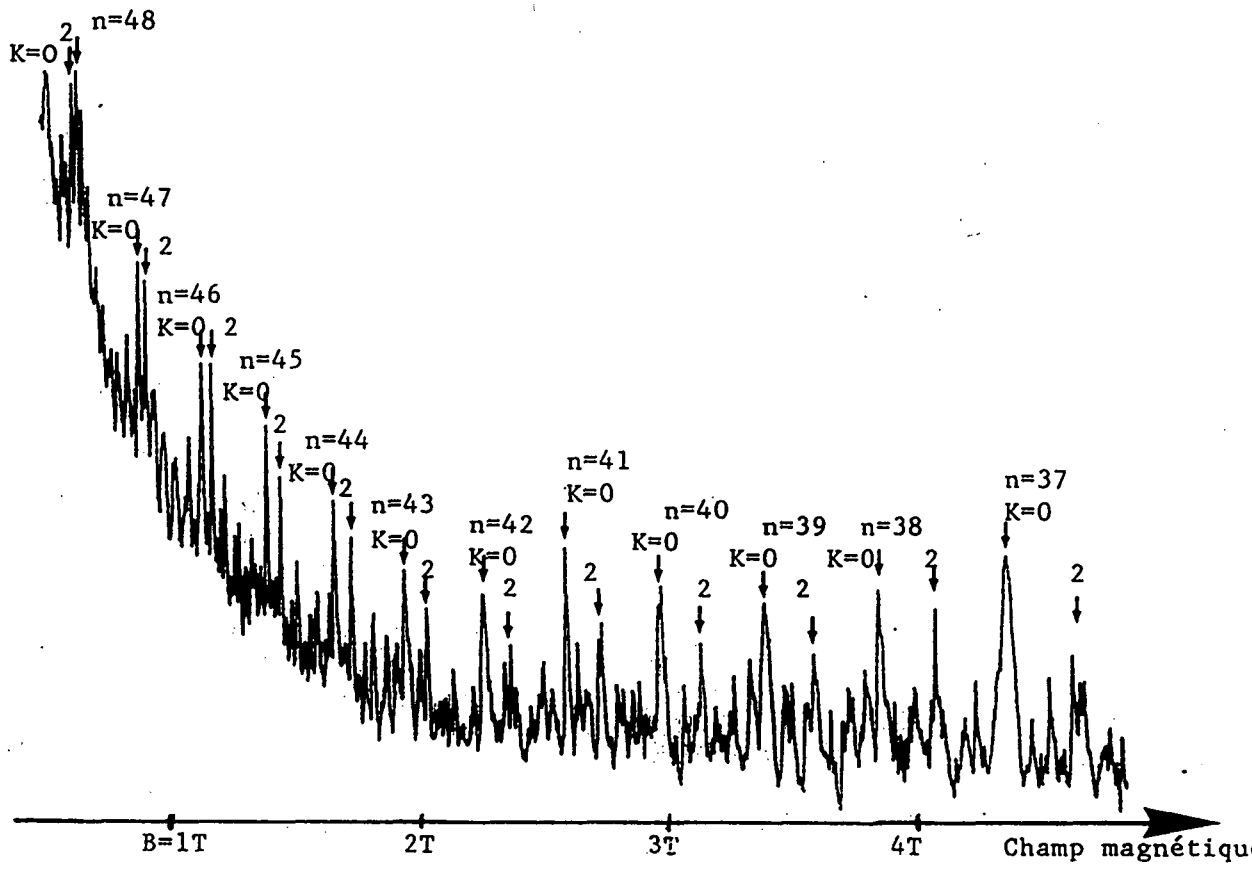


Figure V-15 : Spectre du Césium dans le régime de champ intense. On voit nettement les raies K=0 dominantes dans les multiplets consécutifs. Les flèches indiquent les positions théoriques des raies K=0 et K=2. A cette échelle, aucun écart n'est visible (voir tableau V-1). Spectre obtenu par balayage du champ magnétique à fréquence du laser fixe (nombre d'onde : 16862,057 cm^{-1} ; polarisation σ^+. Le fond décroissant provient de l'efficacité décroissante avec le champ de la détection thermoionique.

La figure (V-15) montre un spectre obtenu dans une région de champ assez intense ($\beta \simeq 5$ pour le champ le plus intense). Ce spectre est obtenu en balayant le champ magnétique, la longueur d'onde du laser étant maintenue fixe. Les flèches indiquent les positions calculées des raies K = 0 et K = 2 de la série $M_L = 3$. Bien que les multiplets soient complètement mélangés, les raies restent dominantes.

L'accord entre les positions calculées et mesurées est excellent. L'écart est pratiquement invisible sur la figure (V-15). Sur le tableau (V-1), nous avons porté les valeurs calculées et mesurées du champ magnétique correspondant à ces raies. On voit que l'accord est très bon. Typiquement, on observe une déviation inférieure à 0,01 T sur un champ de quelques Teslas (correspondant à une déviation en énergie de ± 0,1 cm^{-1}).

Etat	$B_{mesuré}$ (Tesla)	$B_{calculé}$ (Tesla)	$\Delta B = B_{mesuré} - B_{calculé}$
n=48,K=0	0,610	0,600	0,010
n=48,K=2	0,635	0,622	0,013
n=47,K=0	0,876	0,865	0,011
n=47,K=2	0,903	0,901	0,002
n=46,K=0	1,119	1,118	0,001
n=46,K=2	1,157	1,166	-0,009
n=45,K=0	1,376	1,375	0,001
n=45,K=2	1,430	1,437	-0,007
n=44,K=0	1,645	1,644	0,001
n=44,K=2	1,715	1,723	-0,008
n=43,K=0	1,937	1,932	0,005
n=43,K=2	2,020	2,028	-0,008
n=42,K=0	2,234	2,242	-0,008
n=42,K=2	2,351	2,359	-0,008
n=41,K=0	2,571	2,579	-0,008
n=41,K=2	2,715	2,721	-0,006
n=40,K=0	2,956	2,949	0,007
n=40,K=2	3,116	3,119	-0,003
n=39,K=0	3,357	3,356	0,001
n=39,K=2	3,548	3,559	-0,011
n=38,K=0	3,814	3,807	0,007
n=38,K=2	4,042	4,049	-0,007
n=37,K=0	4,313	4,309	0,004
n=37,K=2	4,591	4,600	-0,009

<u>Tableau V-1</u> : Comparaison entre les positions mesurées et calculées des raies K=0 et K=2 du spectre de la figure V-15. Les positions calculées sont obtenues en resommant le série de perturbation de l'énergie en fonction du champ magnétique (cf. chapitre III, partie V). L'accord est excellent sur l'ensemble du spectre (fluctuations inférieures à 0,01T; l'écart correspondant en énergie est de l'ordre de 0,1 cm^{-1} $\simeq$ 3 GHz).

La cause la plus probable de ces déviations est la non-linéarité du balayage en champ magnétique, vraisemblablement de l'ordre de 0,5%. Notons que l'ordre de grandeur des déviations observées est aussi comparable à la largeur Doppler des raies ($\simeq$ 1 GHz en énergie, 3.10^{-3} Teslas pour un balayage en champ magnétique).

Par exemple, l'état (n=37, M=3, K=2) visible vers B = 4,598 T a subi un déplacement diamagnétique de 33,3 cm^{-1} et le calcul donne sa position avec une précision meilleure que 0,1 cm^{-1} !

Ces expériences prouvent donc l'efficacité des méthodes de simulation numérique exposées au chapitre III.

IV-4.c. Comparaison avec l'approche semi-classique

On a montré aux chapitres II et III que les états rotationnels de haute énergie diamagnétique sont essentiellement localisés près du plan z = 0. Une théorie semi-classique WKB dans le plan z = 0 permet alors de prévoir approximativement leur position. A cause de l'invariance d'échelle du problème classique (cf. § III-1.c. du chapitre II), la quantité $-2En^2$ s'exprime de façon universelle en fonction de γn^3.

La figure (V-16) représente ces deux quantités pour différents états K = 0 dans des conditions expérimentales variées. On voit que l'accord avec la prédiction semi-classique est excellent.

De même, l'écart d'énergie entre les états K = 0 et K = 2 d'un même multiplet correspond semi-classiquement à la pulsation du mouvement classique d'oscillation autour du plan z = 0.

Le rapport de cette pulsation à la pulsation du mouvement dans le plan z = 0 est une quantité invariante d'échelle. Elle est directement mesurable sur le spectre de la figure (V-15). C'est simplement le rapport :

$$\frac{\text{Ecart (n, K=0 / n, K=2)}}{\text{Ecart (n, K=0 / (n-1), K=0)}} \qquad \text{(V-15)}$$

Ce rapport, porté sur la figure (V-17) est en bon accord avec la prédiction semi-classique (cf. § III-6.c. du chapitre III). Le léger écart observé provient de termes en 1/n négligés dans l'approche semi-classique.

Lorsque ce rapport tend vers 1, il y a résonance entre les deux fréquences propres du système. Cette résonance est responsable de l'apparition du chaos complet. Sa signature expérimentale doit être simple ("coïncidence" entre les raies (n,K=2) et (n-1,K=0)).

Nos résultats montrent clairement que les états rotationnels observés expérimentalement sont associés à un mouvement classique au voisinage du plan z = 0 : les atomes ainsi construits sont des atomes "plats".

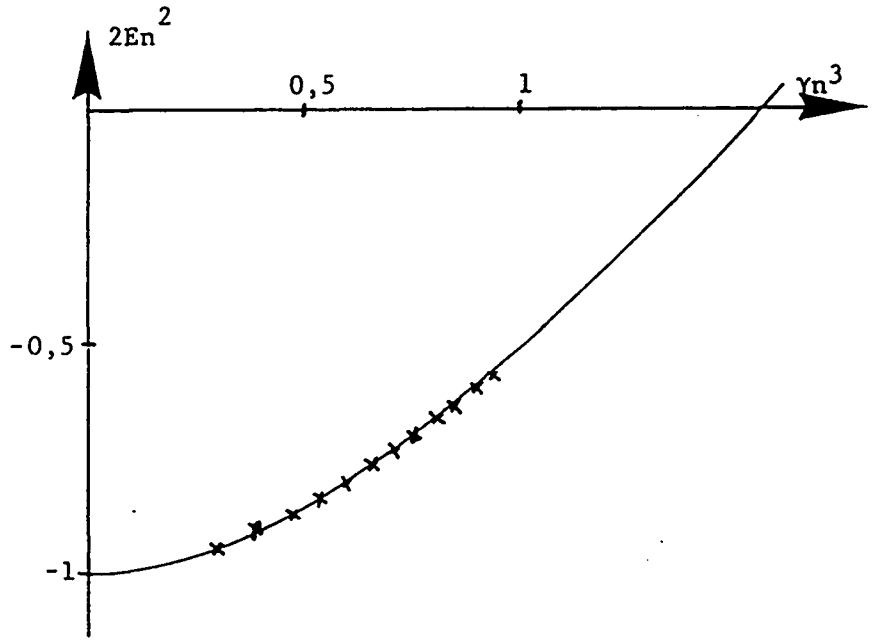


Figure V-16 : Comparaison entre la prédiction théorique $2En^2=f(\gamma n^3)$ obtenue par une méthode semi-classique WKB dans le plan z=0 et les positions expérimentales des états K=0 (données du tableau V-1). L'excellent accord observé prouve la localisation de ces états près du plan z=0.

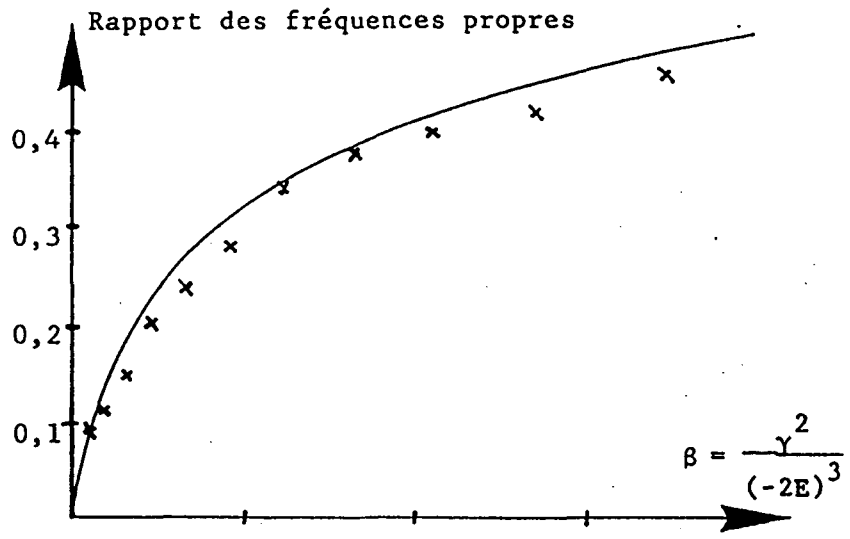


Figure V-17 : Comparaison entre la prédiction semi-classique pour le rapport des fréquences du mouvement classique dans le plan z=0 et perpendiculairement à ce plan, et les valeurs expérimentales associées du rapport (données du tableau V-1) :

$$\frac{\text{Ecart } (n,\ K=0\ /\ n,\ K=2)}{\text{Ecart } (n,\ K=0\ /\ (n-1),\ K=0)}$$

L'accord est globalement trés bon, le léger écart provenant de termes en 1/n négligés dans l'approche semi-classique

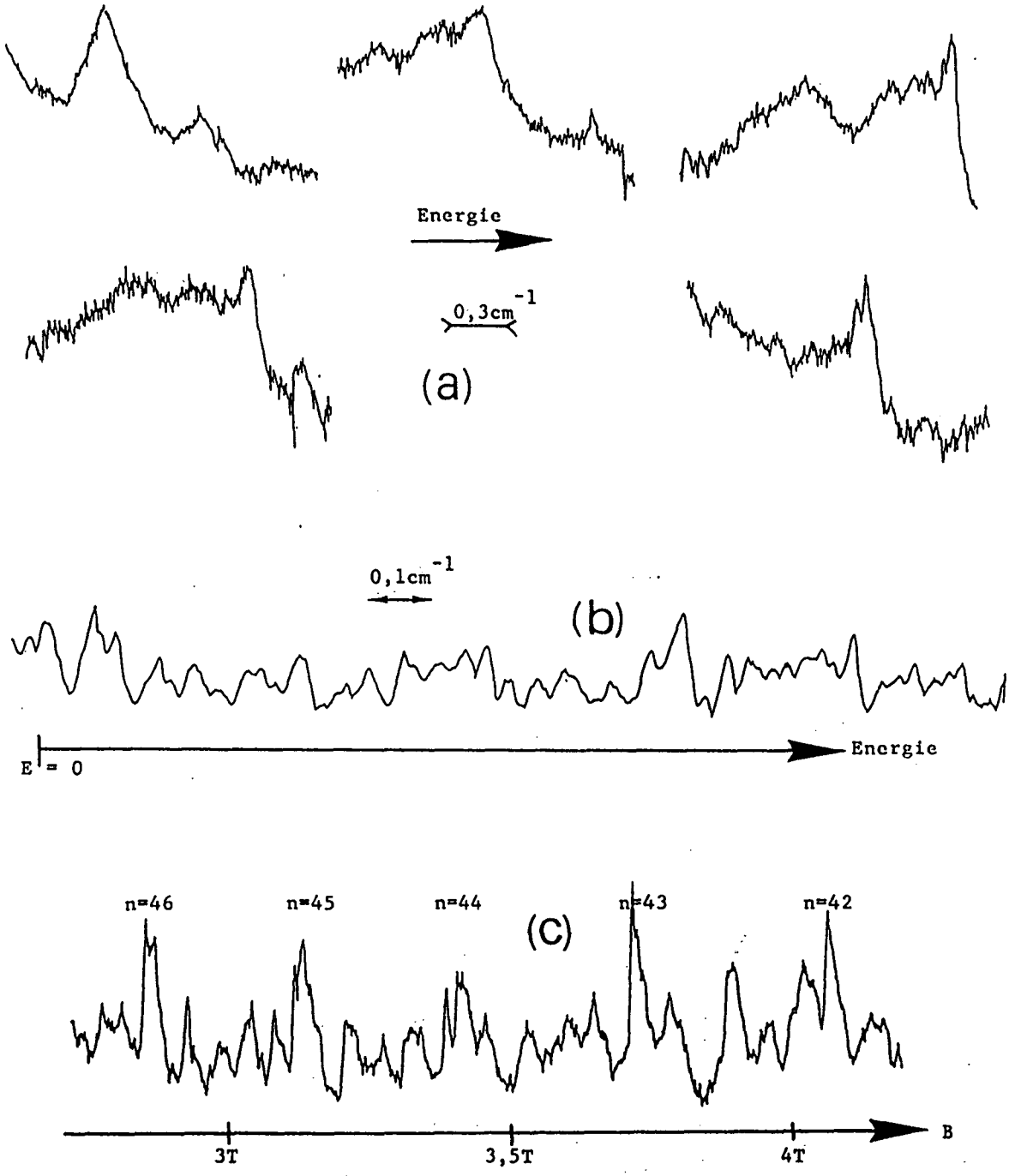


Figure V-18 : Quelques spectres non interprétés dans des conditions où le mouvement est essentiellement chaotique.

(a) La même raie pour des valeurs rapprochées du champ (5,270T ; 5,307T ; 5,313T ; 5,337T ; 5,350T ; nombre d'onde du laser proche de 16800,00 cm^{-1} ; polarisation σ^+). Noter le caractère rapidement changeant des spectres.

(b) Spectre obtenu en balayant le laser aux alentours du seuil d'ionisation en champ nul (B=1T). Il subsiste des raies de faible largeur.

(c) Balayage du champ magnétique à fréquence du laser fixe (nombre d'onde : 16889,909 cm^{-1} ; polarisation σ^+). Ce spectre est enregistré dans une zone où le mouvement classique devient complètement chaotique. Les structures "larges" régulières sont les résonances Quasi-Landau.

IV-5. Le régime "chaotique"

Quand le champ magnétique augmente, le mouvement classique devient complètement chaotique vers $\beta = 60$ (cf. chapitre III, partie III). Au niveau quantique, les simulations du chapitre III (partie IV) montrent comment cela se traduit sur les spectres : transformation des croisements de niveaux en anticroisements, répartition de la force d'oscillateur sur des "paquets" de niveaux. Pour être clairement visibles, ces propriétés nécessitent de disposer de spectres très "propres" : une seule série excitée, résolution meilleure que l'espacement entre niveaux...

Ces conditions ne sont pas remplies par notre dispositif expérimental. Outre l'absence de sélection sur les sous-niveaux Zeeman de l'état 5D (auquel il serait assez facile de remédier... avec un laser supplémentaire !), il existe un champ électrique motionnel important (cf. § IV-2.) qui, dans des conditions expérimentales typiques, mélange complètement les différentes séries : les éléments de matrice du hamiltonien Stark motionnel sont de l'ordre de grandeur de l'écart d'énergie entre deux états consécutifs d'une même série ($\simeq 0{,}1\ cm^{-1}$).

Les simulations numériques dans le régime chaotique changent très rapidement d'aspect lorsque l'on modifie un paramètre. Il est vraisemblable qu'il en est de même lorsqu'on applique un petit champ électrique perpendiculaire. Dans l'état actuel, nous ne pouvons donc pas interpréter complètement les spectres expérimentaux dans ce régime.

La figure (V-18) montre quelques spectres obtenus soit en balayant le laser à champ fixé, soit en balayant le champ à longueur d'onde du laser fixée. On voit d'une part le caractère rapidement changeant des spectres avec le champ, d'autre part l'absence de structure claire à haute résolution. A beaucoup plus basse résolution, on retrouve évidemment l'aspect régulier des résonances Quasi-Landau (cf. spectres des références [25][110]) et l'accord avec une théorie semi-classique "primitive".

Remarque : La nécessité cruciale de contrôler les champs électriques parasites a été récemment confirmée par une expériences à très haute résolution effectuée au M.I.T. dans l'équipe de D. KLEPPNER sur un jet atomique de Lithium dans un champ magnétique de 6 T. Même avec un champ parasite d'une fraction de V/cm, le mélange entre les différentes séries gêne considérablement l'interprétation des spectres [269]. C'est pourquoi la mise en évidence directe de la distribution d'espacements d'énergie (cf. chapitre III, § IV-4.b.) n'a pas encore été faite à ce jour.

CONCLUSION

Notre travail a porté sur l'étude des états de Rydberg atomiques en présence de champs extérieurs statiques intenses. Nous avons montré que les considérations de symétrie sont fondamentales pour comprendre le comportement de ce type de systèmes.

L'atome d'hydrogène en champs électrique et magnétique perpendiculaires faibles est sans doute l'exemple le plus frappant de l'intérêt de ces considérations. Alors que toute propriété de symétrie géométrique a disparu, l'utilisation astucieuse des propriétés de symétrie dynamique de l'interaction coulombienne permet de calculer analytiquement le spectre et les états propres, et d'unifier les effets Zeeman et Stark. Cette étude est à l'origine d'une méthode très simple de préparation des états atomiques "circulaires", qui a récemment reçu une réalisation expérimentale (J. HARE et coauteurs, en préparation). Ceci prouve que les considérations de symétrie n'ont rien d'académique : elles sont indispensables à une bonne compréhension de la dynamique des atomes de Rydberg.

Dans le régime de champ intense, lorsque les symétries de l'interaction coulombienne et de l'interaction avec le champ extérieur ne sont pas compatibles, la dynamique classique du système peut devenir chaotique. C'est en particulier le cas pour l'atome d'hydrogène en champ magnétique uniforme statique. Ce système constitue un prototype pour l'étude (et la définition !) du chaos quantique pour lequel les études théorique et expérimentale sont possibles.

Nous avons calculé numériquement le spectre et les états propres par des calculs de diagonalisation. Le choix d'une base d'états adaptée aux symétries dynamiques est essentielle, sous peine de saturer n'importe quel ordinateur. Nous avons réussi à calculer les spectres pour des états de Rydberg très excités (jusqu'à $n \approx 70$) jusque dans le régime de champ intense (dans l'état actuel ,les calculs sont limités à la partie discrète du spectre atomique, mais devraient être prochainement étendus aux résonances du continuum).

Nous avons ainsi mis en évidence quelques caractéristiques du chaos quantique :

- Toute symétrie étant détruite, les différents états interagissent ; les niveaux d'énergie s'anticroisent fortement. En conséquence, le spectre ne possède pas de régularité : il est d'aspect très changeant avec le champ magnétique et l'énergie.
- Les fluctuations de la distribution des niveaux d'énergie, à courte échelle (quelques niveaux), sont bien décrites par un modèle statistique de matrices aléatoires, en bon accord avec une conjecture formulée en physique nucléaire et numériquement observée sur des systèmes-modèles.
- Mais on peut dépasser cette analyse statistique. Il subsiste des régularités à grande échelle d'énergie dans le spectre. Ces régularités sont des "cicatrices" des symétries dynamiques du régime de champ faible, qui subsistent dans le spectre quantique en champ intense. Dans le régime régulier, les états ont chacun une symétrie bien définie ; dans le régime chaotique, les propriétés de symétrie se répartissent sur des paquets de niveaux dans une bande d'énergie. Il semble que les propriétés physiques du système ne s'expriment plus à travers une classe bien définie d'états, mais plutôt collectivement sur l'ensemble des états propres. Les régularités observées expérimentalement à basse résolution (Résonances Quasi-Landau) sont des manifestations atténuées de ces cicatrices.
- Enfin, alors que la dynamique classique semble ergodique, certains états propres quantiques restent fortement localisés dans l'espace des phases, traduisant là encore les "cicatrices" des symétries.

Il est clair que, si les simulations numériques sont fort utiles, elles ne font que suggérer une explication, elles ne permettent pas de comprendre la raison profonde des phénomènes observés. A notre avis, seule une étude algébrique (ébauchée dans le chapitre III) permet de réellement appréhender la dynamique quantique du système. C'est vraisemblablement à travers ce type d'approche que l'on progressera dans la compréhension du chaos quantique (et classique !)

Sur le plan expérimental, aucune mise en évidence indiscutable de phénomène de chaos quantique n'a été réalisée à ce jour. Souhaitons que les expériences actuellement en cours dans différents groupes aboutissent dans les prochains mois...

APPENDICE I

L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE CLASSIQUE

FORMALISME HAMILTONIEN

Dans cet appendice, nous montrons comment l'utilisation de l'équation d'Hamilton-Jacobi permet de traiter l'atome d'hydrogène en mettant en évidence le lien entre les constantes du mouvement et la séparabilité dans un type de coordonnées. De plus, ce formalisme se prête facilement à une quantification semi-classique. Cet appendice suit d'assez près l'exposé de L.LANDAU ("Mécanique") [4].

I- FONCTIONS DE LAGRANGE ET DE HAMILTON

La fonction de Lagrange s'écrit simplement :

$$L = \frac{1}{2} m\dot{\vec{r}}^2 + \frac{e^2}{r} \qquad \text{(AI-1)}$$

(où $\dot{\vec{r}}$ désigne $\frac{d\vec{r}}{dt}$). L'impulsion $\vec{p}$ est alors :

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = m\dot{\vec{r}} \qquad \text{(AI-2)}$$

et la fonction de Hamilton H :

$$H = \vec{p}.\dot{\vec{r}} - L = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \qquad \text{(AI-3)}$$

II- EQUATION DE HAMILTON-JACOBI

Rappelons brièvement le principe de la méthode de Hamilton-Jacobi [4]. Considérons un système de coordonnées q_i (et d'impulsions p_i) et la fonction de Hamilton $H(q_i, p_i)$. L'équation de Hamilton-Jacobi nous dit que l'action $S(q_i)$ vérifie l'équation :

$$H(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i}) = E \qquad \text{(AI-4)}$$

où E est l'énergie.
Cette équation est facile à résoudre si on peut séparer les variables, c'est-à-dire si l'action s'écrit :

$$S(q_1 \ldots q_n) = \sum_i S_i(q_i) \qquad \text{(AI-5)}$$

Sur chaque coordonnée q_i, l'intégration de l'équation (AI-4) se réduit à une simple quadrature. L'action finale dépend de constantes d'intégrations arbitraires ; en dérivant par rapport à ces constantes, on obtient la solution générale des équations du mouvement. On peut alors réexprimer les constantes d'intégration arbitraires en fonction des coordonnées (q_i et p_i) et construire ainsi des constantes du mouvement. A chaque type de coordonnées séparant l'équation de Hamilton-Jacobi, on associe ainsi un ensemble de constantes du mouvement (la réciproque n'est pas toujours vraie).

III- COORDONNEES SPHERIQUES

Illustrons cette méthode sur le problème de Coulomb en coordonnées sphériques. La fonction de Hamilton s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\theta} \right) - \frac{e^2}{r} \qquad \text{(AI-6)}$$

où
$$\begin{cases} p_r = m\,\dot{r} \\ p_\theta = m\,r^2\,\dot{\theta} \\ p_\varphi = m\,r^2 \sin^2\theta\,\dot{\varphi} \end{cases}$$

L'équation de Hamilton-Jacobi est donc :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{2mr^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{2mr^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 - \frac{e^2}{r} = E \qquad \text{(AI-7)}$$

et se sépare. La solution générale dépend de 3 constantes arbitraires α, β et E :

$$S(r,\theta,\varphi) = \alpha\varphi + \int \sqrt{\beta - \frac{\alpha^2}{\sin^2\theta}}\, d\theta + \int \sqrt{2m\left(E + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{\beta}{r^2}}\, dr \qquad \text{(AI-8)}$$

En dérivant par rapport à α, β et E, on retrouve les trajectoires et les équations horaires (voir références [4] et [7]). Les constantes α et β s'identifient respectivement à L_z et $\vec{L}^2$.
On peut introduire les variables d'action:

$$I_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i \, dq_i \qquad \text{(AI-9)}$$

L'intégrale étant prise sur tout le domaine de variation possible de q_i. Cette intégrale représente la variation de l'action sur une période de q_i (à 2 π près). Les variables d'action I_φ, I_θ et I_r se calculent à partir de l'équation (AI-8) à l'aide de quelques intégrales élémentaires [18] :

$$\begin{cases} I_\varphi = |\alpha| \\ I_\theta = \sqrt{\beta} - |\alpha| \\ I_r = \sqrt{-\frac{me^4}{2E}} - \sqrt{\beta} \end{cases} \qquad \text{(AI-10)}$$

L'énergie s'exprime donc en fonction des variables d'action :

$$E = -\frac{me^4}{2(I_r + I_\theta + I_\varphi)^2} \qquad \text{(AI-11)}$$

La pulsation du mouvement selon la coordonnée q_i est :

$$\omega_i = \frac{\partial E}{\partial I_i} \qquad \text{(AI-12)}$$

Dans notre cas, les 3 fréquences ω_r, ω_θ et ω_φ sont égales. On dit alors que le mouvement du système classique est complètement dégénéré [4] . Ceci se traduit par le fait que toutes les trajectoires sont fermées.

L'équation (AI-11) se prête bien à une quantification semi-classique de type Bohr-Sommerfeld [7] (ou WKB). Dans ce formalisme, la variable d'action I_i ne peut prendre qu'une valeur égale à $n_i\hbar$ (où n_i est entier).

On obtient alors pour l'énergie :

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \quad \text{avec } n = n_r + n_\theta + n_\varphi \qquad \text{(AI-13)}$$

qui coïncide avec l'expression quantique pourvu que l'on exclut le cas $n = 0$. n_i est le nombre de noeuds de la fonction d'onde le long de la coordonnée q_i. La notion classique de dégénérescence (égalité des fréquences d'évolution selon les différentes coordonnées, ou de façon équivalente, énergie ne dépendant que de la somme des variables d'action) coïncide avec la notion quantique habituelle.

IV- COORDONNEES PARABOLIQUES

Elles sont notées (ξ, n, φ) et définies par [4] (voir Fig. I-6) :

$$\begin{cases} \xi = r+z \\ \eta = r-z \\ \varphi = tg^{-1}\ (y/x) \end{cases} \qquad \text{(AI-14)}$$

La fonction de Lagrange s'écrit :

$$L = \frac{m}{8}(\xi+\eta)\left(\frac{\dot{\xi}^2}{\xi} + \frac{\dot{\eta}^2}{\eta}\right) + \frac{m}{2}\xi\eta\dot{\varphi}^2 - \frac{2e^2}{r} \qquad \text{(AI-15)}$$

Les impulsions sont :

$$\begin{cases} p_\xi = \frac{m}{4\xi}(\xi+\eta)\dot{\xi} \\ p_\eta = \frac{m}{4\eta}(\xi+\eta)\dot{\eta} \\ p_\varphi = m\xi\eta\ \dot{\varphi} \end{cases} \qquad \text{(AI-16)}$$

et la fonction de Hamilton :

$$H = \frac{2}{m}\frac{\xi p_\xi^2 + \eta p_\eta^2}{\xi+\eta} + \frac{p_\varphi^2}{2m\xi\eta} - \frac{2e^2}{\xi+\eta} \qquad \text{(AI-17)}$$

La forme de H suggère de multiplier l'équation de Hamilton-Jacobi (AI-4) par $m(\xi+\eta)$. Les variables se séparent et on obtient l'équation suivante de l'action S dépendant de 3 constantes arbitraires α, β et E :

$$S(\xi,\eta,\varphi) = \alpha\varphi + \int \sqrt{\frac{mE}{2} - \frac{\alpha^2}{4\xi^2} - \frac{m(e^2-\beta)}{2\xi}}\, d\xi + \int \sqrt{\frac{mE}{2} - \frac{\alpha^2}{4\eta^2} - \frac{m(e^2+\beta)}{2\eta}}\, d\eta \qquad \text{(AI-18)}$$

α s'identifie à L_z et β à la composante A_z du vecteur de Runge-Lenz :

$$\beta = A_z = \frac{1}{m(\xi+\eta)} \{2\xi\eta(p_\eta^2 - p_\xi^2) + \frac{\xi-\eta}{2\xi\eta} p_\varphi^2 - me^2(\xi-\eta)\} \qquad \text{(AI-19)}$$

La séparabilité en coordonnées paraboliques conduit donc directement à la conservation du vecteur de Lenz.
Les intégrales d'action sont élémentaires à calculer [18]:

$$\begin{cases} I_\varphi = |\alpha| \\ I_\xi = \sqrt{-\frac{m}{2E}}\,(e^2 - \beta) - \frac{|\alpha|}{2} \\ I_\eta = \sqrt{-\frac{m}{2E}}\,(e^2 + \beta) - \frac{|\alpha|}{2} \end{cases} \qquad \text{(AI-20)}$$

d'où l'on tire l'expression de l'énergie :

$$E = -\frac{me^4}{2(I_\varphi + I_\xi + I_\eta)^2} \qquad \text{(AI-21)}$$

On retrouve bien sûr le caractère complètement dégénéré du mouvement.Cette équation conduit à la quantification semi-classique en coordonnées paraboliques. Cette propriété est très utile pour l'étude de l'effet Stark (voir chapitre II).

Enfin, notons qu'il existe deux autres types de coordonnées qui séparent l'équation de Hamilton-Jacobi pour le champ coulombien:

- Les coordonnées sphéroïdales (ou elliptiques allongées)[46]. Elles sont bien adaptées à l'étude du problème de Coulomb à deux centres molécule H_2^+ par exemple).
- Les coordonnées sphéroconiques [46]. Les constantes du mouvement associées sont L_z et $L_x^2 + k\,L_y^2$. Elles permettent de traiter les problèmes de toupies asymétriques.

Notons que l'existence de plusieurs types de coordonnées séparant l'équation de Hamilton-Jacobi montre l'existence de plusieurs constantes du mouvement indépendantes, donc d'une symétrie dynamique.

APPENDICE II

QUELQUES GROUPES DE LIE INTERVENANT SOUVENT EN PHYSIQUE :

SO(n), SO(p,q), SU(n), SU(p,q), Sp(2n)

Dans cet appendice, nous décrivons les propriétés élémentaires de quelques groupes et algèbres de Lie que nous utilisons dans ce mémoire, sans prétendre être exhaustif, ni mathématiquement rigoureux.

En mécanique quantique, on manipule des groupes d'opérateurs linéaires (ou de matrices). Ces groupes sont des sous-groupes du groupe linéaire constitué des opérateurs inversibles. Les sous-groupes orthogonaux (SO(n)), unitaires (SU(n)) et symplectiques (Sp(2n)) sont les plus souvent utilisés (voir références [9],[10]).

I- GROUPES SO(n) ET SO(p,q)

I-1. Groupe SO(n)

Le groupe SO(n) est par définition le groupe des matrices n×n Spéciales (det = +1) Orthogonales (réelles vérifiant $M^tM = 1$). Il constitue le groupe des rotations dans un espace à n dimensions, ou encore le groupe des transformations linéaires réelles conservant $x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2$ et l'orientation de l'espace. Sa dimension est n(n-1)/2.

Notant (1,2, ...n) les n dimensions de l'espace, on peut considérer les rotations infinitésimales dans le plan (j,k) définies par :

$$\begin{cases} x_j' = x_j + \epsilon\, x_k \\ x_k' = x_k - \epsilon\, x_j \\ x_l' = x_l \qquad (\, l \neq j \;\; l \neq k \,) \end{cases} \qquad \text{(AII-1)}$$

Le générateur infinitésimal de la rotation dans le plan (j,k) est la matrice dont les seuls éléments non nuls sont sur la j^{eme} ligne et la k^{eme} colonne (valeur -i) et la k^{eme} ligne et la j^{eme} colonne (valeur +i) :

(AII-2)

et :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{jk} = -\mathcal{L}_{kj} \\ \mathcal{L}_{jj} = 0 \end{cases} \qquad \text{(AII-3)}$$

Les n(n-1)/2 opérateurs $\mathcal{L}_{jk}$ $(1 \leqslant j < k \leqslant n)$ forment un système de générateurs infinitésimaux du groupe SO(n) et donc une base de l'algèbre so(n) associée.

Deux rotations dans des plans orthogonaux commutent. Donc deux générateurs ne commutent pas si et seulement si ils ont une direction en commun :

$$[\mathcal{L}_{jk}, \mathcal{L}_{jl}] = i\, \mathcal{L}_{kl} \qquad \text{(AII-4)}$$

Une réalisation de l'algèbre de Lie so(n) dans l'espace des états est donnée par les opérateurs "moment cinétique" :

$$\mathcal{L}_{jk} = x_j p_k - x_k p_j = -i \left(x_j \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \qquad \text{(AII-5)}$$

En dimension 3, ceci conduit à l'identification :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{23} = L_x \\ \mathcal{L}_{31} = L_y \\ \mathcal{L}_{12} = L_z \end{cases} \qquad \text{(AII-6)}$$

Ceci signifie qu'en dimension 3, on peut définir une rotation élémentaire par le plan (j,k) dans lequel elle agit, mais aussi par l'axe orthogonal à ce plan. En dimension supérieure, il n'y a plus un axe orthogonal, mais un sous-espace et l'on ne peut donc pas définir l'axe d'une rotation. Il est préférable de parler du plan dans lequel elle agit.

On peut construire un opérateur qui commute avec toutes les rotations, donc avec tous les générateurs infinitésimaux. Il est appelé opérateur de Casimir et noté $\vec{\mathcal{L}}^2$:

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathcal{L}_{ij})^2 = \sum_{i<j} (\mathcal{L}_{ij})^2 \qquad \text{(AII-7)}$$

En dimension 3, il coïncide avec le carré du moment cinétique :

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \qquad \text{(AII-8)}$$

I-2. <u>Groupe SO(p,q)</u>

Les groupes SO(p,q) constituent une généralisation des groupes SO(n). Par définition, le groupe SO(p,q) est le groupe des transformations

linéaires réelles qui conservent $x_1^2 + \ldots + x_p^2 - x_{p+1}^2 \ldots - x_{p+q}^2$ et l'orientation de l'espace. p et q jouant des rôles symétriques, on peut se restreindre au cas $p \geqslant q$. Le groupe SO(n,0) coïncide bien sûr avec SO(n).

Le groupe SO(p,q) est le groupe de Lorentz pour p dimensions d'espace et q dimensions de temps (SO(3,1) pour le groupe de Lorentz usuel et SO(1,1) pour les transformations spéciales de Lorentz). Sa dimension est n(n-1)/2 avec n = p+q, dimension totale de l'espace. Les groupes SO(p,q) s'étudient très simplement à partir des groupes SO(n) en remplaçant les rotations usuelles par des rotations "hyperboliques" (ou pseudo-rotations) de Lorentz. Celles-ci font intervenir les fonctions trigonométriques hyperboliques à la place des fonctions trigonometriques usuelles. Ceci s'effectue en définissant une "métrique" de Lorentz sur l'espace :

$$\begin{cases} g_{ij} = 0 & \text{si} \quad i \neq j \\ g_{ii} = +1 & \text{si} \quad i \leqslant p \\ g_{ii} = -1 & \text{si} \quad p+1 \leqslant i \leqslant p+q \end{cases} \qquad \text{(AII-8)}$$

Le groupe SO(p,q) conserve le produit scalaire :

$$\vec{X}.\vec{Y} = \sum_{i,j} g_{ij} X_i Y_j \qquad \text{(AII-9)}$$

Par analogie avec SO(n), on appelle $\mathcal{L}_{ij}$ le générateur infinitésimal de la rotation (ou pseudo-rotation) dans le plan (i,j). Les relations de commutation entre générateurs sont analogues à celles de SO(n) :

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{kl}] = i\ (g_{ik}\mathcal{L}_{jl} + g_{il}\mathcal{L}_{kj} + g_{jk}\mathcal{L}_{li} + g_{jl}\mathcal{L}_{ik}) \qquad \text{(AII-10)}$$

ou sous forme condensée :

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{ik}] = i\ g_{ii}\mathcal{L}_{jk} \qquad \text{(AII-11)}$$

L'opérateur de Casimir qui commute avec tous les éléments du groupe et tous les générateurs infinitésimaux est :

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = \sum_{i,j} g_{ii}g_{jj}(\mathcal{L}_{ij})^2 = \frac{1}{2}\sum_{i>j} g_{ii}g_{jj}(\mathcal{L}_{ij})^2 \qquad \text{(AII-12)}$$

<u>Remarque</u> : Une autre méthode consiste à utiliser la complexification de l'algèbre de Lie, c'est-à-dire à considérer les combinaisons linéaires à coefficients complexes des générateurs infinitésimaux. Toutes les algèbres so(p,q) avec p+q = Cte ont même complexification, ce qui permet de déduire les propriétés ci-dessus. Il subsiste physiquement une grande différence : les représentations de l'algèbre intervenant en mécanique quantique sont unitaires, les générateurs sont hermitiens et ne peuvent être impunément multipliés par i...

II- GROUPES SU(n) ET SU(p,q)

Le groupe SU(n) est par définition le groupe des matrices n×n Spéciales (det = +1) Unitaires (complexes et vérifiant $MM^{+}= 1$). C'est le groupe des transformations linéaires complexes conservant :
$x_1\bar{x}_1 + x_2\bar{x}_2 + \ldots + x_n\bar{x}_n$ et l'orientation de l'espace. Sa dimension est n^2-1.

Par exemple, le groupe SU(2) est de dimension 3. Ses 3 générateurs infinitésimaux sont les matrices 2×2 de Pauli dont les relations de commutation sont identiques à celles d'un moment cinétique. Les groupes SU(2) et SO(3) ont donc même algèbre de Lie :

$$su(2) = so(3) \qquad \text{(AII-13)}$$

De même, le groupe SU(p,q) est par définition le groupe des transformations linéaires complexes conservant :
$x_1\bar{x}_1 + \ldots + x_p\bar{x}_p - x_{p+1}\bar{x}_{p+1} - \ldots - x_{p+q}\bar{x}_{p+q}$ (dimension $(p+q)^2-1$).

Les groupes SO(2,1) et SU(1,1) ont même algèbre de Lie :

$$so(2,1) = su(1,1) \qquad \text{(AII-14)}$$

Il existe d'autre cas d'isomorphie d'algèbre de Lie. Par exemple :

$$so(4,2) = su(2,2) \text{ (voir partie IV du chapitre I)} \qquad \text{(AII-15)}$$

III- GROUPE Sp(2n)

Dans un espace de dimension n, considérons l'espace des phases associé de dimension 2n (n coordonnées spatiales x_i et n impulsions p_i).Par définition, le groupe Sp(2n) (noté parfois Sp(n)ou Sp(2n,$\mathbb{R}$)) est le groupe des transformations réelles linéaires canoniques (c'est-à-dire préservant les crochets de Poisson ou les commutateurs) :

$$\begin{aligned} \{p_i, x_j\} &= \delta_{ij} \\ \{x_i, x_j\} &= 0 \\ \{p_i, p_j\} &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(AII-16)}$$

Il est de dimension n(2n+1).
Les algèbres de Lie associées sont simples en petite dimension :

$$\begin{cases} sp(2) = so(2,1) = su(1,1) \\ sp(4) = so(3,2) \end{cases} \qquad \text{(AII-17)}$$

APPENDICE III

L'OSCILLATEUR HARMONIQUE A DEUX DIMENSIONS ISOTROPE

Dans cet appendice, nous étudions l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions et ses propriétés de symétrie.

L'étude peut être entièrement menée à bien en utilisant les techniques bien connues, à savoir l'introduction d'opérateurs création et annihilation a^+ et a. Nous montrons que l'on est ainsi amené à construire deux types de bases possibles suivant que l'on privilégie la séparation en coordonnées cartésiennes ou polaires. Nous mettons ainsi en évidence le groupe de symétrie, puis le groupe dynamique. Enfin, nous montrons comment cette approche peut être généralisée en dimension quelconque.

I- HAMILTONIEN - CONSTANTES DU MOUVEMENT - ETATS PROPRES

I-1. Hamiltonien

Dans des unités réduites, le hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p_x^2}{2} + \frac{p_y^2}{2} + \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2} \qquad \text{(AIII-1)}$$

ou bien

$$H = H_x + H_y \qquad \text{(AIII-2)}$$

avec

$$H_u = \frac{p_u^2}{2} + \frac{u^2}{2} \qquad \text{(AIII-3)}$$

I-2. Constantes du mouvement

Outre l'hamiltonien lui-même, H_x et H_y sont des constantes du mouvement. De plus, l'isotropie du système implique que le moment cinétique est une constante du mouvement :

$$L_z = x\, p_y - y\, p_x \qquad \text{(AIII-4)}$$

H_x et H_y commutent entre eux, mais ne commutent pas avec L_z.

I-3. Etats propres

I-3.a. Coordonnées cartésiennes

Le couple (H_x, H_y) forme un ensemble complet d'observables qui commutent. On peut donc choisir comme états propres du système un produit tensoriel d'états propres de H_x et H_y, ce qui revient à séparer l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes (x,y). On se ramène donc à deux oscillateurs à une dimension. Ce problème se résoud suivant la méthode traditionnelle en introduisant les opérateurs création et annihilation dans chaque direction :

$$\begin{cases} a_x = \dfrac{x + i\,p_x}{\sqrt{2}} \\ a_x^+ = \dfrac{x - i\,p_x}{\sqrt{2}} \\ \text{et les memes équations pour } a_y \text{ et } a_y^+ \end{cases} \qquad \text{(AIII-5)}$$

on a alors :

$$\begin{cases} H_x = a_x^+ a_x + \dfrac{1}{2} \\ H_y = a_y^+ a_y + \dfrac{1}{2} \end{cases} \qquad \text{(AIII-6)}$$

Le spectre de H est donné par :

$$E = n_x + n_y + 1 \qquad \text{(AIII-7)}$$

Il est donc composé des entiers positifs. Le niveau d'énergie E = N est dégénéré N fois. Les états propres s'écrivent $|n_x\ n_y\rangle$ et l'action des opérateurs a et a^+ est donnée par :

$$\begin{cases} a_x\ |n_x\ n_y\rangle = \sqrt{n_x}\ |n_x-1\ n_y\rangle \\ a_x^+\ |n_x\ n_y\rangle = \sqrt{n_x+1}\ |n_x+1\ n_y\rangle \\ \text{et les équations symétriques par échange de x et y} \end{cases} \qquad \text{(AIII-8)}$$

I-3.b. Coordonnées polaires

Le couple (H, L_z) forme un ensemble complet d'observables qui commutent. Pour trouver leurs états propres communs, introduisons les opérateurs création et annihilation d'un quantum circulaire droit et gauche :

$$\begin{cases} a^+_{\substack{d\\g}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(a^+_x \pm i\, a^+_y) \\ a_{\substack{d\\g}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(a_x \mp i\, a_y) \end{cases} \qquad \text{(AIII-9)}$$

Leurs commutateurs sont nuls, à l'exception de :

$$\left[a_d,\ a^+_d\right] = \left[a_g,\ a^+_g\right] = 1 \qquad \text{(AIII-10)}$$

L_z et H s'expriment alors facilement en fonction de ces opérateurs :

$$\begin{cases} H = a^+_d a_d + a^+_g a_g + 1 \\ L_z = a^+_d a_d - a^+_g a_g \end{cases} \qquad \text{(AIII-11)}$$

Les états propres recherchés sont donc ceux de $a^+_d a_d$ et $a^+_g a_g$, c'est-à-dire les états de nombres de quanta droit n_d et gauche n_g fixés que nous noterons $|n_d\ n_g\rangle$:

$$\begin{cases} E = N = n_d + n_g + 1 \\ L_z = n_d - n_g \end{cases} \qquad \text{(AIII-12)}$$

L'action des opérateurs a^+_d, a_d, a^+_g, a_g sur ces états est donnée par des formules de type (AIII-8). Les états propres ainsi obtenus correspondent à la séparabilité en coordonnées polaires.

II- GROUPE DE SYMETRIE SU(2)

La dégénérescence des niveaux d'énergie de L_z différent suggère l'existence d'un groupe de symétrie dynamique plus grand que le simple groupe des rotations géométriques SO(2) dans le plan (x, y).

L'hamiltonien (AIII-1) fait jouer un rôle symétrique à x, p_x, y et p_y. Les transformations de symétrie seront donc les transformations linéaires complexes conservant le produit bilinéaire $a^+_x a_x + a^+_y a_y$, c'est à dire les transformations unitaires à deux dimensions (groupe U(2)). Parmi ces transformations, il y a la multiplication par une phase constante sans conséquence physique. Le groupe de symétrie est donc le groupe SU(2) homomorphe au groupe des rotations usuelles à trois dimensions SO(3) (voir appendice II).

Les générateurs du groupe de symétrie connectent entre eux les différents états d'un même niveau d'énergie. Dans la base "polaire", ils doivent donc conserver le nombre total d'excitation $n_d + n_g$ tout en faisant

varier le moment cinétique $n_d - n_g$. On construit ainsi les opérateurs :

$$\begin{cases} J_+ = a_d^+ a_g \\ J_- = a_d a_g^+ \end{cases} \qquad \text{(AIII-13)}$$

qui vérifient les relations de commutation suivantes :

$$\begin{cases} [J_+, J_-] = a_d^+ a_d - a_g^+ a_g = L_z \\ [J_+, L_z] = J_+ \\ [J_-, L_z] = -J_- \end{cases} \qquad \text{(AIII-14)}$$

Ces relations de commutation fermées prenent une forme plus symétrique si l'on définit l'opérateur $\vec{J} = (J_1, J_2, J_3)$ par :

$$\begin{cases} J_1 = \dfrac{J_+ + J_-}{2} = \dfrac{1}{2}(a_d a_g^+ + a_d^+ a_g) = \dfrac{1}{2}(a_x^+ a_x - a_y^+ a_y) = \dfrac{1}{2}(H_x - H_y) \\ J_2 = \dfrac{J_+ - J_-}{2i} = \dfrac{i}{2}(a_d a_g^+ - a_d^+ a_g) = \dfrac{1}{2}(a_x^+ a_y + a_y^+ a_x) = \dfrac{1}{2}(xy + p_x p_y) \\ J_3 = \dfrac{1}{2} L_z = \dfrac{1}{2}(a_d^+ a_d - a_g^+ a_g) = \dfrac{i}{2}(a_y^+ a_x - a_x^+ a_y) = \dfrac{1}{2}(xp_y - yp_x) \end{cases} \qquad \text{(AIII-15)}$$

En effet, on a alors :

$$[J_i, J_j] = i\, \epsilon_{ijk} J_k \qquad \text{(AIII-16)}$$

où ϵ_{ijk} est le tenseur complètement antisymétrique. Ce sont les relations de commutation caractéristiques d'une algèbre so(3) des rotations dans un espace tridimensionnel : $\vec{J}$ est un moment cinétique. L'opérateur $\vec{J}^2$ vaut :

$$\vec{J}^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 = \frac{H^2 - 1}{4} \qquad \text{(AIII-17)}$$

La base cartésienne correspond à la diagonalisation simultanée de $\vec{J}^2$ et J_1 tandis que la base polaire correspond à la diagonalisation simultanée de $\vec{J}^2$ et J_3.

Le niveau d'énergie N=2j+1 constitue la base d'une représentation irréductible de SU(2) dont la valeur de j est donnée par l'équation (AIII-17), soit :

$$N = 2j + 1 \qquad \text{(AIII-18)}$$

On retrouve la dégénérescence N=2j+1 des niveaux ; cette

dégénérescence est essentielle (i.e., liée à la structure du groupe de symétrie). Toutes les valeurs entières ou demi-entières de j sont réalisées une fois.

Remarque : L'opération de parité $(x,y)\to(-x,-y)$ (ou $(\rho,\varphi)\to(\rho,\varphi+\pi)$ en coordonnées polaires) est une opération de symétrie. L'opérateur $\vec{J}$ est invariant par parité : chaque niveau d'énergie a donc une parité fixée. Celle-ci s'évalue facilement sur les fonctions d'ondes spatiales en coordonnées polaires et vaut $(-1)^M$. D'après l'équation (AIII-12), N et M sont de parités opposées. La parité du niveau N est donc $(-1)^{N+1} = (-1)^{2J}$.

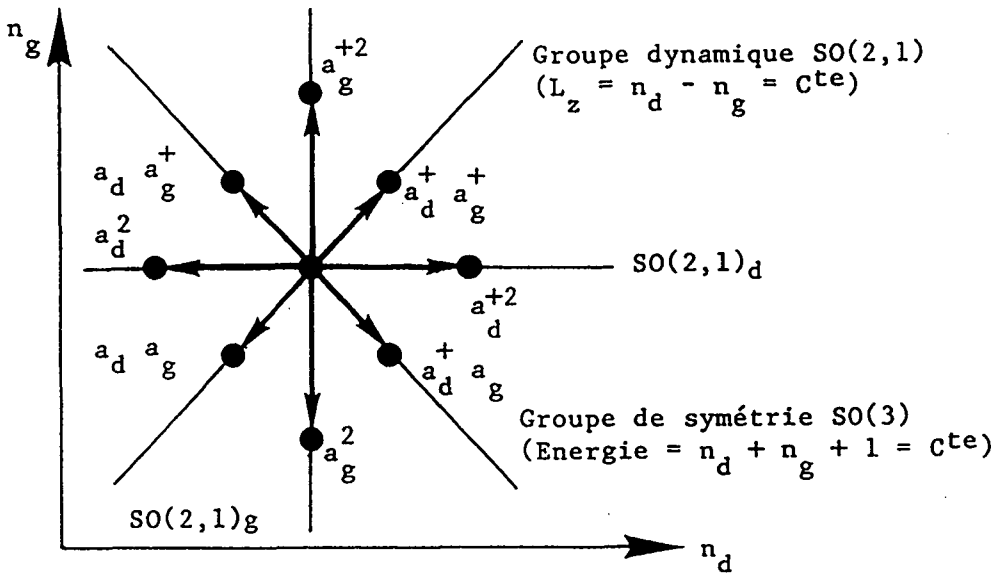


Figure AIII-1 : Représentation schématique de l'action des 10 générateurs du groupe dynamique SO(3,2) de l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. Tous les générateurs commutant avec la parité totale $(-1)^M$, on a représenté les niveaux d'une seule parité. Les 2 générateurs $(a_d^+a_d+\frac{1}{2})$ et $(a_g^+a_g+\frac{1}{2})$ mesurent les nombres d'excitation droite et gauche; les 8 autres générateurs relient un niveau à ses plus proches voisins.

Les générateurs $a_d^+a_g$ et $a_da_g^+$ (resp. $a_d^+a_g^+$ et a_da_g) permettent de changer le moment cinétique à énergie fixée (resp. l'énergie à moment cinétique fixé) : ce sont les opérateurs d'échelle du groupe de symétrie SU(2) (resp. groupe dynamique SO(2,1)).

III- GROUPE DYNAMIQUE COMPLET Sp(4) = SO(3,2)

Comme pour la construction du groupe de symétrie, la construction du groupe dyamique est fondée sur le fait que, dans l'espace des phases, x,y,p_x et p_y jouent des rôles équivalents. Considérons alors l'ensemble de

toutes les transformations linéaires sur x, y, p_x et p_y (ou a_x, a_x^+, a_y, a_y^+ ou encore a_d, a_d^+, a_g, a_g^+) conservant les relations de commutation canoniques. Elles forment le groupe symplectique Sp(4) (voir appendice II) dont les générateurs infinitésimaux sont les produits bilinéaires des opérateurs création et annihilation (convenablement symétrisés) au nombre de 10 :

$$\begin{cases} a_d^{+2} & a_g^{+2} & a_d^+ a_g^+ & a_d^+ a_g & a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + 1 = H \\ a_d^2 & a_g^2 & a_d a_g & a_d a_g^+ & a_d^+ a_d - a_g^+ a_g = L_z \end{cases} \qquad \text{(AIII-19)}$$

L'action de ces 10 opérateurs est schématisée sur la figure (AIII-1). L'algèbre dynamique contient plusieurs sous-algèbres :

- L'algèbre de symétrie su(2)=so(3)
- L'algèbre dynamique so(2,1) de l'oscillateur suivant x (engendrée par a_x^{+2}, a_x^2 et $a_x^+ a_x + 1/2$) et l'algèbre so(2,1) suivant y.
- La somme directe des deux précédentes, car elles agissent indépendamment, c'est-à-dire une algèbre so(2,2).

L'algèbre la plus simple ayant ces propriétés est so(3,2), qui est isomorphe à sp(4). Définissons à partir des opérateurs (AIII-19) les combinaisons linéaires suivantes :

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_{23} &\equiv J_1 = \frac{1}{2}(a_x^+ a_x - a_y^+ a_y) &&= \frac{1}{2}(a_d a_g^+ + a_d^+ a_g) \\
\mathcal{L}_{31} &\equiv J_2 = \frac{1}{2}(a_x^+ a_y + a_y^+ a_x) &&= \frac{i}{2}(a_d a_g^+ - a_d^+ a_g) \\
\mathcal{L}_{12} &\equiv J_3 = \frac{i}{2}(a_y^+ a_x - a_x^+ a_y) &&= \frac{1}{2}(a_d^+ a_d - a_g^+ a_g) = \frac{L_z}{2} \\
\mathcal{L}_{14} &\equiv -\frac{1}{2}(a_x^+ a_y^+ + a_x a_y) &&= \frac{i}{4}(a_d^{+2} - a_d^2 - a_g^{+2} + a_g^2) \\
\mathcal{L}_{24} &\equiv \frac{1}{4}(a_x^{+2} + a_x^2 - a_y^{+2} - a_y^2) &&= \frac{1}{4}(a_d^{+2} + a_d^2 + a_g^{+2} + a_g^2) \\
\mathcal{L}_{34} &\equiv -\frac{i}{4}(a_y^{+2} - a_y^2 + a_x^{+2} - a_x^2) &&= -\frac{i}{2}(a_d^+ a_g^+ - a_d a_g) \\
\mathcal{L}_{15} &\equiv -\frac{i}{2}(a_x^+ a_y^+ - a_x a_y) &&= -\frac{1}{4}(a_d^{+2} + a_d^2 - a_g^{+2} - a_g^2) \\
\mathcal{L}_{25} &\equiv \frac{i}{4}(a_x^{+2} - a_x^2 - a_y^{+2} + a_y^2) &&= \frac{i}{4}(a_d^{+2} - a_d^2 + a_g^{+2} - a_g^2) \\
\mathcal{L}_{35} &\equiv \frac{1}{4}(a_x^{+2} + a_x^2 + a_y^{+2} + a_y^2) &&= \frac{1}{2}(a_d^+ a_g^+ + a_d a_g) \\
\mathcal{L}_{45} &\equiv \frac{1}{2}(a_x^+ a_x + a_y^+ a_y + 1) &&= \frac{1}{2}(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + 1) = \frac{H}{2}
\end{aligned}$$

(AIII-20)

Ces 10 opérateurs vérifient les relations de commutation suivantes :

$$[\mathcal{L}_{ij}, \mathcal{L}_{ik}] = \begin{cases} i\,\mathcal{L}_{jk} & \text{si } i \in \{1,2,3\} \\ -\,i\,\mathcal{L}_{jk} & \text{si } i \in \{4,5\} \end{cases} \qquad \text{(AIII-21)}$$

caractéristiques d'une algèbre so(3,2) des rotations dans un espace de Lorentz possédant 3 directions ordinaires (1,2,3) et 2 directions hyperboliques (4,5) (voir appendice II).

Cette algèbre so(3,2) contient (entre autres) les sous-algèbres suivantes :

▪ L'algèbre de symétrie so(3) = su(2) engendrée par les 3 générateurs des rotations selon les axes (1,2,3) :

$$\mathcal{L}_{23} = J_1 \qquad \mathcal{L}_{31} = J_2 \qquad \mathcal{L}_{12} = J_3$$

ces 3 générateurs n'agissent pas dans le plan (4,5) et commutent donc avec le hamiltonien $H = 2\,\mathcal{L}_{45}$.

▪ L'algèbre dynamique $so(2,1)_x$ de l'oscillateur selon x engendrée par (cf. Eq. I-159) :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{24} + \mathcal{L}_{35}) = \frac{1}{4}(a_x^{+2} + a_x^2) \\ \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{34} - \mathcal{L}_{25}) = \frac{i}{4}(a_x^2 - a_x^{+2}) \\ \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{23} + \mathcal{L}_{45}) = \frac{1}{2}(a_x^+ a_x + \frac{1}{2}) \end{cases} \qquad \text{(AIII-22)}$$

et, construite de façon similaire, l'algèbre dynamique $so(2,1)_y$ de l'oscillateur selon y.

▪ La somme directe des deux algèbres dynamiques so(2,1) suivant x et y, c'est-à-dire une algèbre so(2,2) (cf. § IV-6 du chapitre I) :

$$so(2,2) = so(2,1)_x \oplus so(2,1)_y$$

Elle est engendrée par les 6 générateurs agissant selon les axes (2,3,4,5) : comme on le voit sur les équations (AIII-20), ces générateurs ne font pas intervenir de produits bilinéaires mélangeant x et y.

▪ L'algèbre dynamique $so(2,1)_d$ "droit" engendrée par :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{24} - \mathcal{L}_{15}) = \frac{1}{4}(a_d^{+2} + a_d^2) \\ -\frac{1}{2}(\mathcal{L}_{14} + \mathcal{L}_{25}) = \frac{i}{4}(a_d^2 - a_d^{+2}) \\ \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{45}) = \frac{1}{2}(a_d^+ a_d + \frac{1}{2}) \end{cases} \qquad \text{(AIII-23)}$$

et construite de façon similaire, l'algèbre dynamique $so(2,1)_g$ de l'oscillateur "gauche" :

- La somme directe des deux algèbres $so(2,1)_d$ et $so(2,1)_g$:

$$so(2,2) = so(2,1)_d \oplus so(2,1)_g$$

Elle est engendrée par les 6 générateurs agissant selon les axes (1,2,4,5).

- L'algèbre dynamique $so(2,1)_{Lz}$ engendrée par les générateurs agissant selon les axes (3,4,5) :

$$\begin{cases} S_1 \equiv \mathcal{L}_{35} = \frac{1}{2}(a_d^+ a_g^+ + a_d a_g) \\ S_2 \equiv \mathcal{L}_{34} = \frac{i}{2}(a_d a_g - a_d^+ a_g^+) \\ S_3 \equiv \mathcal{L}_{45} = \frac{1}{2}(a_d^+ a_d + a_g^+ a_g + 1) = \frac{H}{2} \end{cases} \qquad \text{(AIII-24)}$$

$$\begin{cases} S_+ = S_1 + iS_2 = a_d^+ a_g^+ \\ S_- = S_1 - iS_2 = a_d a_g \end{cases} \qquad \text{(opérateurs d'échelle)}$$

Les 3 composantes de $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3)$ forment un pseudo-moment cinétique qui n'agit pas dans le plan (1,2) et commutent donc avec $\mathcal{L}_{12} = L_z/2$.

<u>Remarque</u> : Il est possible de construire intuitivement $\vec{S}$ à partir de cette seule propriété. En effet $\mathcal{L}_{12}$ est la différence des nombres d'excitation droit et gauche. Les produits bilinéaires conservant cette différence sont $a_d^+ a_g^+$, $a_d a_g$ et $a_d^+ a_d + a_g^+ a_g$.

L'opérateur de Casimir est :

$$\vec{S}^2 = S_3^2 - S_1^2 - S_2^2 = \frac{(a_d^+ a_d - a_g^+ a_g)^2 - 1}{4} = \frac{L_z^2 - 1}{4} \qquad \text{(AIII-25)}$$

Il commute avec les 3 composantes de $\vec{S}$ et bien sûr avec L_z. L'équation (I-166) relie la valeur de l'opérateur de Casimir à la représentation irréductible du groupe dynamique SO(2,1) réalisée et montre donc que les états de $L_z = M$ fixé forment la base d'une représentation $D^+_{\frac{1+|M|}{2}}$. L'équation (I-163) permet d'en déduire le spectre de $H = 2S_3$:

$$E = N = 2n + |M| + 1 \qquad \text{(AIII-26)}$$

où n est un entier positif ou nul représentant le nombre de noeuds de la fonction d'onde radiale. Il est relié aux nombres quantiques N, M, n_d et n_g (voir paragraphe I) par :

$$2n = N - |M| - 1 = n_d + n_g - |n_d - n_g|$$

soit :

$$n = \mathrm{Inf}\ (n_d,\ n_g) \qquad \text{(AIII-27)}$$

En utilisant les équations (AIII-5) et (AIII-9), on calcule les composantes de $\vec{S}$ en fonction de la position et de l'impulsion. Ces opérateurs commutant avec L_z, il est logique de les exprimer en coordonnées polaires (ρ,φ) où ils ne dépendent que de ρ :

$$\begin{cases} S_1 = \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho} - \dfrac{M^2}{\rho^2}\right) + \dfrac{\rho^2}{4} \\ S_2 = \dfrac{i}{2}\left(\rho\dfrac{\partial}{\partial\rho} + 1\right) \\ S_3 = -\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho} - \dfrac{M^2}{\rho^2}\right) + \dfrac{\rho^2}{4} \end{cases} \qquad \text{(AIII-28)}$$

IV- OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE DE DIMENSION QUELCONQUE n

L'approche précédente se généralise en dimension quelconque. Le groupe de symétrie est toujours constitué des transformations linéaires complexes conservant le produit bilénaire $a_1^+a_1 + a_2^+a_2 + \ldots + a_n^+a_n$, c'est-à-dire les transformations unitaires du groupe U(n) (dimension n^2).

Si on ôte la multiplication par une phase globale, on obtient le groupe de symétrie SU(n) de dimension $n^2 - 1$ (voir appendice II).

Le groupe dynamique est composé des transformations linéaires conservant les relations de commutation canoniques, c'est-à-dire le groupe symplectique Sp(2n) de dimension n(2n+1) (cf. appendice II). En particulier en dimension 4, le groupe Sp(8) comporte 36 générateurs. Ils permettent d'obtenir simplement le groupe dynamique complet SO(4,2) de l'atome d'hydrogène (cf. § IV-9 du chapitre I).

APPENDICE IV

DENSITE DE PROBABILITE DANS L'ESPACE DES PHASES

Dans cet appendice, nous montrons comment définir et calculer, pour l'atome d'hydrogène en présence d'un champ extérieur, une densité de probabilité dans l'espace des phases permettant la comparaison au mouvement classique.

Pour l'oscillateur harmonique à une dimension, la solution de ce problème [13][88] repose sur l'existence d'états cohérents du système. Ces états évoluent dans le temps de telle sorte que les valeurs moyennes d'opérateurs prises sur ces états obéissent aux équations classiques.

I - L'OSCILLATEUR HARMONIQUE A UNE DIMENSION

On définit un état cohérent, noté $|\alpha\rangle$ (α complexe quelconque) comme un état propre de l'opérateur destruction a :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \qquad \text{(AIV-1)}$$

L'état cohérent $|\alpha\rangle$ est obtenu par action d'un opérateur de déplacement $\exp(\alpha a^+ - \alpha^* a)$ sur l'état fondamental :

$$|\alpha\rangle = \exp(\alpha a^+ - \alpha^* a)\ |0\rangle \qquad \text{(AIV-2)}$$

La fonction d'onde de l'état cohérent est, comme la fonction d'onde de l'état fondamental, un paquet d'onde minimum (vérifiant $\Delta x \Delta p = 1/2$). C'est une gaussienne centrée au point ($x = \sqrt{2}\ \mathrm{Re}(\alpha)$; $p = \sqrt{2}\ \mathrm{Im}(\alpha)$).

Les états cohérents forment une base surcomplète et vérifient la relation de fermeture :

$$\frac{1}{\pi}\int |\alpha\rangle\langle\alpha|\ d(\mathrm{Re}(\alpha))\ d(\mathrm{Im}(\alpha)) = \mathbb{1} \qquad \text{(AIV-3)}$$

A partir des états cohérents, on peut construire diverses densités de probabilité dans l'espace des phases (la plus connue étant la transformée de Wigner [88]). Chacune de ces densités est adaptée à un type de problème différent. A la limite semi-classique, ($\hbar \to 0$ ou degré d'excitation $\to \infty$), ces densités sont équivalentes et évoluent dans le temps

suivant l'équation classique de Liouville.

Nous utiliserons dans nos calculs, la densité de probabilité Q (normée d'après la relation de fermeture AIV-3) définie par :

$$Q(x,p) = \frac{1}{2\pi} |\langle\alpha|\psi\rangle|^2 \qquad \text{(AIV-4)}$$

avec $\alpha = (x+ip)/\sqrt{2}$.

Remarque : Si le système est dans un mélange statistique d'états décrit par une matrice densité ρ, on définit :

$$Q(x,p) = \frac{1}{2\pi} \langle\alpha| \rho |\alpha\rangle \qquad \text{(AIV-5)}$$

II - L'OSCILLATEUR HARMONIQUE A DEUX DIMENSIONS - ETATS COHERENTS DU GROUPE SO(2,1)

Les définitions précédentes se généralisent en dimension quelconque. Nous serons cependant amenés à considérer des états de l'oscillateur harmonique à deux dimensions de moment cinétique fixé. Les états cohérents n'étant pas états propres du moment cinétique, ils ne sont pas adaptés. L'espace des états de moment cinétique M fixé forme la base d'une représentation irréductible D_k^+ (avec $k = (1+|M|)/2$) du groupe dynamique SO(2,1) (cf. chapitre I, partie IV). On est donc amené à considérer des états cohérents associés au groupe SO(2,1).

Deux solutions sont possibles pour définir de tels états :

- Par analogie avec l'oscillateur harmonique à une dimension, on peut définir les états cohérents comme résultant de l'action d'un opérateur de déplacement du groupe (du type $\exp(i\vec{S}.\vec{n})$) sur l'état fondamental.

Cette démarche est utilisée pour construire les états cohérents du groupe des rotations SO(3) (encore appelés états cohérents du moment cinétique) [92] : l'état cohérent pointant dans une direction donnée est simplement obtenu par rotation de l'état $|j,j\rangle$ de moment cinétique maximum le long d'un axe de quantification.

Cette méthode conduit à des calculs simples, mais présente un inconvénient MAJEUR : la limite semi-classique est obtenue pour $|M| \to \infty$ (de même que les états cohérents du moment cinétique sont un comportement semi-classique pour $j \to \infty$). Dans notre cas, $|M|$ est fixé et petit et ces états cohérents sont peu utiles.

- On peut utiliser une définition inspirée de l'équation (AIV-1). Si S_- désigne le générateur infinitésimal du groupe SO(2,1) (cf. Eq. I-178 à I-182) permettant de descendre d'une unité le degré d'excitation selon la coordonnée radiale ρ, on définit l'état cohérent $|a\rangle$ (a complexe

quelconque) par :

$$S_- \, |a\rangle = a|a\rangle \tag{AIV-6}$$

Les éléments de matrice des générateurs du groupe SO(2,1) dépendent de la représentation irréductible considérée, donc du moment cinétique M. Les calculs sont donc légèrement plus compliqués que pour l'oscillateur harmonique à une dimension, mais le principe est identique.

La décomposition de l'état $|a\rangle$ sur la base propre de l'oscillateur est :

$$|a\rangle = \frac{|a|^{|M|/2}}{\sqrt{I_{|M|}(2|a|)}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{\sqrt{n!\ (n+|M|)!}} \, |n,M\rangle \tag{AIV-7}$$

tandis que la relation de fermeture est :

$$\iint \rho(a) \ |a\rangle\langle a| \ d(\mathrm{Re}(a)) \ d(\mathrm{Im}(a)) = \mathbb{1} \tag{AIV-8}$$

avec :

$$\rho(a) = \frac{2}{\pi} \, I_{|M|}(2|a|) \ K_{|M|}(2|a|)$$

$I_p(x)$ et $K_p(x)$ sont les fonctions de Bessel modifiées [17] ; n désigne le nombre quantique radial.

Les valeurs moyennes d'opérateurs sur les états cohérents peuvent être calculées à l'aide des équations (I-182) et (AIV-7). On obtient :

$$\begin{cases} \langle a| \ S_1 \ |a\rangle = \mathrm{Re}(a) \\ \langle a| \ S_2 \ |a\rangle = \mathrm{Im}(a) \\ \langle a| \ S_3 \ |a\rangle \simeq \sqrt{|a|^2 + \dfrac{|M|^2}{4}} \quad \text{pour} \quad |a| \gg 1 \end{cases} \tag{AIV-9}$$

On définit alors naturellement la densité de probabilité Q(a) par :

$$Q(a) = \rho(a) \ |\langle a|\phi\rangle|^2 \tag{AIV-10}$$

qui est normalisée à l'unité :

$$\int Q(a) \ d(\mathrm{Re}(a)) \ d(\mathrm{Im}(a)) = 1 \tag{AIV-11}$$

<u>Remarque</u> : Cette définition des états cohérents et de la densité de probabilité dans l'espace des phases s'étend à n'importe quelle représentation irréductible D_k^+ du groupe SO(2,1) (cf. § IV-3, chapitre I). En particulier, à l'oscillateur harmonique à une

dimension, sont associées des représentations $D^+_{1/4}$ et $D^+_{3/4}$. Cependant, le groupe dynamique SO(2,1) de l'oscillateur à une dimension correspond à une valeur fixée de la parité, alors que les états cohérents "traditionnels" de l'oscillateur (cf. partie I) n'ont pas une parité fixée. En revanche, la superposition ($|\alpha\rangle \pm |-\alpha\rangle$) possède une parité fixée. Cet état coïncide avec l'état cohérent $|a = \alpha^2\rangle$ du groupe dynamique SO(2,1) défini par l'équation (AIV-6).

III - L'ATOME D'HYDROGENE

Nous montrons aux paragraphes IV-4 et IV-6 du chapitre I l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et un système de deux oscillateurs à deux dimensions de même moment cinétique M. On définit les états cohérents de ce système de deux oscillateurs comme produits tensoriels d'états cohérents :

$$|a,b\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle \tag{AIV-12}$$

Ils vérifient :

$$\begin{cases} S_- \ |a,b\rangle = a \ |a,b\rangle \\ T_- \ |a,b\rangle = b \ |a,b\rangle \end{cases} \tag{AIV-13}$$

et donc :

$$\begin{cases} \langle a,b| \ S_1 \ |a,b\rangle = \mathrm{Re}(a) \\ \langle a,b| \ S_2 \ |a,b\rangle = \mathrm{Im}(a) \\ \langle a,b| \ S_3 \ |a,b\rangle \simeq \sqrt{|a|^2 + \dfrac{|M|^2}{4}} \\ \langle a,b| \ T_1 \ |a,b\rangle = \mathrm{Re}(b) \\ \langle a,b| \ T_2 \ |a,b\rangle = \mathrm{Im}(b) \\ \langle a,b| \ T_3 \ |a,b\rangle \simeq \sqrt{|b|^2 + \dfrac{|M|^2}{4}} \end{cases} \tag{AIV-14}$$

On définit alors naturellement :

$$Q(a,b) = \rho(a) \ \rho(b) \ |\langle a,b|\psi\rangle|^2 \tag{AIV-15}$$

densité de probabilité dans l'espace des phases, normalisée à l'unité.

En utilisant les techniques de calcul exposées dans les chapitres II et III, nous pouvons obtenir les états propres de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ extérieur sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions Sturmiennes, c'est-à-dire (cf. § IV-8 du chapitre I) comme combinaison linéaire de la base propre du système

d'oscillateurs. On obtient donc :

$$|\Phi\rangle = \sum_{n_1,n_2} c_{n_1 n_2} \, |n_1 \; n_2 \; M\rangle^{(\alpha)} \qquad \text{(AIV-16)}$$

où les coefficients $c_{n_1 n_2}$ sont obtenus par diagonalisation numérique. L'indice (α) rappelle que les états $|n_1 \; n_2 \; M\rangle^{(\alpha)}$ ne sont pas les états propres de l'atome d'hydrogène, mais ceux du système d'oscillateurs associés (ils diffèrent par une dilatation dépendant de l'état considéré, cf. § IV-8 du chapitre I).

La densité de probabilité est alors calculée par :

$$Q(a,b) = \frac{4}{\pi^2} K_{|M|}(2|a|) K_{|M|}(2|b|) \, |ab|^{|M|} \left| \sum_{n_1,n_2=0}^{\infty} \frac{a^{n_1} b^{n_2} \, c_{n_1 n_2}}{\sqrt{n_1!\, n_2!\, (n_1+|M|)!\, (n_2+|M|)!}} \right|^2 \qquad \text{(AIV-17)}$$

Cette densité de probabilité, ici exprimée en fonction de a et b (4 variables réelles) peut éventuellement être exprimée en fonction des variables dynamiques "cartésiennes" $(\vec{S}^{(\alpha)}, \vec{T}^{(\alpha)})$ (reliées par les équations AIV-14) ou des variables dynamiques "cylindriques" $(\varphi_U, \Delta\varphi, U_3^{(\alpha)}, X_3^{(\alpha)})$ (cf. § I-2.c.δ. du chapitre II).

Nous avons vérifié numériquement qu'elles étaient localisées au voisinage d'une surface d'énergie constante. Nous avons ainsi pu construire des "sections de Poincaré semi-classiques".

<u>Remarque</u> : Dans le régime de champ faible où les différents multiplets hydrogénoïdes ne sont pas mélangés (régime d'"inter-ℓ-mixing"), les états propres se décomposent uniquement sur un seul multiplet n. Seuls les coefficients $c_{n_1 n_2}$ tels que $n = n_1+n_2+|M|+1$ sont non-nuls. En conséquence :

$$Q(-a,-b) = Q(a,b) \qquad \text{(AIV-18)}$$

D'après les équations (AIV-14), la transformation $(a,b) \to (-a,-b)$ correspond à $(S_1,S_2,S_3,T_1,T_2,T_3) \to (-S_1,-S_2,S_3,-T_1,-T_2,T_3)$ ou bien, pour les variables dynamiques "cylindriques" (cf. Eq. II-31 et II-32), $(\varphi_U,\Delta\varphi,U_3,X_3) \to (\varphi_U,\Delta\varphi+\pi,U_3,X_3)$. Les sections de Poincaré semi-classiques sont donc invariantes par une translation de π le long de Δφ, ce qui explique le dédoublement des structures sur les figures (II-24),(II-30) et (II-33). Cette propriété ne subsiste pas à plus haut champ (cf. Fig. III-27).

APPENDICE V

LE PROBLEME A DEUX CORPS EN CHAMP MAGNETIQUE

Le problème de deux particules de charges opposées interagissant par un potentiel coulombien est entièrement soluble, car on peut séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif des deux particules. Dans cet appendice, nous montrons qu'une telle séparation est encore possible en présence d'un champ magnétique uniforme indépendant du temps. Le problème est successivement traité dans les formalismes classique et quantique (non relativistes).

Notons que cette séparabilité, établie par W. LAMB [289] est régulièrement l'objet de publications plus ou moins "originales" (Réf. [105]-[107][290] parmi d'autres).

Nous noterons $\vec{B}$ le champ magnétique dirigé le long de l'axe z, m_1 la masse de la particule 1 (l'électron), q sa charge (négative), m_2 la masse de la particule 2 et -q sa charge. Nous noterons $e^2 = \dfrac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$.

I - FORMALISME CLASSIQUE

I-1. Equations du mouvement

Les mouvements des deux particules sont régis par l'équation de Newton :

$$\begin{cases} m_1 \dfrac{d^2\vec{r}_1}{dt^2} = - \dfrac{e^2\ (\vec{r}_1-\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|^3} + q\ \dfrac{d\vec{r}_1}{dt} \times \vec{B} \\ m_2 \dfrac{d^2\vec{r}_2}{dt^2} = - \dfrac{e^2\ (\vec{r}_2-\vec{r}_1)}{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|^3} + q\ \dfrac{d\vec{r}_2}{dt} \times \vec{B} \end{cases} \qquad \text{(AV-1)}$$

Ces équations s'écrivent plus simplement en fonction de la position

du centre de masse $\vec{R} = \dfrac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}$ et du rayon-vecteur relatif $\vec{r} = \vec{r}_1-\vec{r}_2$:

$$\begin{cases} M\dfrac{d^2\vec{R}}{dt^2} = q\dfrac{d\vec{R}}{dt}\times\vec{B} \\ \dfrac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\dfrac{e^2}{m}\dfrac{\vec{r}}{r^3} + \dfrac{q}{m}\dfrac{d\vec{R}}{dt}\times\vec{B} + q\left(\dfrac{1}{m_1}-\dfrac{1}{m_2}\right)\dfrac{d\vec{r}}{dt}\times\vec{B} \end{cases} \qquad \text{(AV-2)}$$

où $M = m_1+m_2$ désigne la masse totale du système et $m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ la masse réduite.

I-2. Constante du mouvement

Bien que les mouvements relatifs et du centre de masse soient couplés, on intègre facilement la première équation :

$$M\frac{d\vec{R}}{dt} - q\,\vec{r}\times\vec{B} = \left(m_1\frac{d\vec{r}_1}{dt} - q\,\vec{r}_1\times\vec{B}\right) + \left(m_2\frac{d\vec{r}_2}{dt} + q\,\vec{r}_2\times\vec{B}\right) = \vec{C} = C^{te} \qquad \text{(AV-3)}$$

En l'absence d'interaction entre électron et noyau, les quantités $m_1\dfrac{d\vec{r}_1}{dt} - q\,\vec{r}_1\times\vec{B}$ et $m_2\dfrac{d\vec{r}_2}{dt} + q\,\vec{r}_2\times\vec{B}$ sont des constantes du mouvement (simplement reliées à la position des centres des cercles décrits par les deux particules). En présence d'interaction électrostatique, la somme de ces deux quantités est seule conservée.

Remarque : Cette quantité $\vec{C}$ n'a pas d'interprétation physique immédiate car elle mélange intimement mouvements relatif et du centre de masse. Si les particules sont très proches (ou $\vec{B}$ très faible), elle coïncide avec l'impulsion du centre de masse. Mais, si les particules interagissent très peu (mouvements circulaires indépendants), $\vec{C}$ est non-nul bien que le centre de masse soit immobile en moyenne. Dans les cas physiques qui nous intéressent ($n \simeq 30$, $B \leqslant 10T$, atomes alcalins de $M \simeq$ quelques u.m.a.), le terme $\dfrac{q}{M}(\vec{r}\times\vec{B})$ vaut au maximum 10 m/s. Il est donc en général petit devant la vitesse des atomes. $\vec{C}$ coïncide alors avec l'impulsion de l'atome.

La seconde équation (AV-2) s'écrit :

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = - \frac{e^2\vec{r}}{r^3} + q \frac{m_2-m_1}{m_2+m_1} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} + \frac{q}{M} \vec{C} \times \vec{B} + \frac{q^2}{M} (\vec{r}\times\vec{B}) \times \vec{B} \qquad \text{(AV-4)}$$

Cette équation ne fait plus intervenir que la position relative des deux particules. Ses 4 termes s'interprètent simplement :

- $- \frac{e^2\vec{r}}{r^3}$ représente l'interaction coulombienne.

- $q \frac{m_2-m_1}{m_2+m_1} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}$ est une force de Lorentz agissant sur une particule de charge fictive $q(m_2-m_1)/(m_2+m_1)$. Si la masse du noyau est infinie, on retrouve bien sûr la force de Lorentz usuelle. Si $m_1=m_2$ (positronium), ce terme est nul !

- $\frac{q}{M} \vec{C} \times \vec{B}$ est un terme constant. Il s'interprète comme l'effet du champ électrique motionnel $(\vec{C} \times \vec{B})/M$ vu dans le référentiel du centre de masse se déplaçant à la vitesse $\vec{C}/M$ (voir remarque ci-dessus). Ce terme subsiste même lorsque la masse du noyau tend vers l'infini.

- Le terme $\frac{q^2}{M} (\vec{r}\times\vec{B}) \times \vec{B}$ est un terme quadratique en champ magnétique, axifuge et dérive du potentiel $\frac{q^2}{2M} (\vec{r}\times\vec{B})^2$. Il est généralement très petit et agit comme une perturbation du potentiel diamagnétique (cf. § I-3.).

Ainsi, le problème à deux corps en présence d'un champ magnétique peut être ramené à un problème à un corps en présence d'un potentiel central et d'un champ magnétique croisé à un champ électrique motionnel.

Le rapport entre la force de Coulomb due au champ motionnel et la force de Lorentz est égale au rapport de la vitesse de l'électron (dans le centre de masse) à la vitesse du centre de masse. Pour des conditions usuelles, ce rapport est inférieur à 1%. On peut alors négliger le champ électrique motionnel.

I-3. Passage au référentiel tournant

Dans le cas $\boxed{\vec{C} = \vec{0}}$, l'équation (AV-4) est invariante par

rotation autour du champ magnétique. Pour éliminer la force de Lorentz, on peut passer dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire (dit référentiel de Larmor) :

$$\vec{\omega}_L = -\frac{q}{2}\frac{m_2-m_1}{m_1 m_2}\vec{B} \qquad \text{(AV-5)}$$

$\vec{\omega}_L$ est colinéaire à $\vec{B}$ et dans le même sens. Dans le cas où la masse du noyau est infinie, on retrouve bien sûr la pulsation de Larmor $-\frac{q\vec{B}}{2m}$ usuelle.

Dans ce référentiel, la force de Coriolis compense la force de Lorentz et la force d'entraînement s'ajoute au quatrième terme de l'équation (AV-4) :

$$m\left(\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\right)_{Larmor} = -\frac{e^2\vec{r}}{r^3} + \frac{q^2}{4m}(\vec{r}\times\vec{B})\times\vec{B} \qquad \text{(AV-6)}$$

On est donc ramené au mouvement d'un électron de masse m, sous l'influence de la force coulombienne centrale et de la force diamagnétique $\frac{q^2}{4m}(\vec{r}\times\vec{B})\times\vec{B}$. Ce problème est traité dans la partie III du chapitre II.

II - FORMALISME QUANTIQUE

II-1. Hamiltonien

Le hamiltonien dépend de la jauge considérée pour le potentiel vecteur $\vec{A}$. Il s'écrit :

$$H = \frac{\vec{\pi}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{\pi}_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \qquad \text{(AV-7)}$$

où $\vec{\pi}_1$ et $\vec{\pi}_2$ sont les quantités de mouvement des deux particules reliées aux impulsions par :

$$\begin{cases} \vec{\pi}_1 = \vec{p}_1 - q\,\vec{A}(\vec{r}_1) \\ \vec{\pi}_2 = \vec{p}_2 + q\,\vec{A}(\vec{r}_2) \end{cases} \qquad \text{(AV-8)}$$

Les relations de commutation entre composantes de $\vec{r}$ et $\vec{\pi}$ s'obtiennent à partir des relations de commutation canoniques entres composantes de $\vec{r}$ et $\vec{p}$. Ils sont nuls à l'exception de :

$$\begin{cases} [x_1,\pi_{1x}] = [x_2,\pi_{2x}] = [y_1,\pi_{1y}] = [y_2,\pi_{2y}] = [z_1,\pi_{1z}] = [z_2,\pi_{2z}] = i\hbar \\ [\pi_{1x},\pi_{1y}] = i\,\hbar\, q\, B \\ [\pi_{2x},\pi_{2y}] = -\,i\,\hbar\, q\, B \end{cases} \tag{AV-9}$$

Le hamiltonien peut se récrire en fonction de la quantité de mouvement du centre de masse $\vec{\Pi} = \vec{\pi}_1 + \vec{\pi}_2$ et de la quantité de mouvement relative $\vec{\pi} = (m_2\,\vec{\pi}_1 - m_1\,\vec{\pi}_2)/(m_1 + m_2)$:

$$H = \frac{\vec{\Pi}^2}{2M} + \frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \tag{AV-10}$$

II-2. <u>Constantes du mouvement</u>

La constante $\vec{C}$ du mouvement classique (Eq. AV-3) s'écrit :

$$\vec{C} = \vec{\Pi} - q\,\vec{r} \times \vec{B} \tag{AV-11}$$

A l'aide des équations (AV-9), on vérifie facilement que les composantes de $\vec{C}$ commutent entre elles et avec le hamiltonien :

$$\begin{cases} [H,\ \vec{C}] = 0 \\ [C_i,\ C_j] = 0 \end{cases} \tag{AV-12}$$

Afin de diagonaliser simultanément H et $\vec{C}$, il est commode d'utiliser la jauge cylindrique :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\,\vec{B} \times \vec{r} \tag{AV-13}$$

On exprime alors $\vec{C}$ en fonction de l'impulsion totale $\vec{P}$:

$$\vec{C} = \vec{P} - \frac{q}{2}\,\vec{r} \times \vec{B} \tag{AV-14}$$

Les fonctions propres des trois composantes de $\vec{C}$ s'écrivent :

$$\psi(\vec{R},\vec{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,(\vec{C} + \frac{q}{2}\,\vec{r} \times \vec{B})\,\vec{R}\right)\,\varphi(\vec{r}) \tag{AV-15}$$

où $\varphi(\vec{r})$ est une fonction quelconque de $\vec{r}$.

En écrivant que $\Phi(\vec{R},\vec{r})$ est état propre du hamiltonien (AV-10), on obtient l'hamiltonien réduit h dont φ est fonction propre :

$$h = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \frac{q}{2}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)\vec{B}.\vec{L} - \frac{q}{M}(\vec{C}\times\vec{B}).\vec{r} + (\vec{r}\times\vec{B})^2 + \frac{\vec{C}^2}{2M} \qquad \text{(AV-16)}$$

Le hamiltonien réduit ainsi obtenu est d'ailleurs strictement équivalent à l'équation du mouvement classique (AV-4) (le terme $\frac{\vec{C}^2}{2M}$ représentant l'énergie cinétique de translation). Dans le cas $\vec{C} = \vec{0}$, le passage au référentiel de Larmor permet d'éliminer le terme paramagnétique. On obtient alors :

$$h_{Larmor} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{q^2}{8m}(\vec{r}\times\vec{B})^2 \qquad \text{(AV-17)}$$

Ce hamiltonien est équivalent à l'équation du mouvement classique (AV-6).

<u>Remarque</u> : Si la charge totale du système n'est pas nulle, la constante du mouvement $\vec{C}$ (équation AV-3) ne s'exprime plus uniquement en fonction de $\frac{d\vec{R}}{dt}$ et $\vec{r}$. On ne peut plus écrire une équation classique ne faisant intervenir que la position relative des deux particules (Eq. AV-4). Dans le formalisme quantique, les composantes de $\vec{C}$ sont des constantes du mouvement qui ne commutent pas entre elles ($[C_x,C_y]) = i\hbar(q_1+q_2)B$). Physiquement, ceci est lié au fait que l'ion ainsi formé subit l'effet du champ magnétique : son mouvement n'est plus une translation rectiligne uniforme, mais un mouvement hélicoïdal.

APPENDICE VI

ALGORITHME DE DIAGONALISATION

Nous détaillons ici la procédure numérique utilisée pour résoudre les équations aux valeurs propres permettant de calculer les spectres atomiques en présence de champ extérieur intense.

Le problème général s'écrit :

$$(M - \lambda N)\ |\phi\rangle = 0 \qquad \text{(AVI-1)}$$

où M et N sont deux matrices carrées réelles symétriques (N est définie positive) ; λ et $|\phi\rangle$ sont les valeurs propres et vecteurs propres recherchés.

Dans le cas $N = \mathbb{1}$, on a un "vrai" problème aux valeurs propres.

Le calcul du spectre d'un atome, en présence d'un champ extérieur par diagonalisation du hamiltonien se ramène à une équation du type (AVI-1) en base Sturmienne (cf. § IV-2, chapitre III) ou en base hydrogénoïde (avec $N = \mathbb{1}$, cf. § II-3.b., chapitre IV). Dans tous les cas, nous avons utilisé le même algorithme.

I -REGLES DE SELECTION EN BASE HYDROGENOIDE

Les opérateurs intervenant dans l'équation (AVI-1) ont en général un comportement simple vis-à-vis des rotations : opérateur scalaire pour le hamiltonien en champ nul, opérateur vectoriel pour le hamiltonien d'interaction Stark, opérateur de rang 2 pour le diamagnétisme.

Il existe donc une règle de sélection sur $\Delta\ell$ en base sphérique. En revanche, il n'existe aucune règle de sélection sur le nombre quantique principal. De même, les opérateurs n'ont en général pas de relations de commutation simples avec le vecteur de Runge-Lenz $\vec{A}$, générateur du groupe de symétrie dynamique SO(4). Pour cette raison, ils n'ont pas de règle de sélection en base parabolique ou "lambda".

II - REGLES DE SELECTION EN BASE STURMIENNE

Dans une base Sturmienne, les opérateurs intervenant dans l'équation (AVI-1) s'écrivent en général simplement en fonction des opérateurs d'échelles du groupe dynamique SO(4,2) (cf. Eq. III-45 pour le

diamagnétisme et Eq. III-11 pour le champ électrique uniforme). Les éléments de matrice de ces opérateurs d'échelle possèdent des règles de sélection simples (Eq. I-190 et I-197). Il en est donc de même pour les opérateurs intervenant dans l'équation (AVI-1). Pour le diamagnétisme, on a par exemple (cf. Eq. III-45) :

* Base Sturmienne parabolique.
Pour $A^{(\alpha)}$ et $B^{(\alpha)}$, $|\Delta n_1| \leqslant 1$, $|\Delta n_2| \leqslant 1$ et $|\Delta(n_1 \pm n_2)| \leqslant 1$.
Pour $C^{(\alpha)}$, $|\Delta n_1| \leqslant 2$, $|\Delta n_2| \leqslant 2$ et $|\Delta(n_1 \pm n_2)| \leqslant 3$.

* Base Sturmienne sphérique.
Pour $A^{(\alpha)}$ et $B^{(\alpha)}$, $|\Delta n| \leqslant 1$, $\Delta \ell = 0$.
Pour $C^{(\alpha)}$, $|\Delta n| \leqslant 3$, $\Delta \ell = 0, \pm 2$.

La forme explicite des éléments de matrice est donnée dans les références [68][192], mais avec une convention de phase différente.

* Base Sturmienne "lambda".
Pour $A^{(\alpha)}$ et $B^{(\alpha)}$, $|\Delta n| \leqslant 1$, $|\Delta \lambda| \leqslant 1$ et $\Delta(n+\lambda)$ pair.
Pour $C^{(\alpha)}$, $|\Delta n| \leqslant 3$, $|\Delta \lambda| \leqslant 3$ et $\Delta(n+\lambda)$ pair.

Suivant le type d'états à étudier, l'une ou l'autre des bases peut être plus efficace (par exemple, pour étudier les états "rotationnels", la base "lambda" est beaucoup plus adaptée, cf. § IV-5.b.β. du chapitre III). Si l'on veut générer l'ensemble du spectre, elles sont équivalentes. La base sphérique conduit alors à des calculs plus rapides à cause des règles de sélection sur $\Delta \ell$ plus sévères.

III - ALGORITHME DE DIAGONALISATION

Pour calculer les valeurs propres (et éventuellement les vecteurs propres) de l'équation (AVI-1), nous avons utilisé l'algorithme de CRAWFORD [191].

Dans tous les cas considérés, les matrices M et N sont des matrices carrées réelles symétriques en forme de bande, c'est-à-dire ne possédant d'éléments non-nuls que sur quelques sous-diagonales de part et d'autre de la diagonale principale (à cause des règles de sélection). Nous noterons d la dimension des matrices et ℓ_M et ℓ_N leurs demi-largeurs (nombre de sous-diagonales non-nulles de chaque côté de la diagonale) (avec $\ell_M, \ell_N \ll d$).

L'algorithme consiste en trois étapes :

1) Ramener le problème à un vrai problème aux valeurs propres.

Ceci est possible en décomposant la matrice N définie positive sous la forme $N = {}^tU.U$ où U est une matrice triangulaire supérieure (décomposition dite "LU"). On a alors à déterminer les valeurs propres de la matrice $({}^tU)^{-1}\, M\, U^{-1}$. Il est possible d'effectuer cette décomposition en conservant la structure de bande de la matrice à diagonaliser (sa largeur

est alors $\mathrm{Sup}(\ell_M,\ell_N)$).

Si $N = \mathbb{1}$ (base hydrogénoïde), cette étape est sautée.

2) Réduire la matrice à une forme tridiagonale (une seule sous-diagonale non-nulle).

Ceci est effectué grâce à une succession de rotations de GIVENS [86]. Chaque rotation élémentaire consiste à effectuer une combinaison linéaire de deux lignes (et deux colonnes), afin de faire apparaître un zéro dans la dernière sous-diagonale non-nulle.

3) Calculer les valeurs propres par un algorithme standard (QR ou LR).

Si on le désire, la même méthode peut simultanément calculer les vecteurs propres ou les probabilités d'excitation optique à partir d'un état fixé.

IV - TEMPS DE CALCUL - TAILLE MEMOIRE

L'étape 2 est la plus lente. La taille mémoire nécessaire est de $d(\ell_M+\ell_N)$ mots (un mot, généralement 64 bits, représente un nombre réel) si on désire uniquement les valeurs propres et les probabilités d'excitation, d^2 mots si l'on désire également les vecteurs propres. Les nombres d'opérations arithmétiques (réelles) élémentaires sont respectivement $6d^2\mathrm{Sup}(\ell_M,\ell_N)$ et $3d^3$.

La plupart des gros calculs rapportés dans ce mémoire ont été effectués sur un système (VAX 750 + FPS 164). la taille mémoire est limitée à 500 kmots et la vitesse d'exécution maximale est de $3\ 10^6$ op./seconde.

Les bases Sturmiennes utilisées comportent généralement tous les états de nombre quantique principal inférieur à une valeur maximum n_0. Compte tenu de la conservation de la parité, on a alors $d \simeq n_0^2/4$ et $\mathrm{Sup}(\ell_M,\ell_N) \simeq n_0$. Il en résulte une taille mémoire d'environ $0{,}25\ n_0^3$ mots et un temps de calcul d'environ $1{,}3\ 10^{-7}\ n_0^5$ secondes CPU.

Typiquement, nous avons utilisé $n \simeq 90$, correspondant à des matrices 2000×2000 (taille mémoire : 200 kmots, temps de calcul : 700 secondes CPU).

*Remarques : * Si on ne désire que quelques vecteurs propres, une méthode d'itération inverse à partir des valeurs propres est plus économique.*

** L'algorithme n'utilise qu'une partie des règles de sélection. Il n'utilise pas le fait que parmi les sous-diagonales non-nulles, seul un petit nombre d'éléments de matrice est non-nul. A notre connaissance, il n'existe pas d'algorithme utilisant cette propriété et permettant de calculer tous les états propres.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] I. NEWTON, "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica" (1686).

[2] W. PAULI, Z. Phys. 36, 336 (1926).

[3] A.O. BARUT et R. RACZKA, "Theory of group representations and applications", Ed. PWN, Varsovie (1980).
Ce livre, rédigé par un des "pères" des groupes dynamiques est assez difficile, mais constitue un ouvrage de référence très complet (avec une bonne bibliographie). Il effectue une synthèse de nombreuses publications.

[4] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Mécanique", Ed. Mir, Moscou (1969).

[5] C. RUNGE, "Vektoranalysis", Vol. 1, p. 70, Ed. Herzel, Leipzig (1919).

[6] W. LENZ, Z. Physik 24, 197 (1924).

[7] A. SOMMERFELD, "Mechanics", Ed. Academic Press, New York (1942).

[8] P. NACCACHE, J. Phys. B 5, 1308 (1972).

[9] B.G. WYBOURNE, "Classical groups for physicists", Ed. Wiley, New York (1974).

[10] M.J. ENGLEFIELD, "Group theory and the Coulomb problem", Ed. Wiley, New York (1972).
Ce livre, quoiqu'ancien, constitue un bon ouvrage de référence accessible à tous.

[11] A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Ed. Dunod, Paris (1964).

[12] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Mécanique Quantique", Ed. Mir, Moscou (1967).

[13] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU ET F. LALOE, "Mécanique Quantique", Ed. Hermann, Paris (1973).

[14] E. DURAND, "Mécanique Quantique", Ed. Masson, Paris (1970).

[15] L.I. SCHIFF, "Quantum mechanics", Ed. McGraw Hill, New York (1968).

[16] H.A. BETHE et E.E. SALPETER, "Quantum Mechanics of one and two-electron atoms", Ed. Academic Press, New York (1957).

[17] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN, "Handbook of Mathematical functions" Ed. Dover publications, New York (1965).

[18] I.S. GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK, "Table of integrals, series and products", Ed. Academic Press, New York (1965).

[19] J.R. RYDBERG, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris 110, 394 (1890).

[20] J.R. RYDBERG, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 5, 227 (1890).
[21] E. SCHRODINGER, Zeits. f. Phys. 4, 347 (1921).
[22] M. BORN et W. HEISENBERG, Zeits. f. Phys. 23, 388 (1924).
[23] C. FABRE, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1980) ; Annales de Physique 7, 5 (Paris) (1982).
[24] W. GORDON, Annalen der Physik 2, 1031 (1929).
[25] D. DELANDE, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris (1981).
[26] C. CHARDONNET, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris (1983).
[27] H.J. LIPKIN, "Lie groups for pedestrians", Ed. North-Holland, Amsterdam (1965).
[28] J.M. JAUCH et E.L. HILL, Phys. Rev. 57, 641 (1940).
[29] V. FOCK, Z. Phys. 98, 145 (1935).
[30] V. BARGMANN, Ann. Math. 48, 568 (1936).
[31] L. HULTHEN, Z. Phys. 86, 21 (1933).
[32] M. BANDER et C. ITZYKSON, Rev. Mod. Phys. 38, 330 (1966).
[33] M. BANDER et C. ITZYKSON, Rev. Mod. Phys. 38, 346 (1966).
[34] S.P. ALLILUEV, J.E.T.P. 6, 156 (1958).
[35] E. HYLLERAAS, Z. Phys. 74, 216 (1932).
[36] L.C. BIEDENHARN, J. Math. Phys. 2, 433 (1961).
[37] J.J. KLEIN, Am. J. Phys. 34, 1039 (1966).
[38] L.P. EISENHART, Ann. Math. 35, 284 (1934).
[39] E.G. KALNINS, W. MILLER et P. WINTERNITZ, S.I.A.M. J. Appl. Math. 30, 630 (1976).
[40] J.W.B. HUGUES, Proc. Phys. Soc. 91, 810 (1967).
[41] A.R. EDMONDS "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Ed. Princeton University (1968).
[42] M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS et J.K. WOOTEN, "The 3-j and 6-j symbols", Ed. Technology Press (1959).
[43] C.B. TARTER, J. Math. Phys. 11, 3192 (1970).
[44] D.R. HERRICK, Phys. Rev. A 26, 323 (1982).
[45] J.J. LABARTHE, J. Phys. B 14, L-467 (1981).
[46] P.M. MORSE et H. FESHBACH, "Methods of Theoretical Physics", Ed. McGraw Hill, New York (1953).
[47] U. FANO et G. RACAH, "Irreducible tensorial sets", Ed. Academic Press, New York (1959).
[48] C. CARRE-THOMAS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1987).
[49] E.U. CONDON et H. ODABASI, "Atomic Structure", Ed. Cambridge University, Cambridge (1980).
[50] I.A. MALKIN ET V.I MAN'KO, J.E.T.P. Lett. 2, 146 (1966).
A.M. PERELOMOV et V.S. POPOV, J.E.T.P. 23, 118 (1966).
[51] A.O. BARUT et H. KLEINERT, Phys. Rev. 160, 1149 (1967).
[52] A.O. BARUT et W. RASMUSSEN, J. Phys. B 6, 1695 (1973) ;
J. Phys. B 6, 1713 (1973).
[53] C.E. WULFMAN et Y. TAKAHATA, J. Chem. Phys. 47, 488 (1967).
[54] R.L. ANDERSON, S. KUMEI et C.E. WULFMAN, Phys. Rev. Lett. 28, 988 (1972).
[55] V. BARGMANN, Ann. Math. 48, 568 (1947).

[56] L. INFELD et T.E. HULL, Rev. Mod. Phys. 23, 21 (1951).
[57] A. JOSEPH, Rev. Mod. Phys. 39, 829 (1967).
[58] R.A. COULSON et A. JOSEPH, Rev. Mod. Phys. 39, 838 (1967).
[59] E. SCHRODINGER, Proc. R. Irish Acad. Sect. A 46, 183 (1941).
[60] E. CHACON, D. LEVI et M. MOSHINSKY, J. Math. Phys. 17, 1919 (1976).
[61] C. QUESNE et M. MOSHINSKY, J. Math. Phys. 12, 1780 (1971).
[62] J. CIZEK et J. PALDUS, Int. J. Quantum Chem. 12, 875 (1977).
[63] I.A. VERDIEV, G.A. KERIMOV et Y.A. SMORODINSKII, Sov. J. Nucl. Phys. 20, 441 (1975).
[64] D. DELANDE et J.C. GAY, J. Phys. B 19, L-173 (1986).
[65] M. ROTENBERG, Adv. Atom. Molec. Phys. 6, 233 (1970).
[66] M. ROTENBERG, Ann. Phys. 19, 262 (1962).
[67] A.R. EDMONDS, J. Phys. B 6, 1603 (1973).
[68] C.W. CLARK et K.T. TAYLOR, J. Phys. B 15, 1175 (1982).
[69] M. BEDNAR, Phys. Rev. A 15, 27 (1977).
[70] L.L. ARMSTRONG, J. Phys. C4 31, 17 (Paris) (1970).
[71] A.C. CHEN, Phys. Rev. A 22, 333 (1980).
[72] A.C. CHEN, J. Math. Phys. 23, 412 (1982).
[73] A.C. CHEN et M.KIBLER, Phys. Rev. A 31, 3960 (1985).
[74] P. KUSTAANHEIMO et E. STIEFEL, J. Reine Angew. Math. 218, 204 (1965).
[75] "Rydberg States of atoms and molecules", Ed. R.F. STEBBINGS et F.B. DUNNING, Cambridge University press (1983).
"Physique Atomique et Moléculaire près des seuils d'ionisation en champ intense", Colloque international du C.N.R.S., J. Physique 43, C2 (1982).
[76] G. CASATI, B.V. CHIRIKOV, D.L. SHEPELYANSKY et I. GUARNERI, Phys. Rev. Lett. 57, 823 (1986).
[77] G. CASATI, B.V. CHIRIKOV et D.L. SHEPELYANSKY, Phys. Rev. Lett. 53, 2525 (1984).
[78] R.V. JENSEN, Phys. Rev. A 30, 386 (1984).
[79] J.G. LEOPOLD et I.C. PERCIVAL, J.Phys. B 12, 709 (1979).
[80] J.E. BAYFIELD et P.M. KOCH, Phys. Rev. Lett. 33, 258 (1974).
[81] K.A.H. VAN LEEUVEN, G.V. OPPEN et J.G. LEOPOLD, Phys. Rev. Lett. 55, 2231 (1985).
[82] J.N. BARDSLEY, B. SUNDARAM, L.A. PINNADUWAGE et J.E. BAYFIELD Phys. Rev. Lett. 56, 1007 (1986).
[83] O. ZARROUATI, "Trajectoires spatiales", Ed. Cepadues, Toulouse (1987).
[84] A.J. LICHTENBERG et M.A. LIEBERMAN, "Regular and Stochastic motion", Ed. Springer-Verlag, New York (1983).
[85] "Comportement chaotique des sytèmes déterministes", Ecole d'Eté des Houches de l'O.T.A.N., 1981, Ed. North-Holland, Amsterdam (1983).
[86] A. RALSTON, "A first course in numerical analysis", Ed. MacGraw Hill, New York (1965).

[87] B.R. JUDD, "Angular momentum theory for diatomic molecules", Ed. Academic Press (1975).

[88] C. COHEN-TANNOUDJI, Cours du Collège de France, 1974-1975 ; M. HILLERY, R.F. O'CONNELL, M.O. SCULLY et E.P. WIGNER, Physics Reports 106, 121 (1984).

[89] K. WODKIEWICZ et J.H. EBERLY, J. Opt. Soc. Am. B 2, 458 (1985).

[90] C.C. GERRY, Phys. Rev. A 33, 6 (1986) ; C.C. GERRY et J.B. TOGEAS, J. Phys. A 19, 3797 (1986).

[91] A.M. PERELOMOV, Comm. Math. Phys. 40, 153 (1975).

[92] F.T. ARECCHI, E. COURTENS, R. GILMORE ET H. THOMAS, Phys. Rev. A 6, 2211 (1972).

[93] J. STARK, (1913).

[94] H.J. SILVERSTONE, Communication privée.

[95] J.R. OPPENHEIMER, Phys. Rev. 31, 66 (1928).

[96] P.S. EPSTEIN, Phys. Rev. 28, 695 (1926).

[97] M. GROSS et J. LIANG, Phys. Rev. Lett. 57, 3160 (1986).

[98] P.A. BRAUN, J.E.T.P. 57, 492 (1983) ; A.P. KAZANTSEV, V.L. POKROVSKY et J. BERGOU, Phys. Rev. A 28, 3659 (1983).

[99] U. FANO, F. ROBICHEAUX et A.R.P. RAU, Soumis à Phys. Rev. A.

[100] C. BLONDEL, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris (1983).

[101] P. ZEEMAN, Phil. Mag. 5, 43 (1897).

[102] H.A. LORENTZ, K. Acad. Wet. Amsterdam Proc. 8, 591 (1906).

[103] N.A. KENT, Astrophys. J. 40, 337 (1914).

[104] J.H. VAN VLECK, "The Theory of Elastic and Magnetic Susceptibilities", Ed. Oxford University Press (1932).

[105] L.P. GORKOV et I.E. DZYALOSHINSKII, J.E.T.P. 26, 449 (1968).

[106] B.P. CARTER, J. Math. Phys. 10, 788 (1969).

[107] J.E. AVRON, I.W. HERBST et B. SIMON, Ann. Phys. New York 114, 431 (1978).

[108] M. ROBNICK, J. Phys. A 14, 3195 (1981).

[109] E.A. SOLOV'EV, J.E.T.P. 34, 265 (1981).

[110] J.C. GAY, D. DELANDE, F. BIRABEN et F. PENENT, J. Phys. B 16, L-693 (1983).

[111] E.A. SOLOV'EV, J.E.T.P. 55, 1017 (1982).

[112] H. HASEGAWA et S. ADACHI, J. Phys. Soc. Japan, à paraître.

[113] T.P. GROZDANOV et E.A. SOLOV'EV, J. Phys. B 17, 555 (1984).

[114] J.C. GAY et D. DELANDE, Comm. At. Mol. Phys. 13, 275 (1983).

[115] J.C. GAY in "Photophysics and Phtochemistry in the VUV", Ed. S.P. McGLYNN, Reidel (1985).

[116] D. DELANDE, F. BIRABEN et J.C. GAY in "Tendances actuelles en physique atomique", Ecole d'Eté des Houches de l'O.T.A.N. 1982, Ed. North-Holland, Amsterdam (1984).

[117] J.B. DELOS, S.K. KNUDSON et D.W. NOID, Phys. Rev. Lett. 50, 579 (1983).

[118] J.B. DELOS, S.K. KNUDSON et D.W. NOID, Phys. Rev. A 28, 7 (1983).

[119] H. HASEGAWA, A. HARADA et Y. OKAZAKI, J. Phys. A 17, L-883 (1984).

[120] D.J. RICHARDS, J. Phys. B 16, 749 (1983).
[121] D. DELANDE et J.C. GAY, J. Phys. B 17, L-335 (1984).
[122] J.C. GAY in "Atoms in unusual situations", Ed. J.P. BRIAND, Plenum (1986).
[123] D. KLEPPNER, M.G. LITTMAN et M.L. ZIMMERMAN, Scien. Am. 244, 108 (1981).
[124] D. DELANDE et J.C. GAY, Phys. Lett. 82A, 393 (1981) ;
[125] S. WATANABE et P.F. O'MAHONY, J. Phys. B 20, 223 (1987).
[126] C.W. CLARK, Phys. Rev. A 24, 605 (1981).
[127] G.F. DRUKAREV, J.E.T.P. 56, 532 (1983).
[128] D. DELANDE et J.C. GAY, à paraître.
[129] P. CACCIANI, E. LUC-KOENIG, J. PINARD, C. THOMAS et S. LIBERMAN, Phys. Rev. Lett. 56, 1124 (1986).
[130] G. WUNNER, J. Phys. B 19, 1623 (1986).
[131] A. HOLLE, G. WIEBUSCH, J. MAIN, B. HAGER, H. ROTTKE et K.H. WELGE, Phys. Rev. Lett. 56, 2594 (1986).
[132] J. MAIN, G. WIEBUSCH, A. HOLLE et K.H. WELGE, Phys. Rev. Lett. 57, 2789 (1986).
[133] P.S. EPSTEIN in "Vorlesungen über atommechanik", M. BORN, Ed. Springer, Berlin (1925).
[134] F. PENENT, D. DELANDE, F. BIRABEN et J.C. GAY, Opt. Comm. 49, 184 (1984).
[135] F. PENENT, D. DELANDE et J.C. GAY, Phys. Rev. A, à paraître (voir chapitre V, partie III).
[136] Y.U. DEMKOV, B.S. MONOZON et V.N. OSTROVSKII, J.E.T.P. 30, 775 (1970).
[137] E.A. SOLOV'EV, J.E.T.P. 58, 63 (1983).
[138] P.A. BRAUN et E.A. SOLOV'EV, J.E.T.P. 59, 38 (1984).
[139] A.V. TURBINER, J.E.T.P. 57, 770 (1983).
[140] R.G. HULET et D. KLEPPNER, Phys. Rev. Lett. 51, 1430 (1983).
[141] R.G. HULET, E.S. HILFER et D. KLEPPNER, Phys. Rev. Lett. 55, 2137 (1985).
[142] P. CACCIANI, E. LUC-KOENIG, J. PINARD, C. THOMAS et S. LIBERMAN, Phys. Rev. Lett. 56, 1467 (1986).
[143] J. PINARD, communication privée.
[144] H. GOLDSTEIN, "Classical Mechanics", Ed. Addison-Wesley, Reading (Mass.) (1951).
[145] V.P. MASLOV, "Théorie des perturbations et méthodes asymptotiques", Ed. Dunod, Paris (1972).
[146] F. MASSE, "Les deux du balcon", 57 (1985), Ed. Casterman.
[147] P. BERGE, Y. POMEAU, C. VIDAL, "L'ordre dans le chaos", Ed. Hermann (1984).
[148] P.CVITANOVIC, "Universality in chaos", Ed. Adam Hilger (1984)
[149] O. BOHIGAS et M.-J. GIANNONI, "Chaotic Motion and ramdom matrix theories", Lecture Notes in Physics, Vol. 209, Ed. Springer-Verlag (1984).

[150] "Stochastic behavior in classical and quantum hamiltonian systems", Lecture Notes in Physics, Vol. 93, Ed. G. CASATI et J. FORD, Springer-Verlag (1977).

[151] "Quantum Chaos and Statistical nuclear Physics", Lecture Notes in Physics, Vol. 263, T.H. Seligman et H. Nishioka, Ed. Springer-Verlag (1986).

[152] "Chaotic behavior in quantum systems", NATO ASI Series B : Vol. 120, Ed. G. CASATI, Plenum (1985).

[153] "Atomic Spectra and Collisions in external fields 2", à paraître dans "Physics of Atoms and molecules", Ed. M.H. NAYFEH, C.W. CLARK et K.T. TAYLOR, Plenum (1988).

[154] P. JACQUINOT, S. LIBERMAN et J. PIANRD, Coll. Int. C.N.R.S. 273, 215, Aussois (1977).

[155] M.G. LITTMAN, M.M. KASH et D. KLEPPNER, Phys. Rev. Lett. 41, 103 (1971).

[156] A. TALEB, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1982).

[157] W.E. COOKE et T.F. GALLAGHER, Phys. Rev. A 17, 1226 (1978).

[158] E. LUC-LOENIG et A. BACHELIER, J. Phys. B 13, 1743 (1980).

[159] F. LUC-KOENIG et A. BACHELIER, J. Phys. B 13, 1769 (1980).

[160] R.J. DAMBURG et V.V. KOLOSOV, J. Phys. B 9, 3149 (1976).

[161] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 24, 2491 (1981).

[162] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 26, 2656 (1982).

[163] D. KONDRATOVICH et V.N. OSTROVSKY, J. Phys. B 17, 1981 et 2011 (1984).

[164] W. GLAB, K. NG. D. YAO et M.H. NAYFEH, Phys. Rev. A 31, 3677 (1985).

[165] H. ROTTKE et K.H. WELGE, Phys. Rev. A 33, 301 (1986).

[166] H.J. SILVERSTONE, Phys. Rev. A 18, 1853 (1978).

[167] V. FRANCESCHINI, V. GRECCHI et H.J. SILVERSTONE, Phys. Rev. A 32, 1338 (1985).

[168] H.J. SILVERSTONE, B.G. ADAMS, J. CIZEK et P. OTTO, Phys. Rev. Lett. 43, 1498 (1979).

[169] E.C. TITSCHMARSH, "'Eigenfunctions expansion associated with second-order differential equations", Ed. Oxford University Press, Londres (1958).

[170] P.M. KOCH, Phys. Rev. lett. 41, 99 (1978).

[171] G.A. BAKER, "Essential of Padé Approximants", New York Academic Press (1975).

[172] H.J. SILVERSTONE et P.M. KOCH, J. Phys. B 12, L-537 (1979).

[173] R.J. DAMBURG et V.V. KOLOSOV, J. Phys. B 14, 829 (1981).

[174] M.L. ZIMMERMAN, M.G. LITTMAN, M.M. KASH et D. KLEPPNER, Phys. Rev. A 20, 2251 (1979).

[175] L. BENASSI et V. GRECCHI, J. Phys. B 13, 911 (1980).

[176] A. MAQUET, S.I. CHU et W.P. REINHARDT, Phys. Rev. A 27, 2946 (1983).

[177] R.R. FREEMAN, N.P. ECONOMOU, G.C. BJORKLUND et K.T. LU, Phys. Rev. Lett. 41, 1463 (1978).

[178] W. SANDNER, K.A. SAFINYA et T.F. GALLAGHER, Phys. Rev. A 23, 2448 (1981).
[179] T.S. LUK, L. DIMAURO, T. BERGEMAN et H. METCALF, Phys. Rev. Lett. 47, 83 (1981).
[180] A.R. EDMONDS et R.A. PULLEN, Inperial College Preprints 79-801 n° 28, 29, 30 (1980).
[181] A. ARADA et H. HASEGAWA, J. Phys. A 16, L-259 (1983).
[182] H.D. MEYER, J. Chem. Phys. 84, 3147 (1986).
[183] D. WINTGEN, J. Phys. B 20, L-511 (1987).
[184] D. WINTGEN, Phys. Rev. Lett. 58, 1589 (1987).
[185] M.A. AL-LAITHY, P.F. O'MAHONY et K.T. TAYLOR, J. Phys. B 19, L-773 (1980).
[186] W.P. REINHARDT, J. Phys. B 16, L-635 (1983).
[187] D. WINTGEN et H. FRIEDRICH, Phys; Rev. A 36, 131 (1987).
[188] M.L. ZIMMERMAN, M.M. KASH et D. KLEPPNER, PHys. Rev. Lett. 45, 1092 (1980).
[189] A. HOLLE, G. WIEBUSCH, J. MAIN, K.H. WELGE, G. ZELLER, G. WUNNER, T. ERTL et H. RUDER, Z. Phys. D 5, 279 (1987) ;
D. WINTGEN, A. HOLLE, J. MAIN, G. WIEBUSCH, H. FRIEDRICH et K.H. WELGE, J. Phys. B 19, L-557 (1986).
[190] W.R.S. GARTON et G.S. TOMKINS, Astrophys. J. 158, 839 (1969).
[191] C.R. CRAWFORD, Comm. A.C.M. 16, 41 (1973).
[192] C.W. CLARK et K.T. TAYLOR, J. Phys. B 13, L-737 (1980).
[193] T. ZIMMERMANN, H.D. MEYER, H. KOPPEL et L.S. CEDERBAUM, Phys. Rev. A 33, 4334 (1986).
[194] D. WINTGEN et H. FRIEDRICH, J. Phys. B 19, 1261 (1986).
[195] R. BALIAN et C. BLOCH, Ann. Phys. N.Y. 63, 592 (1972).
[196] F.J. DYSON et M.L. MEHTA, J. Math. Phys. 4, 701 (1963).
[197] M.V. BERRY, Proc. Roy. Soc. Lond. A 400, 229 (1985).
[198] M.V. BERRY and M. TABOR, Proc. Roy. Soc. Lond. A 356, 375 (1977).
[199] T.A. BRODY, J. FLORES, J.B. FRENCH, P.A. MELLO, A. PANDEY et S.S. WONG, Rev. Mod. Phys. 53, 385 (1981).
[200] M. GAUDIN, Nucl.Phys. 25, 447 (1961).
[201] D. WINTGEN et H. FRIEDRICH, Phys. Rev. A 35, 1464 (1987).
[202] T.A. BRODY, Lett. Nuovo Cim. 7, 482 (1973).
[203] M.V. BERRY et M. ROBNIK, J. Phys. A 17, 2413 (1984).
[204] M. ROBNIK, J. Phys. A 20, L-495 (1987).
[205] T.H. SELIGMAN et J.J.M. VERBAARSCHOT, J. Phys. A 18, 2227 (1985).
[206] T.H. SELIGMAN, J.J.M. VERBAARSCHOT et M.R. ZIRNBAUER, Phys. Rev. Lett. 53, 215 (1986) et J. Phys. A 18, 2751 (1985).
[207] O. BOHIGAS, M.J. GIANNONI et C. SCHMIT, Phys. Rev. Lett. 52, 1 (1984).
[208] E. HALLER, H. KOPPEL et L.S. CEDERBAUM, Phys. Rev. Lett. 52, 1665 (1984).
[209] D. DELANDE et J.C. Gay, Phys. Rev. Lett. 57, 2006 (1986).
[210] D. DELANDE et J.C. GAY, Comm. At. Mol. Phys. 19, 35 (1986).

[211] D. WINTGEN et H. FRIEDRICH, Phys. Rev. Lett. 57, 571 (1986).
[212] G. WUNNER, U. WOELK, I. ZECH, G. ZELLER, T. ERTL, P. GEYER, W. SCHWEITZER et H. RUDER, Phys. Rev. Lett. 57, 3261 (1986).
[213] R.U. HAQ, A. PANDEY et O. BOHIGAS, Phys. Rev. Lett. 48, 1086 (1982).
[214] O. BOHIGAS, R.U. HAQ et A. PANDEY, Phys. Rev. Lett. 54, 1645 (1985).
[215] L. LEVIANDIER, M. LOMBARDI, R. JOST et J.-P. PIQUE, Phys. Rev. Lett. 56, 2449 (1986).
[216] D. DELANDE et J.C. GAY, Phys. Rev. Lett. 59, 1809 (1987).
[217] D. DELANDE et J.C. GAY in [153].
[218] E.J. HELLER, Phys. Rev. Lett. 16, 1515 (1984).
[219] E.J. HELLER, E.B. STECHEL et M.J. DAVIS, J. Chem. Phys. 73, 4720 (1980).
[220] E.J. HELLER, J. Chem. Phys. 65, 1289 (1976).
[221] E.J. HELLER, J. Chem. Phys. 67, 3339 (1977).
[222] S.W. MACDONALD et A.N. KAUFMAN, Phys. Rev. Lett. 42, 1189 (1979).
[223] W.P. REINHARDT et D. FARELLY, J. Phys. Paris 43, C2-29 (1982).
[224] M.L. DU et J.B. DELOS, Phys. Rev. Lett. 58, 1731 (1987).
[225] M. GUTZWILLER, Phys. Rev. Lett. 45, 150 (1980).
[226] M. ROBNIK et F. SCHRUFER, J. Phys. A 18, L-853 (1985).
[227] H.J. SILVERSTONE et K.T. MOATS, Phys. Rev. A 23, 1645 (1983)
[228] B.G. ADAMS, J. CIZEK, M. CLAY, M.L. GLASSER, P. OTTO, J. PALDUS et E. VRSCAY, Phys. Rev. Lett. 43, 691 (1979).
[229] B. SIMON, Int. J. Quantum Chem. 21, 3 (1982).
[230] J. CIZEK et E.R. VRSCAY, Int. J. Quant. Chem. 21, 27 (1982).
[231] J.N. SILVERMAN, Phys. Rev. A 28, 498 (1983).
[232] J.-C. LEGUILLOU et J. ZINN-JUSTIN, Ann. Phys. N.Y. 147, 57 (1983).
[233] G.A. ARTEGA, F.M. FERNANDEZ et E.A. CASTRO, Chem. Phys. Lett. 102, 344 (1983).
[234] M. SEATON, Mon. Not. R. Astron. Soc. A 245, 469 (1958).
[235] K.T. LU et U. FANO, Phys. Rev. A 2, 81 (1970).
[236] C. GREENE, Phys. Rev. A 20, 656 (1979).
[237] P.F. O'MAHONY et K.T. TAYLOR, Phys. Rev. Lett. 57, 2931 (1986).
[238] R. BEIGANG, W. MAKAT, A. TIMMERMANN et P.J. WEST, Phys. Rev. Lett. 51, 771 (1983).
[239] J.-P. GRANDIN, X. HUSSON, H. KUCAL et J.-P. LEMOIGNE in "Atomic Excitation and recombination in external Fields", Ed. M.H. NAYFEH et C.W. CLARK, Gordon Breach (1985).
[240] F. PENENT, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris (1984).
[241] P.A. BRAUN, J. Phys. B 16, 4323 (1983).
[242] P.A. BRAUN, J. Phys. B 18, 4187 (1985).
[243] C. FABRE, Y. KALUZNY, R. CALABRESE, LIANG JUN, P. GOY et S. HAROCHE, J. Phys. B 17, 3217 (1984).
[244] D.R. BATES et A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. A 242, 101 (1949).

[245] A. BURGESS et M. SEATON, Mon. Not. R. Astron. Soc. 120, 121 (1960).
[246] I.C. PERCIVAL et D. RICHARDS, J. Phys. B 3, 1035 (1970).
[247] J. PICART, A.R. EDMONDS et N. TRANH MINH, J. Phys. B 11, L-651 (1978).
[248] A.R. EDMONDS, J. PICART, N. TRANH MINH et R. PULLEN, J. Phys. B 12, 2781 (1979).
[249] F. GOUNAND, J. Phys. Paris 40, 457 (1979).
[250] N.B. DELONE, S.P. GORESLAVSKY et V.P. KRAINOV, J. Phys. B 15, L-421 (1982).
[251] V.A. DAVYDKIN et B.A. ZON, Opt. Spectrosc. (U.R.S.S.) 51, 13 (1982).
[252] B. OUMAROU, Thèse de Doctorat, Orléans (1986).
[253] G.N. WATSON, "The theory of Bessel functions", Ed. Cambridge Univ. Press (1958).
[254] U. FANO, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
[255] D.A. HARMIN, Phys. Rev. A 30, 413 (1984).
[256] H. RINNEBERG, J. NEUKAMMER, G. JONSSON, H. HIERONYMUS, A. KONIG et K. VIETZKE, Phys. Rev. Lett. 55, 382 (1985).
[257] J. NEUKAMMER, H. RINNEBERG, G. JONSSON, W.E. COOKE, H. HIERONYMUS, A. KONIG, K. VIETZKE et H. SPINGER-BOLK 55, 1979 (1985).
[258] S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, E. LUC-KOENIG, J. PINARD et A. TALEB, J. Phys. B 15, 1205 (1982).
[259] J.Y. LIU, P. McNICHOLL, D.A. HARMIN, J. IVRI, T. BERGEMAN et H.J. METCALF, Phys. Rev. Lett. 55, 189 (1985).
[260] P.G. BURKE, A. HIBBERT et W.D. ROBB, J. Phys. B 4, 153 (1971).
[261] P.G. BURKE et W.D. ROBB, Adv. Atom. Molec. Phys. 11, 143 (1986).
[262] P.F. O'MAHONY et K.T. TAYLOR, J. Phys. B 19, L-65 (1986).
[263] E. LUC-KOENIG, S. LIBERMAN et J. PINARD, Phys. Rev. A 20, 519 (1979).
[264] S.LIBERMAN et J. PINARD, Phys. Rev. A 20, 507 (1979).
[265] M.G. LITTMAN, M.M. KASH et D. KLEPPNER, Phys. Rev. Lett. 41, 103 (1978).
[266] S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, J. PINARD et A. TALEB, Phys. Rev. Lett. 42, 1404 (1979).
[267] S. FENEUILLE, S. LIBERMAN, E. LUC-LOENIG, J. PINARD et A. TALEB, Phys. Rev. A 25, 2853 (1982).
[268] P. CACCIANI, S. LIBERMAN, E. LUC-KOENIG, J. PINARD et C. THOMAS, soumis à J. Phys. B.
[269] M. KASH et D. KLEPPNER, communication privée.
[270] R. BEIGANG, W. MAKAT et A. TIMMERMANN, Opt. Comm. 49, 253 (1984).
[271] J. NEUKAMMER, H. RINNEBERG, K. VIETZKE, A. KONIG, H. HIERONYMUS, M. KHOL, H.-J. GRABKA et G. WUNNER, Phys. Rev. Lett. 59, 2947 (1987).
[272] F. BIRABEN, "Fonctionnement du laser à colorant en anneau", notice non publiée.
[273] F. BIRABEN, Opt. Comm. 29, 353 (1979).

[274] S. GERSTENKORN et P. LUC, "Atlas du Spectre d'absorption de la molècule d'iode", Ed. du C.N.R.S. (Paris) (1976).

[275] F. PENENT, C. CHARDONNET, D. DELANDE, F. BIRABEN et J.C. GAY, Journal de Physique C7, 193 (1983).
A.R.WEISS Thèse de Doctorat (Zurich) (1984)

[276] C.B. COLLINS, B.W. JOHNSON, M.Y. MIRZA, D. POPESCU et I. POPESCU, Phys. Rev. A 10, 813 (1974).

[277] J.A. ANDERSON, PhD (Dallas) (1980).

[278] J.C. GAY, Thèse de Doctorat d'Etat (Paris) (1976).

[279] F. BIRABEN, Thèse de Doctorat d'Etat (Paris) (1977).

[280] G. GRYNBERG, Thèse de Doctorat d'Etat (Paris) (1976).

[281] T.W. HANSCH et B. COUILLAUD, Opt. Comm. 35, 441 (1980).

[282] C. CHARDONNET, F. PENENT, D. DELANDE, F. BIRABEN et J.C. GAY, J. Physique Lettres (Paris) 44, L-517 (1983).

[283] C. CHARDONNET, D. DELANDE et J.C. GAY, Opt. Comm. 51, 249 (1984).

[284] K.H. WEBER et K. NIEMAX, Opt. Comm. 31, 52 (1979).

[285] B.P. STOICHEFF et E. WEINBERGER, Phys. Rev. Lett. 44,, 733 (1980).

[286] E. KOREVAAR, M.G. LITTMAN et C.W. CLARK, Phys. Rev. Lett. 54, 320 (19875).

[287] J.C. GAY, L.R. PENDRILL et B. CAGNAC, Phys. Lett. 72A, 319 (1979).

[288] D. DELANDE et J.C. GAY, Phys. Lett. 82A, 399 (1981).

[289] W.E. LAMB, Phys. Rev. 85, 259 (1952).

[290] W.F. PALMER et R.J. TAYLOR, Am. J. Phys. 49, 855 (1981) ;
M.S. RYVKIN, Sov. Phys. Dokl. 20, 192 (1975).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : L'ATOME D'HYDROGENE - PROPRIETES DE SYMETRIE

I - L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE CLASSIQUE 2
I-1. Equations du mouvement 2
I-2. Constantes du mouvement - Trajectoires 3
I-3. Equation horaire - Valeurs moyennes 5
I-4. Groupe de symétrie classique 8

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE QUANTIQUE : RAPPELS ELEMENTAIRES 12
II-1. Equation de Schrödinger - Constantes du mouvement 12
II-2. Séparabilité en coordonnés sphériques 13
II-2.a. Spectre lié 14
II-2.b. Spectre continu 16
II-2.c. Eléments de matrice 17
II-3. Séparabilité en coordonnées paraboliques 19
II-3.a. Spectre et fonctions d'onde 20
II-3.b. Lien avec le vecteur de Runge-Lenz 21
II-3.c. Eléments de matrice 22

III - LE GROUPE DE SYMETRIE DYNAMIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE 24
III-1. Identification et propriétés de l'algèbre de symétrie 25
III-1.a. Spectre lié 27
III-1.b. Spectre continu 28
III-2. Mise en évidence explicite des transformations de symétrie 29
III-2.a. Spectre discret 29
III-2.b. Spectre continu 31
III-3. Propriétés du groupe de symétrie SO(4) 31
III-3.a. Spectre d'énergie lié 31
III-3.b. Structure du groupe SO(4) 32
III-3.c. Les différents choix de base 35
III-3.c.α. Base découplée (parabolique) 35
III-3.c.β. Base couplée (sphérique) 37
III-3.c.γ. Base découplée "tournée" 40

III-3.c.δ. Bases couplées de type "lambda" 43
III-3.c.ε. Les autres types de base 47
III-3.d. Calcul d'éléments de matrice - Remplacement de Pauli. 50
III-3.e. La parité - Le groupe de symétrie complet O(4) 52

IV - GROUPE DYNAMIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE 54
IV-1. Qu'est-ce qu'un groupe dynamique ? 54
IV-2. Le groupe dynamique SO(2,1) de l'oscillateur harmonique à une dimension 55
IV-3. Les représentations irréductibles D_k^+ de SO(2,1) 57
IV-3.a. Construction et propriétés 57
IV-3.b. Le cas de l'oscillation harmonique 59
IV-4. L'équivalence atome d'hydrogène-oscillateur harmonique 59
IV-5. L'oscillateur harmonique à deux dimensions - Le groupe dynamique SO(2,1) 62
IV-6. Le groupe dynamique SO(2,1) ⊗ SO(2,1) = SO(2,2) du système oscillateur 63
IV-6.a. Le groupe SO(2,2) 63
IV-6.b. Les différents choix de base 66
IV-6.b.α. Base découplée 68
IV-6.b.β. Base couplée "sphérique" 69
IV-6.b.γ. Base couplée "lambda" 72
IV-7. La transformation de dilatation 73
IV-7.a. Forme de l'opérateur dilatation 74
IV-7.b. Dilatation et groupe dynamique SO(2,1) 75
IV-7.c. Eléments de matrice de l'opérateur dilatation 76
IV-8. Le groupe dynamique SO(2,2) de l'atome d'hydrogène 77
IV-8.a. Générateurs infinitésimaux 77
IV-8.b. Produit scalaire - Hermiticité 78
IV-8.c. Fonctions d'onde hydrogénoïdes 79
IV-8.c.α. Base découplée 79
IV-8.c.β. Base couplée 81
IV-8.c.γ. Base couplée "lambda" 82
IV-8.d. Fonctions Sturmiennes 83
IV-8.e. Calcul d'éléments de matrice 86
IV-8.e.α. Evaluation de $\langle n|z|n\rangle$ 86
IV-8.e.β. Evaluation de $\langle n|z|n'\rangle$ 87
IV-9. Le groupe dynamique complet SO(4,2) 89
IV-9.a. Construction du groupe dynamique SO(4,2) 89
IV-9.b. Propriétés du groupe dyanmique - Sous-groupes 91
IV-9.c. Equivalence avec un oscillateur harmonique de dimension 4 - Réalisation oscillateur de l'algèbre dynamique SO(4,2) 95

CHAPITRE II : L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS EXTERIEURS FAIBLES

I - METHODES DE TRAITEMENT 104
I-1. Position du problème 104
I-2. Mouvement classique 105
I-2.a. Approximation séculaire 105
I-2.b. Invariant adiabatique 109
I-2.c. Variables dynamiques adaptées aux symétries du problème 110
I-2.c.α. Les différents choix possibles 110
I-2.c.β. Les variables dyanmiques "cartésiennes" 111
I-2.c.γ. Equations d'évolution 113
I-2.c.δ. Les variables dynamiques "cylindriques" 115
I-2.c.ε. Passage des variables dynamiques aux constantes du mouvement $\vec{L}$ et $\vec{A}$ 118
I-2.c.ζ. L'approximation séculaire à l'aide des variables dynamiques 119
I-2.d. Méthodes numériques 120
I-2.d.α. Méthode générale 120
I-2.d.β. Perturbation à symétrie cylindrique - Sections de Poincaré 121
I-2.d.γ. Sections de Poincaré construites à partir des variables dynamiques 122
I-3. Méthode quantique 123
I-3.a. Calcul d'un hamiltonien effectif 123
I-3.b. Calcul du spectre et des fonctions d'onde 125
I-3.c. Images semi-classiques 126

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP ELECTRIQUE FAIBLE 129
II-1. Traitement classique 129
II-1.a. Séparation du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif 129
II-1.b. Approximation séculaire 130
II-1.b.α. Conditions d'application 130
II-1.b.β. Invariant adiabatique 131
II-1.b.γ. Equations d'évolution 133
II-2. Traitement quantique 136
II-2.a. Hamiltonien effectif au premier ordre 136
II-2.b. Spectre d'états propres 136
II-2.c. Séparabilité en coordonnées paraboliques 140
II-2.d. Densités de probabilité dans l'espace des phases 141
II-2.e. Probabilités d'excitation optique 141
II-2.e.α. Position du problème 141
II-2.e.β. Quelques cas particuliers 143
II-2.e.γ. Propriétés de parité 143

III - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE 145
III-1. Traitement classique 146

III-1.a. Equations du mouvement 146
III-1.b. Passage au référentiel de Larmor 147
III-1.c. Invariance d'échelle 148
III-1.d. Traitement au second ordre - Le diamagnétisme 153
III-1.d.α. Invariant adiabatique 153
III-1.d.β. Equations séculaires 154
III-1.d.γ. Géométrie des trajectoires 155
III-1.d.δ. Variables canoniques (θ, $L_\perp$) - Equation horaire 158
III-1.d.ε. Description du mouvement - Le cas $L_z=0$ 160
III-1.d.ζ. Description du mouvement - Cas général $L_z\neq 0$ 163
III-1.d.η. Séparabilité en coordonnées ellipso-cylindrique - Equivalence avec une toupie quadridimensionnelle 165
III-1.e. Le diamagnétisme à l'aide des variables dynamiques . 167
III-1.e.α. Coordonnées semi-paraboliques 167
III-1.e.β. Variables dynamiques ($\vec{S}$,$\vec{T}$) 169
III-1.e.γ. Variables dynamiques (φ_U, $\Delta\varphi$, U_3, X_3) 169
III-1.e.δ. Le cas $L_z=0$ 173
III-1.e.ε. Simulations numériques 175
III-2. Quantification semi-classique 175
III-2.a. Méthode de quantification 175
III-2.b. Quantification de la constante du mouvement Λ 177
III-2.c. Le multiplet diamagnétique M=0 178
III-2.c.α. Etats rotationnels 179
III-2.c.β. Etats vibrationnels 180
III-2.c.γ. Courbe universelle de diamagnétisme 181
III-2.d. Le cas général M≠0 182
III-3. Traitement quantique 184
III-3.a. Traitement au premier ordre - Effet Zeeman 184
III-3.b. Principe du traitement au second ordre - Le diamagnétisme 185
III-3.c. Hamiltonien diamagnétique effectif 186
III-3.d. Considérations de parité 187
III-3.e. Eléments de matrice de l'interaction diamagnétique . 187
III-3.f. Structure du multiplet diamagnétique : les niveaux d'énergie 189
III-3.g. Fonctions d'onde 194
III-3.h. Densités de probabilité dans l'espace des phases ... 197
III-3.i. Symétrie parabolique approchée - Les atomes "cigares" (états vibrationnels) 197
III-3.j. Symétrie $SO(3)_\lambda$ - Les atomes "plats" (états rotationnels) 200
III-3.k. Séparabilité en coordonnées ellipso-cylindriques ... 204
III-3.ℓ. Probabilités d'excitation optique 206
III-3.ℓ.α. Considérations générales 206
III-3.ℓ.β. Aspect d'un spectre diamagnétique 208

III-3.ℓ.γ. Etats vibrationnels 211
III-3.ℓ.δ. Etats rotationnels 212
III-3.ℓ.ε. Influence de la polarisation 214

IV - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE DE DIRECTIONS QUELCONQUES 216
IV-1. Traitement classique 217
IV-1.a. Approximation séculaire 217
IV-1.b. Invariant adiabatique 217
IV-1.c. Equations du mouvement 217
IV-1.d. Le cas des champs perpendiculaires 220
IV-2. Traitement quantique 220
IV-2.a. Hamiltonien effectif 220
IV-2.b. Spectre d'énergie - Etats propres 221
IV-2.c. Probabilités d'excitation optique 221
IV-2.d. Le cas des champs perpendiculaires 222
IV-2.e. Traitement au second ordre 225
IV-2.f. Les états "elliptiques" 225
Article à Europhysics Letters : "A new method for producing circular Rydberg states" 227

V - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE PARALLELES
V-1. Hamiltonien effectif 233
V-2. Image classique 234
V-3. Les trois types de mouvement 237

CHAPITRE III : L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMPS EXTERIEURS INTENSES

I - GENERALITES
I-1. Considérations de symétrie 239
I-2. Le chaos en mécanique classique 240
I-3. Le chaos hamiltonien en mécanique classique 241
I-4. Le chaos quantique 242
I-5. Méthode générale de traitement 243

II - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP ELECTRIQUE INTENSE 244
II-1. Hamiltonien - Spectre quasi-discret ou continu 244
II-2. Séparabilité en coordonnées paraboliques - Symétrie parabolique Constantes du mouvement 246
II-3. Energie critique parabolique - Calcul du spectre 248
II-4. Allure des digrammes Energie = f (champ électrique) 251
II-5. Groupe dynamique SO(2,2) 251
II-6. Développements perturbatifs 252
II-7. Diagonalisation numérique 253
II-8. Modulations Stark 254

III - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE : DYNAMIQUE CLASSIQUE 255
III-1. Hamiltonien - Nature du mouvement 255
III-2. La limite champ ultra-intense 256
III-3. Equivalence avec un système d'oscillateurs 256
III-3.a. Variables dynamique $(\vec{S},\vec{T})$ 256
III-3.b. Le cas $L_z=0$ - Variables dynamiques cylindriques 257
III-3.c. Invariance d'échelle 258
III-4. Simultations numériques - Sections de Poincaré 258
III-4.a. Choix du plan de section 259
III-4.b. Le régime régulier 259
III-4.c. Le régime mixte régulier-chaotique 264
III-4.c.α. Destruction des courbes invariantes et tores invariants 264
III-4.c.β. Trajectoires dans l'espace réel 266
III-4.c.γ. Lien entre chaos et symétries du système ... 267
III-4.c.δ. Résonances - Ilôts secondaires 267
III-4.d. Le régime complètement chaotique 268
III-5. L'orbite périodique le long de z - Etude analytique 269
III-5.a. L'orbite z > 0 269
III-5.b. Stabilité - Résonance paramètrique 269
III-5.c. Résolution analytique 270
III-5.d. Résultats 271
III-6. L'orbite périodique dans le plan z = 0 - Etude analytique 273
III-6.a. L'orbite périodique z = 0 273
III-6.b. Stabilité - Résonance paramétrique 274
III-6.c. Résolution analytique et résultats 274

III-7. Quantification semi-classique 275

IV - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE - QUELQUES ASPECTS DU CHAOS QUANTIQUE 278
IV-1. Généralités 278
IV-1.a. Nature du spectre 278
IV-1.b. Régime de champ intense - Résonances Quasi-Landau ... 280
IV-2. Principe des simulations numériques 281
IV-2.a. Choix de la base 281
IV-2.a.α. Base hydrogénoïde 281
IV-2.a.β. Bases Sturmiennes 282
IV-2.b. Types de simulations réalisables 283
IV-2.b.α. Simulations "oscillateurs" 283
IV-2.b.β. Simulations à champ magnétique fixé 283
IV-2.b.γ. Simulations à energie fixée 284
IV-2.b.δ. Simulation à β fixé 284
IV-2.c. Algorithme de diagonalisation - Critères de convergence 285
IV-3. Diagrammes d'énergie 285
IV-3.a. Champ faible : "croisements" de niveaux 287
IV-3.b. Champ intermédiaire : apparition du chaos 288
IV-3.c. Champ intense 293
IV-4. Propriétés statistiques des spectres d'énergie 293
IV-4.a. Densité d'état moyenne 293
IV-4.b. Distribution d'espacements - Distribution Δ_3 294
IV-4.c. Le régime régulier 295
IV-4.d. Le régime chaotique 298
IV-5. Propriétés de symétrie des états propres 301
IV-5.a. Méthode utilisée 301
IV-5.b. Régime de champ faible 302
IV-5.b.α. Validité des symétries dynamiques approchées 302
IV-5.b.β. Diagonalisation en base tronquée 303
IV-5.c. Régime de champ intense 304
IV-5.c.α. Destruction des symétries 304
IV-5.c.β. Les "cicatrices" des symétries 306
IV-5.d. Conséquences expérimentales 308
IV-5.e. Lien avec les orbites périodiques 310
IV-6. Localisation dans l'espace des phases 311

V - L'ATOME D'HYDROGENE EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE : DEVELOPPEMENTS PERTURBATIFS 314
V-1. Principe 314
V-2. Hamiltonien effectif 314
V-3. Développement perturbatif de l'énergie aux grands ordres 315
V-4. Sommation des séries 316

CHAPITRE IV : LES ATOMES NON-HYDROGENOIDES EN CHAMPS EXTERIEURS INTENSES

I - PRINCIPE GENERAL DE TRAITEMENT
I-1. Dynamique orbitale de l'électron de Rydberg 319
I-1.a. Dynamique en présence d'une perturbation extérieure .. 320
I-1.b. Théorie de défaut quantique 322
I-1.c. Etats hydrogénoïdes - Etats non-hydrogénoïdes 323
I-1.c.α. Etats pénétrants non-hydrogénoïdes 324
I.1.c.β. Etats non-pénétrants quasi-hydrogénoïdes 325
I-2. Effets relativistes et de spin 326
I-2.a. Effets indépendant du champ 326
I-2.b. Effets dépendant du champ 326
I-2.c. Méthodes de calcul 327
I-2.d. Champ faible 327
I.2.e. Champ fort 328
I-3. Effets liés à la structure du coeur atomique 328

II - LE REGIME DE CHAMP FAIBLE 329
II-1. Les états non-hydrogénoïdes 329
II-1.a. Effet Stark non-hydrogénoïde 330
II-1.b. Effet Zeeman - Diamagnétisme 331
II-1.c. Champs électrique et magnétique 332
II-2. Les états hydrogénoïdes 332
II-2.a. Diagonalisation numérique 333
II-2.b. Méthode de la résolvante 333
II-2.b.α. Principe de la méthode 333
II-2.b.β. Un exemple simple 336
II-2.b.γ. Cas général 337
II-2.c. Effet Stark linéaire 338
II-2.d. Effet Zeeman - Diamagnétisme 340
II-2.e. Champs électrique et magnétique 343
II-3. Interaction entre états non-hydrogénoïdes et multiplet hydrogénoïde 343
II-3.a. Eléments de matrice de couplage 343
II-3.b. Diagonalisation numérique 346
II-3.c. Interaction entre un état non-hydrogénoïde et un multiplet hydrogénoïde 347
II-3.d. Quelques exemples 348
II-3.c. Effet de stabilisation 353

III - LE REGIME DE CHAMP INTENSE 354
III-1. Calcul du spectre 354
III-2. La limite champ faible 358
III-3. Champ magnétique intense 361
III-4. Champ électrique intense 363
III-4.a. Spectre quasi-discret 363
III-4.b. Spectre continu 363

CHAPITRE V : ASPECTS EXPERIMENTAUX
ATOMES DE RYDBERG EN CHAMPS EXTERIEURS

I - MONTAGE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE 366
I-1. Choix des techniques 366
I-2. Le laser à colorant 369
I-2.a. Principe 369
I-2.b. Eléments sélectifs 369
I-2.c. Balayage de la fréquence 370
I-2.c. Mesure de la fréquence 371
I-3. Cellule à électrodes - Détection thermoionique 372
I-3.a. La cellule 372
I-3.b. Les électrodes 372
I-3.c. La détection thermoionique 373
I-3.c.α. Principe 373
I-3.c.β. Conditions d'utilisation 374
I-3.c.γ. Temps de réponse - Modulation du laser 374
I-3.c.δ. Fonctionnement en présence d'un champ extérieur 375
I-4. Système d'acquisition de données 375
I-5. Expériences sur le Césium 376
I-5.a. Mécanisme d'excitation des états de Rydberg 376
I-5.b. Cellule utilisée 377
I-5.c. Champ magnétique 378
I-6. Expériences sur le Rubidium 378
I-6.a. Mécanisme d'excitation des états de Rydberg 378
I-6.b. Champ magnétique 380
I-6.c. Cellule scellée 380
I-6.d. Cavité Fabry-Perot 381
I-6.e. Cellule heat-pipe 382

II - EFFET STARK DE L'ATOME DE CESIUM 386
Article soumis pour publication "Interference and stabilization in the quasi-bound Stark spectrum" 387

III - ATOME DE RUBIDIUM EN CHAMP ELECTRIQUE ET EN CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE PERPENDICULAIRES 402
III-1. Effets collisionnels 402
III-2. Effet Zeeman 403
III-3. Champs électrique et magnétique perpendiculaires 405
Article à Phys. Rev. A. "Rydberg states of Rubidium in crossed electric and magnetic fields" 406

IV - DIAMAGNETISME DE L'ATOME DE CESIUM 425
IV-1. Allure générale des spectres 425
IV-2. Limitations des expériences 426
IV-3. Le régime d'inter-ℓ-mixing 428

IV-4. Le régime d'inter-n-mixing 431
IV-4.a. Comparaison avec les calculs quantiques - Régime de champ intermédiaire 431
IV-4.b. Comparaison avec les calculs quantiques - Régime de champ intense 432
IV-4.c. Comparaison avec l'approche semi-classique 435
IV-5. Le régime chaotique 438

CONCLUSION 439

APPENDICE I : L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE CLASSIQUE FORMALISME HAMILTONIEN 441

APPENDICE II : QUELQUES GROUPES DE LIE INTERVENANT SOUVENT EN PHYSIQUE 446

APPENDICE III : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE A DEUX DIMENSIONS ISOTROPE 450

APPENDICE IV : DENSITE DE PROBABILITE DANS L'ESPACE DES PHASES 459

APPENDICE V : LE PROBLEME A DEUX CORPS EN CHAMP MAGNETIQUE 464

APPENDICE VI : ALGORITHME DE DIAGONALISATION 470

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 473

TABLE DES MATIERES 483

Quelques ordres de grandeur pour un état de Rydberg de nombre quantique principal n

	Variation avec n	Valeur ($n \approx 1$)	Valeur ($n \approx 30$)
Energie de liaison	$1/n^2$	10^5 cm^{-1}	100 cm^{-1}
Intervalle entre niveaux consécutifs (fréquence du mouvement classique associé)	$1/n^3$	10^5 cm^{-1}	10 cm^{-1}
Dimension	n^2	1 A	1000 A
Durée de vie ($\ell \ll n$)	n^3	1 ns	30 µs
Durée de vie (état circulaire)	n^5	1 ns	3 ms
Dipole électrique avec un état peu excité	$1/n^{3/2}$	1 A	10^{-4} A
Dipole électrique avec un état voisin	n^2	1 A	10^3 A
Champ électrique "intense" ionisant	$1/n^4$	10^8 V/cm	100 V/cm
Champ magnétique "intense"	$1/n^3$	$3\ 10^5$ T	10 T
Effet Stark linéaire (hydrogénoide)	$n^2 F$	1 MHz/(V/cm)	1 GHz/(V/cm)
Effet Stark quadratique (non hydrogénoide)	$n^7 F^2$	10^{-3} Hz/(V/cm)^2	10 MHz/(V/cm)^2
Effet Zeeman (état optiquement excitable)	γ	14 GHz/T	14 GHz/T
Diamagnétisme	$\gamma^2 n^4$	30 kHz/T^2	20 GHz/T^2

(1 cm^{-1} $\simeq$ 30 GHz)

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des atomes de Rydberg plongés dans des champs extérieurs statiques. Quand l'énergie d'interaction avec le champ devient comparable à l'énergie de liaison coulombienne (régime de champ intense), la structure atomique est profondément bouleversée. Dans ces conditions,on ne sait en général pas calculer le spectre du système.

Nous montrons, théoriquement et expérimentalement, l'importance primordiale des considérations de symétries dynamiques (c'est-à-dire non purement géométriques) pour traiter cette classe de problèmes, aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique.

L'interaction coulombienne possède une symétrie dynamique SO(4) responsable, entre autres, de la dégénérescence en ℓ du spectre de l'atome d'hydrogène non relativiste. Dans le régime où le champ extérieur est faible, il brise cette symétrie. Nous utilisons le groupe dynamique SO(4,2) pour étudier algébriquement ce processus et prévoir le comportement de l'atome en présence d'un champ extérieur.

Dans le régime de champ intense, le comportement du système dépend du caractère compatible ou non compatible des symétries de l'interaction coulombienne et de l'interaction avec le champ extérieur. Dans le premier cas, le système reste "régulier" et les spectres sont relativement simples à interpréter (l'effet Stark hydrogénoïde en est un exemple). Dans le second cas, la dynamique classique peut devenir chaotique. Un cas remarquable est celui de l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense. L'ensemble de la dynamique est analysé en détail et le spectre du système peut être calculé numériquement en utilisant une base de fonctions d'onde adaptée aux symétries dynamiques (base Sturmienne). Ces éléments font du magnétisme atomique un prototype pour l'étude du chaos quantique. Nous avons pu confirmer sur ce système certaines conjectures concernant les fluctuations de la distribution des niveaux d'énergie, établies en physique nucléaire, et montrer, qu'au-delà des théories statistiques de matrices aléatoires, les symétries quantiques ne sont pas complètement détruites dans la région où le chaos classique est complet. Ceci se traduit par des régularités observées expérimentalement et l'existence d'un "ordre quantique" à grande échelle.

Nous étudions l'influence du coeur atomique et nous montrons qu'elle peut être prise en compte de façon satisfaisante à partir d'un modèle purement hydrogénoïde.

Nous avons étudié expérimentalement l'effet Stark linéaire de l'atome de Césium. Nous mettons en évidence le processus de redistribution des états de faible moment cinétique (non-hydrogénoïdes) sur les multiplets hydrogénoïdes lorsque l'intensité du champ augmente. Ce processus, qui traduit l'évolution de la symétrie, sphérique en champ nul vers la symétrie parabolique en champ fort, conduit en particulier à l'observation de profils asymétriques.

Pour la première fois, nous avons observé le spectre atomique en présence de champs électrique et magnétique perpendiculaires faibles. Bien que l'atome utilisé soit le Rubidium, et non l'hydrogène, cette expérience constitue sans doute la mise en évidence la plus directe de la symétrie dynamique SO(4) de l'interaction coulombienne.

Enfin, nous étudions le diamagnétisme de l'atome de Césium. Nous montrons l'excellent accord entre les prédictions théoriques et les spectres expérimentaux, jusque dans la région de champ intense.