Etude théorique et expérimentale des atomes de Rydberg circulaires: vers une mesure directe de la constante de Rydberg en unités de fréquence

Jean Hare

▶ **To cite this version:**

Jean Hare. Etude théorique et expérimentale des atomes de Rydberg circulaires: vers une mesure directe de la constante de Rydberg en unités de fréquence. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1991. Français. NNT : . tel-00011877

HAL Id: tel-00011877

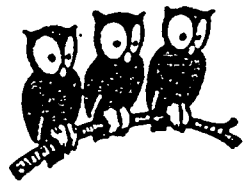
https://theses.hal.science/tel-00011877

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.

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE



Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6

Spécialité : Physique Quantique

présentée par

Jean HARE

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris 6

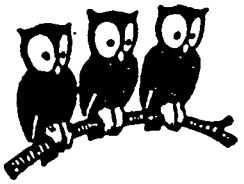
Sujet de la Thèse :

Étude théorique et expérimentale des Atomes de Rydberg Circulaires : vers une mesure directe de la Constante de Rydberg en unités de fréquence.

Soutenue le 20 Décembre 1991 devant le jury composé de :

M. B. CAGNAC	*Président*
M. C. COHEN-TANNOUDJI	
M. M. DUCLOY	
M. M. GROSS	
M. S. HAROCHE	
M. T. HÄNSCH	*Invité*

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE



Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6

Spécialité : Physique Quantique

présentée par

Jean HARE

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris 6

Sujet de la Thèse :

Étude théorique et expérimentale des Atomes de Rydberg Circulaires : vers une mesure directe de la Constante de Rydberg en unités de fréquence.

Soutenue le 20 Décembre 1991 devant le jury composé de :

M. B. CAGNAC	*Président*
M. C. COHEN-TANNOUDJI	
M. M. DUCLOY	
M. M. GROSS	
M. S. HAROCHE	
M. T. HÄNSCH	*Invité*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure, *où j'ai trouvé des conditions exceptionnelles pour ma thèse : je remercie vivement* M J.Dupont-Roc *de m'y avoir accueilli en 1986.*

Je suis très sensible à l'intérêt qu'ont manifesté Messieurs B.Cagnac, C.Cohen-Tannoudji, M.Ducloy, *et* T.Hänsch *en acceptant de participer au jury, et je leur en suis profondément reconnaissant.*

Je suis particulièrement reconnaissant à S.Haroche *qui a dirigé cette thèse, et dont l'extrême compétence, la grande rigueur, et l'enthousiasme ont été pour moi une aide et une stimulation constante. J'exprime en même temps ma profonde gratitude à* M.Gross *qui a concrètement guidé mon travail, avec beaucoup de patience et de disponibilité. J'ai bénéficié tout particulièrement de sa grande intuition expérimentale, qui a joué un rôle déterminant dans l'aboutissement de nos travaux, et ses qualités humaines ont été pour moi un précieux soutien.*

J'ai bénéficié aussi de l'expérience et des conseils avisés de P.Goy, L.Moi, *et* J.M.Raimond, *et j'ai eu le plaisir de travailler plus ou moins directement avec* M.Brune, Æ.Steinberg, A.Nussenzweig, *et* M.Weidemüller : *je les remercie tous chaleureusement de l'aide qu'ils ont pu m'apporter, et de l'amicale collaboration que nous avons eue.*

Je voudrais dire encore ma reconnaissance aux différents personnels du laboratoire et du département sans l'aide discrète desquels nos travaux de recherche ne seraient pas possibles. Je remercie particulièrement M^{lle} Gazan *et* M.Manceau *qui ont réalisé respectivement la reproduction et la reliure de ce mémoire.*

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui, de bien des façons, et à bien des titres, m'ont aidé, soutenu, et tout simplement "supporté" durant la difficile période de la rédaction de ce mémoire, parmi lesquels je ne nommerai ici que ma femme Bénédicte.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS i

TABLE DES MATIÈRES iii

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE
La Physique des Atomes Circulaires

CHAPITRE I.A RETOUR SUR LA PREMIÈRE THÉORIE DES QUANTA 9

I.A.1 — Les modèles de Planck-Einstein et de Bohr 9
I.A.2 — La Méthode de Bohr-Wilson-Sommerfeld 11
I.A.3 — Lien avec la Mécanique Quantique 13
I.A.3.a — L'approximation quasi-classique de la mécanique quantique . . 13
I.A.3.b — La méthode quasi-classique $\mathcal{BKWJ}$ 14
I.A.3.c — Quantification semi-classique d'après $\mathcal{BKWJ}$ 16
I.A.3.d — Exemple : l'oscillateur harmonique 21
I.A.4 — Le Principe de Correspondance 21
I.A.4.a — Fréquences classiques et Fréquences quantiques 22
I.A.4.b — Intensités, Diagrammes de rayonnement et Polarisations 23
i) Rappel des équations classiques 24
ii) Point de vue quantique 25
I.A.4.c — Règles de sélection 27
I.A.4.d — Remarque sur les durées de vie radiatives 27
I.A.5 — Symétries et Dégénérescences 28
I.A.5.a — Symétries et Séparation des variables 28
I.A.5.b — Symétries et Dégénérescences 30
I.A.5.c — Le Problème des dégénérescences en Théorie $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ 32
I.A.5.d — La solution proposée par Epstein et Schwartzschild 33
I.A.6 — La Méthode des Perturbations en Théorie Semi-Classique . . 36
I.A.6.a — Système à une dimension — Généralisation à n dimensions . . . 36
I.A.6.b — Cas d'un système dégénéré 38
I.A.6.c — Perturbations et Quantification 40
I.A.7 — Les Limites de l'Ancienne Théorie des Quanta 42

CHAPITRE I.B THÉORIE SEMI-CLASSIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE . . 45

I.B.1 — Rappels des résultats classiques 45
I.B.1.a — Résolution des équations de Newton — Intégrales premières . . 45
I.B.1.b — Méthode de Hamilton-Jacobi en coordonnées sphériques 48
I.B.1.c — Méthode de Hamilton-Jacobi en coordonnées paraboliques . . . 50

I.B.2 — Quantification B-W-S de l'Atome d'Hydrogène 54
I.B.2.a — Quantification en coordonnées sphériques 55
I.B.2.b — Quantification en coordonnées paraboliques 56
I.B.2.c — Analyse Physique 57
i) Remarques générales 57
ii) Etats circulaires 59
iii) Système d'unités atomiques 60
iv) Valeurs moyennes des puissances de r 61
I.B.3 — Perturbations — Symétries — Générateurs J_+ et J_- 63
I.B.3.a — Le moment cinétique **L** et le Groupe des rotations 63
I.B.3.b — Le groupe de symétrie dynamique $SO(4)$ 64
I.B.3.c — Evolution séculaire de **L** et **A** — Générateurs $\mathbf{J}_\pm$ 65
I.B.3.d — Quantification des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ 67
I.B.4 — Corrections relativistes 71
I.B.4.a — Quantification du mouvement de Kepler-Coulomb relativiste . . 71
I.B.4.b — Calcul perturbatif des corrections relativistes 74
I.B.4.c — Couplage magnétique spin-orbite 76
I.B.5 — Emission spontanée 79
I.B.6 — L'Atome d'Hydrogène en champs extérieurs 82
I.B.6.a — Effet Stark — Ionisation 82
I.B.6.b — Effet Zeeman — Diamagnétisme 88
I.B.6.c — Champs électrique et magnétique simultanés et/ou lentement variables 91

CHAPITRE I.C PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES ATOMES CIRCULAIRES . . . 97

I.C.1 — Fonctions d'onde et Localisation spatiale 97
I.C.1.a — Fonction d'onde 97
I.C.1.b — Comportement "azimutal" 101
I.C.2 — Interaction avec le rayonnement électromagnétique 105
I.C.2.a — Couplages dipolaires électriques des états circulaires 105
i) Point de vue semi-classique 105
ii) Point de vue quantique 108
I.C.2.b — Emission spontanée des états circulaires 110
I.C.2.c — Interaction avec le rayonnement thermique 111
i) Tranferts de populations 112
ii) Déplacements des niveaux 115
I.C.2.d — Transitions induites par une onde cohérente 117
i) Généralités 117
ii) Oscillation de Rabi pour la transition circulaire-circulaire 119
iii) Lien avec la description classique 120
iv) Influence du champ électrique extérieur 122
I.C.3 — Atome circulaire dans un champ extérieur statique 125

I.C.3.a — Atome circulaire en champ électrique 125
I.C.3.b — Atome circulaire en champ magnétique 128
I.C.4 — Structure Fine et Effets Non-Hydrogénoïdes 130
I.C.4.a — Corrections relativistes 130
I.C.4.b — Défauts quantiques "résiduels" 131
I.C.5 — Effet de champs simultanés, éventuellement variables 134
I.C.5.a — Les Symétries du Problème de Coulomb en Mécanique Quantique 135
I.C.5.b — Champs extérieurs : Aspect statique 137
I.C.5.c — Champs extérieurs : Aspect dynamique 139
i) Cas où l'état circulaire n'est plus stationnaire 139
ii) Cas de champs variables 140
I.C.6 — Les états elliptiques quasi-classiques 142
I.C.5.a — Les états cohérents d'un moment cinétique 142
I.C.6.b — Les états cohérents du groupe SO(4) 145
I.C.6.c — Propriétés dynamiques des états elliptiques 149
i) Etats elliptiques stationnaires 150
ii) Limite adiabatique - Limite Soudaine 151
iii) Généralisation du Théorème de Landau-Zener 153
I.C.6.d — Etats Elliptiques en Champs croisés 157

CHAPITRE I.D MÉTHODES GÉNÉRALES D'ÉTUDE DES ATOMES CIRCULAIRES 163

I.D.1 — Les problèmes expérimentaux spécifiques aux atomes circulaires 163
I.D.2 — La Préservation des Atomes Circulaires 165
I.D.2.a — Origine Physique du problème 165
I.D.2.b — Approche quantitative : Conditions d'Adiabaticité 167
I.D.2.c — Une solution expérimentale éprouvée 168
I.D.3 — La Détection par Ionisation par Champ 171
I.D.3.a — Rappel de la méthode 172
I.D.3.b — Processus d'augmentation du champ électrique 173
I.D.3.c — Processus responsables de l'ionisation 175
I.D.3.d — Peut-on définir précisément les seuils d'ionisation ? 177
I.D.4 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champs Croisés . . 180
I.D.1.a — Principe de la méthode 180
I.D.1.b Condition d'Adiabaticité 182
i) Transformation à Ω constant 183
ii) Transformation à B constant 184
I.D.4.c — Retour diabatique en Champ électrique dominant et Rôle de l'Angle séparant les Champs F et B 185
I.D.5 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champ Micro-Onde 189
I.D.5.a — Principe de la Méthode 189
I.D.5.b — Analogie avec la Méthode des Champs Croisés 190
I.D.5.c — Quelques remarques sur cette méthode 193

i) Sélectivité de la méthode pour une polarisation linéaire 194
ii) Condition d'adiabaticité 195
iii) Application aux alcalins 197
I.D.6 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champ Radio-Fréquence **198**

DEUXIÈME PARTIE
Expériences sur les États Circulaires

CHAPITRE II.A EXCITATION DES ÉTATS CIRCULAIRES 203

II.A.1 — Éléments de base pour l'étude des États de Rydberg **204**
II.A.1.a — Jet atomique de Lithium 204
II.A.1.b — Lasers d'Excitation 205
i) Deux premiers échelons 207
ii) Le troisième échelon 207
iii) Mise à résonance et Optimisation 208
II.A.1.c — Détection par Ionisation 209
II.A.2 — Mise en Œuvre de la Méthode d'Excitation Micro-Onde . . **210**
II.A.2.a — Dispositif expérimental 211
II.A.2.b — Excitation de l'état "initial" 212
i) Choix de la voie d'excitation 212
ii) Choix de l'état initial 213
iii) Identification de la résonance — Choix des polarisations 216
II.A.2.c — Configuration expérimentale 217
II.A.2.d — Réalisation du Passage Adiabatique 223
II.A.3 — Mise en Œuvre de la Méthode d'Excitation en Champs Croisés **225**
II.A.3.a — Publication à "Physical Review Letters" 225
II.A.3.b — Choix des paramètres Ω et K 225
II.A.3.c — Contrôle temporel des champs 231
II.A.3.d — Quelques remarques 234
i) Choix du niveau de départ 234
ii) Identification de l'état final 236
iii) Avantage et inconvénients comparés 238

CHAPITRE II.B SPECTROSCOPIE DES ÉTATS CIRCULAIRES *239*

II.B.1 — Montage expérimental Spectroscopique **239**
II.B.1.a — Schéma de principe 239
II.B.1.b — Sources millimétriques — Chaîne de comptage 240
i) Sources millimétriques 241
ii) Premier schéma de stabilisation 241
iii) Chaîne de synthèse de fréquence 242

II.B.1.c — Cavité micro-onde 244
i) Cavités utilisées 244
ii) Mise à résonance 247
II.B.1.d — Contrôle des Champs Électrique et Magnétique 247
II.B.2 — Acquisition des données et enregistrement des spectres . . . 249
II.B.3 — Effet Stark 252
II.B.3.a — Caractérisation de l'effet Stark quadratique 252
I.B.3.b — Amélioration du montage 254
I.B.3.c — Mesure directe du champ électrique 255
II.B.4 — Effet Zeeman 258
II.B.4.a — Observations sur l'effet du champ magnétique 258
II.B.4.b — Rapport entre les deux composantes 259
II.B.4.c — Excitation sélective d'une seule des deux hélicités 263
II.B.5 — Transitions à deux photons 267
II.B.5.a — Généralités 267
II.B.5.b — Résultats expérimentaux 270
II.B.6 — Mesure précise de la fréquence de la transition 24→25 . . . 273
II.B.6.a — Conditions expérimentales 273
II.B.6.b — Structure du Spectre, et Calcul des fréquences 274
II.B.6.c — Largeur et Forme des résonances 278
II.B.6.d — Dépouillement des spectres 280
II.B.7 — Présentation et Analyse des résultats 281
II.B.7.a — Contrôle de l'hélicité de spin 281
II.B.7.b — Discussion de la précision 284

CHAPITRE II.C AMÉLIORATIONS EN COURS 287

II.C.1 — Introduction 287
II.C.1.a — Augmentation du temps d'interaction 288
II.C.1.b — Nécessité d'une excitation continue 289
II.C.2 — Excitation en continu des états circulaires 291
II.C.2.a — Tâtonnements expérimentaux 291
II.C.2.b — Réalisation d'un jet continu d'atomes circulaires 293
II.C.2.c — Spectroscopie des états circulaires excités en continu 295
II.C.3 — Augmentation du temps d'interaction 302
II.C.3.a — Aspect micro-onde 302
II.C.3.b — Ralentissement laser du lithium 304
i) Contexte général 305
ii) Sources laser à 670 nm 305
iii) Premiers signaux de Ralentissement 311
II.C.4 — Bilan et Perspectives des travaux expérimentaux 316

TROISIÈME PARTIE
Calcul détaillé des fréquences de transition entre États Circulaires

CHAPITRE III.A INTRODUCTION 321

III.A.1 — Position du Problème **321**
III.A.2 — Rappels et Compléments sur la Théorie des Perturbations Stationnaires **323**
III.A.2.a Expressions des corrections perturbatives 323
III.A.2.b — Règles de majoration 325
III.A.2.c Application aux états circulaires, pour des potentiels en $1/r^p$ . . . 327
III.A.3 — Ordres de grandeur et Conditions expérimentales **329**
III.A.4 — Hiérarchie des perturbations **331**

CHAPITRE III.B EFFETS DES CHAMPS EXTÉRIEURS **335**

III.B.1 — Champs Statiques : Termes dominants **335**
III.B.2 — Effet Stark Quadratique **340**
III.B.2.a — Différentes approches du phénomène 340
III.B.2.b — Sensibilité aux autres perturbations 343
III.B.2.b — Point de vue expérimental 345
III.B.3 Champs extérieurs : Termes d'ordre supérieur **347**
III.B.3.a Effet Diamagnétique 347
III.B.3.b — Effets croisés — Termes d'ordre trois et plus 349
i) Terme en F^2 350
ii) Terme en B^4 350
iii) Terme en B^2F 350
iv) Termes ultérieurs 351
III.B.3.c — Interactions multipolaires 351

CHAPITRE III.C EFFETS RELATIVISTES 355

III.C.1 — Théorie de Dirac — Limite Non-Relativiste **356**
III.C.1.a — Equation de Dirac et Equation quadratique équivalente . . . 356
III.C.1.b — Approximation non-relativiste — Hamiltonien de Structure Fine 358
III.C.1.c — Correction de recul du noyau 359
III.C.2 — Structure Fine des Etats Circulaires **361**
III.C.2.a — Identification des différents termes et Méthode utilisée 362
III.C.2.b — Contribution de $\mathcal{H}'_{s.f.}$ 363
i) Terme inertiel 363
ii) Terme spin-orbite 364
III.C.2.c — Contribution de $\mathcal{H}''_{s.f.}$ 366
III.C.3 — Effets d'ordre supérieur— Autres Effets Relativistes **367**

CHAPITRE III.D EFFETS DE LA STRUCTURE DU CŒUR ET DU NOYAU . . 371

III.D.1 — Introduction 371
III.D.2 — Effets d'Échange et de Pénétration 373
III.D.2.a — Description élémentaire de l'Atome à trois électrons 373
III.D.2.b — Evaluation de l'intégrale coulombienne J 376
III.D.2.c — Evaluation des intégrales de recouvrement S et d'échange K . 380
III.D.2.d — Effet de masse spécifique 383
III.D.3 — Effets de Polarisation 386
III.D.3.a — Introduction 236
III.D.3.b — Calcul du Potentiel Effectif 388
i) Méthode du Hamiltonien effectif 388
ii) Terme Adiabatique 389
iii) Corrections Non-Adiabatiques 390
III.D.4 — Interactions Retardées 392
III.D.5 — Application aux États Circulaires 398
III.D.5.a — Ordres de grandeurs 398
III.D.5.b — Détermination du paramètre α_d 399
III.D.5.c — Perspectives d'améliorations 403
III.D.6 — Autres Effets de Structure 404
III.D.6.a — Couplages magnétiques et Effets relativistes 404
i) Effets propres au cœur 404
ii) Interactions relativistes entre le cœur et l'électron de Rydberg . . 405
III.D.6.b — Structure hyperfine 408

CONCLUSION 413

APPENDICES 415

A_I — Rappels de Mécanique Classique Hamltonienne 415
1 – Transformations canoniques engendrées par l'Action 415
2 – Transformations canoniques engendrées par l'Action réduite 418
3 – Variables Action-Angle 419
4 – Variables Action-Angle d'un Oscillateur à une dimension 422
5 – Séparation des Variables 423
6 – Invariance Adiabatique des Variables d'Action 425
7 – Application à l'Oscillateur Harmonique 427
B_I — Coordonnées Paraboliques 429
C_I — La Précession de Thomas 431
D_I — Théorème de Landau-Zener pour un Spin 1/2 437
A_{III} — Petit Formulaire : Valeur moyennes 441

B_{III} — Développement sur les polynômes de Legendre **443**
1 – Equations générales 443
2 – Méthode de résolution 445
3 – Application à l'évaluation de S et K 448
C_{III} — Interactions retardées Cœur -Électron **451**
1 – Formalisme et Introduction du Développement en perturbations . . . 4522
2 – Terme croisé : un photon transverse et un photon instantané 455
3 – Terme d'échange de deux photons transverses 460
4 – Résultats et Discussion 464

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 467

INTRODUCTION

L'étude, tant expérimentale que théorique, des atomes de *Rydberg*, c'est à dire des états atomiques d'espèces chimiques diverses dans lesquels un des électrons de valence est très excité, a joué depuis une vingtaine d'années un rôle très important en Physique Atomique. Cela tient, entre autres, au caractère fortement hydrogénoïde de ces états dans lesquels l'électron actif est très éloigné du cœur atomique, ainsi qu'à la présence d'un très grand nombre de niveaux atomiques très rapprochés (les transitions correspondantes sont dans le domaine micro-onde millimétrique ou centimétrique). Ils constituent en particulier des systèmes de choix :

- pour la *spectroscopie*, en raison de leur durée de vie radiative relativement importante,
- pour l'étude des effets des *champs extérieurs*, auxquels ils sont particulièrement sensibles, ce qui permet en particulier d'étudier le régime des champs forts pour des valeurs expérimentalement accessibles de ceux-ci,
- pour l'étude de propriétés *semi-classiques*, puisqu'ils sont précisément définis par le fait que leur nombre quantique principal est grand,
- pour des expériences d'électrodynamique quantique, mettant à profit le fort couplage de ces états au rayonnement en raison essentiellement de leur grande taille,
- et enfin pour l'étude de leurs propriétés collisionnelles, qui sont particulières en raison de leur grande taille et de leur faible énergie de liaison.

Parmi ces états, on a depuis longtemps noté l'intérêt spécifique des états dits "circulaires", correspondant aux orbites circulaires du modèle élémentaire de *Bohr*, c'est à dire ceux qui ont les valeurs maximales des nombres quantiques angulaires ℓ et m compatibles avec une valeur donnée du nombre quantique principal n, soit $\ell = |m| = n-1$. Ceux-ci sont en effet à la fois les plus "classiques" des états de Rydberg, puisque leurs trois nombres quantiques sont grands, et aussi les plus hydrogénoïdes, puisque l'électron excité y reste en permanence à une grande distance ($\sim n^2 a_0$) du cœur, et finalement les plus simples. En particulier, ce sont ceux dont les propriétés se calculent le plus aisément, grâce à la simplicité exemplaire de l'orbite circulaire, tant en Mécanique classique qu'en Mécanique Quantique, et avec la plus grande précision.

Leur intérêt physique est double :

- sur le plan théorique, ce sont des états qui peuvent être effectivement décrits de façon semi-classique. Il est bien connu que, historiquement, les orbites de *Bohr*, et les images semi-classiques qui en découlent, ont servi de banc d'essai au développement de la théorie quantique. De plus, les propriétés de symétrie des atomes hydrogénoïdes, auxquelles la physique de ces systèmes est étroitement liée, ont fourni l'un des premiers exemples de symétrie non-géométrique en physique microscopique. Leur description, et plus généralement celle des états "elliptiques" dont ils sont un cas particulier, constitue ainsi un des aspects particulièrement intéressant du Principe de Correspondance...
- sur le plan pratique, leurs propriétés remarquables, dont les plus notables sont d'avoir la plus grande durée de vie, et la plus faible polarisabilité électrique pour un nombre

quantique principal n donné, en font des systèmes idéaux pour de nombreuses expériences fondamentales, spécialement d'électrodynamique en cavité, ou de spectroscopie de très haute résolution pour la détermination de la Constante de *Rydberg* en unités de fréquence.

Cependant, en dépit de cet intérêt très ancien, aucune expérience de laboratoire n'avait pu être envisagée sur ces systèmes, à cause de leur grand moment angulaire, qui en interdit l'excitation optique directe à partir des états profonds ; les seules observations reportées étaient d'origine astronomique, car ils sont par contre peuplés par des cascades radiatives faisant suite à une capture électronique radiative, ainsi qu'elles ont lieu en grand nombre dans certains plasmas raréfiés... Cette situation a cependant été radicalement modifiée en 1983, lorsque *Hulet* et *Kleppner*, au MIT, ont réussi à les exciter de façon sélective, en utilisant un passage adiabatique pour transférer une population atomique initialement préparée dans un état de faible moment angulaire, avec une efficacité proche de 100%. Notre groupe a alors repris cette méthode et développé une activité expérimentale sur les états circulaires.

A la suite de ces travaux, dans lesquels s'inscrit mon travail de thèse, ce mémoire tente de faire le point sur un certain nombre d'aspects que nous avons rencontrés de la physique des états circulaires. On y trouvera en premier lieu une description détaillée de leurs propriétés générales, abordée sous les différents points de vue complémentaires que sont les approches classique, semi-classique, et quantique. Ensuite vient une analyse théorique et expérimentale des méthodes d'excitation, de détection et de préservation de ces états contre les perturbations inévitables, dont un certain nombre sont originales, et ont été démontrées pour la première fois au cours de ce travail ; insistons tout particulièrement sur une nouvelle méthode d'excitation des états circulaires, dite des "champs croisés", que nous avons démontrée sur le lithium, et dont l'application à d'autres systèmes atomiques semble très prometteuse. Nous y décrirons encore les expériences préliminaires de spectroscopie micro-onde de haute résolution que nous avons réalisées, dans la perspective d'en déduire une mesure de la constante de *Rydberg*. Nous y présenterons aussi un calcul systématique de la position des niveaux d'énergie des états circulaires, avec une précision relative de l'ordre de 10^{-12}, tenant compte de toutes les perturbations tant internes qu'externes à l'atome, qui sont susceptibles de déplacer les niveaux par rapport au modèle de *Bohr* ; ce calcul, que, en nous appuyant sur nos résultats spectroscopiques préliminaires, nous avons voulu aussi réaliste que possible, doit servir de base à l'interprétation des résultats d'une expérience "en vraie grandeur" en cours de réalisation, dont il contribue d'ailleurs à définir les conditions expérimentales optimales.

L'idée initiale, qui reste la motivation principale de ce travail, étant la mise au point d'une nouvelle méthode de mesure de la "Constante de *Rydberg*" tirant parti de ce que la largeur naturelle relative des transitions entre états circulaires adjacents augmente comme n^2, il convient de restituer ici le contexte métrologique dans lequel il s'inscrit, pour en préciser l'intérêt et la nécessité. La constante de *Rydberg*, historiquement définie en termes de nombre d'onde (m^{-1}), mais métrologiquement homogène à une fréquence, depuis la Conférence Internationale des Poids et Mesures de 1984, où le mètre a été redéfini comme une unité dérivée de la seconde et de la vitesse de la lumière dans le vide, joue un rôle particulier parmi les constantes fondamentales de la physique. Elle est sans doute, en effet, moins "fondamentale" que c, $\hbar$, ou α, *etc.*..., en fonction desquelles on l'exprime par

exemple sous la forme $2\pi R = 1/2\, m_e c^2 \alpha^2/\hbar$, mais est, depuis son introduction par *Balmer* et *Rydberg*, et la démonstration — due à *Bohr* — de son lien avec les autres constantes, l'une de celles qui est connue avec la plus grande précision. C'est pourquoi elle joue un rôle crucial dans les "ajustements" de constantes fondamentales, qui permettent à la fois un test de la cohérence des diverses déterminations, et l'amélioration de la précision sur les constantes les moins bien connues.

Depuis 100 ans, elle a essentiellement été déterminée à partir des transitions dites de *Balmer* de l'hydrogène (et de ses isotopes) et spécialement de la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$ (Balmer-α.) Cependant, depuis quelques années, cette méthode a été supplantée par des expériences de spectroscopie à deux photons sans effet *Doppler*, qui permettent de s'affranchir des limitations de la méthode historique. La meilleure valeur actuellement disponible, d'une précision relative de $1.7 \cdot 10^{-10}$, a été obtenue par *F.Biraben, L.Julien,* et *J.C.Garreau* dans le groupe animé par *B.Cagnac* dans notre laboratoire, par spectroscopie à deux photons sans effet *Doppler* sur les transitions $2S_{1/2} \rightarrow nD_{5/2}$ (avec $n = 8, 10, 12$.) Plusieurs groupes dans le monde travaillent par ailleurs sur la transition $1S_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$, qui a l'avantage de présenter à la fois la fréquence et la largeur relative les plus importantes du spectre de l'hydrogène ; elle a cependant l'inconvénient expérimental de requérir l'emploi de rayonnement ultra-violet, et surtout, sur le plan théorique, elle est limitée par le fait que le "Lamb-shift" de l'état $1S_{1/2}$ n'est pas connu avec une précision suffisante.

Cependant, l'origine principale de la limitation actuelle tient à ce que toute ces mesures ont été faites dans le domaine *optique,* dans lequel les mesures de *fréquence* sont encore très difficiles, et qui passent donc par l'intermédiaire d'un étalon de *longueur d'onde,* et des méthodes de mesure de type interférométrique, dont la précision limite se situe précisément à 10^{-10}. Une amélioration prochaine est attendue dans ce domaine, permettant de repousser cette limite vers 10^{-11} environ, qui est aussi la limite prévisible de la méthode micro-onde que nous proposons, et à laquelle nous travaillons. Une mesure de R dans le domaine micro-onde, c'est à dire des fréquences inférieures ou égales au THz, aurait en effet l'avantage de permettre sa détermination directe en unités de fréquence, en s'affranchissant totalement des limites liées à l'étalon de longueur d'onde ou aux mesures de fréquences dans le domaine optique. Le spectre des états de *Rydberg* définit évidement le domaine naturel d'une telle mesure, et les transitions entre états de *Rydberg* circulaires sont les plus adaptées, en raison de leurs propriétés de grand finesse naturelle, de faible sensibilité à l'effet *Stark,* mais aussi parce que les corrections d'électrodynamique quantique, de structure nucléaire, *etc...*y son extrêmement petites. Il n'y a cependant pas de concurrence entre ces deux approches, mais au contraire, il serait d'un très grand intérêt de pouvoir comparer les résultats obtenus par des méthodes si différentes, sur des échelles de distance et d'énergie variant typiquement de 1 à 1000. Cela permettrait alors d'établir un "pont" entre le spectre optique et le spectre micro-onde en passant non-plus par un système artificiel comportant un grand nombre d'éléments, mais par un système naturel aussi simple, fondamental, et universel qu'un proton et un électron en interaction coulombienne... D'un autre point de vue, on peut aussi considérer que cela permet effectivement un test extrêmement sévère de la loi de *Coulomb* précisément, sur une échelle de distances considérable...

A cette problématique très fondamentale vient s'en greffer une autre, en raison du

choix *expérimental* que nous avons fait de travailler sur le lithium et non sur l'hydrogène. L'avantage pratique que l'on en retire se situe évidement au niveau de l'excitation qui se trouve grandement facilitée, et nettement plus efficace. Le prix à payer pour cela est évidement une certaine complication théorique, en raison de l'interaction avec le cœur atomique qui se traduit par un "défaut quantique résiduel" qu'il faut être capable de prédire avec la précision suffisante. Cela amène cependant à considérer le problème physique très intéressant et très général, qui est celui de l'interaction de deux systèmes très éloignés, lorsqu'on prend en compte à la fois leur dynamique propre, et celle du champ qui est le vecteur de leur interaction, et qui est évidement lié à l'effet "Casimir"...

Le plan de ce mémoire sera le suivant :

• La Première Partie sera consacrée à la description générale des états circulaires, de leurs diverses propriétés, ainsi qu'à l'exposé de principe des méthodes permettant leur étude expérimentale. Dans les deux premiers chapitres (I.A et I.B), nous présentons une étude semi-classique de l'Atome d'Hydrogène, le premier d'entre eux étant plus particulièrement consacré à un rappel des concepts et des outils de ce qu'il est usuel de désigner comme l'"Ancienne Théorie des Quanta", et de son lien avec la Mécanique Quantique orthodoxe, et le second à leur application au cas particulièrement riche de l'Atome d'Hydrogène, d'abord isolé, puis en présence des différentes perturbations usuelles... Au delà de son importance historique évidente, et de son intérêt conceptuel certain, cette approche semi-classique permet en effet de développer une description plus intuitive des propriétés de l'Atome d'Hydrogène et plus généralement, des états de *Rydberg*, en n'"injectant" effectivement dans la théorie que les éléments spécifiquement quantiques que sont la quantification de l'énergie, et les fluctuations quantiques responsables des inégalités de *Heisenberg*. Elle permet en outre d'introduire de la façon la plus simple les propriétés de symétrie dynamique de l'Atome d'Hydrogène, qui jouent un rôle absolument fondamental dans la physique des atomes circulaires, et, plus largement, des atomes elliptiques quasi-classiques, dont elle constitue le cadre de description le plus naturel. Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons de façon plus spécifique aux états circulaires, et nous en décrirons un certain nombre de propriétés structurelles et dynamiques ; nous montrerons en particulier que leur interaction avec des champs extérieurs ne peut réellement être analysée qu'en faisant appel aux propriétés plus générales des états elliptiques évoqués ci- dessus. Enfin, dans un quatrième chapitre, nous appliquerons ces concept à une analyse des méthodes expérimentales qui ont été développées pour leur manipulation...

• La Seconde Partie est consacrée à la description des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, et comporte trois chapitres. Le premier reprend en grand détail les deux méthodes d'excitation des états circulaires, dont la première (Méthode Micro-onde) est celle que nous avons utilisée pour les expériences de spectroscopie, et la seconde (Méthode des Champs Croisés) celle dont nous avons réalisée la première démonstration expérimentale. Dans le second chapitre, nous présentons l'expérience préliminaire de spectroscopie de haute résolution des états circulaires que nous avons faite et qui ouvre la voie à une mesure de la Constante de *Rydberg* sur ces transitions ; nous ferons en particulier une analyse en ce sens de résultats obtenus, qui peuvent s'interpréter comme "mesure" de R avec une précision relative de $5 \cdot 10^{-9}$. Dans le troisième chapitre, nous décrirons enfin les améliorations apportées à cette expérience, qui nous conduisent à ce jour au seuil d'une nouvelle détermination de R.

• Dans la Troisième Partie, on trouvera enfin le calcul systématique du spectre des états circulaires, incluant tous les effets possibles dans des conditions expérimentales réalistes. Il n'est nul besoin de préciser l'intérêt technique essentiel de ce calcul, parfois indigeste il est vrai, de structure atomique. Il faut par contre souligner que, en raison des propriétés assez inhabituelles de ces états, les effets envisagés sont classés dans un ordre hiérarchique de perturbation "non-conventionnel" en Physique Atomique, car les effets des perturbations externes électrique et magnétique (chapitre III.B) sont notablement plus grands que les effets relativistes (chapitre III.C), ceux liés à la structure du noyau, et surtout du cœur atomique (chapitre III.D)...

Terminons cette introduction en précisant que ce (trop volumineux) mémoire peut être abordé de différentes façons, les trois parties étant assez largement indépendantes ; de plus, dans la première partie, les deux chapitres I.C et I.D — qui sont les plus immédiatement utiles — font largement appel aux résultats de la Mécanique Quantique orthodoxe, et peuvent être lus en laissant de coté les chapitres I.A et I.B qui ont un aspect plus "historique".

Indiquons enfin quelques références générales qui pourront en faciliter la lecture et en compléter les lacunes :

- Le livre classique de *Bethe* et *Salpeter*, qui propose une description plus générale des différents états de l'hydrogène et de la physique correspondante. La partie consacrée à l'hélium n'est pas à négliger ici, en raison de leur lien avec les effets dûs au cœur atomique dans les états circulaires du lithium...
- La thèse d'État de *C.Fabre* présente une analyse très détaillée des propriétés générales des états de *Rydberg* — de faible moment angulaire — et de leur interaction avec le rayonnement.
- La thèse d'État de *D.Delande* a constitué pour nous une référence constante en ce qui concerne les symétries de l'hydrogène et leur utilisation, et on pourra s'y reporter pour une étude beaucoup plus systématique de bien des questions qui sont seulement évoquées ici.
- La thèse de *J.C.Garreau* pour tous les aspects plus métrologiques de ce travail, laquelle donne en particulier une description détaillée des autres expériences de spectroscopie de très haute résolution de l'hydrogène.

PREMIÈRE PARTIE

La Physique des Atomes Circulaires

CHAPITRE I.A

RETOUR SUR LA PREMIÈRE THÉORIE DES QUANTA

I.A.1 — Les modèles de Planck-Einstein et de Bohr

Les premiers balbutiements de la Théorie Quantique datent, on le sait, de l'année 1900, lorsque *Planck*, cherchant à résoudre l'épineux problème du Corps Noir qui mettait en échec la Théorie Classique, introduit l'hypothèse selon laquelle les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se produiraient non pas de façon continue, mais discrète, c'est à dire par quantités finies, toujours multiples d'un *quantum* d'énergie, dont la valeur serait simplement proportionnelle à la fréquence du rayonnement [1] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{I.A-1}$$

où h est, depuis, appelée "Constante de *Planck*", et $\hbar = h/2\pi$, "Constante de *Planck* réduite". Il obtient ainsi une loi débarrassée des divergences qui handicapaient la théorie classique, et qui rend compte de l'expérience en fixant la valeur de la constante à :

$$\hbar = 1.05410^{-34} J.s\ . \tag{I.A-2}$$

Cette hypothèse, apparemment arbitraire, n'a alors été regardée, tant par la communauté scientifique que, semble-t-il, par *Planck* lui-même, que comme un artifice mathématique commode sans rapport avec la "réalité".

C'est *Einstein* [2] qui, le premier, croira à la nature discontinue du rayonnement électromagnétique, peut-être guidé en cela par les premières confirmations irréfutables de l'"Hypothèse Atomique", c'est à dire de la nature discontinue de la matière [3]. Dans son mémoire de 1905 sur l'Effet Photo-électrique, il montre comment cela rend compte des caractéristiques de cet effet qui ne pouvaient pas trouver d'explication dans la théorie classique. Par ailleurs, chaque mode du champ électromagnétique étant équivalent à un

---

[1] *M.Planck Verh.Deut.Phys.Ges. 2, 237, (1900) ; Ann.d.Phys. 4, 553 (1901)*

[2] *A.Einstein Ann.d.Phys. 17, 132 (1905)*

[3] *cf. par exemple les premiers chapitres de "Exp. Atomic Phys." Harnwell & Livingood McGraw-Hill (1933)*

oscillateur harmonique, on peut supposer que l'énergie d'un tel oscillateur devra être aussi "quantifiée", c'est à dire ne prendre que des valeurs discrètes données par la loi, dite de *Planck-Einstein* :

$$E_n = n\hbar\Omega \tag{I.A-3}$$

où Ω est la pulsation propre de l'oscillateur, et n un nombre entier positif. Dans un autre mémoire, de 1907, il appliquera cette idée aux vibrations des atomes dans les cristaux et obtiendra ainsi un loi de Chaleur Spécifique rendant compte des écarts observés aux prévisions de la thermodynamique statistique classique.

En ce qui concerne les spectres atomiques, la "quantification", au sens élémentaire d'une grandeur à priori continue qui ne prend en fait que des valeurs discrètes, était au contraire un fait expérimental d'évidence depuis les travaux de *Wollaston* [4], *Fraunhofer* [5][1], *Foucault* [6] et *Kirchhoff* [7][2]. Mais aucune explication théorique n'était disponible, ni aucune loi quantitative même empirique, malgré des tentatives de *Stoney* en 1871 et de *Liveing* et *Dewar* en 1879 pour trouver des relations harmoniques entre les longueurs d'onde, jusqu'aux travaux restés célèbres de *Balmer* [8], de *Rydberg* [9]. Cependant, malgré une grande généralisation de leurs résultats et leur extension à la plupart des éléments (Loi de *Rydberg-Schuster* [10], Principe de combinaison de *Ritz* [11], *etc...*), aucun schéma explicatif n'a été proposé jusqu'en 1913 où *Bohr* publie son fameux article *"On the Constitution of Atoms and Molecules"* [12].

Dans cet article, *Bohr* considère un atome planétaire (à un électron), selon le modèle proposé par *Rutherford* [13] à la suite de son expérience sur la diffusion des particules α, qu'il analyse de façon essentiellement électrodynamique. En imposant les conditions de *Planck-Einstein* au rayonnement émis lors d'un processus de "capture" radiative d'un électron initialement libre par un proton, il est conduit à supposer que parmi les orbites possibles prévues par la Mécanique Classique, seules sont "accessibles" celles dont l'énergie s'écrit :

$$E_n = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} \quad \text{où} \quad \frac{\hbar\Omega_0}{2} = \frac{m\left(e^2/4\pi\epsilon_0\right)^2}{2\hbar^2} \approx 13.6eV \quad \text{et} \quad n \in \mathbb{N}^*. \tag{I.A-4}$$

---

[4] *W.Wollaston Phil.Trans.Roy.Soc. II, 365 (1802)*

[5] *J.Fraunhofer Gilbert's Ann. 56, 264 (1817)*

[1] les travaux des réf. [4] et [5] concernent essentiellement les raies noires du spectre solaire

[6] *L.Foucault Ann.Chim. et Phys. 68, 476 (1866)*

[7] *G.Kirchhoff Ann.Chim. et Phys. 58, 254 et 59, 124 (1860)*

[2] il s'agit essentiellement de l'identification des raies d'absorption et d'émission, ainsi que leur attribution aux différents éléments

[8] *J.J.Balmer Ann.d.Phys. 25, 80 (1885)*

[9] *J.R.Rydberg Phil.Mag. 29, 331 (1890)*

[10] *J.R.Rydberg Astrophys.J. 4, 91 (1896) & Schuster Nature 55, 200, 223 (1896)*

[11] *Ritz Phys.Zeits. 9, 521 (1908) ; Astrophys.J. 28, 237 (1908)*

[12] *N.Bohr, Phil.Mag 26, 1, 476 (1913)*

[13] *L.M.Rutherford, Phil.Mag. 21, 669 (1911)*

Il lui suffit alors de supposer que, dans un atome ainsi constitué, les sauts d'une "orbite stationnaire" n à une autre n' s'accompagnent de l'émission d'un photon dont la fréquence ω vérifie encore : $\hbar\omega = \Delta E \equiv E_{n'} - E_n$, pour obtenir la loi de *Balmer-Rydberg* sur le spectre de l'Hydrogène atomique, en **prévoyant** la valeur de la constante de Rydberg :

$$R = \frac{\Omega_0}{2\pi c} = \frac{m\left(e^2/4\pi\epsilon_0\right)^2}{4\pi c\hbar^3} \tag{I.A-5}$$

expression dont la valeur numérique, dans les limites de la précision disponible à l'époque, était en bon accord avec la valeur expérimentale.

L'obtention de ces résultats par la considération d'orbites circulaires dont le moment angulaire serait contraint de prendre des valeurs multiples entiers de $\hbar$, qui est la présentation la plus connue du Modèle de *Bohr*, ne figure en fait que comme une remarque "intéressante" dans son article de 1913. Si l'histoire à retenu préférentiellement cette présentation, c'est qu'elle permet une formulation purement mécanique des hypothèses, et, surtout, c'est sous cette forme qu'elle se prête à la généralisation que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

I.A.2 — La Méthode de Bohr-Wilson-Sommerfeld

Pour généraliser les approches apparemment singulières de *Bohr* et de *Planck* et les situer dans un cadre théorique plus général, *Sommerfeld* [14] et *Wilson* [15] ont, en 1916, indépendamment, et quasi-simultanément, proposé une méthode générale de "quantification" s'appliquant à toute une classe de problèmes physiques, dont bien-sûr l'oscillateur harmonique et l'atome planétaire de *Rutherford*. Cette méthode repose sur une analyse hamiltonienne de la mécanique et met en jeu un arsenal technique relativement élaboré emprunté à la Mécanique Céleste et dont le développement ultérieur est étroitement lié à celui de la première théorie quantique : les équations de *Hamilton-Jacobi* et la décomposition en "Variables Action-Angle".

Le lecteur qui serait peu familier de ces notions est invité à se reporter à l'Appendice A_I, où les notions essentielles sont rappelées, en s'inspirant largement des exposés que l'on trouve dans les ouvrages de Mécanique Classique, par exemple ceux de *L.Landau et E.Lifchitz* [16], de *H.C.Corben et Ph.Stehle* [17], et enfin de *V.I.Arnold* [18] pour les aspects plus mathématiques.

---

[14] *A.Sommerfeld Ann.d.Phys. 51, 1 (1916)*

[15] *W.Wilson Phil.Mag. 29, 795 (1915)*

[16] *L.Landau et E.Lifchitz "Cours de Physique Théorique – Mécanique" – Ed.Mir*

[17] *H.C.Corben et Ph.Stehle "Classical Mechanics" Wiley (1950)*

[18] *V.I.Arnold "Mathematical Methods of Classical Mechanics " Springer*

Le postulat de "Quantification" effectué par *Wilson* et *Sommerfeld*, que nous appellerons Principe *B-W-S* (pour *Bohr-Wilson-Sommerfeld*) est le suivant :

" Parmi tous les mouvements d'un système multiplement périodique décrits par la Mécanique Classique, seuls sont physiquement autorisés ceux pour lesquels toutes les variables d'action du système prennent des valeurs multiples entiers de $\hbar$ ".

On est ainsi conduit, pour décrire les "états stationnaires" du système (selon l'expression de *Bohr*, reprise ultérieurement par la Mécanique Quantique), à introduire autant de "nombres quantiques" que celui-ci compte de degrés de liberté. En particulier, l'énergie, qui est une fonction des variables d'action, s'écrit elle-même comme une fonction des nombres quantiques, et prend donc des valeurs discrètes : les "niveaux d'énergie".

En faisant l'hypothèse supplémentaire, mise en avant par *Bohr* dès son article original de 1913, et sur laquelle nous reviendrons, selon laquelle :

"Le passage d'un état stationnaire à un autre doit être vu comme un saut — qui ne peut être décrit par la mécanique classique — et s'accompagne de l'émission d'un quantum de rayonnement de fréquence ω telle que $\Delta E = \hbar\omega$",

on obtient ainsi une interprétation physique des mystérieux "termes spectraux" dont les travaux de *Ritz* [11] avaient montré l'intérêt pratique, mais dont l'usage demeurait dépourvu de fondements théoriques.

Le postulat *B-W-S* fournit donc, à moindres frais, un moyen systématique de réintroduire le discontinu, imposé par l'observation des systèmes atomiques, dans la Théorie Mécanique qui, depuis l'avènement des actions à distance et du calcul infinitésimal, avait si bien su s'en affranchir... S'il ressemble davantage à une hypothèse *ad-hoc* qu'à une théorie achevée, trois remarques cependant tendent à le faire passer pour "acceptable".

En premier lieu, le fait qu'on puisse retrouver la théorie ordinaire dans la "Limite des Grands Nombres Quantiques", c'est à dire lorsque les variables d'action sont très grandes devant $\hbar$ (comme c'est le cas pour les systèmes macroscopiques), de même que la mécanique relativiste redonne la mécanique habituelle lorsque les vitesses sont très faibles devant c. C'est l'un des aspects du "Principe de Correspondance", formulé par *Bohr*, dont nous ferons un exposé détaillé plus loin.

La seconde remarque s'articule sur l'idée que l'observation "directe" du monde subatomique nous est définitivement impossible. En effet, tous nos instruments de mesure étant, de même que nous, constitués d'un grand nombre d'atomes, cela impose une limite inférieure à leur résolution tant temporelle que spatiale. On ne pourra donc jamais "voir" ce qui se passe vraiment à cette échelle. Dans ces conditions, pourquoi ne pas se contenter d'un principe, même un peu boiteux, qui rende compte de ce qu'on observe à l'échelle macroscopique[1] ?

[1] Il est à noter que c'est la même idée de départ, mais reprise et approfondie avec des exigences théoriques proches de celles d'Einstein lors de la construction de le Théorie de la Relativité, qui, appuyée

Enfin, les variables d'action ainsi singularisées sont certes des constantes du mouvement lorsque l'évolution est régie par un hamiltonien donné, mais comment vont-elles se comporter si l'on modifie graduellement le hamiltonien, en variant par exemple un champ extérieur ? Leur caractère discret dans la nouvelle théorie leur interdit toute variation continue : le Principe $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ les condamne soit à être constantes, soit à faire des sauts... Le **Théorème Adiabatique Classique** (*cf.* App A_I), d'abord conjecturé par *Ehrenfest* [19], puis démontré par *Burgers* [20], rétablit la situation : lors d'une variation du hamiltonien, pourvu qu'elle soit suffisamment lente, c'est à dire très loin de toute "résonance", les variables d'action sont encore des constantes...

I.A.3 — Lien avec la Mécanique Quantique

Au-delà des quelques idées proposées ci-dessus pour "légitimer" les règles de Quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$, il est important de montrer qu'on peut les justifier dans le cadre bien établi de la Mécanique Quantique "orthodoxe", et, dans le même temps, y apporter une légère amélioration, qui renforce l'adéquation quantitative entre l'expérience et la théorie semi-classique, et permet en même temps de supprimer un certain nombre d'indéterminations et de paradoxes[1] qui nuisent à la clarté de ses prédictions.

I.A.3.a — L'approximation quasi-classique de la mécanique quantique

Considérons donc le système mécanique élémentaire constitué par une particule de masse m et de charge q placée dans des potentiels électromagnétiques $\mathbf{A}(\mathbf{q},t)$ et $V(\mathbf{q},t)$ donnés ; nous notons les positions $\mathbf{r}$ car nous devons utiliser ici des coordonnées **cartésiennes**. L'évolution — tant classique que quantique — de la particule est régie par un hamiltonien de la forme :

$$H(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t))^2}{2m} + qV(\mathbf{r},t) \qquad \text{(I.A-6)}$$

Son état quantique est décrit par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{q},t)$, que nous mettons sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \mathcal{A}(\mathbf{r},t)\exp\left(\frac{i\mathcal{S}(\mathbf{r},t)}{\hbar}\right) \qquad \text{(I.A-7)}$$

---

en outre sur une analyse très systématique du Principe de Correspondance, conduiront Heisenberg et ses élèves (*cf.* réf. [38–40] à la fin de ce chapitre) à la notion de grandeur physique "observable", puis à la "Mécanique des Matrices", qui deviendra ensuite la Mécanique Quantique.

[19] *P.Ehrenfest Ann.d.Phys. 36, 91 (1911)*

[20] *J.M..Burgers Ann.d.Phys. 52, 195 (1917)*

[1] En particulier sur le caractère entier ou demi-entier des nombres quantiques.

où les fonctions réelles $\mathcal{A}$ et $\mathcal{S}$ représentent respectivement la phase et l'amplitude de l'onde. En reportant cette équation dans l'équation de *Schrödinger* :

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + H\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)\right]\Psi(\mathbf{r},t) = 0 \qquad \text{(I.A-8)}$$

et en séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient après simplification par Ψ :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} + \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathbf{r}} - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right)^2 + qV(\mathbf{r},t) = \hbar^2\left(\dfrac{\Delta \mathcal{A}}{\mathcal{A}}\right) \\ \dfrac{\hbar}{i}\left[\dfrac{\partial(\mathcal{A}^2)}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\dfrac{\mathcal{A}^2}{m}\left(\dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathbf{r}} - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right)\right)\right] = 0 \end{cases} \qquad \text{(I.A-9a-b)}$$

Remarquons tout d'abord que ces deux équations sont équivalentes — sans approximation aucune — à l'équation de *Schrödinger* ; en particulier, l'équation (9b) exprime simplement la conservation de la densité de probabilité (équation dite "de continuité"). On reconnaît par ailleurs dans le premier membre de (9a) l'expression qui figure dans l'équation de *Hamilton-Jacobi* ; par conséquent, dans la limite $\hbar \longrightarrow 0$, c'est à dire pour un système où $\mathcal{S} \gg \hbar$, on doit pouvoir faire un développement perturbatif en puissance de $\hbar$.

A l'ordre le plus bas en $\hbar$ l'équation (9a) se réduit exactement à l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire, ce qui indique que la phase de la fonction d'onde d'un système quantique tend à sa confondre avec l'action du système classique correspondant. Inversement, lorsque l'action $\mathcal{S}$ d'un système classique, déterminée à partir de l'équation de *Hamilton-Jacobi*, est toujours très grande devant $\hbar$, on peut le décrire quantiquement en prenant pour expression approchée de la fonction d'onde : $\Psi(\mathbf{q},t) = \mathcal{A}(\mathbf{q},t)\ exp(i\mathcal{S}(\mathbf{q},t/\hbar))$, où l'amplitude peut — en principe — être déterminée à partir de (9b) en y reportant l'expression de $\mathcal{S}$. Une telle approximation, connue sous le nom d'**Approximation Quasi-Classique**, revient à représenter la fonction d'onde par un "fluide" de particules classiques —sans interactions— réparties sur l'ensemble des trajectoires décrites par la fonction de *Hamilton* utilisée.

Cette expression quasi-classique de la fonction d'onde permet déjà de justifier **qualitativement** les "conditions de quantification" comme des conditions de stationnarité de la fonction d'onde : lorsqu'une coordonnée — soit q_k— effectue une révolution complète, l'action augmente de $2\pi \cdot J_k$, la fonction d'onde est déphasée de $2\pi \cdot J_k/\hbar$, déphasage qui disparaît précisément si $J_k = n\hbar$ avec n entier.

I.A.3.b — La méthode quasi-classique $\mathcal{BKWJ}$

Nous nous limiterons dorénavant aux seuls systèmes conservatifs, pour lesquels les conditions $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ ont été posées, et nous écrirons donc des équations stationnaires. Nous supposerons de plus qu'il existe un système de coordonnées $\mathbf{q}$ dans lequel l'équation de *Schrödinger* stationnaire est **à variables séparables**[1]. On peut alors écrire : $\Psi(\mathbf{q}) =$

[1] les systèmes séparables sont d'ailleurs en Mécanique Classique les seuls dont on sache effectivement construire les Variables Action-Angle de façon systématique

$\psi_1(q_1) \cdot \psi_(q_2) \cdots \psi(q_n)$ où les ψ_k satisfont à des équations de *Schrödinger* partielles qui peuvent être mises sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(q) + (f(q) - K)\psi(q) = 0 \qquad \text{(I.A-10)}$$

Une telle équation à une dimension est justiciable d'une résolution à l'approximation quasi-classique par une méthode très semblable à celle envisagée ci-dessus, qui est bien connue sous le nom de "méthode $\mathcal{BKWJ}$" d'après les noms de *L.Brillouin* [21], *H.A.Kramers* [22], *G.Wentzel* [23] et *H.Jeffreys* [24], qui ont, entre autres, contribué à son développement[1].

Il est hors de notre propos d'énoncer — et plus encore de démontrer — tous les résultats, de nature souvent très technique, qui se rattachent à cette méthode, ni même de discuter en détail les conditions de validité de cette approximation. Nous renvoyons le lecteur qui serait désireux d'approfondir cette question aux ouvrages de base de Mécanique Quantique qui abordent cette question, comme ceux de *A.Messiah* [25] ou de *E.Durand* [26], aux ouvrages plus spécialisés comme ceux de *Heading* [27] ou de *Jeffrey* [28], ou encore aux articles originaux des auteurs cités ci-dessus. Nous rappelons simplement dans ce qui suit les principaux résultats qui sont utiles à notre développement ultérieur.

Partout où la phase de l'onde varie beaucoup plus vite que le "potentiel effectif" $f(\mathbf{q})$, c'est à dire où la longueur d'onde de *De Broglie* $\lambda_{DB} \equiv h/p \approx \hbar/\sqrt{2m(K - f(\mathbf{q}))}$ est très courte devant la distance caractéristique de variation de $f(\mathbf{q})$, $L \approx f/\|df/d\mathbf{q}\|$, la méthode $\mathcal{BKWJ}$ remplace l'équation (10) par le système différentiel :

$$\begin{cases} S'^2(q) + 2m(K - f(q)) = 0 \\ A(q)S''(q) + 2A'(q)S'(q) = 0 \end{cases} \qquad \text{(I.A-11)}$$

qui n'est rien d'autre que l'application à une dimension de l'équation (9) en négligeant le terme en $\hbar^2$ dans le second membre de (9a). Nous admettrons sans démonstration que l'équation (11a) est la même que celle que nous aurions obtenue en séparant les variables — dans les mêmes coordonnées — pour le problème classique correspondant. L'intégration

---

[21] *L.Brillouin C.R.Acad.Sc. 183, 24 (1926)*

[22] *H.A.Kramers Zeits.f.Phys 39, 828 (1926)*

[23] *G.Wentzel Zeits.f.Phys 38, 518 (1926)*

[24] *H.Jeffreys Proc.Lond.Math.Soc. 23, 428 (1923)*

[1] Des approximations similaires, mais dans un autre contexte physique, avaient déjà été utilisées auparavant par Green (1837), Liouville (1837), et Rayleigh (1912)

[25] *Messiah – Mécanique Quantique, T.I Ed.Dunod Paris 1969*

[26] *Durand – Mécanique Quantique T.I Ed.Masson Paris 1970*

[27] *"Phase Integral Methods" - J.Heading Wiley New York (1962)*

[28] *"Asymptotic Approximations" – H.Jeffreys Oxford Un.Press (1962)*

de (11), sans difficulté, conduit à l'expression, connue sous le nom de "solution $\mathcal{BKWJ}$" :

$$\left|\begin{array}{ll} \psi(q) = C\left(\dfrac{\hbar^2}{2m(K-f(q))}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(\pm\dfrac{i}{\hbar}\displaystyle\int^q \sqrt{2m(K-f(q))}dq\right) & \text{si } f(q) < K \\ \psi(q) = C\left(\dfrac{\hbar^2}{2m(f(q)-K)}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(\pm\dfrac{1}{\hbar}\displaystyle\int^q \sqrt{2m(f(q)-K)}dq\right) & \text{si } f(q) > K \end{array}\right. \qquad \text{(I.A-12-a-b)}$$

L'interprétation de cette expression est en fait assez simple : la première ligne, qui correspond au domaine du mouvement classique, est équivalente à l'expression générale semi-classique obtenue plus haut, et fait effectivement apparaître l'action $S = \int^q p dq$ — en posant $p(q) = S'(q) = \sqrt{2m(K-f(q))}$ — dans la phase de l'onde ; la seconde "étend" cette expression aux **régions interdites classiquement,** rendant ainsi compte de la pénétration de la particule dans ces régions, où, formellement, l'impulsion p prend des valeurs imaginaires, ce qui fait apparaître la variation exponentielle de ψ. Quant au facteur d'amplitude, qui reste le même dans les deux situations, sa forme découle simplement de l'"équation de continuité" du "fluide classique" : pour un état stationnaire, elle se réduit à $\mathrm{div}(\mathbf{j}) = \mathrm{div}(\rho\mathbf{v}) = 0$, à une dimension cela donne $\rho v = Cste$ et donc $\mathcal{A} = \rho^{1/2} \propto v^{-1/2} \propto (K-f)^{-1/4}$, ce qui est bien le résultat obtenu.

En particulier, l'amplitude de la solution $\mathcal{BKWJ}$ diverge aux points où la vitesse s'annule. Ces points, qui sont appelés points de "rebroussement", parce qu'au cours du mouvement classique, la particule, en les atteignant, est "réfléchie" dans le sens opposé, se trouvent à la frontière entre le domaine du mouvement classique et les régions qui lui sont interdites[1]. Or il apparaît clairement que la condition qualitative que nous avons donnée pour la validité de la solution $\mathcal{BKWJ}$ cesse d'être remplie dans leur voisinage, et c'est la raison pour laquelle on obtient cette divergence, qui est exacte en ce qui concerne le "fluide classique"[2], alors que la solution exacte de l'équation quantique (10) n'a aucune raison d'y présenter une quelconque singularité. Pour dépasser cette difficulté, la théorie $\mathcal{BKWJ}$ fait une large place au problème délicat du "raccordement" des solutions oscillantes et des solutions exponentielles au niveau des points de rebroussement.

I.A.3.c — Quantification semi-classique d'après $\mathcal{BKWJ}$

Nous nous intéressons ici uniquement à des états quantiques **liés** dans un puits de potentiel, c'est à dire pour lesquels la particule est presque entièrement confinée dans un domaine **borné**, de même qu'en théorie classique les Variables Action-Angle ne sont définies que pour des mouvements multi-périodiques donc bornés. Dans l'expression (12b) de la fonction d'onde dans les régions "interdites", on doit donc choisir le signe de façon à obtenir une *décroissance* exponentielle lorsqu'on s'éloigne du domaine classique.

---

[1] En raison du caractère positif de l'énergie cinétique.

[2] L'annulation de la vitesse en ce point y engendre une certaine "accumulation" des particules.

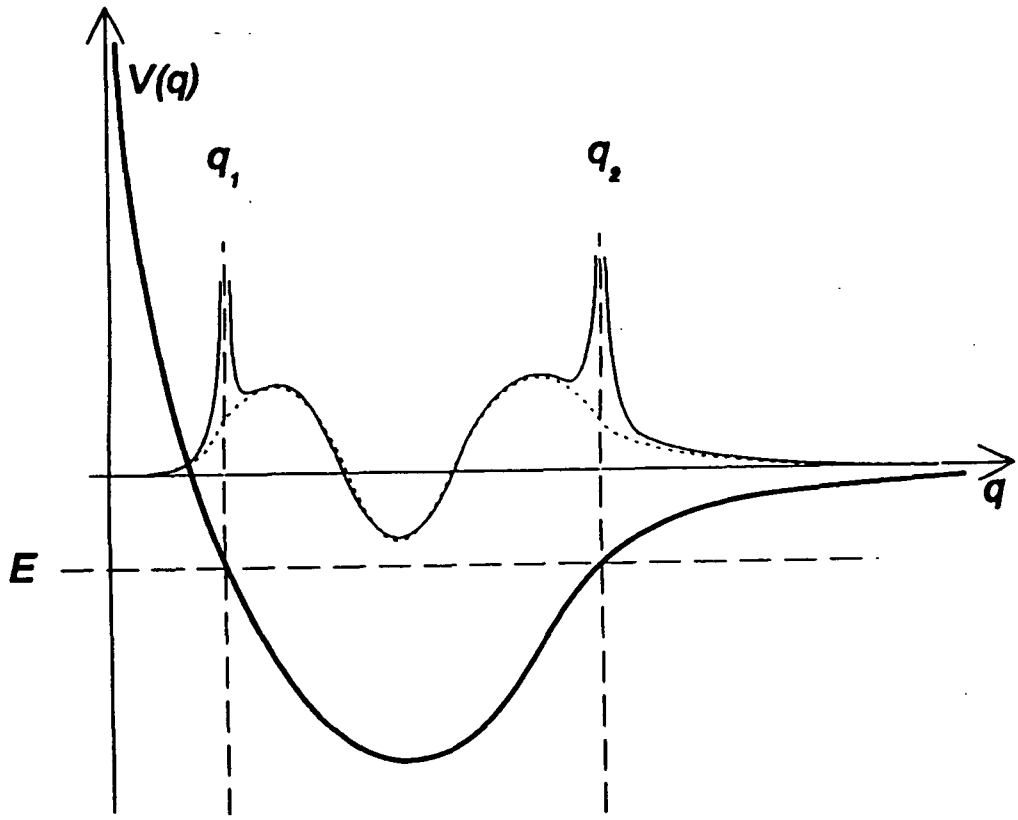


Figure n° 1 *Exemple de potentiel à une dimension, avec la fonction d'onde d'un état lié d'énergie E. La fonction d'onde exacte est en tireté, et son approximation semi-classique en trait plein. Notons que les énergies correspondantes sont en général légèrement différentes.*

L'application des conditions de raccordement, conjuguées à cette condition de localisation, aux limites inférieures et supérieures du domaine classique, notées respectivement q_1 et q_2, s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{cases} \psi(q) = \frac{K_1}{2}\kappa(q)^{-1/2}\exp\left(-\int_q^{q_1}\kappa(q)dq\right) \longrightarrow \psi(q) = K_1 k(q)^{-1/2}\cos\left(\int_{q_1}^{x} k(q)dq - \frac{\pi}{4}\right) \\ \qquad (q < q_1) \qquad\qquad\qquad (q_1 < q < q_2) \\ \psi(q) = \frac{K_2}{2}\kappa(q)^{-1/2}\exp\left(-\int_{q_2}^{q}\kappa(q)dq\right) \longrightarrow \psi(q) = K_2 k(q)^{-1/2}\cos\left(\int_{x}^{q_2} k(q)dq - \frac{\pi}{4}\right) \\ \qquad (q_2 < q) \qquad\qquad\qquad (q_1 < q < q_2) \end{cases} \tag{I.A-13}$$

où l'on a posé :

$$\begin{cases} k(q) = \dfrac{\sqrt{2m(K - f(q))}}{\hbar} & \text{pour } f(q) < K \\ \kappa(q) = \dfrac{\sqrt{2m(f(q) - K)}}{\hbar} & \text{pour } f(q) > K \end{cases}$$

Cela signifie que les conditions aux limites imposées fixent les poids et phase relatifs des deux ondes progressives à priori possibles, et cela pour chacun des points de rebroussement.

Il est bien sûr nécessaire que les deux "ondes stationnaires" obtenues en (13) coïncident ; cela sera le cas à condition que les phases Φ_1 et Φ_2 des deux expressions vérifient :

$$\Phi_1(q) = \pm\Phi_2(q) + n\pi \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{Z}. \tag{I.A-14}$$

Comme Φ_1 est une fonction croissante de q, et Φ_2 une fonction décroissante, et que les deux fonctions prennent leurs valeurs dans le même domaine, l'égalité (14) ne peut être satisfaite que sous la forme :

$$\Phi_1(q) = -\Phi_2(q) + n\pi \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N},$$

soit :

$$\left(\int_{q_1}^{x} k(q)dq - \frac{\pi}{4}\right) + \left(\int_{x}^{q_2} k(q)dq - \frac{\pi}{4}\right) = \int_{q_1}^{q_2} \frac{p(q)dq}{\hbar} - \frac{\pi}{2} = n\pi \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N}.$$

ce qui s'écrit encore :

$$J = \frac{1}{2\pi}\oint p(q)dq = (n + \frac{1}{2})\hbar \quad n \in \mathbb{N}\ . \tag{I.A-15}$$

L'application de la méthode *BKWJ* aux systèmes séparables conduit donc à la quantification des variables d'action de façon très similaire à celle postulée par *Wilson* et *Sommerfeld*, qui apparaît en définitive comme une condition de "stationnarité" de l'onde de *De Broglie*. On peut en effet se représenter l'onde décrite par les expressions (12) comme une onde progressive "incidente", qui est totalement réfléchie au niveau du point de rebroussement, donnant ainsi lieu à une onde évanescente au delà de celui-ci, et repart donc en direction de l'autre point de rebroussement, où elle subira à nouveau une réflexion totale, et ainsi de suite... La condition pour que toutes ces ondes successivement réfléchies n'interfèrent pas destructivement est alors que le déphasage total lors d'un aller-retour, **y compris les déphasages subis à la réflexion**, soit un multiple entier de 2π, ce qui explique donc l'existence d'une condition de quantification, mais aussi la présence du terme "correctif" $\frac{1}{2}$: comme on le sait, la présence de l'onde évanescente, qui traduit une certaine pénétration de la particule dans la région classiquement interdite, entraîne l'existence d'un déphasage à la réflexion qui apparaît donc être un **retard** de $\frac{\pi}{4}$ dans cette circonstance[1].

Cette interprétation en terme de déphasage à la réflexion incite à restreindre la généralité du résultat (15), car il y a deux situations où les hypothèses conduisant à ce déphasage de $\frac{\pi}{4}$ ne sont de toute évidence pas vérifiées. La première correspond

[1] Il importe de remarquer que le résultat obtenu est correct bien que ces déphasages se produisent au voisinage des points de rebroussement, donc dans un domaine où l'approximation de la fonction d'onde par la solution *BKWJ* (12) n'est pas valide. Cela est possible grâce à l'utilisation des conditions de raccordement (13) et à l'élimination des solutions exponentielles divergentes dans les domaines interdits au mouvement classiques ; si l'on restait strictement dans le domaine semi-classique, on n'aurait pas à envisager ces ondes évanescentes, et les conditions de quantification s'écriraient avec des nombres entiers

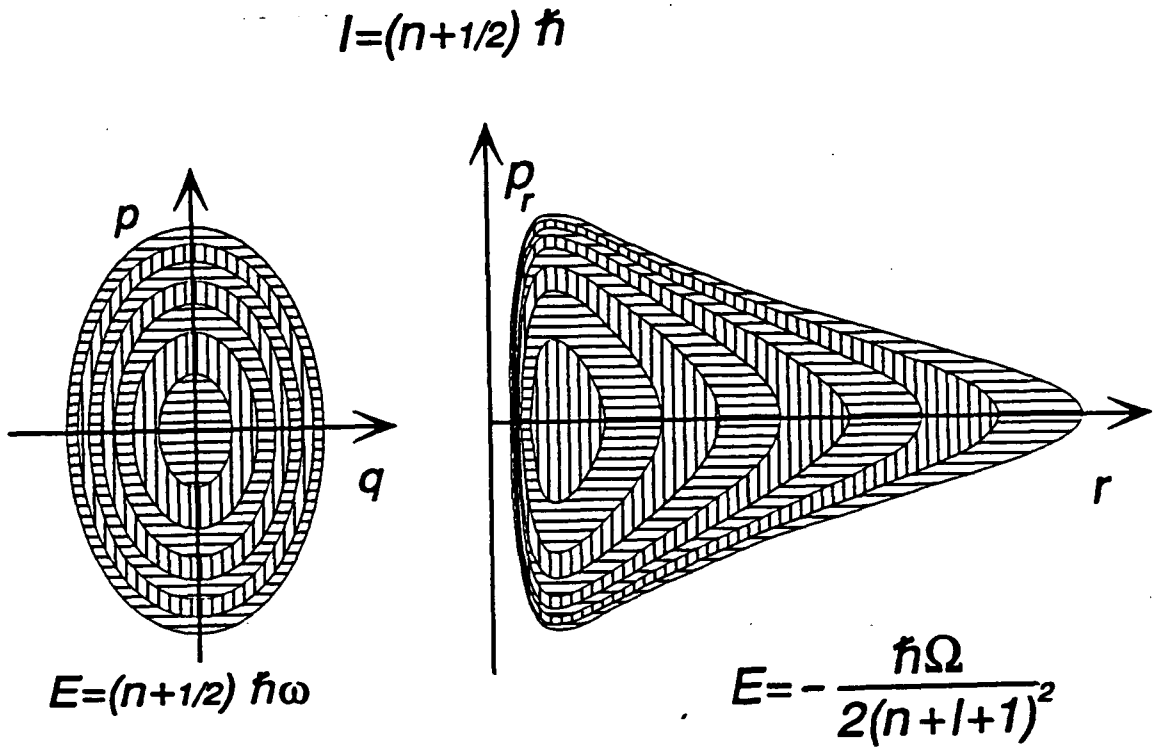


Figure n° 2 *La variable d'action d'un mouvement à une dimension est, à 2π près, l'aire (hachurée) définie par la "trajectoire" dans l'espace des phases, qui prend donc des valeurs discrètes de la forme $(n + 1/2)h$. Cette figure présente les deux exemples fondamentaux de l'oscillateur harmonique (à gauche) et de l'atome d'hydrogène (à droite). Pour ce dernier, on n'a considéré que le mouvement radial, et les courbes sont tracées pour $l = 8$.*

au cas d'un "puits de potentiel" dont les parois soient verticales au niveau des points de rebroussement. On ne peut plus alors utiliser les développement asymptotiques de l'équation (13), mais dans la limite où la hauteur du point de rebroussement n'est trop proche ni du haut ni du bas de la marche de potentiel, un calcul direct donne encore un retard à la réflection de l'ordre de $\frac{\pi}{4}$. Il arrive cependant que l'on puisse considérer la hauteur de cette marche comme infinie, par exemple si, dans le modèle envisagé, la particule est strictement "confinée" dans une région donnée de l'espace ; l'onde évanescente disparaît alors, entraînant l'annulation de l'onde au point de rebroussement, ce qui correspond à un déphasage de π. La seconde situation correspond au cas d'un potentiel effectif constant c'est à dire à une variable cyclique : il n'y a alors ni points de rebroussement, ni réflexion, et encore moins de déphasage à la réflexion ! Cette situation n'est cependant à envisager que pour une variable de type angulaire, puisque nous nous intéressons ici uniquement à des mouvements bornés, et que c'est tout particulièrement celle de la variable azimutale φ dans le problème du mouvement dans un champ central (cf § 5 ci-dessous). Il apparaît donc

que dans les cas d'un puits de potentiel infini, ou d'une variable angulaire cyclique, nous devrons continuer à écrire les conditions de quantification comme *Sommerfeld* et *Wilson*, sans adjonction du $\frac{1}{2}$ suggéré par la méthode $\mathcal{BKWJ}$.

En définitive, nous adopterons dans la suite les conditions de Quantification suivantes :

Les "états stationnaires" d'un système multiplement périodique à variables séparables sont définis, parmi tous les mouvements à priori possibles, par les conditions de "Quantification" :

$$\begin{cases} J_k = n_k \hbar \quad \text{où } n \in \mathbb{N} \quad \text{si} \left[\begin{array}{l} q_k \text{ var. angulaire cyclique} \\ \textit{ou} \text{ placée dans un "puits infini"} \end{array} \right. \\ J_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad \text{où } n \in \mathbb{N} \quad \text{pour toute autre variable .} \end{cases} \quad \text{(I.A-16)}$$

Nous avons montré que ces conditions, tout en restant très proches du postulat $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ sous sa forme "historique", sont des conséquences naturelles de la Mécanique Quantique dans la limite $\hbar \longrightarrow 0$, c'est à dire celle des grands nombres quantiques et de l'Approximation Quasi-Classique. Nous les désignerons indifféremment par les expressions de "**Quantification Semi-Classique**"ou "**Quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$** ".

Signalons au passage que ces résultats peuvent être dans une certaine mesure étendus à des systèmes à plus d'une dimension non-séparables, pour lesquels la surface enveloppe des trajectoires classiques décrites par la fonction $\mathcal{S}$, analogue à une caustique en optique, joue le rôle des points de rebroussement, le déphasage introduit par la "réflexion" s'exprimant alors en fonction des indices de *Morse* ou de *Maslov* de ces trajectoires (*cf.* par exemple le livre de *V.I.Arnold* cité en référence [18] App. 11).

Notons enfin que l'apparition de ce terme correctif dans les conditions de quantification, si elle a une interprétation ondulatoire simple, est aussi un moyen de concilier une description en terme classiques avec les propriétés quantiques fondamentales imposées par la non commutation des opérateurs, c'est à dire en terme physiques l'existence des fluctuations quantiques qui sont à l'origine des Relations d'Indétermination de *Heisenberg*. Cela est particulièrement évident lorsque, pour le degré de liberté correspondant, l'action est minimale : l'annulation du nombre quantique correspondant impliquerait la connaissance simultanée des deux grandeurs conjuguées, alors que la valeur 1/2 rend compte du fait que l'état fondamental n'est pas un état de repos classique[1], mais une sorte d'état "minimal"...

[1] Cela permet en outre de s'affranchir des problèmes liés à l'interdiction des orbites dites singulières (comme celle de l'ellipse dégénérée sur un segment de droite dans l'Atome d'Hydrogène). Dans la formulation historique de la théorie, cette interdiction, sans être vraiment justifiée, était indispensable pour reproduire les résultats expérimentaux. Avec les termes correctifs, ces orbites singulières n'existent plus.

I.A.3.d — Exemple : l'oscillateur harmonique

A titre d'exemple élémentaire, et pour illustrer les considérations très abstraites qui précèdent, nous pouvons appliquer la méthode de quantification semi-classique à l'Oscillateur Harmonique, dont la décomposition en Variables Action-Angle à été exposée en détail dans l'Appendice A_I. En écrivant : $I = (n+1/2)\hbar$, on obtient immédiatement les niveaux d'énergie $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$, dont on constate qu'ils coïncident avec ceux obtenus par la théorie quantique correcte.

N.B. : On pourra se reporter au Chap.VI § 9 (p200) de l'ouvrage de Mécanique Quantique de *E.Durand* cité en [26], pour constater que les fonctions d'onde semi-classiques reproduisent assez bien les fonctions d'onde correctes, à l'exception, comme de juste, du voisinage des points de rebroussement, et donc d'autant mieux n est grand.

I.A.4 — Le Principe de Correspondance

Dans son article original de 1913, *Bohr* n'introduit en fait les "états stationnaires" que pour décrire tant bien que mal l'aspect mécanique de l'évolution de l'atome, lequel est avant tout considéré comme un système électrodynamique qui rayonne à des fréquences discrètes. Si on lui applique les idées de *Planck*, ce rayonnement se fait par "quanta", et l'atome voit donc son énergie diminuer par sauts discrets : les états stationnaires apparaissent donc d'abord comme des "paliers" entre deux processus optiques, d'absorption ou d'émission ; il permettent aussi de rendre compte de l'existence d'un état fondamental stable, qui est interdite par l'électrodynamique classique. L'idée fondamentale du Principe de Correspondance est en fait déjà contenue dans cette analyse essentiellement électrodynamique de la structure atomique[1].

Une fois que, grâce aux règles de "Quantification", les états stationnaires ont ravi aux "photons" le devant de la scène, le rôle de ce principe, formulé progressivement entre 1913 et 1920 grâce aux contributions principales de *Bohr* [29], *Wien* [30], et *Kramers* [31], est de décrire le lien entre les aspects mécanique et électrodynamique des systèmes atomiques dans le cadre de l'Ancienne Théorie des Quanta.

---

[1] Notons que l'expression "Principe de Correspondance", outre cette acception originelle, restreinte à la description des phénomènes électrodynamiques atomiques par transposition des résultats de l'électrodynamique classique (faute d'une théorie autonome), a acquis un sens beaucoup plus général, s'appliquant à l'ensemble des règles qui décrivent comment les théories quantiques reproduisent les résultats de la physique classique à la "Limite des Grands Nombres Quantiques"...

[29] *N.Bohr D.Kgl.Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (Copenhague) 8/IV, 1 (1918) et Zeits.f.Phys. 2, 423 (1920)*

[30] *W.Wien Ann.Phys. (Leipzig) 60, 597 (1919)*

[31] *H.A.Kramers D.Kgl.Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (Copenhague) 8/III, 3 (1919)*

I.A.4.a — Fréquences classiques et Fréquences quantiques

Pour un système classique, c'est à dire macroscopique, on peut définir deux types de fréquences, à savoir les fréquences du mouvement, que nous notons $\Omega(\mathbf{J}) = \partial E/\partial \mathbf{J}$, et les fréquences, soit ω, des ondes électromagnétiques rayonnées au cours du mouvement. La théorie générale des Variables Action-Angle, conduit, ainsi qu'on l'a rappelé dans l'Appendice A_I, à un développement en série des variables de position de la (ou des) particule(s) en fonction des variables d'angle (App.A_I-éq.(17)-(18)) ; en reportant dans celui-ci l'évolution uniforme des angles avec le temps, on obtient un développement de *Fourier* des variables de position, où apparaissent des fréquences qui sont combinaisons entières des fréquences fondamentales Ω. Conformément à la théorie classique du rayonnement, ce sont ces fréquences qui apparaissent dans le "spectre" d'émission, c'est à dire que ω peut se mettre sous la forme :

$$\omega = \sum_k \tau_k \Omega_k = \sum_k \tau_k \frac{\partial E}{\partial J_k} \quad \text{où} \quad \tau_k \in \mathbb{Z} \,. \tag{I.A-17}$$

Il ne saurait en être ainsi dans un système quantique, c'est à dire microscopique, car, en raison des problèmes d'échelles de mesure évoqués plus haut, il n'est plus possible de suivre l'évolution des variables d'angle pour "mesurer" les fréquences correspondantes. De plus, même si, formellement, les fréquences *du mouvement* semblent pouvoir toujours être calculées par une expression du type $\Omega = \frac{\partial E}{\partial J}$, la dérivée de E par rapport aux variables d'action apparaît comme une notion singulière si on admet que celles-ci varient de façon discrète... En revanche, les fréquences *rayonnées* sont, elles, parfaitement observables, et sont données par le Principe de *Planck-Einstein*, généralisé par *Bohr* dans le cadre de la théorie $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$: un saut entre deux états stationnaires dont les énergies diffèrent de ΔE, s'accompagne de l'émission d'un quantum de rayonnement à la "fréquence de *Bohr*" associée : $\omega = \Delta E/\hbar$. Si seule la variable d'action J varie de ΔJ — les autres restant constantes — on peut mettre la fréquence ω sous forme $\omega = n\frac{\Delta E}{\Delta J}$ où $n = \Delta J/\hbar \in \mathbb{Z}$; dans le cas où plusieurs variables d'action changent de valeur simultanément, on peut exprimer la variation d'énergie comme si elles le faisaient successivement, et on aura donc en toute généralité :

$$\omega = \sum_k n_k \frac{\Delta E}{\Delta J_k} \quad \text{où} \quad n_k = \Delta J_k/\hbar \in \mathbb{Z} \,. \tag{I.A-18}$$

L'analogie entre les fréquences rayonnées classiques et quantiques apparaît alors clairement, puisqu'on passe des unes aux autres en remplaçant les dérivées (correspondant à des variations infinitésimales) par des quotients de différences relatifs à des sauts finis. La conséquence fondamentale de cette analogie, qui donne son plein sens au terme de "Correspondance", apparaît lorsqu'on considère un système quantique dont les variables d'action sont très grandes, soit $n_k = J_k/\hbar \gg 1$ — on parle de la "Limite des Grands Nombres Quantiques" — et qu'on s'intéresse à des transitions telles que $\Delta n_k \ll n_k$: le caractère discret des sauts devient imperceptible, et on peut alors écrire :

$$\Delta E = E(J + \Delta J) - E(J) \simeq \frac{\partial E}{\partial J} \Delta J \tag{I.A-19}$$

ce qui fait apparaître la fréquence classique fondamentale $\Omega(J) = \partial E/\partial J$, et signifie en même temps que le système quantique correspondant tend à devenir harmonique, puisque les fréquences de *Bohr* sont des multiples entiers d'une même fréquence fondamentale — la fréquence classique Ω; on a raisonné ici sur une seule variable d'action J, mais la généralisation est entièrement évidente. Si l'on reporte (19) dans (18), on constate alors que l'on doit identifier les **rangs harmoniques** τ_k de l'expression **classique** aux **variations des nombres quantiques** Δn_k de l'expression (18), et que les fréquences quantiques se confondent alors avec les fréquences classiques.

I.A.4.b — Intensités, Diagrammes de rayonnement et Polarisations

Le second volet du Principe de Correspondance, s'appuyant sur les résultats précédents, concerne la prédiction des intensités et polarisation des rayonnements émis par les atomes et se fonde sur l'idée que l'analogie formelle entre les expressions des fréquences (17) et (18) procède non-pas d'une coïncidence fortuite, mais de ce que la théorie classique est une approximation de la réalité quantique construite par "passage à la limite du continu".

Il affirme ainsi que :

L'intensité, le diagramme de rayonnement et la polarisation du rayonnement associées à une fréquence quantique sont correctement donnés par l'intensité, le diagramme de rayonnement et la polarisation prédites par la théorie classique pour la fréquence classique "correspondante" .

i) Rappel des équations classiques

Rappelons simplement, avant de développer le point de vue quantique, comment on peut obtenir ces grandeurs pour un système classique multiplement périodique. Considérons pour cela le développement de *Fourier* des variables de positions évoqué au a) ci-dessus, et limitons nous, par simplicité, au cas d'**une seule particule chargée**, décrite par le rayon vecteur $\mathbf{r}$. Remarquons que cette situation décrit aussi le mouvement, dans le référentiel de leur centre de masse, de deux particules en interaction, moyennant le remplacement systématique, dans les résultats, de la masse m par la masse réduite μ, et de la charge q par la charge réduite $Q = \mu\left(\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}\right)$. On écrit ainsi :

$$\mathbf{r}_{(\mathbf{J},t)} = \sum_{\tau\in\mathbb{Z}^n} \mathbf{R}_{(\tau)}(\mathbf{J})\exp(i\boldsymbol{\Omega}\cdot\tau t) \qquad \text{où } \mathbf{R}^*_{(\tau)}(\mathbf{J}) = \mathbf{R}_{(-\tau)}(\mathbf{J}) \text{ car } \mathbf{r} \text{ est réel} \qquad \text{(I.A-20-a-b)}$$

Le champ électromagnétique rayonné par le particule chargée considérée est donnée en toute généralité par les Potentiels retardés de *Lienard-Wiechert* :

$$\mathbf{A}(\mathbf{R},t) = \frac{\mu_0 q}{4\pi}\left(\frac{\mathbf{v}}{d\Delta}\right)_\tau \quad \text{et} \quad V(\mathbf{R},t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{d\Delta}\right)_\tau , \qquad \text{(I.A-21)}$$

où l'on a utilisé les notations suivantes :

$$\begin{array}{lll} d = \|\mathbf{R}-\mathbf{r}\| \text{ et } \mathbf{n} = (\mathbf{R}-\mathbf{r})/d & \text{pour} & \text{la position relative} \\ \tau = t - r(\tau)/c & \text{pour} & \text{le temps retardé} \\ \Delta = 1 - \mathbf{n}\cdot\mathbf{v}/c & \text{pour} & \text{le facteur d'abbération} \end{array}$$

Plus pratiquement, en se plaçant à la limite où la distance d'observation R est grande devant l'extension de l'atome r, on peut faire un développement multipolaire de ces potentiels, et en ne conservant finalement que les termes de "champ lointain" (*i.e.* proportionnels à $1/R$) du rayonnement dipolaire, on aboutit aux expressions des champs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}(\mathbf{R},t) = \dfrac{q}{4\pi\epsilon_0 R}\left\{\dfrac{(\ddot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{n})\mathbf{n}-\ddot{\mathbf{r}}}{c^2}\right\}_{(t-R/c)} \\ \mathbf{B}(\mathbf{R},t) = \dfrac{q}{4\pi\epsilon_0 R}\left\{\dfrac{\ddot{\mathbf{r}}\times\mathbf{n}}{c^3}\right\}_{(t-R/c)} \end{array} \right. , \qquad \text{(I.A-22)}$$

où le vecteur $\ddot{\mathbf{r}}$ représente l'accélération instantanée de la particule. L'existence de ces champs rayonnés se traduit bien sûr pour la particule par une perte d'énergie mécanique, par l'intermédiaire de la force de réaction de rayonnement :

$$f_{\text{r.r.}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3c^3}\dddot{\mathbf{r}} \; ; \qquad \text{(I.A-23)}$$

cependant, celle-ci est, en général, suffisamment faible pour qu'on puisse négliger son effet sur la dynamique à l'échelle de quelques périodes[1]. On peut alors continuer à décrire le système avec le même formalisme, à ceci près que les variables d'action sont maintenant des fonctions du temps lentement variables. On déduit des expressions des champs (22) celle du flux d'énergie rayonnée (densité de flux et flux total) :

$$\left. \begin{array}{l} \langle\,\Pi\,\rangle = \dfrac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\dfrac{1}{4\pi R^2}\left\langle\dfrac{\ddot{\mathbf{r}}^2-(\ddot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{n})^2}{c^3}\right\rangle\mathbf{n} \\ \mathcal{P} = \displaystyle\iint\langle\,\Pi\,\rangle\cdot d\mathbf{S} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3c^3}\langle\,\mathbf{r}^2\,\rangle \end{array} \right. , \qquad \text{(I.A-24)}$$

où les crochets $\langle\ \rangle$ dénotent une moyenne temporelle sur les "quasi-périodes" du mouvement. On notera que l'expression obtenue pour $\mathcal{P}$ est bien égale, au signe près, au travail moyen de la force $f_{\text{r.r.}}$, ce qui exprime simplement la conservation de l'énergie.

Signalons que la puissance rayonnée, dans le cas où la particule chargée est liée par une force centrale $\mathbf{f} = -\nabla V(\mathbf{r}) = -dV/dr\,\mathbf{r}/r$, peut encore se mettre sous la forme, parfois plus commode :

$$\mathcal{P} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3mc^3}\left\langle\left(\frac{dV}{dr}\right)^2\right\rangle. \qquad \text{(I.A-25)}$$

[1] Il s'agit d'une approximation de type "séculaire" (*cf.* I.A.6 ci-dessous).

Dans le cas d'un système multi-périodique, les différentes fonctions et moyennes de $\ddot{\mathbf{r}}$ impliquées dans l'expression (24) peuvent être obtenues très simplement à partir de son développement de *Fourier*, déduit de celui de $\mathbf{r}$ (20) par deux dérivations. Dans le cas le plus général, le système rayonne donc **simultanément** à toutes les fréquences $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{J}) \cdot \boldsymbol{\tau}$ (où$\boldsymbol{\tau} \in \mathbb{Z}^n$) qui apparaissent dans ce développement, mais grâce à la linéarité de l'électromagnétisme, on peut considérer séparément les contributions de fréquences différentes, en prêtant attention cependant à l'interférence des termes associés à des indices ($\boldsymbol{\tau}$) opposés, qui correspondent à la même fréquence (cf. éq. (20-b)). Le diagramme de rayonnement pour chaque fréquence $\omega = |\boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau}|$, déduit de l'équation (24-b) en y reportant les termes correspondants de $\ddot{\mathbf{r}}$, et la polarisation associée, décrite par (22-b), résultent alors simplement des poids et phases relatifs des différentes composantes de $\mathbf{R}_{(\boldsymbol{\tau})}(\mathbf{J})$. On obtient enfin l'expression classique de l'intensité rayonnée par la particule, à une fréquence donnée d'une part, et sur l'ensemble du spectre d'autre part :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{cl}(\mathbf{J}, \omega = |\boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau}|) &= \frac{4}{3} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{c^3} (\boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau})^4 \left\| \mathbf{R}_{(\boldsymbol{\tau})}(\mathbf{J}) \right\|^2 \\ \mathcal{P}_{cl}(\mathbf{J}) &= \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\tau} \in \mathbb{Z}^n} \mathcal{I}_{cl}(\mathbf{J}, \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau}) = \sum_{\substack{\boldsymbol{\tau} \in \mathbb{Z}^n \\ \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau} > 0}} \mathcal{I}_{cl}(\mathbf{J}, \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\tau}) \end{aligned} \quad . \tag{I.A-26-a-b}$$

Cette expression, obtenue à partir de l'électrodynamique, en considérant le mouvement de la particule comme donné, coïncide nécessairement, à cause la conservation de l'énergie que nous avons vérifiée, avec l'expression purement mécanique que l'on obtient en écrivant :

$$\mathcal{P} = -\frac{dE}{dt} = \sum_k \frac{\partial E}{\partial J_k} \left(-\frac{dJ_k}{dt} \right) . \tag{I.A-27}$$

ii) Point de vue quantique

Pour comprendre quel est l'équivalent quantique de ces expressions, il faut tout d'abord remarquer que la notion quantique d'intensité est très différente de la notion classique, puisque le système ne rayonne pas tant qu'il est dans un état stationnaire, et, en le quittant, il émet brusquement une quantité finie d'énergie à **une seule fréquence** parmi toutes celles qui étaient à priori possibles. Si on réitère l'expérience, la fréquence "choisie" pourra bien sûr être une autre des fréquences possibles, et ainsi de suite... Au niveau d'un atome unique, on peut donc seulement définir la probabilité pour que la désexcitation se produise en direction d'un état donné, et c'est finalement elle que nous devons déterminer...

De même que précédemment, la construction de l'expression quantique correspondante se fait en substituant aux dérivées des différences finies ; mais comme les variables d'action J_k varient par sauts discrets, on ne peut pas définir dJ_k/dt mais seulement des "taux de transition par unité de temps", noté $\Gamma(\Delta n)$ tels que :

$$\frac{\Delta J_k}{\Delta t} = \hbar \frac{\Delta n_k}{\Delta t} = \sum_{\Delta n_k} \Delta n_k \cdot \Gamma(\Delta n_k) . \tag{I.A-28}$$

On obtient ainsi à la place de (27) :

$$\mathcal{P}_{qu} = -\frac{dE}{dt} = \sum_{k,\Delta n_k} \frac{\Delta E}{\Delta n_k}\frac{\Delta n_k}{\Delta t} = \sum_{k,\Delta n_k} \hbar\omega(\Delta n_k)\Gamma(\Delta n_k) \qquad \text{(I.A-29)}$$

où la sommation porte sur l'ensemble des transitions possibles, soit en définitive sur l'ensembles des états quantiques d'énergie inférieure à l'état considéré.

Revenons alors l'expression classique de l'équation (26-b), et rappelons nous que, à la limite des grands nombres quantiques tout système quantique tend à devenir harmonique, les rangs harmoniques s'identifiant alors aux variations des nombres quantiques. Grâce à ces transformations, l'expression (26-b) purement classique de la puissance totale rayonnée, et l'expression (29) quantique de la même grandeur déduite de (27) apparaissent toutes deux comme des sommes sur l'ensemble des transitions possibles [1] [32], et il est relativement naturel d'en faire une identification terme à terme. Cela conduit à l'expression suivante de la probabilité de transition par unité de temps attachée à une transition : $\Gamma(\Delta n_k) = \mathcal{I}(\Omega(\Delta n_k))/\hbar\Omega(\Delta n_k)$, soit encore :

$$\Gamma_{(\tau)} = \frac{4}{3}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c^3}\omega^3 \left\|\mathbf{R}_{(\tau)}(\mathbf{J})\right\|^2 = \frac{4}{3}\alpha\frac{\omega^3}{c^2}R^2. \qquad \text{(I.A-30)}$$

Il est tout à fait remarquable que, quoique tous ces développements ne soient vraiment justifiés que dans la Limite des Grands Nombres Quantiques, le résultat obtenu en () s'avère être d'une bien plus grande validité, puisqu'il coïncide en définitive avec le résultat exact donné par l'ElectroDynamique Quantique à condition de remplacer la grandeur classique $\left\|\mathbf{R}_{(\tau)}(\mathbf{J})\right\|^2$ par la grandeur quantique qu'elle représente, que l'on peut noter $\|\langle \mathbf{n}|\mathbf{r}|\mathbf{n}-\boldsymbol{\tau}\rangle\|^2$.

Cela étant dit, il est bien clair que l'application de ce Principe ne conduira à des résultats réellement satisfaisants que dans la Limite des Grands Nombres Quantiques, ne serait-ce qu'à cause de l'indétermination inhérente à la notion de "fréquence correspondante" . Rien n'indique, en effet, si la "correspondance" est meilleure avec l'état initial, avec l'état final, ou encore avec l'un des éventuels états intermédiaires[2], et il semble donc bien difficile de dire pour quelle valeur exacte de $\mathbf{J}$ le développement en série de *Fourier* (20) doit être écrit.

---

[1] L'élimination des transitions ascendantes, qui se fait ici en utilisant le caractère asymptotiquement harmonique des systèmes quantiques à la Limite des Grands Nombres Quantiques, qui est évidement erroné pour lés états fortement liés, est un résultat général qui reçoit une tout autre interprétation physique dans le cadre de l'électrodynamique quantique (*cf.* [32]).

[32] *C.Cohen-Tannoudji Cours des Houches*

[2] Malgré les remarquables "astuces" que Kramers a mise en œuvre avec un relatif succès pour certains types de transitions *cf.* [31].

I.A.4.c — Règles de sélection

Il y a toutefois une situation particulière, et de grande importance, dans laquelle ce problème de choix disparaît parce que le résultat obtenu est toujours le même, à savoir l'absence de rayonnement à une fréquence donnée, autrement dit l'"interdiction" d'une transition. L'usage systématique du Principe de Correspondance permet en effet d'obtenir des **"règles de sélection"** (en allemand "Auswahlprincip") très générales, stipulant lesquelles sont permises parmi toute une classe de transitions, et dont la formulation ne fait plus apparaître que la "nature" de la transition envisagée. Il est alors naturel de supposer que la validité d'une telle règle de sélection est générale, et non plus restreinte à la Limite des Grands Nombres Quantiques.

A titre d'exemple élémentaire, nous allons donner la démonstration de la règle de sélection $\Delta m = 0, \pm 1$ pour le nombre quantique m (magnétique) associé à la variable cyclique φ d'une particule placée dans un champ central. Anticipant sur le §I.A.5 ci-dessous, nous admettrons que le problème est séparable en coordonnées sphériques, et que la variable φ étant cyclique, on a $p_\varphi = J_\varphi = M = m\hbar$, et $\mathcal{S}^* = M\varphi + \mathcal{S}'(r,\theta)$. On en déduit sans peine que $\varphi = w_\varphi + f(w_r, w_\theta)$, et donc :

$$\begin{cases} x \pm iy = \exp(\pm i w_\varphi) F(w_r, w_\theta) \\ \qquad z = G(w_r, w_\theta) \end{cases} . \tag{I.A-31}$$

Il apparaît alors clairement que dans le développement de *Fourier* (19) des coordonnées de la particule, seuls les coefficients correspondant aux valeurs 0 et ± 1 de l'indice entier τ_φ associé à φ prennent des valeurs non-nulles. D'après la correspondance que nous avons établie entre les rangs harmoniques τ_k et les variations de nombre quantique Δn_k, cela établit bien que seules sont possibles les transitions telles que $\Delta m = 0, \pm 1$.

I.A.4.d — Remarque sur les durées de vie radiatives

Nous ne saurions refermer ce paragraphe sans faire remarquer que les développement précédents, s'ils sont conceptuellement satisfaisants, sont dans la pratique d'une utilisation limitée, ou en tout cas malaisée, dans la mesure où le paramètre le plus généralement utile n'est pas la probabilité d' une transition donnée, mais la probabilité **totale** de disparition (i.e. la durée de vie) d'un état stationnaire, tous processus confondus. Et force est alors de constater que les expressions ci-dessus ne fournissent celle-ci que par l'intermédiaire d'une somme sur un certain — et parfois très grand — nombre d'états, et non pas, ainsi qu'on aurait pu le souhaiter, directement en fonction des caractéristiques de l'état considéré. Cette situation est d'autant plus regrettable que l'expression classique de la puissance rayonnée dont nous sommes partis peut aisément, elle, être exprimée sous la forme requise, et que sa décomposition sous la forme d'une somme (26b) n'est qu'un intermédiaire utile pour identifier les contributions relatives aux différentes transitions possibles. La difficulté vient alors de ce que, pour obtenir les probabilités de transitions correspondantes, on doit diviser ces contributions par le **quantum d'énergie correspondant,** lequel dépend

évidement de la transition, d'où l'impossibilité de resommer simplement l'expression initiale.

Une approche légèrement différente peut cependant être utilisée, qui a été proposée, très récemment, par *N.V.Afanasava* et *P.F.Grudzdev* [33], et retrouvée indépendamment par *H.Marxer* et *L.Spruch* [34], qui ne comporte plus cet inconvénient. Elle consiste en une analyse semi-classique, et une utilisation du Principe de Correspondance tout à fait analogues à la méthode classique présentée ci-dessus, si ce n'est qu'elle s'intéresse non plus à l'**énergie** rayonnée, mais au **moment angulaire** perdu par l'intermédiaire du rayonnement : il est très clair, dans la perspective précédente, que le quantum correspondant, qui est évidement $\hbar$, est alors **le même** pour toutes les transitions, ce évite tout simplement de faire la distinction entre toutes ces contributions, et permet d'obtenir une expression de la durée de vie totale en calculant une simple valeur moyenne dans l'état considéré ! Nous présenterons le détail ce cette méthode au prochain paragraphe, lorsque nous ferons l'étude de l'émission spontanée des états stationnaires de l'Atome d'Hydrogène...

I.A.5 — Symétries et Dégénérescences

I.A.5.a — Symétries et Séparation des variables

Il est bien connu que les symétries (ou invariances) d'un système mécanique entraînent, d'après le Théorème de *Nœther*, l'existence d'intégrales premières du mouvement, dont la connaissance simplifie toujours la résolution des équations du mouvement, quelle que soit la méthode employée (équations de *Newton*, de *Hamilton*, ou de *Hamilton-Jacobi*). Les symétries jouent en particulier un rôle déterminant dans la possibilité de séparer les variables dans un système de coordonnées déterminé.

A titre d'exemple, d'une importance fondamentale en Physique Atomique, et bien que cela soit très connu, nous nous proposons de montrer comment, pour tout problème de mouvement dans un **potentiel central** $U(r)$, l'invariance par rotation et donc la conservation du **moment cinétique** permet la séparation des variables en **coordonnées sphériques**. Dans ce système de coordonnées, le hamiltonien s'écrit :

$$H(r,\theta,\varphi,p_r,p_\theta,p_\varphi) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2 sin^2\theta} - U(r), \qquad \text{(I.A-32)}$$

et comme il est indépendant du temps, nous considérerons l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire correspondante.

---

[33] *N.V.Afanasava, P.F.Grudzdev Opt.Spektrosk. 55, 416 (1983)*

[34] *H.Marxer, L.Spruch P.R.A 43, 1268 et 6108 (1991)*

La variable φ étant cyclique, d'après la seconde équation de *Hamilton*, son moment conjugué p_φ est conservé. Or, d'après la première équation de *Hamilton*, $p_\varphi = mr^2 \sin^2\theta$ et se confond donc avec la composante selon l'axe polaire du moment cinétique. La variable φ n'apparaît donc dans ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S) que par l'intermédiaire de $p_\varphi \equiv \frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial \varphi}$, et elle se sépare donc naturellement en posant $p_\varphi = M$, d'où $\mathcal{S}(r,\theta,\varphi,t) = -Et + M\varphi + \mathcal{S}'(r,\theta)$. La variable d'action correspondante s'écrit alors :

$$J_\varphi(M) = \frac{1}{2\pi}\oint p_\varphi(M,\varphi)d\varphi = \frac{|M|}{2\pi}\oint d\varphi = |M|. \tag{I.A-33}$$

L'équation ($\mathcal{H} - \mathcal{J}$-S) partielle pour $\mathcal{S}'(r,\theta)$ s'écrit :

$$E = \frac{1}{2m}\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{2mr^2}\left(\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{M^2}{sin^2\theta}\right) - U(r)\ , \tag{I.A-34}$$

qui se sépare visiblement en :

$$\begin{cases} L^2 = \left(\dfrac{\partial \mathcal{S}_\theta}{\partial \theta}\right)^2 + \dfrac{M^2}{sin^2\theta} \\ E = \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial \mathcal{S}_r}{\partial r}\right)^2 + \dfrac{L^2}{2mr^2} - U(r) \end{cases} \tag{I.A-35-a-b}$$

avec $\mathcal{S}(r,\theta) = \mathcal{S}_r(r) + \mathcal{S}_\theta(\theta)$.

La constante notée L^2 qui figure au premier membre de (35-a) correspond effectivement au carré du moment cinétique total **L**, puiqu' exprimée en fonction des vitesses plutôt que des impulsions, elle s'écrit :

$$L^2 = mr^2\left(\dot\theta^2 + sin^2\theta\dot\varphi^2\right) = (\mathbf{r}\times\mathbf{p})^2. \tag{I.A-36}$$

A partir de l'équation (35-a), on calcule sans difficultés particulières l'action partielle associée à θ :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_\theta(\theta) &= \int^\theta p_\theta d\theta = \int^\theta \sqrt{L^2 - \frac{M^2}{sin^2\theta}}d\theta \\ &= |M|\arcsin\left(\frac{|M|}{\sqrt{L^2-M^2}}\operatorname{cotg}\theta\right) - L\arcsin\left(\frac{L}{\sqrt{L^2-M^2}}\cos\theta\right) \end{aligned}\ , \tag{I.A-37}$$

dont on déduit sans peine la variable d'action :

$$J_\theta(L,M) = \frac{1}{2\pi}\oint \pm\sqrt{L^2 - \frac{M^2}{sin^2\theta}}d\theta = L - |M| \tag{I.A-38}$$

On constate donc que la projection de **L** sur un axe, ainsi que sa longueur totale jouent, avec l'énergie E, le rôle des constantes de séparation notées $K_1 \cdots K_n$ dans l'Appendice

A_I. Cela montre bien le rapport qui existe entre la séparation des variables et la symétrie correspondante, ici l'invariance par rotation.

Remarquons que dans l'équation radiale (35-b), qui reste à intégrer pour avoir entièrement résolu le problème, seule intervient la constante de séparation L^2, ce qui signifie que l'on obtiendra une expression de l'énergie $E(J_r, L)$. Or, en combinant les résultats (33) et (38), il vient $L = J_\theta + J_\varphi$, ce qui signifie que E ne va dépendre de ces deux variables d'action que par l'intermédiaire de leur somme, et donc que les fréquences associées Ω_theta et Ω_φ seront égales. Cela constitue un cas particulier de **dégénérescence** — au sens classique du terme —, notion fondamentale des théories quantiques, et dont le traitement fit l'objet de vives controverses lors du développement de l'Ancienne Théorie des Quanta.

I.A.5.b — Symétries et Dégénérescences

La définition la plus générale de la dégénérescence, donnée en 1916 par *Epstein* [35] et *Schwartzschild* [36], est la suivante :

"Un système multi-périodique à n degrés de libertés est dit d fois dégénéré si ses fréquences sont liées par exactement d équations linéaires homogènes indépendantes à coefficient entiers[1]."

Plus explicitement, il s'agit des cas où l'on peut écrire :

$$\begin{cases} m_{11}\Omega_1 + m_{12}\Omega_2 + \cdots + m_{1n}\Omega_n = 0 \\ m_{21}\Omega_1 + m_{22}\Omega_2 + \cdots + m_{2n}\Omega_n = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots = 0 \\ m_{d1}\Omega_1 + m_{d2}\Omega_2 + \cdots + m_{dn}\Omega_n = 0 \end{cases} \quad \text{avec } m_{ij} \in \mathbb{Z} \qquad \text{(I.A-39)}$$

et que la matrice des (m_{ij}) est de rang d, les coefficients d'une même ligne pouvant en outre être supposés premiers entre eux dans leur ensemble[2].

De ces relations, on déduit par une intégration immédiate l'existence de relations similaires entre les angles $\mathbf{w}$, ce qui signifie que la trajectoire sera contenue dans un sous-ensemble de dimension $n - d$ du tore de dimension n que, dans le cas général elle devrait remplir entièrement de façon dense (au sens topologique du terme).

---

[35] *P.S.Epstein Ann.D.Phys. 51, 168 (1916)*

[36] *K.Schwartzschild Berl.Ber 518 (1916)*

[1] Physiquement, il faut en plus que ces entiers soient relativement petits pour que la dégénérescence se manifeste effectivement

[2] Nous nous intéressons en fait dans ce qui suit aux dégénérescences dites essentielles, c'est à dire celles pour lesquelles ces relations sont des relations fonctionnelles vraies dans un certain domaine de valeurs de $\mathbf{J}$, et non pas seulement en un point. Les dégénérescences ainsi ignorées, dites accidentelles, ont bien sûr des points communs avec les autres (elles donnent lieu aux fameux problèmes de "résonances" en Mécanique Céleste), mais ne posent pas les mêmes problèmes généraux.

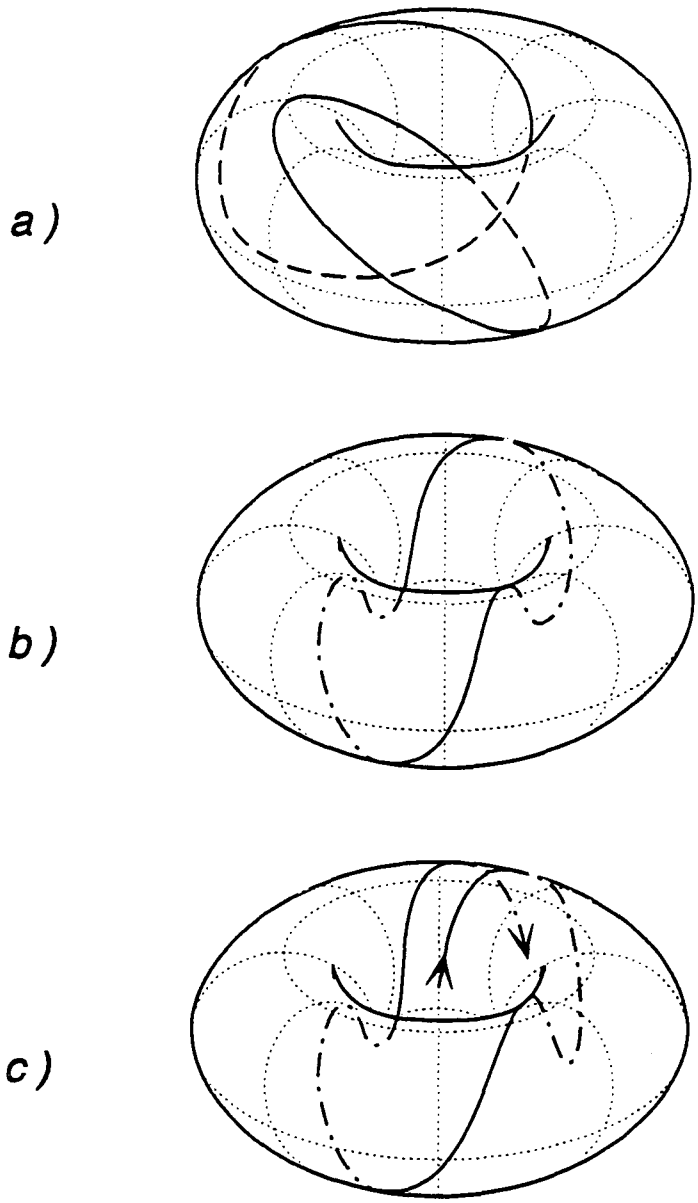


Figure n° 3 *Le tore de Liouville pour un système à deux degrés de liberté (par exemple un mouvement plan à force centrale). Noter que deux "trajectoires" distinctes ne peuvent se couper. Le a) correspond à une dégénérescence d'ordre 1, avec égalité des fréquences ω_1 et ω_2. Le b) correspond aussi à une dégénérescence d'ordre 1, mais avec cette fois $\omega_1 = 2\omega_2$. Le c), dans lequel la trajectoire ne se referme pas de façon évidente correspond à un cas non-dégénéré, ou alors à une dégénérescence dans laquelle les entiers m_1 et m_2 sont très grands, ce qui est physisquement à peu près équivalent.*

Dans le cas dont nous sommes partis, le degré de dégénérescence est — à priori — égal à 1, ce qui signifie qu'au lieu de remplir un tore de dimension 3 dans l'espace des phases, la trajectoire ne remplira qu'un ensemble de dimension 2, lequel à bien sûr la structure d'un tore. Dans ce cas très simple, le fait que les angles w_θ et w_φ évoluent à la même fréquence signifie que θ et φ reprendront les même valeur au même moment, et par suite que la trajectoire s'inscrit, dans l'espace réel à **3** dimensions, sur une surface à **2** dimensions ; ce résultat n'est pas pour nous surprendre puisque nous savons que, le moment angulaire **L** étant conservé, le mouvement a lieu dans le plan normal à **L**. En d'autres termes le mouvement peut être décrit avec seulement deux coordonnées, par exemple les coordonnées polaires planes (r, ψ) : w_θ et w_φ apparaissent alors comme des fonctions du seul angle w_ψ, et il est donc normal qu'ils évoluent avec la même fréquence.

Toutes ces considérations tendent à suggérer les liens profonds, mais pas toujours évidents, qui existent entre séparation des variables, symétries, et dégénérescences, mais il est totalement hors de notre propos de faire des démonstrations générales à ce sujet. Nous noterons simplement que si les symétries entraînent l'existence de p intégrales premières indépendantes, avec $p > n$, il y aura nécessairement une dégénérescence d'ordre au moins $p-n$. Cette constatation élémentaire rend compte de la situation envisagée ci-dessus où on à 4 intégrales premières indépendantes (les trois composantes de **L**, et l'énergie), et nous verrons plus loin que c'est aussi la cas de l'Atome d'Hydrogène avec 5 intégrales premières indépendantes.

I.A.5.c — Le Problème des dégénérescences en Théorie $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$

Remarquons en premier lieu que l'indétermination fondamentale qui existe dans le cas général sur les Variables Action-Angle, est parfaitement compatible avec les conditions de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$, dans la mesure où elle correspond à des transformations ponctuelles linéaires à **coefficients entiers** (cf Appendice A_I), qui transforment donc les nombres quantiques entiers (resp. demi-entiers) en d'autres nombres quantiques entiers (resp. demi-entiers) : les conditions de quantification exprimées dans l'un ou l'autre système conduisent exactement aux mêmes orbites stationnaires et aux mêmes niveaux d'énergie.

Il n'en est plus de même, en revanche, dans le cas d'un système dégénéré (d'ordre d), pour lequel se pose un épineux problème de choix pour l'application des règles de Quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$. Un tel système est en effet un système de "moindre dimensionnalité", c'est à dire que $n-d$ variables de type "angle" suffisent pour décrire son mouvement, une fois qu'est fixé (par l'intermédiaire des d combinaisons linéaires constantes des angles) le "sous-tore" dans lequel il a lieu. Sa description par n angles laisse alors place à un arbitraire certain dans le choix de ceux-ci, et corrélativement, dans les variables d'action correspondantes, ce qui se traduit en particulier par l'existence de différents systèmes de Variables Action-Angle ne se déduisant pas les uns des autres par des transformations à coefficients entiers... L'application directe des règles de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ est alors susceptible de conduire à des **états stationnaires différents** suivant le choix effectué !

On peut remarquer que les règles de la quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ présupposent une distinction, parmi les $2n$ constantes nécessaires pour définir totalement le mouvement

classique, entre les variables d'action d'une part, et les valeurs initiales des angles d'autre part : les premières sont en effet des constantes du mouvement physiquement significatives, qui définissent géométriquement le tore dans lequel s'effectue le mouvement, et déterminent l'énergie, tandis que les autres, beaucoup moins significatives, n'influent que sur la position sur l'orbite à un instant donné. C'est cette distinction qui, dans le cas général, "légitime" le point de vue " quantique" dans lequel les premières sont quantifiées, tandis que les angles sont tout simplement ignorés, et n'interviennent plus que par les fréquences correspondantes... Dans le cas non-dégénéré, le tore où s'inscrit la trajectoire sera de toute façon "rempli" par celles-ci quelles que soient les valeurs initiales des angles, et il est peu choquant d'identifier ce tore à **un** état stationnaire. Dans le cas dégénéré, puisque certaines combinaisons linéaires des angles sont constantes, ce même tore contient une infinité de trajectoires distinctes, qui dépendent précisément de la valeur donnée à ces combinaisons ; la quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ conduit alors à identifier les états stationnaires à des "familles" de telles trajectoires, ce qui est doublement paradoxal, puisque *(i)* des orbites classiques qualitativement différentes sont confondues dans le même objet quantique, et *(ii)* les familles en question dépendent de façon cruciale du choix du système de Variables Action-Angle utilisé !

I.A.5.d — La solution proposée par Epstein et Schwartzschild

Le problème que nous venons de soulever est une véritable difficulté de la première théorie quantique, et ne peut être totalement résolu en restant dans le même cadre conceptuel. La solution qu'on proposé *Epstein* [35] et *Schwartzschild* [36] en 1916 contourne en fait cette difficulté, en réduisant les conditions de quantification au nombre strictement nécessaire pour fixer l'énergie, ce qui correspond à l'utilisation de $n-d$ nombre quantiques au lieu de n. Cette solution consiste donc à prendre en compte la dimensionnalité réduite des systèmes dégénérés, et à ne quantifier que les variables d'action qui jouent effectivement un rôle dans la dynamique.

Evidement, il n'est pas immédiat en général de discerner quelles sont les variables d'action qui jouent un rôle dans la dynamique, et celle qui ne sont que des paramètres géométriques, au même titre que leurs angles conjugués. Plus exactement aucun des couples (J_k, w_k) dont on dispose spontanément ne sont généralement de ce type : dans le cas du mouvement dans un champ central par exemple, il est clair que la dynamique de l'un des deux angles contient aussi celle de l'autre, mais on ne peut aisément se débarrasser ni de l'une, ni de l'autre. La première étape pour résoudre le problème des dégénérescences consiste donc dans une méthode systématique pour isolé les paramètres "dynamiques" des paramètres "géométriques", et cette méthode a été donnée par *Epstein* [35]. Il est relativement naturel de considérer que les combinaisons linéaires des angles qui, par hypothèse, sont constantes, représentent un premier groupe de tels paramètres "géométriques"[1] ; il faudrait en même temps construire des variables

[35] P.S.Epstein Ann.D.Phys. 51, 168 (1916)

[36] K.Schwartzschild Berl.Ber. 518 (1916)

[1] Elles définissent le $n-d$-tore occupé par l'orbite.

d'action qui leur soient conjuguées, et qui seraient alors nécessairement associées à des fréquences nulles ($\Omega = \partial E/\partial J = 0$), c'est à dire que l'énergie n'en dépendrait pas. Cela est effectivement possible puisque le système (39) qui exprime la dégénérescence constitue un ensemble de relations entre les dérivées partielles de la fonction $E(\mathbf{J})$ représentant l'énergie, qui implique que celle-ci ne dépend en fait que de $n - d$ combinaisons linéaires "bien choisies" des J_k.

Ces exigences définissent effectivement une transformation canonique qui permet de passer des Variables Action-Angle dont on dispose, soit (J_k, w_k), à un autre système de telles variables, soit (I_l, v_l), de type "ponctuel" et linéaire (*cf.* App. A_I), telles que, de plus :

$$H = E(J_k) = E'(I_{d+1}, \ldots, I_n) \; . \tag{I.A-40}$$

La démonstration précise de l'existence d'une telle transformation, ainsi que sa construction explicite font intervenir des considérations d'algèbre $\mathbb{Z}$-linéaire un peu compliquées, mais peut être résumée de la façon suivante :

- si on considère les d lignes de la matrice $[m_{ij}]$ comme une famille de vecteurs du $\mathbb{Z}$-module $\mathbb{Z}^n$, ses propriétés sont telles qu'elle engendre un sous-module $\mathcal{M}$ de dimension d, et dont elles forment une base ;
- si l'on plonge $\mathbb{Z}^n$ dans $\mathbb{R}^n$ on constate que $\mathcal{M} = \mathbb{Z}^n \cap \mathcal{V}$, où $\mathcal{V}$ est le $\mathbb{R}$-espace vectoriel de dimension d engendré par ces mêmes vecteurs ;
- si l'on munit $\mathbb{R}^n$ de sa structure euclidienne canonique, et qu'on s'intéresse au supplémentaire orthogonal de $\mathcal{V}$, on peut en construire explicitement une base à coefficients entiers, qui est une base du $\mathbb{Z}$-module $\mathbb{Z}^n \cap \mathcal{V}^\perp$; il suffit pour cela d'introduire la matrice $(d+1) \times n$:

$$[A] = \begin{pmatrix} m_{11} & \cdots & m_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{11} & \cdots & m_{1n} \\ \mathbf{u}_1 & \cdots & \mathbf{u}_n \end{pmatrix} \; , \tag{I.A-41}$$

où les $\mathbf{u}_i$ sont les vecteurs de la base canonique de $\mathbb{Z}^n$, et de considérer les $n-d$ vecteurs définis par les déterminants d'ordre $d+1$ formés par $d+1$ colonnes consécutives de $[A]$. Ces vecteurs sont de façon évidente à coefficients entiers puisque $[M]$ l'est, et sont clairement indépendants.Ils sont de plus orthogonaux aux vecteurs-lignes de $[M]$ puisque leur produit scalaire avec une telle ligne s'obtient comme un mineur d'ordre $d+1$ d'une matrice $[B]$ analogue à $[A]$, mais dans laquelle la dernière ligne est remplacée par la ligne en question[1].

- les $n - d$ vecteurs-ligne de la base ainsi construite forment, avec les d vecteurs-ligne de m, une matrice $\mathbf{M}$ carrée $n \times n$ à coefficients entiers, qui définit la transformation recherchée, c'est à dire telle que $\mathbf{v} = [M]\mathbf{w}$, et $\mathbf{J} = {}^t[M]\mathbf{I}$.

Notons que cette matrice n'est pas en général une matrice de déterminant ± 1[2], et les variables canoniques ainsi construites sont **pourtant** des Variables Action-Angle, la

[1] Il s'agit bien sûr une généralisation du produit vectoriel habituel.

[2] La base ainsi construite n'est donc pas une $\mathbb{Z}$-base de $\mathbb{Z}^n$.

démonstration donnée dans l'Appendice A_I n'étant pas totalement générale, dans la mesure où elle suppose implicitement la non-dégénérescence.

Une fois ces transformations effectuées, c'est à dire une fois séparés les couples (I_k, v_k) qui décrivent la dynamique, et ceux qui sont associés à des **fréquences nulles**, la règle proposée est extrêmement simple :

"On doit quantifier selon les règles $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ les variables d'action dont dépend effectivement l'énergie, et laisser libres les autres, dont les variables angulaires conjuguées n'évoluent pas. "

Comme nous l'avons dit, cette solution de permet pas de résoudre le problème, mais semble un moyen de couper court aux discussions sans issues soulevées par le problème. Elle implique cependant de renoncer à la notion d'état stationnaire, qui est pourtant à la base de la théorie, en la remplaçant par celle, plus vague, de niveau d'énergie, qui, il faut le dire sont les seuls vraiment observables. Cela implique en particulier qu'après avoir renoncé à décrire le mouvement des variables d'angle autrement que par leurs fréquences, on doit encore renoncer à connaître la nature de l'orbite parmi toutes celles qui sont à priori compatibles avec une valeur données de l'énergie[1].

Quels que soient les avantages et inconvénients conceptuels de ce point de vue, sur lesquels on pourrait épiloguer longtemps, il faut dire que la transformation des variables dynamiques qu'elle implique est d'un intérêt pratique primordial, et constitue en particulier un préliminaire indispensable lorsqu'on veut utiliser la Méthode des Perturbations, qui fait l'objet du prochain paragraphe, pour prendre en compte une petite correction au hamiltonien, et c'est d'ailleurs dans ce contexte seulement que l'on peut mieux comprendre la nécessité de ne pas quantifier les variables d'action dont les angles conjugués n'évoluent pas ...

[1] On pourrait poursuivre la justification de ce procédé en relation avec les Règles d'Indétermination de *Heisenberg*, comme nous l'avons fait au § 3.c à propos de l'écriture des conditions de quantification : lorsque certains angles n'évoluent pas, il serait inconsistant que les variables d'action correspondantes soient quantifiées, car deux variables conjuguées seraient alors définies simultanément...

I.A.6 — La Méthode des Perturbations en Théorie Semi-Classique

La méthode des perturbations, élément absolument indispensable de la description des systèmes atomiques par l'Ancienne Théorie des Quanta, a été empruntée à la Mécanique Céleste, en même temps que l'utilisation des Variables Action-Angle ainsi que toutes les notions de mécanique hamiltonienne qui s'y rapportent. En effet, elle est, en Mécanique Céleste, l'outil fondamental qui permet de traiter successivement et par ordre d'importance décroissante, les effets sur le mouvement d'un corps de tous les astres qui agissent sur lui par l'attraction gravitationnelle. En particulier, si la description du mouvement par les Variables Action-Angle a d'abord été utilisée en astronomie, c'est essentiellement parce que ce formalisme est le mieux adapté au calcul des perturbations lorsqu'on considère des systèmes multiplement périodiques.

I.A.6.a — Système à une dimension — Généralisation à n dimensions

Considérons dans un premier temps un système mécanique "à une dimension", de variables canoniques p et q, de hamiltonien $H_0(p,q)$; nous supposons le mouvement correspondant parfaitement connu, et nous désignons par I et w les variable d'action et d'angle, et par $E_0(I)$ l'expression correspondante du hamiltonien. Supposons maintenant que ce système est en outre soumis à une petite "perturbation" constante, décrite par le "potentiel" additionnel $V(q,p)$ (en général, il s'agit d'un vrai potentiel $V(q)$) dont l'ordre de grandeur caractéristique est petit devant celui de H_0 pour les trajectoires (i.e. pour les valeurs de I) considérées. On se demande comment le mouvement qui a lieu sous l'effet du hamiltonien $H \equiv H_0 + V$ est modifié par rapport au mouvement "non-perturbé" qui a lieu du hamiltonien " d'ordre zéro" H_0. En toute généralité, on peut toujours choisir de décrire ce mouvement à l'aide des variables canoniques I et w, en lieu et place des variables "naturelles" q et p, et le hamiltonien s'écrit alors :

$$H(I,w) = E_0(I) + V(I,w), \tag{I.A-42}$$

où l'on a formellement réexprimé la perturbation en termes des nouvelles variables dynamiques ; si V est effectivement très petit, on peut s'attendre, en considérant cette expression que le temps caractéristique d'évolution de la variable d'action I, qui sans lui serait strictement constante, soit très long devant celui de la variable w, dont l'ordre de grandeur reste donné par celui des fréquences $\Omega_0 = \partial E_0/\partial I$. Il est alors relativement naturel de considérer qu'à cette échelle de temps courts le mouvement reste identique au mouvement non-perturbé, et que l'effet du potentiel V va alors se réduire à une modification lente de l'orbite non-perturbée, par l'intermédiaire d'une évolution temporelle lente de I. L'approximation la plus simple que l'on fait alors, désignée sous le nom d'**approximation séculaire,** consiste à séparer complètement ces deux échelles de temps :

- aux temps courts, l'effet de V est négligeable, le mouvement est celui de H_0, et I est constant ; on peut alors considérer que V n'agira que par sa valeur moyenne sur une (ou plusieurs) période(s) de ce mouvement, et l'écrire comme une fonction des paramètres de l'orbite, c'est à dire sous la forme d'une fonction $\langle V \rangle (I)$ de la constante I ;

- aux temps longs, correspondants à de nombreuses périodes du mouvement non-perturbé, où l'effet de V se fait effectivement sentir, on peut décrire celui-ci par l'intermédiaire de sa moyenne temporelle, et représenter le hamiltonien H par :

$$H_1(I,w) = E_0(I) + \langle V\rangle(I). \tag{I.A-43}$$

On constate alors que, à cet ordre d'approximation, I reste une constante du mouvement, et la variable conjuguée w voit sa fréquence passer de Ω_0 à :

$$\Omega_1 = \frac{\partial H_1}{\partial I} = \Omega_0 + \frac{\partial \langle V\rangle}{\partial I}. \tag{I.A-44}$$

Il est relativement surprenant que I reste une constante du mouvement alors que nous avions parlé d'une "évolution lente" ; cela tient en fait à ce que sa variation $\dot{I} = \partial V/\partial w$ est une fonction de I et de w, et dans la mesure où I est "presque" constant (soit "I_0") à l'échelle d'une période $T \equiv 2\pi/\Omega_0$, c'est une fonction **périodique** du temps au cours du mouvement ; c'est donc sa **moyenne temporelle** qui décrit l'évolution aux temps longs de I, et cette dernière est **nulle**, puisqu'elle peut s'écrire :

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial w} \right\rangle = \lim_{T \gg T_0} \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{\partial V}{\partial w}(I_0, w)\frac{dt}{T} = \lim_{T \gg T_0} \left[\frac{1}{T} V(I_0, w)\right]_{t_0}^{t_0+T} = 0, \tag{I.A-45}$$

à cause précisément du caractère périodique de $V(I_0, w)$ c'est à dire du mouvement aux temps courts ; signalons que cette équation (45) est souvent écrite de façon très suggestive mais mathématiquement contestable :

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial w} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial w}\langle V\rangle = \frac{\partial}{\partial w}(\langle V\rangle(I)) = 0,$$

Remarquons pour finir que la démonstration que nous venons de faire du caractère constant de I emploie exactement les mêmes arguments que celle, donnée dans l'Appendice A_I, de son **invariance adiabatique**, dont le présent résultat est en quelque sorte une variante. Il y a cependant une différence importante entre les deux théorèmes : le résultat ci-dessus n'est exact qu'en ce qui concerne pour la variation **moyenne,** ou "à gros grain", des variables dynamiques, mais néglige en particulier une "oscillation" de I autour de sa valeur moyenne I_0, dont on peut montrer qu'elle est d'autant plus faible que V est effectivement petit devant H_0, ou plus exactement, que les corrections de fréquences $\Omega - \Omega_0$ sont petites devant les fréquences Ω_0, c'est d'autant plus que les échelles de temps sont bien séparées.

Dans le cas général d'un système à n dimensions, et en supposant comme nous l'avons fait précédemment qu'il s'agit d'un système multi-périodique dont on a pu construire les variables action-angle, la généralisation de l'approche précédente est à peu près immédiate, et conduit, à l'**approximation séculaire,** aux équations suivantes pour le mouvement "perturbé" :

$$\begin{aligned} H_1 &= E_0(\mathbf{J}) + \langle V\rangle(\mathbf{J}) \\ \mathbf{J} &= \mathbf{Cste} \\ \mathbf{\Omega}_1 = \dot{\mathbf{w}} &= \frac{\partial H_1}{\partial \mathbf{J}} = \mathbf{\Omega}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{J}}\langle V\rangle(\mathbf{J}) \end{aligned} \tag{I.A-46}$$

Comme dans le cas à une dimension, les équations (46) ne seront justifiées que si V est très petit devant H_0, c'est à dire plus précisément si ceux-ci définissent des échelles de temps bien distinctes, ce qui requiert ici que **tous** les temps caractéristiques du mouvement non-perturbé soient petits en comparaisons des temps caractéristiques de $\langle V \rangle$; cela s'écrira qualitativement :

$$\left| \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial J_i} \right| \ll |\Omega_i| \text{ pour tout couple } i, j. \qquad \text{(I.A-47)}$$

Il est évidement une situation dans laquelle une condition du type de (47) ne pourra jamais être satisfaite, mais dans laquelle il serait pourtant nécessaire de disposer d'une méthode d'approximation similaire, et c'est celle dans laquelle on se trouve pour un système **dégénéré** : un tel système possède en effet des temps caractéristiques d'évolution infinis, à savoir ceux qui sont associés aux combinaisons linéaires des angles w_i dont les fréquences sont nulles. Nous allons dans ce qui suit montrer que la méthode définie précédemment peut aisément être étendue à ces systèmes, pour lesquels elle fournira d'ailleurs une information bien plus riche que celle donnée dans l'équation (46).

I.A.6.b — Cas d'un système dégénéré

Comme nous l'avons exposé au paragraphe I.A.5 ci-dessus, un système $d-$fois dégénéré possède d combinaisons linéaires indépendantes des angles w_i qui ont une fréquences nulle, c'est à dire qui sont constantes, et il est toujours possible dans ces conditions, de changer de Variables Action-Angle de façon à séparer les fréquences nulles, en sorte que les $n - d$ premiers couples de variables dynamiques représentent un système non-dégénéré, et que les d restants soient associés aux fréquences nulles, le hamiltonien $E_0(\mathbf{J})$ étant indépendant de ces degrés de liberté "surnuméraires", et les variables d'action **et** les variables angulaires correspondantes étant des **constantes du mouvement**. Si l'on considère alors le problème du mouvement perturbé par le potentiel $V(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ dans un système de variables dynamiques $(\mathbf{J}, \mathbf{w})$ de ce type, on constate aisément que le raisonnement précédent s'applique sans problème aux $n - d$ premiers degrés de libertés, à condition de considérer que l'on a $n + d$ constantes du mouvement, et donc que la moyenne temporelle de la perturbation, qui dépend des "paramètres de l'orbite" considérée, n'est pas une fonction des seules variables d'action, mais aussi des d dernières variables d'angle. On peut alors écrire, à l'approximation séculaire, que le mouvement moyen est régi par le hamiltonien :

$$H_1 = E_0(J_1, \cdots J_{n-d}) + \langle V \rangle (J_1, \cdots, J_n;\ w_{n-d+1}, \cdots w_n). \qquad \text{(I.A-48)}$$

Le mouvement décrit par ce hamiltonien peut en fait être scindé en deux composantes de nature différentes. La première composante, qui concerne les $n - d$ premiers degrés de liberté, c'est à dire le sous-système non-dégénéré, se traduit par des équations d'évolution analogues à celle précédemment obtenues :

$$J_i = J_i^0 = cste \quad \text{et} \quad \Omega_i = \frac{\partial H_1}{\partial J_i} = \Omega_i^0 + \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial J_i} \quad \text{pour} \quad i \leq n - d, \qquad \text{(I.A-49)}$$

tandis que la seconde composante, relative aux d degrés de liberté restants, concerne leur mouvement effectif sous l'effet d'un hamiltonien :

$$H_1' = \langle V \rangle (J_1^0 \cdots J_{n-d}^0;\ J_{n-d+1} \cdots J_n;\ w_{n-d+1} \cdots w_n), \qquad \text{(I.A-50)}$$

dans lequel les constantes J_i^0 ne sont que des paramètres. Notons que cela entraîne que aussi bien l'énergie non-perturbée $E_0(J_i^0)$ que l'énergie de perturbation $E_1 = \langle V \rangle = H_1'(J_i^0;\ J_j;\ w_j)$ sont des constantes du mouvement et non pas seulement leur somme, comme c'est aussi le cas dans le problème adiabatique. Il convient par ailleurs de constater que les deux composantes du mouvement que nous avons introduites sont encore formellement couplées, en raison de la dépendance implicite des Ω_i de l'équation (49) par rapport aux J_j et w_j qui dépendent du temps ($1 \leq i \leq n-d < j \leq n$), mais que ce couplage est purement formel et que les problèmes peuvent être résolus séparément, en raison précisément du fait que l'évolution des J_j et w_j décrite par () préserve la valeur de E_1, ainsi que sa dépendance dans les J_i^0.

Puisque les problèmes sont donc bien séparés, il suffit alors de résoudre le problème à d dimensions, par exemple, lorsque c'est possible, en en déterminant les (nouvelles) Variables Action-Angle ; notons d'ailleurs que comme les variables d'action ainsi obtenues sont des fonctions des constantes du mouvement non-perturbé J_j et w_j, ce sont encore des constantes de ce même mouvement. Il est assez facile de montrer en définitive que le nouveau jeu de Variables Action-Angle (J_j', w_j') correspondant au mouvement décrit par H_1 constitue, associé aux variables (J_i^0, w_i) $(1 \leq i \leq n-d)$, un système particulier de Variables Action-Angle pour le système complet évoluant sous l'effet de H_0 seul ; un tel système de Variables Action-Angle, qui peut parfois être obtenu à priori, à partir des symétries communes à H_0 et à V par exemple, constitue ce que nous appellerons un système de Variables Action-Angle **adapté** à la perturbation V.

Il est important de noter ici que les équations (50) concernant les variables "de fréquence nulle" (dans le problème non-perturbé) ont, comme annoncé, un intérêt physique plus important, dans la mesure où elle ne conduisent pas seulement à de petites modifications de fréquence, comme les équations (46) et (49), mais représentent bel et bien une évolution (lente mais réelle) des paramètres de l'orbite, qui de ce fait devient l'objet principal de l'étude... Nous avons montré en particulier que les orbites d'un système dégénéré étaient définissaient des sous-tores à $n-d$ dimension du tore à n dimensions compatible avec les équations générales ; l'effet d'une perturbation sera alors de faire évoluer ce sous-tore à l'intérieur de l'autre, et occuper ainsi un volume plus grand dans l'espace des phases. Lorsque le tore à n dimensions est ainsi rempli, on dit que la dégénérescence est totalement levée par la perturbation, et dans le cas contraire, où même au temps longs, l'orbite ne remplit qu'un tore de dimension comprise (strictement) entre $n-d$ et n, on n'a affaire qu'à une levée de dégénérescence partielle.

Il serait évidement utile d'illustrer notre propos par des exemples correspondant à toutes ces circonstances, mais nous ne le ferons pas pour ne pas alourdir ces développements, et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages généraux correspondants, mais aussi au paragraphe I.B où toutes ces notions serons effectivement utilisées pour décrire l'Atome d'Hydrogène...

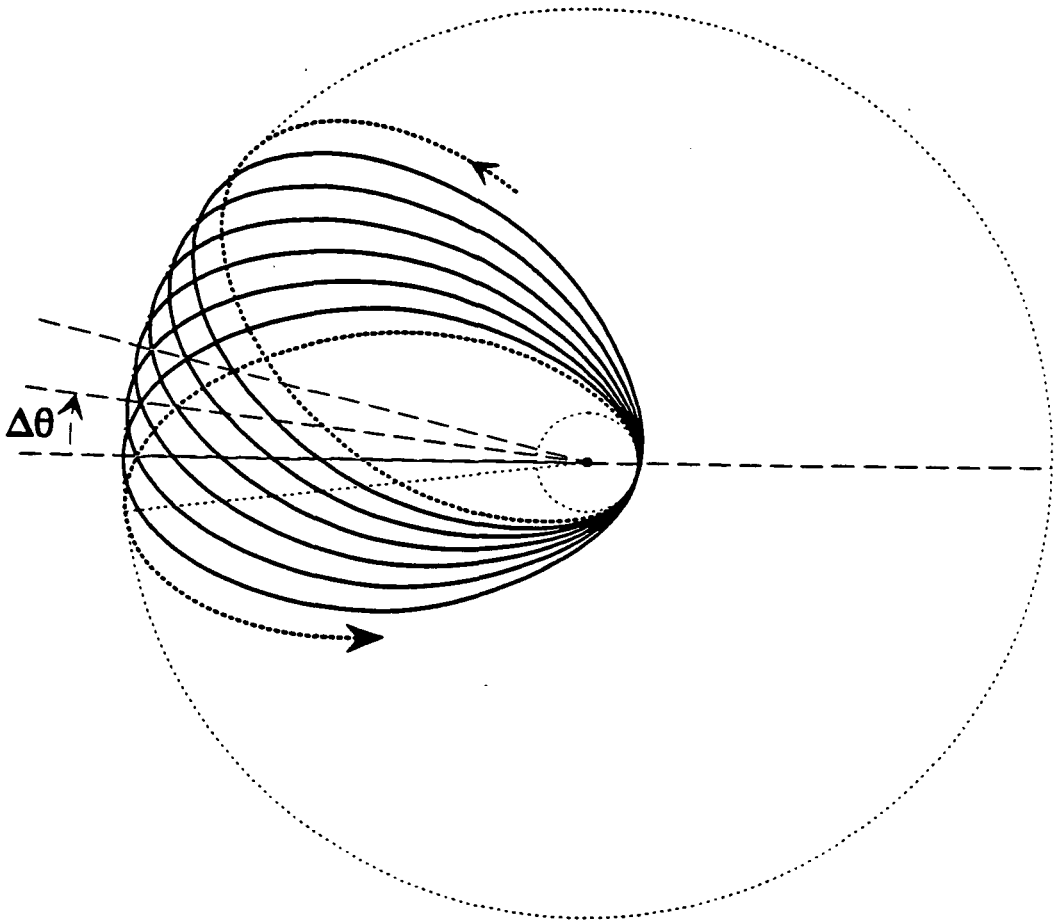


Figure n° 4 *Exemple classique de levée de dégénérescence induite par une perturbation : précession "séculaire" de l'orbite keplerienne d'une planète.*

I.A.6.c — Perturbations et Quantification

Maintenant que nous avons rappelé les principes fondamentaux de la méthode **classique** des perturbations, il nous faut envisager comment elle se concilie avec la théorie

quantique dont nous avons rappelé les principes dans les paragraphes précédents.

- Il tout à fait clair, dans le cas d'un système à une dimension, que la conservation de la variable d'action sous l'effet d'une petite perturbation est très satisfaisante de ce point de vue, puisqu'elle est compatible avec la quantification, et qu'elle indique même que si l'on fait décroître la valeur relative de V tout en lui conservant sa structure, la variable d'action exacte du système complet tend vers celle du système non-perturbé plus vite que V ne tend vers zéro...
- Pour un système à n dimensions non-dégénéré, on peut faire la même remarque, et constater ainsi une certaine "rigidité" des orbites, qui conservent leur structure en présence des petites perturbations, et restent quantifiées de la même façon...
- Enfin, dans le cas d'un système dégénéré, on constate tout l'intérêt de la méthode proposée par *Epstein* et *Schwartzschild,* dans la mesure où elle prescrit de quantifier les Variables d'actions associées aux fréquences non-nulles, qui vont effectivement rester constantes sous l'effet d'une petite perturbation, et de laisser libre précisément celles qui sont susceptibles d'évoluer : on ne quantifie ainsi que les variables qui, à un ordre donné, contribuent à l'énergie... Une perturbation se traduira alors par l'apparition de nouveaux nombres quantiques, et corrélativement, par la scission d'un niveau dégénéré en un certain nombre de niveaux moins dégénérés, séparés par des intervalles énergétiques reliés directement aux nouvelles fréquences du système.

Remarquons à propos du dernier cas, de loin le plus important, que la conjonction des méthodes classiques de perturbation, et des règles de Quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$, nous permettent de définir, à coté de l'ordre d de dégénérescence, qui est purement classique, un nouveau nombre mesurant celle-ci de façon quantique, et que nous appellerons **degré** de dégénérescence : il s'agit d'un nombre entier, caractéristique d'un niveau d'énergie donné, et qui mesure le **nombre de niveaux d'énergie** auquel il peut donner naissance sous l'effet d'une perturbation qui réduirait à $d = 0$ l'ordre de dégénérescence. On peut en effet montrer que ce nombre est indépendant de la perturbation "utilisée", mais dépend uniquement du nombre de degré de libertés, de la valeur des nombres quantiques définissant le niveau considéré, et des relations (purement classiques) qui existent éventuellement entre les différentes variables d'action. Il suffit en fait pour l'obtenir d'appliquer " brutalement" les règles de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ sans se préoccuper de la dégénérescence, de rassembler les états ayant la même énergie, et de compter ensuite combien on retrouve d'états stationnaires de nombres quantiques distincts dans chacun des niveaux d'énergie...

I.A.7 — Les Limites de l'Ancienne Théorie des Quanta

Nous ne pourrions pas conclure ce chapitre consacré au rappel des principaux concepts et outils de l'Ancienne Théorie des Quanta sans mentionner au moins brièvement ses principales limitations, qui, dès 1923, on suscité une intense réflexion, laquelle devait conduire dans les années 1925-1927, par les travaux de *De Broglie* [37], *Heisenberg* [38], *Born* et *Jordan* [39] [40], *Dirac* [41], *Schrödinger* [42] [43] *etc...*, à l'émergence d'une "Nouvelle Mécanique Quantique", qui bien sûr n'est autre que la théorie communément utilisée aujourd'hui.

En premier lieu, il faut bien dire que l'Ancienne Théorie reste très insuffisante au niveau conceptuel puisqu'elle consiste en une analyse classique du problème à laquelle sont surimposées des "conditions de quantification", dont l'origine et la signification physique restent mystérieuses. Cela se manifeste en particulier lorsqu'il existe une certaine ambigüité, comme dans le cas des systèmes dégénérés, que nous avons longuement discuté. Le problème se pose tout particulièrement dans l'insoluble question de la "quantification spatiale", qui, d'après l'expérience, semble légitime dès qu'un champ extérieur définit un axe privilégié, mais reste relativement aberrante dans le cas contraire.

En second lieu, on peut citer les problèmes posés par la prise en compte systématique des effets liés au "spin" de l'électron : bien qu'il soit possible de faire quelques hypothèses ad-hoc pour reproduire qualitativement les observations, une méthode générale manque cruellement pour décrire de façon cohérente dans le cadre de cette théorie les multiplets impairs, l'effet *Zeeman* anormal, les facteurs gyromagnétiques atomiques, et tout simplement pour interpréter l'existence de moments cinétiques demi-entiers...

Ensuite, il faut mentionner l'incapacité totale de la théorie à décrire des systèmes non-liés, comme dans les problèmes de collisions par exemple. Plus généralement, la théorie ne donne aucune méthode pour décrire les problèmes dépendant du temps en dehors des deux cas extrêmes des transformations adiabatiques et des transitions radiatives, les premières correspondant à la conservation des variables d'action, et donc des nombres quantiques correspondants, les secondes à des variations brutales de ceux-ci associées à un échange d'énergie quantifié avec le rayonnement. Toute tentative pour décrire le régime intermédiaire semble de plus condamnée d'avance, puisque nécessairement fondée sur le déterminisme classique, elle devrait concilier évolution continue et quantification des variables d'action, à moins d'admettre, pour décrire l'évolution d'un système, la coexistence simultanée — mais selon quelles règles ? — de plusieurs états stationnaires...

---

[37] *L.De Broglie Nature 112, 540 (1923)*

[38] *W.Heisenberg Zeits.f.Phys. 33, 879 (1925)*

[39] *M.Born, P.Jordan Zeits.f.Phys. 34, 858 (1925)*

[40] *Born, Jordan, Heisenberg Zeis.f.Phys. 35, 557 (1926)*

[41] *P.A.M.Dirac Proc.Roy.Soc. 109, 642 (1925)*

[42] *E.Schrödinger Ann.d.Phys. 79, 361 et 489 (1925)*

[43] *E.Schrödinger Ann.d.Phys. 80, 437 (1926)*

Mentionnons enfin, bien qu'elles sortent du cadre de nos préoccupations, les difficultés les plus graves rencontrées dans le traitement du spectre des atomes héliumoïdes, et plus généralement l'inadéquation rédhibitoire avec l'expérience qui apparaît dans l'étude des systèmes à plusieurs électrons actifs : le Principe d'exclusion de *Pauli* [44] dans sa forme élémentaire quasi-classique fournit une règle ad-hoc pour remplir les couches correctement, mais ne permet en un aucun cas de prendre en compte les effets spécifiquement quantique d'**échange entre les électrons**...

Il est clair, évidement, que la clef de la plupart de ces problèmes réside dans la structure vectorielle de l'espace des états de la Mécanique Quantique, et donc dans la possibilité qui est la sienne de décrire une superposition des états différents, avec en contrepartie la nécessite d'introduire une nouvelle forme de déterminisme, de type probabiliste, source, on le sait de nouvelles difficultés conceptuelles... Cette structure linéaire permet ainsi de résoudre les paradoxes liés aux systèmes dégénérés, comme celui de la quantification spatiale des orbites, ou encore les problèmes dépendant du temps, en montrant clairement que les états stationnaires ne constituent qu'un point de vue particulier parmi d'autres, qui n'est évidement adapté qu'à des problèmes indépendants du temps !

Malgré ces carences, l'Ancienne Théorie des Quanta n'en revêt pas moins un intérêt certain, du fait qu'elle établit un pont entre le monde quantique et les représentations classiques que nous pouvons nous en faire... Elle permet parfois de comprendre le rôle joué par la constante de *Planck*, ainsi que la nature de la Limite des Grands Nombres Quantiques, dans laquelle celle-ci peut être considérée pour infiniment petite, la structure discontinue des états stationnaires devenant imperceptible.

Remarquons par ailleurs que l'indétermination des variables angulaires, implicitement postulée, est de nature fondamentalement quantique (Principe d'Indétermination de *Heisenberg*) dans l'exacte mesure où l'on a assigné des valeurs déterminées à leurs variables **conjuguées** : quoique sans le savoir, la première Théorie des Quanta a donc raison de les "ignorer" .

Il convient de noter enfin que la notion d'**état stationnaire,** introduite par *Bohr*, est généralement assimilée **à tort** à celle de trajectoire ou orbite stationnaire : un état quantique (au sens de l'ancienne théorie) est défini par la donnée des n nombres quantiques associés à chacune des variables d'action, et il est décrit par l'action de *Hamilton* $S(\mathbf{J},\mathbf{q},t) = S^*(\mathbf{J},\mathbf{q}) - E(\mathbf{J})t$, laquelle contient l'ensemble des trajectoires classiques compatibles avec les nombres quantiques considérés. Cela permet de comprendre pourquoi ce même état quantique (au sens de la Mécanique Quantique), déterminé par le choix de n valeurs propres pour les n observables de l'"E.C.O.C." correspondant au système de Variables Action-Angle considéré, ne correspond pas — en général — à une trajectoire classique, mais à une "famille" de trajectoires, laquelle peut être définie de diverses façons ; nous discuterons ultérieurement, dans le cas de l'Atome d'Hydrogène, les circonstances dans lesquelles on peut obtenir une correspondance plus étroite entre une telle "orbitale" et une trajectoire...

---

[44] *W.Pauli Zeits.f.Phys. 36, 336 (1926)*

CHAPITRE I.B

THÉORIE SEMI-CLASSIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

I.B.1 — Rappel des résultats classiques

Nous considérons ici le problème dit "de *Kepler-Coulomb*", c'est à dire celui du mouvement d'une particule de masse m dans un champ de force donné par :

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -K\frac{\mathbf{r}}{r^3} \tag{I.B-1}$$

qui dérive du potentiel :

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{K}{r} \tag{I.B-2}$$

(où $\mathbf{r}$ est le rayon-vecteur joignant le centre de force à la particule, $r \equiv \|\mathbf{r}\|$ est la distance correspondante, et K est une constante positive). Cette loi de force correspond à la fois à la loi de *Newton* pour l'attraction gravitationnelle ($K = \mathcal{G}Mm$), et à la loi de *Coulomb* pour l'attraction de deux charges de signe opposé ($K = -Qq/4\pi\epsilon_0$).

Nous supposons que la séparation des degrés de liberté internes et externes à déjà été faite par la méthode habituelle du Problème à Deux Corps, et donc que m et $\mathbf{r}$ sont les grandeurs relatives à la "particule fictive" associée au mouvement relatif des deux corps, qui dans le cas de l'Atome d'Hydrogène est très proche de celui de l'électron.

I.B.1.a — Résolution des équations de *Newton* Intégrales premières

Comme chacun sait, la résolution des équations de *Newton* pour ce problème conduit aux résultats suivants :

- L'énergie $E = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} - \frac{K}{r}$ est conservée ;
- Le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}$ est conservé, ce qui traduit l'invariance par rotation (isotropie) du problème considéré ; le mouvement a donc lieu dans le plan normal à $\mathbf{L}$;

- La trajectoire, obtenue par élimination du temps dans les équations du mouvement, est une conique dont le centre attracteur occupe l'un des foyers (première loi de *Kepler*), d'équation polaire :

$$r(\theta) = \frac{\mathbf{L}^2/mK}{1 + \mathcal{A}\cos(\theta - \theta_0)}\ , \tag{I.B-3}$$

où la constante $\mathcal{A}$ est l'excentricité de la conique ($0 \leq \mathcal{A} < +\infty$) et θ_0 l'angle polaire du péricentre ;

- Dans le cas d'un état lié ($E < 0$), celle-ci est une ellipse (excentricité $0 \leq \mathcal{A} < 1$) de demi-axes :

$$a = \frac{K}{-2E} = \frac{L^2/mK}{1 - \mathcal{A}^2} \quad \text{et} \quad b = a\sqrt{1 - \mathcal{A}^2} = \frac{L}{\sqrt{-2mE}} \tag{I.B-4}$$

qui est parcourue, à vitesse aréolaire constante (deuxième loi de *Kepler*), en un temps :

$$T = 2\pi\sqrt{m/K}\,a^{3/2} = 2\pi\sqrt{\frac{mK^2}{(-2E)^3}}, \tag{I.B-5}$$

(troisième loi de *Kepler*).

L'équation horaire du mouvement peut être écrite en paramétrant l'ellipse par l'"anomalie excentrique" u telle que :

$$\mathrm{tg}\left(\frac{\theta - \theta_0}{2}\right) = \sqrt{\frac{1 + \mathcal{A}}{1 - \mathcal{A}}}\,\mathrm{tg}\left(\frac{u}{2}\right), \tag{I.B-6}$$

dont la signification géométrique est rappelée sur la figure I.5. On a alors, en prenant l'axe des x le long du grand axe, celui des y le long du petit axe, et l'origine au foyer :

$$\begin{cases} r = a(1 - \mathcal{A}\cos(u)) \\ x = a(\cos(u) - \mathcal{A}) \\ y = a\sqrt{1 - \mathcal{A}^2}\sin(u) \end{cases} \tag{I.B-7}$$

et l'équation dite "de *Kepler*" :

$$\frac{2\pi}{T}t = u - \mathcal{A}\sin(u) \tag{I.B-8}$$

Enfin, l'identité suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = \boldsymbol{\omega} \times \left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = \left(\frac{\mathbf{L}}{mr^2}\right) \times \left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = \frac{1}{mK}\mathbf{f} \times \mathbf{L} = \frac{1}{mK}\left(\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right) \times \mathbf{L} \tag{I.B-9}$$

utilisant explicitement la forme de la loi de force, permet de construire la constante du mouvement spécifique du problème de *Kepler-Coulomb*, **le vecteur de** *Laplace-Runge-Lenz* :

$$\vec{\mathcal{A}} = \frac{1}{mK}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) - \left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \tag{I.B-10}$$

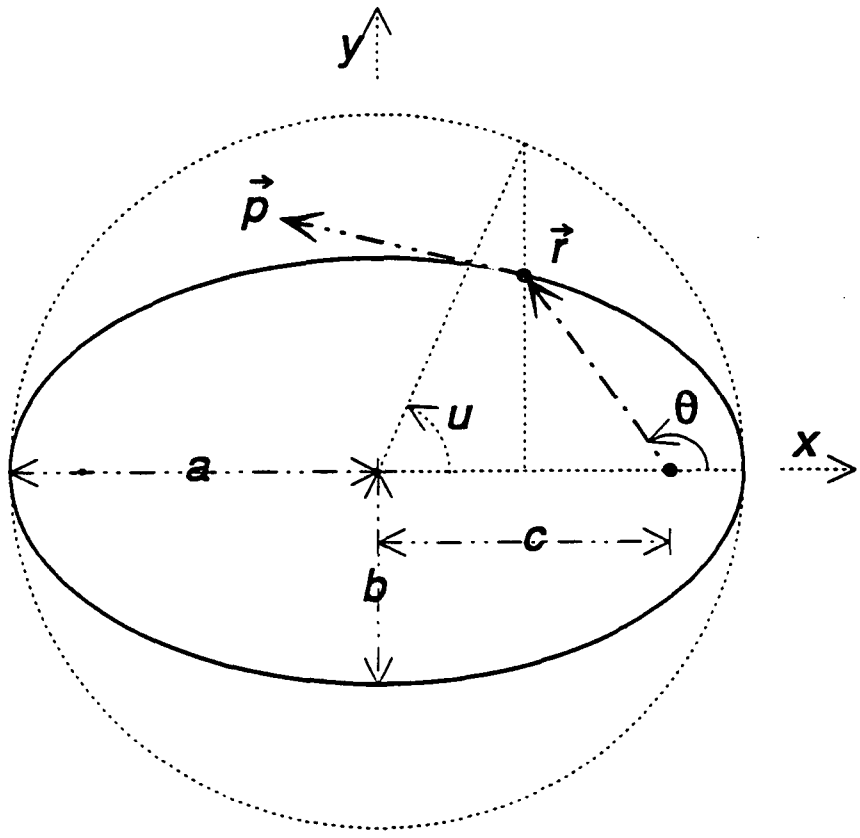


Figure n° 5 *L'ellipse keplerienne et ses différents paramètres, dont en particulier l'anomalie excentique u.*

qui traduit la symétrie particulière du potentiel en $1/r$, et fait que les trajectoires sont des courbes fermées. En particulier, la moyenne temporelle du vecteur $\mathbf{r}$ est non-nulle, et est donnée par la relation :

$$\langle \mathbf{r} \rangle = -\frac{3a}{2}\vec{\mathcal{A}} \,. \tag{I.B-11}$$

On montre facilement que :

$$\mathbf{L} \cdot \vec{\mathcal{A}} = 0 \,, \tag{I.B-12}$$

et :

$$\mathcal{A}^2 = 1 + \frac{2\mathbf{L}^2 E}{mK^2} \,. \tag{I.B-13}$$

Les relations (12) et (13) montrent que, parmi les sept variables dynamiques qui sont des constantes du mouvement données par E, $\mathbf{L}$ et $\vec{\mathcal{A}}$, il y en a seulement cinq d'indépendantes (par exemple les trois composantes de $\mathbf{L}$ et les coordonnées polaires de $\vec{\mathcal{A}}$, $\mathcal{A}$ et θ_0, dans le plan normal à $\mathbf{L}$), lesquelles définissent entièrement la trajectoire dans l'espace, mais

laissent indéterminée la position initiale sur l'orbite. En particulier, on obtient de façon très simple l'équation polaire de la trajectoire en écrivant :

$$\vec{\mathcal{A}} \cdot \mathbf{r} = \mathcal{A} r \cos(\theta - \theta_0) = \frac{\mathbf{L}^2}{mK} - r, \tag{I.B-14}$$

ce qui redonne l'équation (3), tout en établissant que la longueur $\mathcal{A}$ de $\vec{\mathcal{A}}$ est exactement l'excentricité de l'orbite (que nous avions déjà notée ainsi en anticipant sur ce résultat).

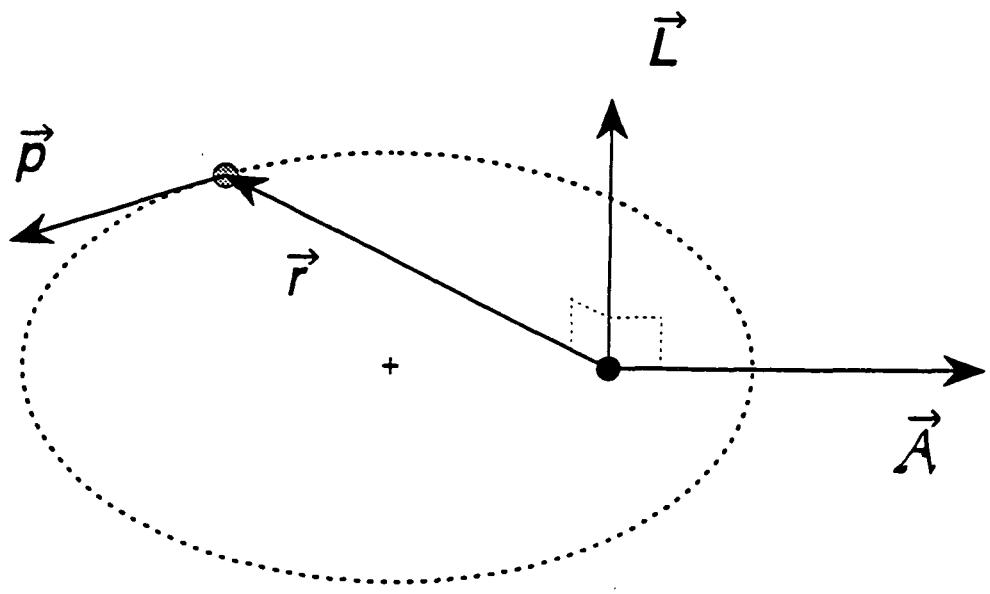


Figure n° 6 *Les variables dynamiques de l'ellipse keplerienne : position* **r**, *impulsion* **p**, *et les deux constantes du mouvement vectorielles* **L** *et* $\vec{\mathcal{A}}$.

I.B.1.b — Méthode de *Hamilton-Jacobi* en coordonnées sphériques

Le potentiel considéré étant un cas particulier de potentiel central, il découle du § I.A.5.a que le moment cinétique **L** est conservé, que l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaires se sépare et que les variables d'action associées aux variables angulaires φ et θ s'écrivent :

$$\begin{cases} J_\varphi = |M| \\ J_\theta = L - |M| \end{cases} \tag{I.B-15}$$

où M et L sont respectivement la projection de **L** sur l'axe polaire et sa longueur totale.

A partir de l'équation (I.A-35-b) et de l'expression (2) du potentiel, on obtient finalement :

$$J_r(E, L, M) = \frac{1}{2\pi} \oint \pm \sqrt{2m\left(E - \frac{K}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} dr = \sqrt{\frac{mK^2}{-2E}} - L. \tag{I.B-16}$$

En prenant alors les J comme variables, il vient :

$$\begin{cases} M = \pm J_\varphi \\ L = J_\theta + J_\varphi \\ E = -\dfrac{mK^2}{2(J_r + J_\theta + J_\varphi)^2} \end{cases} \qquad \text{(I.B-17-a-b-c)}$$

On peut alors construire les variables d'angle w_r, w_θ, et w_φ à partir de l'expression complète de $\mathcal{S}^*(r,\theta,\varphi;\ J_r, J_\theta, J_\varphi) = \mathcal{S}_r^* + \mathcal{S}_\theta^* + \mathcal{S}_\varphi^*$, qui s'écrit en terme de fonctions élémentaires :

$$\begin{cases} \mathcal{S}_\varphi^*(\varphi;\ J_\varphi) = J_\varphi \varphi + cste \\ \mathcal{S}_\theta^*(\theta;\ J_\varphi, J_\theta) = \pm(J_\varphi + J_\theta)\left\{\sin\Theta \arcsin\left[\dfrac{\operatorname{cotg}\theta}{\operatorname{cotg}\Theta}\right] - \arcsin\left[\dfrac{\cos\theta}{\cos\Theta}\right]\right\} \\ \mathcal{S}_r^*(r;\ J_\varphi, J_\theta, J_r) = J \arcsin\left[\dfrac{\frac{r}{R}+1}{\sqrt{1-\left(\frac{L}{J}\right)^2}}\right] + L \arcsin\left[\dfrac{\frac{RL^2}{rJ^2}-1}{\sqrt{1-\left(\frac{L}{J}\right)^2}}\right] \cdots \\ \qquad \cdots + J\sqrt{\dfrac{2r}{R} - \left(\dfrac{r}{R}\right)^2 - \left(\dfrac{L}{J}\right)^2} \end{cases} , \qquad \text{(I.B-18)}$$

où l'on a posé, $\Theta = \arcsin(M/L)$, $J = \sqrt{mK^2/-2E}$, et $R(J) = J^2/mK$; nous n'en donnerons cependant pas ici l'expression, qui est relativement compliquée (sauf pour $w_\varphi \equiv \varphi$), et ne présente pas d'intérêt particulier.

L'énergie ne dépend que de la somme des trois variables d'action, le système est donc **entièrement dégénéré**. La dégénérescence des variables angulaires est, nous l'avons vu, liée à la conservation de **L** et à la planéité de la trajectoire. Par contre, la dégénérescence totale qui apparaît ici est un fait remarquable, traduisant l'existence d'un symétrie supplémentaire. On en rend compte très simplement en invoquant l'existence de cinq constantes du mouvement indépendantes mise en évidence au § a) ci-dessus : dans l'espace des phases, le tore sur lequel s'inscrit le mouvement est de dimension $6 - 5 = 1$, ce qui implique que la trajectoire soit fermée et le mouvement périodique ; les trois angles évoluent donc avec la même pulsation :

$$\Omega(J) = \frac{2\pi}{T(J)} = \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{mK^2}{J^3} \quad \text{où} \quad J = (J_r + J_\theta + J_\varphi) \qquad \text{(I.B-19)}$$

La séparation des fréquences nulles s'effectue ici très aisément en prenant comme nouvelles Variables Action-Angle :

$$\begin{cases} M = J_\varphi \\ L = J_\varphi + J_\theta \\ J = J_\varphi + J_\theta + J_r \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \chi = w_\varphi - w_\theta - w_r \\ \psi = w_\theta - w_r \\ \varpi = w_r \end{cases} \qquad \text{(I.B-20)}$$

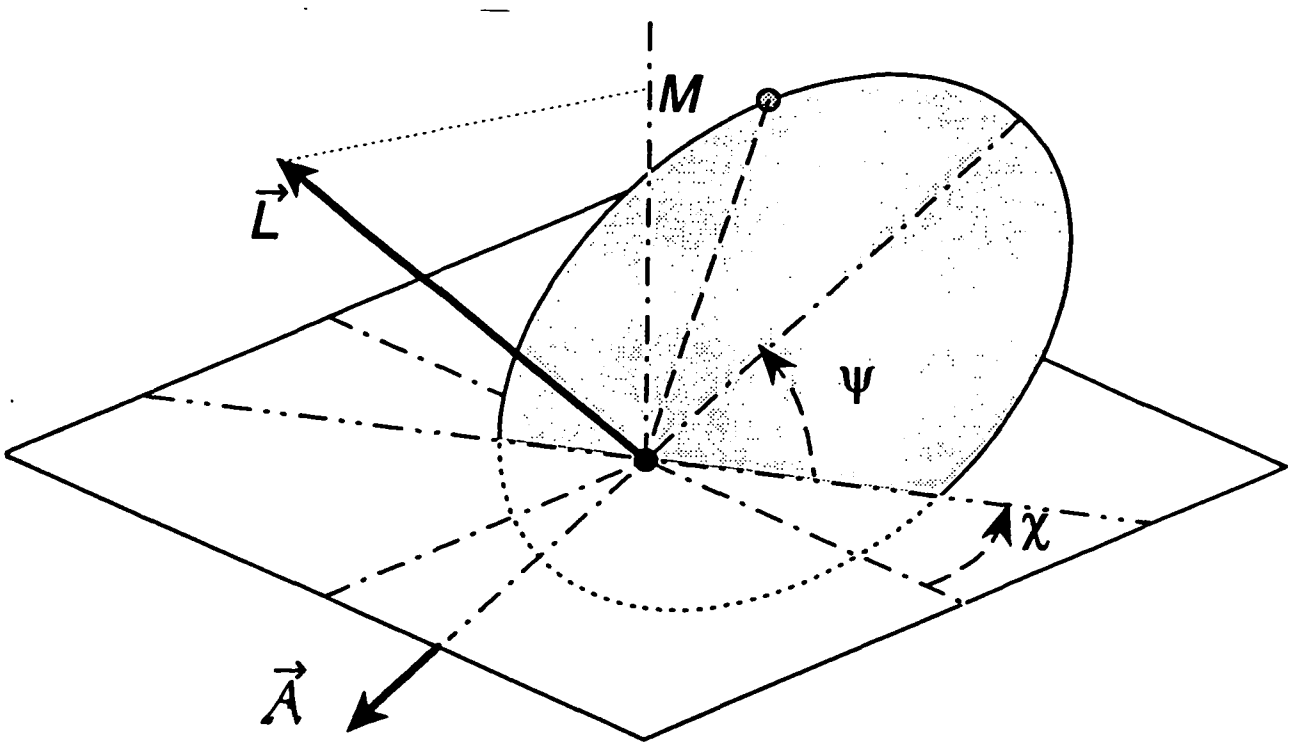


Figure n° 7 *Les variables action-angle de Delaunay L, ψ M, χ, et leur interprétation géométrique.*

telles que $E(J, L, M) = E(J)$, d'où $\Omega_J = \Omega$, $\Omega_L = \Omega_M = 0$, qui sont connues et utilisées en astronomie sous le nom de "variables de *Delaunay* [45]".

Les nouvelles variables d'action ont l'avantage d'avoir une signification physique évidente, tandis que les variables d'angle constantes χ et ψ ont une interprétation géométrique simple : soit en effet **u** la direction de la trace du plan de l'orbite dans le plan azimutal ; alors χ est l'azimut de **u**, et ψ est l'angle entre **u** et le grand axe de l'ellipse (cf figure I.7). Les variables de *Delaunay* ont en outre l'avantage de se prêter directement au calcul des perturbations sur l'ellipse keplerienne, et c'est la raison de leur utilisation extensive en astronomie.

I.B.1.c — Méthode de *Hamilton-Jacobi* en coordonnées paraboliques

Les coordonnées paraboliques ont été introduites en 1916 par *Epstein* et *Schwartzschild* pour traiter le problème de *Kepler-Coulomb* en présence d'un champ

[45] *C.Delaunay Th^ie. du Mouvement de la Lune - Mémoires 18 et 29 à l'Académie.d.Sciences (1860-1867)*

électrique uniforme (effet *Stark* de l'Atome d'Hydrogène). Ces coordonnées jouent un rôle important, analogue à celui des coordonnées sphériques, dans la théorie de l'atome d'hydrogène, car elles en exploitent les symétries de façon différente et complémentaire. Le lecteur désireux de reprendre les définitions et formules fondamentales relatives à ces coordonnées est invité à se reporter à l'Appendice B_I où elles sont rappelées.

En coordonnées paraboliques comme en coordonnées sphériques, les rotations autour de l'axe polaire, qui laissent invariant le hamiltonien, n'affectent que l'angle φ : celui-ci est donc cyclique, et se sépare trivialement de l'équation *Hamilton-Jacobi* stationnaire, en posant $P_\varphi = M$ d'où $J_\varphi = |M|$, cette grandeur constante représentant comme précédemment la projection sur l'axe polaire du moment cinétique **L**.

L'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire partielle alors obtenue s'écrit :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\xi}{4(\xi+\eta)}\left(\frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial \xi}\right)^2 + \frac{\eta}{4(\xi+\eta)}\left(\frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial \eta}\right)^2 + \frac{M^2}{4\xi\eta}\right) - \frac{2K}{\xi+\eta} - E = 0, \qquad \text{(I.B-21)}$$

et peut donc, après multiplication par $(\xi + \eta)$, être séparée en scindant — de façon *apparemment artificielle* — le potentiel coulombien en deux contributions, ce qui conduit aux équations partielles :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial S_1}{\partial \xi}\right)^2 + \dfrac{(M/2)^2}{2m}\dfrac{1}{\xi^2} - \dfrac{KZ_1/2}{\xi} = \dfrac{E}{4} \\ \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial S_2}{\partial \eta}\right)^2 + \dfrac{(M/2)^2}{2m}\dfrac{1}{\eta^2} - \dfrac{KZ_2/2}{\eta} = \dfrac{E}{4} \end{cases} \quad \text{avec} \quad Z_1 + Z_2 = 1\ . \qquad \text{(I.B-22)}$$

Ces équations sont formellement identiques à celle satisfaite par l'action radiale en coordonnées sphériques ; on en déduit alors de façon immédiate :

$$\mathcal{S}_p^*(J_1, J_2, M;\ w_1, w_2, \varphi) = S(J_1, M;\ w_1) + S(J_2, M;\ w_2) + M\varphi, \qquad \text{(I.B-23)}$$

où la fonction S n'est autre que celle donnant l'action radiale en coordonnées sphériques (équ. (I.B-18)), au remplacement près de K par $ZK/2$, et de E et L par $E/4$ et $|M|/2$. On obtient donc de même :

$$\begin{cases} J_1 \equiv J_\xi = \sqrt{\dfrac{m}{-2E}}KZ_1 - \dfrac{|M|}{2} \\ J_2 \equiv J_\eta = \sqrt{\dfrac{m}{-2E}}KZ_2 - \dfrac{|M|}{2} \end{cases} \quad \text{avec toujours} \quad J_\varphi = |M| \qquad \text{(I.B-24)}$$

d'où on tire, en posant $J = J_1 + J_2 + J_\varphi$:

$$E(J_1, J_2, J_\varphi) = -\frac{mK^2}{J^2} = -\frac{mK^2}{(J_1 + J_2 + J_\varphi)^2} \qquad \text{(I.B-25)}$$

et

$$\begin{cases} J_1 = JZ_1 - \dfrac{|M|}{2} \\ J_2 = JZ_2 - \dfrac{|M|}{2} \\ J_\varphi = |M| \end{cases} . \qquad \text{(I.B-26)}$$

Si on retrouve bien-sûr la même dégénérescence totale qu'en coordonnées sphériques, il est important d'essayer de comprendre comment elle apparaît. On peut tout d'abord constater que, pour tout potentiel central, le hamiltonien est invariant par symétrie par rapport au plan azimutal, et que cette symétrie échange simplement les rôles de ξ et η : il est donc normal que ces deux variables évoluent à la même fréquence : on obtient ainsi une dégénérescence systématique d'ordre 1. La dégénérescence totale (*i.e.* d'ordre 2) obtenue ici résulte donc d'une symétrie supplémentaire que nous nous efforcerons de préciser ultérieurement. Dans cette perspective, il est intéressant d'élucider la signification des constantes de séparation Z_1 et Z_2 ; en éliminant l'énergie E entre les deux équations (22), on obtient :

$$\left(\frac{Z_2}{\eta} - \frac{Z_1}{\xi}\right) = \frac{1}{mK}\left\{(p_\eta^2 - p_\xi^2) + \frac{M^2}{4}\left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{\xi^2}\right)\right\}$$

ce qui donne, réécrit en terme des coordonnées cylindriques ρ, φ, z et du rayon $r \equiv \sqrt{\rho^2 + z^2}$:

$$\frac{(Z_2 - Z_1)r + z}{\rho^2} = \frac{1}{\rho^2}\frac{r}{mK}\left\{zp_\rho^2 - \rho p_\rho p_z + p_\varphi^2 \frac{z}{\rho^2}\right\}$$

d'où, en définitive :

$$Z_2 - Z_1 = \mathcal{A}_z \qquad \text{(I.B-27)}$$

où $\mathcal{A}_z$ est la composante selon l'axe polaire du vecteur de *Laplace-Runge-Lenz* $\mathcal{A}$.

La séparabilité en coordonnées paraboliques apparaît ainsi étroitement liée au fait que $\mathcal{A}_z$ soit une constante du mouvement. En revanche, ni la conservation des autres composantes de ces vecteurs, ni celle de leur longueur, n'est ici prise en compte : c'est elle qui est responsable de la dégénérescence supplémentaire observée. Remarquons que le choix des coordonnées paraboliques permet donc de faire jouer un rôle relativement symétrique aux composantes selon l'axe polaire des deux vecteurs $\mathbf{L}$ et $\vec{\mathcal{A}}$.

Pour rendre la structure des équations encore plus symétrique, on introduit généralement le vecteur de *Laplace-Runge-Lenz* **réduit** $\mathbf{A}$ en réécrivant l'équation (13) sous la forme :

$$-\frac{mK^2}{2E} = \mathbf{L}^2 + \left(\frac{mK^2}{-2E}\right)\mathcal{A}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2 \quad \text{d'où} \quad E = -\frac{mK^2}{(\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2)} \qquad \text{(I.B-28)}$$

à condition de poser :

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{mK^2}{-2E}}\vec{\mathcal{A}} = J\vec{\mathcal{A}} . \qquad \text{(I.B-29)}$$

Les équations (26) et (27) donnent alors plus simplement :

$$J_2 - J_1 = J(Z_2 - Z_1) = A_z \; ; \qquad \text{(I.B-27-bis)}$$

Dans ces conditions, la séparation des fréquences nulles se fait naturellement en prenant les nouvelles Variables Action-Angle définies par :

$$\begin{pmatrix} J \\ A \\ M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_\varphi \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} w_J \\ w_A \\ w_M \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_\varphi \end{pmatrix} \qquad \text{(I.B-30)}$$

ou inversement :

$$\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_J \\ w_A \\ w_M \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_\varphi \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J \\ A \\ M \end{pmatrix} \qquad \text{(I.B-30-bis)}$$

ce qui conduit à :

$$E(J, A, M) = -\frac{mK^2}{2J^2} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} \omega_J = \Omega \\ \omega_A = 0 \\ \omega_M = 0 \end{cases} \qquad \text{(I.B-31)}$$

On pourrait s'étonner de l'utilisation d'une transformation à coefficients non entiers et de déterminant différent de ± 1; on rappelle cependant que la démonstration donnée dans l'Appendice A_I n'est rigoureuse que dans le cas de non dégénérescence, et que, dans la situation présente, la structure des développement de *Fourier* de ξ et η en fonction des angles correspondants est telle que les critères de périodicité pour les nouveaux angles sont effectivement vérifiés[1].

[1] *cf.* § I.A.5.d, quoique la méthode employée ici soit légèrement différente de la méthode générale qui y est exposée.

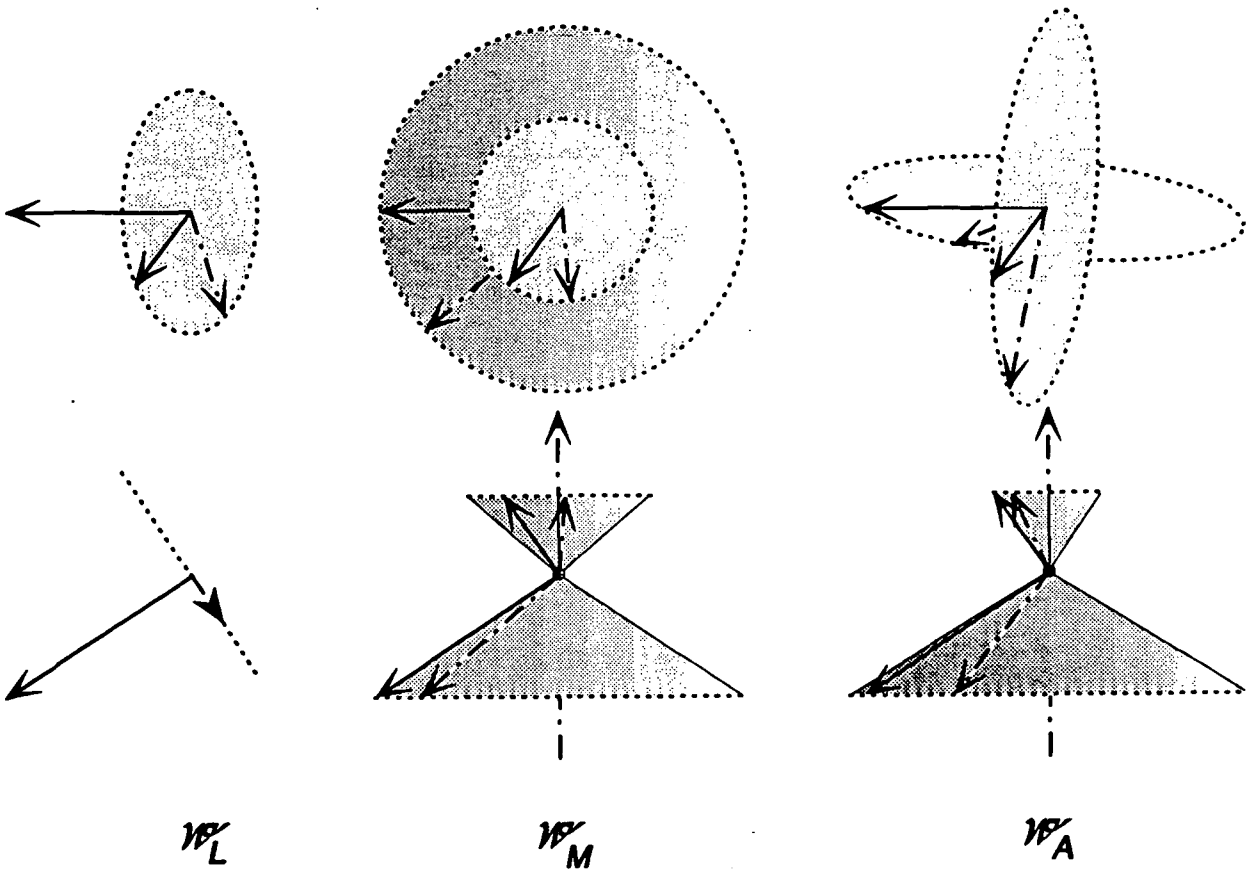


Figure n° 8 *Vues de dessus et de face des surfaces balayées par les vecteurs* **L** *et* **A** *lorsqu'on fait varier les variables angulaires conjuguées de L (variables sphériques), de M (var. sphériques* **ou** *paraboliques), et de A (var. paraboliques). Dans les états stationnaires correspondants, deux de ces trois variables d'angle sont indéterminées, selon s'il s'agit d'un état sphérique ou parabolique, et prennent donc toutes les valeurs compatibles celles des variables d'action correspondantes, sans qu'il y ait de mouvement associé. En revanche, ces variables d'angle se mettent à précesser lorqu'on applique une perturbation sensible à la variable d'action conjugée, les exemples fondamentaux étant, pour w_L les effets relativites, pour w_M l'effet Zeeman, et pour w_A l'effet Stark.*

I.B.2 — Quantification B-W-S de l'Atome d'Hydrogène

A partir des résultats du paragraphe précédent, nous allons maintenant appliquer les principes généraux exposés au I.A.3 ci-dessus pour construire les états stationnaires de l'Atome d'Hydrogène isolé, et ce en utilisant successivement les variables sphériques et paraboliques. Nous prolongerons ensuite cette étude en analysant comment les résultats obtenus généralisent les premiers résultats de *Bohr* relatifs aux seules orbites circulaires, et préfigurent la description quantique du même problème par la théorie de *Schrödinger*. Nous appuyant sur cette analyse, nous dégagerons les ordres de grandeur fondamentaux

des différentes grandeurs atomiques tout en introduisant les notations qui nous serons utile pour la suite de ce mémoire.

Il importe de souligner que, en raison des conditions de quantification que nous avons adoptées, les résultats obtenus ne sont pas exactement ceux que l'on trouve dans l'article original de *Sommerfeld* [14], ni dans les ouvrages de physique atomique datant des années 1915-1930, faisant une place importante à cette "première théorie des quanta", et parmi lesquels il faut au moins citer les traités de *Bohr* "On the quantum theory of lines spectra" [46], et celui de *Sommerfeld* "Atombau und Spektallinien" [47].

Comme nous l'avons vu, cette modification des conditions de quantification nous permet de nous affranchir des problèmes rencontrés par la théorie "historique" pour définir le caractère entier ou demi-entier[1] des nombres quantiques, et plus largement, les valeurs qui leur sont accessibles[2].

Par contre, on gardera à l'esprit que l'approche semi-classique n'est pleinement justifiée que dans la limite des grands nombres quantiques, même si dans le cas de l'Atome d'Hydrogène elle conduit, pour les énergies par exemple, au résultat "exact". Notre propos dans ce chapitre I.B sera donc essentiellement de montrer que, pour les atomes circulaires, et plus largement pour décrire les états de Rydberg de grand moment angulaire, une approche du type de celle de l'Ancienne Théorie des Quanta est, qualitativement au moins, tout à fait satisfaisante...

I.B.2.a — Quantification en coordonnées sphériques

L'application des règles de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ aux trois variables d'action J_φ, J_θ et J_r s'écrit :

$$\begin{cases} J_\varphi = n_\varphi \hbar \\ J_\theta = (n_\theta + 1/2)\hbar \quad \text{où} \quad n_\varphi, n_\theta, n_r \in \mathbb{N}\ , \\ J_r = (n_r + 1/2)\hbar \end{cases} \tag{I.B-32}$$

et en termes des variables M, L, et J :

$$\begin{cases} M = m\hbar & \text{où} \quad m = \pm n_\varphi & \text{donc} \quad m \in \mathbb{Z} \\ L = (\ell + 1/2)\hbar & \text{où} \quad \ell = n_\theta + n_\varphi & \text{donc} \quad \ell \in \mathbb{Z}, \ell \geq |m| \\ J = n\hbar & \text{où} \quad n = n_r + n_\theta + n_\varphi + 1 & \text{donc} \quad n \in \mathbb{N}^*, n \geq \ell + 1 \end{cases} . \tag{I.B-33}$$

---

[14] A.Sommerfeld Ann.d.Phys. 51, 1 (1916)

[46] *N.Bohr "On the quantum theory of lines spectra" part I/II (1918) - part III (1923) (Copenhague). - Trad. all. "Über Die Quantentheorie der Linienspektren" Braunschweig (1923)*

[47] *A.Sommerfeld "Atombau und Spektallinien" Braunschweig 1919-1924-1929-1934 etc...*

[1] On pourra consulter par exemple l'article très important de Born et Heisenberg sur les polarisabilités ioniques [156], et constater que leur propos est longuement précédé d'une discussion sur ce point, le verdict étant rendu dans ce cas à partir de données expérimentales !

[2] On trouve par exemple dans les réf. [46] et [47] les inégalités $0 < \ell \leq n$

Les niveaux d'énergie sont donc exactement ceux obtenus par *Bohr* en ne considérant que les orbites circulaires :

$$E(n) = -\frac{mK^2}{\hbar^2}\frac{1}{2n^2} \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N}^*, \tag{I.B-34}$$

à ceci près que n n'est plus ici le seul nombre quantique, mais comme il détermine l'énergie, il est appelé nombre quantique *principal*.

Si le choix des trois nombres quantiques (n, ℓ, m) fixe certains paramètres de l'ellipse : énergie, moment cinétique total, excentricité, grand et petit axe, angle entre le plan orbital et l'axe polaire, il laisse indéterminée l'orientation exacte de l'orbite dans l'espace ; elle serait entièrement précisée par la donnée des angles de *Delaunay* χ et ψ (variables conjuguées de M et L) qui sont cependant indéterminés conformément aux règles énoncées au § I.A.5.c.

En particulier, le moment cinétique $\mathbf{L}$ est situé sur un cône de demi-angle au sommet $\alpha = \arccos\left(\frac{m}{\ell+1/2}\right) = \pi/2 - \Theta$, sans qu'il soit possible d'en dire plus ; il serait faux de dire, comme on l'entend parfois, que $\mathbf{L}$ décrit ce cône en précessant autour de l'axe polaire, puisque la fréquence associée à l'angle χ est nulle[1] !

Comme indiqué au I.A.5-6 la dégénéréscence du problème classique se traduit, après quantification, par l'existence d'un certain nombre d'états stationnaires distincts de même énergie, ce nombre d étant appelé "degré de dégénérescence quantique" du niveau d'énergie considéré. Ici, le degré de dégénérescence du niveau n est donc le nombre de couples (ℓ, m) compatibles avec la valeur de n :

$$d(n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 1 = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2 \tag{I.B-35}$$

I.B.2.b — Quantification en coordonnées paraboliques

De même que ci-dessus, on écrit les conditions $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$:

$$\begin{cases} J_\varphi = n_\varphi \hbar \\ J_1 = (n_1 + 1/2)\hbar \quad \text{où} \quad n_\varphi, n_1, n_2 \in \mathbb{N} \\ J_2 = (n_2 + 1/2)\hbar \end{cases} \tag{I.B-36}$$

où n_1 et n_2 sont appelés "nombres quantiques paraboliques" . On en déduit :

$$\begin{cases} M = m\hbar & \text{où} & m = \pm n_\varphi & \text{donc} & m \in \mathbb{Z} \\ A = k\hbar & \text{où} & k = n_2 - n_1 & \text{donc} & k \in \mathbb{Z} \\ J = n\hbar & \text{où} & n = n_1 + n_2 + n_\varphi + 1 & \text{donc} & n \geq |k| + 1, n \geq |m| + 1 \\ & & & & \text{et} \quad k + m \equiv n - 1 \bmod 2 \end{cases} \tag{I.B-37}$$

[1] Il n'en sera plus de même, bien sûr, en présence d'un champ magnétique, qui induit effectivement une telle précession

On peut remarquer que cela entraîne aussi la quantification des constantes de séparation $Z_{1,2}$ qui prennent les valeurs $Z_{1,2} = (n_{1,2} + |m|/2 + 1/2)/n = (n \mp k)/2n$.

Les familles de trajectoires classiques "contenues" dans un état stationnaire (n, k, m) sont nettement plus difficiles à décrire que dans le cas précédent, car ni **A** ni **L** ne sont confinés sur un cône, et leur longueur n'est pas non plus définie ; elles comprennent en particulier des ellipses d'excentricité fort différentes ($k/n \leq \mathcal{A} \leq 1 - 1/n$). Nous en verrons au § I.B.3.d ci-dessous une construction géométrique relativement simple.

En revanche, le nombre de ces familles pour une valeur de n se calcule sans difficulté :

$$d'(n) = \sum_{n_1=0}^{n-1} \sum_{|m| \leq n-1-n_1} 1 = \sum_{n_1=0}^{n-1} (2n_1 + 1) = n^2 \qquad \text{(I.B-38)}$$

et on retrouve donc exactement la même dégénérescence que pour les coordonnées sphériques.

I.B.2.c — Analyse Physique

Arrivés à ce stade, encore élémentaire, de notre étude, il s'avère utile de faire une analyse physique des premiers résultat du modèle utilisé.

i) Remarques générales

Nous constatons en premier lieu que, bien qu'on ait pris en considération les trois degrés de liberté du mouvement de l'électron, et plus seulement celui associé à l'angle φ comme dans le modèle élémentaire de *Bohr*, et que l'on décrive ainsi les orbites elliptiques, on obtient le même spectre d'énergie. Cela est satisfaisant, puisque le succès du modèle de *Bohr* tenait précisément à ce qu'il reproduisait les résultats expérimentaux, et, en même temps, un peu troublant... Cette "coïncidence" des énergie des états de même nombre quantique **principal** n, est en fait l'équivalent quantique du résultat classique bien connu selon lequel l'énergie d'un orbite keplerienne ne dépend que de son grand axe, qui n'est lui même qu'une traduction en terme élémentaire de l'existence d'un dégénérescence particulière aux potentiels en $1/r$, dont nous avons vu qu'elle était liée à l'existence de la constante du mouvement spécifique qu'est le vecteur de *Laplace-Runge-Lenz*.

Il est assez remarquable que, en plus de l'indétermination sur les états stationnaires propre à tous les champs centraux, et dont nous avons précédemment montré qu'elle conduisait au paradoxe de la "quantification spatiale", il existe ici un autre système de Variables Action-Angle irréductible au système sphérique... On peut constater par exemple que, si l'on quantifie **toutes** les variables d'action, les états stationnaires sphériques combinent des orbites de même excentricité mais d'orientations différentes, tandis que les variables paraboliques conduisent à associer dans le même état stationnaires des orbites qui ont en plus des excentricités différentes[1] mais qui ont en commun la projection de $\vec{\mathcal{A}}$ sur un axe, dont nous verrons bientôt qu'elle représente le dipôle électrique moyen...

[1] Et donc par exemple, des durées de vie radiatives différentes !

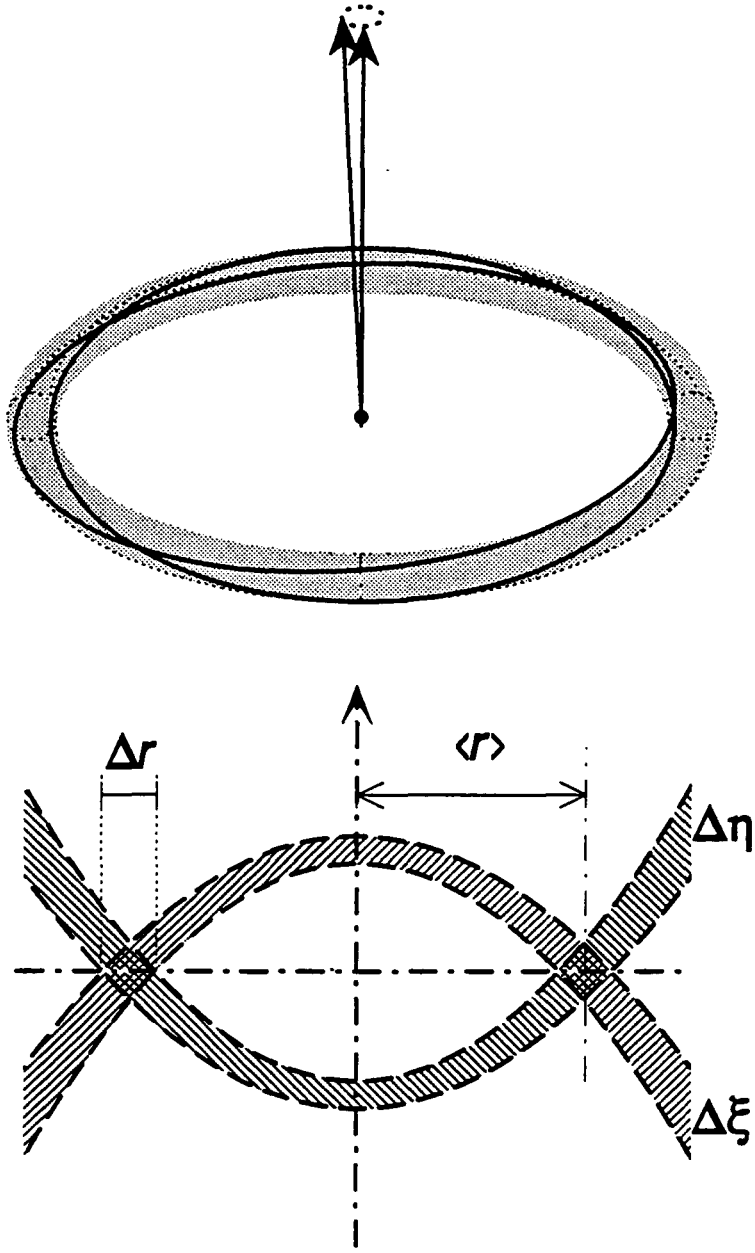


Figure n° 9 *L'état (quasi-)circulaire de Bohr retrouvé dans la théorie B-W-S améliorée, comme un cas particulier a) des états sphériques avec* $|m| = \ell = n-1$, *et b) des états paraboliques avec* $|m| = n-1$ *et* $n_1 = n_2 = 0$: *on retouve bien le même tore, centré sur l'orbite de Bohr, et de largeur* $\propto n$.

Ces caractéristiques inattendues sont évidement une source de paradoxes qui ont fait couler pas mal d'encre dans les années 1913-1920, et qui semblent nécessiter à nouveau de s'en tenir à la simple notion de "niveau d'énergie". Dans cette optique la différence

essentielle entre le modèle de *Bohr*, et celui que nous développons dans ce paragraphe I.B, est évidement la dégénérescence de degré n^2 obtenue pour ceux-ci, que l'on ne pouvait évidement pas obtenir en ne considérant qu'un seul des trois degrés de liberté.

ii) Etats circulaires

Malgré toutes les précautions que nous venons de prôner dans la manipulation des états stationnaires, nous allons nous intéresser à certains d'entre eux, qui sont ceux qui se rapprochent le plus des orbites circulaires de *Bohr*, et qui constituent donc la meilleure approximation classique des "états circulaires" que nous étudierons en détail au Chapitre I.C ci-dessous.

Si, pour ce faire, on adopte le point de vue des variables sphériques, on constate que l'on ne retrouve **pas exactement** l'orbite circulaire de *Bohr*, mais que les états de $|m| = \ell = n - 1$ sont les états d'excentricité minimale qui s'en rapprochent le plus. Ces états sont en effet ceux pour lesquels l'essentiel de l'énergie — cinétique **et** potentielle — est rassemblée dans le degré de liberté associé à la variable φ, tandis que les deux autres degrés de liberté, avec les nombres quantiques $n_r = n_\theta = 0$, soit $J_r = J_\theta = 1/2\hbar$, sont dans l'état d'excitation le plus faible conciliable avec les relations d'indétermination.

C'est évidement la prise en compte du terme 1/2 dans les conditions de quantification déduites de $\mathcal{BKWJ}$ — que nous avions interprété comme un terme de déphasage à la réflexion, mais qui ici rend essentiellement compte d'une certaine délocalisation autour du minimum du potentiel effectif, c'est à dire des fluctuations quantiques — qui est responsable de ce résultat($|m| = n - 1/2 - 1/2 = n - 1$), et les modèles qui l'ignorent retrouvent donc exactement les orbites circulaires avec $m = \pm n\hbar$.

Il en résulte que les états stationnaires "circulaires" de notre modèle sont des états d'excentricité résiduelle $\mathcal{A} = \sqrt{n^2 - \ell^2} \simeq \sqrt{n}$ et dont le plan fait un angle $\alpha = \arccos(|m|/(\ell + 1/2)) \simeq 1/\sqrt{n}$ avec le plan azimutal, mais dont l'orientation n'est pas spécifiée davantage, et on constate sans peine que les orbites correspondantes s'inscrivent dans un tore de rayon n^2 et d'épaisseur $n^{3/2}$, qui est d'autant plus proche de l'orbite circulaire idéale que n est grand... De la même façon, si l'on considère les états paraboliques de nombre quantique magnétique $m = \pm(n-1)$, on constate que les fluctuations sur ξ et η, associées aux nombres quantiques $n_1 = n_2 = 0$ et aux valeurs minimales $J_1 = J_2 = 1/2\hbar$, donnent lieu à des orbites légèrement différentes, mais qui remplissent un "tore" tout à fait similaire, et dont le comportement est le même pour $n \longrightarrow \infty$ (*cf.* figure I.9).

Sans prendre la peine de détailler ici les ressemblances et différences du modèle avec la théorie quantique de *Schrödinger*, qui apparaissent de façon suffisamment claire au lecteur, nous pouvons tout de même faire encore deux remarques utiles sur les résultats quantitatifs que l'on peut obtenir dans les deux cas.

iii) Système d'unités atomiques

En premier lieu, nous pouvons constater que les théories sont suffisamment proches pour que tous les paramètres d'échelle des diverses grandeurs physiques soient exactement les mêmes, ce qui se manifeste bien sûr au niveau du spectre des énergies, mais aussi pour la taille des orbites, les champs électromagnétiques caractéristiques, *etc.*.. Cela nous permet donc d'introduire dès maintenant les grandeurs atomiques typiques qui définissent le **Système d'Unités Atomiques**, qui est très couramment utilisé dans les travaux théoriques, et auquel nous aurons recours dans la troisième partie de ce mémoire.

- L'unité de longueur est définie par le demi-grand axe des orbites de l'état fondamental $n = 1$, soit

$$[\mathcal{L}] = \frac{\hbar^2}{mK}, \tag{I.B-39}$$

qui coïncide bien sûr avec le "rayon de *Bohr*" a_0 pour $K = e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$;

- L'unité de masse n'est autre que la masse m de la particule considérée, qui est bien sûr l'électron dans notre cas :

$$[\mathcal{M}] = m, \tag{I.B-40}$$

- L'unité d'énergie, est tout simplement le paramètre $\hbar\Omega_0$ de l'équation (I.A-4) :

$$[\mathcal{E}] = \frac{mK^2}{\hbar^2}, \tag{I.B-41}$$

qui correspond à **deux** fois l'énergie de liaison de l'état fondamental (appelée **rydberg),** et que l'on appelle parfois "hartree " .

- Enfin, parce que ce système a été construit à partir du système d'unités de *Gauss*, mais aussi parce que c'est très pratique, les unités et constantes électriques sont fixées en prenant pour unité de charge la charge de l'électron :

$$[\mathcal{Q}] = |q| = e, \tag{I.B-42}$$

et en posant :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1. \tag{I.B-43}$$

Dans ce système, les principales constantes fondamentales prennent alors les valeurs suivantes :

a_0	q_e	m_e	$\hbar$	c	R_∞	ε_0	μ_0
1	1	1	1	$1/\alpha$	$1/4\pi$	$1/4\pi$	α^2

(I.B-44)

et les définitions et valeurs dans le système international des principales unités sont rappelées par le tableau ci-contre.

grandeur physique	expression	valeur (S.I.)	autre expression
longueur	$\frac{\hbar^2}{me^2}$	$5.2918 \cdot 10^{-11}$	a_0
masse	m	$9.1095 \cdot 10^{-30}$	m
temps	$\frac{\hbar^3}{me^4}$	$2.4189 \cdot 10^{-17}$	$\frac{1}{\Omega_0}$
énergie	$\frac{me^4}{\hbar^2}$	$4.3598 \cdot 10^{-18}$	$\hbar\Omega_0$
vitesse	αc	$2.1877 \cdot 10^{6}$	-
champ électrique	$\frac{m^2e^5}{\hbar^4}$	$5.1422 \cdot 10^{9}$	F_0
champ magnétique	$\frac{m^2e^3}{\hbar^3}$	$2.3506 \cdot 10^{5}$	F_0/c
moment magnétique	$\frac{\hbar^2}{me}$	$2.5418 \cdot 10^{-21}$	$\frac{2\mu_B}{\alpha}$

Principales Unités de Système d'Unités Atomiques

iv) Valeur moyennes des puissances de r

En second lieu, il faut noter que si, grâce à l'introduction des termes 1/2 dans les conditions de quantification, les nombres quantiques prennent exactement les mêmes valeurs que dans la théorie correcte, certaines grandeurs, qui sont sensibles à la distribution précise de la fonction d'onde dans l'espace, vont avoir une dépendance légèrement différente par rapport à ceux-ci dans les deux descriptions.

A titre d'exemple fondamental, nous donnons dans le tableau ci-dessous (équation (45)) l'expression de quelques valeurs moyennes de puissances de r — pour un état stationnaire de type sphérique — qui nous seront utiles par la suite. Elles sont simplement obtenues en utilisant la paramétrisation par l'anomalie excentrique des ellipses de *Kepler* (cf équ. (6) et (8) ci-dessus), et en utilisant le fait que le résultat est évidement indépendant de l'orientation de l'orbite considérée.

De même, pour un état de type parabolique, on a l'analogue de la relation (11) :

$$\langle z \rangle = -\frac{3}{2}\frac{J}{mK}A = -\frac{3}{2}a_0 nk \qquad \text{(I.B-46)}$$

$$
\begin{aligned}
\langle r \rangle &= \frac{3J^2 - L^2}{2mK} &&= \frac{3n^2 - (\ell + 1/2)^2}{2} a_0 \\
\langle r^2 \rangle &= \frac{J^2\left(5J^2 - 3L^2\right)}{2mK} &&= \frac{5n^2 - (\ell + 1/2)^2}{2} n^2 a_0^2 \\
\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{mK}{J^2} &&= \frac{a_0^{-1}}{n^2} \\
\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{(mK)^2}{J^3 L} &&= \frac{a_0^{-2}}{n^3(\ell + 1/2)} \\
\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \frac{(mK)^3}{J^3 L^3} &&= \frac{a_0^{-3}}{n^3(\ell + 1/2)^3} \\
\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle &= \frac{(mK)^4\left(3J^2 - L^2\right)}{2J^5 L^5} &&= \frac{a_0^{-4} 3n^2 - (\ell + 1/2)^2}{2n^5(\ell + 1/2)^5}
\end{aligned}
\qquad \text{(I.B-45-a-f)}
$$

Valeurs moyennes de quelques puissances de r

Il n'est pas très difficile de constater, en consultant n'importe quel livre de Mécanique Quantique, que les valeurs moyennes semi-classiques et quantiques diffèrent par le fait que dans le modèle semi-classique, les facteurs classiques L sont systématiquement remplacés par la puissance convenable de $\ell + 1/2$, alors que dans les résultats quantiques, les intégrations sur les fonctions radiales R_n^ℓ font apparaître des termes en $\cdots(\ell - 1)(\ell - 1/2)(\ell)(\ell - 1/2)(\ell + 1)\cdots$, qui ont bien sûr le même comportement asymptotique pour $\ell \longrightarrow \infty$, mais peuvent différer sensiblement pour des valeurs de ℓ modérées.

I.B.3 — Perturbations — Symétries — Générateurs J_+ et J_-

Une fois posés les fondements élémentaires de la théorie de l' Atome d'Hydrogène, il nous faut aborder l'étude de toutes les interactions, tant internes qu'externes à l'atome qui viennent modifier les résultats précédents, et la théorie des perturbations sera très généralement l'outil fondamental pour décrire les effets correspondants.

Or, la grande dégénérescence des niveaux d'énergie de l'Atome d'Hydrogène, qui lui confère un grande sensibilité aux perturbations extérieures, est associée aux propriétés de **symétrie dynamique** spécifiques au problème de *Kepler-Coulomb*, et il s'avère que l'effet de ces perturbations est principalement gouverné par ces propriétés de symétrie, la façon dont celles-ci sont modifiées par la perturbation.

Nous allons donc faire un rapide exposé des ces propriétés de symétrie, dont nous ferons un usage extensif dans la suite de ce chapitre ; nous plaçant délibérément du point de vue de l'utilisateur, nous rappellerons un certain nombre de résultat essentiels, en omettant un certain nombre de démonstrations, et en invitant le lecteur à se reporter aux travaux spécifiquement consacrés à ce sujet.

On pourra en particulier se référer aux articles de *Pauli* [48] qui, le premier, a abordé ce problème[1], aux ouvrages de *M.J.Englefield* [49], de *A.O.Barut* et *R.Raczka* [50], et enfin aux publications du groupe de *J.C.Gay* et mémoires de thèse de *C.Chardonnet* [51], *F.Penent* [52], et surtout de *D.Delande* [53]. La seule originalité de ce paragraphe consiste dans l'application de ces propriétés de symétrie dans un contexte classique ou semi-classique, alors qu'elles sont généralement considérées à tort comme des propriétés spécifiquement quantiques...

I.B.3.a — Le moment cinétique L et le Groupe des rotations

Il n'est nul besoin d'insister sur le rôle fondamental joué par le moment cinétique d'un système physique. S'il est bien connu que **L** "engendre les rotations", c'est à dire permet de

---

[48] *W.Pauli Zeits.f.Phys. 36, 336 (1926)*

[1] Il convient de faire remarquer que article de *Pauli* précité traite de l'Atome d'Hydrogène dans le cadre de la Mécanique des Matrices, donc, formellement, de la Mécanique Quantique Moderne, et pas de la Première Théorie des Quanta. L'utilisation du vecteur de *Laplace-Runge-Lenz* lui ont d'ailleurs permis d'obtenir, un an avant Schrödinger, le spectre quantique correct de l'Atome d'Hydrogène, et de faire dans le même temps la théorie de l'effet Stark et Zeeman...

[49] *"Group theory and the Coulomb problem" Ed. Wiley (1972)*

[50] *"Theory of Group representations and applications" Ed. PWN Varsovie (1980)*

[51] *Thèse de 3ème Cycle - Paris VI (1983)*

[52] *Thèse de 3ème Cycle - Paris VI (1984)*

[53] *Thèse d'Etat - Paris VI (1988)*

construire les transformations canoniques correspondantes, nous allons cependant rappeler comment cela se traduit formellement...

A partir des crochets de *Poisson* fondamentaux :

$$\{q_i, L_j\} = \epsilon_{ijk} q_k \quad \text{et} \quad \{p_i, L_j\} = \epsilon_{ijk} p_k \tag{I.B-47}$$

on vérifie sans peine que la fonction $\mathcal{R}_{d\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{q} + d\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{L}$ est telle que :

$$\mathbf{q}' = \{\mathbf{q}, \mathcal{R}_{d\boldsymbol{\theta}}\} = \mathbf{q} + d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{q} \quad \text{et} \quad \mathbf{p}' = \{\mathbf{p}, \mathcal{R}_{d\boldsymbol{\theta}}\} = \mathbf{p} + d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{p}, \tag{I.B-48}$$

ce qui montre que $\mathcal{R}_{d\boldsymbol{\theta}}$ est la fonction **génératrice** de la transformation canonique infinitésimale associée à la rotation d'espace définie par $d\boldsymbol{\theta}$.

En introduisant alors l'opérateur (vectoriel) $\hat{\mathcal{L}}$, défini par :

$$\hat{\mathcal{L}} = i\{\cdot, \mathbf{L}\}, \tag{I.B-49}$$

on peut construire l'opérateur associé à une rotation finie d'angle $\boldsymbol{\theta}$:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\boldsymbol{\theta}} = \exp\left(-i\hat{\mathcal{L}} \cdot \boldsymbol{\theta}\right), \tag{I.B-50}$$

tel que pour toute fonction $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ de l'espace des phases :

$$F(\mathbf{q}', \mathbf{p}') = \hat{\mathcal{R}}_{\boldsymbol{\theta}}[F(\mathbf{q}, \mathbf{p})] \,. \tag{I.B-51}$$

La correspondance associant l'opérateur $\hat{\mathcal{R}}_{\boldsymbol{\theta}}$ à la rotation considérée constitue une **représentation linéaire unitaire** du groupe $SO(3)$ des rotations d'espace.

I.B.3.b — Le groupe de symétrie dynamique $SO(4)$

Comme on l'a précédemment indiqué, dans le cas du mouvement de *Kepler-Coulomb*, il existe une symétrie supplémentaire, spécifique du potentiel en $1/r$, qui se traduit par la conservation du vecteur de *Laplace-Runge-Lenz* $\mathcal{A}$ (*cf.* équ. (9-10)). Cela signifie que le hamiltonien est non-seulement invariant par les transformations canoniques engendrées par $\mathbf{L}$, mais qu'il l'est aussi par celles engendrées par le vecteur de *Lenz* réduit $\mathbf{A}$ (*cf.* équ. (29) ci-dessus), ainsi que par leurs produits. Ces transformations canoniques sont représentées par l'opérateur de forme générale :

$$\hat{\mathcal{T}}_{\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\eta}} = \exp\left[-i\left(\hat{\mathcal{L}} \cdot \boldsymbol{\theta} + \hat{\mathcal{A}} \cdot \boldsymbol{\eta}\right)\right] \,, \tag{I.B-52}$$

et transforment donc un mouvement possible en un autre mouvement possible et de même énergie. L'interprétation physique de telles transformations est loin d'être évidente, car, dans le cas où $\boldsymbol{\theta} \neq 0$, il ne s'agit pas de transformations purement géométriques. L'ensemble de ces transformations forme un groupe, plus grand que $SO(3)$, qui est le **groupe de symétrie dynamique** du problème.

A partir des crochets de *Poisson* :

$$\begin{cases} \{L_i, L_j\} = \epsilon_{ijk} L_k \\ \{L_i, A_j\} = \epsilon_{ijk} A_k \\ \{A_i, A_j\} = \epsilon_{ijk} L_k \end{cases} \tag{I.B-53}$$

on démontre que ce groupe de symétrie est le groupe $SO(4)$ des rotations d'un espace euclidien à quatre dimensions, dont le générateur $\mathcal{I}$ est un "moment cinétique à quatre dimensions", c'est à dire un tenseur antisymétrique d'ordre 2 et de dimension 4, dont les 6 composantes sont celles de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$:

$$\mathcal{I} = \begin{bmatrix} 0 & L_z & -L_y & A_x \\ -L_z & 0 & L_x & A_y \\ L_y & -L_x & 0 & A_z \\ -A_x & -A_y & -A_z & 0 \end{bmatrix} . \tag{I.B-54}$$

L'espace à quatre dimensions impliqué ici semble extrêmement abstrait ; on doit cependant à *Fock* [54] et *Bargmann* [55] la mise en évidence d'une transformation géométrique entre l'espace physique et un tel espace à quatre dimensions, telle que les hodographes (à trois dimensions) correspondant à tous les mouvements de même énergie donnent des cercles sur une "hypersphère de *Fock*", et que $\mathcal{I}$ engendre les rotations autour de son centre, qui, évidement, la laissent globalement invariante : un mouvement est ainsi transformé en un autre, de même énergie, mais de moment cinétique, d'excentricité, et d'orientation différentes.

I.B.3.c — Evolution séculaire de L et A — Générateurs $\mathbf{J}_\pm$

Ainsi qu'on l'a exposé au I.A.6 ci-dessus, l'évolution séculaire d'un système à n degrés de liberté d fois dégénéré sous l'effet d'une perturbation est essentiellement décrite par l'évolution moyenne de $2d$ paramètres de la trajectoire non perturbée sur des échelles de temps longues devant les $n-d$ périodes propres ; ces paramètres sont les d variables d'action et les d variables d'angle associées aux fréquences nulles, qui toutes sont des constantes du mouvement non-perturbé.

Dans le cas de l' Atome d'Hydrogène, ces $2d \equiv 4$ paramètres peuvent être les variables de *Delaunay* (sphériques) L, M, χ, et ψ, ou les variables paraboliques M, A_z, χ, et ψ (*cf.* § I.B.1-b et c), ou bien d'autres encore. A cause des considérations de symétrie on préfèrera généralement utiliser les variables vectorielles $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$, dont on a vu au § I.B.1.a qu'elles étaient très simplement reliées aux paramètres géométriques de l'ellipse de *Kepler*. On vérifie sans peine que cela n'introduit que 4 variables indépendantes, puisque $\mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0$ et que $\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2 = J^2 = Cste$, l'énergie non perturbée étant toujours une constante du mouvement.

---

[54] *Fock Zeits.f.Phys. 98, 145 (1935)*

[55] *Bargmann Ann.Math. 48, 568 (1936)*

Dans ce contexte, si l'on considère une perturbation, décrite par une contribution supplémentaire au hamiltonien $W(\mathbf{r},\mathbf{p})$, sa valeur moyenne sur une période ne dépend que des paramètres géométriques de l'ellipse, et s'écrit donc comme une fonction $\bar{W}(\mathbf{L},\mathbf{A}) \equiv \langle W(\mathbf{r},\mathbf{p})\rangle$. Le mouvement séculaire, dans un espace des phases restreint dont $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ sont les variables dynamiques (quoique non conjuguées), est alors régi par le hamiltonien "effectif" $\bar{W}$, ce qui conduit aux équations d'évolution :

$$\begin{cases} \dfrac{d\mathbf{L}}{dt} = \{\mathbf{L},\bar{W}\} = \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial L_j}\{\mathbf{L},L_j\} + \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial A_j}\{\mathbf{L},A_j\} = \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial \mathbf{L}} \times \mathbf{L} + \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial \mathbf{A}} \times \mathbf{A} \\ \dfrac{d\mathbf{A}}{dt} = \{\mathbf{A},\bar{W}\} = \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial L_j}\{\mathbf{A},L_j\} + \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial A_j}\{\mathbf{A},A_j\} = \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial \mathbf{L}} \times \mathbf{A} + \dfrac{\partial \bar{W}}{\partial \mathbf{A}} \times \mathbf{L} \end{cases} . \qquad \text{(I.B-55)}$$

Ces équations évoquent un mouvement de type "précession", mais, en général, il s'agit d'une évolution **couplée** de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ dont l'intégration n'est pas évidente. En remarquant leur forme assez symétrique, on peut tenter de les découpler en posant :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_+ = \dfrac{1}{2}(\mathbf{L}+\mathbf{A}) \\ \mathbf{J}_- = \dfrac{1}{2}(\mathbf{L}-\mathbf{A}) \end{cases} ; \qquad \text{(I.B-56)}$$

les crochets de *Poisson* correspondants s'écrivent :

$$\{J_{\pm i}, J_{\pm j}\} = \epsilon_{ijk} J_{\pm k} \quad \text{et} \quad \{J_{+i}, J_{-j}\} = 0 \qquad \text{(I.B-57)}$$

ce qui indique que $\mathbf{J}_\pm$ sont **deux moments cinétiques indépendants.** Ils vérifient en outre :

$$(\mathbf{J}_\pm)^2 = \frac{1}{4}\left(\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2 \pm 0\right) = \left(\frac{J}{2}\right)^2 = Cste. \qquad \text{(I.B-58)}$$

Cela permet de réécrire (45) sous la forme, nettement plus simple :

$$\frac{d\mathbf{J}_\pm}{dt} = \left(\frac{\partial \bar{W}}{\partial \mathbf{J}_\pm}\right) \times \mathbf{J}_\pm = \mathbf{\Omega}_\pm \times \mathbf{J}_\pm \qquad \text{(I.B-55-bis)}$$

où, bien sûr, la dérivée par rapport à $\mathbf{J}_\pm$ est prise à $\mathbf{J}_\mp$ constant.

Cela signifie qu'à chaque instant le mouvement de $\mathbf{J}_\pm$ est bien un mouvement de précession, caractérisé en fréquence et en direction par le vecteur pulsation $\mathbf{\Omega}_\pm$, mais en général $\mathbf{\Omega}_\pm$ dépend du mouvement de l'autre moment cinétique, est n'est donc pas constant...

On démontre en Théorie des Groupes que le groupe $SO(4)$ peut se décomposer sous la forme $SO(3) \otimes SO(3)$, ce qui signifie en particulier que les transformations canoniques du groupe de symétrie dynamique peuvent être construites à partir de deux "moments cinétiques à trois dimensions" (donc deux vecteurs axiaux) **indépendants.** L'analyse physique qui précède montre clairement que ces **générateurs** sont les moments $\mathbf{J}_\pm$ que nous avons construits, et que ceux-ci fournissent un outil très puissant pour décrire l'atome d'hydrogène, tant isolé que (faiblement) perturbé.

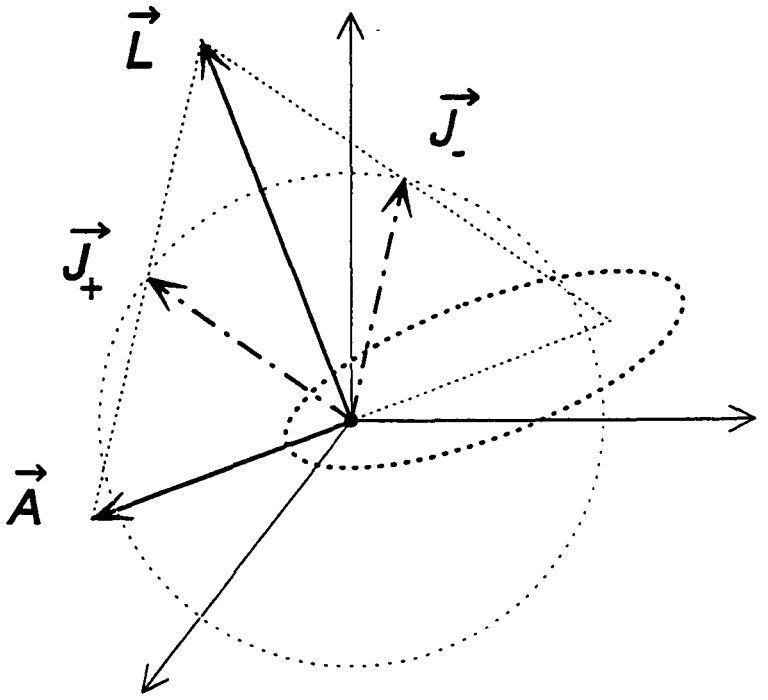


Figure n° 10 *Définition des deux "générateurs"* $\mathbf{J}_+$ *et* $\mathbf{J}_-$

I.B.3.d — Quantification des générateurs $\mathbf{J}_\pm$

Etant donné l'importance des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ pour l'étude de différents problèmes, et en particulier, comme nous le verrons au paragraphe I.B.5 ci-dessous, pour les effets *Stark* et *Zeeman* de l' Atome d'Hydrogène, il n'est pas sans intérêt de considérer une nouvelle forme de quantification semi-classique du problème de *Kepler-Coulomb*, dans lequel les variables d'action leur seront directement reliées.

Considérons en effet les Variables d'Action déduites au I.B.1.c ci-dessus de la séparabilité en coordonnées paraboliques : J_ξ, J_η, et J_φ; pour séparer les fréquences nulles, plutôt que de choisir les variables d'action J, A, et M, et les angles correspondants, on peut préférer :

$$\begin{bmatrix} J \\ M_+ \\ M_- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_\varphi \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} w_J \\ w_+ \\ w_- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_\varphi \end{bmatrix} \tag{I.B-59}$$

dont on vérifie aisément que les nouvelles Variables d'Action $M_\pm$ représentent les projections de $\mathbf{J}_\pm$ sur l'axe polaire, et que les angles correspondants évoluent à fréquence nulle. En utilisant l'équation (58), on constate donc que le choix de ce système de Variables Action-Angle permet de fixer simultanément la longueur totale et la projection sur l'axe

polaire de chacun des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ ce qui permet de décrire l' Atome d'hydrogène d'une façon particulièrement élégante et générale.

Pour une plus grande généralité, on peut utiliser l'indépendance des deux générateurs, exprimée par $\{J_{+i}, J_{-j}\} = 0$, pour construire un système de Variables Action-Angle tel que les variables $M_\pm$ représentent les projections des générateurs sur deux axes quelconques, et non plus sur le même axe polaire. Considérons en effet deux axes repérés par les vecteurs unitaires $\mathbf{u}_\pm$, qui se déduisent du vecteur $\mathbf{u}_z$par des rotations d'angle $\boldsymbol{\theta}_\pm$; on vérifie alors sans peine que la transformation canonique représentée par l'opérateur :

$$\hat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{\theta}_+, \boldsymbol{\theta}_-) = \exp\left[-i\left(\hat{\mathcal{J}}_+ \cdot \boldsymbol{\theta}_+ + \hat{\mathcal{J}}_- \cdot \boldsymbol{\theta}_-\right)\right] \tag{I.B-60}$$

transforme le système de Variables Action-Angle décrites par l'équation (59) en un autre système tel que :

$$J' = \hat{\mathcal{R}}J = J \quad \text{et} \qquad M'_\pm = \hat{\mathcal{R}}M_\pm = \exp\left[-i\hat{\mathcal{J}}_\pm \cdot \boldsymbol{\theta}_\pm\right] \mathbf{J}_\pm \cdot \mathbf{u}_z = J_\pm \cdot \mathbf{u}_\pm \tag{I.B-61}$$

ce qui n'est autre que le résultat annoncé.

La quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ à partir d'un tel système de Variables Action-Angle conduit à caractériser un état stationnaire par les trois nombres quantiques n, m_+, et m_-, tels que :

$$\begin{cases} J_\pm^2 = \left(\frac{n}{2}\hbar\right)^2 & \text{où } n \in \mathbb{N}^* \\ M_+ = \frac{m_+}{2}\hbar & \text{où } m_+ \in \mathbb{Z}, \quad m_+ = -(n-1), -(n-3), \cdots, (n-1) \\ M_- = \frac{m_-}{2}\hbar & \text{où } m_- \in \mathbb{Z}, \quad m_- = -(n-1), -(n-3), \cdots, (n-1) \end{cases} , \tag{I.B-62}$$

et, comme précédemment, l'énergie correspondante ne dépend que du nombre quantique principal n, et s'écrit :

$$E(n, m_+, m_-) = -\frac{mK^2}{4\left(J_+^2 + J_-^2\right)} = -\frac{mK^2}{\hbar^2}\frac{1}{2n^2} , \tag{I.B-63}$$

les niveaux d'énergie ainsi obtenus étant évidement les mêmes que précédemment, avec le même degré de dégénérescence n^2.

Nous pouvons maintenant faire un certain nombre de remarques sur les résultats de ce paragraphe :

- La première remarque est plutôt technique, mais n'est pas dénuée d'importance : on pourrait, à juste titre, s'étonner de la présence du facteur 1/2 dans l'expression (62) des $J_\pm$ et $M_\pm$ en fonction des nombres quantiques correspondants ; il convient alors de remarquer que, dans le cas où les axes de quantification $\mathbf{u}_\pm$ coïncident avec l'axe $\mathbf{u}_z$, on doit bien sûr retrouver exactement les états stationnaires paraboliques, et il découle alors de (56) et (37) que $J_\pm = J/2 = n\hbar/2$, et que $2M_\pm/\hbar = (m \pm k)$ est un

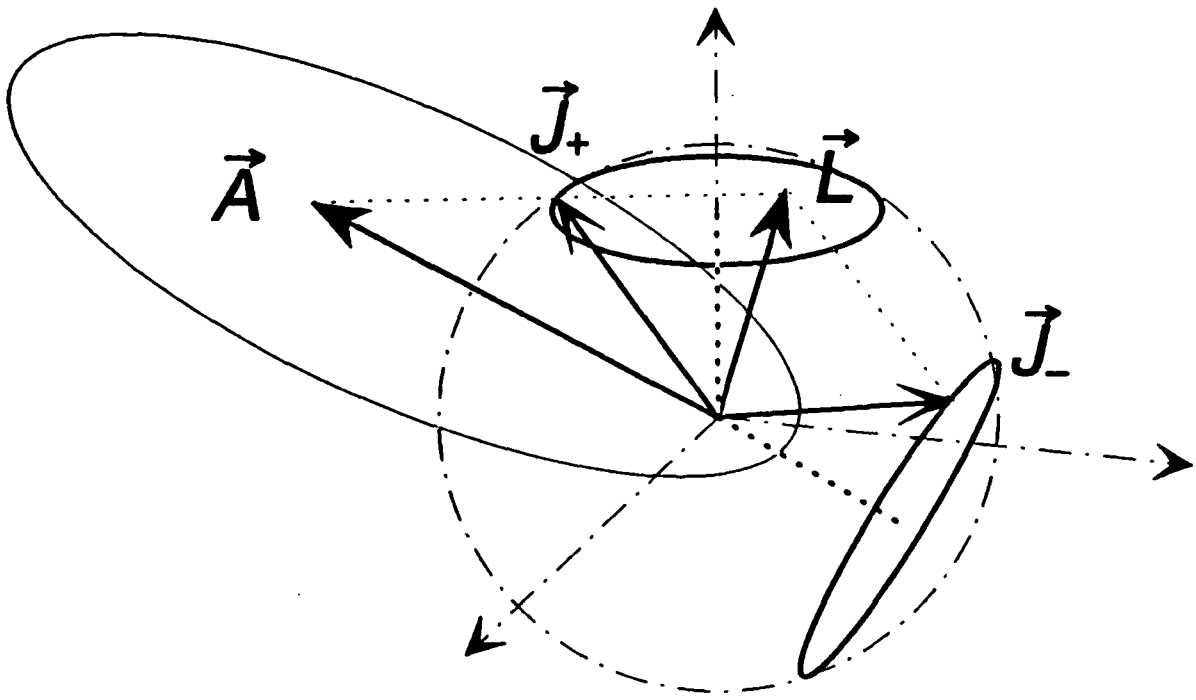


Figure n° 11 *Quantification des deux générateurs* $\mathbf{J}_\pm$ *et reconstruction des états stationnaires correspondants. Les états paraboliques correspondent aux cas particulier où les deux axes de quantification sont confondus :* J_+ *et* J_- *parcourrent alors deux cercles* parallèles, *et* **L** *et* **A** *deux ellipses (cf. Figure I.8 cidessus).*

entier de même parité que $n-1$, ce qui justifie dans ce cas l'écriture que nous avons adoptée, la généralisation se faisant ensuite par continuité...

- Il faut ensuite souligner que les manipulations précédentes sur les Variables Action-Angle ne sont pas purement spéculatives, mais que l'opérateur $\hat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{\theta}_+, \boldsymbol{\theta}_-)$ introduit ci-dessus fournit un moyen de principe pour construire la transformation envisagée. Par exemple, à partir de l'action écrite en terme des variables paraboliques S_p^* (*cf.* équ. (23)), on peut obtenir la fonction d'action réduite qui engendre la transformation canonique $(\mathbf{p};\ \mathbf{q}) \longrightarrow (J, M_\pm;\ w_J, w_\pm)$, et qui, les variables d'action une fois

quantifiées, représente les états stationnaires correspondants. Il suffit pour cela d'appliquer à $\mathcal{S}_p^*$, comme à toute fonction de l'espace des phases, la transformation décrite par $\hat{\mathcal{R}}$:

$$\mathcal{S}_\pm^* \begin{pmatrix} J, M_+, M_- \\ w_J, w_+, w_- \end{pmatrix} = \exp\left[-i\left(\hat{\mathcal{J}}_+ \cdot \boldsymbol{\theta}_+ + \hat{\mathcal{J}}_- \cdot \boldsymbol{\theta}_-\right)\right] \cdot \left\{\mathcal{S}_p^* \begin{pmatrix} J, A, M \\ w_J, w_A, w_M \end{pmatrix}\right\}, \tag{I.B-64}$$

où A et M, ainsi que leurs angles conjugués ont préalablement été remplacés par leurs expressions $M = (M_+ + M_-)/2$ et $A = (M + -M-)/2$, valables pour $\mathbf{u}_\pm = \mathbf{u}_z$. Cette expression ne peut cependant pas être mise aisément sous forme explicite — sauf pour une "rotation infinitésimale — dans la mesure où elle implique une série infinie de crochets de *Poisson* multiples...

- D'une façon tout à fait pratique cette fois, la décomposition du groupe de symétrie de l'Atome d'Hydrogène à l'aide des vecteurs $\mathbf{J}_\pm$ nous fournit un moyen très élégant de construire les trajectoires classiques associées à un état stationnaire de type parabolique, c'est à dire toutes les trajectoires engendrées par l'action $\mathcal{S}_p^*$. On peut en effet construire aisément les vecteurs $\mathbf{J}_\pm$ correspondants, qui sont situés sur des cônes dont l'angle au sommet est fixé par le nombre quantique correspondant ; il suffit alors de former leur différence et leur somme pour obtenir $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$, et donc le plan de l'orbite, son excentricité, et la direction de son grand axe, ainsi que cela est suggéré sur la figure I.11.

Nous sommes enfin conduits à faire une remarque sur la notion de "moment cinétique" en théorie semi-classique. Nous en avons rencontré un premier exemple avec le moment angulaire $\mathbf{L}$ d'une particule, et nous avons obtenu simplement, à partir des conditions de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$, que sa longueur prenait les valeurs $(\ell + 1/2)\hbar$, où ℓ était un entier positif, tandis que sa projection sur un axe prenait les valeurs $m\hbar$, où m est entier relatif, et avec la restriction $|m| \leq \ell$, qui assure fort heureusement que la projection est toujours plus courte que la longueur totale, mais aussi, à cause du terme $1/2$, que le moment angulaire n'est jamais parfaitement aligné sur un axe...

L'introduction des moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$ qui ne sont pas de simples moments angulaires, et les contraintes imposées par la cohérence de la théorie nous ont conduit à écrire pour eux des conditions de quantification en partie semblables, puisqu'on peut les réécrire $\|\mathbf{J}\| = (j + 1/2)\hbar$ et $\mathbf{J} \cdot \mathbf{u} = m\hbar$ avec $|m| \leq j$, mais cependant différentes, puisque les nombres quantiques correspondants ne sont plus nécessairement entiers, mais peuvent être — simultanément — demi-entiers. En fait l'existence de nombre quantiques demi-entiers a été tout à fait justifiée à partir de l'approximation $\mathcal{BKWJ}$, et ne pose donc pas de problème particulier ; il s'agit ici de constater simplement qu'il existe des grandeurs dynamiques qui ont les mêmes crochets de *Poisson* qu'un moment angulaire, mais dont l'équation d'évolution impose des conditions aux limites différentes, donnant lieu à ce que nous pouvons donc appeler des "moments cinétiques demi-entiers".

I.B.4 — Corrections relativistes

Le principal mérite de l'article original de *Sommerfeld* [14] paru en 1916 ne résidait pas tant dans la prise en compte des orbites elliptiques que dans l'explication — partielle — que donnait son modèle de la "structure fine" des raies spectrales. Il montre en effet que la vitesse typique de l'électron atomique est suffisamment grande pour qu'apparaissent des effets relativistes, dont l'importance dépend de l'excentricité de l'orbite considérée, ce qui conduit, pour un même nombre quantique principal, à des niveaux d'énergie légèrement différents en fonction du moment cinétique.

Dans ce paragraphe, nous décrirons tout d'abord brièvement le mouvement de *Kepler* relativiste à partir des équations "de *Newton*", puis nous en ferons l'analyse semi-classique avec la méthode de *Hamilton-Jacobi* et les postulats de quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ puis nous montrerons que l'essentiel des résultats, tant quantitatifs que qualitatifs, peut être obtenu par un calcul de perturbations ; enfin nous introduirons le spin de l'électron comme une donnée de l'expérience et traiterons de façon semi-classique le couplage spin-orbite.

I.B.4.a — Quantification du mouvement de Kepler-Coulomb relativiste

Comme dans le cas non-relativiste, l'énergie E et le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ sont toujours des constantes du mouvement. En utilisant ces intégrales premières, on peut éliminer le temps et obtenir l'équation polaire de la trajectoire dans le plan normal à $\mathbf{L}$:

$$r = \frac{\mathcal{P}}{1 + \mathcal{A}\cos s\,(\varphi - \varphi_0)} \tag{I.B-65}$$

où :

$$s = \sqrt{1 - \left(\frac{K}{Lc}\right)^2} \quad \text{et} \quad \mathcal{P} = s^2 \frac{L^2}{E/c^2 K} \tag{I.B-66}$$

(à la limite $c \longrightarrow \infty$, on retrouve bien sûr $s = 1$ et $\mathcal{P} = L^2/mK$ *cf.* équ. (3)).

Cela signifie que la trajectoire n'est plus fermée puisque les périodes de r et de φ ne sont plus les mêmes mais vérifient : $\omega_r = s\omega_\varphi$.

En revanche, dans un référentiel tournant à la vitesse angulaire

$$\Omega = (1 - s)\omega_\varphi = \frac{1 - s}{s}\omega_r \tag{I.B-67}$$

la trajectoire est exactement une ellipse de *Kepler*, d'excentricité $\mathcal{A}$, de paramètre $\mathcal{P}$, et de grand axe $a = \mathcal{P}/(1 - \mathcal{A}^2)$ (*cf.* Figure I.12). Signalons que ces résultats peuvent être obtenus en complète analogie avec le § I.B.1.a en considérant un "vecteur de *Lenz* tournant" qui bien que non constant, généralise le vecteur $\vec{\mathcal{A}}$ habituel [56].

[56] *T.Yoshida P.R.A. 38, 19 (1987)*

Dans le formalisme de *Hamilton-Jacobi* habituel (non-covariant), le problème de *Kepler-Coulomb* relativiste est décrit par le Hamiltonien indépendant du temps :

$$H(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \sqrt{\mathbf{p}^2c^2 + m^2c^4} + V(\mathbf{r}) \equiv E \qquad \text{(I.B-68)}$$

où le potentiel $V(\mathbf{r}) = -K/r$ conserve la même expression que précédemment, et où l'énergie E est une constante du mouvement. Notons que de même que pour les états liés non-relativistes on avait $E < 0$, on aura ici des valeurs de E légèrement inférieures à mc^2. L'équation *Hamilton-Jacobi* stationnaire correspondante, pour une valeur donnée E de l'énergie, prend la même forme que pour le hamiltonien *non-relativiste* :

$$\bar{H}(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \bar{U}(\mathbf{r}) \quad \text{où} \quad \bar{U}(\mathbf{r}) = -\frac{(E - V(\mathbf{r}))^2}{2mc^2}$$

pour une énergie $\bar{E} = -\dfrac{mc^2}{2} = -\dfrac{E_0}{2}$.

Le potentiel $V(\mathbf{r})$ étant central, le potentiel effectif $\bar{U}(\mathbf{r})$ l'est aussi, et l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire est donc séparable en coordonnées sphériques, (*cf.* § I.A.5.a), en introduisant les constantes du mouvement M et L, dont l'interprétation reste la même, qui vérifient encore $J_\varphi = |M|$ et $J_\theta = L - |M|$, et qui restent dégénérées ($\omega_\varphi = \omega_\theta$). L'équation radiale peut alors s'écrire :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial r}\right)^2 + \tilde{U}(r) = \tilde{E} \quad \text{où} \quad \tilde{U}(r) = -\frac{E}{E_0}\cdot\frac{K}{r} + \frac{L^2 - K^2/c^2}{2mr^2} \text{ et } \tilde{E} = \frac{E^2 - E_0^2}{2E_0}. \qquad \text{(I.B-69)}$$

Elle a donc la même forme que dans le cas non-relativiste, à condition de poser $\tilde{K} = \dfrac{E}{E_0}\cdot K$ et $\tilde{L} = \sqrt{L^2 - K^2/c^2} = sL$ où s est la grandeur introduite dans l'équation (53-b) ci-dessus. On en déduit immédiatement :

$$J_r = \frac{1}{2\pi}\oint\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial r}\right)dr = \sqrt{\frac{m\tilde{K}^2}{-2\tilde{E}}} - \tilde{L} = \sqrt{\frac{mEK}{E_0^2 - E^2}} - \sqrt{L^2 - \frac{K^2}{c^2}} \qquad \text{(I.B-70)}$$

d'où :

$$E(J_r, J_\theta, J_\varphi) = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{K}{(J_r + \tilde{L})c}\right)^2}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{(K/c)^2}{\left(J_r + \sqrt{(J_\theta + J_\varphi)^2 - (K/c)^2}\right)^2}}} \qquad \text{(I.B-71)}$$

Cette expression, bien qu'un peu compliquée, indique clairement que θ et φ évoluent à la même fréquence, tandis que la fréquence radiale est plus petite, dans un rapport donné par :

$$\omega_r = \frac{\partial E}{\partial J_r} = \frac{\partial E}{\partial \tilde{L}} = \frac{\partial E}{\partial L}\frac{dL}{d\tilde{L}} = s\omega_\theta$$

comme on l'a obtenu ci-dessus à partir des équations de *Newton*.

La séparation des fréquences nulles se fait de la même façon que dans le cas non-relativiste, en prenant $J = J_r + L$, L et M comme variables d'action ; les angles conjugués sont alors ϖ, ψ et χ, évoluant aux fréquences ω_r, $\omega_\psi$et $\omega_\chi \equiv 0$. Les angles ψ et χ ont presque la même interprétation géométrique que dans le cas non-relativiste (*cf.* 1a) ci-dessus) :

- ψ est l'angle polaire repérant dans le plan orbital la position (instantanée) du péricentre, qui précesse avec la pulsation : $\omega_\psi = \Omega = \dfrac{1-s}{s}\omega_r$ (*cf.* équ.(67)) ;
- χ est l'azimut (qui reste constant) de la trace de ce plan dans le plan horizontal.

La quantification du système, calquée celle du § I.B.2.a ci-dessus, conduit alors à :

$$\begin{cases} J = n\hbar & \text{où } n \in \mathbb{N}^* \\ L = (\ell + 1/2)\hbar & \text{où } 0 \le \ell \le n-1 \\ M = m\hbar & \text{où } |m| \le \ell \end{cases} , \tag{I.B-72}$$

et aux niveaux d'énergie :

$$E(n,\ell) = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2}{\left(n-(\ell+1/2)+\sqrt{(\ell+1/2)^2-\alpha^2}\right)^2}}} \tag{I.B-73}$$

où, après *Sommerfeld*, on définit la "Constante de Structure Fine" α par :

$$\alpha = \frac{K}{\hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137} \tag{I.B-74}$$

On sait bien que l'intérêt de cette constante fondamentale sans dimension ne se limite pas à la détermination de la "structure fine, " puisqu'elle joue un rôle clef dans la physique atomique et l'électrodynamique modernes. D'après le Théorème du Viriel :

$$\left\langle \frac{K}{r} \right\rangle = \left\langle Mv^2 \right\rangle = -2E = \frac{\hbar\Omega_0}{n^2} = m\left(\frac{\alpha c}{n}\right)^2, \tag{I.B-75}$$

ce qui montre que $v/c \sim \alpha/n$, et α mesure donc exactement le caractère relativiste de l'électron dans l'Atome d'Hydrogène.

En tirant parti de la faible valeur de α, et pour faire le lien avec la théorie non-relativiste, il convient donc de faire un développement limité de l'expression (73) en puissances de α. On obtient ainsi :

$$E(n,\ell) = mc^2\left[1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} + \frac{\alpha^2}{2n^4}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell+1/2}\right) + o\left(\frac{\alpha^4}{n^4}\right) + o\left(\frac{\alpha^4}{n^3(\ell+1/2)}\right)\right] \tag{I.B-73-bis}$$

Le terme d'ordre 0, qui est évidement l'énergie de repos, est sans intérêt ici ; comme il convient, le terme en α^2 redonne exactement les résultats de la Théorie non-relativiste ; enfin, le terme en α^4 représente les "corrections relativistes" au premier ordre et avec une approximation d'autant meilleure que n et ℓ seront grands. Il suffit à rendre compte de la levée de dégénérescence partielle due à la précession du péricentre, avec la pulsation

$$\omega_\psi = \Omega = \frac{\partial E}{\partial L} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \ell} = \frac{1}{\hbar}\frac{mc^2\alpha^2}{2n^3}\frac{\alpha^2}{(\ell+1/2)^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\ell+1/2}\right)^2\frac{\Omega_0}{n^3}, \tag{I.B-67-bis}$$

qui, au premier ordre en α^2, coïncide bien avec le résultat (67) déjà obtenu.

I.B.4.b — Calcul perturbatif des corrections relativistes

Dans son traité de 1918 précédemment cité [46], *Bohr* montre que l'essentiel des résultats de *Sommerfeld*, et en particulier l'expression approchée (67-bis) des énergies relativistes peut être obtenue par un simple calcul de perturbation.

Considérant au départ le même hamiltonien relativiste (68), et plutôt que de résoudre exactement l'équation *Hamilton-Jacobi* pour faire ensuite un développement limité des énergies en $\alpha/n(\sim v/c)$, il est plus simple de faire d'abord un développement en v/c du hamiltonien, en supposant que l'électron n'est que faiblement relativiste ; on écrit ainsi :

$$H(\mathbf{p},\mathbf{r}) = m\left(1+\left(\frac{\mathbf{p}}{mc}\right)^2\right)^{-1/2} + V(\mathbf{r}) \simeq mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)^2}{2mc^2} = mc^2 + H_0 + W_{in.}, \tag{I.B-76}$$

où les différents termes sont successivement l'énergie de repos de l'électron (qui ici est non significative), le hamiltonien non-relativiste H_0, et un terme nouveau, W, qui représente, au premier ordre, la variation de l'inertie avec la vitesse. Comme ce dernier terme est supposé influer faiblement sur le mouvement, il est assez naturel de le considérer comme une petite perturbation à la théorie non-relativiste que nous avons développée au paragraphe I.B.2, et d'en calculer l'effet par la méthode générale exposée au I.A.6, en s'appuyant sur le formalisme développé au § I.B.3.c.

L'évolution séculaire de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ est donc régie par le hamiltonien effectif $\bar{W}(\mathbf{L},\mathbf{A}) = \langle W(\mathbf{r},\mathbf{p})\rangle$. En utilisant :

$$W_{in.} = -\frac{\left(\mathbf{p}^2/2m\right)^2}{2mc^2} = -\frac{\left(E_0+\frac{K}{r}\right)^2}{2mc^2} = -\frac{E_0^2 + 2E_0\frac{K}{r} + \left(\frac{K}{r}\right)^2}{2mc^2}$$

ainsi que le Théorème du Viriel (75) : $E_0 = -\dfrac{K}{2}\left\langle\dfrac{1}{r}\right\rangle$, et l'expression des valeurs moyennes $\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle$ et $\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle$ (équ. (45-c, d)), on obtient :

$$\bar{W}_{in.}(\mathbf{L},\mathbf{A}) = \frac{2E_0^2}{mc^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{J}{L}\right) \tag{I.B-77}$$

Les équations d'évolution séculaire de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ (55) se réduisent alors à :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{2E_0^2}{mc^2}\frac{\mathbf{L}}{L^3}\times\mathbf{A} \tag{I.B-78}$$

On retrouve ainsi deux résultats majeurs : d'une part que le moment cinétique $\mathbf{L}$ reste conservé ; d'autre part, que le vecteur $\mathbf{A}$ et donc la position du péricentre tourne autour de $\mathbf{L}$ (en restant toujours dans le même plan orbital) avec une pulsation proportionnelle à α^4

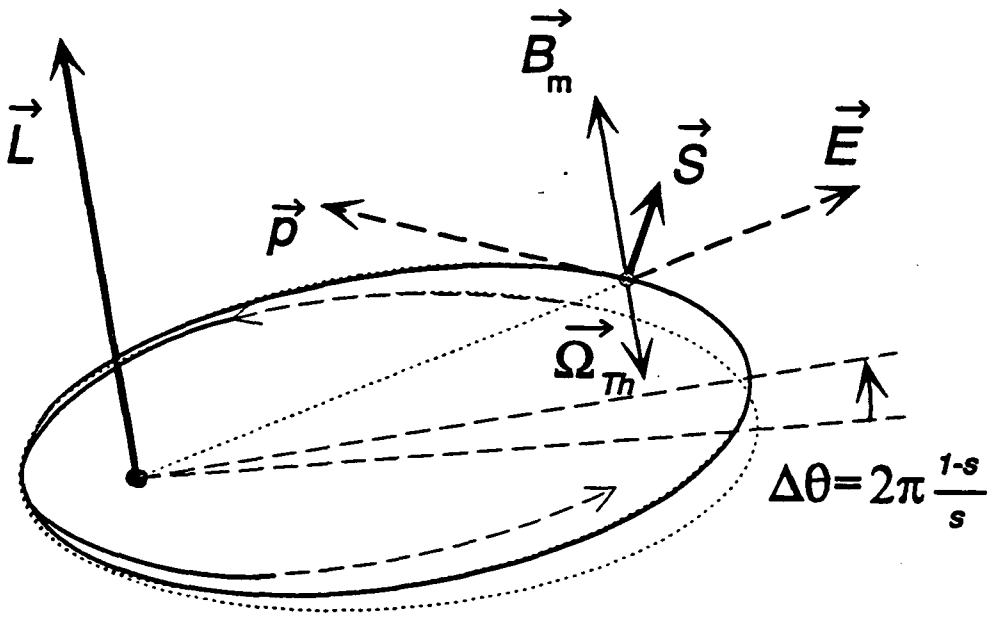


Figure n° 12 *Effets relativistes : précession de l'orbite elliptique en raison de la variation de l'inertie avzc la vitesse, et couplage magnétique spin-orbite.*

et dont vérifie immédiatement qu'elle coïncide avec celle obtenue précédemment (équ.(67-bis)).

Si l'on choisit de décrire le mouvement par les Variables Action-Angle sphériques (qui exploitent précisément la conservation de **L**), comme $\bar{W}$ ne dépend que de la variable d'action L, toutes les autres variables sont cycliques, et les nouvelles Variables Action-Angle (au premier ordre) sont donc identiques à celles du mouvement non-perturbé, seule la fréquence associée à L est modifiée. On dit que le système de Variables Action-Angle sphérique est "adapté" à la perturbation considérée, contrairement, par exemple, au système parabolique, pour lequel $\bar{W}$ s'écrirait comme une fonction compliquée des quatre variables A, w_A et M, w_M. Les états stationnaires sont donc les états sphériques, de nombres quantiques n, ℓ, et m, et d'énergies :

$$E(n,\ell) = E_0(n) + \bar{W}(n,\ell) = mc^2\left(-\frac{\alpha^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell+1/2}\right)\right). \qquad \text{(I.B-73-ter)}$$
$$= -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} + \alpha^2\frac{\hbar\Omega_0}{2n^4}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell+1/2}\right)$$

En définitive, chaque niveau d'énergie non perturbé se trouve donc séparé en n "composantes de structure fine" dont chacune reste $2\ell + 1$ fois dégénérée du fait de l'invariance par rotation.

I.B.4.c — Couplage magnétique spin-orbite

L'introduction du "spin" de l'électron, due à *Ühlenbeck* et *Goudsmit* [57] en 1925 (donc avant l'avènement de la Mécanique Quantique moderne), ne peut, dans le cadre de notre théorie de l'Atome d'Hydrogène, être considérée que comme une hypothèse empirique, mais permet de rendre compte de nombreuses observations expérimentales, dont, en particulier, celles de *Stern* et *Gerlach* [58], et certaines caractéristiques de l'effet *Zeeman* anormal, comme l'existence de multiplets pairs (et donc de moments cinétiques demi-entiers), ainsi que la grande variabilité des facteurs gyromagnétiques atomiques.

Nous admettrons donc que l'électron possède un moment cinétique **intrinsèque S**, qui peut être regardé comme associé à sa "rotation propre", et qui doit être "quantifié" de la même façon que le moment cinétique orbital **L**, c'est à dire qu'il est décrit par deux nombres quantiques S et m_S, associés à sa longueur totale, et à sa projection sur un axe donné, à ceci près que ces nombres quantiques sont **demi-entiers**, et que S garde invariablement la valeur $1/2$, ce qui entraîné que $\mathbf{S}^2 = \hbar^2$, et $\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}_z = \pm\hbar/2$ (*cf.* I.B.3). De plus, le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_s$ associé à ce moment cinétique vérifie $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{u}_z = \pm q\hbar/2m$, ce qui fait apparaître un rapport **gyromagnétique** $\gamma_S = q/m$ et non pas $q/2m$ comme l'aurait prédit la théorie classique... Seule la théorie quantique relativiste de *Dirac* [59] fournira une justification théorique acceptable à ces hypothèses, et c'est, en plus de leur ordre de grandeur, la raison pour laquelle nous considérons les effets associés comme des effets "relativistes".

Du fait de son mouvement dans le champ électrostatique du noyau, l'électron "voit" un champ magnétique motionnel $\mathbf{B}_m = -\gamma \mathbf{v} \times \mathbf{E}/c^2$, où $\gamma = \left(1 - (v/c)^2\right)^{-1/2}$; en exprimant le champ électrique en fonction du potentiel central $U(r)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{q}\frac{dU}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r} \tag{I.B-79}$$

et en introduisant le moment cinétique $\mathbf{L} = \gamma m \times \mathbf{v}$, il vient :

$$\mathbf{B}_m = \frac{-1}{qmc^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L} \tag{I.B-80}$$

dont on déduit le couplage magnétique :

$$W_m = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_m = -\gamma_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_m = \frac{1}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{I.B-81}$$

Il apparaît cependant que cette expression surestime d'un facteur 2 l'importance de ce couplage "spin-orbite", et on doit à *Thomas* [60] et *Frenkel* [61] la mise en évidence d'un

---

[57] *Ühlenbeck, Goudsmit Naturwiss. 13, 953 (1935) Nature 117, (1926)*

[58] *O.Stern/W.Gerlach Zeits.f.Phys. 7, 249 (1921)- 8, 110 (1921)*

[59] *P.A.M.Dirac Proc.Roy.Soc. A117, 610 (1928)*

[60] *L.H.Thomas Nature, 11707, 514 (1926)*

[61] *Frenkel Zeits.f.Phys. 37, 243 (1926)*

effet de cinématique relativiste qui vient s'ajouter au couplage magnétique et rétablir ainsi l'expression correcte. En effet, le référentiel lié à l'électron n'étant évidement pas inertiel, on peut seulement définir pour celui-ci un "référentiel inertiel tangent", dans lequel, à chaque instant, l'électron est au repos, et l'expression (81) ci-dessus est exacte.

Or la structure du groupe des transformations de *Lorentz* est telle que l'on passe du référentiel tangent à l'instant t à celui à l'instant $t + dt$, non seulement par une transformation de *Lorentz* associée à la variation de vitesse linéaire de la particule, mais aussi par une rotation, liée au changement de direction de celle-ci ; en d'autre terme, cela signifie que le référentiel de repos de l'électron est en rotation par rapport au référentiel du laboratoire ! Cette rotation, désignée depuis sous le nom de "précession de *Thomas*", s'effectue à la pulsation :

$$\mathbf{\Omega}_{Th} = -\frac{1}{\gamma+1}\frac{1}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L}. \tag{I.B-82}$$

Dans le référentiel du laboratoire, il en résulte un terme supplémentaire dans le hamiltonien :

$$W_{Th} = \mathbf{S}\cdot\mathbf{\Omega}_{Th} = -\frac{1}{\gamma+1}\frac{1}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{I.B-83}$$

et dans la limite faiblement relativiste, $1+\gamma \simeq 2$, il vient :

$$W_{s.o.} = W_m + W_{Th} \simeq \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}, \tag{I.B-84}$$

qui est l'expression du couplage spin-orbite dans la théorie de *Pauli* [62], qu'on peut aussi retrouver à la limite non-relativiste de la théorie de *Dirac*. Remarquons au passage que cette expression s'obtient indépendamment de la forme particulière du potentiel coulombien, et s'applique donc aussi bien à d'autres problèmes de champ central, comme par exemple pour décrire les états de *Rydberg* des alcalins...

Il est aisé de constater que ce nouveau terme dans le hamiltonien de l'Atome d'Hydrogène introduit des énergies du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment (*i.e.* en $K\hbar^2/m^2c^2 = \alpha^4mc^2 = \alpha^2\hbar\Omega_0$), et il est serait donc cohérent de prendre en compte — en perturbations — simultanément les effets de l'ensemble des corrections relativistes, décrites par le hamiltonien :

$$W_{rel.} = W_{in.} + W_{s.o.} = \frac{-\left(\mathbf{p}^2/2m\right)^2 + K/mr^3\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}{2mc^2} \tag{I.B-85}$$

Cependant, nous avons déjà montré que les variables sphériques étaient seules adaptées au terme "d'inertie" ; nous allons montrer qu'elles le sont aussi pour le terme spin-orbite, et il suffira donc d'ajouter les deux contributions pour obtenir l'effet total.

En utilisant la valeur moyenne de $1/r^3$ (*cf.* équ. (45-e) ci-dessus), on obtient le hamiltonien spin-orbite à l'approximation séculaire :

$$\bar{W}_{s.o.} = \frac{\alpha^2\hbar\Omega_0}{2}\frac{\hbar^6}{J^3L^3}\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}{\hbar^2} \tag{I.B-86}$$

[62] *W.Pauli Zeits.f.Phys 43, 601 (1927)*

On constate sans peine que ce hamiltonien décrit une précession simultanée de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ autour du moment cinétique **total** $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, qui est une constante du mouvement, de même que $\mathbf{L}^2$, et bien sûr, $\mathbf{S}^2$. En première approximation, on pourrait écrire :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \pm \ell/2\hbar^2, \tag{I.B-87-a}$$

mais ceci néglige le fait que l'orientation de $\mathbf{L}$ n'est pas entièrement définie dans un état stationnaire... On peut par contre remarquer que $2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2$, et en combinant les règles empiriques de quantification de $\mathbf{J}$ exposées au § I.B.2.d, et une image vectorielle simple de l'addition des deux moments cinétiques, on est amené à supposer que le nombre quantique j associé à $\mathbf{J}^2$ vérifie $j = \ell \pm 1/2$, et par voie de conséquence :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \left((\ell \pm 1/2 + 1/2)^2 - (\ell + 1/2)^2 - (1/2 + 1/2)^2\right) \hbar^2/2 = \begin{vmatrix} +\ell - 1/4 & \\ & \hbar^2/2 \\ -\ell - 5/4 & \end{vmatrix} \tag{I.B-87-b}$$

qui ne diffère guère de l'approximation naïve (89-a) dès que ℓ est supérieur à quelques unités ; notons d'ailleurs que, comparé à l'expression quantique exacte :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1))/2 = \begin{vmatrix} +\ell & \\ & \hbar^2/2, \\ -\ell - 1 & \end{vmatrix} \tag{I.B-87-c}$$

le résultat (87-b) est à peine meilleur... En se limitant donc au terme dominant en ℓ, il vient :

$$\Delta E_{s.o.}(n, \ell, j = \ell \pm 1/2) \simeq \pm \frac{\hbar\Omega_0}{2} \frac{\alpha^2}{2n^3\ell^2}, \tag{I.B-87}$$

et on observe que le couplage spin-orbite fait apparaître un dédoublement de chacun des niveaux (n, ℓ) obtenus au § I.B.4.b, équ.(73-ter) en deux "composantes de structure fine" (sauf pour les niveaux $\ell = 0$), chacune étant associée à une orientation relative des moments cinétiques orbital et de spin.

Enfin, si l'on écrit le déplacement énergétique total imputable aux effets relativistes, on a :

$$E_{rel.}(n, \ell, j = \ell \pm 1/2) = \alpha^2 \frac{\hbar\Omega_0}{2n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{\ell + 1/2} \pm \frac{1}{2\ell^2} \right), \tag{I.B-88}$$

et en remarquant que les termes dépendant de ℓ représentent les deux premiers termes du développement limité de $\dfrac{1}{\ell + 1/2 \pm 1/2} = \dfrac{1}{j + 1/2}$, on retrouve, à la limite $\ell \gg 1$, l'expression quantique correcte de la théorie de *Pauli* :

$$E_{rel.}(n, j) \simeq \frac{\hbar\Omega_0}{2} \frac{\alpha^2}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right) \tag{I.B-89}$$

et avec elle la dégénérescence des niveaux de même j et de ℓ différents, que notre théorie est, bien évidement, incapable d'expliquer !

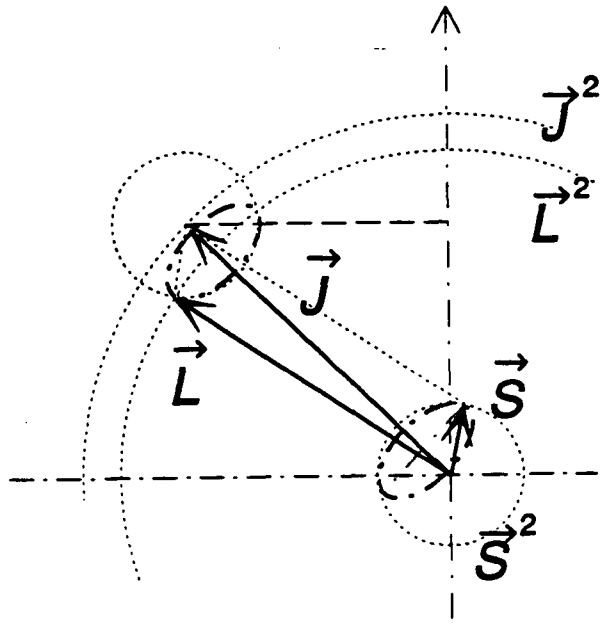


Figure n° 13 *Couplage des moments cinétiques* **L** *et* **S** *(semi-classique). On notera que* J^2, L^2, s^2, *et* J_z *sont des constantes du mouvement et sont donc quantifiées. Par contre,* $M \equiv L_z$ *et* S_z *ne sont plus constantes, et ne sont donc plus quantifiées.*

I.B.5 — Emission spontanée

Comme nous l'avons fait remarquer au I.A.4, à la fin du paragraphe consacré au Principe de Correspondance, la Méthode générale, due à *Wien* [30], de décomposition de la puissance rayonnée par le système classique en différentes contributions imputables chacune, par l'intermédiaire de ce Principe, aux diverses transitions quantiques, est dans la pratique d'une utilisation limitée, ou en tout cas très malaisée, dans la mesure où elle ne donne pas d'expression explicite de la "durées de vie" d'un état en fonction des nombres quantiques qui le caractérisent.

Nous allons maintenant présenter sommairement l'approche originale de ce problème qui est due à *N.V.Afanasava* et *P.F.Grudzdev* [33], et indépendamment, à, *H.Marxer* et *L.Spruch* [34], qui, bien que formellement limitée à des problèmes à symétrie centrale, dans lesquels le moment cinétique est une constante du mouvement, permet d'obtenir dans ces cas une expression de la forme requise. Ainsi que nous l'avons dit elle reste fondée sur le Principe de correspondance, mais ne s'intéresse plus à l'énergie rayonnée, mais au **moment angulaire** perdu par l'intermédiaire du rayonnement.

[33] N.V.Afanasava, P.F.Grudzdev Opt.Spektrosk. 55, 416 (1983)

[34] H.Marxer, L.Spruch P.R.A 43, 1268 et 6108 (1991)

Les expressions nécessaires à une telle étude, bien souvent méconnues, se trouvent pourtant dans les ouvrages classiques comme celui de *Landau* et *Lifchitz* [63], ou de *Jackson* [64]. Nous en rappelons rapidement les grandes lignes dans le paragraphe ci-dessous.

Considérons donc une particule chargée effectuant un mouvement (multi-)périodique dans un potentiel central $V(r)$, dont nous savons qu'il peut être décrit par les variables d'action J_r, L, et M (*cf.* I.A.5-6), et qu'il est caractérisé par une dégénérescence d'ordre 2 en général, et trois dans le cas du problème de *Kepler-Coulomb* — ainsi d'ailleurs que pour le potentiel harmonique —, et rappelons que ce formalisme décrit aussi bien un système de deux particules en interaction. La dérivée par rapport au temps du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, qui en l'absence de rayonnement serait nulle, s'écrit :

$$\dot{\mathbf{L}} = m\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \times \mathbf{f} \,, \tag{I.B-90}$$

où $\mathbf{f}$ est la force totale subie par la particule chargée. La contribution de la force de liaison $\mathbf{f} = -\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r})$, qui est centrale, est évidement nulle, et c'est donc la seule force de réaction de rayonnement :

$$\mathbf{f}_{rm\ R.R.} = q\mathbf{E}_R(\mathbf{r}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3c^3}\,\dddot{\mathbf{r}}, \tag{I.B-91}$$

qui est responsable de la variation de $\mathbf{L}$, dont la valeur moyenne sur un temps de l'ordre de plusieurs périodes de révolution est finalement donnée, après intégration par parties, par :

$$\left\langle \dot{\mathbf{L}} \right\rangle = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3c^3}\left\langle \mathbf{r} \times \dddot{\mathbf{r}} \right\rangle = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3c^3}\left\langle \dot{\mathbf{r}} \times \ddot{\mathbf{r}} \right\rangle . \tag{I.B-92}$$

On vérifie aisément que pour les ordres de grandeur des différents paramètres correspondant à un système atomique, cette variation est extrêmement lente à l'échelle des périodes propres du système, ce qui justifie le traitement à l'approximation séculaire que nous allons faire ci-dessous.

En remplaçant alors dans cette expression l'accélération $\ddot{\mathbf{r}}$ par son expression en terme du potentiel d'interaction $V(\mathbf{r})$, $m\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{dV}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r}$, on en déduit en définitive l'expression recherchée :

$$\left\langle \dot{\mathbf{L}} \right\rangle = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{3mc^3}\left\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} \right\rangle \mathbf{L} \,. \tag{I.B-93}$$

Les expressions (95) et (96), qui représentent donc le moment cinétique **perdu** par rayonnement, et emporté par les photons, ne sont ni plus ni moins compliquées que leurs analogues (I.A-24b) et (I.A-25) concernant la énergie perdue par rayonnement. Sa décomposition sur les différentes transitions s'obtiendrait sans difficulté particulière à partir du développement de *Fourier* (I.A-20) de $\mathbf{r}$. [1]

---

[63] *L.Landau, E.Lifchitz "Théorie des Champs" Ed.Mir (Chap.IX)*

[64] *Jackson "Classical Electrodynamics" Wiley 2d Ed.*

[1] Remarquons que comme on a affaire à un produit vectoriel, et non à un carré scalaire comme pour l'énergie, la dégénérescence due à l'invariance par rotation est essentielle pour que la moyenne obtenue soit non-nulle, et ce, aussi bien pour $\mathbf{L}$ que pour $\dot{\mathbf{L}}$.

Ce développement ne nous intéresse cependant pas, dans la mesure où nous savons que chaque photon émis emporte **exactement** un quantum de moment cinétique $\hbar$, ce que l'on peut encore retrouver en s'appuyant sur les règles de sélection (*cf.* § I.A.4.c), après avoir constaté que, d'après l'équation (96), à l'approximation séculaire, le développement de *Fourrier* de $\mathbf{L}$ est proportionnel à celui de $\mathbf{L}$... Il est donc clair que l'expression :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \sum_{k=1,2,3} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial J_k} \frac{dJ_k}{dt} = \frac{dL}{dt} \frac{\mathbf{L}}{L}, \tag{I.B-94}$$

où on utilise explicitement le fait que L est une des variables d'action, a pour équivalent quantique :

$$\frac{\Delta \mathbf{L}}{\Delta t} = \sum_{k} \frac{\Delta \mathbf{L}}{\hbar \Delta n_k} \frac{\Delta n_k}{\Delta t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta \ell}{\Delta t} \frac{\mathbf{L}}{L}, \tag{I.B-95}$$

et que $\Delta\ell/\Delta t$ représente la probabilité totale de transition par unité de temps $\Gamma_{tot.}$, puisque le système change nécessairement de nombre quantique ℓ à chaque transition.

En définitive, si l'on sait obtenir une expression de $\left\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} \right\rangle$ en fonction des variables d'action pour le système classique, on en déduit l'expression explicite de $\Gamma_{tot.}$:

$$\Gamma_{tot.} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3mc^3} \left\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} \right\rangle (n_r, \ell) \left(\ell + \frac{1}{2}\right). \tag{I.B-96}$$

(on a utilisé l'identité $L = (\ell + 1/2)\hbar$, ainsi que le fait que la valeur moyenne de la fonction de r impliquée ne dépend pas de $M = m\hbar$).

Dans le cas de l'Atome d'Hydrogène, où :

$$\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{K}{r^3} = \frac{q^2/4\pi\epsilon_0}{r^3},$$

et en utilisant le fait que $\left\langle 1/r^3 \right\rangle \propto J^{-3}L^{-3}$ (*cf.* équ. (45-e)), on en déduit que :

$$\Gamma_{tot.} = \frac{2}{3}\alpha^3 \Omega_0 \frac{1}{n^3(\ell + 1/2)^2}. \tag{I.B-97}$$

Cette expression semi-classique, qui n'est justifiée à priori que pour des nombres quantiques ℓ et n très grands, est très bonne en pratique même pour des états profonds ; on pourra se reporter à l'article de *Spruch* cité en référence ci-dessus pour constater que grâce à de petites améliorations que l'on peut y apporter dans le cadre de la Mécanique Quantique, elle constitue même une très bonne approximation pour tous les états de l'Atome d'Hydrogène. A titre d'exemple, elle donne à l'état $2p$ ($n = 2, \ell = 1$) une durée de vie de 1.7 ns, alors que la valeur exacte est de 1.6 ns, et nous verrons ultérieurement (§ I.C.2b) qu'elle est effectivement très précise pour des états très excités comme les états circulaires...

I.B.6 — L'Atome d'Hydrogène en champs extérieurs

Il n'est nullement nécessaire de rappeler l'importance tant théorique qu'expérimentale des effets des champs extérieurs sur les systèmes atomiques, qu'il s'agisse de l'"Effet *Zeeman*" [65] [66] [67] c'est à dire d'un champ magnétique, ou de l'"Effet *Stark*" [68] [69], c'est à dire d'un champ électrique, et cela suffirait amplement à justifier ce paragraphe qui est consacré à leur étude.

Il serait d'ailleurs très intéressant d'analyser le rôle fondamental qu'a joué l'étude de l'interaction d'un atome avec des champs statiques dans le développement historique des théories quantiques, depuis 1916 et jusqu'à récemment... Sans adopter un tel programme qui sort complètement du cadre de cette thèse, nous nous attacherons simplement à montrer comment la Première Théorie des Quanta permet de rendre compte d'une façon assez remarquable de l'effet des champs électriques et magnétiques sur l'Atome d'Hydrogène.

Nous négligerons systématiquement les corrections relativistes, dont la prise en considération alourdirait considérablement ce développement, afin de dégager plus clairement les effets liés aux champs extérieurs (dans la limite où ceux-ci sont plus importants que les effets relativistes, cela constitue de plus une très bonne approximation). On pourra se reporter à l'article de *Krammers* cité en réf. [70] pour une étude détaillé du "régime intermédiaire" de l'effet *Stark*. Quant au régime intermédiaire de l'effet *Zeeman*, il est évidement fortement compliqué par les effets liés au spin électronique et au rapport gyromagnétique "anormal" de celui-ci (effet *Paschen-Back etc...*), et la théorie semi-classique correspondante, quoiqu'historiquement très importante, est trop empirique et trop complexe pour que nous l'abordions ici.

Nous étudierons successivement les effets observés en champ électrique statique, en champ magnétique statique, en champs électrique **et** magnétique statiques faibles, puis le comportement général en champs faibles lentement variables. Sauf mention contraire explicite, les résultats de ce paragraphe coïncident avec ceux fournis par la théorie quantique (non-relativiste) correcte...

I.B.6.a — Effet Stark — Ionisation

En présence d'un champ électrique uniforme $\mathbf{F} = F\mathbf{u}_z$ (l'axe polaire étant choisi le long du champ électrique), on doit ajouter au potentiel coulombien (2) le terme supplémentaire :

$$W(\mathbf{r}) = -q\mathbf{F}\cdot\mathbf{r} = -qFz \qquad \text{(I.B-98)}$$

[65] *P.Zeeman Phil.Mag. 43, 226 (1897)*

[66] *T.Preston Phil.Mag. 45, 325 (1898)*

[67] *F.Paschen, C.Runge Astrophys.J. 15, 235 (1902) et Phys.Zeit. 3, 441 (1902)*

[68] *J.Stark Ann.d.Phys 43, 965-983 (1914)*

[69] *Lo Surdo Accad.dei Lincei 23, 117, 143, 252, 326 (1914)*

[70] *H.A.Krammers Zeits.f.Phys. 3, 199 (1920)*

Par commodité, nous supposerons dans tout ce qui suit que $F \geq 0$ et que $q = -e < 0$.

Le problème mécanique relatif au mouvement de l'électron dans un tel potentiel a été résolu pour la première fois en 1916 — dans le cadre de la première théorie des quanta — simultanément et indépendamment par *Epstein* [71] [35] et *Schwartzschild* [36], grâce à l'introduction des coordonnées paraboliques, qui permettent la séparation des variables pour ce potentiel[1].

En effet, si l'on on considère l'équation *Hamilton-Jacobi* stationnaire du système, on constate bien sûr que l'invariance par rotation autour de l'axe polaire subsiste, et que la variable cyclique φ se sépare donc comme en champ nul, mais aussi que, du fait que le potentiel du champ extérieur s'écrit $W \propto z = \frac{\xi-\eta}{2}$, on peut toujours séparer les variables ξ et η. On obtient alors à la place des équations (22) du § I.B.1.b ci-dessus :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial S_1}{\partial \xi}\right)^2 + \dfrac{(M/2)^2}{2m}\dfrac{1}{\xi^2} - \dfrac{KZ_1}{2}\dfrac{1}{\xi} - \dfrac{qF}{8}\xi = \dfrac{E}{4} \\ \dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\partial S_2}{\partial \eta}\right)^2 + \dfrac{(M/2)^2}{2m}\dfrac{1}{\eta^2} - \dfrac{KZ_2}{2}\dfrac{1}{\eta} + \dfrac{qF}{8}\eta = \dfrac{E}{4} \end{cases} \quad \text{où} \quad Z_1 + Z_2 = 1 \ . \qquad \text{(I.B-99)}$$

Un calcul d'intégrales de contour dans le plan complexe, montre alors que les variables d'action satisfont les relations :

$$J_i + \frac{|M|}{2} = \frac{mKZ_i}{2a} - \frac{mqF\epsilon_i}{16a^3}\left(\frac{M^2}{4} - 3\left(\frac{mKZ_i}{2a}\right)^2\right) \quad \text{où} \quad i = \xi, \eta \qquad \text{(I.B-100)}$$

où on a posé : $\epsilon_\xi = 1$, $\epsilon_\eta = -1$ et $a = \sqrt{-mE/2}$. Il n'est pas possible d'éliminer Z_1et Z_2 entre ces deux équations, et on ne peut donc pas obtenir une expression analytique de $E(J_\xi, J_\eta, J_\varphi)$, mais dans la limite des champs faibles, on peut en faire une résolution approchée sous forme d'un développement en puissances de F. En prenant la somme des deux équations (99), et en posant comme précédemment $J = J_\xi + J_\eta + J_\varphi$, on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{mK}{2a} = J + \dfrac{3mqF}{16a^3}\left(\dfrac{mK}{2a}\right)^2 (Z_1 - Z_2) \\ \dfrac{mK}{2a}(Z_1 - Z_2) = (J_\xi - J_\eta) + \dfrac{mqF}{16a^3}\left[\dfrac{M^2}{2} - 3\left(\dfrac{mK}{2a}\right)^2 (Z_1^2 + Z_2^2)\right] \end{cases} \qquad \text{(I.B-101-a-b)}$$

Le terme d'ordre zéro, obtenu en faisant $F = 0$, donne $J = mK/2a$ et on retrouve bien sûr l'expression habituelle de l'énergie, et la dégénérescence complète correspondante. En mettant l'équation (104-a) sous la forme :

$$\frac{mK}{2a} = J + \frac{3}{2}\frac{mqF}{(mK)^3}\left(\frac{mK}{2a}\right)^5 (Z_1 - Z_2) \qquad \text{(I.B-102-a-bis)}$$

---

[71] *P.S.Epstein Ann.D.Phys. 50, 489 (1916)*

[35] P.S.Epstein Ann.D.Phys. 51, 168 (1916)

[36] K.Schwartzschild Berl.Ber 518 (1916)

[1] *cf.* App. B_I pour le rappel des définitions, et § I.B.1.c pour l'étude du problème en champ nul.

on remarque que la solution à l'ordre p s'obtient simplement en y reportant, dans le terme en F, les expressions à l'ordre $p-1$ — de la différence $Z_1 - Z_2$, — et du paramètre $mK/2a$.

A l'ordre le plus bas, on a simplement :

$$\frac{mK}{2a}(Z_1 - Z_2) = (J_\xi - J_\eta) + \mathcal{O}(F) \quad \text{et} \quad \frac{mK}{2a} = J + \mathcal{O}(F) \tag{I.B-102}$$

et en reportant ces expressions dans l'équation (102-a-bis), il vient ainsi :

$$a = \frac{mK}{2J} - \frac{3}{2}\frac{mqF}{(mK)^3}J^3(J_\xi - J_\eta) + \mathcal{O}\left(F^2\right)$$

d'où :

$$E(J_\xi, J_\eta, J_\varphi) = -\frac{mK^2}{2J^2} + \frac{3}{2}\frac{J}{mK}(J_\xi - J_\eta)qF + \mathcal{O}\left(F^2\right) \tag{I.B-103}$$

On est donc conduit à faire le même changement de Variables Action-Angle qu'au § I.B.1.c (équ.(35)), et à exprimer l'énergie sous la forme :

$$E(J, A, M) = -\frac{mK^2}{2J^2} - \frac{3}{2}\frac{|\,q\,|\,F}{mK}JA + \mathcal{O}\left(F^2\right) \tag{I.B-104}$$

Il convient de remarquer que les variables d'action J, A, M sont des invariants adiabatiques (*cf.* Appendice A_I § VI), et conservent donc leurs valeurs si on varie l'intensité du champ électrique (dans la limite des champs faibles), y compris jusqu'à l'annuler, et on retrouve alors toutes les caractéristiques obtenues au § I.B.1.c ; on s'assure ainsi de ce qu'il n'y a pas de solution de continuité entre l'atome isolé et l'atome dans un champ, que les variables J, A, et M ont bien la même interprétation physique dans les deux cas, et qu'enfin les conditions de quantification seront exactement les mêmes qu'au § I.B.2.b.

Tant qu'on reste dans le domaine des champs faibles, et qu'on se contente de l'effet du premier ordre, ces résultats peuvent encore être obtenus, et de façon bien plus élémentaire, en traitant le potentiel additionnel W comme une perturbation, selon le schéma habituel (*cf.* I.A.6 et I.B.3.c). En utilisant les équations (11), (4) et (29), on obtient très simplement le potentiel effectif :

$$\bar{W}(\mathbf{L}, \mathbf{A}) = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \cdot \mathbf{A} \quad \text{où} \quad \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} = \frac{3}{2}\frac{qJ}{mK}\mathbf{F} = \frac{3}{2}\frac{q\hbar}{mK}n\mathbf{F}\ , \tag{I.B-105}$$

ce qui donne les équations séculaires :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{A} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{A}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{L} \tag{I.B-106}$$

Ni $\mathbf{L}$ ni $\mathbf{A}$ ne sont donc plus des constantes du mouvement, mais par contre leurs projections sur l'axe du champ électrique, elles, sont conservées : cela indique clairement que le système de Variables Action-Angle **parabolique** est adapté au problème, tandis

que le système sphérique ne l'est plus. Au premier ordre, le mouvement pourra donc être décrit et quantifié à l'aide ces variables, et ne sera modifié, par rapport au cas du champ nul, que par la précession de w_A, angle conjugué de A, à la "fréquence *Stark*" : $\Omega_F = \|\mathbf{\Omega_F}\| = 3J|q|F/2mK$, l'énergie étant corrélativement augmentée d'un terme en $\bar{W}(J,A,M) \equiv \Omega_F A$. La quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ du système conduit donc à des états stationnaires de "type" parabolique, décrits par les trois nombres quantiques n,k,m, et dont les énergies sont très simplement données par :

$$E(n,k,m) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} + k\hbar\Omega_F. \tag{I.B-107}$$

On obtient ainsi un effet *Stark* linéaire ($\Delta E \propto F$), caractéristique de l'hydrogène et des systèmes atomiques (quasi-)dégénérés comme les états de *Rydberg* des alcalins. Chaque "multiplicité" de nombre quantique n se scinde ainsi en un "multiplet *Stark*" constitué de $2n-1$ niveaux régulièrement espacés, caractérisés chacun par une valeur du nombre quantique k qui mesure le dipôle électrique moyen et fixe donc l'énergie, et qui sont $n-|k|$ fois dégénérés.

En présence d'un champ électrique plus fort, ou lorsqu'on s'intéresse à des effets plus fins, on doit prendre en compte des effets d'ordre plus élevé en F. On constate alors que la constante du mouvement $(Z_2 - Z_1)$ associée à la séparabilité en coordonnées paraboliques n'est plus A_z, mais la projection sur l'axe polaire de [72] [52] :

$$\vec{\mathcal{B}} = \vec{\mathcal{A}} + \frac{q}{2K}\mathbf{r} \times (\mathbf{F} \times r)\ . \tag{I.B-108}$$

L'expression des variables d'action fait alors explicitement intervenir le champ, et leur interprétation physique est moins claire ; en utilisant l'invariance adiabatique, on les quantifie cependant de la même façon que précédemment. En particulier, l'état n,k,m voit son énergie déplacée par un terme du second ordre, que l'on calcule de façon assez fastidieuse à partir des équations (102) ci-dessus, et qui s'écrit finalement :

$$E_2(n,k,m) = -\frac{q^2\hbar^6}{m^3K^4}\frac{1}{16}\left(17n^2 - 3k^2 - 9m^2\right)n^4F^2. \tag{I.B-109}$$

Cette expression appelle un certain nombre de commentaires :

- En premier lieu, on constate que "l'effet *Stark* quadratique" achève de lever la dégénérescence initiale, puisque l'énergie dépend maintenant des trois nombres quantiques ; il faut cependant noter que les états qui ne diffèrent que par le signe de m restent dégénérés : il s'agit d'une dégénérescence fondamentale, dite de *Krammers*, qui subsiste à tous les ordres en F, et qui est due à l'invariance par renversement du temps.
- Il faut noter que cette correction du deuxième ordre est toujours négative, quel que soit l'état considéré ; cela est tout à fait satisfaisant si on l'attribue à la polarisabilité de l'atome, qui fait apparaître un moment électrique proportionnel à $\mathbf{F}$ et de même sens, et donc une énergie en $-F^2$.

[72] *C.Blondel Thèse de 3ème Cycle Paris (1983)*

- Signalons aussi que l'expression (110) ne coïncide pas exactement avec l'expression quantique correcte que l'on trouve dans tous les ouvrages donnés en référence au début du paragraphe I.B.3, ou encore dans le livre de *Bethe* et *Salpeter* [73], mais la différence, en n^4F^2, est cependant négligeable à la limite des grands nombres quantiques.
- On pourrait enfin démontrer que le paramètre sans dimension qui doit être petit pour légitimer le développement limité de l'énergie s'écrit :

$$f = \frac{F}{F_{int}} = \frac{n^4 F}{F_0} \quad \text{où} \quad F_0 = \frac{m^2 K^3}{|q|\hbar^4} \simeq 5.1410^{11} V/m$$

où $F_{int} = K/q(na_0)^2$, représente l'ordre de grandeur du champ interne à l'atome dans un état stationnaire de nombre quantique principal n. Cela montre par exemple qu'une fréquence *Stark* qui représente $\sim 10\%$ de l'écart entre deux niveaux successifs correspond bien à un champ "relativement petit", qui sera de 10^7 V/cm (1000 fois le champ disruptif de l'air !) pour $n = 2$, et de 100 V/cm pour $n = 30$; le terme quadratique est alors, dans les deux cas, typiquement 100 fois plus petit.

Enfin, lorsque le potentiel du champ **F** devient comparable au potentiel coulombien, ou en d'autres termes, lorsque le champ extérieur est du même ordre de grandeur que le champ interne de l'atome, soit $F \sim F_0/n^4$, c'est le phénomène d'ionisation qui apparaît. Classiquement cela tient à ce que le potentiel total n'est plus entièrement liant : dans la direction du champ, et à condition de s'éloigner suffisamment du noyau, il décroît indéfiniment. Les deux domaines, celui où le potentiel est essentiellement coulombien et où il existe des états liés, et celui où il est dominé par le terme linéaire et où les mouvements sont tous non bornés, sont séparés par l'équipotentielle singulière passant par le "point col", c'est à dire le point de champ nul, situé sur l'axe, repéré par la cote $z = -\sqrt{K/|q|F}$, et de potentiel $V = -2\sqrt{K|q|F}$ (*cf.* Figure I.14).

Lorsqu'on augmente le champ électrique, le premier domaine diminue en même temps que la barrière s'abaisse : les états insuffisamment localisés dans le voisinage du noyau, et d'énergie trop élevée, c'est à dire de n assez grand — viennent à "déborder" par dessus le "point col" ; cela se produit approximativement pour une énergie $E \simeq V_c(F)$, soit, en prenant en première approximation $E \sim -K/2a_0n^2$, pour un champ critique : $F_c \sim 1/16F_0/n^4$. Cette image classique ne fournit cependant qu'une idée grossière du phénomène, et conduit à sous-estimer sensiblement le champ critique d'ionisation. Considérons les deux équations de *Hamilton-Jacobi* partielles (99) : dans celle relative à η ($F > 0$ et $q < 0$), la contribution du champ électrique introduit un terme répulsif, dominant au grandes distances, tandis que dans l'autre elle vient renforcer l'effet liant du champ coulombien. Le champ critique que nous avons évalué correspond grossièrement au cas où l'ensemble du mouvement se produirait le long de cette coordonnée η, avec $\xi = cste$. La plus grande dimensionnalité du mouvement, et plus exactement le fait qu'il soit séparable et reste borné selon l'une des coordonnées, fait que le système est finalement moins sensible au champ extérieur, et donc plus stable.

---

[73] *"Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 - Plenum 1977*

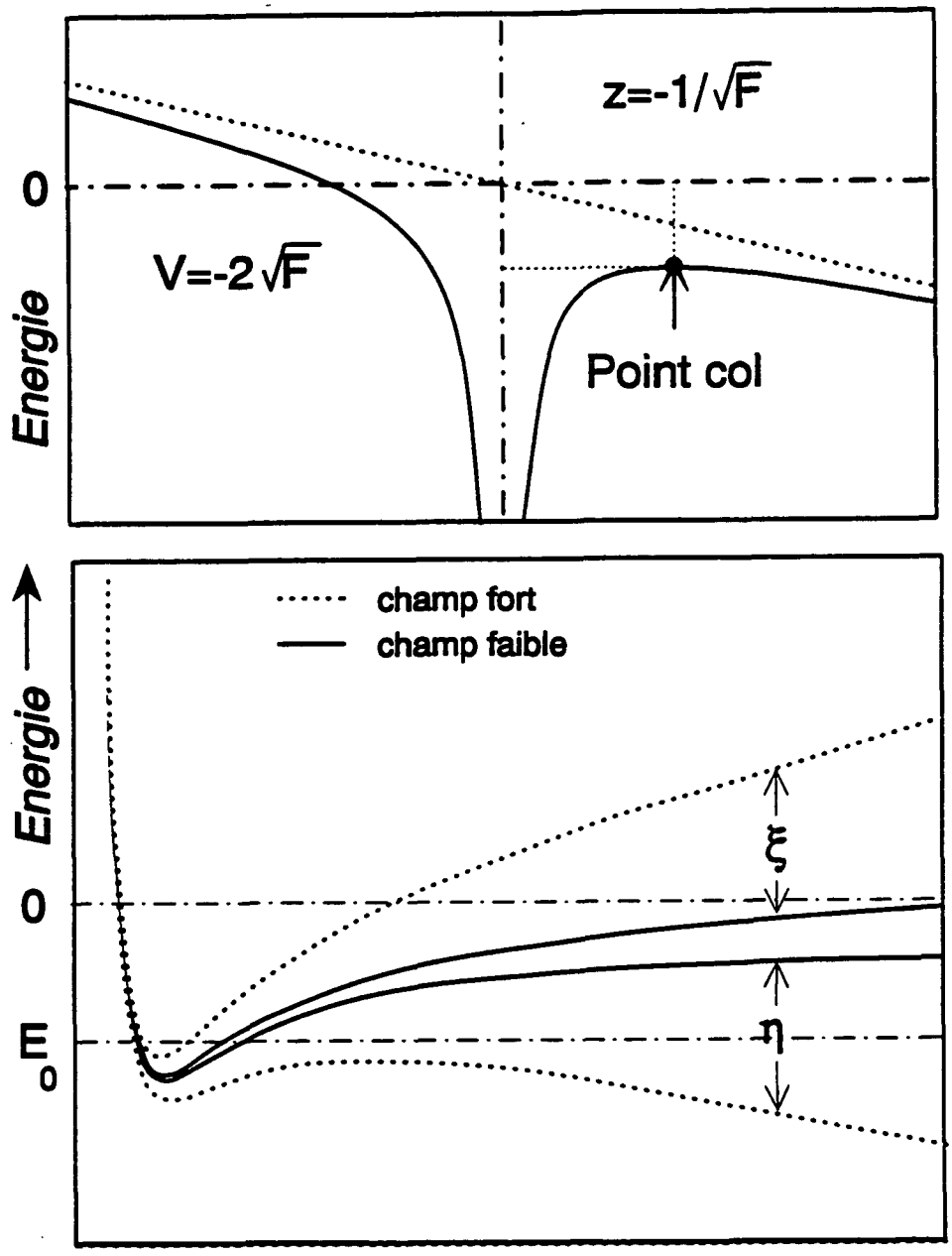


Figure n° 14 *Potentiels effectif dans un champ électrique intense :*
haut) *Modèle de potentiel à une dimension, correspondant au vrai potentiel sur l'axe Oz. La sommet de la barrière de potentiel, dont la position et la hauteur sont donnés, correspond au "point col" du problème à trois dimensions.*
bas) *Potentiels effectifs pour les coordonnées paraboliques ξ (liant) et η (répulsif aux grandes distances). Les courbes en trait plein correspondent à un champ fort mais nettement inférieur au champ critique du point col, et celles en pointillés à un champ nettement supérieur. La répulsion aux faibles distances est bien sûr due au terme centrifuge ($m \neq 0$).*

Si l'on considère l'évolution adiabatique d'un état n, k, m lorsqu'on augmente progressivement le champ électrique (ce qui correspond bien à la situation expérimentale, *cf.* I.D.5), on constate que l'invariance adiabatique des variables d'action J_ξ J_η (*i.e.* des nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2), conjointe aux équations ( ), entraîne l'augmentation de Z_1 avec F, et donc la diminution de Z_2. L'abaissement de la barrière de potentiel effectif $U(\eta)$ résulte donc à la fois de l'augmentation du terme répulsif et de la diminution du terme coulombien attractif — $J_\varphi = m\hbar$ est un invariant adiabatique et le terme centrifuge ne change donc pas. Ce sont en définitive les états les plus excités, c'est à dire ceux qui ont la valeur la plus grande de n_2 et donc de k qui seront déstabilisés les premiers par l'augmentation du champ électrique. Cela n'est pas étonnant puisque les trajectoires correspondantes sont localisées d'autant plus loin du point col que k est petit. On pourrait encore montrer que l'effet du moment angulaire, qui intervient par l'intermédiaire de la barrière centrifuge qui éloigne l'électron de l'axe du champ, et donc du point col, se traduit par une augmentation du seuil semi-classique d'ionisation lorsque $|m|$ augmente.

Il serait vain, cependant, de vouloir obtenir des prédictions quantitatives par une étude semi-classique, dans la mesure où la dynamique de l'ionisation est dominée par le passage **sous** la barrière de potentiel par "effet tunnel", est est donc de nature essentiellement quantique. Lorsqu'on calcule des taux d'ionisation pour les états quantiques quasi-discrets, on constate qu'ils présentent une croissance plus ou moins exponentielle[1] en fonction du champ électrique [2], qu'ils sont à peu près négligeables pour des champs nettement inférieurs au seuil classique de $F_0/16n^4$, et qu'ils deviennent très importants (c'est à dire comparables aux fréquences de *Bohr*) pour des valeurs typiques du champ qui se rapprochent assez bien des valeurs semi-classiques.

En définitive, nous retiendrons de cette étude de l'ionisation en champ électrique les conclusions qualitatives suivantes, qui sont en accord avec l'expérience : lorsqu'on part d'un état stationnaire n, k, m en champ électrique faible et qu'on augmente le champ électrique, l'ionisation de l'atome se produit pour un champ de l'ordre de $F_0/16n^4$, la valeur du seuil, quoique dépendant des conditions expérimentales, est généralement plus élevée, et ce d'autant plus que $|m|$ est plus grand, à k fixé, ou que k est plus grand, à $|m|$ fixé.

I.B.6.b — Effet Zeeman — Diamagnétisme

Nous nous intéressons maintenant au problème du mouvement de l'électron sous la double influence du champ coulombien du proton et d'un champ magnétique externe,

---

[1] *cf.* la théorie de Gamov la désintégration α

[2] En prenant un potentiel à une dimension $V(x) = 1/|x| - Fx$, et en utilisant la méthode $BKWJ$, on obtient pour une énergie E un taux de transition par effet tunnel :

$$\Gamma = \exp\left[-2\int_{1/|E|}^{|E/F|} dx\sqrt{-2(E+Fx+1/x)}\right] = \exp\left[-2/3\,(-2E)^{3/2}/F\right] \simeq \exp[-2/3n^3F]$$

que nous supposons uniforme et stationnaire. La description hamiltonienne, en terme d'équations canoniques, d'un tel système, a posé un problème conceptuel assez important lors des premiers développements de la théorie quantique, du fait que la force magnétique de *Lorentz* ne dérive pas d'un potentiel au sens usuel du terme. Les premiers résultats quantiques sur ce problème, fondés sur l'utilisation du Théorème de *Larmor* [74], sont dus à *Debye* [75] et à *Sommerfeld* [76] ; les contributions théoriques de *Schwartzschild* [77], *Epstein* [35], *Wilson* [78], et *Richardson* [79], ont finalement conduit à décrire le problème par le hamiltonien, qui semble, aujourd'hui, aller de soi :

$$H(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t))^2}{2m} + q\Phi(\mathbf{r},t) \qquad \text{(I.B-110)}$$

où $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ et $\Phi(\mathbf{r},t)$ sont les potentiels, vecteur et scalaire, du champ électromagnétique considéré. Il faut bien prendre garde à ce que l'impulsion $\mathbf{p}$ qui est la variable canoniquement conjuguée de $\mathbf{r}$, ne s'identifie plus à la quantité de mouvement $m\dot{\mathbf{r}}$, mais vaut, d'après la première équation de *Hamilton* :

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$$

et que, de façon similaire, le moment cinétique, toujours défini par $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, n'a plus la même interprétation physique. Cependant, c'est bien sous cette forme que l'équation *Hamilton-Jacobi* stationnaire doit être écrite, et les variables d'action s'écrivant toujours $J_i = \oint p_i dq_i$, elles ne coïncident plus avec l'énergie cinétique...

Considérant donc le hamiltonien (113), et en prenant le potentiel vecteur associé au champ magnétique (uniforme et stationnaire) $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$ sous la forme : $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 1/2\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ (choix de la jauge cylindrique), on peut faire le développement :

$$H(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{K}{r} - \frac{q\mathbf{B}}{2m} \cdot \mathbf{L} + \frac{1}{2}\left(\frac{qB}{2m}\right)^2 (x^2 + y^2) \qquad \text{(I.B-111)}$$

On reconnait dans cette expression trois termes successifs :

- le hamiltonien H_0 de l'Atome d'Hydrogène isolé
- un terme linéaire en $\mathbf{B}$, qui décrit l'interaction du moment magnétique atomique avec le champ, et appelé "hamiltonien paramagnétique",
- un terme quadratique en B, qui est toujours positif, et est appelé "hamiltonien diamagnétique".

---

[74] *J.Larmor (1900)*

[75] *P.Debye Phys.Zeits. 17, 507 (1916)*

[76] *A.Sommerfeld Phys.Zeits. 17, 491 (1916)*

[77] *K.Schwartzschild Göttinger Nachr. (1903)*

[35] P.S.Epstein Ann.D.Phys. 51, 168 (1916)

[78] *W.Wilson Proc.Roy.Soc. 102, 478 (1922)*

[79] *O.W.Richardson Phil.Mag. 46, 911 (1923)*

Il est relativement aisé de constater que le paramètre sans dimension caractérisant l'intensité du champ magnétique est donné par :

$$b = n^3 \frac{B}{B_0} \quad \text{où} \quad B_0 = \frac{m^2 K^2}{|q|\hbar^3} \simeq 2.3510^5 T$$

et que le terme paramagnétique et diamagnétique sont respectivement d'ordre b et b^2 par rapport à H_0. Le domaine des champs magnétiques faibles, défini par $b \ll 1$, est très généralement celui des expériences du laboratoire — à moins d'utiliser à la fois des champs expérimentalement très forts ($B \gtrsim 1T$) et des nombres quantiques très élevés ($n \gtrsim 50$), comme on le fait précisément pour étudier le diamagnétisme de l'Atome d'Hydrogène (*cf.* bibliographie des travaux des groupes de J.C Gay et de D.Kleppner publiés récemment [80]). Il est donc assez naturel de négliger, dans un premier temps au moins, le terme diamagnétique, et, même, le plus souvent, de considérer le terme paramagnétique lui-même comme une petite perturbation.

Dans cette limite, et en écrivant le terme paramagnétique :

$$W(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \mathbf{\Omega_B} \cdot \mathbf{L} \equiv \bar{W}(\mathbf{L},\mathbf{A})\mathbf{\Omega_B} = -\frac{q}{2m}\mathbf{B}, \qquad \text{(I.B-112)}$$

et en le traitant comme une perturbation de H_0, on obtient les équations séculaires :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{\Omega_B} \times \mathbf{L} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{A}}{dt} = \mathbf{\Omega_B} \times \mathbf{A}\,, \qquad \text{(I.B-113)}$$

qui montrent que, à cet ordre d'approximation, le champ magnétique a pour seul effet, conformément au "Théorème de *Larmor*", d'induire une précession autour du champ magnétique, à la fréquence (de *Larmor*) $\Omega_B = \|\mathbf{\Omega_B}\| = \frac{|q|B}{2m}$, de l'ellipse keplerienne du mouvement non perturbé. Elles montrent aussi que L^2 aussi bien que L_z et A_z restent des constantes du mouvement, ce qui signifie que les systèmes de Variables Action-Angle tant sphériques que paraboliques restent adaptés. En réalité, si l'on considère l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire (exacte) pour le hamiltonien $H = H_0 + W$ on constate sans peine que la séparation des variables se fait — tant en coordonnées sphériques que paraboliques — exactement de la même façon que pour $B = 0$, et conduit aux mêmes variables Action-Angle, à ceci près que l'énergie $E(J,L,M)$ (ou $E(J,A,M)$) comprend un terme supplémentaire en $\Omega_B M$. De même que dans le cas de l'effet *Stark* étudié ci-dessus, l'invariance adiabatique des variables d'action permet de faire le lien avec la théorie de l'atome isolé comme un cas particulier de champ magnétique nul, elle indique que l'interprétation physique des variables d'action reste la même, et conduit à écrire la quantification $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ de ce système exactement comme au I.B.2. On obtient donc des états stationnaires de type sphérique (n,ℓ,m) ou parabolique (n,k,m), ne différant des états en champ nul que par la précession de *Larmor*, et d'énergies :

$$E(n,\ell \text{ ou } k,m) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} + m\hbar\Omega_B. \qquad \text{(I.B-114)}$$

[80] *D.Delande et al., C-h.Iu et al. P.R.L 66, 141 et 66, 144*

On constate donc à nouveau une levée de dégénérescence partielle, chaque niveau d'énergie de nombre quantique principal n donnant naissance à un "multiplet *Zeeman*" constitué de $2n-1$ composantes, chacune d'entre elles étant caractérisée par la valeur de m (d'où son nom de *nombre quantique magnétique*), et $n-|m|$ fois dégénérée.

Dans des champs magnétiques relativement importants, ou pour des nombres quantiques assez grands, on est amené à considérer la correction aux niveaux d'énergie due au terme diamagnétique que l'on négligé jusqu'ici. Tant qu'une approche perturbative est suffisante, on peut alors calculer [81] [82] la valeur moyenne de $\rho^2 = x^2 + y^2$ sur le mouvement keplerien, et traiter ensuite le terme diamagnétique à l'approximation séculaire par le hamiltonien effectif :

$$\bar{W}(\mathbf{L},\mathbf{A}) = \frac{1}{2}\left(\frac{qB}{2m}\right)^2 \langle x^2+y^2\rangle = \left(\frac{\Omega_B}{2mK}\right)^2 (\mathbf{A}^2+\mathbf{L}^2)\left(5\mathbf{A}^2 - 4A_z^2 + \mathbf{L}^2 + L_z^2\right) \tag{I.B-115}$$

Il apparaît clairement que, contrairement à ce que nous avons constaté jusqu'ici, aucun des deux systèmes sphérique ou parabolique ne sera adapté à la structure de ce hamiltonien : $J = \left(A^2+L^2\right)^{-1/2}$ et $M = L_z$ restent des constantes du mouvement, mais ni L^2 ni A_z ne sont conservées. La méthode générale que nous avons exposée au I.A.3 doit donc être mise en œuvre : à partir des Variables Action-Angle sphériques (resp. paraboliques) il faut réexprimer $\bar{W}$ en fonction de L et de son angle conjugué ψ, (resp. A et w_A) ainsi que des constantes J et M (les angles associés étant cycliques) ; cela conduit à un mouvement à une dimension[1], pour lequel on peut obtenir les Variables Action-Angle (K, v) ainsi que l'expression $\bar{W}(J, M;\ K)$ de l'énergie diamagnétique en fonction de la nouvelle variable d'action, laquelle est quantifiée selon le principe $\mathcal{B}$-$\mathcal{W}$-$\mathcal{S}$ en écrivant $K = (\kappa+1/2)\hbar$ [83] [84]. Cependant, les calculs mis en jeu par cette méthode sont assez lourds, et ne conduisent pas à une expression analytique simple ; nous ne les développerons donc pas d'avantage ici, et nous invitons le lecteur curieux d'approfondir cette question à se reporter à la thèse de *D.Delande* [53], chapitre 2, § III.1-2, où tout cela est fait en détail (on y trouve en particulier une description géométrique du mouvement séculaire), et prolongé au paragraphe suivant par l'étude quantique correspondante.

I.B.6.c — Champs électrique et magnétique simultanés et/ou lentement variables

Après avoir étudié successivement les effets *Stark* et *Zeeman* de l'Atome d'Hydrogène,

[81] *E.A.Solov'ev J.E.T.P. 34, 265 (1981)*

[82] *J.C.Gay et al. J.Phys.B. 16, L-693 (1983)*

[1] En se plaçant ici à l'approximation séculaire, on a pu séparer les variables, et le problème, mathématiquement parlant, peut être alors considéré comme résolu ; il n'en est rien, au contraire, dans le cas général, et on démontre que le hamiltonien exact (113) n'est séparable dans aucun système de coordonnées, ce qui entraîné l'apparition d'un comportement chaotique pour des champs suffisamment intenses.

[83] *E.A.Solov'ev J.E.T.P. 55, 1017 (1982)*

[84] *voir aussi : D.Farrelly, K.Krantzman P.R.A 43, 1666 (1991)*

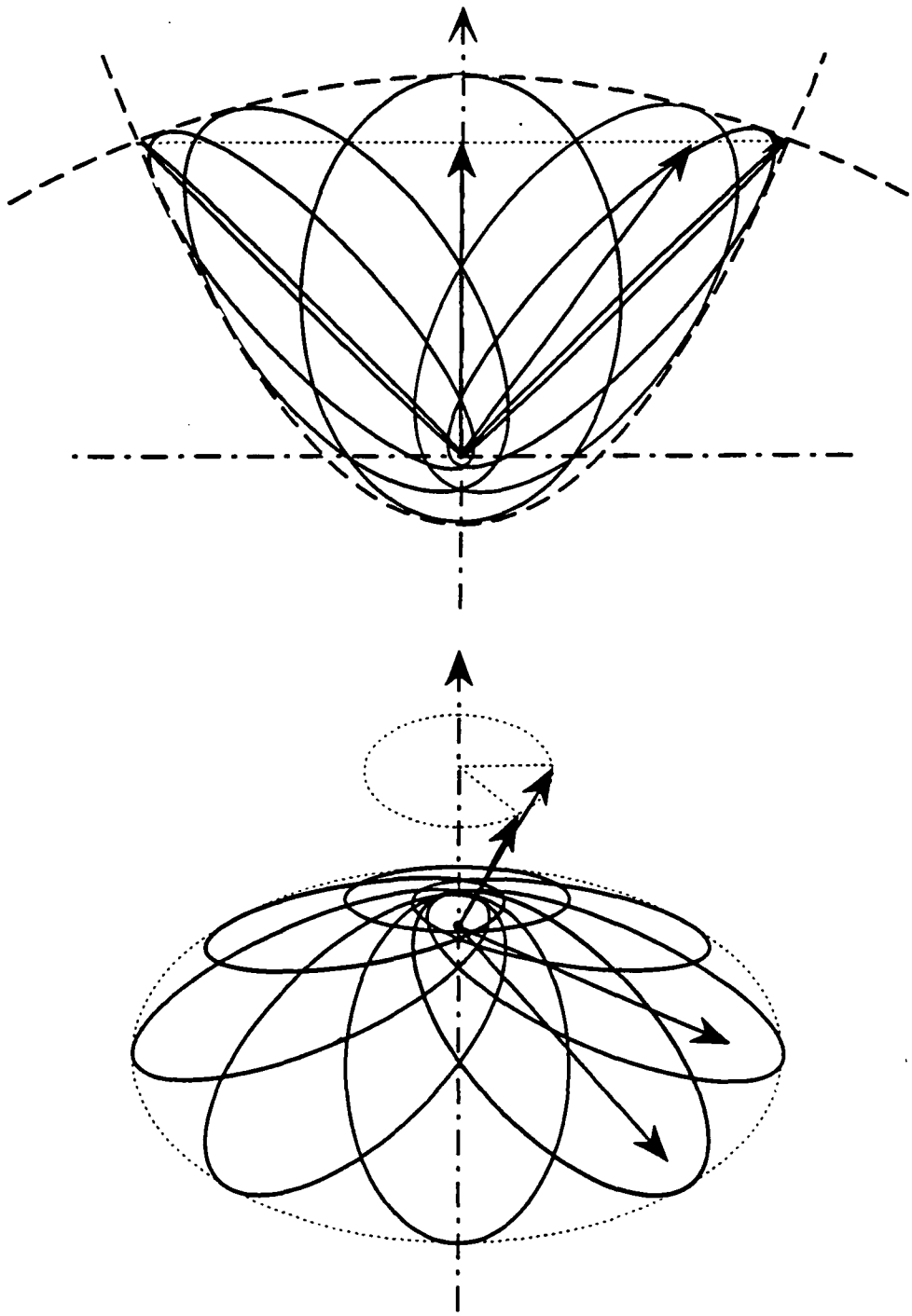


Figure n° 15 *Evolution temporelle des vecteurs* **L** *et* **A** *et de l'ellipse correspondante : a) dans un champ électrique* **F** *(on a supposé* $M = 0$*, et* **L** *reste en permanence normal au plan de la figure) et b) dans un champ magnétique* **B** *(ici* **L**, **A** *et* **B** *sont coplanaires).*

il nous faut maintenant envisager la situation où celui-ci interagit simultanément avec

un champ électrique et un champ magnétique, comme c'est généralement le cas dans les expériences, ne serait-ce qu'à cause d'inévitables champs électriques de fuite et autres potentiels de contact d'une part, et d'une imparfaite compensation du champ magnétique terrestre d'autre part. Mais, bien au delà de ces impossibilités expérimentales, c'est dans cette situation des champs simultanés que les propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène trouvent leur champ d'application le plus général et le plus complet, et, en retour, fournissent des concepts et des moyens fondamentaux pour l'analyse et la synthèse de multiples situations expérimentales. Dans cette perspective, nous devrons de plus envisager le cas où les champs considérés, tout en restant uniformes à l'échelle de l'atome, sont sujets à des variations temporelles lentes, tant en intensité qu'en direction, qu'elles soient ou non délibérées.

Nous nous limiterons ici à dégager les caractères physiques essentiels de la situation considérée, et pour ce faire nous traiterons au premier ordre et à l'approximation séculaire l'interaction avec les champs, qui sont supposés suffisamment faibles pour légitimer une telle approximation. Dans ces conditions, il ressort des § I.B.5.a–5.b ci-dessus que le hamiltonien effectif décrivant la perturbation pour les états du niveau n s'écrit :

$$\bar{W}(\mathbf{L},\mathbf{A}) = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F}\cdot\mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}\ ,$$

où

$$\boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} = \frac{3}{2}\frac{q\hbar}{mK}n\mathbf{F} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} = -\frac{q}{2m}\mathbf{B}\ . \tag{I.B-116}$$

Avant de considérer le cas général, il est instructif de constater que dans le cas de deux champs parallèles, le système de Variables Action-Angle parabolique est parfaitement adapté, et conduit simplement à ajouter pour chaque état (n,k,m) les déplacements *Stark* et *Zeeman* correspondants, d'où

$$E(n,k,m) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} + k\hbar\Omega_F + m\hbar\Omega_B. \tag{I.B-117}$$

Ceci correspond à une levée de dégénérescence complète, à moins que les fréquences *Stark* et *Zeeman* ne se trouvent accidentellement dans des rapports rationnels.

Dans le cas général de deux champs de directions quelconques, le hamiltonien (119) conduit à des équations d'évolution séculaire (*cf.* équ. (55)) qui prennent une forme relativement compliquée, combinant les couplages *Stark* (109) et *Zeeman* (116) :

$$\begin{cases} \dfrac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B}\times\mathbf{L} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F}\times\mathbf{A} \\ \dfrac{d\mathbf{A}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B}\times\mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F}\times\mathbf{L} \end{cases}. \tag{I.B-118}$$

Mais, comme les vecteurs pulsations sont des **constantes**, on se trouve dans le cas où le découplage se fait immédiatement en introduisant les pseudo-moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$ (56), en fonction desquels le hamiltonien (119) s'écrit encore :

$$\bar{W}(\mathbf{J}_+,\mathbf{J}_-) = \boldsymbol{\Omega}_+\cdot\mathbf{J}_+ + \boldsymbol{\Omega}_-\cdot\mathbf{J}_- \tag{I.B-119}$$

avec les "champs effectifs" :

$$\mathbf{\Omega}_\pm = \mathbf{\Omega_B} \pm \mathbf{\Omega_F} = \frac{-q}{2m}\mathbf{B} \pm \frac{3q\hbar n}{2mK}\mathbf{F} \equiv \Omega_\pm \mathbf{u}_\pm, \qquad \text{(I.B-120)}$$

où

$$\Omega_\pm = \|\mathbf{\Omega}_\pm\| = \sqrt{\mathbf{\Omega_B^2} + \mathbf{\Omega_F^2} \pm 2\mathbf{\Omega_B}\cdot\mathbf{\Omega_F}}$$

et où les $\mathbf{u}_\pm$ désignent les vecteurs unitaires correspondants. On en déduit les "équations de *Larmor* généralisées" :

$$\dot{\mathbf{J}}_\pm = \mathbf{\Omega}_\pm \times \mathbf{J}_\pm \ , \qquad \text{(I.B-122-bis)}$$

qui décrivent un mouvement de précession simultanée des deux générateurs $\mathbf{J}_\pm$, chacun autour du champ effectif correspondant, et avec des fréquences à priori différentes. Les Variables Action-Angle d'un tel système s'obtient aisément comme pour tout problème de moments cinétiques : il apparaît clairement que d'une part, les longueurs $\|\mathbf{J}_+\| = \|\mathbf{J}_-\|$, et d'autre part les projections des générateurs $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$ sur les axes dirigés par $\mathbf{u}_+$ et $\mathbf{u}_-$ respectivement sont des constantes du mouvement. En conséquence, le système de Variables Action-Angle constitué des $J \equiv 2\|\mathbf{J}_\pm\|$, $M_+ \equiv \mathbf{J}_+ \cdot \mathbf{u}_+$, $M_- \equiv \mathbf{J}_- \cdot \mathbf{u}_-$, et de leurs angles conjugués, que nous avons construit au § I.B.3.d ci-dessus, est adapté au problème, et on obtient donc sans calcul les états stationnaires, décrits par les nombres quantiques correspondants n, m_+, et m_-, et les niveaux d'énergie :

$$E(n, m_+, m_-) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} + m_+\hbar\Omega_+ + m_-\hbar\Omega_-. \qquad \text{(I.B-121)}$$

Notons que cette expression des énergies est formellement analogue à celle obtenue plus haut dans le cas des champs parallèles, ce qui est assez naturel dans la mesure où le système de Variables Action-Angle utilisé à été construit par une simple "rotation" (à 4 dimensions) du système parabolique. Rappelons d'ailleurs que cette "rotation" fournit aussi une méthode de construction explicite des états stationnaires (n, m_+, m_-) en champ nul — *i.e.* de l'action $\mathcal{S}(J, M_+, M_-;\ \mathbf{r}, t)$— (*cf.* I.B.3), les états en champs non-nuls n'en différant que par la modification de l'énergie due à la précession des angles $w_\pm$ aux fréquences $\Omega_\pm$.

On constate ici encore une levée de dégénérescence complète, sauf relation accidentelle entre l'intensité des champs et l'angle qui les sépare, à moins que les deux champs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$ ne soient exactement orthogonaux. Dans cette situation tout à fait particulière[1] des "champs croisés", quelles que soient les intensités F et B des champs, on a $\Omega_+ = \Omega_-$, ce qui signifie que l'énergie dépend du seul nombre quantique $\lambda = m_+ + m_-$ — rappelons que $m_\pm$ sont relatifs à des axes de quantification différents — et on retrouve donc une dégénérescence fondamentale du même type que dans le cas de l'effet *Stark* ou *Zeeman* considérés isolément, conduisant au exactement au même diagramme de niveaux d'énergie ($2n-1$ niveaux équidistants, chacun étant $n - |\lambda|$ fois dégénéré) ; remarquons au passage

[1] qui avait déjà attiré l'attention de *Pauli* en 1926 [48]

que en raison de cette dégénérescence, le système de Variables Action-Angle considéré cesse en toute rigueur d'être adapté au problème.

Outre son intérêt théorique en tant que manifestation évidente d'une symétrie dynamique d'origine non-géométrique, la situation des champs croisés a des applications importantes, tant conceptuelles pour l'étude d'états quantiques "quasi-classiques" de l'Atome d'Hydrogène, qui fait l'objet du § I.B.6 ci-dessous, qu'expérimentales pour la manipulation des états atomiques de *Rydberg*, sur lesquelles nous reviendrons au chapitre I.D.

Revenant au cas général où la dégénérescence est entièrement levée, nous nous intéressons maintenant à l'évolution du système dans des champs non-stationnaires. Il est bien connu, en théorie de la résonnance magnétique par exemple, qu'un système décrit par un moment cinétique $\mathbf{J}$ et évoluant sous l'effet d'un hamiltonien dépendant lentement du temps $H(t) = \mathbf{\Omega}(t)\cdot\mathbf{J}$, donc selon la loi $\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{\Omega}(t)\times\mathbf{J}$, possède un invariant exact, la norme J du moment cinétique (puisque la dérivée de $\mathbf{J}$ lui est toujours perpendiculaire), et un invariant **adiabatique**, sa projection M sur l'axe du champ $\mathbf{\Omega}(t)$. La démonstration, très similaire à celle, donnée dans l'Appendice A_I, de l'invariance adiabatique des variables d'action, est peut-être formellement plus simple :

En notant $\mathbf{u}$ le vecteur unitaire tel que $\mathbf{\Omega} = \|\mathbf{\Omega}\|\mathbf{u}$, on a :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}) = \dot{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{u} + \mathbf{J}\cdot\dot{\mathbf{u}} = (\mathbf{\Omega},\mathbf{J},\mathbf{u}) + (\mathbf{J},\boldsymbol{\omega},\mathbf{u}) \qquad \text{(I.B-122)}$$

où l'on a écrit $\dot{\mathbf{u}} = \boldsymbol{\omega}(t)\times\mathbf{u}$, en utilisant le fait que $\dot{\mathbf{u}}\cdot\mathbf{u} = 0$, $\boldsymbol{\omega}(t)$ représentant la rotation instantanée du champ $\mathbf{\Omega}(t)$. Le premier des produits mixtes de (124) est évidement nul, puisque $\mathbf{\Omega} \propto \mathbf{u}$; si l'on considère la valeur moyenne du second pendant quelques périodes, et à condition que $\mathbf{u}$ puisse être considéré comme constant pendant ce temps, c'est à dire si :

$$\|\boldsymbol{\omega}\| = \left\|\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{\Omega}}{\Omega}\right)\right\| \ll \|\mathbf{\Omega}\|, \qquad \text{(I.B-123)}$$

on voit que $\mathbf{J}$ doit être remplacé par $M\mathbf{u}$, sa composante "tournante" se moyennant à zéro, et le second produit mixte et alors nul en moyenne, d'où l'invariance adiabatique de M.

Dans le cas qui nous intéresse, les deux générateurs étant indépendants, on peut appliquer ce résultat à chacun d'entre eux séparément ; pour des champs variant suffisamment lentement, le système suivra donc adiabatiquement les champs, en restant sans cesse dans un état stationnaire, et l'état final se déduira de l'état initial par continuité. Nous aurons cependant l'occasion de constater par la suite que de telles transformations adiabatiques peuvent représenter, suivant les conditions, des transformations physiques tout à fait significatives, ou bien de simples rotations d'espace : elles offrent de ce fait un moyen de contrôler expérimentalement l'état du système. Les limites de validité de la condition d'adiabaticité (125) sont assez compliquées à étudier en toute généralité, et font apparaître un certain nombre de divergences entre l'analyse quantique correcte et le point de vue semi-classique adopté ici ; nous nous limiterons simplement à remarquer que la variation des champs peut-être d'autant plus rapide que ceux-ci sont plus intenses, ce qui est d'une grande importance expérimentale...

CHAPITRE I.C

PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES ATOMES CIRCULAIRES

I.C.1 — Fonctions d'onde et Localisation spatiale

I.C.1.a — Fonction d'onde

Les états "circulaires" sont, dans la théorie quantique (de *Schrödinger*) de l'Atome d'Hydrogène, les états correspondant aux orbites circulaires de *Bohr*, c'est à dire les états de moment angulaire maximum et polarisé ; ils sont les seuls états propres communs à la "base sphérique", c'est à dire à l'E.C.O.C. $\{H_0, L^2, L_z\}$, avec les nombres quantiques n, $\ell = n-1$, $m = \pm\ell$, et à la "base parabolique", c'est à dire de l'E.C.O.C. $\{H_0, A_z, L_z\}$, avec les nombres quantiques n, $k = 0$, et $m = \pm(n-1)$. Ils sont caractérisés par la donnée du nombre quantique principal n et de l'hélicité du mouvement orbital $\epsilon = m/|m| = \pm 1$ qui fixe le sens de rotation du mouvement semi-classique correspondant ; nous les noterons donc sous la forme abrégée : $|\, n, \epsilon \,\rangle$. La fonction d'onde correspondante s'écrit, en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \langle\, r, \theta, \varphi \mid n, \epsilon \,\rangle = \psi_{n,\epsilon}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,n-1}(r) Y_{n-1}^{\epsilon(n-1)}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \frac{1}{n^n n!} \left(-\frac{r}{a_0} \sin\theta \epsilon e^{i\epsilon\varphi} \right)^{n-1} e^{-r/na_0} \,, \end{aligned} \qquad \text{(I.C-1-a)}$$

en coordonnées paraboliques :

$$\langle\, \xi, \eta, \varphi \mid n, \epsilon \,\rangle = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \frac{1}{n^n n!} \left(-\frac{\sqrt{\xi\eta}}{a_0} \epsilon e^{i\epsilon\varphi} \right)^{n-1} e^{-(\xi+\eta)/2na_0} \,, \qquad \text{(I.C-1-b)}$$

et en coordonnées cartésiennes :

$$\langle\, x, y, z \mid n, \epsilon \,\rangle = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \frac{1}{n^n n!} \left(-\epsilon \frac{x + i\epsilon y}{a_0} \right)^{n-1} e^{-(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/na_0} . \qquad \text{(I.C-1-c)}$$

On constate aisément que cette fonction d'onde, relativement à r et à θ, comme d'ailleurs relativement à ξ et à η, ne possède qu'un seul maximum (et zéro nœuds), comme c'est nécessaire puisque les nombres quantiques correspondants, $n_r = (n-1) - \ell$, $n_\theta = \ell - |m|$, $n_\xi = n_1$, et $n_\eta = n_2$ (*cf.* I.B.2) sont tous nuls par définition de l'état circulaire. La probabilité de présence est donc fortement localisée au voisinage des valeurs moyennes :

$$\begin{cases} \langle r \rangle = \langle \xi \rangle = \langle \eta \rangle = n(n+1/2)a_0 \\ \langle \theta \rangle = \dfrac{\pi}{2} \end{cases} \tag{I.C-2}$$

les dispersions correspondantes étant données par les formules exactes :

$$\begin{cases} \langle r^2 - \langle r \rangle^2 \rangle = \dfrac{n^2 a_0^2}{2(2n+1)} \quad \langle \theta^2 - \langle \theta \rangle^2 \rangle = 2\displaystyle\sum_{k=n}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \\ \langle \xi^2 - \langle \xi \rangle^2 \rangle = \langle \eta^2 - \langle \eta \rangle^2 \rangle = \dfrac{n^2(n+1)a_0^2}{(2n+1)^2} \end{cases} . \tag{I.C-3}$$

On en déduit, pour $n \gg 1$, la relation fondamentale sur les dispersions relatives :

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \simeq \Delta\theta \simeq \frac{\Delta\xi}{\langle \xi \rangle} \simeq \frac{\Delta\eta}{\langle \eta \rangle} \simeq \frac{1}{\sqrt{2n}}, \tag{I.C-4}$$

qui montre que la probabilité de présence de l'électron est de plus en plus localisée, lorsque n croît, à l'intérieur d'un tore de section quasi- circulaire centré sur l'orbite semi-classique de *Bohr*. On peut encore montrer que, toujours relativement aux variables r, θ ou ξ, η, et dans la limite $n \gg 1$, l'état circulaire est presque "minimal", c'est à dire que l'inégalité de *Heisenberg* $\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ est presque une égalité [85] :

$$\begin{cases} \Delta r \cdot \Delta p_r \simeq \dfrac{\hbar}{2}\left(1 + \dfrac{1}{2n}\right) \quad \Delta\theta \cdot \Delta p_\theta \simeq \dfrac{\hbar}{2}\left(1 + \dfrac{1}{4n}\right) \\ \Delta\xi \cdot \Delta p_\xi = \Delta\eta \cdot \Delta p_\eta \simeq \dfrac{\hbar}{2}\left(1 + \dfrac{1}{2n}\right) \end{cases} . \tag{I.C-5}$$

Il est assez intéressant de voir comment, à la limite $n \gg 1$, l'ensemble des résultats relatifs à la localisation au voisinage de l'orbite classique peuvent être obtenus de façon assez simple dans le cadre de la théorie semi- classique que nous avons rappelée dans les I.A et I.B ci-dessus. Reprenons donc la résolution de l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire — uniquement en coordonnées sphériques pour simplifier — et l'utilisation des Conditions de Quantification de *Bohr-Wilson-Sommerfeld* (*B-W-S*), améliorées et réinterprétées dans le cadre de la méthode semi-classique *BKWJ* (*cf.* I.A.3). La séparation de la variable cyclique φ avec le moment conjugué $L_z = M = \epsilon(n-1)\hbar$ conduit tout d'abord à l'action partielle $S_\varphi(\varphi) = \epsilon(n-1)\varphi\hbar$, qui rend bien compte de la dépendance en φ de la fonction d'onde, et, partant, du mouvement de rotation uniforme correspondant. La

[85] *Z.Dacić Gaeta, C.R.Stroud P.R.A 42, 6308 (1990)*

séparation des variables r et θ par l'introduction de la constante L donne alors les deux équations partielles (*cf.* équ. (I.A-35) et (I.B-16–18)) :

$$\begin{cases} p_\theta^2 + \dfrac{M^2}{\sin^2\theta} = L^2 \\ \dfrac{p_r^2}{2m} + \dfrac{L^2}{2mr^2} - \dfrac{K}{r} = E \end{cases} . \tag{I.C-6}$$

Par définition des états circulaires, les variables d'action correspondantes $J_\theta = L - |M|$ et $J_r = J - L$ (*cf.* I.B 15–17, 32-33) prennent leur valeur minimum. Dans le modèle initial de *Bohr* et de *Sommerfeld*, cette valeur est nulle, ce qui signifie que le mouvement est strictement localisé aux minima respectifs des deux potentiels effectifs, soit $\theta \equiv \pi/2$ et $r \equiv L^2/mK$, avec $p_\theta \equiv p_r \equiv 0$, et qu'il est donc rigoureusement circulaire ; cela est cependant incompatible avec le Principe d'Indétermination de *Heisenberg*, ou en d'autres termes avec la nature ondulatoire du phénomène, que traduit précisément le terme $1/2$ dans les conditions de quantifications "améliorées". Avec celles-ci, les variables d'action valent $\hbar/2$, l'action correspondante reste faible devant $\hbar$, et la phase, donnée par $S/\hbar$ à l'approximation semi-classique est non-significative : ce qui compte réellement c'est l'extension du mouvement "de point zéro" au voisinage du minimum.

Elle peut être évaluée classiquement en remplaçant dans (24) les potentiels effectifs par les potentiels harmoniques osculateurs, et en utilisant pour chacune des variables r, p_r, θ, et p_θ l'identité : $(\Delta x)^2 = 1/2X^2$, où X désigne l'amplitude du mouvement harmonique de la variable x. On obtient successivement :

$$\begin{cases} p_\theta^2 + M^2(\theta - \pi/2)^2 \simeq L^2 - M^2 \\ \dfrac{p_r^2}{2m} + \dfrac{1}{2}m\left(\dfrac{mK^2}{L^3}\right)^2\left(r - \dfrac{L^2}{mK}\right)^2 \simeq \dfrac{mK^2}{2}\left(\dfrac{1}{L^2} - \dfrac{1}{J^2}\right) \end{cases} , \tag{I.C-6-bis}$$

et, en remplaçant M, L, et J par leurs valeurs semi-classiques, respectivement $(n-1)\hbar$, $(n-1/2)\hbar$, et $n\hbar$, on en déduit, au premier ordre en $1/n$:

$$\begin{cases} \langle\theta\rangle = \dfrac{\pi}{2} & \Delta\theta = \sqrt{\dfrac{1}{2n}} & \Delta p_\theta = \hbar\sqrt{\dfrac{n}{2}} \\ \langle r\rangle = n^2 a_0 & \Delta r = a_0\sqrt{\dfrac{n^3}{2}} & \Delta p_r = \dfrac{\hbar}{a_0}\sqrt{\dfrac{1}{2n^3}} \end{cases} . \tag{I.C-4-5-bis}$$

On vérifie donc bien, à la limite des grands nombres quantiques, l'identité des prédictions quantiques et semi-classiques sur la valeur des dispersions, comme on a pu vérifier la concordance sur les énergies...

L'introduction des potentiels harmoniques dans (6 bis) est d'ailleurs d'une portée plus générale que cela, puisqu'ell peut aussi être faite en restant dans le cadre de la Mécanique Quantique, et qu'elle fournit alors une interprétation du caractère minimal de l'état circulaire relativement à r et à θ, et pourrait même être utilisée pour construire

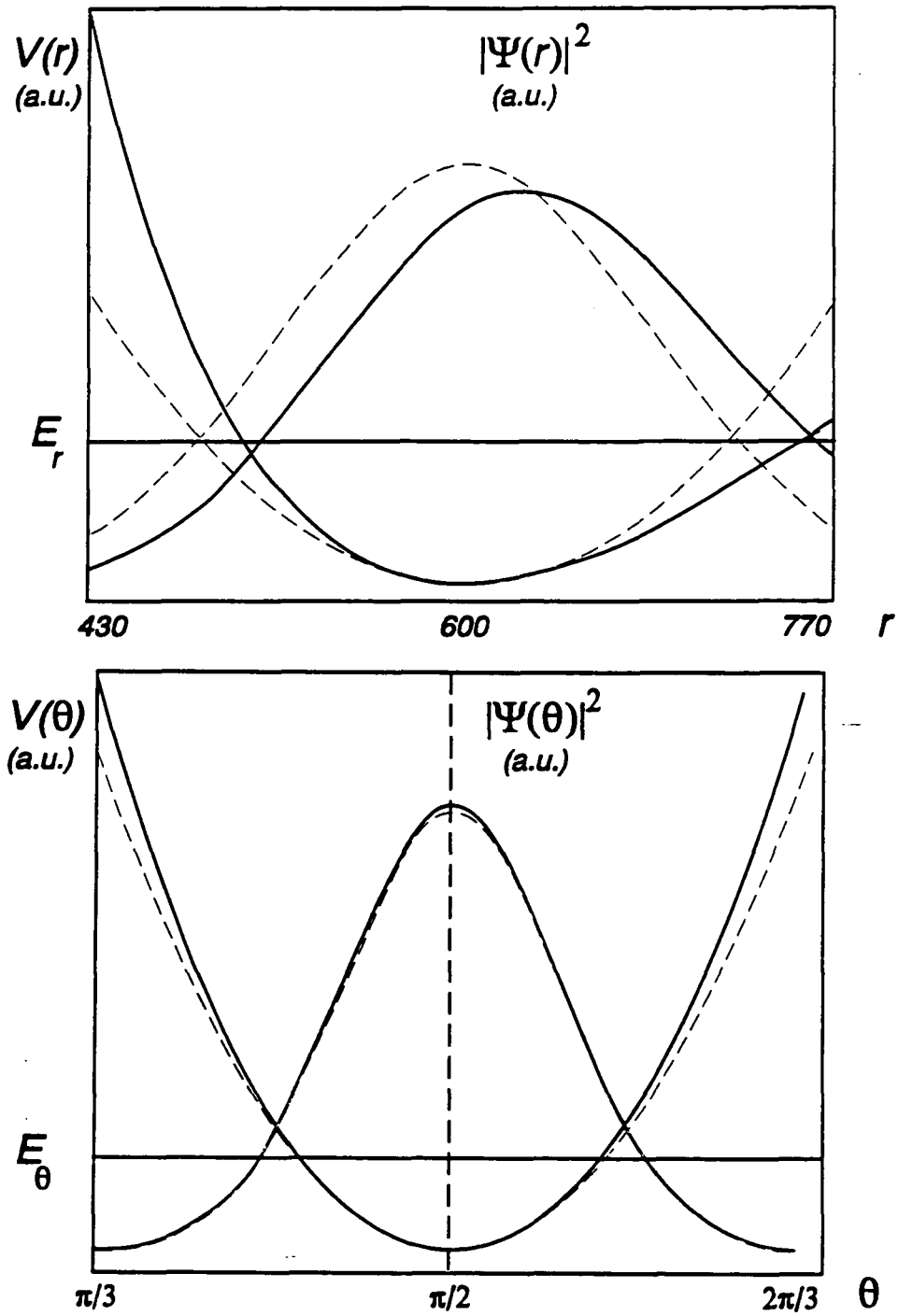


Figure n° 16 *Les potentiels effectifs pour les variables r et θ dans l'état circulaire, et les fonctions d'onde correspondantes : en trait plein les vrais potentiels et la solution exacte, en pointillés les potentiels harmoniques osculateurs et les solution approchées correspondantes.*

une très bonne approximation analytique de la fonction d'onde par une distribution

gaussienne. Nous préfèrerons cependant construire cette représentation des états circulaires en recherchant une **forme asymptotique** de la fonction d'onde pour $n \gg 1$. Considérons à cette fin l'expression de la fonction d'onde en coordonnées cylindriques, que nous n'avons pas donnée ci-dessus, mais qui se déduit immédiatement de l'expression (1-c) :

$$\langle \rho, \varphi, z \mid n, \epsilon \rangle = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \frac{1}{n^n n!} \left(-\epsilon \frac{\rho e^{i\epsilon\varphi}}{a_0} \right)^{n-1} e^{-(\rho^2+z^2)^{1/2}/na_0}. \qquad \text{(I.C-1-d)}$$

On considère alors cette expression au voisinage de l'orbite circulaire correspondante, de rayon $a = n(n-1)a_0$, et on traite z et $u = \rho - a$ comme des infiniment petits devant a. En faisant un développement limité au deuxième ordre de la racine carrée qui figure dans l'argument de l'exponentielle, en utilisant la forme asymptotique $e^{-x}(1+x/k)^k \simeq \exp(-x^2/2k)(k \longrightarrow \infty)$, et la formule de *Stirling* : $p! \simeq \sqrt{2\pi p} p^p e^{-p} (p \longrightarrow \infty)$, on obtient sans difficulté :

$$\psi_{n,\epsilon}(u, \varphi, z) \simeq \left(\frac{1}{a_0^3 2(n-1)} \right)^{1/2} \frac{(-\epsilon)^{n-1}}{\pi n^2} \exp\left(-\frac{u^2+z^2}{2n^2(n-1)a_0^2} \right) e^{i\epsilon(n-1)\varphi} \qquad \text{(I.C-1-e)}$$

qui est bien le résultat escompté : une distribution gaussienne, centrée sur la trajectoire semi-classique, et de même largeur ($\propto n^{3/2}$) dans toutes les directions localement normales à la trajectoire. On pourrait constater aisément que cette expression, valable à priori seulement pour des n très grands constitue en réalité une très bonne approximation de la fonction d'onde dans tout le domaine où elle prend des valeurs non négligeables, et ce, dès que $n \gtrsim 10$; en revanche, elle conduit forcément à des résultats erronés si l'on s'intéresse à des domaines relativement éloignés de l'orbite, comme par exemple lorqu'on évalue des valeurs moyennes de la forme $\langle r^p \rangle$ avec des puissances élevées — positives ou négatives — de r.

I.C.1.b — Comportement "azimutal"

A l'opposé de tout ce qui précède concernant la localisation de l'électron au voisinage de l'orbite de *Bohr*, la fonction d'onde (1) représente une complète délocalisation de l'électron sur cette orbite, c'est à dire par rapport à la variable φ (puisque $\left|e^{im\varphi}\right|^2 = 1$ est indépendant de φ), en même temps qu'un courant de probabilité :

$$\mathbf{j}(r, \theta, \varphi) = \mathrm{Re}\left(\psi^* \frac{\mathbf{p}}{m} \psi \right) \simeq \frac{\hbar}{m a_0} |\psi_{n,\epsilon}(r, \theta, \varphi)|^2 \frac{\epsilon}{n} \mathbf{u}_\varphi \quad \text{pour } n \gg 1 \qquad \text{(I.C-7)}$$

(où $\mathbf{u}_\varphi$ est le vecteur unitaire associé à φ dans la base locale des coordonnées sphériques), qui représente bien le mouvement de rotation de l'électron sur l'orbite de *Bohr*, à la vitesse $v_n \simeq \frac{\hbar/ma_0}{n} = \alpha/cn$, et donc en un temps égal à la période de *Kepler* classique : $T_{cl} = r_n/v_n \simeq a_0/\alpha c n^3 = 2\pi/\Omega_0 n^3$, et dans le sens indiqué par l'hélicité ϵ. Cette délocalisation en φ est bien sûr la conséquence nécessaire du fait que l'état circulaire est un état propre de l'opérateur L_z qui lui est canoniquement conjugué : d'après les inégalités de *Heisenberg*, $\Delta L_z = 0$ entraîne en effet $\Delta\varphi = \infty$. Cette remarque élémentaire indique

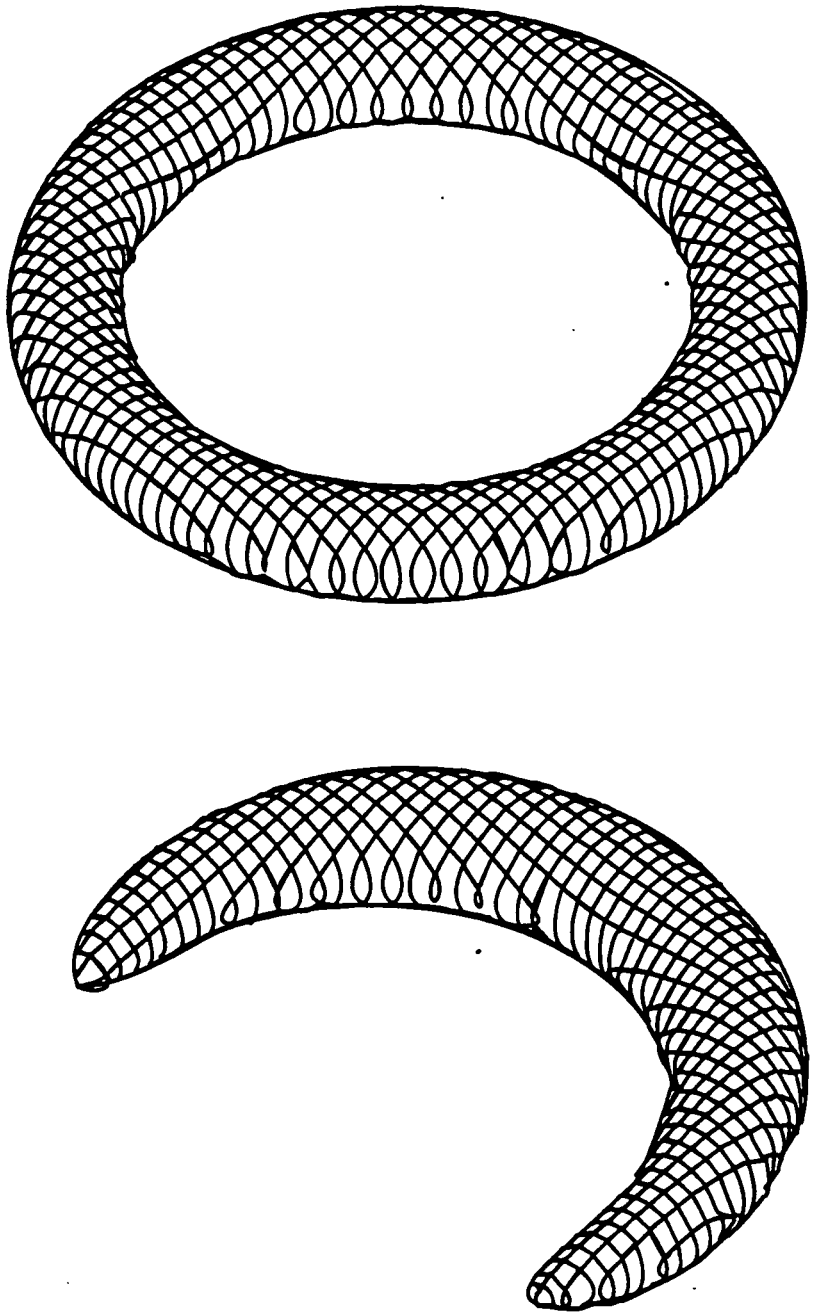


Figure n° 17 *Localisation de l'état circulaire : surfaces d'égale densité de probabilité* ($|\psi(\mathbf{r})|^2 = cste$), *où la constante est choisie en sorte que* **la moitié** *de la probabilité totale soit* **à l'intérieur** *de la surface. a) L'état considéré est un état circulaire de* $n = 24$, *et b) l'état est une superposition cohérente des états* $n = 24$ *et* $n = 25$ *(avec des poids égaux), telle qu'elle apparaît par exemple lors de l'interaction avec une onde quasi-résonnante.*

de surcroît que si on veut compléter la localisation étudiée ci- dessus, par une localisation azimutale de l'électron en un point donné de son orbite, il faut superposer linéairement des états de nombre quantique magnétique m différent.

Anticipant sur le paragraphe suivant, nous pouvons par exemple considérer la superposition linéaire de deux états circulaires adjacents (et de même hélicité) :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-iE_n t/\hbar}\,|n,\epsilon\rangle + \beta e^{-iE_{n+1}t/\hbar}\,|n+1,\epsilon\rangle\,, \tag{I.C-8}$$

(où α et β sont deux nombres complexes tels que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$), qui apparaît lors de l'interaction de l'état $|n,\epsilon\rangle$ avec une onde électromagnétique résonnante sur la transition $n \longrightarrow n+1$. Si n est suffisamment grand, on peut en première analyse confondre les dépendances en r et en θ des deux états circulaires, ce qui montre que :

$$|\psi(r,\theta,\varphi;\ t)|^2 \simeq |\psi_n(r,\theta)|^2\,(1 + 2|\alpha\beta|\cos(\epsilon\varphi - \omega_n t - \chi)) \tag{I.C-9}$$

où $\chi = \mathrm{Arg}(\alpha\beta^*)$, et où la fréquence de *Bohr* ω_n s'écrit :

$$\omega_n = \frac{(E_{n+1} - E_n)}{\hbar} = \frac{(n+1/2)}{n^2(n+1)^2}\Omega_0, \tag{I.C-10}$$

et tend vers la pulsation classique $\Omega_{cl} = 2\pi/T_{cl} = \Omega_0/n^3$ pour $n \longrightarrow \infty$, conformément au Principe de Correspondance. L'équation (8) signifie clairement que l'état $|\psi\rangle$ conserve les propriétés de localisation de $|n,\epsilon\rangle$ mais possède en plus une certaine localisation azimutale au voisinage du point mobile défini par $\varphi(t) = \epsilon(\chi + \omega_n t)$, ce qui correspond bien au le mouvement classique (à la limite des grands nombres quantiques). Cette localisation est maximale dans le cas où $|\alpha| = |\beta| = 1/\sqrt{2}$, on a alors $|\psi|^2 \propto \cos^2((\varphi - \varphi(t))/2)$, et cela correspond à une concentration de la densité de probabilité sur à peu près un demi-cercle (*cf.* Fig. I.17), qui explique l'apparition d'un dipôle électrique non nul et tournant à la fréquence de *Bohr* ω_n (*cf.* I.C.2 ci-dessous).

Pour obtenir une plus grande localisation, il est nécessaire de combiner un plus grand nombre de valeurs de m et d'optimiser la distribution des poids et des phases utilisés... Cela nous amène à considérer le problème plus général de la construction de paquets d'ondes au comportement semi-classique qui soient l'équivalent pour l'Atome d'Hydrogène des Etats Cohérents de l'Oscillateur Harmonique. Ce problème, déjà posé par *Schrödinger* dans son article original de 1926 sur les Etats Cohérents [86], est encore incomplètement élucidé aujourd'hui, malgré de récentes avancées théoriques et expérimentales dans ce domaine : on pourra par exemple consulter les travaux du groupe de *J.C.Gay* sur les états elliptiques [87] [88] [53] [89], et l'utilisation qu'en a fait *Nauenberg* [90], ainsi que les travaux

[86] *E.Schrödinger Naturwissenschaften 14, 664 (1926*

[87] *D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 5, 303 (1988)*

[88] *J.C.Gay, D.Delande, A.Bommier PRA 39, B6587 (1989)*

[53] D.Delande Thèse d'État Paris VI 1988

[89] *C.Léna, D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 15, 697 (1991)*

[90] *M.Nauenberg P.R.A. 40, 1133 (1989)*

de *Stroud* et ses col laborateurs [91] [92] [93] et [85], ce dernier donnant un état de l'art relativement détaillé...

Signalons tout de même qu'une démarche possible, qui à été suivie avec un certain succès par *L.S.Brown* [94] et sa suite par *Dacić Gaeta et Stroud*, consiste précisément à superposer des états **circulaires** (de même hélicité) de nombres quantiques principaux n voisins, avec une dispersion Δn judicieusement choisie autour d'un $\bar{n}$ aussi grand que possible, et qu'on obtient ainsi un état qui est aussi presque minimal relativement à l'angle φ, tout en le restant, de même que l'état circulaire, pour les deux autres degrés de liberté. Cette méthode, comme toutes les autres, est cependant limitée par le caractère fondamentalement **anharmonique** du mouvement keplerien, qui rend la forme d'un tel paquet d'onde dépendante du temps, et se traduit en définitive par un élargissement progressif du paquet d'onde, conduisant à un étalement sur la circonférence complète en un temps qui peut être évalué de façon purement classique à partir de la dispersion initiale en ω_n corrélative à la nécessaire dispersion en m :

$$T_{\text{ét.}} = (\Delta\omega)^{-1} \simeq \left(\frac{\partial\omega}{\partial n}\Delta n\right)^{-1} \simeq \frac{\bar{n}}{3\Delta n}T_{cl}; \qquad \text{(I.C-11)}$$

remarquons que si $\bar{n}$ est suffisamment grand, et en supposant $\Delta n = \mathcal{O}\left(\sqrt{\bar{n}}\right)$, le nombre de révolutions possibles avant que n'intervienne cet étalement peut être lui même très élevé. Au-delà de $T_{ét.}$, apparaissent un certain nombres de phénomènes, liés à des **interférences** entre les composantes "plus rapides" et d'autres "plus lentes", ainsi qu'au caractère **discret** du spectre des fréquences mises en jeu, qui sont donc totalement non classiques, et en particulier, la possibilité de réapparition du paquet d'onde minimal ("revivals") [85] [93] au bout d'un temps caractéristique :

$$T_{rev} \simeq \frac{\bar{n}}{3}T_{cl}\,. \qquad \text{(I.C-12)}$$

---

[91] *J.Parker, C.R.Stroud P.R.L. 56, 716 (1986)*

[92] *J.A.Yeazell, C.R.Stroud P.R.L. 60, 1494 (1988)*
J.A.Yeazell, M.Mallalieu, J.Parker, C.R.Stroud P.R.A. 40, 5040 (1989)
J.A.Yeazell, M.Mallalieu, C.R.Stroud P.R.L. 64, 2007 (1990)

[93] *J.A.Yeazell, C.R.Stroud P.R.A. 43, 5153 (1991)*

[85] Z.Dacić Gaeta, C.R.Stroud P.R.A 42, 6308 (1990)

[94] *L.S.Brown Am.J.Phys. 41, 525 (1973)*

I.C.2 — Interaction avec le rayonnement électromagnétique

Nous allons dans ce paragraphe analyser de façon quantique ou semi-classique, suivant les cas, les processus liés au couplage résonnant des états circulaires avec le champ électromagnétique, et cela sous les deux aspects principaux de l'interaction avec une onde électromagnétique classique cohérente, et de l'interaction avec le champ quantifié, vide ou peuplé thermiquement.

I.C.2.a — Couplages dipolaires électriques des états circulaires

La description de l'interaction des états circulaires avec les ondes électromagnétiques, qu'elle soit quantique ou classique, fait intervenir le dipôle électrique de ces états, qui gouverne leurs propriétés radiatives.

i) Point de vue semi-classique

Du point de vue semi-classique, et en extrapolant les résultats du I.A.3, on sait que toute l'information correspondante est contenue dans les coefficients du développement en série de *Fourier* de la position de l'électron. Pour une orbite rigoureusement circulaire définie par $r = n^2 a_0$ et $\theta = \pi/2$, elle s'écrit simplement en remplaçant la variable φ par son expression en fonction du temps $\varphi = \epsilon\omega t$ (à une phase près) :

$$\begin{cases} x(n,\epsilon,t) = n^2 a_0 \cos(\epsilon\omega t) \\ y(n,\epsilon,t) = n^2 a_0 \sin(\epsilon\omega t) \\ z(n,\epsilon,t) = 0 \end{cases} . \qquad \text{(I.C-13)}$$

Conformément à la théorie générale du I.A.3, le fait qu'il n'y ait que deux termes, et à la fréquence fondamentale, dans ce développement, signifie qu'il n'y a que deux transitions possibles, dont les états finals sont tels que $\Delta n_r = \Delta n_\theta = 0$, $\Delta n_\varphi = \pm\epsilon$. Etant donné les relations (I.B-33) entre les nombres quantiques n_r, n_θ, n_φ et n, ℓ, m, cet état est nécessairement de la forme $n' = n \pm 1$, $\ell' = \ell \pm 1$ et $m = m \pm \epsilon$, c'est à dire qu'il s'agit de l'un des deux états circulaires adjacents $|n-1,\epsilon\rangle$ et $|n+1,\epsilon\rangle$. L'intensité du couplage correspondant est alors donnée respectivement par les coefficients figurant dans (13), soit :

$$\begin{cases} \text{Transition} \quad n \to n+1 : \quad R_{(1)x} = \dfrac{n^2 a_0}{2} \quad R_{(1)y} = \epsilon \dfrac{n^2 a_0}{2i} \\ \text{Transition} \quad n \to n-1 : \quad R_{(1)x} = \dfrac{n^2 a_0}{2} \quad R_{(1)y} = -\epsilon \dfrac{n^2 a_0}{2i} \end{cases} . \qquad \text{(I.C-14)}$$

Comme nous le verrons bientôt, ces résultats semi-classiques coïncident au premier ordre en $1/n$ avec les résultats quantiques corrects, et l'image physique

du dipôle tournant dans le plan de l'orbite est correcte. Il est cependant bien évident que l'analyse quantique, fondée sur les règles de sélections bien connue des transitions dipolaires électriques $\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$, va aussi conduire à l'existence d'autres couplages, de l'état circulaire vers les états non-circulaires $|n' > n, \ell' = n-2, m' = \epsilon(n-2)\rangle$ ou $|n' > n+1, \ell' = n, m' = \epsilon n)\rangle$ pour une polarisation circulaire, et aussi $|n' > n, \ell' = n, m' = \epsilon(n-1))\rangle$, associés cette fois à une polarisation linéaire (π), parallèle à l'axe de quantification (*cf.* Fig. I.18).

Nous allons dans ce paragraphe montrer que ces transitions sont aussi prévues par la théorie semi-classique que nous avons développée au chapitre précédent, et comment celle-ci permet aussi d'obtenir l'ordre de grandeur des couplages correspondants. Ainsi que cela ressort de l'étude générale du I.B.1, le mouvement semi-classique considéré n'est pas rigoureusement un mouvement circulaire, du fait des fluctuations quantiques sur r et θ associées à la valeur non-nulle des variables d'action correspondantes $J_r = J_\theta = \hbar/2$. Ainsi que nous l'avons fait au I.C.1 ci- dessus (équ.(6-bis)), nous pouvons en première approximation assimiler les mouvements correspondants à des oscillations harmoniques, dont l'amplitude est typiquement $\Theta \simeq n^{-1/2}$ et $R \simeq n^{3/2} a_0$, et dont la fréquence coïncide avec celle de la révolution keplerienne $\omega_n = \Omega_0/n^3$, ainsi que l'impose la dégénérescence du problème de *Kepler-Coulomb*[1]. Si l'on réecrit la position de l'électron en prenant en compte ce mouvement, on obtient alors l'expression :

$$\begin{cases} x(n,\epsilon,t) = a_0 \left(n^2 + n^{3/2}\cos(\omega t + \varphi_r)\right)\cos(\epsilon\omega t) \\ y(n,\epsilon,t) = a_0 \left(n^2 + n^{3/2}\cos(\omega t + \varphi_r)\right)\sin(\epsilon\omega t) \\ z(n,\epsilon,t) = a_0 \left(n^2 + n^{3/2}\cos(\omega t + \varphi_r)\right) n^{-1/2}\cos(\omega t + \varphi_\theta) \end{cases} , \qquad \text{(I.C-13-bis)}$$

qui fait apparaître un certain nombre de couplages nouveaux dont nous détaillerons deux particuliers à titre d'exemple.

- tout d'abord le terme en $n^{3/2}a_0/2e^{2i\epsilon\omega t}$ qui figure (à une phase près) dans x et dans y décrit une transition $\Delta n_r = 1$, $\Delta n_\varphi = \epsilon$, c'est à dire $\Delta n = 2$, $\Delta\ell = 1$, $\Delta m = \epsilon$ c'est à dire dont l'état final, de nombre quantique principal $n+2$ est non circulaire, mais reste d'excentricité très faible ; la transition est associée à une onde de polarisation circulaire, comme le terme dominant, mais de fréquence $\sim 2\omega$.
- d'autre part le terme en $na_0e^{2i\omega t}$ qui apparaît dans z, qui satisfait aux relations : $\Delta n_r = \Delta n_\theta = 1$, $\Delta n_\varphi = 0$ soit $\Delta n = 2$, $\Delta\ell = 1$, $\Delta m = 0$, qui décrit donc le couplage vers un état non-circulaire de la même multiplicité que ci-dessus, mais de moment cinétique plus faible ; la transition est cette fois associée à une onde de polarisation linéaire (selon la direction z) mais de même fréquence puisque la variation d'énergie est la même.

Le traitement complet de ce problème pourrait être poursuivi en prenant en compte les anharmonicités successives des potentiels effectifs, ou plus efficacement, en revenant aux

[1] A cette occasion, nous faisons remarquer que — contrairement aux apparences — l'équation (6-bis) relative à θ ne fait pas intervenir une pulsation étrangement égale à M, car on n'a pas $p_\theta \equiv \dot\theta$ mais bien $p_\theta = mr^2\dot\theta$, ce qui fait que la pulsation est bien $M/mr^2 \simeq \hbar/ma_0^2n^3 = \Omega_0/n^3 = \omega_{cl}$.

équations exactes et en utilisant les expressions générales des développements de r, θ, et φ pour une ellipse keplerienne d'excentricité faible mais non- nulle, et on obtiendrait ainsi une infinité de couplages possibles, mais d'intensités décroissant rapidement lorsqu'augmente l'excentricité de l'état final ou que la variation du nombre quantique principal est supérieure à quelques unités ; pour n très grand, seuls subsistent les couplages aux deux états circulaires immédiatement supérieur et inférieur.

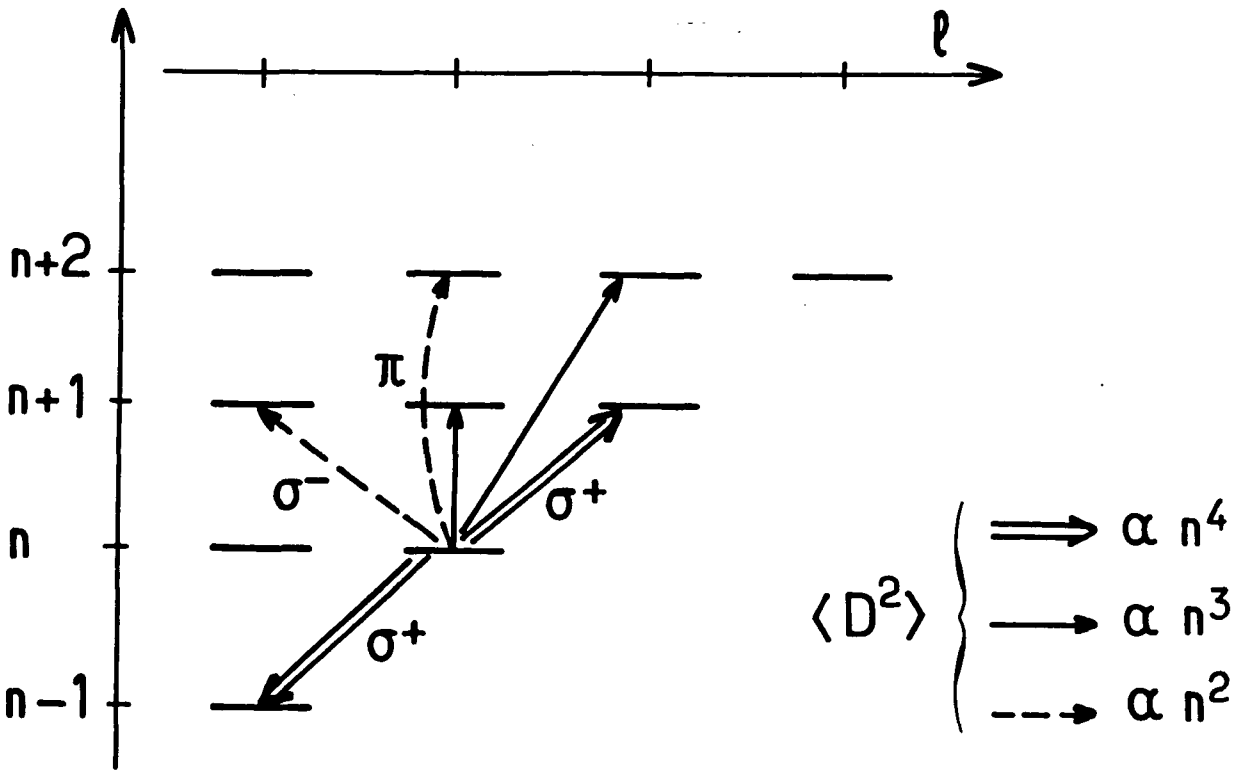


Figure n° 18 *Schéma des états auxquels est couplé l'état circulaire, avec indication de la dépendance en n de l'intensité des couplages correspondants. Cette dépendance s'obtient aussi bien par l'analyse quantique que semi-classique.*

Une justification plus fondamentale de cette correspondance entre les descriptions semi-classique et quantique, et donc de cette approche originale peut être obtenue en considérant un paquet d'onde cohérent $|\varphi\rangle$ comme ceux envisagés précédemment au I.C.1 : si l'on développe l'expression de la valeur moyenne $\langle \varphi(t) \,|\, \mathbf{r} \,|\, \varphi(t) \rangle$, on obtient une somme très analogue au développement de *Fourier* classique, les éléments de matrice

$\langle n', \ell', m' \,|\mathbf{r}|\, n, \ell, m \rangle$ jouant exactement le rôle des coefficients $\mathbf{R}_\tau(\mathbf{J})$, avec lesquels ils doivent se confondre à la limite des nombres quantiques infinis.

Il existe cependant une différence importante entre les deux développements, classique et quantique, mais qui peut être expliquée dans cette perspective : le développement classique, lorsqu'il prend en compte l'excentricité non-nulle de l'orbite, fait apparaître des transitions "descendantes" ($\Delta E < 0$) à toutes les fréquences harmoniques $p\omega_{cl}$ (dans (13-bis) par exemple, on a $\Delta n = -2$), alors que la théorie quantique n'autorise (*cf.* ci-dessous) qu'une seule transition descendante, à la fréquence fondamentale ω_{n-1} $simeq\omega_{cl}$. Cela tient à ce que le paquet d'onde $|\varphi\rangle$ considéré, pour mimer exactement le mouvement classique d'excentricité non- nulle, implique des états stationnaires non exactement circulaires, c'est à dire tels que $1 < n - \ell \ll n$ et $0 < \ell - |m| \ll n$, et de tels états peuvent, quant-à eux, subir des transitions descendantes avec des valeurs de $\Delta n = -1, -2, \ldots \ell - n$, d'où la présence des harmoniques dans le développement de $\langle \varphi \,|\mathbf{r}|\, \varphi \rangle (t)$.

Cette apparente faillite du Principe de Correspondance n'en est pas une, dans la mesure où l'excentricité $\mathcal{A}$ d'un état circulaire, mesurée par $A^2 = n^2\mathcal{A}^2 = n^2 - \ell(\ell+1) = n$ d'où $\mathcal{A} = 1/\sqrt{n}$ tend vers zéro pour n infini, ce qui signifie simplement que le mouvement classique correspondant est **exactement** circulaire, et est donc décrit par les équations (13) ; le développement (13-bis) et les conclusions qu'on en tire constituent donc une "extrapolation" du Principe de Correspondance qui conduit à certains résultats exacts (ceux que nous avons détaillés précédemment) et d'autres erronés, et ce qui est mis — partiellement — en défaut ici, c'est le traitement semi-classique de l'excentricité résiduelle des états circulaires de n fini, laquelle est fondamentalement quantique.

ii) Point de vue quantique

Le calcul des éléments de matrice du dipôle électrique est sans réelle difficulté, et à été présenté en détail dans la thèse de J.Liang (pp. 21-30) ; nous allons donc simplement rappeler ci-après les principaux résultats qui nous seront utiles pour la suite. L'élément de matrice de l'une quelconque des composantes $r^{0,\pm1} \equiv \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}^{0,\pm1}$ de l'opérateur vectoriel $\mathbf{r}$, respectivement associées à des polarisations linéaire : $\mathbf{u}^0 = \mathbf{u}_z$, et circulaire droite ou gauche : $\mathbf{u}^{\pm1} = (\mathbf{u}_x \pm i\mathbf{u}_y)/\sqrt{2}$, entre deux états stationnaires (de la base sphérique) de l'Atome d'Hydrogène, possède une expression générale, sous la forme du produit d'un terme angulaire, qui est un coefficient de *Clebsh-Gordan*, et d'un terme radial :

$$\langle n', \ell', m' \,|r^\mu|\, n, \ell, m \rangle = \langle \ell', m' \,|\, \ell, 1;\ m, \mu \rangle\, R^{n',\ell'}_{n,\ell} \ ,$$

ces deux termes pouvant être calculés respectivement par les formules de *Racah* et de *Gordon*. Dans le cas où l'état initial $|n, \ell, m\rangle$ est un état circulaire $|n, \epsilon\rangle$, il y a un grand

nombre de simplifications, et les seuls termes non-nuls s'écrivent assez simplement :

$$\begin{cases} \langle n', n, \epsilon n \,|\, r^{\epsilon} \,|\, n, \epsilon \rangle & = \epsilon \sqrt{\dfrac{n}{2n+1}}\, R^{n',n}_{n,n-1} \\ \langle n', n, \epsilon(n-2) \,|\, r^{-\epsilon} \,|\, n, \epsilon \rangle & = -\epsilon \sqrt{\dfrac{1}{(2n+1)(2n-1)}}\, R^{n',n}_{n,n-1} \\ \langle n', n, \epsilon(n-1) \,|\, r^{0} \,|\, n, \epsilon \rangle & = \sqrt{\dfrac{1}{2n+1}}\, R^{n',n}_{n,n-1} \\ \langle n', n-2, \epsilon(n-2) \,|\, r^{-\epsilon} \,|\, n, \epsilon \rangle & = \epsilon \sqrt{\dfrac{n-1}{2n+1}}\, R^{n',n-2}_{n,n-1} \end{cases} \tag{I.C-15}$$

où les trois premiers termes, avec $\Delta\ell = +1$, décrivent des transitions "montantes" (*i.e.* $n' > n$), et le dernier terme, avec $\Delta\ell = -1$, contient entre autres la seule transition descendante possible, avec $n' = n-1$. On notera en particulier l'absence, de transitions correspondant à $\Delta\ell = -1$ et $\Delta m = \epsilon$, ou à $\Delta\ell = -1$ et $\Delta m = 0$, puisque les états finals correspondants n'existent pas si l'état initial est circulaire !

Un calcul élémentaire mais fastidieux, à partir de la formule de *Gordon*, conduit à l'expression explicite des deux types d'intégrales radiales nécessaires :

$$\begin{cases} R^{n',n}_{n,n-1} = \dfrac{a_0}{4} \sqrt{\dfrac{(n'+n)!}{(2n-1)!\,(n'-n-1)!}} (4nn')^{n+2} \dfrac{(n'-n)^{n'-n-2}}{(n'+n)^{n'+n+2}} \\ R^{n',n-2}_{n,n-1} = \dfrac{a_0}{4} \sqrt{\dfrac{(n'+n-2)!}{(2n-1)!\,(n'-n+1)!}} (4nn')^{n+2} \dfrac{(n'-n)^{n'-n-1}}{(n'+n)^{n'+n+1}} \dfrac{1}{2n} \end{cases}, \tag{I.C-16}$$

mais ces expressions générales étant assez compliquées et donc de peu d'utilité, on préfèrera considérer séparément les diverses situations physiques :

- $n' = n-1$: seule transition descendante possible, il vient :

$$R^{n-1,n-2}_{n,n-1} = n(n-1)a_0 \left(1 - \frac{1}{(2n-1)^2}\right)^{n} \left(1 - \frac{1}{2n-1}\right)^{1/2} \simeq n^2 a_0$$

d'où

$$\langle n-1, \epsilon \,|\, r^{-\epsilon} \,|\, n, \epsilon \rangle \simeq \epsilon \frac{n^2 a_0}{\sqrt{2}}. \tag{I.C-17}$$

- $n' = n + \delta n$ où $0 < \delta n \ll n$: transitions montantes proches :

$$\begin{cases} R^{n+\delta,n}_{n,n-1} \simeq \dfrac{\delta^{\delta-2}}{\sqrt{(\delta-1)!\,(2n)^{\delta-1}}} n^2 a_0 \\ R^{n+\delta,n-2}_{n,n-1} \simeq \dfrac{\delta^{\delta-1}}{\sqrt{(\delta+1)!\,(2n)^{\delta+1}}} n^2 a_0 \end{cases} \tag{I.C-18}$$

Ces deux expressions approchées montrent clairement que, par rapport aux transitions circulaire-circulaire, pour lesquelles on retrouve $R \sim n^2 a_0$ en faisant $\delta = 1$ dans la première, les autres couplages sont "défavorisés", d'autant plus que δ est grand, et que ceux pour lesquels $\Delta\ell = -1$ le sont plus encore que ceux correspondant à une augmentation du moment cinétique.

- $n' \gg n$: transitions montantes lointaines : on obtient sans difficulté les formes asymptotiques suivantes :

$$\begin{cases} R^{n',n}_{n,n-1} \sim \dfrac{4}{e\pi^{1/4}} 2^n n^{9/4} n'^{-3/2} a_0 \\ R^{n',n-2}_{n,n-1} \sim \dfrac{2e}{\pi^{1/4}} 2^n n^{5/4} n'^{-3/2} a_0 \end{cases} \qquad \text{(I.C-19)}$$

qui montrent encore *i)*l'augmentation du couplage avec n, *ii)* sa décroissance lorsque Δn croît, *iii)* la prédominance des transitions où $\Delta\ell = +1$, par un facteur n, qui est très important.

I.C.2.b — Emission spontanée des états circulaires

Tant dans la théorie semi-classique que quantique, l'état circulaire $|n, \epsilon\rangle$ n'est couplé qu'à un seul état d'énergie inférieure : l'état circulaire immédiatement inférieur et de même hélicité $|n-1, \epsilon\rangle$. L'onde émise lors de cette transition est celle qu'on obtient en considérant deux dipôles oscillant en quadrature dans le plan xy; sa polarisation sera donc circulaire pour un observateur situé sur l'axe z (droite (resp. gauche) pour $\epsilon z > 0$ (resp. < 0)), linéaire pour un observateur placé dans le plan de l'orbite, elliptique autrement, d'ellipticité (rapport des deux axes de l'ellipse) $e = \cos\theta$, et dont l'intensité, distribuée dans l'espace proportionnellement à $1 + \cos^2\theta$, s'écrit :

$$\mathcal{I} = \frac{2}{3}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 c^3}\left(r\omega^2\right)^2 \quad \text{où} \quad r = n^2 a_0 \quad \text{et} \quad \omega = \Omega_0 n^{-3}$$

d'où :

$$\mathcal{I} = \frac{2}{3}\alpha^3 \hbar \Omega_0 n^{-8}; \qquad \text{(I.C-20)}$$

pour le détail de ces calculs, sans difficulté, on pourra par exemple se reporter à la référence [62].

En application de la règle générale donnée au § I.A.4.b (équ. (I.A-30)), la probabilité par unité de temps de transition spontanée vers l'état circulaire inférieur s'écrit :

$$\Gamma_n = \frac{4}{3}\frac{\alpha\left(\Omega_0/n^3\right)^3}{c^2} 2\left(\frac{n^2 a_0}{2}\right)^2 = \frac{2}{3}\alpha^3 \Omega_0 n^{-5}, \qquad \text{(I.C-21)}$$

expression qui coïncide avec celle de $\mathcal{I}/\hbar\omega$, où $\mathcal{I}$ est l'intensité **totale** que nous venons de calculer, puisque il n'y a **qu'une seule transition possible.** Remarquons que, à cause

[62] L.Landau, E.Lifchitz "Théorie des Champs" Ed. Mir (Section (67))

de cette propriété spécifique, cette expression s'obtient aussi bien comme nous venons de le faire par la méthode de *Wien*, qu'en utilisant la méthode plus générale introduite au paragraphe I.B.5 et fondée sur les pertes de moment cinétique : la formule (I.B-98) donne en effet :

$$\Gamma_n = \frac{2}{3}\alpha^3\Omega_0 n^{-3}(\ell + 1/2)^{-2}, \qquad \text{(I.C-22)}$$

qui, une fois ℓ remplacé par $n-1$, coïncide bien avec (21) à des corrections en $1/n$ près.

Le résultat quantique correct, obtenu en remplaçant dans l'expression (21) la fréquence classique par la fréquence de *Bohr*, et le coefficient R^2 par l'élément de matrice correspondant, conduit au résultat :

$$\Gamma_n^{qu.} = \frac{2}{3}\alpha^3\Omega_0 \frac{(n-1/2)^5}{(n+1/2)n^4(n-1)^2}\left(1 - \frac{1}{(2n-1)^2}\right)^{2n}, \qquad \text{(I.C-23)}$$

qui est en fait très proche du résultat semi-classique, ce qui est attendu puisque dans notre cas tous les paramètres de l'orbite ont presque la même valeur que leurs homologues classiques !

Ces expressions nous conduisent à des durées de vie radiatives exceptionnellement longues, croissant avec n^5, telles que $\tau = 0.9ms$ pour $n = 25$ ou $\tau \sim 1s$ pour $n = 100$! Ces valeurs sont à comparer aux durées de vie radiatives des états de même nombre quantique principal mais de faible moment angulaire ; pour de tels états, du fait de leur excentricité, les transitions vers les niveaux profonds sont possibles, et sont mêmes dominantes en raison de la dépendance en ω^3 du taux de transition : cela conduit à une durée de vie typiquement n^2 fois plus courte pour les états de *Rydberg* ordinaires, de l'ordre de 10 μs pour $n = 25$ par exemple.

I.C.2.c — Interaction avec le rayonnement thermique

C'est une propriété bien connue des états de *Rydberg* en général que, en raison de l'ordre de grandeur de leurs fréquences caractéristiques, qui correspond au domaine des micro-ondes, ils sont très sensibles au rayonnement thermique, qui d'une part induit des transferts de population entre états de *Rydberg* voisins, voire vers le continuum (ionisation thermique) si la température est suffisamment élevée, et d'autre part entraîne des déplacements de niveaux par "effet *Stark* dynamique" .

Ces effets sont connus depuis longtemps et ont été étudiés par exemple dans les thèses d'état de *C.Fabre* et de *M.Gross* [95] [96] [97] [98], les travaux de *Cooke* et *Gallagher* [99] [100] [101], de *E.J.Beiting et al* [102], et de façon relativement plus détaillée

[95] *C.Fabre Thèse d'État Paris VI 1980 - Ann. de Phys. 7, 5 (1982)*

[96] *M.Gross Thèse d'État Paris VI 1980*

[97] *S.Haroche, et al. Laser Spectr. H.Wahlter Ed. Springer Verlag 1979*

[98] *M.Gross et al. P.R.L. 43, 343 (1979)*

[99] *T.F.Gallagher, W.E.Cooke P.R.L. 42, 835 (1979)*

[100] *T.F.Gallagher, W.E.Cooke Appl.Phys.L 34, 6 (1979)*

[101] *W.E.Cooke, T.F.Gallagher, P.R.A. 21, 588 (1980)*

[102] *E.J.Beiting et al J.Chem.Phys. 70, 3551 (1979)*

dans l'article de *J.W.Farley* et *W.H.Wing* cité en référence [103]. Comme on peut s'y attendre, ces effets dépendent de la température de façon relativement compliquée dans la mesure où il résultent à la fois de la densité spectrale de puissance et de la distribution des forces d'oscillateur des états atomiques considérés.

L'étude théorique de ces effets a évidement pour point de départ la formule de *Planck* donnant la densité spectrale de flux du rayonnement du "Corps Noir" :

$$\frac{d\Phi}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{I.C-24}$$

ou de façon équivalente la densité spectrale énergétique $u(\omega) = d\Phi/d\omega \cdot 1/c$. Cette densité spectrale dépend évidement de la température, et on constate aisément qu'elle est maximale pour la pulsation $\omega_M = 2.822 \cdot kT/\hbar$, ce qui, aux températures "usuelles" de 300 K, 77 K, et 4.2 K, correspond à des longueurs d'onde de 17 μm, 66 μm, et 1.2mm, respectivement. Il est aussi intéressant de remarquer que les fréquences Ω_0/n^3 des transitions entre états de *Rydberg* voisins correspondent à des températures caractéristiques $\hbar\omega/k$ variant de 41 K à 12 K pour n variant de 20 à 30 ($T_0 = \hbar\Omega_0/k \simeq 3 \cdot 10^5$ K), ce qui signifie que, en ce qui concerne ces transition au moins, les effets thermiques seront qualitativement différents suivant que le montage expérimental sera ou non refroidi à la température de l'hélium liquide. Le plus communément, pour des raisons expérimentales évidentes, la température est celle de l'azote liquide ou même la température ambiante.

On a aussi besoin des expressions générales donnant les probabilités de transition et les déplacements énergétiques sous l'effet d'un rayonnement large bande :

$$\begin{cases} \hbar\Gamma_{n\to n'} = \dfrac{2\pi}{3}\alpha \| \langle n \,|\mathbf{r}|\, n' \rangle \|^2 \dfrac{d\Phi}{d\omega}(|\omega_{nn'}|) \\ \Delta E_n = \dfrac{2\pi}{3}\alpha \displaystyle\sum_{n'} \| \langle n \,|\mathbf{r}|\, n' \rangle \|^2 \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega \left\{ \frac{1}{\omega_{nn'} - \omega} + \frac{1}{\omega_{n'n} + \omega} \right\} \frac{d\Phi}{d\omega} \end{cases} \cdot \tag{I.C-25}$$

dans lesquelles les indices n et n' représentent l'ensembles des nombres quantiques décrivant les états stationnaires atomiques ($\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'})/\hbar$); elles sont obtenues par une étude perturbative au premier ordre, qui est bien sûr justifiée étant donnée la faible intensité du rayonnement considéré, et on en trouvera la démonstration dans les références [103] ou [104].

i) Transferts de populations

En ce qui concerne les transferts de population, on constate que l'expression de Γ n'est autre que celle de la probabilité d'émission spontanée sur la transition considérée, multipliée par le nombre de photons par mode $1/\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1\right)$, conformément aux équations d'*Einstein* bien connues ; une différence importante tient cependant à ce que

[103] *J.W.Farley, W.H.Wing P.R.A. 23, 2397 (1981)*

[104] *C.Cohen-Tannoudji, J.Dupont-Roc, G.Grynberg Photons et Atomes Interéditions Paris 1988*

la transition spontanée est toujours une émission, alors que les transferts thermiques ont lieu aussi bien par absorption que par émission induite. On constate cependant que la distribution des états finals est très généralement différente de celle de l'émission spontanée, puisque la densité de puissance du rayonnement thermique est très différente de celle des fluctuations quantiques du vide, en raison essentiellement de la coupure aux hautes fréquences de la distribution de *Bose-Einstein*. En particulier, la durée de vie totale des états de *Rydberg* de faible moment angulaire est dominée par les transitions vers les niveaux profonds, correspondant à des transitions optiques ou infrarouges, pour lesquelles le nombre de photons thermiques est totalement négligeable : la modification de la durée de vie effective de ces états qui en résulte n'obéit de ce fait à aucune loi simple.

Cependant, en considérant uniquement les transitions vers les états voisins, pour lesquels les forces d'oscillateurs sont toujours les plus grandes, et en supposant que la température est, comme c'est le plus souvent le cas dans les expériences, nettement supérieure à la température caractéristique $T_c(n) = T_0 n^{-3}$ correspondante, on peut utiliser la formule approchée de *Rayleigh-Jeans* :

$$\frac{d\Phi}{d\omega} \simeq \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2} kT \quad (\hbar\omega \lesssim kT), \tag{I.C-26}$$

correspondant simplement à un nombre de photons par mode :

$$N(\omega) \simeq \frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{I.C-27}$$

Cela conduit à un taux de transition qui est simplement le taux spontané **amplifié** par le facteur $T/T_c(n) \gg 1$. Comme ce taux spontané est de l'ordre de $\alpha^3 \Omega_0 n^{-5}$(dipôle en n^2 et fréquences en n^{-3}), et que le facteur d'amplification est, au plus, en $n^3/1000$, alors que, pour des états de **faible moment angulaire**, la durée de vie spontanée est en $\alpha^3 \Omega_0 n^{-3}$, on voit que le rapport des deux est en nT/T_0, et est donc toujours très petit, pour les températures considérées, dans le domaine de valeurs de n qui nous intéresse : la durée de vie de ces états de ℓ faible reste finalement dominée par l'émission spontanée. L'autre paramètre expérimentalement important est alors la distribution des populations dans les états finals, qui dépend fortement de la température du coté des états très excités ou ionisés, mais n'en dépend pas pour les états suffisamment proches pour que la formule (26) soit applicable ; on peut alors par des arguments simples étudier de façon qualitative la forme de cette distribution, mais toute étude quantitative reste soumise à la connaissance de la distribution des forces d'oscillateur, qui pour des niveaux de faible moment angulaire dépend fortement des défauts quantiques, et donc de l'élément considéré...

Nous n'entrerons cependant pas dans toutes ces considérations, dans la mesure où elles ont été développées par ailleurs, mais surtout parce que *i)* les arguments qualitatifs ne s'appliquent pas aux états de grand moment angulaire, et *ii)* les défauts quantiques de ceux-ci sont suffisamment petits pour qu'on puisse se limiter à une étude purement hydrogénoïde. Ce qui, du point de vue des effets thermiques, différencie qualitativement les états de grand moment angulaire ($(n-\ell) \ll n$), et tout spécialement les états circulaires,

c'est précisément l'absence de couplages dipolaires vers les états profonds, qui se traduit bien sûr par une durée de vie spontanée accrue, mais aussi par le fait que toutes les transitions qui leurs sont permises se retrouvent à l'intérieur du spectre du rayonnement thermique, et donc une plus grande sensibilité de leur durée de vie effective à la présence de celui-ci.

Si, ainsi que c'est le cas — par exemple — pour des états de $n = 25$ et de $\ell \gtrsim 20$ et même à la température de l'azote liquide, toutes les transitions spontanées possibles sont dans le domaine de validité de la loi de *Rayleigh- Jeans*, il résulte simplement de l'étude précédente que leur durée de vie effective sera diminuée d'un facteur au moins égal à $2T/T_c(n)$, soit un peu plus de 7 dans le cas envisagé ; le facteur 2 résulte évidement du fait que les transitions montantes prépondérantes sont très analogues aux transitions descendantes permises et auront donc un poids comparable, ainsi qu'une analyse semi-classique des éléments de matrice (*cf.* I.A.4) le montre très simplement.

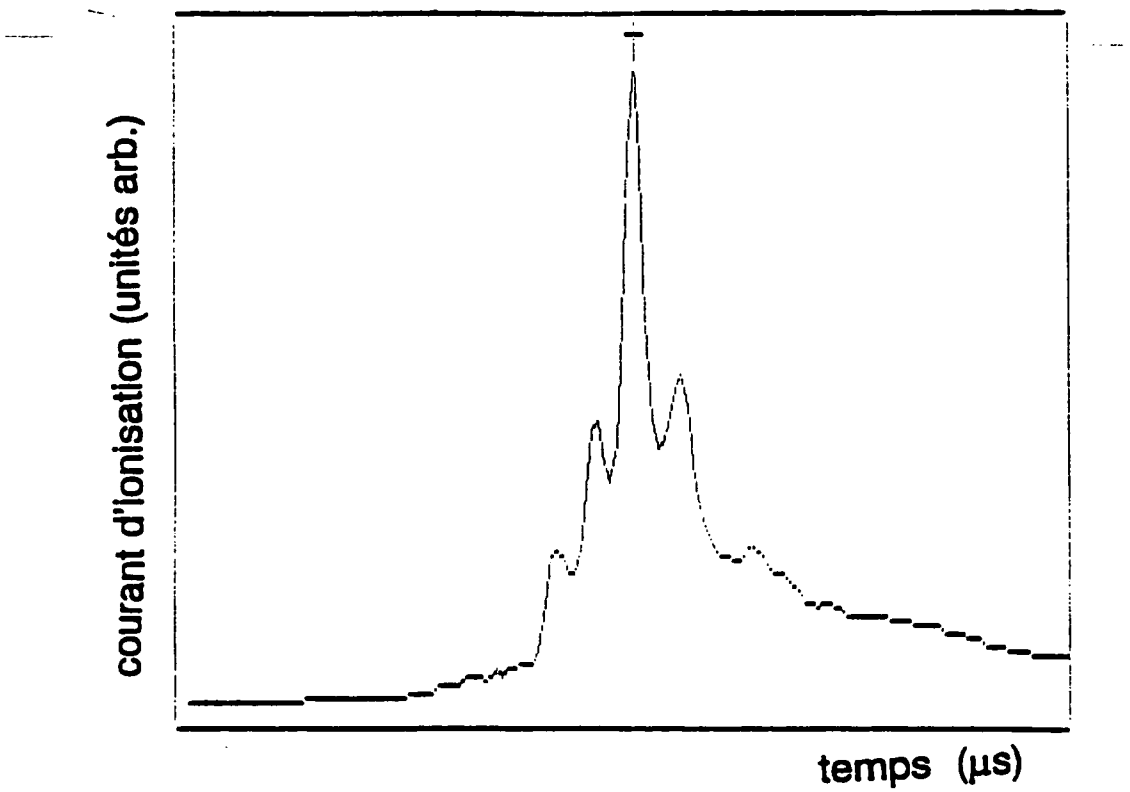


Figure n° 19 *Signal atomique d'ionisation (cf. I.D) montrant les pics "satellites" correspondant aux états voisins peuplés par transferts thermiques. Le pic central correspond à l'état directement excité, soit* $n = 28$, *et on observe aussi les* $n = 26, 27, 29$ *et* 30

Cependant, comme ces durées de vie sont, nous l'avons dit, très longues, ce n'est pas tant à leur diminution qu'au peuplement des niveaux voisins que l'on sera sensible expérimentalement.

Ainsi par exemple, dans nos expériences sur les états circulaires, lorsqu'on prépare l'état circulaire n ($\sim$ 20–30) dans un montage refroidi à 77 K, on observe toujours (*cf.* Fig. I.19), en plus du pic d'ionisation des états en question, des pics "satellites" correspondant à des transferts thermiques de population vers les états circulaires inférieurs $n-1, n-2, \cdots$ qui s'ionisent dans des champ plus forts, ainsi que vers les états de grands moment angulaire de $n+1, \cdots$ qui s'ionisent dans un champ plus faible, et qui sont très majoritairement des états circulaires en raison de la valeur des éléments de matrice du dipôle qui, nous l'avons vu, sont beaucoup plus favorables aux transitions qui augmentent — en valeur absolue — le moment cinétique (*cf.* Fig. I.18). Notons cependant que les temps d'interaction expérimentalement accessibles sont en général trop courts pour permettre d'observer la distribution de population correspondant à l'équilibre thermique (local) avec le rayonnement...

Il est bien évident que ces effets sont préjudiciables à une expérience de spectroscopie de grande résolution comme celle que nous avons entreprise, dans la mesure où l'existence de ces transferts thermiques sont en quelque sorte concurrents des transfert que nous désirons observer sous l'effet de l'onde "sonde", et en réduisent donc le rapport signal sur bruit de façon d'autant plus importante que le temps d'interaction est long. Il est donc nécessaire de pouvoir soustraire les atomes circulaires à l'influence de ce rayonnement thermique, en refroidissant le montage à la température de l'hélium liquide. Comme nous l'avons vu, la température de 4.2 K est assez nettement inférieure à la température caractéristique $T_c(n)$ pour $n \sim 20-30$, ce qui est très favorable, puisque la distribution de *Bose- Einstein* est alors très bien approximée par la distribution de *Boltzmann*, conduisant à un nombre moyen de photons par mode, dans le domaine spectral utile :

$$N(\omega) \simeq \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{T_0}{n^3 T}\right), \qquad \text{(I.C-28)}$$

qui est seulement de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$pour $n = 25$, ce qui montre que la densité de puissance disponible dans le rayonnement thermique est alors négligeable devant celle des fluctuations du vide, et que les effets de transferts thermiques de population seront alors totalement masqués par ceux dus à l'émission spontanée.

ii) Déplacements des niveaux

En ce qui concerne les déplacements énergétiques, leur calcul est rendu relativement plus compliqué par l'intégrale sur toutes les fréquences qu'il implique. Cette intégrale sur le tout le spectre rend compte des effets non- résonnants, tandis que la partie principale de *Cauchy* permet de prendre en compte par la même expression les effets quasi-résonnants. Il est clair qu'à cause de cette intégrale, les approximations que nous avons faites précédemment pour évaluer les transferts de population — fondées sur des conditions de résonance, doivent être adaptées et améliorées.

A la limite des hautes températures $T \cdot n^3 \gg T_0$, c'est à dire essentiellement à la température ambiante, ou à 77 K pour des états de $n \gg 15$, l'essentiel de la puissance du rayonnement thermique correspond à des fréquences très supérieures aux

fréquences propres du système atomique, c'est à dire celles pour lesquelles les éléments de matrices du dipôle de la somme (25-b) sont importants. Le déplacement résulte alors essentiellement des processus non-résonnants, et on doit pouvoir "négliger" les fréquences $\omega_{nn'}$ dans les dénominateurs d'énergie. Cependant, les négliger complètement conduit à une compensation exacte entre le terme résonnant et le terme anti-résonnant, qui n'est pas physique ! Il convient alors de faire un développement limité au premier ordre de non-nul ces dénominateurs, conduisant à l'expression :

$$\Delta E_n = \frac{2\pi}{3}\alpha \sum_{n'} \|\langle n|\mathbf{r}|n'\rangle\|^2 (2\omega_{nn'}) \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2}\frac{d\Phi}{d\omega}; \qquad \text{(I.C-29)}$$

la somme sur les états atomique et l'intégrale sur les fréquences sont alors séparées, et on obtient simplement la première par la règle de somme de *Thomas-Reiche-Kuhn* et la seconde s'exprime très simplement en fonction de l'intégrale classique $I = \int dx\, x\,(e^x - 1)^{-1} = \zeta(3) = \pi^2/6$. On obtient alors le déplacement énergétique **constant :**

$$\Delta E_n = \frac{2\pi}{3}\alpha\left(2\frac{3\hbar}{2m}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{\pi^2 c^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2\frac{\pi^2}{6}\right) = \frac{\pi}{3}\alpha\frac{(kT)^2}{mc^2} = \frac{\pi}{3}\alpha^3\hbar\Omega_0\left(\frac{T}{T_0}\right)^2, \qquad \text{(I.C-30)}$$

qui à $T = 300\ K$ correspond à une fréquence de 2.4 kHz environ. Il est relativement intéressant de constater que, plutôt que de calculer séparément la somme et l'intégrale comme nous l'avons fait, on peut utiliser la règle de somme sur les élément de matrice et conserver l'intégrale ; en utilisant le fait que $u(\omega) = 1/c \cdot d\Phi/d\omega = 1/2\epsilon_0 \left\langle \mathbf{E}^2(\omega) \right\rangle$, où le crochet désigne la valeur quadratique moyenne de la composante de fréquence ω du champ thermique fluctuant, cela permet de réécrire (29) sous la forme :

$$\Delta E_n = 2\pi\frac{\alpha\hbar c}{m}\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2}\frac{\epsilon_0\left\langle \mathbf{E}^2\right\rangle}{2} = \int_0^\infty \frac{m}{2}\left\langle\left(\frac{q\mathbf{E}}{m\omega}\right)^2\right\rangle, \qquad \text{(I.C-31)}$$

qui montre clairement que ce déplacement énergétique n'est autre que l'énergie cinétique moyenne du mouvement d'oscillation rapide de l'électron — qui est considéré comme libre dans cette limite — sous l'effet du champ électrique thermique.

Ce calcul montre donc que dans les conditions considérées, le déplacement énergétique prépondérant est un déplacement global vers le haut des états de *Rydberg* tels que $n^3 T \gg T_0$, proportionnel au carré de la température, mais qui ne modifie donc pas les fréquences de transition entre les états de *Rydberg* voisins. En revanche, pour les états profonds, l'approximation utilisée perd toute validité, et ce sont au contraire les fréquences des photons thermiques qui sont négligeables devant les fréquences propres de l'atome. Un calcul élémentaire montre alors que l'on peut à nouveau séparer les sommations, et conduit à l'expression :

$$\Delta E_n = \frac{2\pi}{3}\alpha \sum_{n'} \frac{\|\langle n\,|\,\mathbf{r}\,|\,n'\rangle\|^2}{\omega_{nn'}}\int_0^\infty d\omega\frac{d\Phi}{d\omega}, \qquad \text{(I.C-32)}$$

où la somme sur les états atomiques n'est autre que $-3\hbar/2q^2 \cdot \alpha_d(n)$, où $\alpha_d(n)$ est la polarisabilité dipolaire statique de l'état n considéré, et l'intégrale n'est autre que le flux

énergétique total $\Phi = 4\sigma T^4$ où $\sigma = \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2$ est la constante de *Stefan-Boltzmann*. Il en résulte que ΔE_n est donné par :

$$\Delta E_n = -\frac{\pi^3}{15}\alpha^3 \alpha_d(n) F_0^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)^4 \sim -\alpha^3 \hbar\Omega_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^4, \qquad \text{(I.C-33)}$$

où F_0 désigne l'unité atomique de champ électrique, et où on a utilisé le fait que les polarisabilités des états profonds sont de typiquement de l'ordre de $4\pi\epsilon_0 a_0^3$. On obtient ainsi un déplacement des états profonds qui est essentiellement $(T/T_0)^2$ fois plus petit que celui des états de *Rydberg*, soit quelques mHz à 300 K, ce qui montre que, dans la limite des hautes températures, les transitions entre les uns et les autres seront effectivement déplacées par ces effets thermiques d'une quantité de l'ordre de celle donnée par l'équation (30). Notons que l'on pourrait faire sur l'expression (32) du déplacement des états profonds une manipulation analogue à celle qui conduit à l'expression (31), et obtenir ainsi :

$$\Delta E_n = -\alpha_d(n)\pi \frac{\alpha\hbar c}{q^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\epsilon_0 \langle \mathbf{E}^2 \rangle}{2} = -\frac{1}{8}\alpha_d(n) \int_0^\infty \langle \mathbf{E}^2 \rangle, \qquad \text{(I.C-34)}$$

qui montre que le déplacement obtenu n'est autre que la somme des déplacement moyens, par effet *Stark* ordinaire, dus aux champs électriques thermiques, dont les fréquences caractéristiques sont suffisamment basses pour être vues par l'atome presque comme des champs statiques.

Evidement, les calculs que nous venons de présenter négligent les petites contributions résonnantes résultant de l'existence de quelques photons thermiques aux fréquences propres des atomes, aussi bien dans la limite des grands n que dans celle des états profonds. On peut cependant chercher à évaluer l'ordre de grandeur de ces contributions ; ainsi par exemple, à $T = 77\ K$, et pour l'état circulaire $n = 25$, il y a approximativement 3.2 photons par mode aux fréquences de transition vers les circulaires adjacents, dont nous avons vu qu'elle sont nettement prépondérantes ; à cause de la partie principale, ce n'est cependant pas tant le nombre de photons qui compte, que sa variation au voisinage des fréquences de résonance. On pourrait donc chercher à déterminer quels sont les déplacements **dépendants de** n qui résultent de ces effets résonnants, et quelle est leur incidence sur les fréquences de transition observées. Cette étude est relativement délicate, et les effets attendus pour une température de 4.2 K sont suffisament petits pour ne pas affecter la très grandes précision escomptée...

I.C.2.d — Transitions induites par une onde cohérente

i) Généralités

L'interaction d'un état circulaire avec une onde électromagnétique résonnante ou quasi-résonnante donne lieu à un phénomène **spécifiquement quantique**, les oscillations de *Rabi*, qui résultent du caractère discret des niveaux d'énergie, ainsi que de la possibilité de superposer linéairement deux états stationnaires. On pourrait essayer d'obtenir de

telles oscillations dans un contexte semi-classique tel que celui que nous avons développé ci-dessus, mais une telle tentative est définitivement vaine, dans la mesure où, comme nous l'avons vu, elle donne lieu à une description essentiellement **harmonique** du système atomique (*cf.* I.A.4), la quantification des énergies n'étant imposée que dans un second temps ; aussi la dynamique de l'interaction du système atomique avec l'onde qui — elle — est effectivement un oscillateur harmonique, sera décrite comme un problème d'oscillateurs harmoniques couplés, donnant bien lieu à des oscillations, mais dont la fréquence ne peut en aucun cas dépendre du degré d'excitation de ces oscillateurs. On n'obtiendra donc jamais dans une telle approche un comportement analogue à celui que prévoit la théorie quantique correcte.

On peut encore voir cette situation d'un point de vue purement quantique, et remarquer que les oscillations de *Rabi* sont fondamentalement une propriété d'un système **à deux niveaux**[1]. Elle peut donc être vue comme un effet de **saturation** du système atomique, c'est à dire une manifestation explicite de sa non- linéarité, et c'est ce qui explique la faillite de toute approche classique. Plus précisément, on peut constater que l'"Approximation du Système à Deux Niveaux", qui suppose la fréquence de *Rabi* petite devant les désaccords de résonance des autres transitions, et est donc toujours fausse pour un oscillateur harmonique, est **incompatible** avec la "Limite des Grands Nombres Quantiques", qui suppose, elle, que les niveaux sont suffisamment rapprochés pour que les anharmonicités du système quantique soient négligeables...

Bien qu'un grand nombre de transitions soient possibles à partir de l'état circulaire, nous nous limiterons dans ce qui suit aux transitions les plus importantes, c'est à dire entre niveaux circulaires adjacents, ainsi qu'à celles qui, en première approximation au moins, correspondent à la même fréquence. Remarquons toutefois que, si les fréquences de *Bohr* trop voisines nous empêchent de faire brutalement l'approximation du système à deux niveaux, les ordres de grandeur relatifs des éléments de matrice du dipôle sont tels que l'on pourra en général négliger les effets de états non- circulaires.

Considérons donc l'interaction d'un atome, préparé à l'instant initial $t_0 = 0$ dans l'état $|n, \epsilon\rangle$ avec une onde électromagnétique, de pulsation ω proche de la pulsation de résonance ω_n (*cf.* équ. (9)) de la transition $n \rightarrow n+1$, et dont la polarisation est supposée être, pour simplifier, l'une des polarisations fondamentales $\mathbf{u}^{0,\pm 1}$ envisagées au § I.C.2.a (dans le cas contraire, on pourra toujours la décomposer sur $\mathbf{u}^{0,\pm 1}$).

Il résulte clairement de l'étude des couplages dipolaires électriques menée au I.C.2.a ci-dessus que les polarisations $\mathbf{u}^{+\epsilon}$ et $\mathbf{u}^0$ ne couplent l'état circulaire qu'à un seul des quatre états accessibles lors d'une transition $\Delta n = +1$, tandis que la polarisation circulaire, qui

---

[1] Rappelons comment on s'y ramène dans le cas d'un vrai système avec un grand nombre de niveaux soumis à une perturbation sinusoïdale de pulsation ω, quasi-résonnante sur une transition de fréquence ω_0 :

* lorsqu'on écrit l'équation d'évolution de l'état atomique dans la base des états stationnaires, on voit apparaître des exponentielles du type $e^{\pm i(\omega-\omega_1)t}$, où les ω_1 sont les fréquence de Bohr ;

* cette exponentielle, pour toute transition suffisamment éloignée de résonance, "tourne" très vite, en sorte que, dans une approximation de type séculaire, on peut négliger le couplage correspondant.

diminue (en valeur absolue) le moment cinétique, tend à le mélanger avec **deux** états de ℓ' différents.

Les états en question et les éléments de matrice de $\mathbf{r}$ correspondants s'écrivent respectivement (à l'ordre le plus bas en $1/\sqrt{n}$) :

n'	ℓ'	m'	$\langle n', \ell', m' \mid \mathbf{r} \mid n, \epsilon \rangle$
$n+1$	n	ϵn	$\frac{n^2 a_0}{\sqrt{2}} \mathbf{u}^{-\epsilon}$
$n+1$	n	$\epsilon(n-1)$	$\frac{n^{3/2} a_0}{\sqrt{2}} \mathbf{u}^{0}$
$n+1$	n	$\epsilon(n-2)$	$-\epsilon \frac{n a_0}{2} \mathbf{u}^{+\epsilon}$
$n+1$	$n-2$	$\epsilon(n-2)$	$\epsilon \frac{n a_0}{4} \mathbf{u}^{+\epsilon}$

(I.C-35)

Cette expression, peu conventionnelle, des éléments de matrice, peut surprendre, en particulier par la présence du vecteur $\mathbf{u}^{\pm\epsilon}$ là où on aurait attendu l'autre, ce qui résulte simplement de ce que $\mathbf{r} = r^0 \mathbf{u}^0 + r^{\epsilon} \mathbf{u}^{-\epsilon} + r^{-\epsilon} \mathbf{u}^{\epsilon}$; elle a cependant l'avantage de permettre l'évaluation immédiate de l'élément de matrice d'une combinaison linéaire quelconque de ces quatre états, et pour une polarisation quelconque de l'onde incidente, par les règles élémentaires de l'algèbre linéaire. L'exemple fondamental pour la spectroscopie des circulaires et toutes les expériences fondées sur ces transitions est celui d'une onde polarisée **linéairement** dans le plan de l'orbite, selon $\mathbf{u}_x$ pour fixer les idées, induisant la transition entre les circulaires n et $n+1$; l'élément de matrice de $x = \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}_x$ s'écrit alors :

$$\langle n+1, \epsilon \mid x \mid n, \epsilon \rangle = \frac{n^2 a_0}{\sqrt{2}} (\mathbf{u}_x, \mathbf{u}^{\epsilon}) = \frac{n^2 a_0}{2}, \tag{I.C-36}$$

dont nous notons, sans surprise, que c'est **exactement** le résultat semi- classique de l'expression (13).

ii) Oscillation de Rabi pour la transition circulaire-circulaire

Considérons maintenant à nouveau l'état quantique constitué d'une superposition cohérente des états circulaires $|n, \epsilon\rangle$ et $|n+1, \epsilon\rangle$ que nous avions introduit au I.A.1 ci-dessus pour en étudier les propriétés de localisation azimutale :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n, \epsilon\rangle + \beta(t) e^{-iE_{n+1} t/\hbar} |n+1, \epsilon\rangle. \tag{I.C-37}$$

Nous allons déterminer son évolution sous l'effet d'une onde de fréquence $\omega \sim \omega_0 = (E_{n+1} - E_n)/\hbar$, polarisée circulairement (dans le sens convenable selon la valeur de ϵ) dont le champ électrique s'écrit :

$$\mathbf{E}(t) = 2\Re e\left(\frac{E_0 e^{-i\omega t}\mathbf{u}^\epsilon}{\sqrt{2}}\right) = |E_0|\left(\cos(\omega t + \Phi)\mathbf{u}_x + \epsilon \sin(\omega t + \Phi)\mathbf{u}_y\right), \qquad \text{(I.C-38)}$$

où $E_0 = |E_0|\, e^{-i\Phi}$ est l'amplitude complexe de l'onde, $|E_0|$ étant la longueur du champ électrique instantané. A l'approximation du système à deux niveaux, l'équation de *Schrödinger* se réécrit sous forme d'une équation différentielle sur les coefficients α et β :

$$\begin{cases} i\dot{\alpha}(t) = \dfrac{-qn^2 a_0 E_0^*}{2} e^{+i(\omega-\omega_0)t}\beta(t) \\ i\dot{\beta}(t) = \dfrac{-qn^2 a_0 E_0}{2} e^{-i(\omega-\omega_0)t}\alpha(t) \end{cases} . \qquad \text{(I.C-39)}$$

La solution générale, bien connue, de ce système, est donnée par :

$$\begin{cases} \alpha(t) = \alpha_0 e^{+i\Delta\omega t/2}\left(\cos(\Omega t) - i\dfrac{\Delta\omega}{2\Omega}\sin(\Omega t)\right) - i\beta_0 e^{+i\Delta\omega t/2}\dfrac{w^*}{\Omega}\sin(\Omega t) \\ \beta(t) = -i\alpha_0 e^{-i\Delta\omega t/2}\dfrac{w}{\Omega}\sin(\Omega t) + \beta_0 e^{-i\Delta\omega t/2}\left(\cos(\Omega t) + i\dfrac{\Delta\omega}{2\Omega}\sin(\Omega t)\right) \end{cases} , \qquad \text{(I.C-40)}$$

où l'on a posé :

$$w = \frac{n^2 q a_0 E_0}{2} , \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad \text{et} \quad \Omega = \sqrt{w^2 + \left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2} . \qquad \text{(I.C-41)}$$

Dans le cas où $\alpha_0 = 1$ et $\beta_0 = 0$, on retrouve bien sûr la formule de *Rabi* décrivant les oscillations de la probabilité de trouver l'atome dans l'état $|n+1, \epsilon\rangle$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{n+1}(t) &= \left|\frac{w}{\Omega}\right|^2 \sin^2(\Omega t) \\ &= \frac{n^4 (E_0/F_0)^2}{n^4 (E_0/F_0)^2 + (\Delta\omega/\Omega_0)^2} \sin^2\left(\sqrt{n^4\left(\frac{E_0}{F_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega_0}\right)^2}\,\frac{\Omega_0}{2}t\right) , \end{aligned} \qquad \text{(I.C-42)}$$

où Ω_0 et F_0 désignent respectivement les unités atomiques de pulsation et de champ électrique (*cf.* I.B.2.c).

iii) Lien avec la description classique

Il convient de remarquer que l'on peut déduire de cette expression celle de la puissance absorbée par l'atome aux dépens de l'onde, en nous plaçant à résonance pour simplifier. Elle s'écrit en effet :

$$P(t) = \hbar\omega_0 \frac{d\mathcal{P}}{dt} = \hbar\omega_0 \Omega \sin(2\Omega t) = \frac{1}{2} q E_0 (n^2 a_0 \omega_0) sin(2\Omega t), \qquad \text{(I.C-43)}$$

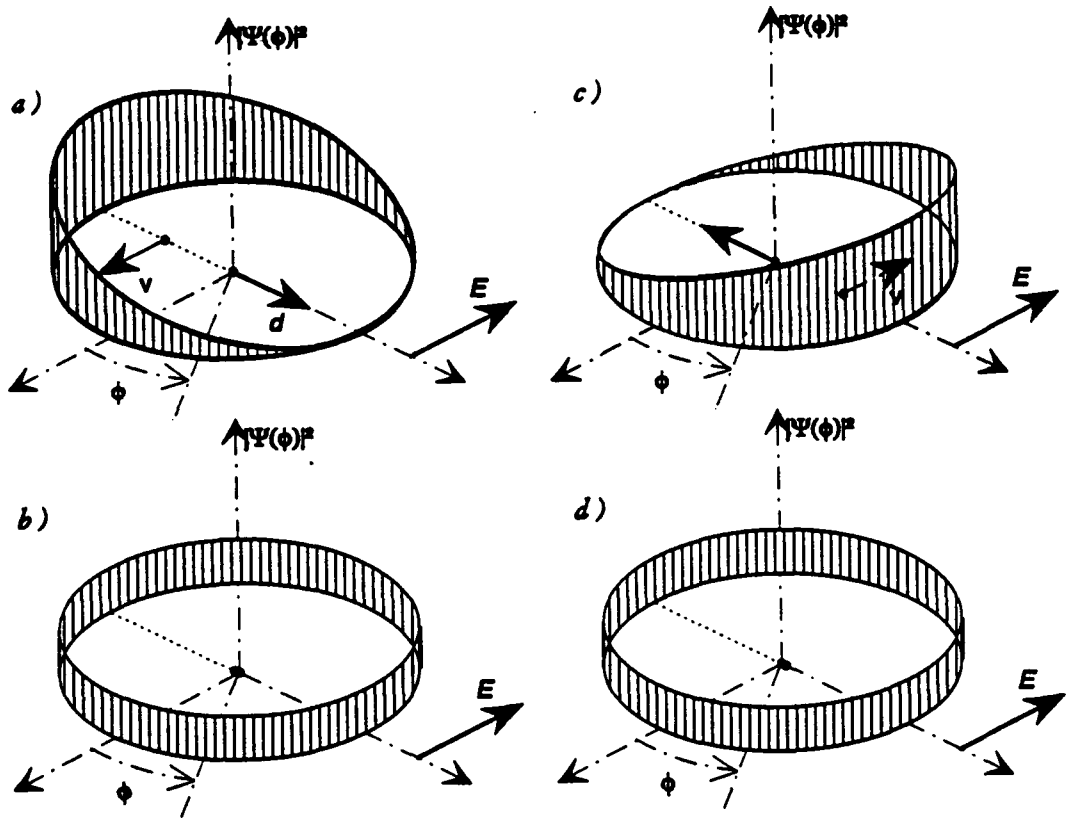


Figure n° 20 *Localisation de l'électron au cours de l'oscillation de Rabi : on a négligé les dispersions (constantes) en r et θ et représenté la probabilité de présence de l'électron comme une fonction de la seule variable azimutale φ. Les différents schémas correspondent à des instants séparés par un nombre entier de périodes du mouvement classique rapide ("stroboscopie") et correspondant aux quatre quadratures de l'oscillation de Rabi* ($\Delta t \simeq \pi/4\Omega$). *On notera que le barycentre des charges négatives, repéré par un point, se déplace alternativement en phase et en opposition de phase avec le champ électrique*

ce qui montre qu'elle oscille à la même fréquence que la probabilité de transition, soit $2\Omega = n^2 E_0/F_0$. L'amplitude de cette oscillation est exactement la **moitié** de la valeur que l'on obtiendrait en considérant le problème classique et en supposant que le champ est exactement en quadrature de phase avec le dipôle atomique.

Ce facteur 1/2, quoique surprenant, s'explique cependant très bien en fonction des propriétés de l'état $|\psi(t)\rangle$ décrit par les expressions (37) et (40). En utilisant l'expression, valable pour $\Delta\omega = 0$ et pour $\alpha(0) = 1$ et $\beta(0) = 0$:

$$\alpha(t) = \cos(\Omega t) \quad \beta^*(t) = ie^{i\Phi} \sin(\Omega t) \ , \qquad \text{(I.C-40-bis)}$$

et d'après l'analyse que nous avons faite au § I.C.1.b ci-dessus (équ(9)), la densité de

probabilité de l'électron peut s'écrire :

$$|\psi(r,\theta,\varphi;\ t)|^2 = |\psi_n(r,\theta)|^2 \left(1 + \sin(2\Omega t)\cos\left(\epsilon\varphi - \omega_0 t - \Phi - \frac{\pi}{2}\right)\right) , \qquad \text{(I.C-44)}$$

et on observe qu'elle évolue — rapidement — par la dépendance classique en $\omega_0 t$ de l'argument du cosinus, mais aussi à la fréquence (quantique) de *Rabi* — beaucoup plus lente. L'évolution rapide représentant simplement la rotation de l'électron, intéressons nous à la variation lente : elle fait varier le degré de localisation de l'électron, en passant successivement par des valeurs extrêmes (*cf.* Fig. I.20), correspondant soit à la localisation maximale que nous avions obtenue au I.C.1.b pour $|\alpha| = |\beta| = 1/\sqrt{2}$, soit à une absence totale de localisation, chaque fois que l'un des deux coefficients α ou β s'annule. Cette variation de la localisation montre bien que le dipôle électrique de l'atome, tout en tournant à la fréquence classique, voit sa longueur osciller à la fréquence de *Rabi*, sa valeur extrémale n'étant pas donnée par le rayon de l'orbite, mais par la **moitié** de celui-ci ($\overline{\cos^2(\varphi/2)} = 1/2$), en raison de la localisation azimutale imparfaite de l'état quantique considéré.

Il nous a paru intéressant d'étudier ces propriétés de localisation de l'électron sur son orbite, mais il est bien sûr possible d'évaluer plus directement le dipôle électrique moyen de l'état $|\,\psi\,\rangle$, en utilisant l'identité $\langle\, n,\epsilon \,|\, \mathbf{r} \,|\, n,\epsilon\,\rangle = 0$, les éléments de matrice du tableau (35), et les coefficients (40-bis) :

$$\mathbf{d}(t) = q\,\langle\,\psi(t)\,|\,\mathbf{r}\,|\,\psi(t)\,\rangle = \frac{qn^2a_0}{2}\sin(2\Omega t)\,(\cos(\omega_0 t + \Phi)\mathbf{u}_x + \epsilon\sin(\omega_0 t + \Phi)\mathbf{u}_y) \ . \qquad \text{(I.C-44-bis)}$$

Le résultat obtenu montre que le dipôle, tournant bien sûr à la fréquence ω_0, s'annule évidement chaque fois que $|\,\psi(t)\,\rangle$ se confond avec l'un des deux états circulaires, et que sa phase, qui est **toujours** en quadrature avec celle du champ électrique (*cf.* équ.(38)), passe d'une quadrature à l'autre lorsque $\sin(2\Omega t)$ change de signe. Il permet finalement de constater que la puissance reçue par l'atome peut encore s'écrire :

$$P(t) = E(t)\cdot\dot{d}(t) = |E_0||\,\omega_0\frac{qn^2a_0}{2}\sin(2\Omega t) \qquad \text{(I.C-43-bis)}$$

($\dot{d}(t)$ a deux contributions, dont l'une est en quadrature et ne contribue pas, et l'autre est en phase ou opposition suivant le cas). Cela achève de montrer que, bien que les oscillations de *Rabi* soient un phénomène purement quantique, les lois classiques élémentaires de l'électrodynamique classique continuent de s'appliquer, à condition que l'atome soit correctement décrit par l'état quantique $|\,\psi(t)\,\rangle$.

iv) Influence du champ électrique extérieur

Ainsi que nous l'avons déjà dit, et que nous le justifierons plus amplement par la suite, toute expérience portant sur les atomes circulaires suppose que ceux-ci soient placés dans un champ électrique suffisant pour les stabiliser en levant la dégénérescence coulombienne. Les états stationnaires sont alors des états paraboliques, ce qui ne change rien pour les

états circulaires eux mêmes, mais modifie les autres états. Il en résulte que les couplages considérés ci-dessus par commodité puisque l'opérateur vectoriel **r** satisfait des règles de sélection puissantes dans la base sphérique, **sont impropres** à décrire la situation physique réelle, à l'exception bien sûr de ceux entre états circulaires. Il existe des expressions générales des couplages dipolaires électriques entre états paraboliques, mais ces expressions sont d'un maniement particulièrement laborieux, et il est bien plus simple dans notre cas d'utiliser les expressions (35) d'une part et la décomposition sur la base sphérique des quelques états *Stark* dont nous avons besoin d'autre part.

A partir de l'expression générale, en terme de coefficients de *Clebsh- Gordan*, de la matrice de passage entre les deux bases que nous donnerons au I.C.5 ci-dessous, on obtient sans difficulté pour les états de $|m| = n-2$:

$$\begin{cases} \| n, +1, \epsilon(n-2) \rangle\!\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-1, \epsilon(n-2) \rangle + \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-2, \epsilon(n-2) \rangle \\ \| n, -1, \epsilon(n-2) \rangle\!\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-1, \epsilon(n-2) \rangle - \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-2, \epsilon(n-2) \rangle \end{cases} , \qquad \text{(I.C-45)}$$

et, pour les états de $|m| = n-3$, on a, pour n grand :

$$\begin{cases} \| n, +2, \epsilon(n-3) \rangle\!\rangle = \dfrac{1}{2} | n, n-1, \epsilon(n-3) \rangle + \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-2, \epsilon(n-3) \rangle + \dfrac{1}{2} | n, n-3, \epsilon(n-3) \rangle \\ \| n, 0, \epsilon(n-3) \rangle\!\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-1, \epsilon(n-3) \rangle + 0 | n, n-2, \epsilon(n-3) \rangle - \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-3, \epsilon(n-2) \rangle \\ \| n, -2, \epsilon(n-3) \rangle\!\rangle = \dfrac{1}{2} | n, n-1, \epsilon(n-3) \rangle - \dfrac{1}{\sqrt{2}} | n, n-2, \epsilon(n-3) \rangle + \dfrac{1}{2} | n, n-3, \epsilon(n-3) \rangle \end{cases} . \qquad \text{(I.C-46)}$$

Dans les expressions ci-dessus, on a noté les états paraboliques sous la forme $\| n, k, m \rangle\!\rangle$, et les états sphériques $| n\ell, m \rangle$, notation que nous conserverons tout au long de ce mémoire.

On en déduit alors le tableau de l'équation (47) ci-dessous, qui remplace celui de l'équation (35) dans des conditions expérimentales réalistes :

Ce tableau permet de constater en particulier l'existence d'une transition entre l'état circulaire $|n, \epsilon\rangle$ et l'état "sous-circulaire" $\| n+1, 0, \epsilon(n-2) \rangle\!\rangle$ qui, de même que la transition circulaire-circulaire, **n'est pas déplacée** par effet *Stark* linéaire, puisque les deux états ont le même nombre quantique $k = 0$. Elle est bien sûr associée à une polarisation circulaire opposée à celle qui donne lieu à la transition intéressante, mais dans le cas où l'onde utilisée est de polarisation linéaire, on doit s'attendre à observer aussi cette résonance, qui, en régime linéaire, est toutefois $9/16n^2$ fois moins intense, ce qui pour $n = 25$, correspond à un peu moins d'un millième, et doit donc être négligeable. Notons encore que cette résonance est tout de même déplacée par rapport à l'autre par l'effet différentiel sur l'effet *Stark* quadratique, ce qui correspond à peu près à $1,1\ kHz$ pour $F = 1\ V/cm$ et $n = 25$, et qu'elle subit par contre un effet *Zeeman* exactement opposé, puisqu'il s'agit d'une transition de $\Delta m = -\epsilon$.

n'	k'	m'	$\langle\langle n', k', m' \parallel \mathbf{r} \mid n, \epsilon \rangle\rangle$
$n+1$	0	ϵn	$\frac{n^2 a_0}{\sqrt{2}} \mathbf{u}^{-\epsilon}$
$n+1$	0	$\epsilon(n-2)$	$-\epsilon \frac{3na_0}{4\sqrt{2}} \mathbf{u}^{+\epsilon}$
$n+1$	± 1	$\epsilon(n-1)$	$\frac{n^{3/2} a_0}{2} \mathbf{u}^{0}$
$n+1$	± 2	$\epsilon(n-2)$	$-\epsilon \frac{na_0}{8} \mathbf{u}^{+\epsilon}$

(I.C-47)

Une autre approche du même phénomène, plus adéquate lorsque le temps d'interaction entre l'onde et les atomes est plus court que celui correspondant à la différence de fréquence ci-dessus, consiste à dire que, en présence d'un champ électrique polarisé linéairement, l'état qui est couplé au circulaire $|n, \epsilon\rangle$ n'est pas exactement le circulaire $|n+1, \epsilon\rangle$, mais la combinaison linéaire $\lambda |n+1, \epsilon\rangle + \mu |n+1, 0, \epsilon(n-2)\rangle\rangle$, où $\lambda = n^2/\sqrt{n^4 + 9/16n^2} \sim 1 - 9/32n^2$ et $\mu = 3n/4\sqrt{n^4 + 9/16n^2} \sim 3/4n$, la phase relative dépendant évidement de la direction de polarisation, et la combinaison linéaire orthogonale n'étant, elle, pas couplée à l'état circulaire inférieur. Notons bien cependant que, pour des valeurs de n assez grandes, la "contamination" ainsi mise en évidence par l'état non-circulaire est tout à fait négligeable, et en particulier que l'analyse qualitative des oscillations de *Rabi* que nous faite au *ii)* ci-dessus reste valable...

I.C.3 — Atome circulaire dans un champ extérieur statique

Les propriétés des atomes circulaires dans un champ électrique ou magnétique statique se déduisent sans difficulté des résultats généraux que nous avons établis dans le cadre de la théorie semi-classique au paragraphe I.B.6 ci- dessus. Nous allons cependant dans ce paragraphe reprendre l'étude de ces effets en faisant une analyse semi-classique élémentaire et presque "naïve" des phénomènes, mettant à profit la simplicité particulière du mouvement circulaire uniforme... Nous donnerons ensuite à titre complémentaire l'expression semi-classique correspondante déduite du chapitre I.B, et enfin l'expression quantique "correcte" sans en donner la démonstration, que l'on pourra trouver dans les ouvrages de base.

On constatera sans surprise que les résultats semi-classiques "naïfs" donnent seulement le comportement dominant, c'est à dire le premier terme du développement en $1/n$ de l'expression exacte, tandis que les résultats déduits du I.B donnent un résultat plus fin, en général exact au deuxième ordre en $1/n$, ce qui tient simplement au fait que la théorie semi-classique que nous avons faite tient compte des effets quantiques liés aux déphasages de la fonction d'onde au niveau des points de rebroussement classiques (indices de *Maslov*), ce qui permet de faire la distinction entre l'action totale $n\hbar$, la longueur du moment angulaire $(\ell + 1/2)\hbar = (n - 1/2)\hbar$, et sa projection sur l'axe de quantification $m\hbar = (n - 1)\hbar$, qui étaient confondues dans la version primitive du modèle de *Bohr*.

I.C.3.a — Atome circulaire en champ électrique

Comme nous l'avons dit en introduction de ce paragraphe I.C, les états circulaires sont communs à la base sphérique et à la base parabolique, et corrélativement, les trajectoires circulaires semi-classiques de *Bohr* sont obtenues aussi bien en décomposant le mouvement sur les coordonnées sphériques que paraboliques. Or, on sait que ces dernières sont "adaptées" au problème de *Kepler-Coulomb* en présence d'un champ électrique **parallèle** à l'axe polaire Oz, ce qui signifie que la trajectoire circulaire restera stable, à condition que le champ électrique soit appliqué **perpendiculairement** au plan de l'orbite. Nous nous plaçons donc dans ce cas particulièrement simple et symétrique, ce qui est d'autant mieux justifié que, comme nous le montrerons au I.D ci-dessous, l'atome circulaire d'orientation quelconque a "tendance" à s'aligner sur la direction du champ électrique. Dans ces conditions, le champ électrique exerçant sur l'électron et le noyau des forces de direction opposée qui tendent à les séparer, une trajectoire circulaire stable de rayon r est effectivement obtenue en déplaçant adiabatiquement la trajectoire en champ nul dans la direction opposée à celle du champ électrique, en sorte qu'elle ne soit plus centrée sur le noyau, et que la force de *Coulomb*, faisant un angle $\pi/2 + \theta$ avec l'axe polaire Oz, acquière ainsi une composante dans cette direction qui compense la force due au champ externe F, tandis que sa composante dans le plan de l'orbite, comme en champ

nul, compense la "force centrifuge" (*cf.* Fig. I.21) :

$$\begin{cases} \dfrac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r/\cos\theta)^2}\sin\theta = qF \\ \dfrac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r/\cos\theta)^2}\cos\theta = mr\omega^2 \end{cases}, \tag{I.C-48}$$

équations auxquelles on doit ajouter la condition de quantification de *Bohr* :

$$M = mr^2\omega = n\hbar, \tag{I.C-49}$$

laquelle peut être vue comme une simple conséquence de la conservation du moment cinétique le long du champ électrique lors du branchement adiabatique de celui-ci.

Pour des champs faibles ($F \ll F_0/n^4$), correspondant à de petites valeurs de θ, on peut négliger la variation du rayon de l'orbite par rapport à sa valeur en champ nul $r = n^2a_0$, et on est conduit à :

$$\theta \simeq 4\pi\epsilon_0 r^2 F/q = n^2F/F_0, \tag{I.C-50}$$

et donc à un dipôle électrique induit $\mathbf{D} = qr\,\mathrm{tg}\,\theta\mathbf{u}_z \simeq 4\pi\epsilon_0 r^3\mathbf{F}$, ce qui fait apparaître la polarisabilité de l'état circulaire :

$$\alpha_n = 4\pi n^6 a_0^3 \tag{I.C-51}$$

dont on déduit le déplacement énergétique :

$$\Delta E_{sc1}(n,F) = -\frac{1}{2}\epsilon_0\alpha_n F^2 = -2\pi\epsilon_0 n^6 a_0^3 F^2 = -\frac{\hbar\Omega_0}{2}n^6\left(\frac{F}{F_0}\right)^2 \tag{I.C-52}$$

qui coïncide bien au premier ordre en $1/n$ avec le résultat de l'équation (I.B-110), et avec l'expression quantique exacte, qui ici donneraient respectivement :

$$\begin{aligned} \Delta E_{sc2}(n,F) &= -\frac{\hbar\Omega_0}{2}\left(1+\frac{9}{4n}-\frac{9}{8n^2}\right)n^6\left(\frac{F}{F_0}\right)^2 \\ \Delta E_{qu}(n,F) &= -\frac{\hbar\Omega_0}{2}\left(1+\frac{9}{4n}+\frac{5}{4n^2}\right)n^6\left(\frac{F}{F_0}\right)^2 \end{aligned} \tag{I.C-53}$$

Ce déplacement, pour $n = 25$, et pour un champ électrique $F \simeq 1\ V/cm$, est de l'ordre $33\ kHz$, à comparer à la fréquence *Stark*, dont sont déplacés les niveaux voisins de $k = \pm 1$, $m = n-2$, qui est de l'ordre de $48\ MHz$.

Dans des champs plus forts, on ne peut plus négliger la variation du rayon de l'orbite, et on ne peut plus confondre les fonctions trigonométriques de θ avec leurs développements au voisinage de $\theta = 0$. On obtient ainsi :

$$r = \frac{n^2a_0}{\cos^3\theta}$$

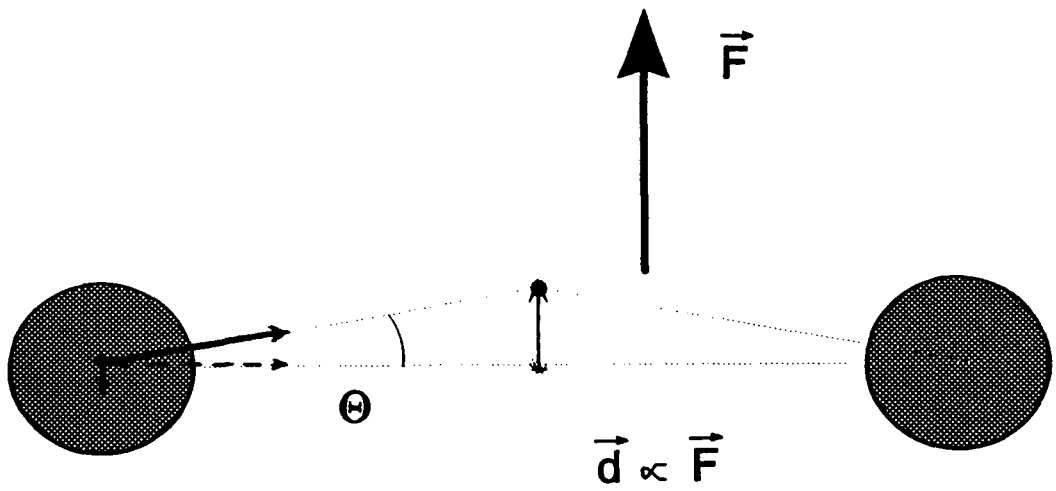


Figure n° 21 *Polarisation d'un état circulaire dans un champ électrique (vue en coupe dans le plan contenant le champ électrique). Dans la limite des champs faibles, le dipôle électrique acquis par l'atome est proportionnel au champ. Le dessin est fait pour un angle de déformation* $\Theta \simeq 10°$ *, soit la moitié de la valeur limite.*

où la valeur d'équilibre de l'angle θ est déterminée par l'équation (48-a) qui s'écrit :

$$\cos^8\theta \sin\theta = n^4 \frac{F}{F_0} \qquad \text{(I.C-54)}$$

Nous ne nous intéressons plus ici au déplacement énergétique du niveau circulaire, mais au processus d'ionisation que nous avons analysé de façon plus générale au § I.B.5.a. Or il est bien évident que toute l'analyse précédente n'a de sens que si l'équation (54) admet une solution en θ, donc si le champ électrique reste en deça de la valeur critique imposée par la valeur maximale que peut prendre le membre de gauche, qui est de $2^{12}/3^9 \simeq 0.2$, atteinte pour $\theta_{max} = \arcsin(1/3) \simeq 19°$. Nous obtenons ainsi la limite de stabilité classique de l'orbite circulaire, pour un champ "ionisant" :

$$F \simeq 0.2 F_0/n^4, \qquad \text{(I.C-55)}$$

de l'ordre de 3200 V/cm pour $n = 25$. Conformément aux résultats généraux du § I.B.5.a, cette valeur, qui correspond à un ionisation instantanée, c'est à dire en un temps de l'ordre de la période $T = 2\pi/\omega$, est nettement supérieure à celle que l'on obtient pour l'état "linéaire" $m = 0$, $k = n - 1$ qui est le premier à s'ioniser, mais reste supérieure aux valeurs expérimentalement observée, du fait du passage par "effet tunnel" à travers la barrière de potentiel.

I.C.3.b — Atome circulaire en champ magnétique

De même que pour le cas du champ électrique, et pour des raisons tout à fait similaires, l'orbite circulaire constitue une solution stable des équations du mouvement à condition que le champ magnétique externe **B** soit **perpendiculaire** au plan de l'orbite ; et de façon analogue encore, une étude dynamique montre que l'atome circulaire, placé dans un champ magnétique, tend à s'aligner sur celui-ci. Cela nous conduit donc à décrire de façon classique, et aussi simplement que possible, l'évolution d'un atome circulaire lorsqu'un champ magnétique **B** est appliqué adiabatiquement dans une direction perpendiculaire au plan de l'orbite.

Remarquons tout d'abord que la force de *Coulomb* et celle de *Lorentz* étant toutes deux dans le plan de l'orbite, il n'y aucune raison que celui-ci change de quelque façon que ce soit, contrairement au cas du champ électrique. En revanche, le moment de la quantité de mouvement, $\mathbf{\Lambda} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v}$, qu'il faut absolument distinguer ici du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, n'est plus conservé ; en effet, au champ magnétique **B** est associé un potentiel-vecteur $\mathbf{A} = 1/2\mathbf{B} \times \mathbf{r}$, et à la variation de celui-ci, un champ électrique induit : $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t = -1/2\dot{\mathbf{B}} \times \mathbf{r}$, qui est ortho-radial, et exerce donc un couple sur l'électron :

$$\mathbf{\Gamma} = \dot{\mathbf{\Lambda}} = \mathbf{r} \times q\mathbf{E} = -q/2\mathbf{r} \times \left(\mathbf{B} \times \mathbf{r}\right) = -q/2r^2\dot{\mathbf{B}} \,. \tag{I.C-56}$$

En première approximation, on peut négliger la variation de r, et on en déduit :

$$\mathbf{\Lambda}(t) = \mathbf{\Lambda}(0) - \frac{1}{2}qr^2\mathbf{B}(t), \tag{I.C-57}$$

soit encore, avec $\mathbf{\Lambda} = mr^2\omega\mathbf{u}_z$, $\omega(t) = \omega(0) + \Omega_B(t)$ où $\Omega_B = -qB_z/2m$ est la pulsation de *Larmor*.

L'effet du champ magnétique est donc à cet ordre d'approximation d'augmenter ou diminuer (selon que ϵB_z est positif ou négatif) la vitesse de l'électron sans modifier son orbite, ce qui est consistant avec l'équilibre de accélérations radiales qui s'écrit ici, en prenant en compte la force de *Lorentz* qui vient s'ajouter à celle de *Coulomb* (*cf.* Fig. I.22) :

$$mr\omega^2 = \frac{K}{r^2} + qB_Z r\omega \text{ soit } \omega^2 + 2\Omega_B\omega = \omega^2(0) \equiv \frac{K}{r^3}. \tag{I.C-58}$$

Dans le même temps, l'énergie se trouve modifiée comme suit :

$$\frac{dW}{dt} = q\mathbf{E} \cdot v = -\frac{q}{2}\left(\dot{\mathbf{B}} \times \mathbf{r}\right) \cdot \mathbf{v} = -\frac{q}{2m}\mathbf{\Lambda} \cdot \dot{\mathbf{B}} \tag{I.C-59}$$

ce qui donne, combiné avec l'équation (57) :

$$E^{sc}_{mag}(n, \epsilon, B) \simeq \frac{-q}{2m}\mathbf{\Lambda}(0) \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2}\left(\frac{q\mathbf{B}}{2m}\right)^2 r^2 = \epsilon n\hbar\Omega_B + \frac{1}{2}m\Omega_B^2 a_0^2 n^4 \tag{I.C-60}$$

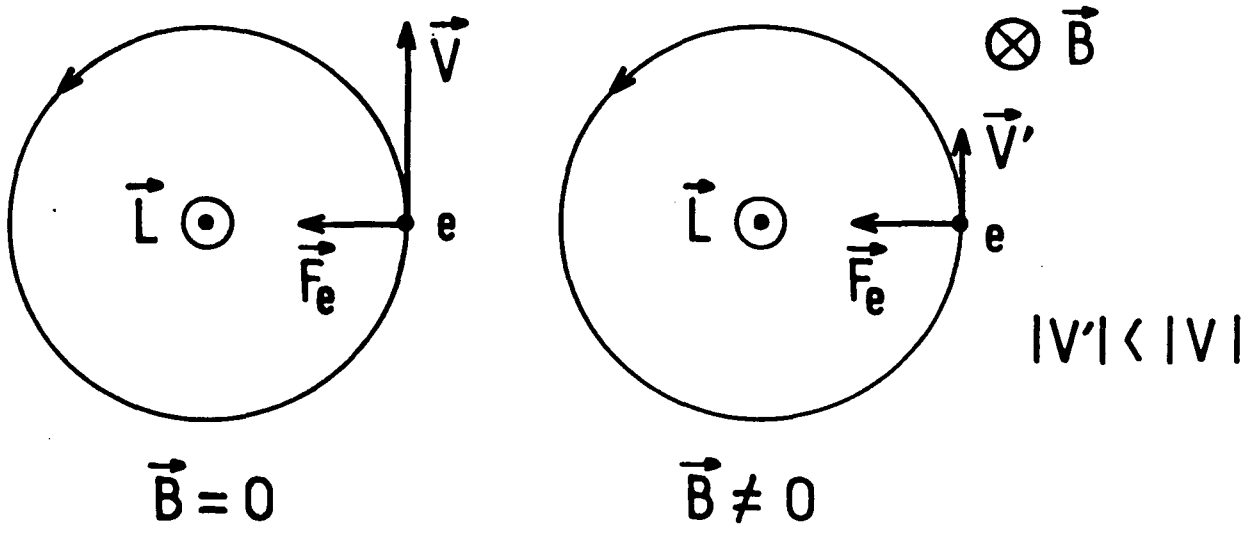


Figure n° 22 *Effet d'un champ magnétique sur un état circulaire : à l'ordre le plus bas, la vitesse angulaire de l'éléctron est augmentée de Ω_B, sans que le rayon de l'orbite soit modifié.*

expression dans laquelle on retrouve les deux termes paramagnétique et diamagnétiques discutés au I.B.5.b, sans avoir utilisé la formulation hamiltonienne du problème. L'expression quantique correcte est ici encore très peu différente :

$$E^{qu}_{mag}(n,\epsilon,B) = \epsilon(n-1)\hbar\Omega_B + \frac{1}{2}m\Omega_B^2 a_0^2 n^4 \left(1+\frac{1}{n}\right), \qquad \text{(I.C-61)}$$

ce qui conduit à un déplacement linéaire important, puisque $\Omega_B/2\pi \simeq 1.4\ MHz$ pour $B = 1\ G = 10^{-4}\ T$, tandis que l'effet diamagnétique, valant typiquement 60 Hz pour $n = 25$ et $B = 1\ G$, est quasiment négligeable pour des champs de cet ordre de grandeur.

I.C.4 — Structure Fine et Effets Non-Hydrogénoïdes

Il nous faut enfin considérer les effets, petits mais non entièrement négligeables, des corrections imputables au caractère (faiblement) relativiste du mouvement et à la présence du spin électronique d'une part, et d'autre part, au fait que les états "circulaires" que nous étudions expérimentalement ne sont pas des états de *Rydberg* de l'Hydrogène mais du Lithium, ce qui modifie un peu l'interaction de l'électron avec le "cœur" atomique qui n'est plus simplement un proton (ou un deuteron).

Signalons enfin que les remarques que nous avons faites en introduction du paragraphe précèdent sur les diverses expressions semi-classiques et quantiques, et la façon de les obtenir, sont aussi valables dans ce paragraphe...

I.C.4.a — Corrections relativistes

Ainsi que nous l'avons établi au I.B.4, les corrections relativistes comportent deux contributions, le terme d'inertie, et le terme de couplage spin-orbite, respectivement donnés par :

$$W_{in.} = -\frac{\left(\mathbf{p}^2/2m\right)^2}{2mc^2} \quad \text{et} \quad W_{s.o.} = \frac{K/mr^3}{2mc^2}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{I.C-62}$$

L'image "naïve", selon laquelle le spin électronique "s'alignerait" selon la direction de $\mathbf{L}$, ce qui conduit à écrire : $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \pm\ell/2\hbar^2$, que nous avions critiquée, du fait que dans le cas général d'un état (n,ℓ,m), la direction de $\mathbf{L}$ est en grande partie indéterminée, est, en revanche, tout à fait adaptée dans le cas d'un état circulaire, puisque son moment angulaire est justement aligné avec l'axe polaire Oz. En introduisant la notation "ϵ'" pour désigner l'hélicité du spin électronique, telle que $S_z = \epsilon'\hbar/2$, on calcule très simplement les deux contributions relativiste à l'énergie de l'état circulaire de nombres quantiques (n,ϵ,ϵ') :

$$E_{in.} = -\frac{1}{2mc^2}\left(\hbar\Omega_0/2n^2\right)^2 \quad \text{et} \quad E_{s.o.} = \frac{1}{2mc^2}\frac{K}{ma_0^3n^6}\epsilon\epsilon'\frac{n-1}{2}\hbar^2 \ , \tag{I.C-63}$$

d'où

$$E^{sc}_{rel.}(n,\epsilon,\epsilon') \simeq \frac{\hbar\Omega_0}{2}\frac{\alpha^2}{n^3}\left(\frac{\epsilon\epsilon'}{2n^2} - \frac{1}{4n}\right). \tag{I.C-64}$$

La description quantique correcte de la structure fine suppose évidement que l'on couple les moments angulaires orbitaux et de spin pour former le moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, et les états stationnaires sont donc les états de la base standard de $\mathbf{J}$. Si l'état $|\,n,\epsilon\,\rangle \otimes |\,\epsilon' = \epsilon\,\rangle \equiv |\,n,\ell = n-1, j = l+1/2, m_j = \epsilon j\,\rangle$, où le spin est parallèle au moment orbital, est bien un état stationnaire, l'état circulaire $|\,n,\epsilon\,\rangle \otimes |\,\epsilon' = -\epsilon\,\rangle$ est **mélangé** avec l'état non- circulaire $|\,n,\ell = n-1, m = \epsilon(n-2)\,\rangle \otimes |\,\epsilon' = \epsilon\,\rangle$ pour former l'état stationnaire

$|n,\ell,j=\ell-1/2,m_j=\epsilon j\rangle\ldots$ Il suffit cependant d'examiner les coefficients de *Clebsch-Gordan* correspondants, qui valent respectivement :

$$\begin{cases} \langle \ell,1/2,\epsilon\ell,-\epsilon/2 \mid j=\ell-1/2,m_j=\epsilon j\rangle = \epsilon\sqrt{\dfrac{2\ell}{2\ell+1}} \\ \langle \ell,1/2,\epsilon(\ell-1),\epsilon/2 \mid j=\ell-1/2,m_j=\epsilon j\rangle = \epsilon\sqrt{\dfrac{1}{2\ell+1}} \end{cases}, \tag{I.C-65}$$

pour constater que dans la limite $\ell \gg 1$, l'état stationnaire considéré tend à se confondre avec l'état circulaire de moments orbital et de spin anti- parallèles, et qu'on aboutit donc aux mêmes conclusions qualitatives que dans l'analyse semi-classique ci-dessus, le résultat quantitatif pour le déplacement d'énergie de l'état $|n,\epsilon,\epsilon'\rangle \equiv |n,\ell=n-1,j=\ell+\epsilon\epsilon'/2,m_j=\epsilon j\rangle$ s'écrivant, à partir de l'expression bien connue de la théorie de *Pauli* :

$$E^{qu}_{rel.}(n,\epsilon,\epsilon') = \frac{\hbar\Omega_0}{2}\frac{\alpha^2}{n^3}\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{n-1/2+\epsilon\epsilon'/2}\right), \tag{I.C-66}$$

dont les termes dominants en $1/n$ et en $\epsilon\epsilon'$ coïncident bien avec ceux de l'expression semi-classique (64). Signalons enfin que l'expression semi- classique générale (I.B.4-89), que nous avons établie précédemment, en utilisant la dépendance exacte valeurs moyennes de $1/r$ en n et ℓ, et donc en prenant en compte de façon plus réaliste l'excentricité résiduelle des états circulaires, coïncide avec l'expression quantique (66) à un ordre plus élevé en $1/n$.

I.C.4.b — Défauts quantiques "résiduels"

Nous abordons ici un point crucial en ce qui concerne les expériences que nous avons réalisées, qui reposent fondamentalement sur le fait que les défauts quantiques des états de *Rydberg* des alcalins sont très petits dès que le nombre quantique ℓ est supérieur à la valeur ℓ_c qui représente le grand moment angulaire des électrons du cœur ($\ell_c \sim$ quelques unités) [95]. Cela est dû au fait que la pénétration de l'électron de valence à l'intérieur du cœur devient alors négligeable, et donc que la (quasi)-totalité de la fonction d'onde correspondante "voit", en moyenne, un "vrai" potentiel coulombien correspondant exactement à une charge nette $+e$ (le cœur des alcalins, étant constitué de couches complètes, a la symétrie sphérique). En réalité, cette l'approximation de champ moyen est insuffisante, car elle ne prend en compte que le terme d'ordre le plus bas dans le développement multipolaire des termes de répulsion électrostatique... Du fait de l'extension finie du cœur, on doit considérer les termes d'ordre plus élevé : terme dipolaire, quadrupolaire, *etc.*... Ceux-ci ont bien sûr un effet nul sur un cœur sphérique, mais il faut prendre en compte la possibilité pour celui-ci de se **déformer**, sous l'effet précisément des composantes multipolaire du champ électrique créé par l'électron externe au voisinage du noyau... Il est bien évident que ces effets de "polarisation", qui seront étudiés en grand détail au chapitre III.C de ce mémoire, sont d'autant plus faibles que le cœur atomique

[95] C.Fabre, Thèse d'État Paris VI (1980)

considéré est "petit" et "dur", et que l'électron externe est excité, le cas le plus favorable étant précisément celui des états circulaires du Lithium. Nous n'envisagerons ici que le terme dominant, qui est le seul à affecter sensiblement les états circulaires du Lithium.

Dans la limite "adiabatique", très bien justifiée parce que les fréquences de *Bohr* du cœur ($\sim 500\ THz$) sont très grandes par rapport à celles de l'électron externe ($\sim 500\ GHz$ pour $n = 25$), on peut considérer que la déformation du cœur induite par l'électron externe s'adapte instantanément à la position de celui-ci, et donc faire comme s'il était **immobile**. L'interaction est alors celle d'une charge ponctuelle fixe avec le dipôle qu'elle induit dans le cœur, caractérisée par l'énergie :

$$W_{pol.} = -\frac{1}{2}\alpha_d E^2, \tag{I.C-67}$$

où $E = q/4\pi\epsilon_0 r^2$ est le champ de l'électron sur le noyau, et α_d est la polarisabilité dipolaire statique du cœur atomique, dont l'ordre de grandeur est donné par $4\pi\epsilon_0$ fois le volume de celui-ci. Cette énergie apparaît en définitive comme un potentiel central attractif supplémentaire entre le cœur et l'électron [105], dont l'expression est :

$$V_{pol.}(r) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_d}{4\pi\epsilon_0}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r^4}. \tag{I.C-68}$$

Ce potentiel décroissant assez vite avec r, on conçoit aisément que son effet dépende fortement de n, mais aussi de l'**excentricité** de l'orbite, et donc qu'il diminue rapidement lorsque ℓ augmente : à n fixé, le défaut quantique est minimal pour les états circulaires (ℓ maximal). L'expression semi-classique (I.B-45-f) de la valeur moyenne de $1/r^4$ nous donne même une dépendance générale en ℓ^{-5}, ce qui représente une variation considérable du défaut quantique entre les états de *Rydberg* "ordinaires", pour lesquels ℓ n'excède pas 4 ou 5, et les états circulaires... Pour une orbite circulaire de rayon $n^2 a_0$, on obtient sans calcul un déplacement énergétique :

$$E^{sc}_{pol} = -\frac{\alpha_d}{4\pi\epsilon_0 a_0^3}\frac{\hbar\Omega_0}{2}\frac{1}{n^8}, \tag{I.C-69}$$

qui représente bien le terme dominant du résultat quantique perturbatif que l'on aurait en utilisant la valeur moyenne (hydrogénoïde) de $1/r^4$ [73] :

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{a_0^4}\frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2n^5(\ell-1/2)\ell(\ell+1/2)(\ell+1)(\ell+3/2)}. \tag{I.C-70}$$

Quantitativement, le résultat dépend bien sûr de la valeur de la polarisabilité du cœur. Pour le Lithium, α_d a pu être déterminé aussi bien par un calcul ab-initio (pour les

[105] *N.Bohr Ann.d.Phys. 71, 228 (1923)*

[73] "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 - Plenum 1977

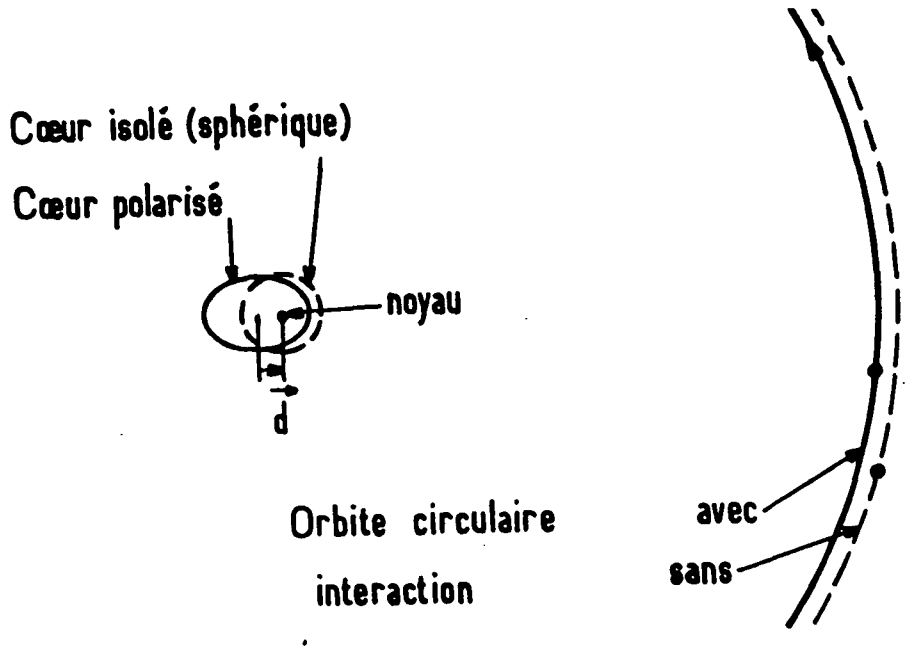


Figure n° 23 *Effet de polarisation du cœur atomique par l'électron de Rydberg. La déformation du cœur s'adapte de façon quasi instantanée à la position de l'électron, qui — au premier ordre — reste sur la même orbite circulaire, mais la parcourt avec une vitesse légèrement accrue.*

références, *cf.* III.D), que par des mesures des défauts quantiques d'états de *Rydberg* de ℓ faibles, et les deux types de déterminations conduisent à des valeurs de l'ordre de (*cf.* § III.D.4) :

$$\alpha_d = 0,19 a_0^3. \qquad \text{(I.C-71)}$$

Pour $n = 25$, on obtient donc en définitive un déplacement de l'ordre de $4,6\ kHz$, ce qui est extrêmement faible, puisque, cela correspond approximativement à 1/20 du déplacement relativiste d'inertie, 1/4 de l'intervalle de structure fine (couplage spin-orbite), ou encore, au déplacement dans un champ électrique de $0,15\ V/cm$, ou un champ magnétique de $1\ mG$ seulement !

D'une façon plus générale, on peut constater que la rapide décroissance avec ℓ des défauts quantique et la faible valeur de α_d justifient que nous traitions les états de grand moment angulaire qui nous intéressent comme des états purement hydrogénoïdes, ce qui est d'une importance cruciale pour tous les développement que nous allons faire dans les chapitres suivants sur les propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène, et les multiples applications que nous en ferons aux états de *Rydberg* du Lithium. A titre d'exemple, et en utilisant les résultats semi-classiques du I.B ci-dessus, nous pouvons indiquer que les

déplacements énergétiques de l'ordre de :

$$\Delta E_{pol}(\mathbf{L},\mathbf{A}) \simeq -\frac{\alpha_d}{4\pi\epsilon_0}\frac{3}{4}\frac{(mK)^4}{J^3\mathbf{L}^5}, \tag{I.C-72}$$

que l'on a obtenus correspondent à des fréquences de précession du vecteur de *Laplace-Runge-Lenz*, c'est à dire du grand axe de l'ellipse keplerienne, données par :

$$\omega_{\mathbf{A}} = \frac{\partial E_{pol}}{\partial L} \simeq \frac{15}{4}\frac{\alpha_d}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{n^3\ell^6}\Omega_0, \tag{I.C-73}$$

ce qui conduit, pour $n = 25$ et $\ell = 12$ par exemple, à une fréquence de l'ordre de 400 kHz, qui n'est certes pas totalement négligeable, mais doit être comparée à celle que l'on obtient dans un champ électrique de 1 V/cm par exemple, qui est 50 MHz, soit plus de 100 fois plus ! Il en résulte clairement que les propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène s'appliquent bien aux états de grand moment angulaire du lithium dès que les champs extérieurs sont non-nuls à l'échelle de l'expérimentateur, et qu'elles donnent toujours une bonne description, au moins qualitativement, des phénomènes physiques, tant que les états de $m = 0$ ou 1, qui eux, ne sont pas hydrogénoïdes, ne sont pas impliqués avec un "poids" important (*cf.* § I.C.6.b pour une définition précise de ces "poids")...

I.C.5 — Effet de champs simultanés, éventuellement variables

Les propriétés que nous allons étudier ici ne sont en rien spécifiques aux atomes circulaires, mais caractérisent plutôt l'espace vectoriel des états stationnaires de même nombre quantique principal n, qui, étant donné la très grande dégénérescence, peut être décomposé de multiples façons. Ces propriétés générales, résultant de la symétrie particulière du potentiel coulombien, ne jouent cependant aucun rôle dans la physique "habituelle" des états de *Rydberg*, essentiellement limitée aux états de faible moment angulaire des alcalins ou de l'hélium, pour lesquels la dégénérescence hydrogénoïde est levée par l'interaction avec le cœur atomique, donnant lieu à des défauts quantiques importants. A l'opposé, dans le cas des grands moments angulaires, les défauts quantiques deviennent très petits, et les champs extérieurs dominent largement les effets "internes" ; de plus, comme nous l'exposerons en détail au paragraphe I.D, l'utilisation de ces propriétés de symétrie constitue la seule façon d'accéder aux états circulaires et plus largement aux grands moments angulaires de façon sélective, et est absolument indispensable pour décrire et "piloter" leur évolution ultérieure...

Nous avons déjà présenté au I.B.3 les propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène, et expliqué au I.B.5 comment ces propriétés de symétrie régissent le comportement général de l'atome lorsqu'il interagit avec un ou des champs électrique et/ou magnétique uniformes sur l'étendue de l'atome, statiques ou lentement variables. Il importe de compléter ici la théorie semi-classique précédente par le **rappel** des résultats **quantiques** correspondants, qui permettent d'asseoir notre étude sur des bases plus fermes, et d'étendre l'analyse dynamique hors du domaine strictement adiabatique dans lequel la théorie semi-classique est cantonnée (*cf.* I.A.2 et I.B.6.c).

I.C.5.a — Les Symétries du Problème de Coulomb en Mécanique Quantique

Dans la théorie de *Schrödinger*, l'Atome d'Hydrogène — isolé — possède les constantes du mouvement (observables commutant avec le hamiltonien H_0) :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad \text{et} \quad \mathbf{A} = \sqrt{\frac{mK^2}{-2H_0}} \left(\frac{1}{2mK} (\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \tag{I.C-74}$$

respectivement associées à l'invariance par rotation (moment cinétique) et à la dépendance en $1/r$ (vecteur de *Lenz* réduit) du potentiel coulombien. Ces deux observables vérifient les relations de commutation :

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} L_k \ , \quad [L_i, A_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} A_k \ , \quad [A_i, A_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} L_k \ , \tag{I.C-75}$$

ainsi que :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} = 0 \quad \text{et} \quad H_0 = -\frac{mK^2}{2\left(\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2 + \hbar^2\right)} \tag{I.C-76}$$

et on montre que le groupe de symétrie dynamique, engendré par les six composantes de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ a la structure du groupe $SO(4)$ des rotations dans un espace à quatre dimensions. Si on forme les opérateurs :

$$\mathbf{J}_+ = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{A}) \quad \text{et} \quad \mathbf{J}_- = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{A}) \tag{I.C-77}$$

on constate qu'ils vérifient :

$$[\mathbf{J}_{\pm,i}, \mathbf{J}_{\pm,j}] = i\hbar\epsilon_{ijk} \mathbf{J}_{\pm,k} \quad \text{et} \quad [\mathbf{J}_{+,i}, \mathbf{J}_{-,j}] = 0 \tag{I.C-78}$$

et constituent donc deux (pseudo-)moments cinétiques indépendants, associés à la décomposition du groupe de symétrie dynamique $SO(4) = SO(3)_{\mathbf{J}_+} \otimes SO(3)_{\mathbf{J}_-}$. Comme on a, de plus :

$$\mathbf{J}_+^2 = \mathbf{J}_-^2 = \frac{1}{4}\left(\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2\right) = \frac{1}{4}\left(-\frac{mK^2}{2H_0} - \hbar^2\right) = \frac{n^2 - 1}{4}\hbar^2 \tag{I.C-79}$$

on voit que les deux moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$ ont toujours la même longueur, donnée par le nombre quantique $j = (n-1)/2$, et **chaque niveau** d'énergie de nombre quantique principal n correspond donc à **une représentation irréductible** de dimension n^2 du groupe de symétrie $SO(4)$, construite en prenant le produit tensoriel des représentations irréductibles de dimension $2j + 1 \equiv n$ des sous-groupes associés aux générateurs $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$.

Les états stationnaires peuvent donc être obtenus en diagonalisant simultanément **les trois observables** H_0 (*i.e.* $\mathbf{J}_\pm^2$) et les projections $J_{+,z}$ et $J_{-,z}$ des générateurs sur l'axe Oz. Il est alors clair que les états $|\, j, M_+, M_- \,\rangle$ correspondant sont en même temps vecteurs propres de L_z et A_z, et ils coïncident donc avec les états paraboliques $|\, n, m = M_+ + M_-, k = M_+ - M_- \,\rangle$, que l'on écrit aussi $|\, n, n_1, n_2, m \,\rangle$, où $n_1 = j - \frac{|m|-k}{2}$

et $n_2 = j - \frac{|m|+k}{2}$ sont les nombres quantiques paraboliques (*cf.* § I.B.2.b pour leur définition semi-classique).

On peut "coupler" les moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$, c'est à dire préférer les trois observables H_0, $(\mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_-)^2 \equiv \mathbf{L}^2$ et $(J_{+,z} + J_{-,z}) \equiv L_z$, ce qui conduit évidement aux états sphériques habituels $|\, n, \ell, m \,\rangle$, et on passe donc d'une base à l'autre à l'aide des simples coefficients de *Clebsh-Gordan* :

$$|\, n, \ell, m \,\rangle = \sum_k \left\langle j, j;\ \frac{m+k}{2}, \frac{m-k}{2} \,|\, j, j;\ \ell, m \right\rangle \|\, n, k, m \,\rangle\!\rangle \quad \text{où} \quad j = \frac{n-1}{2} \,. \tag{I.C-80}$$

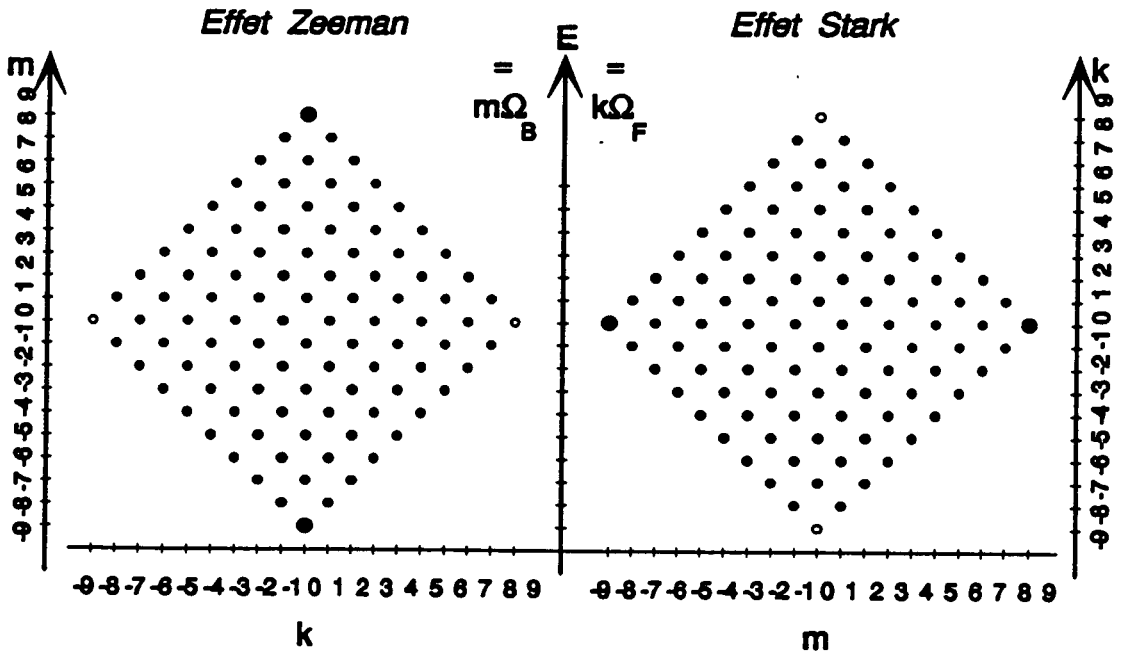


Figure n° 24 *Diagramme des états d'une multiplicité de n donné (sur la figure $n = 10$) montrant la symétrie formelle qui existe entre les effet Stark et Zeeman dans la base parabolique $\|\, n, k, m \,\rangle\!\rangle$ et dans la limite des champs faibles. On notera que les points noirs représentent les deux états circulaires, et les points blancs deux autres états ayant des propriétés opposées, correspondant aux orbites semi-classiques d'excentricité maximale, et que nous appellerons "états linéaires".*

I.C.5.b — Champs extérieurs : Aspect statique

En présence de champs extérieurs pas trop intenses, en sorte que l'on puisse négliger *i)* tous les effets de l'interaction diamagnétique (*cf.* équ. (I.B-11-116)) et *ii)* les effets de "inter-n-mixing" dus au champ électrique, on peut utiliser un hamiltonien effectif qui est la restriction à la multiplicité considérée de la perturbation :

$$W = -\mathbf{d}\cdot\mathbf{F} - \mathbf{M}\cdot\mathbf{B} = -q\mathbf{r}\cdot\mathbf{F} - q/2m\mathbf{L}\cdot\mathbf{B}, \tag{I.C-81}$$

et en utilisant l'identité :

$$\mathbf{r}_n = P_n\mathbf{r}P_n = -\frac{3}{2}n\frac{a_0}{\hbar}P_n\mathbf{A}P_n = -\frac{3}{2}\frac{a_0}{\hbar}n\mathbf{A}_n\ , \tag{I.C-82}$$

connue comme "le remplacement de *Pauli*" [48], on obtient finalement le hamiltonien effectif sous une forme très symétrique :

$$W_{\text{eff}} = \mathbf{\Omega_F}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{\Omega_B}\cdot\mathbf{L} \quad \text{où} \quad \mathbf{\Omega_F} = \frac{3}{2}n\frac{qa_0}{\hbar}\mathbf{F} \quad \text{et} \quad \mathbf{\Omega_B} = -\frac{q}{2m}\mathbf{B}, \tag{I.C-83}$$

Cette expression permet de retrouver immédiatement les effets *Stark* et *Zeeman* bien connus, et montrent l'avantage de la base barabolique $\|n,k,m\rangle\!\rangle$ qui fait jouer un rôle symétrique aux projections m et k de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$.

L'équation (83) se réécrit encore en terme des générateurs $\mathbf{J}_\pm$:

$$W_{\text{eff}} = \mathbf{\Omega}_+\cdot\mathbf{J}_+ + \mathbf{\Omega}_-\cdot\mathbf{J}_- \quad \text{où} \quad \mathbf{\Omega}_\pm = \mathbf{\Omega_B} \pm \mathbf{\Omega_F}. \tag{I.C-84}$$

Cette dernière expression donne immédiatement les énergies et états propres en présence de champs électrique et magnétique de direction quelconque, à condition de quantifier les générateurs $\mathbf{J}_\pm$ non-plus le long de l'axe Oz comme ci-dessus, mais chacun selon la direction du champ effectif $\mathbf{\Omega}_\pm$ qui lui est associé, repérée par le vecteur unitaire $\boldsymbol{v}_\pm = \mathbf{\Omega}_\pm/\|\mathbf{\Omega}_\pm\|$. En utilisant l'E.C.O.C. correspondant $\{\mathbf{J}_\pm^2, \mathbf{J}_+\cdot\boldsymbol{v}_+, \mathbf{J}_-\cdot\boldsymbol{v}_-\}$, on est donc conduit donc aux états stationnaires que l'on peut noter $|\,n,M_+,M_-\,\rangle_{v_+,v_-}$, et qui s'obtiennent à partir des états paraboliques par les "rotations" convenables engendrées par $\mathbf{J}_\pm$.

Plus précisément, si $\mathbf{\Theta}_+$ (resp. $\mathbf{\Theta}_-$) représente l'angle d'une rotation transformant $\mathbf{u}_z$ en $\boldsymbol{v}_+$ (resp. $\boldsymbol{v}_-$), on a :

$$\begin{aligned} |\,n,M_+,M_-\,\rangle_{v_+,v_-} &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{J}_+\cdot\mathbf{\Theta}_+ + \mathbf{J}_-\cdot\mathbf{\Theta}_-\right]|\,n,M_+,M_-\,\rangle_{\mathbf{u}_z,\mathbf{u}_z} \\ &= \sum_{m,k} W^{\frac{n-1}{2}}_{\frac{m+k}{2}\ M_+}(\mathbf{\Theta}_+)\,W^{\frac{n-1}{2}}_{\frac{m-k}{2}\ M_-}(\mathbf{\Theta}_-)\,|\,n,k,m\rangle\!\rangle_z \end{aligned} \tag{I.C-85}$$

où les $W^J_{M'\ M}(\mathbf{\Theta}) = \langle\, J,M' \,|\, exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{J}\cdot\mathbf{\Theta}\right] |\, J,M\,\rangle$ désignent les éléments des matrices de rotations (de *Wigner*) bien connus. Les énergies correspondantes s'écrivent :

$$E(M_+,M_-) = M_+\Omega_+ + M_-\Omega_- \quad \text{où} \quad \Omega_\pm = \sqrt{\mathbf{\Omega}_\mathbf{B}^2 + \mathbf{\Omega}_\mathbf{F}^2 \pm 2\mathbf{\Omega_B}\cdot\mathbf{\Omega_F}}\ . \tag{I.C-86}$$

Cette expression contient bien sûr les cas d'un champ unique parallèle à Oz, que l'on envisage habituellement à partir de l'équation (83) : l'effet *Zeeman* correspond à $\Omega_\pm = \Omega_B$ et $\mathbf{u}_\pm = \mathbf{u}_z$, d'où l'énergie $E = (M_+ + M_-)\hbar\Omega_B = m\hbar\Omega_B$, indépendante de $k = M_+ - M_-$; l'effet *Stark* linéaire s'obtient avec encore $\Omega_\pm = \Omega_F$ mais $\boldsymbol{v}_\pm = \pm\mathbf{u}_z$ d'où $E = (M_+ + M_-)\hbar\Omega_F = k\hbar\Omega_F$, indépendante cette fois de $m = (M_+ - M_-)$. Dans ces deux cas, les états stationnaires obtenus sont les états paraboliques (à un signe près dans le second cas), mais la dégénérescence en k de l'effet *Zeeman* permet de recombiner les états de même m et de k différent selon l'expression (80) pour obtenir une autre base possible d'états stationnaires, à savoir la base sphérique...

On retrouverait de façon tout aussi élémentaire le cas de deux champs parallèles, dans lequel, sauf coïncidence accidentelle, la dégénérescence est complètement levée, les états stationnaires sont les états paraboliques, et les déplacements *Stark* et *Zeeman* s'ajoutent simplement. Les conséquences non-triviales de ces résultats concernent évidement le cas de deux champs de direction différentes, et permettent par exemple d'envisager les conséquences d'un petit désalignement entre les deux champs, ainsi que nous le ferons au III.B.1 ci-dessous.

Ainsi que nous l'avons seulement mentionné dans l'étude semi-classique du I.B.3, il est cependant une situation très particulière dans laquelle réapparaît une dégénérescence fondamentale, et c'est celle dans laquelle les deux champs sont exactement **perpendiculaires**. On constate a alors que, quelle que soit l'intensité des champs, $\Omega_+ = \Omega_- = \Omega \equiv \sqrt{\Omega_B^2 + \Omega_F^2}$, et comme dans le cas d'un champ unique envisagé ci-dessus, l'énergie ne dépend plus que de la somme des deux nombres quantiques M_+ et M_- bien qu'ils soient relatifs à des axes de quantifications différents.

Il est alors possible, en tirant parti de la dégénérescence correspondante, d'introduire un autre E.C.O.C, ou, du point de vue classique, un autre système de Variables Action-Angle. Cela peut être fait en considérant, au lieu de M_+ et M_-, le moment cinétique "composite" $\boldsymbol{\lambda} = (A_X, A_Y, L_Z)$, où le trièdre (XYZ) est pris de telle sorte que $\boldsymbol{\Omega}_+ = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F}$ s'écrive $\boldsymbol{\Omega} = (\Omega_F, 0, \Omega_B)$, et dont on vérifie aisément qu'il satisfait les règles de commutation propres aux moments cinétiques [106] [107].

On peut alors écrire $H = \boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{\Omega}$, et constater que la quantification du moment cinétique $\boldsymbol{\lambda}$ selon la méthode habituelle, c'est à dire la diagonalisation simultanée de $\boldsymbol{\lambda}^2$ et de $\lambda_u = \boldsymbol{\lambda}\cdot\mathbf{u}$, avec l'axe de quantification, dirigé par $\mathbf{u}$ le vecteur directeur de $\boldsymbol{\Omega}$, faisant un angle $\theta = \arccos(\Omega_B/\Omega)$ avec l'axe de Z, fournit de façon évidente les états stationnaires, dont l'énergie s'écrit simplement $E(\lambda_u) = \lambda_u\Omega$. Enfin il suffit bien sûr de réécrire :

$$\begin{aligned} M_+ + M_- &= \mathbf{J}_+\cdot\mathbf{u}_+ + \mathbf{J}_-\cdot\mathbf{u}_- = \mathbf{L}\cdot\left(\frac{\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-}{2}\right) + \mathbf{A}\cdot\left(\frac{\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-}{2}\right) \\ &= \cos\theta L_Z + \sin\theta A_X = \lambda_u, \end{aligned} \qquad \text{(I.C-87)}$$

pour constater que le passage de la description générale à celle en terme du moment cinétique $\boldsymbol{\lambda}$ est bien un changement de base dans chaque sous espace caractéristique de $M_+ + M_-$donné, dont on peut montrer qu'elle s'apparente à un couplage des deux moments cinétiques, et s'écrit en terme de coefficients de *Clebsh-Gordan*.

Nous n'utiliserons cependant pas ce moment cinétique $\boldsymbol{\lambda}$, et nous invitons le lecteur intéressé à se reporter aux références données ci- dessus, ainsi qu'aux travaux de *J.C.Gay* et *D.Delande*, et en particulier à la thèse de celui-ci [53].

---

[106] *D.R.Herrick P.R.A. 26, 323 (1982)*
[107] *J.J.Labarthe J.Phys.B 14, L-467 (1981)*

I.C.5.c — Champs extérieurs : Aspect dynamique

Nous avons étudié au I.C.3 les situations où, du point de vue classique, l'orbite circulaire était stable, ce qui correspondait au fait que, quantiquement, l'état circulaire constitue un état stationnaire ; nous n'avions alors qu'à caractériser les propriétés "cinématiques" de cette orbite. Il nous faut maintenant, à l'aide des résultats rappelés ci-dessus, envisager le problème plus général de l'évolution temporelle d'un état initialement circulaire :

- lorsque il n'est plus un état stationnaire,
- lorsque, du fait d'une variation des champs extérieurs **F** et **B**, le hamiltonien dépend du temps.

i) Cas où l'état circulaire n'est plus stationnaire

En restant toujours dans la limite des champs trop intenses, il reste possible de décrire le système par le hamiltonien effectif :

$$W_{\text{eff}}(t) = \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{F}}(t) \cdot \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{B}}(t) \cdot \mathbf{L} = \boldsymbol{\Omega}_{+}(t) \cdot \mathbf{J}_{+} + \boldsymbol{\Omega}_{-}(t) \cdot \mathbf{J}_{-} \qquad \text{(I.C-88)}$$

auquel correspondent les équations d'évolution en représentation de *Heisenberg* :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{L}} = \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{B}} \times \mathbf{L} + \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{F}} \times \mathbf{A} \\ \dot{\mathbf{A}} = \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{B}} \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{F}} \times \mathbf{L} \end{cases} \longleftrightarrow \quad \dot{\mathbf{J}}_{\pm} = \boldsymbol{\Omega}_{\pm} \times \mathbf{J}_{\pm} \ , \qquad \text{(I.C-89)}$$

qui ont donc exactement la même forme que les équations classiques analogues, obtenues au I.B.5. La forme impliquant $\mathbf{J}_{\pm}$, bien plus simple, montre que ce problème se ramène à celui de la précession de *Larmor* de deux moments cinétiques autour de deux champs, éventuellement variables.

La conséquence fondamentale de ces équations, tant du point de vue classique que quantique, tient à ce que les mouvement de précession des observables **L** et **A** sont **couplés**, ce qui entraîne en particulier que, contrairement à ce qui se passe pour $\mathbf{J}_{\pm}$, leur **longueur** peut varier au cours du mouvement ! Cela signifie clairement qu'un état initialement circulaire n'a, à priori, aucune raison de le rester s'il est placé dans des champs (constants) quelconques, mais aussi qu'un état d'excentricité initialement non-nulle peut être rendu circulaire par une combinaison judicieuse de champs électriques et magnétiques. Toutes ces éventualités seront analysées du point de vue expérimental dans le paragraphe I.D ci-dessous, mais il est indispensable de les signaler ici, comme une propriété fondamentale des atomes circulaires.

A titre d'exemple fondamental, envisageons les cas, très contrastés, d'un état circulaire placé dans un seul champ, magnétique ou électrique, faisant un angle non-nul avec la direction de son moment angulaire.

- Dans le cas du champ magnétique seul, on constate que les équations (89- a) relatives à **L** et **A** sont découplées, et que ceux-ci précessent donc simultanément autour du champ

magnétique avec la **même pulsation** (de *Larmor*) Ω_B, qui correspond classiquement à une rotation du plan de l'orbite **sans déformation** de celle-ci ; pour la décrire quantiquement, il faut bien sûr décomposer l'état initial sur les états stationnaires, obtenus en prenant l'axe de quantification le long du champ : la superposition cohérente ainsi préparée donne bien à chaque instant une distribution de probabilité de la forme que nous avons étudiée au I.C.1, et possède de ce fait certaines propriétés des états circulaires, mais pour des effets non sensibles aux cohérences entre les états stationnaires, ou sur des temps longs devant la période de *Larmor*, l'état obtenu se comporte simplement comme un mélange, et plus du tout comme un état circulaire.

- Dans le cas d'un champ électrique seul, on constate au contraire que $\mathbf{L}$ n'est couplé qu'à $\mathbf{A}$ et inversement, ce qui conduit aux équations :

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{L}} = \mathbf{\Omega_F} \times (\mathbf{\Omega_F} \times \mathbf{L}) \\ \ddot{\mathbf{A}} = \mathbf{\Omega_F} \times (\mathbf{\Omega_F} \times \mathbf{A}) \end{cases} , \qquad \text{(I.C-90)}$$

que l'on intègre aisément en séparant les composantes de $\mathbf{L}$ et de $\mathbf{A}$ normales et parallèles au champ électrique. Il vient ainsi :

$$L_{\|} = L_{\|}(0) = Cste \quad \text{et} \quad A_{\|} = A_{\|}(0) = Cste \ ,$$

et :

$$\begin{cases} \mathbf{L}_{\perp}(t) = \mathbf{L}_{\perp}(0)\cos(\Omega_F t) + \mathbf{u}_F \times \mathbf{A}_{\perp}(0)\sin(\Omega_F t) \\ \mathbf{A}_{\perp}(t) = \mathbf{A}_{\perp}(0)\cos(\Omega_F t) + \mathbf{u}_F \times \mathbf{L}_{\perp}(0)\sin(\Omega_F t) \end{cases} , \qquad \text{(I.C-91)}$$

qui montrent que $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ décrivent des **ellipses**, situées dans un plan perpendiculaire au champ électrique, et qui sont déduites l'une de l'autre par une rotation de $\pi/2$[1]. Cette évolution, pour un état circulaire, correspond à une variation périodique de l'excentricité de l'orbite entre 0 et $\cos\left(\widehat{\mathbf{L}(0),\mathbf{F}}\right)$, et finalement à une altération radicale de ses propriétés...

ii) Cas de champs variables

Abordons enfin le problème complémentaire où l'état initial est bien un état stationnaire, mais où les champs varient en intensité et/ou en direction au cours du temps, et supposons pour commencer que cette variation est lente. L'étude semi-classique du I.B nous a permis de mettre en évidence le rôle fondamental de l'invariance adiabatique des variables d'action — à condition bien sûr qu'elles restent adaptées —, laquelle se traduit ici simplement par la conservation des nombres quantiques $M_{\pm}$ associés à la quantification des générateurs $\mathbf{J}_{\pm}$ le long des directions "instantanées" des champs effectifs $\mathbf{\Omega}_{\pm}$[2]. Du point de

[1] On aurait aussi bien pu obtenir ce résultat en utilisant les moments $\mathbf{J}_{\pm}$, qui précessent tous les deux autour de $\mathbf{\Omega}_F$, mais en sens contraire...

[2] Rappelons que ce théorème de la théorie classique (*cf.* Appendice A_I), trop souvent méconnu, constitue de fait le trait d'union entre les théories classique et quantique, dans la mesure où il associe les nombres quantiques à des grandeurs qui sont des constantes dans le plus grand nombre de cas, et rend ainsi plausible leur "quantification"

vue quantique, cela signifie que l'atome reste dans l'état stationnaire "instantané" de même nombres quantiques que l'état initial, ainsi que l'affirme d'ailleurs le Théorème Adiabatique Quantique, bien mieux connu que son malheureux homologue...

Il suffit alors de connaître les valeurs initiales de ces nombres quantiques, que nous pouvons déterminer en considérant successivement pour état initial un atome circulaire aligné sur un champ électrique, puis sur un champ magnétique :

- dans le premier cas, l'état circulaire $|n, \epsilon\rangle$ représenté par exemple par l'état parabolique $\|n, k = 0, m = \epsilon(n-1)\rangle\!\rangle$, correspond à $\boldsymbol{v}_{\pm} = \pm\mathbf{u}_z$ et donc à $M_+ = -M_- = \epsilon j = \epsilon(n-1)/2$;
- dans le second cas, le même état circulaire, avec $\boldsymbol{v}_{\pm} = \mathbf{u}_z$, correspond cette fois à $M_+ = M_- = \epsilon j$.

Un état circulaire, en champ électrique ou magnétique **seul**, semble donc défini par le fait que les nombres quantiques $M_{\pm}$ (relativement à l'axe Oz défini par le champ) prennent une valeur **extrémale**, et c'est évidemment cette propriété singulière qui fait que cet état de la base standard associée à $\mathbf{J}_{\pm}^2, J_{+,z}, J_{-,z}$ (base parabolique) soit en même temps un état de la base "couplée" associée à $\mathbf{J}_{\pm}^2, \mathbf{L}^2, L_z$ (base sphérique)).

Nous allons montrer, au paragraphe I.C.6 que les états définis par cette condition d'extrémalité, mais pour des axes de direction quelconque, dans lesquels l'état circulaire se transforme adiabatiquement lorsqu'on varie les champs, n'est pas en général circulaire, mais qu'il appartient à la famille des états "elliptiques" qui généralisent les propriétés semi-classiques des états "circulaires" à des orbites dont l'excentricité varie continûment de 0 à 1[1]. Dans la limite où l'une des deux fréquences *Stark* et *Zeeman* reste très grande devant l'autre, on conservera cependant l'état circulaire à une très bonne approximation (*cf.* I.C.6 et III.B)... Toutes ces questions, dont la description quantitative serait ici prématurée, seront reprises ultérieurement, lorsque nous aurons étudié les états elliptiques dans le prochain paragraphe.

[1] Les états d'excentricité maximale (états "linéaires") appartiennent aussi à la base parabolique (*cf.* I.C.6 et I.D.3 ci-dessous).

I.C.6 — Les états elliptiques quasi-classiques

Les états circulaires, de par la condition $|m| = \ell$, appartiennent à la classe des "états cohérents" du moment cinétique orbital **L**, et une partie de leurs propriétés semi-classiques en découlent directement. Nous allons donc dans un premier temps rappeler les définitions et propriétés fondamentales des états cohérents d'un moment cinétique, puis, à la suite de *J.C.Gay, D.Delande* et *A.Bommier* [88], nous généraliserons cette notion au groupe de symétrie dynamique $SO(4)$ de l'atome d'hydrogène, pour construire les états "elliptiques" qui constituent une très élégante généralisation des états circulaires, et qui, au-delà de leur intérêt propre, sont **indispensables** pour décrire quantitativement les problèmes que nous avons évoqués au paragraphe précédent...

I.C.5.a — Les états cohérents d'un moment cinétique

En toute généralité, les "états cohérents" d'un moment cinétique **J**, introduits dans les années 1970 [108] [109], et que nous désignerons par la notation $|\, j, \mathbf{u}\,)$ où **u** est un vecteur unitaire de direction arbitraire, sont définis par la condition :

$$\mathbf{J}^2\,|\, j,\mathbf{u}\,) = j(j+1)\hbar^2\,|\, j,\mathbf{u}\,) \qquad \text{et} \qquad \mathbf{J}\cdot\mathbf{u}\,|\, j,\mathbf{u}\,) = j\hbar\,|\, j,\mathbf{u}\,)\ , \tag{I.C-92}$$

c'est à dire que ce sont les états de la base standard d'axe polaire dirigé par **u** qui **maximisent** la valeur de $\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}$. On les construit sans difficulté par une rotation convenable de l'état cohérent particulier $|\, j, \mathbf{u}_z\,) \equiv |\, j, j\,\rangle_z$; ainsi, si le vecteur **u** est repéré par les angles sphériques θ et φ, on déduit simplement de la formule de *Wigner* [110] [25] :

$$|\, j, \mathbf{u}_{\theta,\varphi}\,) = \sum_m \sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!\,(j-m)!}}\, e^{-im\varphi} \cos^{j+m}(\theta/2)\sin^{j-m}(\theta/2)\,|\, j,m\,\rangle_z\,. \tag{I.C-93}$$

Ces états vérifient par construction l'égalité : $\langle\,\mathbf{J}\,\rangle \equiv (\, j,\mathbf{u}\,|\,\mathbf{J}\,|\, j,\mathbf{u}\,) = j\hbar\mathbf{u}$, ce qui s'accorde bien avec l'image classique d'un vecteur de longueur j "pointant" dans la direction **u**; ils possèdent de fait des propriétés semi-classiques, liées à leur qualité d'états **minimaux,** c'est à dire pour lesquels les inégalités de *Heisenberg* :

$$\Delta J_i.\Delta J_j \geq \epsilon_{ijk}\frac{\hbar}{2}\,|\langle\, J_k\,\rangle| \tag{I.C-94}$$

(où les indices i,j,k sont relatifs aux composantes du vecteur **J** dans un trièdre direct quelconque), déduites des relations de commutation, sont exactement des **égalités**. Pour

---

[88] J.C.Gay, D.Delande, A.Bommier P.R.A 39, B-6587 (1989)

[108] *F.T.Arrechi, E.Courtens, R.Gilmore, H.Thomas P.R.A 6, 2211 (1972*

[109] *A.M.Perelomov Usp.Fiz.Nauk. 123, 23 (1977) - Sov.Phys.- Usp. 20, 703 (1977)*

[110] *E.P.Wigner "Group Theory and its application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" (trad.angl.) Acad. Press. New- York (1958)*

[25] A.Messiah "Mécanique Quantique" Dunod - Paris (1969) (Tome 2 App. C)

un état quelconque $|j,m\rangle$ de la base standard dans la direction **u** — définissant l'axe OZ d'un trièdre $OXYZ$, et pour tout vecteur unitaire **v** faisant avec **u** un angle β, on a en effet :

$$\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{v}\rangle = m\cos\beta\hbar \quad \text{et} \quad \langle (\mathbf{J}\cdot\mathbf{v})^2\rangle = \left(m^2\cos^2\beta + \frac{1}{2}\left(j(j+1)-m^2\right)\sin^2\beta\right)\hbar^2 \tag{I.C-95}$$

d'où en particulier :

$$\Delta\mathbf{J}_Z = 0 \quad \text{et} \quad \Delta J_X = \Delta J_Y = \frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m^2}\ , \tag{I.C-96}$$

ce qui montre bien que les états cohérents sont les (seuls) états de **fluctuations minimales**, tels que :

$$\Delta\mathbf{J} = \left(\langle \mathbf{J}^2\rangle - \langle \mathbf{J}\rangle^2\right)^{1/2} = \hbar\sqrt{j}. \tag{I.C-97}$$

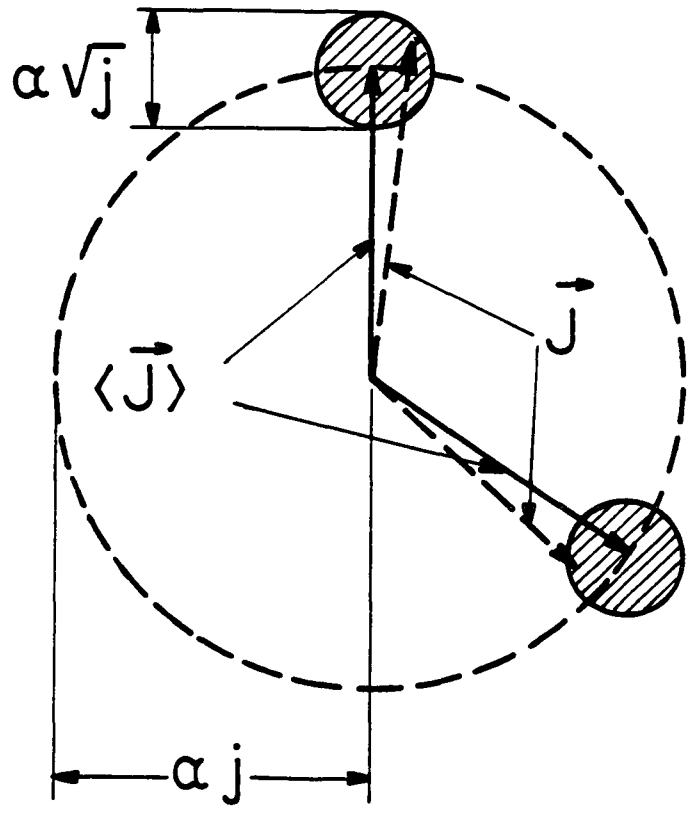


Figure n° 25 *Image physique d'un état cohérent du moment cinétique, qui correspond à un moment cinétique de direction bien définie, aux fluctuations quantiques minimales près.*

Si l'on applique ces considérations au moment angulaire orbital $\mathbf{L}$ de l'atome d'hydrogène, il apparaît que tous les états $|n, \ell, m = \pm\ell\rangle$ ($\ell = 0 \ldots n-1$) sont des états cohérents, qui minimisent les fluctuations de $\mathbf{L}$ pour une valeur de ℓ fixée ; cela est à mettre en relation avec la forme particulière de l'harmonique sphérique correspondante, et donc avec la localisation **angulaire** de la fonction d'onde ($\Delta\theta \simeq 1/\sqrt{2\ell+1}$). Comme la valeur du minimum est d'autant plus faible que ℓ est plus grand, on explique ainsi la grande localisation angulaire de l'état circulaire —maximale pour la couche n - – que nous avons mise en évidence au I.C.1 ; en revanche, la considération du seul moment cinétique ne saurait rendre compte de la localisation **radiale** qui caractérise aussi les états circulaires...

Les états cohérents d'un moment cinétique $\mathbf{J}$ possèdent une propriété dynamique fondamentale, qui est l'analogue du "non-étalement" bien connu des états cohérents (de *Glauber*) de l'Oscillateur Harmonique. Considérons en effet l'évolution du système sous l'effet d'un hamiltonien

$$H(t) = \mathbf{J} \cdot \mathbf{\Omega}(t), \tag{I.C-98}$$

où $\mathbf{\Omega}(t)$ représente un champ effectif éventuellement variable en intensité et en direction. Si l'état initial est un état cohérent $|j, \mathbf{u}(0)\rangle$, le système sera à chaque instant t ultérieur dans l'état cohérent $|j, \mathbf{u}(t)\rangle$ tel que l'évolution de $\langle \mathbf{J} \rangle(t) = j\hbar\mathbf{u}(t)$ **coïncide exactement avec le mouvement classique** correspondant (même hamiltonien, mêmes conditions initiales), et ceci est vrai, **sans aucune approximation** ni hypothèse sur les variations du champ effectif $\mathbf{\Omega}(t)$. La démonstration de cette propriété s'obtient très simplement :

- en remarquant que $\mathbf{J}^2$ est une constante du mouvement exacte, égale à $j(j+1)\hbar^2$,
- et en écrivant le Théorème d'*Ehrenfest* :

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{\Omega}(t) \cdot J, \mathbf{J}] \rangle = \langle \mathbf{\Omega}(t) \times \mathbf{J} \rangle = \mathbf{\Omega}(t) \times \langle \mathbf{J} \rangle \tag{I.C-99}$$

On obtient ainsi que $\| \langle \mathbf{J} \rangle \| = j\hbar = cste$, et donc $(\Delta \mathbf{J})^2 = Cste = j\hbar^2$, condition qui n'est satisfaite que par un état cohérent, lequel ne peut être que celui où $\mathbf{J}$ "pointe" dans la direction du vecteur "classique" $\langle \mathbf{J} \rangle$. En d'autres termes, les fluctuations $\Delta\mathbf{J}$ sont une constante du mouvement, et un état minimal reste nécessairement minimal...

A titre d'exemple élémentaire, l'état atomique du I.C.5.c ci- dessus décrivant un atome circulaire placé dans un champ magnétique faisant un angle non-nul avec la direction de son moment cinétique est précisément un état cohérent $|\ell, \mathbf{u}(0)\rangle$ — avec $\ell = n-1$; son évolution ultérieure, avec le hamiltonien $H = \mathbf{L} \cdot \mathbf{\Omega_B}$ est donc de la forme $|\ell = n-1, \mathbf{u}(t)\rangle$, où la direction $\mathbf{u}(t)$ décrit à la fréquence de *Larmor* le cône de révolution balayé par le mouvement classique de précession. C'est ce qui nous a permis d'affirmer alors, sans faire aucun calcul, que la distribution de probabilité de présence de l'électron avait, à chaque instant, la même forme que dans un état circulaire, à une rotation près.

Bien sûr, d'après ce qui précède, si l'état cohérent est initialement un état stationnaire, c'est à dire si le moment cinétique est, aux fluctuations quantiques près, aligné sur le champ $\mathbf{\Omega}(0)$, et si les conditions d'application du Théorème Adiabatique sont remplies, alors le système reste dans l'état stationnaire décrit par l'état cohérent aligné dans la direction instantanée du champ, ainsi que l'affirme le Théorème Adiabatique Quantique. Cependant,

si l'évolution est trop rapide pour être adiabatique, la résolution du problème quantique est notablement simplifiée, puisqu'elle se ramène rigoureusement à l'intégration des trois équations du mouvement classique (au lieu des $2j+1$ coefficients figurant dans l'équation de *Schrödinger*...

Il importe de remarquer ici que le Théorème d'*Ehrenfest*, tel que nous l'avons écrit (équ.(99)), utilise explicitement **la linéarité** des équations du mouvement, c'est à dire la dépendance linéaire de H par rapport à $\mathbf{J}$; c'est bien sûr cette linéarité qui, comme pour l'Oscillateur Harmonique, permet de retrouver **exactement** les équations du mouvement classique. Aussi l'application que nous ferons de cette propriété aux états elliptiques de l'Atome d'Hydrogène est-elle en fait une conséquence *i)* de la description possible de celui-ci en terme de moments cinétiques[1] et *ii)* de l'expression du hamiltonien (88), qui, à l'approximation séculaire, est linéaire par rapport aux $\mathbf{J}_\pm$.

I.C.6.b — Les états cohérents du groupe SO(4)

Nous l'avons dit, les états circulaires sont un cas particulier des états cohérents du moment cinétique $\mathbf{L}$; placés dans un champ électrique ou magnétique extérieur, ils ne sont des états stationnaires que si leur moment cinétique est aligné avec le champ extérieur, et ils peuvent alors s'écrire comme des états de la base standard associée à l'E.C.O.C. $\mathbf{J}_\pm^2, J_{+,z}, J_{-,z}$, avec, comme indiqué au § I.C.5.c (ii) des valeurs **extrémales** pour les valeurs propres $M_\pm$. Il est alors clair qu'ils peuvent s'écrire comme des états cohérents des **deux** moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$ **simultanément :**

$$|n,\epsilon\rangle = |j,\mathbf{u}\rangle \otimes |j,\mathbf{u}\rangle \quad \text{où} \quad j \equiv \frac{n-1}{2} \quad \text{et} \quad \mathbf{u} \equiv \epsilon \mathbf{u}_z\,. \tag{I.C-100}$$

L'équation (99) n'est ni une "bizarrerie", ni un " accident", mais nous allons voir qu'elle constitue une description très profonde des états circulaires... Ainsi qu'ont su le remarquer *J.C.Gay* et *D.Delande*, la factorisation du groupe de symétrie $SO(4) = SO(3) \otimes SO(3)$, et l'utilisation corrélative des deux (pseudo-)moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$, fournissent le moyen de construire sans calcul les "états cohérents du groupe $SO(4)$", c'est à dire les états de **fluctuations quantiques minimales** à l'intérieur d'un couche n donnée, sous la forme du produit tensoriel de deux états cohérents — au sens défini au a) — relatifs à deux moments cinétiques indépendants...

Plaçons nous donc dans le cas général, où les vecteurs $\mathbf{J}_\pm$ "pointent" dans des directions différentes, que nous repèrerons par les vecteurs unitaires $\mathbf{u}_\pm$ et considérons l'état cohérent :

$$|n,\mathbf{u}_+,u^-\rangle \equiv |j,\mathbf{u}_+\rangle \otimes |j,\mathbf{u}_-\rangle \tag{I.C-101}$$

[1] i.e. de la structure SO(4) du groupe de symétrie dynamique

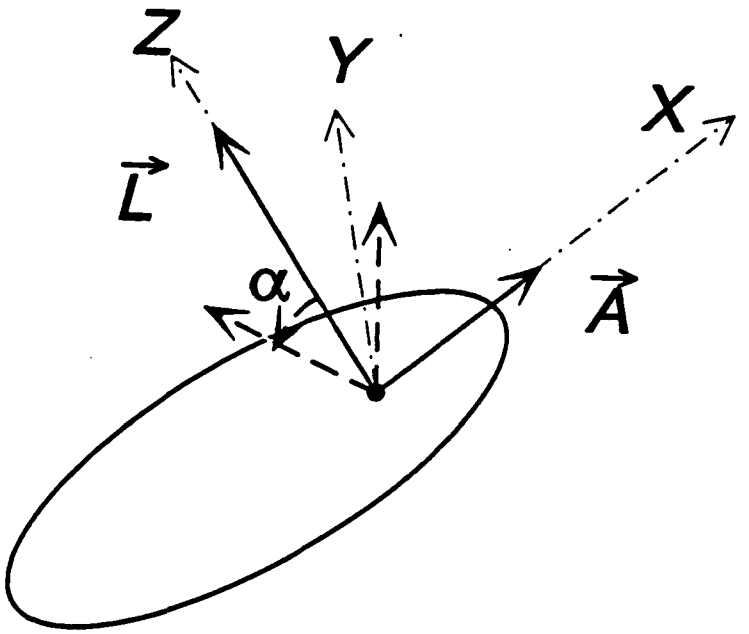


Figure n° 26 *Représentation schématique d'un état elliptique, montrant les deux générateurs, les valeurs moyennes de* **L** *et* **A**, *ainsi que le trièdre OXYZ et l'angle* α.

qui peut être déduit de l'état circulaire par les "rotations" (de $SO(4)$) convenables (*cf.* . équ.(85) et (93)) :

$$\begin{aligned} |\, n, \mathbf{u}_+, u^- \,\rangle &= \left(e^{-i\mathbf{J}_+\cdot\boldsymbol{\Theta}_+/\hbar}\,|\, j, \mathbf{u}_z \,\rangle\right) \otimes \left(e^{-i\mathbf{J}_-\cdot\boldsymbol{\Theta}_-/\hbar}\,|\, j, \mathbf{u}_z \,\rangle\right) \\ &= exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{J}_+\cdot\boldsymbol{\Theta}_+ + \mathbf{J}_-\cdot\boldsymbol{\Theta}_-\right)\right] |\, n, \epsilon = 1 \,\rangle\,. \end{aligned} \tag{I.C-102}$$

Nous constatons immédiatement qu'il vérifie :

$$\begin{cases} \langle\, \mathbf{L} \,\rangle = \langle\, \mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_- \,\rangle = j\hbar\,(\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-) = (n-1)\,\hbar\,\cos\alpha\;\mathbf{u}_Z \\ \langle\, \mathbf{A} \,\rangle = \langle\, \mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_- \,\rangle = j\hbar\,(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) = (n-1)\,\hbar\,\sin\alpha\;\mathbf{u}_X \end{cases}, \tag{I.C-103}$$

où l'on a posé, en toute généralité :

$$\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_- = 2\cos\alpha\mathbf{u}_Z \quad \text{et} \quad \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_- = 2\sin\alpha\mathbf{u}_X \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{1}{2}\widehat{(\mathbf{u}_+, \mathbf{u}_-)}\,. \tag{I.C-104}$$

La donnée de l'angle α et du trièdre $OXYZ$ (*cf.* Fig. I.26) est bien entendu équivalente à celle des deux vecteurs unitaires $\mathbf{u}_\pm$, et c'est la raison pour laquelle *D.Delande* et *J.C.Gay* notent encore ces états sous la forme $|n,\alpha\rangle$, en supposant implicitement que le trièdre $OXYZ$ défini par l'équation (104) est le seul qui soit intéressant à considérer.

Classiquement, de telles valeurs moyennes correspondent clairement à une ellipse de *Kepler* située dans le plan XOY, dont le moment angulaire est donc porté par OZ, dont le grand axe, de demi- longueur $(n-1)^2 a_0$, est dirigé suivant l'axe OX, et dont l'excentricité $\mathcal{A}$ est simplement donnée par :

$$\mathcal{A}(\alpha) = sin\alpha. \tag{I.C-105}$$

Quantiquement, un calcul élémentaire mais un peu long, conduit, à partir des équations (95) et (104), aux fluctuations :

$$\begin{cases} \Delta L_X = \Delta A_X = \sqrt{j}\cos\alpha\hbar \\ \Delta L_Y = \Delta A_Y = \sqrt{j}\hbar \qquad \text{d'où} \quad \Delta\mathbf{L} = \Delta\mathbf{A} = \sqrt{n-1}\hbar\ , \\ \Delta L_Z = \Delta A_Z = \sqrt{j}\sin\alpha\hbar \end{cases} \tag{I.C-106}$$

qui correspondent bien aux fluctuations minimales possibles, et montrent qu'à ces fluctuations près, l'état quantique $|n,\mathbf{u}_+,u^-\rangle$ considéré "correspond" bien avec l'**unique** orbite elliptique classique définie par les équations (102), exactement de la même façon que l'état circulaire correspond à l'orbite circulaire de *Bohr*. En particulier, ainsi que l'on montré *J.C.Gay* et *D.Delande*, la fonction d'onde de ces états elliptiques possède les mêmes propriétés de localisation au voisinage de l'orbite classique — d'autant plus forte, en valeur relative, que n est grand — que celle de l'état circulaire, que nous avons détaillées au début de ce chapitre.

Sans entrer dans le détail de la démonstration, nous donnons ici les développements des états elliptiques sur les bases des états sphériques et paraboliques d'axe de quantification $OZ \,/\!/\, \mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-$, tels qu'on peut l'obtenir à partir des équations ci-dessus[1] :

$$|n,\alpha\rangle_Z = \sum_{\substack{\ell,m \\ \ell+m \text{ pair}}} \frac{(-1)^{\frac{\ell+m}{2}} 2^{n-\ell-1}(n-1)!}{\left(\frac{\ell+m}{2}\right)!\,\left(\frac{\ell-m}{2}\right)!} \left[\frac{(\ell+m)!\,(\ell-m)!\,(2\ell+1)}{(n-\ell-1)!\,(n+\ell)!}\right]^{1/2} \tag{I.C-107}$$
$$\times \left(\sin\frac{\alpha}{2}\right)^{n-m-1} \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)^{n+m-1} |n,\ell,m\rangle_Z\ ,$$

et :

$$|n,\alpha\rangle_Z = \sum_{\substack{k,m \\ n-1+k+m \text{ pair}}} \frac{(-1)^{(n-1+k+m)/2}(n-1)!}{\left[\left(\frac{n-1+k+m}{2}\right)!\,\left(\frac{n-1-k-m}{2}\right)!\,\left(\frac{n-1+k-m}{2}\right)!\,\left(\frac{n-1-k+m}{2}\right)!\right]^{1/2}}$$
$$\times \left(\sin\frac{\alpha}{2}\right)^{n-m-1} \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)^{n+m-1} |n,k,m\rangle\!\rangle_Z\ . \tag{I.C-108}$$

[1] Le développement sur la base parabolique s'obtient par application directe des définitions (93) et (100), tandis que celui sur la base sphérique, moins immédiat, s'obtient plus aisément en passant par les états de la base standard de $\boldsymbol{\lambda}^2, \lambda_z$.

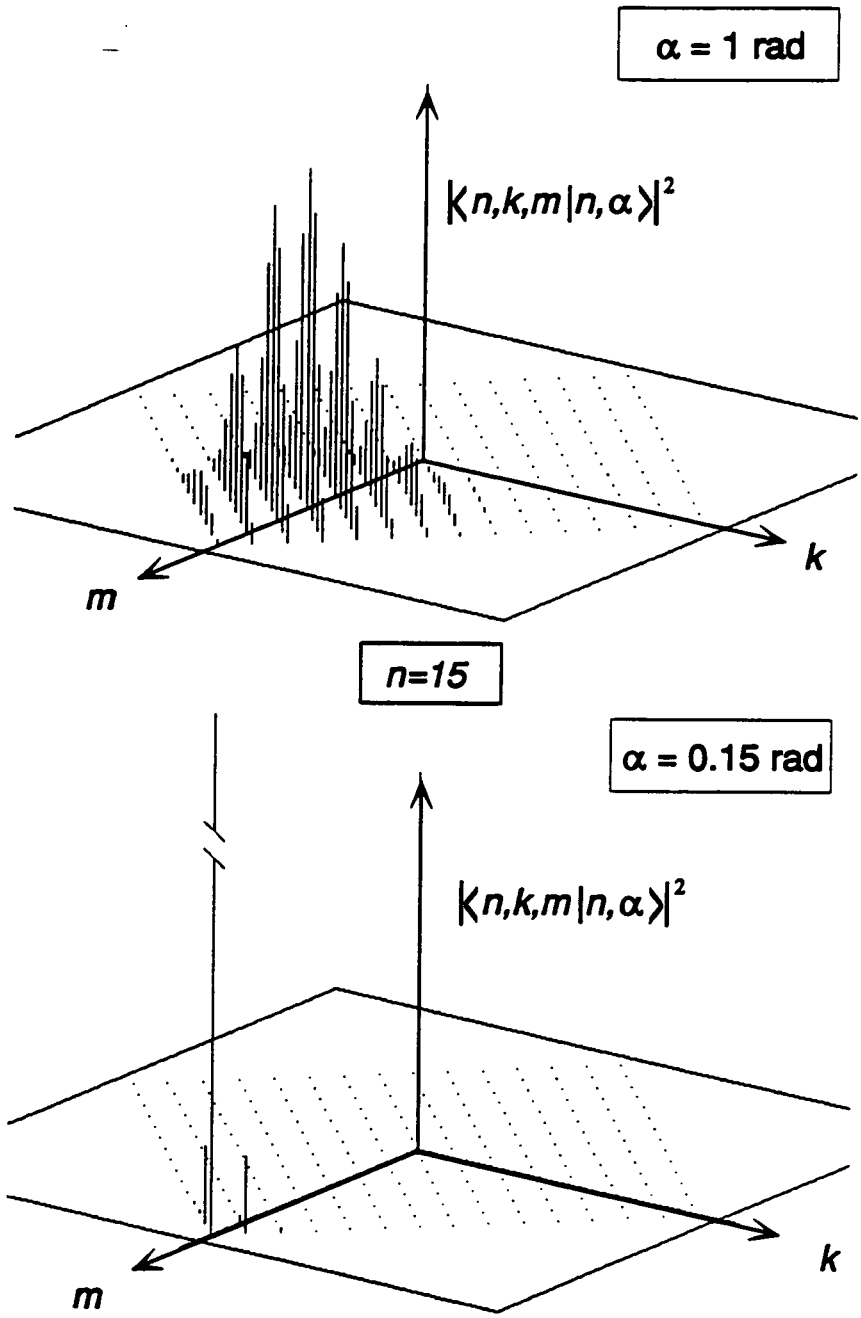


Figure n° 27 *Distribution des poids des différents états paraboliques dans deux états elliptiques. En haut, ellipticité moyenne : distribution à peu près gaussienne ; en bas, ellipticité faible : le circulaire est très prépondérant.*

Chacune de ces sommes fait donc intervenir les $n(n+1)/2$ états de la multiplicité qui sont symétriques par rapport au plan OXY, avec des poids dont on peut montrer que (*cf.* Fig. I.27) :

- pour $1 \ll n$, et $\alpha \not\simeq 0$, ils sont distribués selon une répartition gaussienne de dispersion $\sim \sqrt{n}$,
- au contraire, pour $\alpha \simeq 0$, l'état circulaire a un poids prépondérant.

Enfin, comment ne pas donner la forme **explicite** des fonctions d'onde de ces états elliptiques très récemment obtenue par *C.Léna*, *D.Delande* et *J.C.Gay* [89] :

$$\langle X,Y,Z \mid n,\alpha \rangle_Z = \frac{1}{n^2\pi^{1/2}} e^{-r/n} (\sin\alpha)^{n-1} L_{n-1}\left(\frac{1}{n}\left(r - \frac{X + iY\cos\alpha}{\sin\alpha}\right)\right), \quad \text{(I.C-109)}$$

où L_{n-1} est le polynôme de *Laguerre* d'ordre $n-1$, et r est la distance à l'origine du point de coordonnées X, Y, Z.

I.C.6.c — Propriétés dynamiques des états elliptiques

Après les avoir définis du point de vue structurel, nous allons maintenant étudier les propriétés dynamiques des états elliptiques dans des champs électrique et magnétiques, et la première des choses est évidement de déterminer dans quelles circonstances ils constituent des états stationnaires (pour des champs constants). En ce qui concerne leur évolution dans des champs **F** et **B** dépendants du temps, le problème étant d'une richesse considérable, nous exposerons seulement les méthodes générales de résolution, leur application étant envisagée au I.D ci-dessous dans un certain nombre de situations concrètes. Pour cette étude, l'outil essentiel est la "Propriété Dynamique Fondamentale" des états cohérents des moments cinétiques, que nous avons présentée au I.C.6.a ci-dessus, qui permet de ramener le problème quantique au problème classique correspondant.

Les deux moments cinétiques $\mathbf{J}_\pm$ étant indépendants, on peut à appliquer à chacun d'eux cette propriété, et il s'en suit que, dans la limite où le hamiltonien (88) décrit correctement l'Atome d'Hydrogène placé dans des champs extérieurs, **un état elliptique reste toujours elliptique, et son évolution peut donc être étudiée de façon purement classique en déterminant simplement l'évolution des valeurs moyennes L et A à l'aide des équations (89) :**

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{L}} = \boldsymbol{\Omega}_B(t) \times \mathbf{L} + \boldsymbol{\Omega}_F(t) \times \mathbf{A} \\ \dot{\mathbf{A}} = \boldsymbol{\Omega}_B(t) \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_F(t) \times \mathbf{L} \end{cases} \longleftrightarrow \quad \dot{\mathbf{J}}_\pm = \boldsymbol{\Omega}_\pm \times \mathbf{J}_\pm \ . \qquad \text{(I.C-89)}$$

Dans le cas que nous envisageons ici, où les champs dépendent du temps, la résolution exacte de ces équations ne peut être faite que numériquement, mais un certain nombre d'approximations bien connues peuvent être utilisées. Nous envisagerons dans un premier temps les cas limites habituels de l'évolution "adiabatique" et "soudaine" des champs extérieurs, puis nous étudierons le problème délicat du régime intermédiaire, pour lequel nous montrerons qu'il est possible, moyennant quelques hypothèses bien légitimes, de déterminer sans approximation l'évolution du système atomique, grâce à une généralisation originale du Théorème de *Landau-Zener*.

---

[89] C.Léna, D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 15, 697 (1991)

i) Etats elliptiques stationnaires

Comme les états elliptiques sont par construction des états propres des composantes de $\mathbf{J}_\pm$ dans des directions bien définies, on peut leur appliquer les résultats généraux du § I.C.5.b, et en déduire qu'ils sont stationnaires dans des champs extérieurs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$ à la seule et unique condition que les moments $\mathbf{J}_\pm$ soient "alignés" sur les champs effectifs $\mathbf{\Omega}_\pm \equiv -\frac{q}{2m}\mathbf{B} \pm \frac{3}{2}n\frac{qa_0}{\hbar}\mathbf{F}$ correspondants, ce qui s'écrit :

$$\mathbf{u}_+ = \epsilon_+ \boldsymbol{\upsilon}_+ \quad \text{et} \quad \mathbf{u}_- = \epsilon_- \boldsymbol{\upsilon}_- \ , \tag{I.C-110}$$

où, comme précédemment, on a noté[1] :

$$\mathbf{u}_\pm \equiv \frac{\langle \mathbf{J}_\pm \rangle}{j\hbar} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\upsilon}_\pm \equiv \frac{\mathbf{\Omega}_\pm}{\Omega_\pm}$$

les vecteurs unitaires directeurs respectifs des moments et des champs, et où l'on a introduit les $\epsilon_\pm$ pour désigner les **hélicités** correspondantes, qui prennent de façon arbitraire les valeurs $+1$ ou -1.

Les énergies correspondantes s'écrivent alors (*cf.* équ.(86)) :

$$E\Big(\,|n, \epsilon_+\boldsymbol{\upsilon}_+, \epsilon_-\boldsymbol{\upsilon}_- \,\rangle \Big) = \frac{n-1}{2}\hbar(\epsilon_+\Omega_+ + \epsilon_-\Omega_-) \,. \tag{I.C-111}$$

Dans le cas général, où les champs sont non-parallèles, il existe donc **quatre** états elliptiques stationnaires, correspondant aux quatre valeurs possibles du couple ϵ_+, ϵ_-, ou, de façon mathématiquement équivalente mais physiquement plus adaptée des nombres quantiques :

$$p = \epsilon_+ \cdot \epsilon_- \quad \text{et} \quad \epsilon = \epsilon_+ \ . \tag{I.C-112}$$

En effet, on peut montrer que des quatre états se distinguent essentiellement par la valeur du nombre quantique p :

- pour faire le pendant de l'angle α (103), on peut définir l'angle :

$$\eta = \frac{1}{2}\widehat{(\boldsymbol{\upsilon}_+, \boldsymbol{\upsilon}_-)} \ , \tag{I.C-113}$$

et les caractéristiques des différents états se résument comme suit :

$$\begin{cases} p=+1 \quad \alpha = \eta & \mathcal{A} = \sin\eta \quad \langle \mathbf{L} \rangle = \epsilon\frac{n-1}{2}\hbar(\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-) \quad \langle \mathbf{A} \rangle = \epsilon\frac{n-1}{2}\hbar(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) \\ p=-1 \quad \alpha = \frac{\pi}{2} - \eta & \mathcal{A} = \cos\eta \quad \langle \mathbf{L} \rangle = \epsilon\frac{n-1}{2}\hbar(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) \quad \langle \mathbf{A} \rangle = \epsilon\frac{n-1}{2}\hbar(\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-) \end{cases} \tag{I.C-114}$$

[1] Pour $\boldsymbol{\upsilon}$ lire "upsilon".

- il est alors clair que les états de même p se transforment l'un en l'autre par **changement de signe** de $\mathbf{L}$ et de $\mathbf{A}$, et ont donc même énergie **au signe près,** tandis que les états de p opposés (et de même ϵ) se correspondent par **l'échange** des valeurs de $\mathbf{L}$ et de $\mathbf{A}$.

L'exemple fondamental des ces propriétés différentes selon la valeur de p s'obtient en considérant les situations où un seul champ est présent, puisque :

- les états elliptiques de $p = +1$ sont circulaires dans un champ magnétique et linéaires dans un champ électrique,
- les états elliptiques de $p = -1$ sont linéaires dans un champ magnétique et circulaires dans un champ électrique,

cette différence étant d'une grande importance expérimentale.

Les quatre situations physiques correspondantes sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	$p+$	$p-$
$\mathbf{F} = 0$ $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$ $\boldsymbol{v}_+ = \boldsymbol{v}_- = \mathbf{u}_z$	$\mathbf{u}_+ = \mathbf{u}_- = \epsilon\mathbf{u}_z$ $\mathbf{L} = \epsilon(n-1)\hbar\mathbf{u}_z$ $\mathbf{A} = 0$ $E = \epsilon(n-1)\hbar\Omega_B$	$\mathbf{u}_+ = -\mathbf{u}_- = \epsilon\mathbf{u}_z$ $\mathbf{L} = 0$ $\mathbf{A} = \epsilon(n-1)\hbar\mathbf{u}_z$ $E = 0$
$\mathbf{B} = 0$ $\mathbf{F} = F\mathbf{u}_z$ $\boldsymbol{v}_+ = -\boldsymbol{v}_- = \mathbf{u}_z$	$\mathbf{u}_+ = -\mathbf{u}_- = \epsilon\mathbf{u}_z$ $\mathbf{L} = 0$ $\mathbf{A} = \epsilon(n-1)\hbar\mathbf{u}_z$ $E = \epsilon(n-1)\hbar\Omega_F$	$\mathbf{u}_+ = \mathbf{u}_- = \epsilon\mathbf{u}_z$ $\mathbf{L} = \epsilon(n-1)\hbar\mathbf{u}_z$ $\mathbf{A} = 0$ $E = 0$

(I.C-115)

On constate aussi sur ces exemples, mais c'est général, que les états $p+$ ont toujours une énergie **extrémale**, alors que les états $p-$ ont une énergie minimale (en valeur absolue).

Notons encore que ces deux cas extrêmes $\mathcal{A} = 0$ et $\mathcal{A} = 1$ sont bien sûr les **seuls** possibles pour des états stationnaires en présence d'un seul champ, ou même de deux champs parallèles...

ii) Limite adiabatique - Limite Soudaine

- Dans le cas où les champs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$ varient suffisamment lentement, et plus précisément lorsque les vecteur **rotation instantanée** des champs effectifs $\boldsymbol{\Omega}_\pm$:

$$\boldsymbol{\omega}_\pm = \boldsymbol{v}_\pm \times \dot{\boldsymbol{v}}_\pm = \frac{\boldsymbol{\Omega}_\pm \times \dot{\boldsymbol{\Omega}}_\pm}{\boldsymbol{\Omega}_\pm^2} \tag{I.C-116}$$

vérifient la condition :

$$\|\omega_{\pm}\| \ll \|\Omega_{\pm}\| \qquad \text{(I.C-117)}$$

(*cf.* § I.B.5.c) l'évolution est adiabatique, et conformément au Théorème Adiabatique Classique (*cf.* App.A_I), l'état atomique s'adapte insensiblement à la modification des champs, les vecteurs représentatifs de $\mathbf{J}_{\pm}$, tout en précessant autour de $\mathbf{\Omega}_{\pm}$, suivent les changements de direction de ceux-ci en sorte que les projections $\langle \mathbf{J}_{\pm} \cdot \boldsymbol{v}_{\pm} \rangle$ gardent une valeur constante.

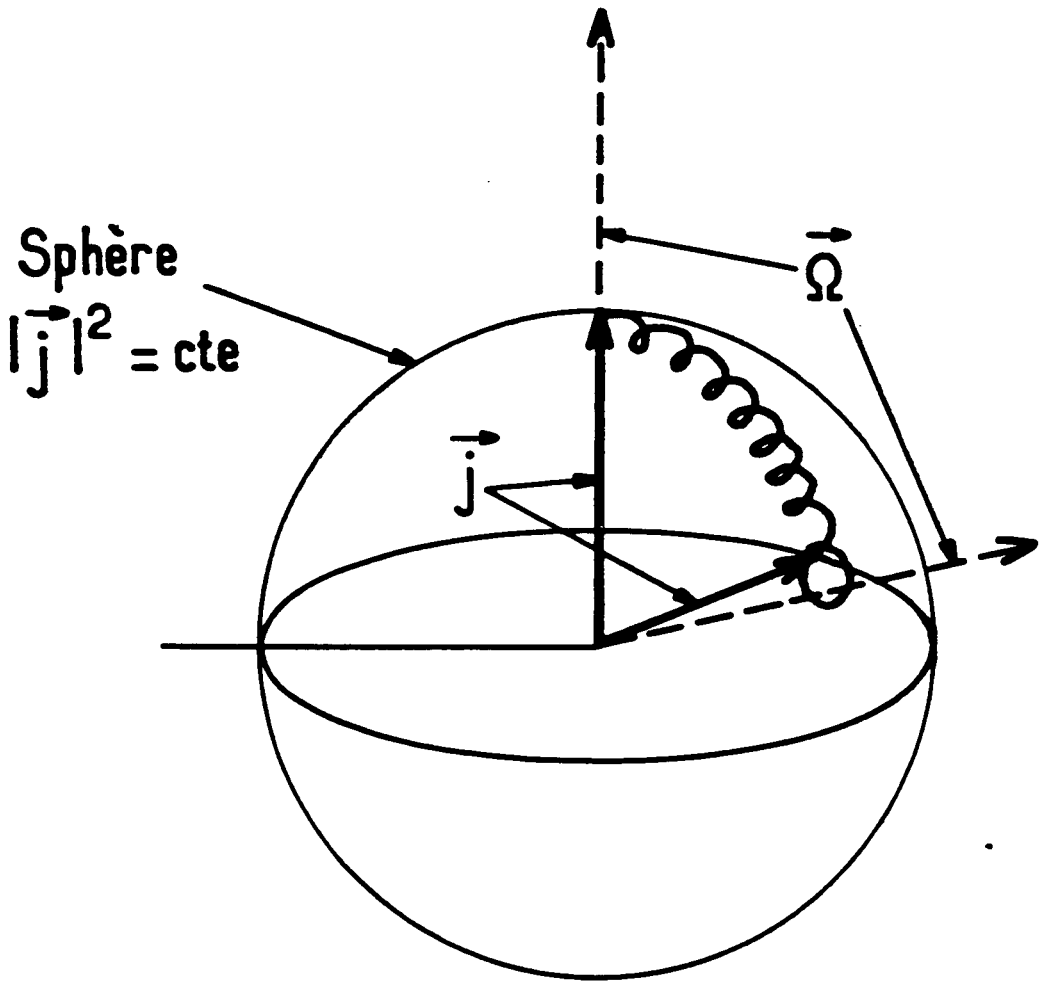


Figure n° 28 *Evolution adiabatique d'un moment cinétique précessant autour d'un champ dépendant du temps : si la vitesse angulaire de cette précession est suffisament rapide, le moment cnétique a fait plusieurs tours avant que le champ ait bougé sensiblement, et la composante correspondante de sa dérivée se moyenne à zéro.*

Remarquons que ce résultat est plus général que celui obtenu par le seul Théorème Adiabatique Quantique sous sa forme usuelle [25][1], qui ne prédit l'état final que dans le cas où l'état initial est un état stationnaire, c'est à dire lorsque les $\mathbf{J}_\pm$ sont exactement alignés avec les $\mathbf{\Omega}_\pm$ (*i.e.* $\langle \mathbf{J}_\pm \cdot \mathbf{u}_\pm \rangle = \epsilon_\pm j\hbar$), alors que l'utilisation de la propriété dynamique fondamentale des états cohérents permet ici de s'affranchir de cette condition...

• Lorsqu'à l'opposé la variation est suffisamment rapide pour que s'applique l'approximation soudaine [25] :

$$\left\|\bar{\mathbf{\Omega}}_\pm\right\| T \ll \frac{1}{\sqrt{j}} \tag{I.C-118}$$

(où $\bar{\mathbf{\Omega}}_\pm$ représente la valeur moyenne de $\mathbf{\Omega}_\pm$ pendant la transformation considérée, et T sa durée, on peut considérer que le système n'a pas le temps d'évoluer, et se retrouve donc exactement dans l'état initial, qui peut être aussi bien un état stationnaire d'énergie différente, qu'une superposition d'états stationnaires qui va alors évoluer en fonction des propriétés du nouveau hamiltonien... Un tel processus, dans le cas général fera passer un même état elliptique de conditions où il est stationnaire à des conditions où il ne l'est plus, et doit donc être considéré avec précautions (*cf.* I.D.2) ; il peut aussi conduire à un état stationnaire, mais dont certaines propriétés — dont l'énergie — auront été modifiées, alors que l'état lui-même est resté inchangé (*cf.* § I.D.1.a) !

Notons que, pour les applications aux états circulaires, les fréquences caractéristiques sont au minimum de l'ordre du MHz, et, à moins de faire varier les champs délibérément à cette fin [111], on ne sera jamais dans ce régime, et c'est finalement le domaine adiabatique qui pratiquement est le plus intéressant, et dont nous allons prolonger l'étude au § suivant.

iii) Généralisation du Théorème de Landau-Zener

Dans le cas général, l'évolution n'est ni soudaine, ni adiabatique, et elle ne peut être à priori décrite que par la résolution (numérique) des équations du mouvement, et ainsi que nous l'avons montré, il suffit de considérer les équations du mouvement classique.

Il est cependant des cas, importants expérimentalement, où l'évolution d'un état — initialement stationnaire — est adiabatique sauf dans un certain domaine où les niveaux d'énergie sont trop rapprochés et les champs varient trop vite : se pose alors le problème des transitions quantiques induites par la variation du hamiltonien dans ce domaine, communément appelé "**anticroisement**" de niveaux, ou "**croisement évité**" ; en termes classiques, cela signifie que la condition d'adiabaticité cesse d'être satisfaite de façon évidente, la précession de l'un (au moins) des $\mathbf{J}_\pm$ n'étant plus assez rapide pour que sa direction moyenne puisse suivre celle du champ correspondant...

---

[25] A.Messiah "Mécanique Quantique" Dunod - Paris (1969) (Tome 2 Chap. XVII)

[1] On y trouvera en particulier la démonstration générale du théorème adiabatique, et une discussion détaillée des conditions de validité de l'approximation correspondante.

[111] *M.Gross, J.Liang P.R.L. 57, 3160 (1986)*

L'étude quantique d'un anti-croisement de **deux** niveaux a en effet été traitée exactement par *L.Landau* et *C.Zener*, indépendamment l'un de l'autre, en 1932 [112] [113], et conduit à l'expression relativement connue, qui porte leur nom, de la probabilité de transition **diabatique** (*i.e.* transition d'un niveau d'énergie à l'autre) :

$$P = exp\left(-\frac{\pi \Delta E_{min}^2}{2\hbar |d\Delta E/dt|}\right) \qquad \text{(I.C-119)}$$

où ΔE_{min} désigne l'écart en énergie minimal au niveau de l'anticroisement, et $d\Delta E/dt$ représente la vitesse de variation de cet écart, supposée constante. On peut se reporter aux références [113] [114] pour trouver diverses démonstrations, légèrement différentes, de cette expression. Nous la redémontrons cependant dans l'Appendice D_I, en utilisant le formalisme du **spin fictif** pour décrire le système à deux niveaux, car il a l'avantage d'être plus parlant, et plus directement adapté au problème qui nous intéresse. Nous montrerons ensuite que ce résultat permet de résoudre — toujours sans approximation — le problème de l'anticroisement des $2j+1$ niveaux d'un moment cinétique quelconque lorsque l'état initial est un état cohérent.

De l'Appendice D_I, rappelons simplement ce qui nous est indispensable ici :

• Le problème considéré est celui d'un spin 1/2 placé dans un champ magnétique dépendant du temps, de hamiltonien :

$$H(t) = \mathbf{\Omega}(t) \cdot \mathbf{S} \quad \text{où} \quad \mathbf{\Omega}(t) = \omega(t)\mathbf{u}_z + w\mathbf{u}_x \qquad \text{(I.C-120)}$$

où $\omega(t)$ est le terme principal, strictement croissant, et s'annulant à $t = 0$, et w est un terme de couplage additionnel, négligeable lorsque $\omega \gg w$, mais qui est responsable de l'anticroisement, et de l'éventualité d'un retournement du spin.

• On suppose de plus que la loi de variation de $\omega(t)$ est linéaire :

$$\omega(t) = ft \quad \text{d'où} \quad \Phi(t) \equiv \int_0^t \omega(\tau)d\tau = \frac{ft^2}{2}, \qquad \text{(I.C-121)}$$

cette égalité étant, dans le modèle, supposée vérifiée en permanence, *i.e.* pour t variant de $-\infty$ à $+\infty$, mais n'étant réellement importante que dans le domaine temporel où la condition $\omega \gg w$ n'est plus vérifiée.

• Le système est initialement préparé, à $t = -\infty$, dans l'état stationnaire $|+\rangle$, et on écrit l'état à l'instant t sous la forme :

$$|\psi\rangle(t) = c(t)e^{-i\Phi(t)/2}|+\rangle + d(t)e^{i\Phi(t)/2}|-\rangle \qquad \text{(I.C-122)}$$

• Le coefficient c(t) peut alors être calculé sans approximation, et son expression exacte admet la forme asymptotique suivante pour $t \longrightarrow +\infty$:

$$c(+\infty) \sim e^{-2\pi h}e^{ih\ln(ft^2/2)} \quad \text{où} \quad h = w^2/8f \qquad \text{(I.C-123)}$$

---

[112] *L.Landau Phys.Z.d.Soviet.U. 1, 89-2, 46 (1932)*

[113] *C.Zenner Proc.Roy.Soc. A-137, 696 (1932)*

[114] *L.Landau, E.Lifchitz Cours de Physique Théorique - Mécanique Quantique - Ed.Mir 3è édition (1975) (section 90)*

d'où, l'on tire la probabilité de transition diabatique, i.e. de changement de niveau d'énergie, mais conservation de l'état du système :

$$\mathcal{P} = |c(+\infty)|^2 \simeq exp\left(-\pi \frac{w^2}{2f}\right) \tag{I.C-124}$$

qui est bien, avec nos notations, le résultat annoncé en (119), puisque $\Delta E \simeq \hbar f t$, et $\Delta E_{min} = w$.

La méthode résolution que nous avons présentée, comme toutes les autres, utilise explicitement le fait qu'il n'y a que deux niveaux impliqués dans le processus pour éliminer l'un des deux coefficients c et d, et se ramener à **une seule** équation différentielle, et il semble donc impossible de l'étendre à étendre à un anticroisement d'un plus grand nombre de niveaux. C'est ici qu'interviennent de façon cruciale les propriétés des moments cinétiques et de leurs états cohérents :

- On peut remarquer que pour un spin 1/2, **tout état pur** est un état **cohérent**, puisque toute combinaison linéaire normée $|\psi\rangle = \lambda|+\rangle + \mu|- >$ des états de base $|+\rangle$ et $|-\rangle$ se met en effet sans difficulté sous la forme :

$$|\psi\rangle = e^{i\chi/2}\left(\cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2}|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi/2}|-\rangle\right)$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} \theta = \arccos\left(|\lambda|^2 - |\mu|^2\right) \\ \varphi = \text{Arg}\left(\frac{\mu}{\lambda}\right) \\ \chi = \text{Arg}(\lambda\mu) \end{cases} \tag{I.C-125}$$

ce qui, à la phase globale χ près, est l'expression bien connue de l'état de spin pointant dans la direction repérée par les angles sphériques θ et φ, soit encore de l'état cohérent : $|1/2, \mathbf{u}_{\theta,\varphi}\rangle$.

- La solution du mouvement classique correspondant peut alors être déduite de la solution quantique pour un spin 1/2 par application des expressions (125) aux coefficients : $\lambda(t) \equiv c(t)e^{-i\Phi(t)/2}$ et $\mu(t) \equiv d(t)e^{i\Phi(t)/2}$ Comme indiqué dans l'Appendice, le modèle choisi ne permet de prévoir que la valeur de θ, les autres angles perdant toute signification en raison de l'intervalle de temps infini, et des valeurs infinies de $\omega(t)$ qu'il implique.
- Dans le cas d'un problème analogue à celui que nous avons résolu pour le spin 1/2, mais pour un moment cinétique quelconque, et pourvu que l'état initial (à $t = -\infty$) soit un état cohérent aligné sur le champ $\mathbf{\Omega}(-\infty)$, on peut alors utiliser à nouveau la même propriété dynamique fondamentale, et l'état final s'obtient alors immédiatement en reportant simplement les valeurs des deux angles significatifs θ et φ dans l'expression générale (93) d'un état cohérent. Dans la pratique, l'information physiquement intéressante est généralement contenue dans le seul angle θ qui représente l'angle final entre le moment cinétique et le champ, et mesure donc le défaut d'adiabaticité, s'il est proche de 0, ou le défaut de diabaticité, s'il est proche de π, tandis que l'angle

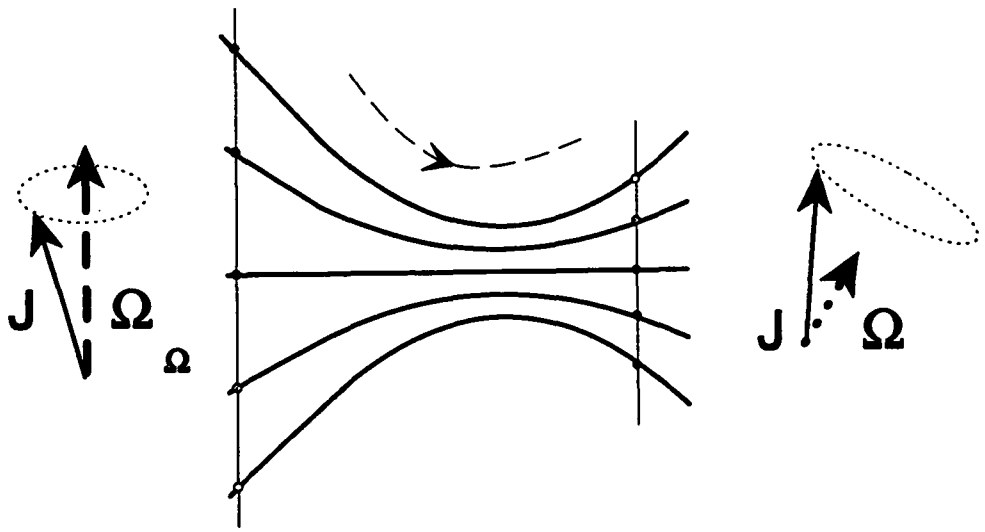


Figure n° 29 *Anticroisement de niveaux associés à un hamiltonien de la forme* $H = \mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{J}$, *où le champ effectif* $\mathbf{\Omega}$ *varie avec le temps. Quelque soit l'état initial, les coefficients des différents niveaux (poids et phases) évoluent de telle façon que* i) *l'état reste un état cohérent,* ii) *la valeur moyenne* $\langle \mathbf{J} \rangle$ *dans cet état satisfait à l'équation classique* $\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{\Omega}(t) \times \mathbf{J}$.

φ ne mesure que le "nombre de tours" fait par le moment cinétique autour du champ correspondant.

Evidement, ces résultats, peuvent être obtenus de façon plus générale en notant *i)* que tout moment cinétique J peut formellement être décrit comme résultant du couplage symétrique de $2j$ spin 1/2 indépendants [115] et *ii)* que le hamiltonien considéré étant **linéaire**, on peut obtenir l'évolution du moment cinétique en faisant évoluer chacun des spin 1/2 par le hamiltonien $H_i = \mathbf{\Omega} \cdot \S_i$. Il en résulte bien sûr que cette propriété n'est pas réellement spécifique des états cohérents, mais bien de l'expression du hamiltonien, aisni que de l'interprétation en terme de mouvement classique, elle, n'est vraiment légitime que pour de tels états.

[115] *E.Majorana Nuovo Cim.52, B, 379 (1967)*

En définitive, nous voyons que le problème initial de l'évolution d'un état elliptique dans des champs électriques et magnétiques variables, tels qu'il se posera tout spécialement au paragraphe I.D ci-dessous, pourra être résolu de façon assez légère en appliquant les résultats précédents aux deux moments cinétiques indépendants $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$.

I.C.6.d — Etats Elliptiques en Champs croisés

Ainsi que nous l'avons mentionné au § I.C.5.b, la situation des "champs croisés", c'est à dire celle où l'atome interagit avec des champs électrique et magnétique de directions **perpendiculaires**, est d'une importance théorique et expérimentale toute particulière. Ceci parce qu'elle illustre de façon claire et exemplaire le cas où une symétrie dynamique non-géométrique – - parfois appelée symétrie cachée — est responsable d'une dégénérescence essentielle, mais aussi parce qu'elle constitue la configuration la plus adaptée à la description (théorique) et à la préparation (expérimentales) des états elliptiques, et enfin parce qu'elle conduit à une description très générale des diverses méthodes de préparation des états circulaires. Nous allons donc y consacrer ce dernier § du chapitre I.C.

Rappelons que lorsque les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires, on constate en premier lieu que les deux fréquences fondamentales $\Omega_\pm = \|\mathbf{\Omega_B} \pm \mathbf{\Omega_F}\|$ sont égales, ce qui, tant classiquement que quantiquement, constitue une dégénérescence particulière, analogue à celle que l'on obtient pour un champ électrique ou magnétique seul. La justification fondamentale de ce comportement inattendu réside dans certains aspects de la structure du groupe de symétrie dynamique $SO(4)$, qui n'apparaissent pas explicitement dans la description en terme des $\mathbf{J}_\pm$ que nous avons utilisée jusqu'ici, et qui peuvent être mis en évidence par l'utilisation du (pseudo-) moment cinétique $\boldsymbol{\lambda}$; comme au I.C.5.b, nous conservons cependant le formalisme des moments $J_\pm$ ainsi que et les notations introduites ci-dessus.

Si l'on écrit alors, en toute généralité :

$$\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z \quad \text{et} \quad \mathbf{F} = F\mathbf{u}_x \ , \tag{I.C-126}$$

on obtient pour les vecteurs $\mathbf{u}_\pm$:

$$\mathbf{u}_\pm = \frac{\Omega_B}{\Omega_\pm}\mathbf{u}_z \pm \frac{\Omega_F}{\Omega_\pm}\mathbf{u}_x \tag{I.C-127}$$

Dans ce cas particulièrement simple, l'angle caractéristique η est donc donné par la relation élémentaire :

$$\eta = \mathrm{Arctg}\left(\frac{\Omega_F}{\Omega_B}\right) = \arccos\left(\frac{\Omega_B}{\Omega_\pm}\right) = \arcsin\left(\frac{\Omega_F}{\Omega_\pm}\right) \tag{I.C-128}$$

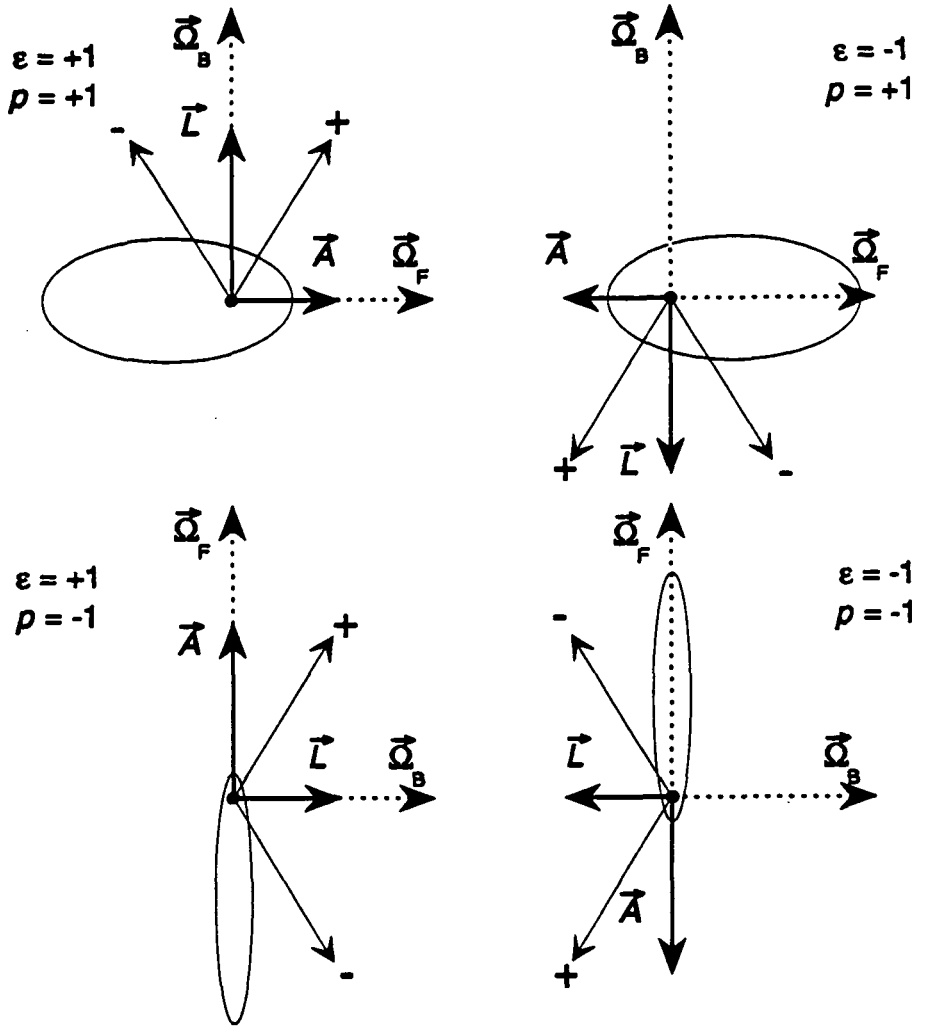


Figure n° 30 *Les quatre états elliptiques stationnaires en champs croisés :*
en haut : les deux états de p = +1, qui ont leurs moments électriques et magnétiques alignés sur les champs correspondants, d'excentricité maximale en champ électrique et d'énergie extrémale ;
en bas : les deux états de p = −1, dont les moments sont — assez paradoxalement — croisés avec les champs correspondants, d'excentricité maximale en champ magnétique, et dont l'énergie est donc nulle.

et l'expression (114) des propriétés générales des états étudiés se simplifie singulièrement :

$$\begin{cases} p=+1 \quad \alpha=\eta & \mathcal{A}=\dfrac{\Omega_F}{\Omega} \quad \langle \mathbf{L} \rangle = \epsilon\dfrac{n-1}{2\Omega}\hbar\mathbf{\Omega_B} \quad \langle \mathbf{A} \rangle = \epsilon\dfrac{n-1}{2\Omega}\hbar\mathbf{\Omega_F} \\ p=-1 \quad \alpha=\pi/2-\eta & \mathcal{A}=\dfrac{\Omega_B}{\Omega} \quad \langle \mathbf{L} \rangle = \epsilon\dfrac{n-1}{2\Omega}\hbar\mathbf{\Omega_F} \quad \langle \mathbf{A} \rangle = \epsilon\dfrac{n-1}{2\Omega}\hbar\mathbf{\Omega_B} \end{cases} \tag{I.C-129}$$

Le comportement **fondamentalement différent** des états elliptiques selon la valeur du nombre quantique p se manifeste donc ici de façon d'autant plus flagrante que le couplage de l'atome aux champs extérieurs est plus simple. Les états $p+$, qui ont leur moment magnétique parallèle au champ magnétique ($\mathbf{u}_Z = \epsilon \mathbf{u}_z$), et leur dipôle électrique parallèle au champ électrique ($\mathbf{u}_X = \epsilon \mathbf{u}_x$), correspondent donc aux niveaux **non-dégénérés** d'énergie maximale ou minimale (selon le signe de ϵ); ils voient de plus leur excentricité croître lors d'une augmentation du champ électrique, ce qui conserve clairement ce caractère extrémal. Les états $p-$, pour lesquels au contraire chaque moment est "croisé" avec le champ correspondant, et sont donc d'énergie nulle, dégénérés avec les n états vérifiant $M_+ + M_- = 0$; leur excentricité, de plus, décroît lorsqu'on augmente le champ électrique !

Ces comportement contrastés des états $p+$ et $p-$ signifient que non seulement la **direction** de leurs moments électrique et magnétique rend leur énergie soit extrémale, soit nulle (selon la valeur de p), mais que, de plus, leur **longueur** est "**optimisée**" pour que cette propriété se "conserve" pour une variation infinitésimale des champs extérieur **et/ou** de l'orbite :

Considérons, en effet, la **transformation** infinitésimale la plus générale de **l'orbite**, c'est à dire de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ (à n constant bien-sûr), laquelle s'écrit (*cf.* I.B.3) :

$$\begin{cases} d\mathbf{L} = d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{L} + d\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{A} \\ d\mathbf{A} = d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{A} + d\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{L} \end{cases} . \tag{I.C-130}$$

La différentielle de l'énergie d'interaction avec les champs $W = \boldsymbol{\Omega}_F \cdot \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_B \cdot \mathbf{L}$ s'écrit alors :

$$dW = \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \cdot d\mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} \cdot d\mathbf{L} = -d\boldsymbol{\theta} \cdot (\boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} \times \mathbf{L}) - d\boldsymbol{\eta} \cdot (\boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{L}) \tag{I.C-131}$$

où chacun des deux termes :

$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\theta}} \equiv \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} \times \mathbf{L} \left(\equiv \frac{d\mathbf{L}}{dt} \right)$$
$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\eta}} \equiv \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} \times \mathbf{A} + \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} \times \mathbf{L} \left(\equiv \frac{d\mathbf{A}}{dt} \right)$$

est identiquement nul, mais pour des raisons différentes selon la valeur de p :

- pour les états $p+$, $\partial W/\partial \boldsymbol{\theta}$ s'annule trivialement par ce que les deux produits vectoriels qu'il comporte sont nuls, tandis que $(\partial W/\partial \boldsymbol{\eta}) = (A_x \Omega_B - L_z \Omega_F)\, \mathbf{u}_y$ ne s'annule que grâce à la relation spécifique $A_x/L_z = \Omega_F/\Omega_B$ qui résulte de (129) ;
- pour les états $p-$, la situation est exactement renversée : c'est l'annulation de $\partial W/\partial \boldsymbol{\eta}$ qui résulte trivialement de la direction des vecteurs, et celle de $\partial W/\partial \boldsymbol{\theta}$ qui tient à la relation spécifique $A_z/L_x = \Omega_B/\Omega_F$.

De façon similaire, on peut envisager une **transformation** infinitésimale **des champs**, à $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ constants, qui est décrite par les paramètres suivants :

- le vecteur $d\boldsymbol{\theta}'$ de la rotation infinitésimale appliquée à $\mathbf{F}$ et à $\mathbf{B}$,
- la variation infinitésimale $d\Omega$ de $\Omega \equiv \|\mathrm{O}mega_\pm\| = \sqrt{\Omega_F^2 + \Omega_B^2}$,
- la variation infinitésimale $d\eta'$, qui représente celle de F et B à Ω constant ;

tels que :

$$\begin{cases} d\boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} = d\boldsymbol{\theta}' \times \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{F} + (d\Omega \sin\eta' + \Omega \cos\eta' d\eta')\mathbf{u}_x \\ d\boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} = d\boldsymbol{\theta}' \times \boldsymbol{\Omega}_\mathbf{B} - (d\Omega \cos\eta' - \Omega \sin\eta' d\eta')\mathbf{u}_z \end{cases} . \tag{I.C-132}$$

De façon **apparemment** artificielle, on peut poser :

$$d\boldsymbol{\eta}' = d\eta' \mathbf{u}_y \tag{I.C-133}$$

ce qui permet de réécrire (132) sous la forme :

$$\begin{cases} d\mathbf{\Omega_F} = d\theta' \times \mathbf{\Omega_F} + d\eta' \times \mathbf{\Omega_B} \\ d\mathbf{\Omega_B} = d\theta' \times \mathbf{\Omega_B} + d\eta' \times \mathbf{\Omega_F} \end{cases} . \qquad \text{(I.C-132-bis)}$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} dW &= d\mathbf{\Omega_F} \cdot \mathbf{A} + d\mathbf{\Omega_B} \cdot \mathbf{L} \\ &= \frac{d\Omega}{\Omega}(\mathbf{\Omega_F} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{\Omega_B} \cdot \mathbf{L}) + d\theta' \cdot (\mathbf{\Omega_F} \times \mathbf{A} + \mathbf{\Omega_B} \times \mathbf{L}) + d\eta' \cdot (\mathbf{\Omega_B} \times \mathbf{A} + \mathbf{\Omega_F} \times \mathbf{L}) \end{aligned} . \qquad \text{(I.C-134)}$$

On constate ainsi que les deux derniers termes de dW font apparaître exactement les mêmes vecteurs que dans l'équation (132-bis), qui s'annulent identiquement, mais pour des raisons différentes selon la valeur de p.

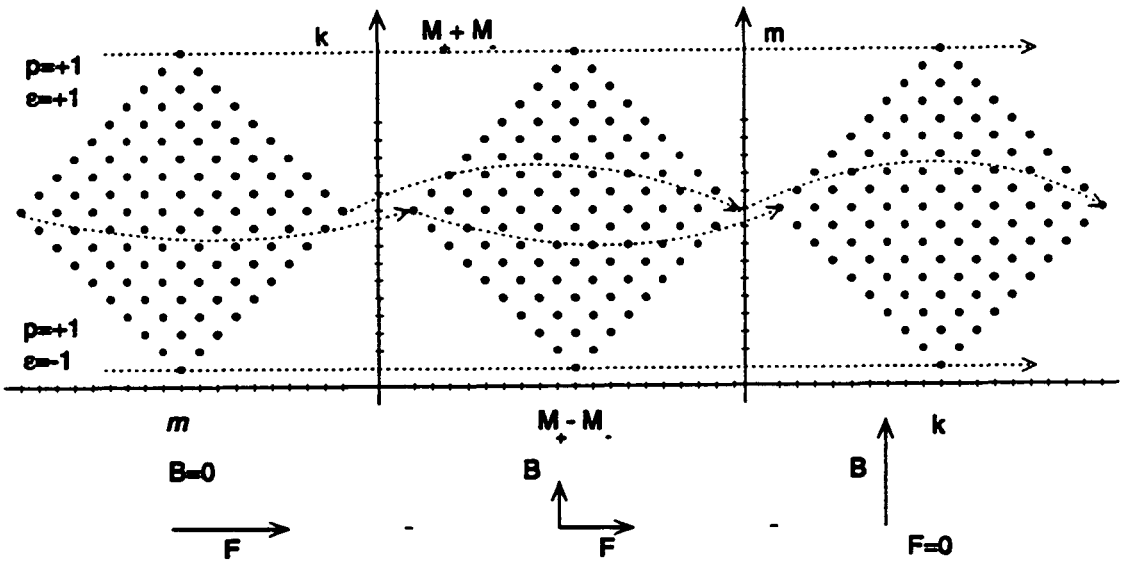


Figure n° 31 *Diagramme des états analogue à celui de la Figure I.24, mais montrant celui obtenu en champ croisés, qui est de structure analogue a celui des effets Stark et Zeeman On constate que l'on passe continûment de la situation où F est seul à celle où B est seul, les quatre états elliptiques stationnaires conservant leurs nombres quantiques p et ϵ.*

L'équation (133), qui n'apparaît de prime abord que comme un artifice mathématique, est en fait profondément liée aux propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène, et à la physique de ces états elliptiques. Elle montre que dans la configuration des

champs perpendiculaires, une variation du paramètre η, c'est à dire une variation de l'intensité relative des deux champs, agit sur l'atome comme une "rotation" autour de l'axe Oy, engendrée non pas par L_y, mais par A_y; cela signifie qu'il ne s'agit pas d'une rotation géométrique, mais d'une transformation plus générale, qui modifie profondément la fonction d'onde, tout en conservant *i)* son énergie i) coulombienne $E = -\hbar\Omega_0/2n^2$, puisque $[\mathbf{A}, H] = 0$, et *ii)* son énergie de couplage aux champs, puisque si l'on suppose $d\Omega = 0$, c'est à dire que seul le paramètre η varie, l'équation (134) donne bien $dW = 0$.

En particulier, dans la limite $\eta \longrightarrow 0$ ($\Omega_F \gg \Omega_B$), les états $p+$ se confondent avec les états linéaires alignés sur le champ électrique (états paraboliques extrémaux) et les états $p-$ avec des états circulaires d'axe de quantification parallèle au champ, tandis que dans la limite opposée $\eta \longrightarrow p/2$ ($\Omega_B \gg \Omega_F$), les états $p+$ deviennent des états circulaires alignés sur le champ magnétique, et les états $p-$ des états linéaires alignés sur celui-ci (*cf.* Fig. I.30 et I.31). Comme on le voit cette propriété peut être utilisée pour transformer ces états les uns dans les autres, et c'est sur elle qu'est fondée la méthode de préparation des Atomes Circulaires par passage adiabatique en champs croisés que nous décrirons bientôt.

Soulignons pour conclure que toutes les propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène, ainsi que celles des États Elliptiques, que nous avons introduites dans les deux derniers paragraphes, et qui peuvent sembler inutilement compliquées, ou au moins relativement éloignées des propriétés de Atomes Circulaires proprement-dits, sont cependant très importantes pour avoir une bonne compréhension et une bonne maîtrise des méthodes concrètes de manipulation de ces atomes, qui font l'objet du chapitre suivant...

CHAPITRE I.D

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ÉTUDE DES ATOMES CIRCULAIRES

I.D.1 — Les problèmes expérimentaux spécifiques aux atomes circulaires

Par définition même, les états de *Rydberg* circulaires sont inaccessibles à une excitation optique directe, en un ou plusieurs échelons. Ceci résulte simplement du fait que chaque photon absorbé n'apporte à l'atome qu'une unité $\hbar$ de moment cinétique (au plus), alors qu'en partant de l'état fondamental, ou d'un premier état excité – - éventuellement métastable (Hydrogène, Hélium) — qui est généralement un état S, et toujours un état de faible moment angulaire ($\ell < n$), il faudrait lui en apporter un nombre de l'ordre de n, qui dans nos expériences est de l'ordre de 25 ou 30. C'est cette raison élémentaire, exprimée par la règle de sélection bien connue des transitions dipolaires électriques $\Delta\ell = \pm 1$, qui a limité depuis tant d'années l'étude des états de *Rydberg* au domaine des faibles moments angulaires ($\ell \sim 0, 1..5 \ll n$). On pourrait certes envisager d'utiliser un petit nombre de transitions multi-photoniques, mais on voit bien qu'il faudra disposer de puissances considérables, et à des fréquences relativement basses, ce qui est évidement défavorable à l'efficacité comme à la sélectivité du processus, lequel serait certainement concurrencé par d'autres processus couplant les états de *Rydberg* au continuum, et conduisant ainsi à l'ionisation des atomes... Notons enfin que les photons considérés devraient être polarisés circulairement, afin de réaliser non seulement la condition de ℓ maximal, mais aussi l'alignement du moment angulaire qui caractérise les états circulaires.

Dans ce contexte, l'excitation des atomes circulaires se fera toujours en deux temps, l'excitation d'états de *Rydberg* de faible moment angulaire, vers lesquels la force d'oscillateur, quoique décroissant comme $1/n^3$, est non nulle, étant suivie du "transfert" de population en direction de l'état circulaire du n correspondant. Pour réaliser cette deuxième étape, deux approches sont possibles, dont l'une consiste à apporter le moment cinétique par l'intermédiaire de photons de fréquence plus basse, micro-onde ou radio-fréquence et l'autre à utiliser un processus qui, sans mettre en jeu de rayonnement, utilise des champs électrique et/ou magnétique pour modifier le moment angulaire des atomes, un peu comme dans la méthode relativement connue du "Stark-Switching", initialement

proposée par *R.R.Freeman* et *D.Kleppner* en 1976 [116], qui permet d'exciter des états de ℓ maximum et $m = 0$ pour des états de n pas trop grand dans les alcalins... Nous décrirons ci-dessous les trois méthodes qui ont été proposées, et nous montrons que les différentes approches conduisent à des processus physiques très similaires, essentiellement fondés sur les propriétés de symétrie dynamique de l'Atome d'Hydrogène que nous avons rappelées aux I.B.3 (point de vue semi-classique) et I.C.5, et appliquées aux états elliptiques au I.C.6 ci- dessus. Nous adopterons pour cela un ordre qui facilite notre exposé, bien qu'il soit à l'inverse de l'ordre chronologique...

Une fois que les atomes ont été préparés dans l'état circulaire, on veut généralement leur faire subir un certain nombre d'interactions, avec d'autres atomes, avec des champs électromagnétiques dont l'intensité et le spectre peuvent être extrêmement divers, et qu'il n'est pas question d'envisager ici. Il existe cependant un certain nombre de contraintes sur ceux-ci qui doivent être respectées si l'on veut que les états étudiés soient bien des états circulaires, ce qui nous conduira à exposer les principes généraux de "conservation" ou de "préservation" de ces états, qui, à nouveau, sont étroitement liés aux propriétés de symétrie dynamique de l'Atome d'Hydrogène, ainsi que les méthodes que nous avons concrètement utilisées pour les mettre en œuvre...

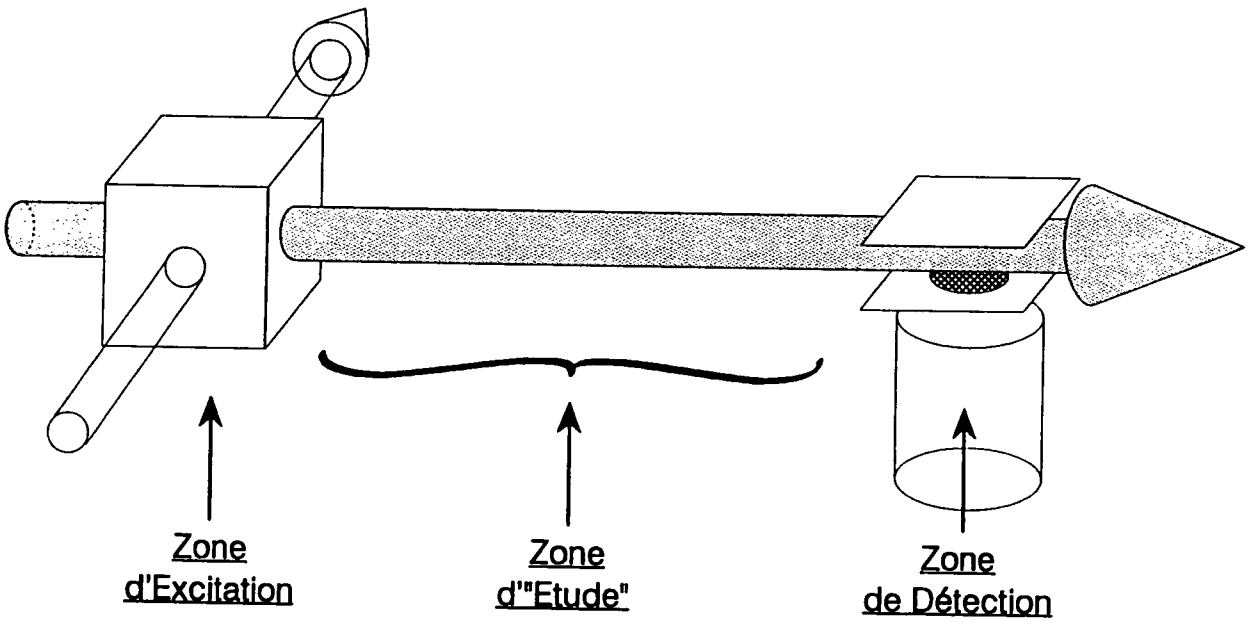


Figure n° 32 *Schéma général des expériences sur les états circulaires envisagées dans ce chapitre.*

Enfin, une fois réalisées toutes ces opérations qui constituent en général l'essentiel de

[116] *R.R.Freeman, D.Kleppner Phys.Rev.A 14, 1614 (1976)*

l'"expérience", il est nécessaire de faire une observation sur le système, laquelle sera — presque — toujours la détection de l'état atomique final, et ce par la méthode générale de toutes les expériences portant sur les atomes de *Rydberg*, à savoir leur ionisation dans un champ électrique. A cause de quelques particularités des états circulaires vis à vis de cette méthode d'"Ionisation par Champ", il nous sera finalement nécessaire de présenter quelques idées et méthodes utiles pour son application fructueuse.

Bien que l'ordre le plus logique, pour la présentation des ces diverses méthodes, eût été ici l'ordre *chronologique*, c'est à dire excitation–préservation–détection, les diverses méthodes sont trop liées pour que cela soit réellement satisfaisant, et nous avons préféré présenter d'abord les méthodes de préservation, puis de détection, et enfin celles relatives à l'excitation des états circulaires, cet ordre nous semblant en faciliter l'exposé.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, signalons que, tout au long de ce chapitre, nous nous plaçons implicitement dans les conditions expérimentales proches de celles que nous avons utilisées, c'est à dire que nous supposons implicitement que :

- l'élément chimique considéré est l'hydrogène ou un alcalin, ou du moins est tels que ses états de *Rydberg* peuvent être décrits avec les mêmes concepts (défauts quantiques *etc...*) Nous supposerons de plus, mais c'est bien sûr moins contraignant, que les nombres quantiques principaux considérés sont de l'ordre de 20 à 30...
- l'expérience porte sur un jet atomique relativement rapide, ce qui d'une part signifie que les processus successifs que nous allons considérer sont spatialement séparés, et d'autre part détermine certaines échelles de temps caractéristiques, qui seraient évidement modifiés pour un jet très lent, comme on sait maintenant en produire...

I.D.2 — La Préservation des Atomes Circulaires

I.D.2.a — Origine Physique du problème

Ainsi que nous l'avons expliqué en grand détail, les champs électriques et magnétiques jouent un rôle tout à fait déterminant dans la structure et la dynamique des états atomiques de grand moment angulaire, à cause de la dégénérescence coulombienne qu'ils contribuent à lever partiellement ou totalement. Ces propriétés, au delà de leur intérêt conceptuel intrinsèque, sont extrêmement utiles pour la manipulation effective des états, et nous verrons en particulier qu'elles sont l'outil de base pour l'excitation sélective des états circulaires.

Cependant, la réalité concrète d'une expérience de physique atomique fait que les champs vus par les atomes ne sont pas seulement, et de loin s'en faut, les champs idéaux que l'expérimentateur choisit de leur imposer, à l'aise de condensateurs ou de bobines bien choisis, mais résultent aussi en partie de nombreux champs "parasites". En ce qui concerne les champs électriques, ils peuvent être aussi bien des "champs de fuites" dus

à d'autres éléments de l'expérience imparfaitement blindés, que résulter des potentiels de contact dûs à d'inévitables dépôts d'huile de pompes secondaires ou d'alcalin sur les pièces métalliques du montage expérimental ; pour les champs magnétiques, il s'agit bien sûr du champ magnétique terrestre, mais aussi et surtout du champ du "laboratoire", résultant par exemple des bases magnétiques utilisées pour la partie optique de l'expérience, des puissants aimants que sont les "carcinotrons" (sources micro-onde), et tout simplement des nombreux objets d'acier présents dans la pièce ! La présence de ces champs est bien sûr une réalité commune à la plupart des expériences, et chacun est bien persuadé des problèmes qu'ils peuvent poser, en particulier en déplaçant les niveaux d'énergie. On peut cependant remarquer que ces effets, seulement "indésirables" pour des états profonds, ont des conséquences beaucoup plus importantes pour des états de *Rydberg* "ordinaires" en raison de leur plus grande sensibilité, et peuvent avoir des implication "catastrophiques" pour les états circulaires, en raison de leur dégénérescence hydrogénoïde avec un très grand nombre d'autres états.

Les atomes que l'on a excités dans un état circulaire ne sont donc jamais les états circulaires idéaux et isolés dont nous avons écrit et commenté la fonction d'onde au début du chapitre précédent, mais toujours des "atomes de *Rydberg* de grand moment angulaire" placés dans des champs électriques et magnétiques incontrôlés, dont nous avons montré qu'il ne sont plus, en général, des états circulaires ; il est, de plus, très important de noter que les champs parasites sont, par nature même, des champs *i)* de faible intensité et *ii)* spatialement inhomogènes en intensité et en direction, ce qui, en raison du mouvement des atomes dans le jet, se traduit pour eux par une variation temporelle. On conçoit alors aisément que l'évolution des états initialement circulaires dans ces champs variant de façon anarchique peut conduire à des états très différents ; on peut d'ailleurs s'en faire un image qualitative en imaginant l'effet d'une perturbation plus ou moins aléatoire, même de faible intensité, sur un système appartenant à un niveau d'énergie dégénéré : il n'y a alors aucune raison de privilégier une base donnée dans l'espace vectoriel correspondant, et si l'on en choisi une arbitrairement, l'évolution hamiltonienne du système n'a aucune raison d'en conserver les états correspondants...

Bien que les premiers articles expérimentaux portant sur les atomes circulaires [117] [118] n'en fassent pas mention, ces effets sont très importants et conduisent à peu près immanquablement à un mélange plus ou moins indéterminé d'états de grand ℓ si l'on n'y prend pas garde ; c'est d'ailleurs cette situation de fait qui a conduit *J.Liang* et *M.Gross* à s'intéresser à ce problème et conduire les expériences sur la mise en évidence des différents régimes d'évolution, soudain, intermédiaire, et adiabatique, qui ont été publiés sous le titre éloquent : "Is a circular atom stable in a vanishing electric field ? " [111]. Celui-ci, en effet, suggère en même temps la solution possible à ce problème : si l'expérimentateur choisit d'annuler le champ électrique, la situation est bien celle que nous avons décrite, alors que s'il veille à imposer toujours une petit champ électrique dont il contrôle les variations, il peut stabiliser l'état circulaire en levant la dégénérescence coulombienne de façon à ce que les perturbations dues aux champs parasites ne puissent plus induire aussi facilement toutes

[117] *R.G.Hulet, D.Kleppner P.R.L 51, 1430 (1983)*

[118] *R.G.Hulet, E.S.Hilfer, D.Kleppner P.R.L. 55, 2137 (1985)*

les transitions indésirables, ce qui, en termes imagés réminiscents des paradoxes apparents de la quantification spatiale, peut être exprimé en disant que ce champ électrique "définit" physiquement un "axe de quantification".

I.D.2.b — Approche quantitative : Conditions d'Adiabaticité

Tous les éléments théoriques nécessaire à l'étude complète de ce problème sont contenus dans les paragraphes I.C.5-6 et, et nous ne les reprendrons pas ici ; rappelons en simplement que les résultats essentiels, qui sont les suivants :

i) l'état atomique **initialement circulaire** ne le reste pas en général,

ii) **quelle que soit** la variation des champs, l'état atomique reste **toujours** un état **elliptique**,

iii) celui-ci est défini de façon rigoureuse par la donnée des deux vecteurs $\langle \mathbf{L} \rangle$ et $\langle \mathbf{A} \rangle$, dont l'évolution satisfait dans tous les cas aux équations **classiques** (I.C-89),

iv) dans le cas général cet état n'a pas de raison de rester un état stationnaire...

Les États Circulaires ne constituent en effets des états stationnaires que dans le cas où les deux champs sont parallèles, et bien sûr dans les deux cas limites, en présence soit d'un champ électrique seul, soit d'un champ magnétique seul, et son moment cinétique est alors nécessairement aligné suivant le direction du ou des champs ; dans tous les autres cas, les états stationnaires qui s'en rapprochent le plus appartiennent à la classe plus générale des États Elliptiques Quasi-Classiques de l'Atome d'Hydrogène. Évidement, dans la pratique, les deux champs sont toujours présents simultanément, et n'ont pas de raison d'être effectivement parallèles, mais il est relativement aisé de faire que l'un domine l'autre très largement. Par exemple, pour $n = 25$, un champ électrique de 10 V/cm correspond à une pulsation *Stark* $\Omega_F/2\pi \sim 500\ MHz$, qui est largement dominante par rapport à la pulsation *Zeeman* $\Omega_B/2\pi \sim 420\ kHz$ associée à un champ magnétique de l'ordre du champ terrestre, soit 0.3 G; inversement, un champ de 30 G, et un champ électrique de 0.1 V/cm, l'un comme l'autre aisément réalisables, donnent $\Omega_F/2\pi \sim 5\ MHz$, qui est bien petit en comparaison de $\Omega_B/2\pi \sim 450\ MHz$. On peut montrer alors que si l'état elliptique est un état stationnaire, il a une excentricité au plus égale au rapport des deux pulsations, qui est donc en pratique négligeable, sauf sans doute pour des effets très fins comme la position précise des niveaux d'énergie, que nous considèrerons en détail dans la troisième partie de ce mémoire.

En nous plaçant, pour l'instant, dans cette limite où l'un des champs domine l'autre, et où l'état, s'il reste stationnaire, est donc quasiment circulaire, le problème de son évolution se ramène à l'un de ceux que nous avons explicitement envisagé au I.C : si le champ varie en intensité en gardant une direction fixe, l'état circulaire reste stationnaire sans problème, mais si la direction du champ varie, l'état peut être modifié. Les conditions expérimentalement intéressantes, dans lesquels il ne l'est pas, sont définies par les domaines de validité des approximations adiabatique et soudaine. Dans la première, définie par $\omega \ll \Omega_{F/B}$, où ω est la vitesse de rotation instantanée de la direction du champ, l'atome

a le temps de s'orienter lentement de façon à garder son moment cinétique parallèle au champ, ce qui lui permet de rester dans un état stationnaire... Dans la seconde, définie par $\omega \gg \Omega_{F/B}$, l'atome n'a pas le temps d'évoluer du tout pendant la modification du champ, et son devenir est donc déterminé par l'état final de celui-ci : si la rotation s'est achevée dans une configuration où le champ est à nouveau perpendiculaire au plan de l'orbite, l'état circulaire est conservé, et dans le cas contraire il est détruit ; ceci montre que les transformations soudaines sont difficilement utilisables, et comme de plus les ordres de grandeur expérimentaux rendent la condition difficile à satisfaire, c'est essentiellement le régime adiabatique qui va nous intéresser par la suite.

Dans le cas le plus général de deux champs simultanés, les équations d'évolution restent bien sûr les équations générales du I.C.5- 6, mais il n'est plus possible de caractériser aussi simplement l'évolution générale de l'état atomique en fonction de celle des champs. Il est clair que si le rapport des deux champs varie notablement, l'excentricité de l'état elliptique peut augmenter dans des proportions importantes, ce qui peut être fatal, par exemple, par une augmentation considérable du taux d'émission spontanée ! Il résulte aussi de ces équations que, dans le cas où les deux champs ont des ordres de grandeur comparables (en terme de pulsations), les conditions d'adiabaticité, qui prennent la forme plus compliquée (I.B-117) seront plus difficile à satisfaire... Nous pouvons cependant imaginer que, les variations des champs étant à priori non corrélées, les risques de destruction s'en trouvent accrus, et nous retiendrons en définitive que la situation à deux champs est en général plus défavorable, ce dont nous verrons une illustration exemplaire dans le paragraphe consacré aux méthodes d'excitation des états circulaires.

I.D.2.c — Une solution expérimentale éprouvée

Revenons maintenant au cas d'un atome, qui est initialement préparé dans un état circulaire dans un champ électrique ou magnétique, avec son moment cinétique parallèle à celui-ci (nous verrons bientôt que c'est toujours le cas), et qui quitte le domaine où ce champ est créé. S'il est alors soumis aux seuls champs parasites, dont l'ordre de grandeur peut être évalué à 0.1 V/cm ($\Omega_F/2\pi \sim 5\ MHz$) ou 0.3 G ($\Omega_B/2\pi \sim 0.4\ MHz$), et dont l'échelle de variation spatiale est vraisemblablement de inférieure au centimètre, au moins pour le champ électrique, qui est généralement le plus grand, mais aussi le plus inhomogène. On constate alors, pour une vitesse atomique typique de 1000 m/s, l'ordre de grandeur de la fréquence de "rotation" $\omega/2\pi$ est de 100 kHz environ, ce qui montre que l'on est **presque** dans le régime **adiabatique**. Que par hasard le champ électrique passe en un point par une valeur inférieure d'un facteur 10, ou bien qu'à l'occasion du passage d'une grille, ou au voisinage d'une arête métallique, il varie un peu plus vite, et l'on tombe en plein régime intermédiaire : les états circulaires seront alors irrémédiablement perdus !

La solution à ce problème est clairement la suivante : il appartient à l'expérimentateur de faire en sorte que :

i) **les conditions d'adiabaticité** soient vérifiées en permanence, tout le long du chemin parcouru par les atomes depuis leur excitation jusqu'à leur détection, pour que l 'état atomique reste un état stationnaire bien défini,

ii) les deux champs soient effectivement **parallèles** (ou l'un des deux nul) avec une précision suffisante dans les zones "utiles" de l'expérience, où il est crucial que l'état soit **rigoureusement circulaire**...

Le moyen le plus simple pour que cette première condition soit vérifiée est évidement d'appliquer partout un champ extérieur, qui sera naturellement bien plus homogène que les champs parasites, et dont l'intensité, relativement à ces derniers, soit suffisante pour qu'il détermine effectivement la direction du champ total. Cela permet en effet à la fois de **diminuer** l'ordre de grandeur de la fréquence de rotation ω, et d'**augmenter** simultanément celui de la fréquence *Stark* ou *Zeeman* $\Omega_{F/B}$, et d'assurer de façon relativement aisée la condition sur ces fréquences $\omega \ll \Omega_{F/B}$, qui dans la pratique est remplie de façon satisfaisante dès que le rapport entre elles est de l'ordre de quelques dizaines. Notons de plus que cela conduit en définitive à se placer effectivement dans le domaine particulier où l'un des deux champs domine l'autre, dont nous avons vus qu'il avait quelques avantages tant quantitatifs puisque les conditions d'adiabaticité sont alors moins contraignantes, que qualitatifs dans la mesure où ils permettent de se faire plus aisément une image géométrique simple de l'évolution de l'état atomique, ce qui n'est pas négligeable dans la conduite d'une expérience. Enfin, il nous semble que, à moins de placer l'ensemble du jet atomique à l'intérieur d'un électro-aimant ou d'un système de bobines suffisants pour créer un champ magnétique directeur suffisamment grand et suffisamment homogène, ce qui n'est pas sans poser quelques problèmes, la solution la plus "ergonomique" est évidement d'utiliser le champ électrique. Celui-ci a l'avantage d'être plus facilement crée à un endroit précis mais efficacement écranté un peu plus loin, et d'être crée à l'aide de simples différences de potentiel sans entraîner de dissipation de chaleur qui sont toujours nuisibles dans un montage cryogénique. Ainsi, un champ électrique de 1 V/cm, subissant au plus un quart de tour à l'échelle d'un centimètre, pour une vitesse même de l'ordre de 2000 m/s, correspond à $\omega/2\pi \simeq 250\ kHz$, alors que, pour $n = 25$, $\Omega_F/2\pi$ est de l'ordre de 50 MHz, sont des ordres de grandeur très satisfaisants en général ; s'il est nécessaire, dans certaines zones sensibles, de diminuer notablement le champ électrique directeur, il est cependant possible, par une configuration de champ appropriée, d'orienter celui-ci de façon suffisamment fixe dans le domaine considéré, pour pouvoir en réduire l'intensité d'un ordre de grandeur...

Très concrètement, nous avons donc toujours pris garde à laisser un certain nombre de pièces métalliques situées à proximité immédiate du jet atomique isolées par rapport à la masse de l'expérience, par une mince feuille de Mylar par exemple. Celles-ci étaient, indépendamment les unes des autres, électriquement reliées à autant de sources de tension ajustables — en général de simples piles munies d'un potentiomètre — situées à l'extérieur de l'enceinte à vide. Le nombre et la disposition de ces électrodes sont évidement très souples, l'essentiel étant de pouvoir assurer que nulle part sur le trajet des atomes le champ électrique total, y compris bien sûr ceux utilisés pour l'excitation ou la détection (qui sont éventuellement variables temporellement), ne s'annule. En général, cela n'est pas réalisé du premier coup, et il nécessaire, une fois mise en œuvre la méthode d'excitation et obtenu un signal de détection caractéristique d'un transfert de population vers les états de grand moment angulaire, il est nécessaire d'optimiser alternativement les potentiels de ces électrodes et les paramètres de l'excitation afin en fonction du signal d'ionisation obtenu,

pour obtenir finalement une bonne configuration du champ électrique.

En ce qui concerne la deuxième condition qui doit être satisfaite, à savoir le parallélisme des champs dans certaines zones, il faut tout d'abord remarquer que l'extension des zones en question, et la qualité de l'alignement nécessaire dépendent fortement de l'expérience considérée : il ne nous est donc pas possible d'en faire une analyse détaillée. Nous ferons simplement un certain nombre de remarques à ce sujet :

- Le phénomène mis en jeu consiste en une déformation fondamentalement **continue** de l'état atomique, qui est donc relativement plus difficile à caractériser que d'autres effets plus classiques, pour lesquels la quantification est tout de même un outil discriminant bien utile.
- Le choix pour remplir la première condition d'un seul champ, crée à cet effet, et dominant les autres, permet en général d'éviter qu'on ne passe par des états trop excentriques et donc de limiter les problèmes d'origine radiative, comme des pertes par émission spontanée, etc...
- Dans des expériences de type "Franges de *Ramsey*", où l'on est sensible aux cohérences entres des états stationnaires différents, la zone critique s'étend, au delà des zones d'interaction proprement dites, au(x) domaine(s) de transport entre elles, essentiellement parce que la fréquence *Stark* dépend du nombre quantique n, mais aussi parce que l'implication d'états trop excentriques peut réintroduire les effets des défauts quantiques, qui par leur dépendance en n et en ℓ, risque de brouiller ces cohérences.
- Enfin, dans les cas où un parallélisme précis est nécessaire, comme dans nos expériences de spectroscopie par exemple, il devient indispensable de contrôler très finement le champ magnétique, ce qui concrètement implique l'annulation de celui-ci à l'aide d'un blindage magnétique, quitte à en créer un de direction convenable par des bobines situées à l'intérieur de celui-ci (*cf.* . III.B ci- dessous).

I.D.3 — La Détection par Ionisation par Champ

Cette méthode de détection des états de *Rydberg*, mettant à profit leur relative "fragilité", est connue et systématiquement employée depuis relativement longtemps : les premières publications relatives à son utilisation datent de 1975-76 [119] [120] [121]. Elle s'appuie bien sur la théorie de l'ionisation de l'Atome d'Hydrogène dans un champ électrique statique, dont nous avons esquissé quelques unes des caractéristiques aux I.B.6.a et I.C.3.a, et qui est un problème relativement compliqué, qui a fait l'objet de nombreux travaux et publications théoriques [122] [73] [123] [124] [125] et, expérimentaux [126] [127] [128] [129] depuis les débuts de la Mécanique Quantique et jusqu'à récemment [53], et sur laquelle nous ne reviendrons que très brièvement.

I.D.3.a — Rappel de la méthode

La méthode elle-même a été décrite en grand détail dans les mémoires des thèses ayant eu lieu dans notre groupe, dont par exemple celles de *C.Fabre*, *M.Gross*, et *J.M.Raimond*. Rappelons en les grandes lignes :

• Les états de *Rydberg* de faible moment angulaire ont des durées de vie relativement grandes (elles augmentent comme n^3), et sont couplées par l'émission spontanée à un grand nombre d'état plus ou moins profonds, ce rend très faibles et relativement difficile à détecter les signaux de fluorescence correspondant. De plus, leur différences d'énergie sont souvent trop faibles pour que les spectroscopes optiques permettent de les séparer avec la précision suffisante. Quant aux états de grand moment angulaire, ils ne sont tout simplement plus couplés aux états profonds, ce qui rend évidement impossible toute détection de fluorescence...

• Par contre, il ont des champs d'ionisation dont l' ordre de grandeur est grossièrement donné par la loi semi-classique :

$$F_{Ion}^{s.c.} \simeq \frac{F_0}{16n^4}, \qquad \text{(I.D-1)}$$

---

[119] *R.F.Stebbings, C.J.Lattimer, W.P.West, F.B.Dinning, T.B.Coo ke P.R.A 12, 1453 (1975)*

[120] *T.W.Ducas,, M.G.Littman, R.R.Freeman, D.Kleppner P.R.L. 35, 366 (1975)*

[121] *T.F.Gallagher, L.M.Humphrey, W.E.Cooke, R.M.Hill, S.A.Edelste in P.R.A 16, 1098 (1977)*

[122] *C.Lanczos Zeits.f.Phys. 65, 431 (1930) - 68, 204 (1931)*

[73] "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 - Plenum 1977

[123] *M.H.Rice, R.H.Good J.Opt.Soc.Am. 52, 239 (1962)*

[124] *T.Yamabe, A.Tachibana, H.J.Silverstone P.R.A 16, 877 (1977)*

[125] *R.J.Damburg, V.V.Kolosov J.Phys.B 9, 3149 (1976)- J.Phys.B 11, 1921(1978) - Opt.Comm. 24, 211 (1978) - J.Phys.B 12, 2637 (1979)*

[126] *H.R.Traubenberg, R.Gebauer, G.Lewin Naturwiss. 18, 417 (1930)*

[127] *D.S.Bailey, J.R.Hiskes, A.C.Rivière Nucl.Fusion 5, 41 (1965)*

[128] *W.E.Cooke, T.W.Gallagher P.R.A 17, 1226 (1978)*

[129] *M.G.Littman, M.M.Kash, D.Kleppner P.R.L. 41, 103 (1978)*

[53] *cf.* réf. du chapitre 3.II de la thèse de D.Delande

ce qui donne par exemple $F \sim 2000\ V/cm$ à $F \sim 400\ V/cm$ pour n variant de 20 à 30. Bien que, nous l'avons dit, ces valeurs ne soient que des ordres de grandeurs (généralement sous-estimées), ces champs sont donc aisément réalisables dans un condensateur de quelques millimètres ou centimètres d'épaisseur entre les plaques duquel passe le jet atomique.

• Une fois les atomes ionisés, et les électrons ainsi produits accélérés par le champ électrique, on peut faire sortir ceux-ci du condensateur à travers une petite grille métallique, et les recueillir à l'aide d'un système amplificateur, généralement un multiplicateur d'électrons, ou un "channeltron". On obtient ainsi un signal électrique (un courant) proportionnel flux d'atomes ionisés, que l'on traite ensuite par différentes méthodes analogiques ou numériques. La détection de ces électrons fournit donc une méthode de détection directe des atomes, dont l'efficacité peut être rendue très proche de un.

• Il se trouve que la valeur champ électrique dans lequel s'ionise un état atomique (en toute rigueur un état parabolique donné) dépend assez fortement de l'état en question, ainsi que nous l'avons expliqué au I.B.6.a ; en effet, la valeur absolue du moment cinétique $|m|$ influe par l'intermédiaire du potentiel centrifuge, sur les propriétés de localisation de l'électron, et la valeur du dipôle k, ou de façon équivalente, celle des nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2, sur la localisation privilégiée à proximité du point-col, ou à son opposé. Il en résulte que le signal électrique d'ionisation, par l'intermédiaire du champ électrique qui règne dans le condensateur, n'est pas seulement sensible à la présence des atomes de *Rydberg*, et à leur nombre quantique principal, mais est caractéristique de l'état dans lequel ils se trouvent.

A partir de là, deux choix expérimentaux sont possibles, et on trouve les deux dans la littérature :

i) On utilise **plusieurs** condensateurs — et autant de systèmes amplificateurs — situés successivement sur le jet atomique, dans lesquels règnent des champs **constants**d'intensité croissante, l'intégrale de chacun des signaux donnant alors le nombre d'atomes dont le champ critique d'ionisation est inférieur à celui appliqué dans le condensateur correspondant, mais supérieur à celui du précédent ;

ii) On utilise **un seul** condensateur d'ionisation, aux bornes duquel on applique une **rampe** de tension croissante, variant suffisamment, et assez vite, pour que tous les atomes de *Rydberg* situés à l'intérieur soient ionisés avant d'en être sortis, et on obtient ainsi un signal d'ionisation qui se décompose généralement en plusieurs pics successifs, dont chacun est caractéristique d'un état, et situé à l'instant où le champ électrique variable passe par le champ ionisant correspondant.

Il est clair que la première méthode est mieux adaptée à un flux continu d'atomes d' *Rydberg*, puisqu'elle aura alors une efficacité de détection bien plus grande que la seconde, et qu'elle peut être mise en œuvre avec un dispositif de traitement du signal plus rudimentaire ; elle donne cependant moins d'information, puisqu'elle discrètise en quelque sorte le signal d'ionisation. En revanche, la seconde, qui semble bien plus générale, fournit un signal dépendant rapidement du temps, n'est donc utilisable que si on est en mesure de le traiter pour en extraire l'information très riche qu'il contient. C'est ce qui a parfois fait préférer la première solution, mais à l'heure de l'électronique rapide et de la micro-informatique omniprésente, ce n'est plus un vrai problème, et c'est donc cette seconde

solution que nous retiendrons.

Le signal d'ionisation résolu en temps ainsi obtenu peut alors être digitalisé en temps réel à l'aide d'un digitaliseur de transitoires rapide (nous avons utilisé un TEKTRONIX R7912, ainsi qu'un digitaliseur conçu et réalisé au laboratoire par *M.Gross)*, et est ensuite moyenné, traité et enregistré sous forme numérique. Des exemples de tels "spectres d'ionisation" ont été présentés au I.C sur la Figure I.19.

Il est important de remarquer que la méthode non-résolue en temps n'est vraiment utilisable que si l'on n'a affaire qu'à un petit nombre d'états — deux ou trois dans la pratique — dont les champs critiques d'ionisation sont bien séparés dans le temps, comme c'est généralement le cas pour des expériences portant sur des états de faible moment angulaire, mais devient à peu près inutilisable si, comme c'est le cas dans les expériences portant sur les états de grand moment angulaire, on excite dans la même multiplicité de n donné, ne serait-ce qu'au cours de la phase de mise au point, un nombre d'états de l'ordre de n...

Maintenant que nous en avons rappelé le principe, nous allons faire quelques remarques sur l'utilisation de cette méthode d'ionisation en champ électrique, en rapport avec les expériences sur les états circulaires. Ces remarques s'articulent autour du fait très important, qui n'est pas toujours bien perçu, que l'ionisation est un phénomène **dynamique**, et ce bien sûr que l'on utilise l'une ou l'autre des deux variantes de la méthode.

I.D.3.b — Processus Adiabatique d'augmentation du champ électrique

En premier lieu, notons dans les expériences utilisant cette méthode, on part toujours d'un état atomique en champ électrique nul ou très faible, et que l'on augmente alors celui-ci, dans le temps ou au moins dans l'espace, ce qui dans le référentiel de l'atome revient au même, et ce en un temps qui peut varier de quelques dizaines de microsecondes, à quelques centaines de nanosecondes, selon le dispositif employé. L'ionisation proprement dite est alors précédée d'une évolution de l'atome en champ croissant, dont on doit étudier le caractère adiabatique :

i) En dehors des croisements de niveaux, et dans des conditions réalistes, elle le sera toujours, puisque la séparation entre les niveaux d'énergie est essentiellement proportionnelle au champ électrique. [1]

ii) Considérons les croisements qui ont lieu entre différents niveaux *Stark*, appartenant à des multiplets différents et dont l'énergie varie en sens inverse en fonction du champ électrique. On doit tout d'abord noter que, le moment angulaire $|m|$ étant une constante exacte du mouvement, il n'y a jamais de transitions entre les multiplicités de $|m|$ donné.

[1] c'est grâce à ce caractère adiabatique que les résultats de mesures faites par excitation optique dans un champ électrique fort [129] ont une signification indépendante de ce champ, et sont extrapolables aux propriétés d'ionisation d'états excités en champ faible, voire en champ nul.

A partir de là, il devient nécessaire de distinguer si l'on a affaire à l'hydrogène, ou, comme nous, à des alcalins :

- Dans l'hydrogène, on démontre que les états, même de $|m|$ identiques, qui se croisent, ne sont pas couplés, en raison de la séparabilité en coordonnées paraboliques du potentiel total, coulombien plus dipolaire, qui est associée à la conservation d'une constante du mouvement qui généralise le vecteur de *Laplace-Runge-Lenz* aux situations de champ fort (*cf.* équ.(I-B-108)) [52] [53] [72]. Il en résulte que tous les croisements sont de vrais croisements, et l'évolution envisagée est toujours adiabatique, au sens que nous avons défini dans la première partie, l'atome restant toujours dans le même état stationnaire.
- En revanche, dans les alcalins, le potentiel total comprend en outre un terme de cœur, qui a généralement la symétrie sphérique, mais pas la symétrie parabolique : les états qui se croisent, s'ils sont de même $|m|$, sont couplés entre eux, ce qui donne lieu à un " anticroisement", ou "croisement évité", dont la largueur dépend bien sur de l'intensité du couplage. Leur ordre de grandeur [130], pour les valeurs de n qui nous intéressent, est généralement d'un facteur au moins ~ 10 inférieur à celui des déplacements d'énergie en champ nul — donnés part les défauts quantiques — des états sphériques impliqués[1].

Les ordres de grandeur correspondants sont tels que, pour les vitesses de branchement utilisées dans nos expériences, qui sont de 10^8 à 10^9 $V/cm/s$, le passage sur ces anticroisements est adiabatique, dans le domaine de n qui nous concerne, seulement pour les états de $|m|$ faibles, correspondant aux valeurs de ℓ dont les défauts quantiques sont d'ordre comparable à l'unité, c'est à dire aux orbites pénétrantes. En revanche, il sera purement diabatique, et donc "hydrogénoïde" pour le plus grandes valeurs de m, et pour le lithium, sur lequel portent nos expériences, dès que $|m| \leq 2$. On pourra se reporter à la référence [121] pour une mise en évidence expérimentale des deux régimes.

Il faut compléter ces observations par une remarque importante sur la nature de l'état initialement excité : nous avons supposé que c'était un état *Stark* déterminé, ce qui n'est pas forcément le cas. Dans la pratique, deux situations vont se présenter :

- l'état "initial" a été préparé par excitation optique directe, en champs nuls : c'est alors un état de faible moment angulaire, donc de défaut quantique relativement important ; il est alors suffisamment séparé du multiplet hydrogénoïde pour évoluer de façon adiabatique, et au fur et à mesure de l'augmentation du champ, il s'identifie progressivement à un état *Stark* ;
- l'état initial a été excité dans des champs électrique et/ou magnétique suffisant pour lever la dégénérescence coulombienne, et il s'agit donc d'un état de type parabolique pour lequel les considérations ci- dessus s'appliquent directement.

Signalons toutefois que le processus ainsi décrit peut être affecté de façon dramatique

---

[130] *M.L.Zimmerman, M.G.Littman, M.M.Kash, D.Kleppner P.R.A. 20, 2251 (1979)*

[1] D'après la réf. [130], l'ordre de grandeur des anticroisements, pour des défauts quantiques pas trop grands (Li, Na) est donné par la formule semi empirique $\Delta E \sim 2\delta/n^4$.

[121] W.E.Cooke, T.W.Gallagher P.R.A 17, 1226 (1978)

dans le cas où il a lieu en présence d'un champ magnétique[2] : il s'agit alors d'un processus inverse de celui de la préparation adiabatique des états circulaires en champs croisés, qui est susceptible de détruire ceux-ci [131] ; nous reviendrons longuement sur cette question au I.D.4.c ci-dessous.

Les caractéristiques générales que nous venons de rappeler montrent donc qu'il est généralement possible d'attribuer à chaque état expérimentalement accessible, qu'il soit de type sphérique ou parabolique, un champ d'ionisation caractéristique, et donc d'identifier chaque pic[1] des spectres d'ionisation à un état de *Rydberg* donné.

I.D.3.c — Processus responsables de l'ionisation

Nous allons ici reprendre brièvement les résultats expérimentaux et les conclusion de l'article de *M.G.Littman*, *M.M.Kash*, et*D.Kleppner* cité en réf. [129], en nous appuyant en même temps sur le paragraphe (théorique) 3.II de la thèse de *D.Delande* [53].

Au delà du modèle semi-classique et très approximatif du point-col conduisant à l'équation (1), il est important de pouvoir identifier le ou les processus responsable(s) de l'ionisation, c'est à dire l'origine physique des couplages entre les états discrets et le continuum. Là encore, il est nécessaire de distinguer si l'on a affaire à l'hydrogène ou à un alcalin, mais cette fois, les résultats seront nettement différents.

Dans l'hydrogène, la séparabilité en coordonnées paraboliques conduit à étudier deux problèmes à une dimension, qui ne sont couplés que par l'intermédiaire des constantes que sont l'énergie et les constantes de séparation Z_1 et Z_2. L'un d'entre eux (soit ξ pour un champ positif) à lieu dans un potentiel effectif purement attractif, et ne donne donc lieu qu'à des états liés, tandis que l'autre comporte une partie répulsive pour les grandes valeurs de η, et comporte donc à la fois un spectre d'états quasi-liés dans la partie attractive, du moins pour des énergies inférieures au maximum de la barrière du potentiel, et un spectre continu d'états de diffusion, les uns et les autres étant bien sûr couplés par effet tunnel à travers la barrière correspondante. Ce couplage par effet tunnel avec les états du même potentiel (mêmes valeurs de $|m|$ et de Z_2) est cependant le seul possible, à cause des règles de sélection déjà évoquée au paragraphe précédent.

La hauteur de la barrière de potentiel considérée est nécessairement supérieure ou égale à celle du potentiel au point col, et qu'elle y est nettement supérieure pour des grandes valeurs de $|m|$ ou de Z_1, c'est à dire de n_1 et donc les valeurs **négatives** de k, qui est un invariant adiabatique. On en déduit d'une part que le seuil d'ionisation, à $|m|$ fixé, est nettement supérieur à la limite classique pour les états dont l'énergie augmente en fonction du champ électrique, alors qu'il s'en rapproche pour des états dont l'énergie diminue, et d'autre part qu'à k fixé, il augmente avec $|m|$ (*cf.* Fig. I.33 ci-dessous).

---

[2] Si toutefois celui-ci n'est pas rigoureusement parallèle au champ électrique

[131] *J.Hare, M.Gross P.R.L 61, 1938 (1988)*

[1] La coexistence des processus diabatique et adiabatique peut cependant donner lieu à plusieurs pics d'ionisation pour certains états.

Pour un alcalin, on peut bien sûr en première approximation faire la même analyse, mais la différence vient de l'existence du couplage qui existe entre les états quasi-discrets et d'autres continuums d'énergie inférieure, correspondant par exemple à d'autres valeurs de k, par l'intermédiaire des effets de cœur. Cela se traduit par le fait que les atomes alcalins ont contrairement à l'hydrogène plusieurs canaux possibles pour s'ioniser, le canal hydrogénoïde associé à l'effet tunnel, et les autres, qui peuvent être mis en parallèle avec les processus d'autoionisation dans les systèmes à plusieurs électrons actifs (atomes ou molécules). *D.Kleppner* et ses collaborateurs ont ainsi montré à partir de données expérimentales, dans l'article cité au début de paragraphe, que l'ionisation des états de $|m| = 1$ du lithium présente effectivement des caractéristiques dues à ce double processus. Ils observent en effet distinctement trois régimes lorsqu'ils augmentent la valeur du champ électrique, le premier correspondant aux états stables au sens ordinaire, le second, qui débute précisément au seuil semi-classique (ionisation au point-col) légèrement modifié pour tenir compte de la barrière centrifuge [128], qui correspond à des champs qui ionisent effectivement les états considérés mais avec des taux d'ionisation relativement faibles compris entre $3 \cdot 10^5\ s^{-1}$ et quelques $10^8\ s^{-1}$, c'est à dire des temps d'ionisation qui restent comparables à la durée de vie radiative des états considérés, et enfin un troisième régime, qui correspond bien aux prédiction théoriques de l'hydrogène (ionisation par effet tunnel), avec une augmentation très rapide du taux d'ionisation, se traduisant par la dissolution complète des résonnances dans le continuum lorsque on atteint des champs pour lesquels l'état quasi-discret cesse d'exister...

On peut se faire une image semi-classique relativement satisfaisante de ce phénomène en considérant que les symétries de l'atome d'hydrogène lui permettent d'avoir un mouvement multi-périodique sur des orbites fermées stables même au dessus du point col, si ces orbites ne rencontrent pas le point col, mais restent confinées dans un domaine où elles voient un potentiel purement attractif, alors que dans les alcalins, l'existence des effets de cœur, même petits, va se traduire par le fait que ces orbites perturbées vont occuper un plus grand volume de l'espace des phases, et ne peuvent donc pas " rater" le point col, le taux d'ionisation correspondant reflétant le temps mis pour l'atteindre. C'est donc ce processus qui est à l'origine du régime intermédiaire mis en évidence par les expériences précitées, et on est ainsi conduit, à partir de ses résultats, à évaluer à quelques millions de périodes coulombiennes ($\Gamma \sim 3 \cdot 10^5\ s^{-1}$et $\Omega/2\pi \sim 1\ THz$) le temps mis par l'orbite pour rencontrer le point-col où se produit l'ionisation, ce qui est effectivement compatible avec l'image perturbative proposée.

Expérimentalement, la coexistence de ces deux processus se traduit pour les alcalins par des seuils d'ionisation qui, pour les plus faibles valeurs de $|m|$, essentiellement celles correspondant à des orbites pénétrantes, sont nettement plus faibles que ceux prédits par la théorie hydrogénoïde. Par contre, pour les états de grand moment angulaire, qui, grâce à leur localisation loin du cœur ne ressentent pour ainsi dire pas sa présence, les seuils d'ionisation sont en bon accord avec la théorie de l'hydrogène.

Notons que cet effet d'abaissement du seuil concerne finalement les mêmes états que les effets de transitions au croisements de niveaux, et que, mise à part l'éventuelle apparition de plusieurs pics d'ionisation pour le même état, c'est ce dernier effet qui sera ale plus visible...

I.D.3.d — Peut-on définir précisément les seuils d'ionisation ?

Depuis le début de ce paragraphe nous avons utilisé par commodité les termes de "seuils d'ionisation" ou de "champ critique", alors que la théorie ne permet en réalité de définir que des probabilités d'ionisation par unité de temps, ou taux d'ionisation. L'utilisation, en toute rigueur abusive, de ces termes qui relèvent d'images semi-classiques erronées, si elle a été entérinée par un long usage, est en fait justifiée du point de vue expérimental par le fait que, dans le domaine de l'ionisation hydrogénoïde (i.e. par effet tunnel), les taux d'ionisation varient extrêmement rapidement avec le champ électrique, une variation de 10% du second entraînant typiquement une modification des premiers par un facteur 10. Cette dépendance très rapide est bien sûr caractéristique de l'effet tunnel, et s'obtient par exemple en utilisant l'approximation $\mathcal{BKWJ}$ (*cf.* I.A.3) pour obtenir les probabilités d'ionisation [122] : celle-ci donne, à un préfacteur près, une dépendance exponentielle dans les paramètres de la barrière, et donc dans une certaine fonction du champ électrique.

Il n'en reste pas moins que si l'on veut pourtant mesurer des champs d'ionisation et les comparer avec la théorie ou entre deux expériences, il serait souhaitable de disposer d'une définition quantitative univoque. Nous allons présenter ici un petit modèle simple qui semble en fournir un moyen, que nous n'avons trouvé nulle part dans la littérature, et dont l'idée initiale est due à *G.Spiess*, lors de nos travaux communs sur l'excitation des états circulaires du baryum.

Considérons donc une population d'atomes qui, pour simplifier, mais la généralisation est triviale, sont tous dans le même état quantique, et qui sont situés dans le condensateur d'ionisation. Nous supposons en outre que l'on peut négliger les pertes d'atomes autres que celles dues à l'ionisation, et que les flux entrant et sortant sont eux-même négligeables. Cela est exact dans une expérience où l'excitation est pulsée, et où la distance parcourue depuis celle-ci par les atomes est suffisamment faible, mais est une approximation raisonnable si le déplacement moyen des atomes dans le temps que dure la partie utile de la rampe ($\sim 1mm$) est suffisamment petit devant la longueur du condensateur de détection ($\sim 2cm$). En utilisant en outre le fait que la probabilité d'ionisation $\Gamma(F)$ des atomes s'adapte de façon quasi-instantanée à la variation du champ électrique $F(t)$, l'équation d'évolution du nombre $N(t)$ des atomes s'écrit simplement :

$$\frac{dN}{dt}(t) = -\Gamma(F(t))N(t). \tag{I.D-2}$$

L'intégration de cette équation différentielle à variables séparables est immédiate, et il vient :

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\int_{t_0}^{t} \Gamma(F(t))dt\right); \tag{I.D-3}$$

on en déduit ensuite l'expression du signal d'ionisation, qui est proportionnel à dN/dt :

$$I(t) = I_0\Gamma(F(t)) \exp\left(-\int_{t_0}^{t} \Gamma(F(t))dt\right). \tag{I.D-4}$$

Cette expression décrit effectivement la forme d'un pic d'ionisation d'un niveau donné, et dans le cas de plusieurs niveaux, on aurait simplement plusieurs pics analogues, plus ou moins bien séparés selon les niveaux considérés, et — peut-être — les caractéristiques de la rampe de tension. La forme obtenue pour ces pics est relativement dissymétrique, ainsi qu'on l'observe dans l'expérience, le démarrage de l'ionisation étant déterminé par la croissance rapide de Γ, alors que $N(t)$ est encore très peu différent de N_0, tandis que l'arrière du pic, de forme essentiellement exponentielle, est en général plus long.

Ce qui est intéressant, dans la perspective de ce paragraphe, c'est la position du maximum du pic, qui est déterminée par $\ddot{N} = N\left(\dot{\Gamma} - \Gamma^2\right) = 0$, ce qui, en introduisant la durée de vie $T(F) = 1/\Gamma(F)$, et en utilisant la dépendance de F en temps d'écrit de façon plus parlante :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dF} \cdot \frac{dF}{dt} = -1. \qquad \text{(I.D-5)}$$

Ce résultat très simple d'apparence, qui est pourtant une équation implicite dont la solution n'est pas immédiate, fait cependant apparaître explicitement que l'instant du maximum de l'ionisation, aussi bien que le champ électrique correspondant, dépendent des conditions expérimentales, et spécialement de la pente de la rampe de champ, qui d'ailleurs est plus ou moins constante dans le domaine utile. On observe aussi que cet instant, ou ce "seuil d'ionisation", si on veut bien le définir ainsi, n'est pas déterminé par une condition sur la valeur de Γ lui-même, contrairement à ce que supposent la plupart du temps aussi bien les théoriciens que les expérimentateurs, mais sur sa variation par rapport au champ électrique. Cela est pleinement satisfaisant, puisqu'on peut alors, par l'équation (5), le relier à un paramètre expérimental bien défini, que l'on peut mesurer et faire varier de façon contrôlée.

Une fois que l'on a pu définir de façon quantitative et reproductible des seuils d'ionisation, il devient évidement intéressant de disposer d'une évaluation théorique de ceux-ci, que ce soit à des fins prédictives, ou pour comparer les résultat théoriques et expérimentaux. Cependant, le calcul de précis de ces taux d'ionisation, même dans l'hydrogène, est un problème relativement compliqué, qui n'a pas de solution analytique.

On dispose alors de deux méthodes numériques complémentaires, dont la première consiste dans une résolution des deux équations différentielles paraboliques évoquées plus haut, qui fournissent les états quasi-discret, et le continuum, la probabilité d'ionisation par effet tunnel étant alors déterminée par une approximation semi-classique ; et la seconde consiste en une diagonalisation explicite du hamiltonien en champ fort, combinée à la méthode de "rotation des coordonnées", qui permet de séparer les états du continuum proprement- dit des "résonances" qui sont des pôles complexes de la fonction de *Green*, dont la partie imaginaire n'est autre que la probabilité d'ionisation dans le champ correspondant. Indépendamment de leur limitations intrinsèques que nous ne discuterons pas, l'inconvénient de ces méthodes numériques est évidement de demander un calcul complet de toute la structure pour chaque valeur du champ électrique... Aussi n'est-il pas inutile de disposer d'une expression analytique — même approchée — de ces probabilités d'ionisation. A notre connaissance, l'expression la plus récente et la plus en accord avec

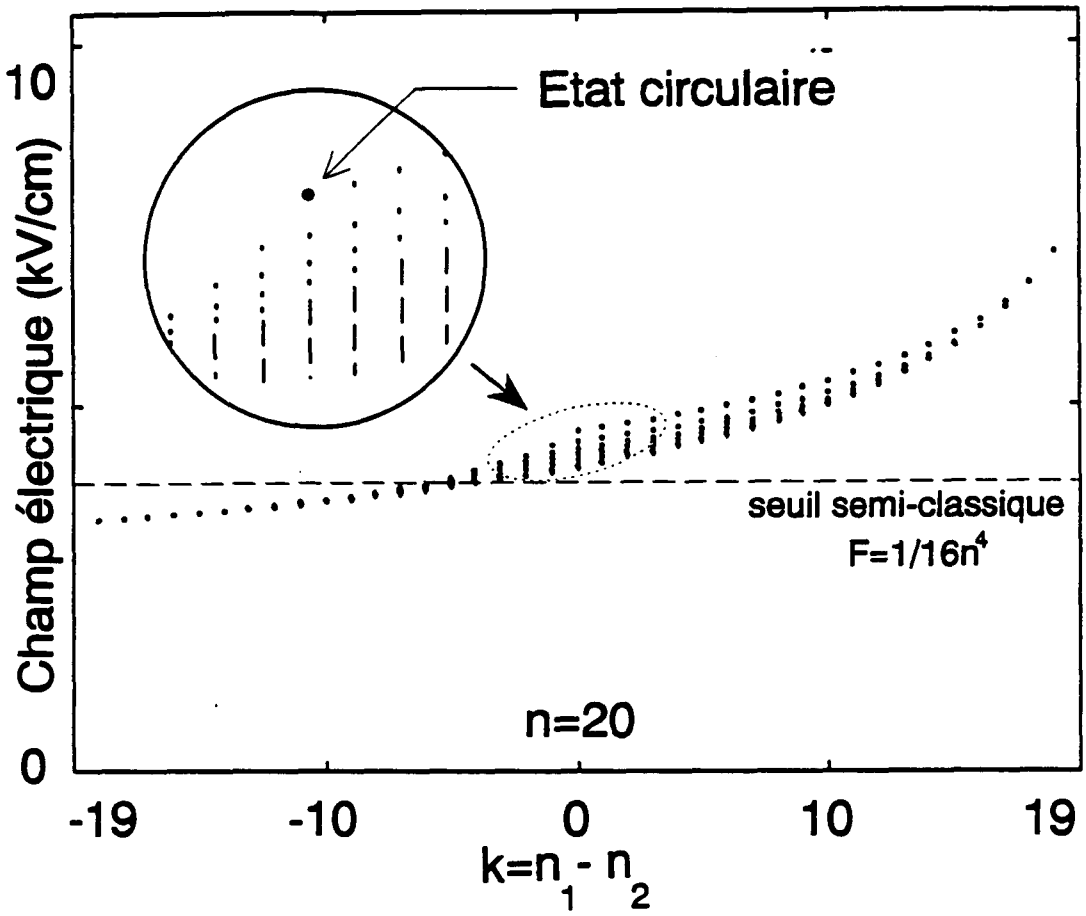


Figure n° 33 *Diagramme des seuils d'ionisation calculés à l'aide de la formule (6) et notre définition des seuils (5) pour l'ensemble des états paraboliques de* $n = 20$. *Le paramètre* dF/dt *est fixé à* $\sim 1\ kV/cm/\mu s$, *qui est l'ordre de grandeur typique dans nos expériences.*

les calculs numériques évoqués ci-dessus est celle donnée par *R.J.Damburg* et *V.V.Kolosov* en 1979 [125], et nous allons donc la rappeler ci-dessous.

Pour un état parabolique de nombres quantiques n, n_1, n_2, et m (avec $n_1+n_2+|m| = n-1$), la probabilité d'ionisation par unité de temps dans un champ électrique F est donnée par l'expression approchée (en unités atomiques) :

$$\Gamma_{DK}(F) = \frac{(4R)^{2n_2+m+1}}{n^3 n_2!\ (n_2+m)!} \exp\left[-\tfrac{2}{3}R - \tfrac{1}{4}n^3F\left(34n_2^2 + 34n_2m + 46n_2 + 7m^2 + 23m + \tfrac{53}{3}\right)\right], \quad \text{(I.D-6)}$$

où $R = (-2E_4(F))^{3/2}/F \sim 1/n^3F$ est une mesure de la hauteur de la barrière, E_4 étant l'énergie de l'état considéré, évaluée au quatrième ordre en perturbation. Notons bien que

[125] R.J.Damburg, V.V.Kolosov J.Phys.B 12, 2637 (1979)

cette expression est selon les termes des auteurs eux-mêmes, "semi-empirique", dans la mesure où elle résulte de l'extrapolation (exponentielle) en champ fort d'un résultat de type perturbatif obtenu en champ faible. Ils ont cependant vérifié que pour $n = 7$, les seuils obtenus en posant arbitrairement $\Gamma = 10^7\ s^{-1}$ coïncident avec ceux obtenus par calcul numérique dans une fourchette de 1.5%.

On notera sur le diagramme de la figure I.33, présentant les seuils d'ionisation ainsi obtenus, que l'état circulaire s'ionise dans un champ électrique nettement plus fort que tous les autres états de $n_1 = 0$, ce qui est un résultat déterminant pour la mise en œuvre de la méthode d'excitation en champ micro-onde [117] (*cf.* I.D.5 ci-dessous), mais que par contre il est beaucoup moins bien séparé des autres états de $n_2 = 0$, ce qui se manifeste effectivement dans la méthode d'excitation en champs croisés [131].

I.D.4 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champs Croisés

Initialement proposée dans les thèses de *J.Liang* [132] d'une part, et de *D.Delande* [53] d'autre part, et décrite en détail dans son principe par *J.C.Gay* et *D.Delande* dans la référence [133], cette méthode est celle qui met en jeu de façon la plus explicite les propriétés de symétrie, et, en même temps, celle qui semble se prêter le mieux à l'excitation vers des états circulaires d'autres atomes... Nous en avons effectué — sur le Lithium — la première réalisation expérimentale [131], et nous avons été conduits à la mettre ensuite en œuvre sur le Baryum, en collaboration avec le groupe de *G.Spiess* au CEA/SPAS à Saclay [134] [135]. Elle a depuis été utilisée par *D.Kleppner* et ses collaborateurs pour préparer des états circulaires de l'Hydrogène [136].

I.D.1.a — Principe de la méthode

L'idée fondamentale en est extrêmement simple et élégante, et repose sur les quelques clefs suivantes :

- dans la limite des champs faibles, le moment cinétique **L** et le vecteur de *Laplace-Runge-Lentz* réduit **A** décrivent le couplage de l'atome d'hydrogène l'un au champ magnétique, l'autre au champ électrique, et les spectres correspondants sont tout a fait similaires ;

---

[132] *J.Liang Thèse–Paris VI non-publié (1986)*

[133] *D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 5, 303 (1988)*

[131] J.Hare, M.Gross P.R.L 61, 1938 (1988)

[134] *M.Cheret, F.Roussel, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.Gross Europhys.L. 9, 231 (1989)*

[135] *F.Roussel, M.Cheret, L.Chen, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.G ross P.R.L 65, 3112 (1990)*

[136] *D.Kleppner non-publié*

- ces deux quantités sont étroitement liées par la structure de l'algèbre de symétrie dynamique, ainsi que cela est manifeste dans l'expression des deux générateurs indépendants $\mathbf{J}_{\pm}$;
- les états circulaires, de moment magnétique maximal, ne sont pas accessibles par excitation optique, alors que les états " linéaires" (ou "cigares") qui correspondent au moment électrique maximal ($m = 0$ $|k| = n - 1$) sont tout à fait accessibles.

Pourquoi ne serait-il pas possible d'exciter un état "linéaire" dans un champ électrique, et d'échanger ensuite le "couplage électrique" avec un "couplage magnétique", en laissant l'atome évoluer de façon adiabatique : le moment électrique doit alors diminuer au profit du moment magnétique, et l'atome "linéaire" se "circulariser" graduellement...

Plus rigoureusement, nous avons pu constater qu'en présence de deux champs électrique $\mathbf{F}$ et magnétique $\mathbf{B}$, et lorsque ceux-ci sont parallèles, l'état circulaire comme l'état linéaire sont des états stationnaires indépendamment de la valeur des champs : une telle configuration est donc sans espoir, et si l'on veut que cela marche, il faut nécessairement que les deux champs soient séparés par un angle non nul. Dans ce contexte, la configuration la plus simple et la plus attirante est celle où les **deux champs** sont **perpendiculaires** ; c'est effectivement celle qui a été initialement proposée, c'est celle que nous avons mise en œuvre expérimentalement, et c'est bien sûr de là que la méthode tire son nom. Nous montrerons cependant que l'orthogonalité des champs n'a en fait rien de crucial, et qu'elle permet simplement de rendre la condition d'adiabaticité aussi tolérante que possible ; par commodité, nous la supposerons cependant réalisée dans l'essentiel de la discussion qui va suivre.

La méthode des Champs Croisés est en fait très étroitement liée aux propriétés générales des états elliptiques que nous avons introduits au paragraphe I.C.6 ci-dessous. Rappelons que ces états, qui sont des états quasi- classiques généralisant les propriétés des états circulaires, s'obtiennent en quantifiant les deux générateurs $J_{\pm}$ selon deux axes distincts, et en donnant alors aux nombres quantiques $m_{\pm}$ les valeurs extrémales j ou $-j$. Ces états sont stationnaires lorsque les directions de quantification sont celles des champs effectifs $\mathbf{\Omega}_{\pm} \equiv \mathbf{\Omega}_{\mathbf{B}} \pm \mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}}$, et nous avons montré que parmi les quatre états elliptiques stationnaires pour une configuration donnée des champs, il y en a deux, caractérisés par le nombre quantique $p = +1$ qui ont une énergie extrémale (et qui sont non- dégénérés), et deux de nombre quantique $p = -1$, qui ont une énergie minimale en valeur absolue (*cf.* § I.C.6.c–d).

Or il apparait clairement que le comportement des états elliptiques "$p+$" est exactement celui que nous avons décrit "avec les mains" au début de ce paragraphe, et la méthode de Transfert Adiabatique en Champs Croisés consiste finalement dans les deux processus suivants :

- **Excitation optique des atomes, dans un champ électrique suffisamment fort pour qu'on sépare les différents niveaux *Stark*, vers l'un des deux niveaux extrémaux du multiplet, c'est à dire de l'un des deux états "linéaires"** $|\!| n, k = \epsilon(n-1)/2, m = 0 \rangle\!\rangle$ **, qui sont les deux états elliptiques $p+$ dans un champ électrique seul.**

- **Débranchement du champ électrique et, simultanément, branchement d'un champ magnétique perpendiculaire, le tout de façon ADIABATIQUE, c'est à dire suffisamment lentement pour que les atomes restent dans l'état elliptique de nombre quantiques $p = +1$, ϵ, ce qui a pour effet de modifier graduellement leur excentricité, jusqu'à l'obtention des atomes circulaires à l'annulation de F.**

Pour des raisons relativement impérieuses d'origine expérimentale que nous exposerons en temps utile, il nécessaire d'ajouter un troisième processus élémentaire aux deux premiers, qui consiste dans le :

- **Branchement DIABATIQUE d'un champ électrique, approximativement parallèle au champ magnétique, et suffisamment grand pour que l'influence du champ magnétique puisse être négligée dans la dynamique ultérieure des états ainsi préparés.**

Ce processus supplémentaire a pour effet de transformer l'état circulaire "en champ magnétique" *i.e.* de moment cinétique aligné sur le champ magnétique, qui est un état elliptique caractérisé par $p = +1$ et d'hélicité $\epsilon = \epsilon_+ = \epsilon_-$, en un état circulaire "en champ électrique", c'est à dire un état elliptique décrit par $p = -1$, et les hélicités $\epsilon = \epsilon_+ = -\epsilon_-$. Nous montrerons ci-dessous que les deux dernières étapes peuvent être envisagées de façon entièrement symétrique, et que la méthode de Transfert Adiabatique en Champ Croisée peut être considérée comme la succession d'un passage adiabatique et d'un passage diabatique dans le même diagramme de niveaux, ce point de vue, complémentaire de celui développé ci-dessus, permettant de mieux comprendre comment ont peut modifier aussi radicalement la forme de la fonction d'onde par des manipulations élémentaires des champs extérieurs !

I.D.1.b Condition d'Adiabaticité

Nous allons dans ici nous intéresser uniquement à la deuxième phase du processus, c'est à dire au passage "adiabatique" proprement dit, pour étudier, dans des conditions réalistes, le caractère plus ou moins exact de l'approximation adiabatique que nous avons faite dans l'exposé "de principe". Les conditions les plus "idéales" pour réaliser ce processus consistent évidement dans une diminution uniforme de l'angle $\eta = \mathrm{Arctg}(\Omega_F/\Omega_B)$ (*cf.* § I.C.6.d), qui varie donc $\pi/2$ à 0, tout en gardant Ω constant ; nous étudierons donc cette situation dans un premier temps. Cependant, à cause des difficultés expérimentales que pose l'utilisation de champs magnétiques variables, nous avons utilisé une autre approche, dans la quelle le champ magnétique est constant, et le champ électrique décroît, en sorte qu'on passe de conditions où $\Omega_F \gg \Omega_B$ (limite *Stark* ou couplage électrique dominant), à celles où $\Omega_F \ll \Omega_B$ (limite *Zeeman* ou couplage magnétique dominant) ; nous étudierons donc aussi dans ce cas les conditions d'adiabaticité.

D'après l'étude générale du I.C.6, et comme l'état de départ est un état cohérent, l'évolution du système dans des champs dépendant du temps peut être obtenue en résolvant les équations du mouvement classique pour **L** et **A** ou, plus simplement, pour $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$:

$$\frac{d\mathbf{J}_\pm}{dt} = \mathbf{\Omega}_\pm(t) \times \mathbf{J}_\pm \qquad \text{(I.D-7)}$$

Du fait de la géométrie particulière des champs croisés, $\mathbf{\Omega}_-$ se déduit à chaque instant de $\mathbf{\Omega}_+$ par un retournement d'axe Oz; comme cette propriété est aussi vérifiée à l'instant initial par $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$, on en déduit qu'elle l'est encore à tout instant ultérieur, et il suffit donc d'étudier le mouvement de l'un des deux moments cinétiques, soit $\mathbf{J}_+$ pour fixer les idées.

i) Transformation à Ω constant

On considère donc une variation des champs qui peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{\Omega_B} = \Omega \sin(\omega t)\mathbf{u}_z \\ \mathbf{\Omega_F} = \Omega \cos(\omega t)\mathbf{u}_x \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \mathbf{\Omega}_+ = \Omega\left(\cos(\omega t)\mathbf{u}_x + \sin(\omega t)\mathbf{u}_z\right) \tag{I.D-8}$$

(avec des valeurs typiques des champs, pour $\frac{\Omega}{2\pi} = 100\ MHz$ et $n = 25$:

$$\begin{aligned} F &= F_0 \frac{\Omega}{3/2n\Omega_0} \simeq 2\ V/cm \\ B &= B_0 \frac{\Omega}{2\Omega_0} \quad \simeq 70\ Gauss \end{aligned} \tag{I.D-9}$$

Les seuls paramètres expérimentaux sont les deux pulsations Ω et $\omega = \pi/2T$, où T est le temps du passage adiabatique. Le mouvement de $\mathbf{J}_+$ est donc simplement celui d'un moment cinétique précessant avec une pulsation constante Ω autour d'un **champ tournant** lui-même dans le plan xOz avec la pulsation constante ω.

Ce problème est en fait formellement analogue à celui que l'on résout, lorsqu'on étudie la résonance magnétique, ou encore (pour un spin 1/2) lorsqu'on étudie les oscillations de Rabi d'un système à deux niveaux, à l'approximation de l'onde tournante (*cf.* I.C.2.d par exemple). La solution s'obtient très simplement en passant dans le référentiel tournant à la pulsation ω autour de l'axe Oy, dans lequel le champ effectif — constant — agissant sur le moment cinétique s'écrit :

$$\Omega' = \Omega \mathbf{u}_Z + \omega \mathbf{u}_Y \tag{I.D-10}$$

dont les deux composantes correspondent respectivement au champ tournant initial qui est ainsi immobilisé, et au champ magnétique fictif lié au changement de référentiel. L'évolution classique du moment cinétique, qui, d'après la propriété dynamique fondamentale des états cohérents, décrit aussi, sans approximation, l'évolution de l'état atomique initial, est alors donnée par :

$$\begin{cases} J_X(t)/J = \dfrac{\omega}{A}\sin(At) \\ J_Y(t)/J = \dfrac{\omega\Omega}{A^2}(1 - \cos(At) \\ J_Z(t)/J = \dfrac{\Omega^2}{A^2} + \dfrac{\omega^2}{A^2}\cos(At) \end{cases}, \tag{I.D-11}$$

en prenant comme conditions initiales $\mathbf{J}(0) = J\mathbf{u}_Z(0) = J\mathbf{u}_z$, et en posant $A = \sqrt{\Omega^2 + \omega^2}$. A la fin du processus, l'angle Θ entre le moment et le champ (dans le référentiel du laboratoire) est donné par $\cos(\Theta) = J_Z\left(\frac{\pi}{2T}\right)$ d'où :

$$\sin(\Theta/2) = \sqrt{\frac{1-\cos(\Theta)}{2}} = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2+\Omega^2}} \sin\left(\frac{\pi}{4}\frac{\sqrt{\Omega^2+\omega^2}}{\omega}\right) \qquad \text{(I.D-12)}$$

Ce résultat, quoique apparemment exact, est relativement inattendu : il donne bien, dans la limite où $\Omega \gg \omega$, le fait que Θ est très petit ($|\Theta| \lesssim 2\omega/\Omega$), et l'état final est donc proche de celui que l'on prévoit dans la limite adiabatique, mais on n'obtient pas de dépendance **exponentielle** dans le rapport ω/Ω, comme on aurait pu s'y attendre. En réalité, le calcul ainsi présenté fait, par l'intermédiaire des conditions initiales, l'hypothèse implicite que la rotation du champ $\mathbf{\Omega}(t)$, est branchée de façon **soudaine** à l'instant $t = 0$, et l'angle obtenu en (9) résulte donc essentiellement de ce processus diabatique... Si l'on suppose, de façon plus physique, que la variation de $\mathbf{\Omega}(t)$ est branchée (puis débranchée) de façon infiniment dérivable en un temps T' tel que $T \gg T' \gg 2\pi/\Omega$, on peut montre que ce terme sera remplacé par un facteur exponentiel du type $exp(-\pi\Omega T')$, lequel peut assez aisément être rendu extrêmement petit si le rapport Ω/ω est suffisamment grand, et si la procédure expérimentale respecte cette condition de branchement progressif.

ii) Transformation à B constant

Considérons maintenant le cas où le champ magnétique est maintenu constant : c'est la situation que nous avons effectivement utilisée, en raison de la plus grande facilité à produire et contrôler des champs électriques variables dans le temps et/ou dans l'espace.

Avec un champ magnétique $B \sim 35\ G$ ($\Omega_B/2\pi \sim 50\ MHz$), on peut alors sans difficultés passer du couplage *Stark* pour $F \sim 10V/cm$ ($\Omega_F/2\pi \sim 500MHz$) au couplage *Zeeman* pour $F \sim 0.1V/cm$ ($\Omega_F/2\pi \sim 5MHz$). Comme nous le verrons ultérieurement, la dépendance en temps des champs peut être modélisée par :

$$\begin{cases} \mathbf{\Omega_B} = \Omega\mathbf{u}_z \\ \mathbf{\Omega_F} = \Omega exp(-Kt)\mathbf{u}_x \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \mathbf{\Omega}_+ = \Omega\left(exp(-Kt)\mathbf{u}_x + \sin(\omega t)\mathbf{u}_z\right)\ , \qquad \text{(I.D-13)}$$

et ce dans un intervalle de temps $[-T, T]$ tel que $T \sim 2.3/K \gg 2\pi/\Omega$, le passage du régime *Stark* au régime *Zeeman* s'effectuant ainsi au voisinage de $t = 0$, et les valeurs des champs à cet instant étant convenablement données par l'équation (). Ici encore, les deux paramètres expérimentaux sont les " pulsations" Ω et K, et le taux de diabaticité est avec une bonne approximation donné par :

$$\sin(\Theta/2) \simeq \exp\left(-\frac{\pi\Omega}{2K}\right) \qquad \text{(I.D-14)}$$

ce qui, d'après les expressions générales du I.C.6, correspond à taux transfert dans l'état circulaire de l'ordre de :

$$T \simeq \left(1 - exp\left(-\frac{\pi\Omega}{K}\right)\right)^{(n-1)},$$

l'exposant $(n-1)$ n'affectant pas vraiment l'efficacité du processus si Ω est suffisamment grand devant K (dans nos expériences, on a $\Omega/K \sim 500$).

I.D.4.c — Retour diabatique en Champ électrique dominant

et Rôle de l'Angle séparant les Champs F et B :

Conformément aux principes que nous avons énoncés pour la préservation des états circulaires, il est indispensable de fournir à ceux-ci un champ électrique "directeur", dont l'ordre de grandeur, dans nos expériences, est de $1V/cm$; de plus, les atomes de *Rydberg* étant finalement détectés par la méthode d'ionisation par champ électrique, il est absolument nécessaire, à un moment où à un autre, de repasser en champ électrique dominant. Or, dans la Méthode des Champs Croisés exposée ci- dessus, les états circulaires sont produits avec leur moment angulaire aligné le long du champ magnétique (ce sont des états de type $p+$. En théorie, partant d'une situation où le champ électrique est nul, il suffirait d'appliquer un champ électrique parallèlement au champ magnétique : puisqu'en champs parallèles les états stationnaires sont les états paraboliques, cela ne devrait pas poser de problème particulier... La réalité expérimentale est tout autre, dans la mesure où il est à peu- près impossible de créer un champ électrique rigoureusement parallèle au champ magnétique, ne serait-ce que parce qu'à à la fin du processus de "circularisation", il n'est pas rigoureusement nul, mais possède encore une petite composante transverse... Il est donc indispensable d'envisager le processus le plus général, où les deux champs font un angle petit mais non-nul ; on doit, par ailleurs, et c'est à peu près le même problème, se demander ce que devient tout ce que nous avons étudié ci-dessus si les champs "croisés" ne sont pas rigoureusement perpendiculaires...

Le formalisme général de description de l'atome d'hydrogène, dans la limite des champs faibles, en terme des générateurs $\mathbf{J}_{\pm}$, que nous avons rappelé aux I.B.3 et I.C.5, permet de connaître, sans aucun calcul, la position des niveaux d'énergie, et ce pour toutes les configurations possibles. Nous avons tracé, sur la figure I.34, les diagrammes de niveaux que l'on obtient en passant de E seul à B seul, pour différents angles compris entre 0 et 90° (les valeurs comprises entre 90° et 180° se ramènent en effet à ceux-ci en changeant simplement le signe de $\mathbf{F}$, c'est à dire en interchangeant les évolutions respectives de $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$).

Cela permet de constater qu'il n'y pas de solution de continuité entre les deux cas extrêmes, et que les diagrammes correspondant s'obtiennent par déformation continue, bien que le diagramme en champs croisés ne présente aucun croisement de niveaux, alors que celui des champs parallèles en comporte un très grand nombre, du fait de l'échange des couplages électrique et magnétique, donc des nombres quantiques k et m, et en particulier des états elliptiques $p+$ et $p-$.

Dans le domaine des angles proches de 0°, on constate que ces nombreux croisements de niveaux sont de deux natures différentes : la plupart d'entre eux sont de vrais croisements entre des états de symétries différentes, et le restent en champs non exactement parallèles ; en revanche, ceux qui se produisent pour $\Omega_F \simeq \Omega_B$, et qui correspondent à des croisements multiples entre tous les états ayant la même valeur de M_+ (*i.e.* de $m+k$ pour les champs parallèles), deviennent des **anticroisements** dès que l'angle entre les deux champs n'est plus nul.

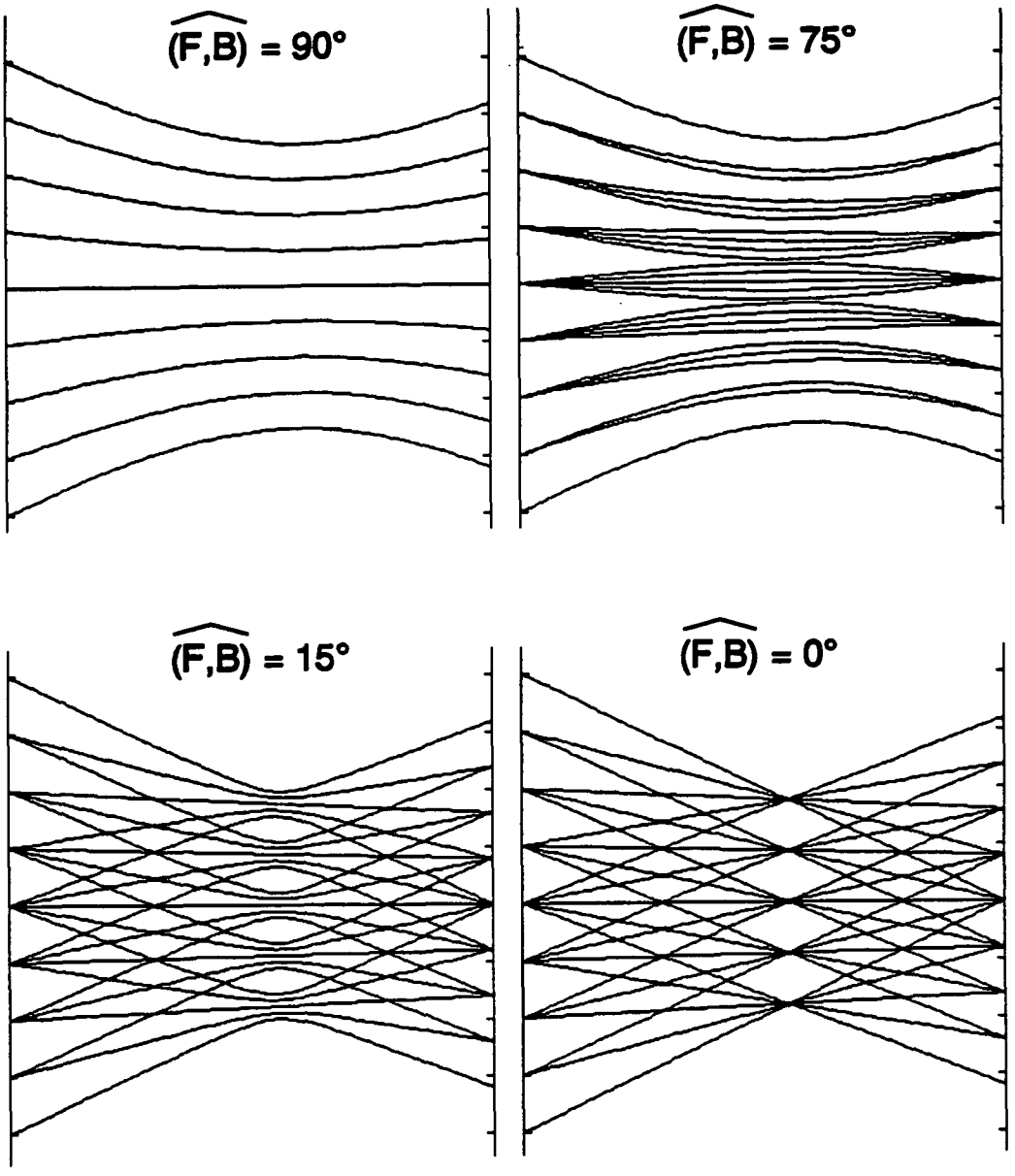


Figure n° 34 *Diagrammes des niveaux d'énergie d'une multiplicité de n donné (ici $n = 5$) en champs simultanés, pour différents angles entre eux. Dans ces diagrammes, et lorsqu'on va de la gauche vers la droite, le champ électrique décroît vers zéro et le champ magnétique croît à partir de zéro.*

L'existence de ces anticroisements est liée au fait que le passage du domaine *Stark* au domaine *Zeeman*, correspond au "retournement" du vecteur $\mathbf{\Omega}_- = \mathbf{\Omega_B} - \mathbf{\Omega_F}$ qui, d'opposé à **F**, devient parallèle à **B**, donc approximativement opposé à sa valeur initiale : dans le cas des champs parallèles, la fréquence Ω_- passe par zéro pour $\Omega_F = \Omega_B$, et tous les états de même M_+ sont donc dégénérés ; dans le cas général, l'anticroisement correspond

simplement au moment où Ω_- prend sa valeur **minimale**, que l'on calcule aisément dans quelques cas simples :

$$\Omega_{-\ min} = \left| \begin{array}{lll} \Omega_B \sin\theta & \text{à } B = Cste & \text{pour } \Omega_F = \Omega_B \cos\theta \\ \Omega_F \sin\theta & \text{à } F = Cste & \text{pour } \Omega_B = \Omega_F \cos\theta \\ \Omega\sqrt{2}\sin\dfrac{\theta}{2} & \text{à } \Omega = \sqrt{\Omega_B^2 + \Omega_F^2} = Cste & \text{pour } \Omega_F = \Omega_B \end{array} \right. \qquad \text{(I.D-15)}$$

Nous voyons ainsi comment la taille de ces anticroisements augmente avec l'angle entre les deux champs, de zéro pour des champs parallèles, jusqu'à devenir comparable à l'intervalle entre les niveaux pour des champs faisant un angle important...

A l'opposé, dans le cas de deux champs presque perpendiculaires, on constate que la dégénérescence spécifique des champs croisés est levée, ce qui donne une "structure fine" à chacun des niveaux définis en champs perpendiculaires par la donnée de $M_+ + M_-$ (*cf.* I.C.6.d ci-dessus), laquelle est due à la non égalité entre les deux fréquences Ω_+ et Ω_-; la "petite" fréquence de *Bohr* ω_- qui apparaît ainsi est donnée par :

$$\begin{aligned} \omega_- = \Omega_+ - \Omega_- &= \frac{\Omega_+^2 - \Omega_-^2}{\Omega_+ + \Omega_-} = \frac{2\Omega_B\Omega_F\cos\theta}{\Omega_+ + \Omega_-} \\ &\simeq \frac{\Omega_B\Omega_F}{\sqrt{\Omega_B^2 + \Omega_F^2}}\cos\theta \quad \text{pour} \quad \theta \sim \frac{\pi}{2} \end{aligned} \qquad \text{(I.D-16)}$$

elle est donc **maximale** pour $\Omega_B \simeq \Omega_F$, et augmente lorsque l'angle θ s'écarte de $\pi/2$.

Nous pouvons maintenant interpréter le diagramme de niveaux pour des valeurs quelconques de l'angle θ, sans qu'il soit nécessairement proche de l'une des deux valeurs extrêmes.

• Dans le régime où l'un des deux champs est dominant, la multiplicité de nombre quantique principal n se scinde en $2n-1$ multiplets, caractérisé chacun une valeur du nombre quantique $M_+ + M_-$, et séparés l'un de l'autre par la fréquence $\omega_+ = \Omega_+ + \Omega_-$, $\simeq \Omega_B$ ou $\simeq \Omega_F$ selon celui des deux champs qui est dominant, et chacun de ces multiplets est constitué de niveaux qui se distinguent par le nombre quantique $M_+ - M_-$, séparés par la fréquence ω_-, qui est alors donnée par la projection du plus petit des deux champs sur le plus grand, et on a donc $\omega_- \ll \omega_+$; notons que c'est exactement le résultat que l'on obtiendrait en traitant le plus petit des deux champs en perturbations.

• Lorsqu'on entre dans le régime intermédiaire, où les deux champs sont comparables, on constate aisément que ω_- augmente, tandis que ω_+ diminue, ce qui peut amener un certain nombre de niveaux à se croiser, et fait se rapprocher les niveaux de même nombre quantique $M_+ - M_-$, sans qu'ils puisent jamais se croiser puisque ω_+ ne peut pas s'annuler. Si l'angle θ entre les deux champs est suffisamment grand, les multiplets de même $M_+ + M_-$ restent relativement séparés, et la structure est relativement comparable à celle des champs perpendiculaires ; par contre, pour des valeurs de θ plus petites, et lorsqu'on a $\Omega_F \simeq \Omega_B$, à un éventuel facteur $\cos\theta$ près, ω_+ et ω_- deviennent du même ordre de grandeur, ce qui correspond à $\Omega_- \ll \Omega_+$, et les différents niveaux sont alors — transitoirement — rassemblés autour des n anticroisements des n états de même M_+.

Si nous revenons maintenant à ce qui nous concerne directement, à savoir l'évolution des états elliptiques dans ces transformations, nous constatons que l'évolution adiabatique "en champs croisés" qui nous a conduit des états linéaires aux états circulaires peut tout aussi bien être réalisée dans des champs faisant un angle beaucoup plus faible, pourvu que l'évolution reste purement **adiabatique**, y compris bien sûr au niveau des anticroisements ; la taille des ces anticroisements variant approximativement comme $\sin\theta$, la configuration des champs perpendiculaires est donc bien la plus favorable, mais n'est en rien impérative. Inversement, le retour en champ électrique que nous voulons réaliser, doit évidement conserver aux états ainsi obtenus leur caractère circulaire, et correspond bien à une transformation des états elliptiques $p+$ en états $p-$, faute de quoi on reviendrait purement et simplement aux états linéaires initiaux. Or il apparaît clairement sur la figure I.34 que les états $p+$ et $p-$ de même ϵ participent au même anticroisement multiple avec tous les autres états vérifiant $M_+ = \epsilon(n-1)/2$, et qu'ils sont situés aux deux extrêmes du multiplet correspondant : leur échange implique donc un comportement purement **diabatique** au niveau cet anticroisement, et celui-ci sera d'autant mieux réalisé que le champ électrique sera appliqué de façon soudaine, et que celui ci sera mieux aligné avec le champ magnétique.

Du point de vue dynamique, le problème est donc celui du **retournement diabatique** de $\mathbf{\Omega}_-$, le vecteur $\mathbf{\Omega}_+$ ne subissant pour sa part qu'un infime modification, et l'évolution corrélative de $\mathbf{J}_+$ pouvant être considérée comme totalement adiabatique ; les résultats généraux du I.C.6 s'appliquent donc aisément au seul vecteur $\mathbf{J}_-$. Si l'on suppose, comme c'est effectivement la cas dans notre expérience, que $\mathbf{B}$ est constant et que $\mathbf{F}$ croît linéairement avec le temps : $\mathbf{\Omega}_F = \boldsymbol{\alpha} t$, l'anticroisement étant alors atteint en un temps t_c tel que $\|\alpha\| t_c = \Omega_B \cos\theta$, auquel Ω_- prend sa valeur minimale (*cf.* équ. (15)), et le taux de diabaticité est exactement celui calculé par *Landau* et *Zener*, caractérisé par l'angle final Θ entre $\mathbf{\Omega}_-$ et $\mathbf{J}_-$ qui, d'après l'Appendice D_I, est donné par :

$$\cos^2(\Theta/2) = exp\left(-\frac{\pi\Omega_-^2(t_c)}{4\|\alpha\|}\right) = exp\left(-\frac{\pi\Omega_B^2\sin^2\theta}{4\|\alpha\|}\right) = exp\left(-\frac{\pi\Omega_B t_c \sin^2\theta}{4\cos\theta}\right) \quad \text{(I.D-17)}$$

Un retournement purement diabatique correspond à $\Theta \simeq \pi$, et donc à $\cos(\Theta/2) \ll 1$; plus quantitativement, si l'on reporte la valeur de Θ ainsi obtenue dans l'expression (I.C-93) des états cohérents du moment cinétique $\mathbf{J}_-$, le taux de diabaticité est donné par le poids de l'état $|j, -j\rangle$, soit :

$$T = \left(\cos^2(\Theta/2)\right)^{(n-1)} = exp\left(-\frac{\pi\Omega_B t_c (n-1)\sin^2\theta}{4\cos\Theta}\right) \quad \text{(I.D-18)}$$

I.D.5 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champ Micro-Onde

I.D.5.a — Principe de la Méthode

Le principe de la méthode d'excitation des états circulaires en champ micro-onde est à priori très différent de celui de la méthode des champs croisés. Elle est, rappelons-le, la première méthode à avoir été effectivement mise en œuvre expérimentalement [117], elle a permis les premières expériences sur les états circulaires [*R.G.Hulet,E.S.Hilfer,D.KleppnerP.R.L.*55,2137(1985)]118 [137], et nous continuons à l'utiliser dans nos expériences de spectroscopie [138] [139] [140], essentiellement parce que le champ magnétique requis par la Méthode des Champs croisés serait très préjudiciable au caractère métrologique de nos mesures.

Le principe en a bien sûr été décrit dans l'article original de *R.G.Hulet* et *D.Kleppner*, et a de plus été repris dans le thèse de *J.Liang*. Nous n'en ferons donc ici qu'un rappel rapide, assorti de quelques remarques supplémentaires que l'on ne trouve dans aucune des deux sources ci-dessus.

La Méthode Micro-onde fait partie des méthodes dans lesquelles le moment cinétique nécessaire à l'excitation des états circulaires est apporté par des photons, c'est à dire par l'intermédiaire du rayonnement électromagnétique. Comme nous l'avons dit en introduction, il n'est évidement pas question de procéder à une excitation en échelons, qui aurait le double inconvénient de nécessiter un très grand nombre de sources, et de n'exciter dans l'état choisi qu'une fraction infime de la population atomique disponible.

- La première idée importante consiste à utiliser l'effet *Stark*, et plus particulièrement le caractère pseudo-harmonique de celui-ci (au moins pour des états hydrogénoïdes), pour lever la dégénérescence de la multiplicité considérée, et pouvoir induire, à l'intérieur de celle-ci toutes les transitions nécessaires, à l'aide d'une seule source, qui en raison de l'ordre de grandeur des fréquences *Stark*, est une source radio-fréquence ou micro-onde. Dans la pratique, à cause de la nécessité expérimentale de bien séparer les niveaux *Stark* les uns des autres pour l'excitation optique, et pour une autre raison qui apparaitra plus loin, on travaille toujours dans des champs relativement forts, et les fréquences employées sont effectivement des micro-ondes centimétriques ou millimétriques ($\nu \sim 10GHz$ dans nos expériences, et$\sim 30GHz$ dans celle du *MIT*).
- La seconde idée importante, peu familière dans le domaine optique, mais très courante dans le domaine radio- fréquence précisément, consiste à réaliser **un passage adiabatique**

---

[117] R.G.Hulet, D.Kleppner P.R.L 51, 1430 (1983)

[137] *J.Liang, M.Gross, P.Goy, S.Haroche P.R.A 33, 4437 (1986)*

[138] *M.Gross, J.Hare, P.Goy, S.Haroche "Frequency Standard and Metrology" Ed. A.de Marchi Procedings Springer V. (1988)*

[139] *M.Gross, J.Hare, P.Goy, S.Haroche "The Hydrogen Atom" Ed. G.F.Bassani, M.Inguscio, T.W.Hänsch Procedings Springer V. (1989)*

[140] *A.Nussenzweig, J.Hare, A.M.Steinberg, L.Moi, M.Gross, S.Haroche Europhys.L. 14, 755 (1991)*

sur les transitions considérées, plutôt que de les saturer successivement ou simultanément, ce qui représenterait une diminution dramatique de l'efficacité. Il s'agit donc, exactement comme en résonance magnétique, nucléaire ou électronique, de balayer la fréquence de l'onde de façon continue et suffisamment lente pour que le passage à résonance se traduise par une inversion de population complète entre les deux niveaux considérés, ce que l'on représente généralement par le retournement d'un spin (fictif ou non). Nous verrons bientôt que le rôle de ce spin est joué précisément par l'un des moments $J_{\pm}$.

• La possibilité d'un tel passage adiabatique peut se comprendre en considérant le diagramme des niveaux d'énergie de l'"atome habillé", c'est à dire ici du système constitué par l'atome de *Rydberg* placé dans un champ électrique statique (en se limitant à une seule multiplicité de nombre quantique principal n), et par le rayonnement micro-onde, représenté par un mode du champ électromagnétique, de pulsation $\Omega_{mo} \simeq \Omega_F$, et dont la polarisation est simplement supposée perpendiculaire au champ électrique statique. En l'absence de couplage entre l'atome et les photons, les états correspondants sont des produits tensoriels $\| n, k, m \rangle\!\rangle \otimes | N \rangle$, d'énergie $E = E_0 + k\Omega_F + N\Omega_{mo}$, et au passage à résonance, tous les états correspondant à la même valeur du nombre quantique $M = k+N$ se croisent sans interagir. En raison cependant du couplage dipolaire électrique, tous ces niveaux sont couplés, ce qui donne lieu à un anticroisement multiple relativement complexe. Si l'on s'intéresse en particulier au multiplet comprenant, entre autres, les états stationnaires qui, loin de résonance se confondent avec $| n, -(n-1), 0 \rangle\!\rangle \otimes | N \rangle$ et $\| n, 0, \pm(n-1) \rangle\!\rangle \otimes | N - (n-1) \rangle$, on constate aisément que :

i) au dessous de résonance, c'est la premier de ces états qui a l'énergie la plus basse, et le second l'énergie la plus haute, tandis qu'au dessus, la situation est inversée ;

ii) ces deux états ne sont pas directement couplés l'un à l'autre, mais le sont indirectement par l'intermédiaire de tous les états du même multiplet qui, hors résonance, s'écrivent $| n, -(n-1) + |m|, m \rangle\!\rangle \otimes | N - |m| \rangle$, et ne peuvent donc pas se croiser puisqu'ils sont repoussés par ceux-ci dont les énergies sont toujours comprises entre les leurs.

On comprend ainsi, au moins qualitativement, comment l'excitation optique de l'état linéaire $\| n, -(n-1), 0 \rangle\!\rangle$ en présence de la micro-onde sub- résonnante, suivie d'un passage, suffisamment lent pour être adiabatique, sur la résonance, permet de transférer les atomes vers les états circulaires $| n, 0, \pm(n-1) \rangle\!\rangle \equiv | n, \ell = (n-1), m = \pm\ell \rangle$, au cours d'un processus impliquant les états habillés $\| n, -(n-1) + |m|, m \rangle\!\rangle \otimes | N - |m| \rangle$, ce qui correspond bien à l'absorption successive de $n-1$ photons micro-onde. La largeur des anticroisements, et donc la vitesse à laquelle on peut passer dessus tout en restant dans les conditions de passage adiabatique, est bien sur reliée à l'intensité du couplage, et donc, en définitive, à l'intensité du champ micro-onde utilisé.

I.D.5.b — Analogie avec la Méthode des Champs Croisés

Comme c'est bien connu, il existe une très forte analogie entre le formalisme de l'atome habillé, et la méthode de passage dans le référentiel tournant, les deux méthodes étant rigoureusement équivalentes dans le cas d'une onde polarisée circulairement. Nous allons montrer maintenant que si l'on décrit effectivement le passage adiabatique correspondant

dans le référentiel tournant, il se ramène à une transformation adiabatique des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ comme pour la méthode des champs croisés.

Dans le référentiel du laboratoire, les champs vus par l'atome sont donc les suivants :

- le champ électrique uniforme statique $\mathbf{F} = F\mathbf{u}_z$, correspondant au vecteur pulsation $\mathbf{\Omega_F} = -\frac{3}{2}n\mathbf{F}$,
- le champ micro-onde, dont le champ électrique $\mathbf{E}$ (le couplage qui nous intéresse est purement dipolaire électrique) est polarisé circulairement dans le plan perpendiculaire au champ statique, et se manifeste donc comme un champ électrique tournant avec la pulsation Ω_{mo}.

Nous supposerons dans ce qui suit, pour fixer les idées, que $F < 0$ et $\Omega_{mo} > 0$, ce qui correspond au cas de la figure I.35. Si on se place alors dans le **référentiel tournant** avec la pulsation $\mathbf{\Omega}_{mo} = \Omega_{mo}\mathbf{u}_z$, en sorte que le champ électrique $\mathbf{E}$ soit immobilisé, les champs vus par l'atome sont maintenant :

- un champ électrique statique $\mathbf{F}' = \mathbf{F} + \mathbf{E}$, associé à la pulsation $\mathbf{\Omega_F} = \mathbf{\Omega_F} + \boldsymbol{\omega}_\mathbf{E}$, qui est donc légèrement oblique par rapport à l'axe des Z,
- le champ magnétique fictif dû au mouvement de rotation, qui d'après le Théorème de *Larmor*, s'écrit $\mathbf{B} = m/q\Omega_{mo}\mathbf{u}_z$, en sorte que le vecteur pulsation correspondant soit exactement celui de la rotation, soit $\mathbf{\Omega_B} = \mathbf{\Omega}_{mo}$.

Les seuls effets dynamiques du changement de référentiel étant décrits par l'introduction du champ magnétique fictif, le hamiltonien du système s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + \mathbf{L}\cdot\mathbf{\Omega}_{mo} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{\Omega}'_\mathbf{F} \\ &= H_0 + \mathbf{J}_+\cdot\mathbf{\Omega}_+ + \mathbf{J}_-\cdot\mathbf{\Omega}_- \end{aligned}, \tag{I.D-19}$$

où les champs effectifs $\mathbf{\Omega}_\pm$ sont donnés par :

$$\mathbf{\Omega}_\pm = \mathbf{\Omega}_{mo} \pm (\mathbf{\Omega_F} + \boldsymbol{\omega}_\mathbf{E}). \tag{I.D-20}$$

Loin de la résonance, le champ micro-onde ω_E est négligeable, et les deux vecteurs $\mathbf{\Omega}_\pm$ sont donc essentiellement deux vecteurs parallèles à l'axe des Z, et les états stationnaires des états paraboliques. En particulier, lors de l'excitation optique, en dessous de résonance ($\Omega_{mo} \lesssim \Omega_F$), l'état stationnaire sélectionné est l'état "linéaire" $|n, -(n-1), 0\rangle\!\rangle$ qui n'est autre que l'état elliptique d'excentricité maximale et de moment cinétique nul, aligné sur la direction z, avec $M_+ = -M_- = -(n-1)/2$. Lorsqu'on augmente la fréquence micro-onde, ou qu'on diminue l'intensité du champ électrique, et qu'on s'approche de résonance, la composante selon z de $\mathbf{\Omega}_-$ tend à s'annuler, et on ne peut plus négliger la composante transverse du champ électrique. Cela se traduit donc par une rotation progressive du vecteur $\mathbf{\Omega}_-$ qui effectue exactement un demi-tour et revient s'aligner le long de l'axe z, en passant par une position perpendiculaire lorsque la condition de résonance $\Omega_{mo} = \Omega_F$ est réalisée. Si cette rotation est suffisamment lente pour que le vecteur $\mathbf{J}_-$ la suive adiabatiquement, il en résulte un retournement de celui-ci, et l'état final est donc un état elliptique tel que les deux générateurs $\mathbf{J}_\pm$ sont parallèles, c'est à dire un état circulaire avec $\mathbf{L} = (n-1)\hbar\mathbf{u}_z$ (ou l'opposé, selon le signe de Ω_{mo} et celui de F), et $\mathbf{A} = \mathbf{0}$.

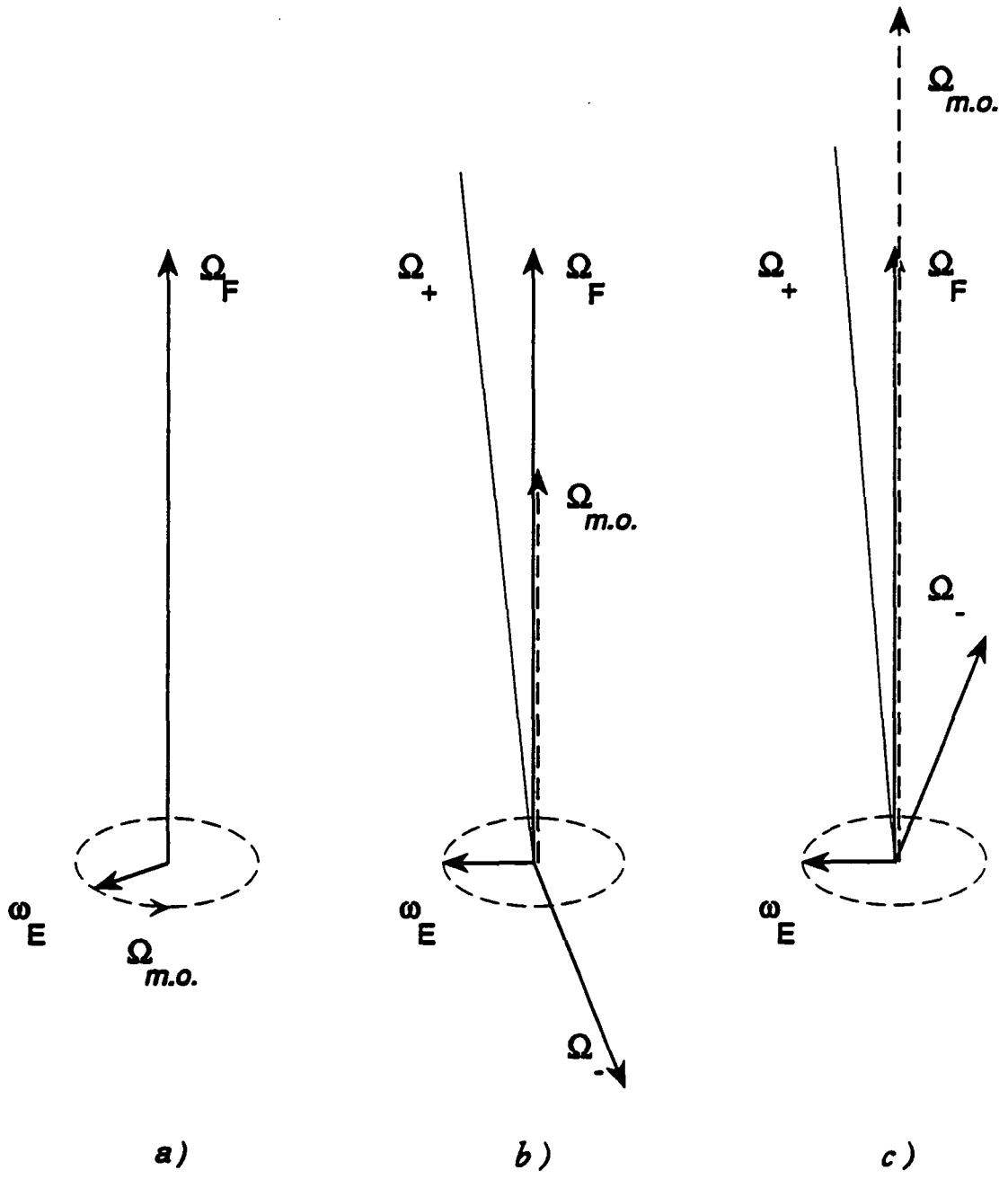


Figure n° 35 *Processus de passage adiabatique en champ micro-onde (le champ électrique de l'onde ω_E est nettement exagéré).*
a) dans le référentiel "du laboratoire" ;
b) dans le référentiel tournant, en dessous de résonance : les deux champs $\Omega_\pm$ sont à peu près antiparallèles ;
c) dans le référentiel tournant, au dessus de résonance : les deux champs $\Omega_\pm$ sont maintenant à peu près parallèles.

Cette description du principe de la méthode micro-onde fait donc apparaître une très forte analogie avec celui de la méthode des champs croisés, en ce sens qu'il s'agit d'une manipulation des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ à l'aide de transformations adiabatiques en champs électriques et magnétiques visant à passer d'une situation où ils sont antiparallèles (état linéaire), à l'état circulaire où ils sont parallèles.

L'analogie formelle parfaite qui existe avec la résonance magnétique est importante et utile, mais on doit cependant remarquer que, ainsi que son nom l'indique, elle ne met en jeu que des champs magnétiques, les seuls auxquels un moment cinétique " ordinaire" soit directement sensible. Il faut d'ailleurs remarquer que les rôles joués par les champs électriques et magnétiques sont très différents dans les deux méthodes, puisque ce qui, ici, remplace l'annulation du champ électrique, est la compensation entre un champ électrique et un champ magnétique (fictif), tandis que le champ qui empêche le croisement de niveaux est pour les champ croisés le champ magnétique, et ici le champ électrique micro-onde.

Cette différence physique se traduit en particulier par le fait que les états circulaires obtenus par les champs croisés sont des états elliptiques de type $p+$, alignés sur un champ magnétique, ce qui nécessite le passage diabatique réciproque, alors que la méthode micro-onde conduit à des états de type $p-$, alignés sur le champ électrique. Elle ne doit cependant pas masquer que l'analogie formelle correspondante est une manifestation explicite de la symétrie $SO(4)$ de l'Atome d'Hydrogène, en ce sens que $\mathbf{L}$ et $\mathbf{A}$ ou encore $\mathbf{J}_+$ et $\mathbf{J}_-$ sont une seule entité, qui se couple indifféremment aux champs électriques et magnétique, sans qu'aucune différence de "nature" entre les deux champs apparaisse à ce niveau.

Nous en proposerons au paragraphe suivant une nouvelle illustration, en montrant qu'une autre méthode, proposée par *Stroud* et *Molander* se ramène encore à une manipulation adiabatique équivalente aux précédentes, mais où les rôles des champs électriques et magnétiques sont encore différents.

Remarquons enfin que si l'on parle traditionnellement de "passage adiabatique *rapide*" pour souligner que l'échelle de temps de la transformation correspondante est comprise entre celle des périodes propres du système, et celle de sa relaxation, donnée ici par la durée de radiative des niveaux excités, cette notion perd de sa pertinence ici, dans la mesure où les périodes mises en jeu (celles de la précession de $\mathbf{J}_\pm$ dépendant des champs utilisés) restent longues devant les périodes coulombiennes, et suivent donc à peu près la même loi de variation en n^3 que les durées de vie, avec un facteur d'échelle α^3 entre les deux, ce qui signifie que plus n est grand, plus le passage adiabatique rapide peut et **doit** être lent...

I.D.5.c — Quelques remarques sur cette méthode

La description que nous venons de donner de la méthode de passage adiabatique en champ micro-onde à l'avantage de simplifier grandement l'exposé de son principe, en le rapprochant de problème plus familiers, mais elle passe sous silence un certain nombre de "détails", qui sont très importants sur le plan expérimental, et que nous allons maintenant évoquer.

i) Sélectivité de la méthode pour une polarisation linéaire

Le premier problème vient de ce que l'on utilise en général une micro- onde qui n'est pas **polarisée** circulairement, mais **linéairement**. Cela signifie en particulier que les transitions $\Delta m = -1$ et $\Delta m = +1$ ont à priori le même poids, et se manifeste concrètement par le fait que, à moins de prendre des dispositions particulières (*cf.* II. ? ? ?) on prépare autant d'états circulaires des deux hélicités, contrairement au cas des champs croisés, ou celui du champ tournant, dans lesquels le champ magnétique (réel ou fictif) brise la symétrie $m \to -m$. Ce n'est évidement pas là que réside le problème, mais dans le fait que les absorptions de photons successives n'ont pas de raison de se produire toutes avec le même signe pour Δm,ce qui doit conduire à priori à l'excitation de tous les états de même énergie que le circulaire ($k = 0$), mais possédant un moment cinétique quelconque ($m \in [-(n-1), n-1]$). Or, les éléments de matrice des transitions conduisant effectivement à l'état circulaire étant du même ordre de grandeur que ceux des transitions concurrentes, et les fréquences étant rigoureusement les mêmes, nous sommes précisément dans le cas où l'approximation de l'onde tournante **ne peut être faite.**

La solution proposée par *Hulet* et *Kleppner* — et effectivement utilisée — repose sur l'effet *Stark* **quadratique,** qui, pour des champs électriques suffisamment forts, a pour effet de décaler légèrement toutes les transitions les unes par rapport aux autres, d'une quantité :

$$\Delta\Omega_2 = \frac{n^4 (F/F_0)^2}{16}\Omega_0 \left(3\Delta\left(k^2\right) + 9\Delta\left(m^2\right)\right) = \frac{3n^4 (F/F_0)^2}{8}\Omega_0(k \cdot \Delta k + 3m \cdot \Delta m + 1), \tag{I.D-21}$$

où l'on a utilisé le fait que $|\Delta k| = |\Delta m| = 1$.

Cette loi de variation, qui est représentée sur la figure I.36, est telle que les transitions pour lesquelles$\Delta m.m$ a un signe donné sont décalée dans le même sens par rapport à Ω_F, et ce d'autant plus que m est grand. Il en résulte que les résonances correspondantes ne sont plus confondues, et pourront être séparées si le champ micro-onde n'est pas trop intense ($\omega_E \lesssim \Delta\Omega_q$). On constate alors aisément que l'anticroisement multiple du diagramme de niveaux de l'atome habillé est transformé en une succession rapprochée d'anticroisements simples, et en partant de l'état linéaire, et en diminuant le champ électrique de façon **monotone**, les transitions utiles vont être successivement passer à résonance, tandis que les transitions concurrentes s'en éloigne, et la sélectivité de la méthode d'excitation est ainsi assurée...

Pour que l'effet du déplacement *Stark* quadratique soit suffisant, on se place généralement à la limite où deux multiplicités adjacentes commencent à se mélanger (inter-n-mixing), ce qui correspond à un champ de l'ordre de $F = F_0/3n^5$. On évalue alors aisément la variation du champ électrique nécessaire à passer sur toutes les résonances en écrivant que la variation corrélative de Ω_F correspond à l'écart entre les valeurs extrêmes de $\Delta\Omega_2$, soit $3/2n^5 (F/F_0)^2 \Omega_0$, ce qui donne :

$$\frac{\Delta F}{F} \simeq n^4 \frac{F}{F_0} \quad \text{d'où} \quad \frac{\Delta F}{F} \simeq \frac{1}{3n}, \tag{I.D-22}$$

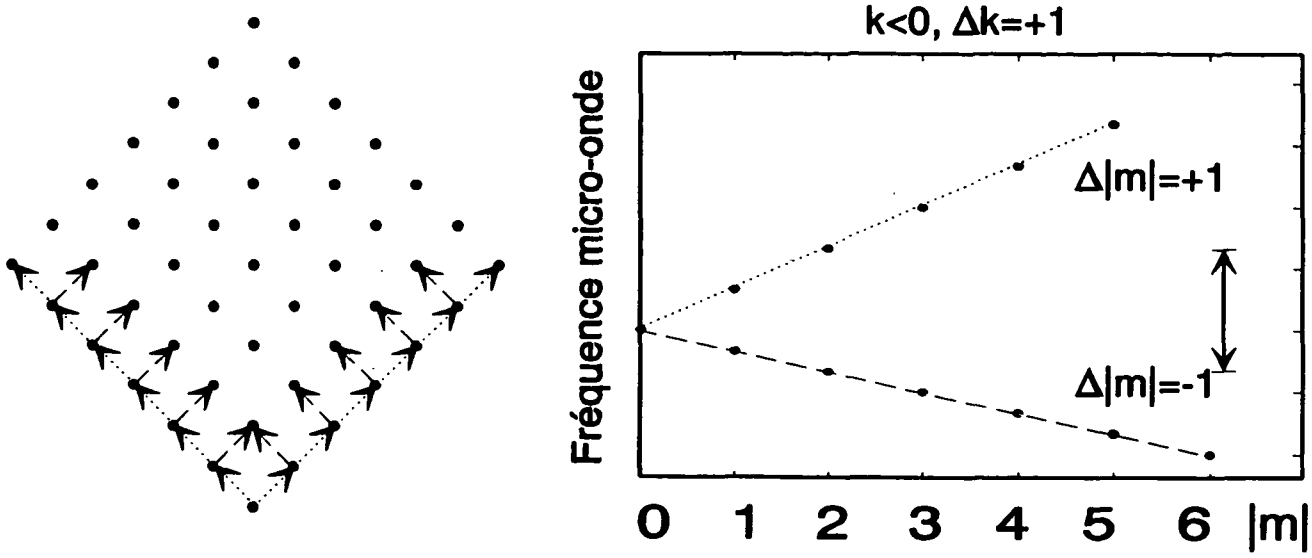


Figure n° 36 *a) Transitions impliquées dans le processus de passage adiabatique en champ micro-onde. Les transitions considérées sont, pour chaque état intermédiaire, celle qui augmente le moment cinétique ("bonne transition") et celle qui le diminue ("transition parasite").*
b) Fréquences de ces transitions (très proches de la valeur du premier ordre $\Omega_F = 3nF/2 \sim 10\ GHz$) séparées en fréquence (de moins de 1%) par l'effet Stark du second ordre.

pour le champ électrique maximum.

Notons cependant que si cette stratégie a l'avantage de la simplicité, elle a aussi l'inconvénient de poser une limite supérieure à l'intensité de la micro-onde, laquelle doit être tout de même suffisante pour permettre un passage effectivement adiabatique...

ii) Condition d'adiabaticité

Ceci nous amène à préciser la condition d'adiabaticité, qui dépend évidement de la taille des anticroisements, laquelle est déterminée par l'importance des couplages entre les différents états. Les éléments de matrice du dipôle nécessaires à leur évaluation s'obtiennent sans difficultés en utilisant le remplacement de *Pauli* $\mathbf{r} \to 3/2n\mathbf{A}$, l'identité $\mathbf{A} = \mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-$, et le fait que la base parabolique est une base standard pour les générateurs $\mathbf{J}_\pm$. Il vient ainsi, pour $k < 0$, $m > 0$, et $m + |k| = n - 1$ (états inférieur droits du carré, *cf.* Fig.I.36) :

$$\begin{cases} \langle\langle\, n, k+1, m+1 \,\|\, x + iy \,|\, n, k, m \,\rangle\rangle = \dfrac{3}{2} n a_0 \sqrt{|k|(m+1)} \\ \langle\langle\, n, k+1, m-1 \,\|\, x - iy \,|\, n, k, m \,\rangle\rangle = \dfrac{3}{2} n a_0 \sqrt{m(|k|+1)} \end{cases} . \qquad \text{(I.D-23)}$$

Les plus étroits des anticroisements — les premiers et les derniers — ont alors une largeur :

$$\hbar\omega_E \simeq \frac{3}{2}nea_0E \text{ soit } \omega_E^2 \simeq \frac{9}{4}n^2 2\Phi\frac{e^2a_0^2}{\epsilon_0 c\hbar^2}, \tag{I.D-24}$$

où E est l'amplitude du champ micro-onde, et Φ est le flux énergétique correspondant. La condition d'adiabaticité $\dot{\Omega}_F \ll \omega_E^2$ s'écrit alors :

$$\dot{F}/F \ll \frac{3}{2}n\Omega_0\frac{\Phi}{\Phi_0}\frac{F_0}{F} \quad \text{où} \quad \Phi_0 = \frac{1}{2}c\epsilon_0F_0 = 3.5\cdot 10^{18}\ W/m^2\ . \tag{I.D-25}$$

Malgré la valeur gigantesque de Φ_0, représentant la densité de flux d'une onde dont le champ électrique serait d'une unité atomique, les échelles de temps($F/\dot{F} \sim 10\mu s$) et de champ électrique ($F \sim 200\ V/cm$) de l'expérience sont telles qu'un flux Φ de l'ordre du mW/cm^2 est déjà suffisant pour $n = 25$! Plus généralement, en prenant pour F le champ limite du inter-n – mixing, on obtient la condition suivante :

$$\frac{F}{\dot{F}}\Phi \gg \frac{2}{9}\frac{\Phi_0}{\Omega_0}\frac{1}{n^6} = \frac{2\cdot 10^3 W/cm^2.\mu s}{n^6}, \tag{I.D-26}$$

qui est toujours très aisément satisfaite.

En revanche, la condition que nous venons d'obtenir pour que les transitions successives soient bien séparées s'écrit :

$$\frac{3}{4}n^4\left(\frac{F}{F_0}\right)^2 \gtrsim \frac{3}{2}n\frac{E}{F_0}, \tag{I.D-27}$$

soit, en terme de flux, et en se plaçant à nouveau au champ F maximum :

$$\Phi \lesssim \frac{\Phi_0/324}{n^{14}}. \tag{I.D-28}$$

Cette condition est effectivement satisfaite dans l'expérience de *Hulet* et *Kleppner*, portant sur des états de $n = 19$ mais pour $n = 25$ par exemple, impose de limiter le flux à 30 nW/cm^2 environ, ce qui n'est **compatible avec l'adiabaticité** que pour des temps $F/\dot{F}$ suffisamment supérieurs à $300\mu s$, ce qui suppose donc que la variation de 1.5% environ qui est nécessaire soit effectuée en un temps de plusieurs dizaines de μs, ce qui est vraiment le maximum envisageable pour des atomes de lithium allant à 2000 m/s. Comme ce temps minimum est essentiellement proportionnel à n^8, et si l'utilisation de l'effet *Stark* quadratique est vraiment nécessaire, on peut se poser des problèmes pour l'application de la méthode à des états de n de l'ordre de 40 ou plus, à moins que ceux-ci n'aient été préalablement ralentis...

iii) Application aux alcalins

Signalons enfin que la méthode telle que nous venons de la décrire ne s'applique à priori qu'à l'hydrogène, en raison des défauts quantiques des états de ℓ faible dans les alcalins, qui ont un poids théorique important dans l'état linéaire qui est en principe l'état initial du passage adiabatique, alors que le champ électrique appliqué est généralement insuffisant pour qu'ils aient été efficacement mélangés aux états de plus grand moment angulaire, et qu'on puisse considérer l'état linéaire comme hydrogénoïde : dans le lithium par exemple, l'état de moindre énergie dans le spectre *Stark* d'une multiplicité est l'état nS encore peu perturbé, qui n'a pas les propriétés nécessaires. Pour la méthode micro-onde, cela se traduit essentiellement par le fait que les fréquences de transition correspondantes sont très différentes de la fréquence *Stark*, et ceci est finalement vrai pour tous les états des multiplets $m = 0$ et $|m| = 1$, car ils sont incomplets à cause de l'existence d'orbites pénétrantes pour les valeurs $\ell = 0$ et $\ell = 1$. Pour que le passage adiabatique puisse avoir lieu, il est donc suffisant d'exciter optiquement l'état inférieur du multiplet $|m| = 2$, qui lui est complet ainsi que les suivants.

On peut aussi, et c'est la méthode générale pour des alcalins plus lourds dans lesquels les orbites pénétrantes comprennent des valeurs plus importantes de ℓ, et pour lesquels les multiplets complets ne sont pas accessibles directement, utiliser plusieurs sources micro-onde, dont l'une sert comme précédemment à réaliser le passage adiabatique sur les transitions qui sont hydrogénoïdes, après que les autres ont au préalable induit les passages adiabatiques dont les fréquences sont trop éloignées... Il en résulte en général une petite perte d'efficacité, dans la mesure où les forces d'oscillateur vers l'état initial choisi sont inférieures à ce qu'elles seraient dans l'hydrogène, mais le passage adiabatique lui-même a lieu de façon tout à fait analogue, avec en particulier la même sélectivité...

I.D.6 — La Méthode de Transfert Adiabatique en Champ Radio-Fréquence

Evoquons enfin la méthode de préparation des circulaires qui a été suggérée avant 1983 par *Stroud* et *Molander* et publiée seulement en 1986 [141], et qui n'a, à notre connaissance, encore eu aucune application expérimentale.

D'après ses auteurs, cette méthode serait spécialement conçue pour des alcalins, dans la mesure où elle utilise la levée de dégénérescence due aux défauts quantiques. Cela la rapproche de la méthode de *Stark*-switching que nous avons évoquée précédemment, mais qui une fois le champ électrique débranché, laisse les atomes dans des états de toutes valeurs de ℓ, mais de $m = 0$. L'idée est ici d'habiller l'atome par des photons polarisés circulairement préalablement à l'excitation optique : l'état habillé qui redonne adiabatiquement l'état circulaire en champ habillant nul, peut alors être rendu accessible à une excitation optique directe... Ils considèrent pour cela un atome habillé par un champ radio-fréquence intense et dont la pulsation ($\Omega/2\pi \sim 200\ MHz$) est celle de la transition multi-photonique conduisant d'un état (dans leur article de $\ell = m = 2$) accessible optiquement vers l'état circulaire. La valeur de ℓ n'est pas critique, mais le moment angulaire correspondant doit être **aligné** (il suffit d'utilisant des photons optiques polarisés circulairement) : si le champ radio-fréquence a la même polarisation circulaire, on voit bien qu'il est susceptible d'apporter à l'atome les $n - 1 - \ell$ unités de moment cinétique qui lui manquent... Le diagramme d'énergie des niveaux de l'atome habillé est alors analogue au diagramme *Stark* d'un alcalin, tel que l'état intéressant est le plus bas en énergie d'une multiplicité de type hydrogénoïde, et peut effectivement être atteint optiquement avec une force d'oscillateur suffisante à la faveur d'un anti-croisement avec un niveau de type " non-hydrogénoïde" essentiellement constitué d'un état de faible moment angulaire (fort défaut quantique). Il ne reste alors plus qu'à débrancher le champ radiofréquence de façon adiabatique, pour obtenir l'état circulaire...

Cette méthode n'a en fait rien de spécifique à un atome alcalin, dans la mesure où la description que les auteurs en font s'appuie sur un passage dans le référentiel tournant, dans lequel on a affaire à un champ magnétique fictif, et au champ électrique de l'onde, qui est supposé très fort afin que les niveaux habillés soient bien séparés en énergie. Il en résulte que les déplacement énergétiques liés aux défauts quantiques sont en définitive négligeables devant ceux dûs aux champs électrique et magnétique perpendiculaires auquel l'atome est soumis... Le lecteur attentif aura donc reconnu que dans le référentiel tournant, on retrouve exactement la méthode des champs croisés, à ceci près que le champ magnétique est un champ magnétique fictif, et le champ électrique est celui de l'onde radiofréquence. Il n'est alors pas très difficile d'imaginer que le processus d'excitation, puis de débranchement adiabatique du champ électrique sont strictement analogues à ceux de la méthode des champs croisés, et que les règles en sont les mêmes.

Contrairement aux deux autres, cette méthode semble donc avoir l'avantage de ne nécessiter aucun champ extérieur appliqué aux atomes, et les auteurs insistent beaucoup

[141] *Stroud, Molander J.Phys.B 19, L-461 (1986)*

sur le fait que contrairement à la méthode de *Hulet* et *Kleppner*, elle permet d'exciter un "vrai" état circulaire (i.e. un état de la base sphérique), et non pas seulement un état *Stark* qui lui ressemble. Nous avons suffisamment montré que les propriétés de cet état étaient liées à ce que précisément ils appartenaient à la fois à la base sphérique et parabolique, ce qui n'est que la partie évidente des propriétés de symétrie qui gouvernent profondément ses propriétés... Ceci est d'ailleurs vrai aussi bien pour l'hydrogène que les alcalins, puisque nous avons montré que leurs défauts quantiques étaient extrêmement petit, ce que les auteurs semblent ignorer dans leur article, alors que le caractère adiabatique dans sa phase finale y est tout de même sensible...

Ces considérations ont un prolongement plus gênant encore, parce que probablement rédhibitoire, au niveau expérimental : ainsi que nous l'avons montré, un état circulaire en champs nuls n'a que peu de chances de survie, et sera détruit par les champs parasites inévitables. On doit de plus noter que le non seulement les défauts quantiques résiduels sont bien trop petits pour assurer ne serait-ce que transitoirement leur stabilité des états circulaires, mais de plus, si le processus de débranchement de la radiofréquence n'a pas lieu dans des champs électrique et magnétique statiques rigoureusement nuls, l'évolution, si elle reste adiabatique, va au mieux se brancher sur les états elliptiques stationnaires dans ces champs, qui seront le plus souvent des états très elliptiques... Aussi cette méthode d'excitation des états circulaires, très intéressante sur le papier, n'aura-t-elle sans doute pas d'application expérimentale, sans qu'on y rajoute les champs statiques indispensables, et ne constitue-t-elle en l'état qu'un joli exercice d'application des symétries de l'atome d'hydrogène...

DEUXIÈME PARTIE

Spectroscopie de Haute Résolution des Transitions entre États Circulaires

CHAPITRE II.A

Excitation des États Circulaires

Ainsi que nous l'avons dit à plusieurs reprises dans la première partie (§ I.D.1 ci-dessus), notre travail expérimental porte en réalité non sur les états de*Rydberg* de l'Hydrogène, mais sur ceux du Lithium.

Ce choix tient bien sûr uniquement à une bien plus grande facilité expérimentale :

- les alcalins (à l'état de vapeur) étant spontanément monoatomiques, cela évite d'avoir à dissocier les molécules, ce que l'on réalise en général pour l'Hydrogène à l'aide d'une décharge R.F.
- l'énergie d'excitation à apporter aux atomes initialement dans leur état fondamental pour atteindre les états de *Rydberg* est bien moindre, puisque celui-ci est un état $(1s)2\,2S_{1/2}$, et en particulier, pour une excitation en échelon, on fait l'économie du premier échelon à 10.2 eV $(1s) \rightarrow (2s)$ ou $(1s) \rightarrow (2p)$, qui dans l'hydrogène, est réalisé par un bombardement électronique [142] ou éventuellement par une transition à deux photons ultraviolets ($\lambda = 243\ nm$) induite à l'aide d'un laser bleu (486 nm) doublé en fréquence [136].

Nous verrons par ailleurs dans la Troisième partie de ce mémoire que dans le cas du Lithium, les petits effets non-hydrogénoïdes sont effectivement décrits avec une précision plus que suffisante par le modèle très simple de polarisation du cœur que nous avons introduit au § I.C.4 ci-dessus.

Nous allons dans cette partie décrire successivement les différents éléments de notre montage expérimental, montrer comment nous avons mis en œuvre les deux méthodes d'excitation des états circulaires dont nous avons rappelé le principe au § I.D ci-dessus, et préciser de quelle façon et dans quelles conditions expérimentales nous avons réalisé la spectroscopie des transitions entre états circulaires. Nous détaillerons ensuite les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus, et nous les analyserons dans la perspective métrologique qui est la nôtre. Enfin, nous présenterons les améliorations que nous avons apportées depuis à notre montage, ainsi que les perspectives à moyen terme sur la poursuite des ces travaux.

---

[142] *F.Biraben, J.C.Garreau, L.Juilien Europhys.L. 2, 925 (1986)*

[136] D.Kleppner *et al.* – non-publié

II.A.1 — Éléments de base pour l'étude des États de Rydberg

II.A.1.a — Jet atomique de Lithium

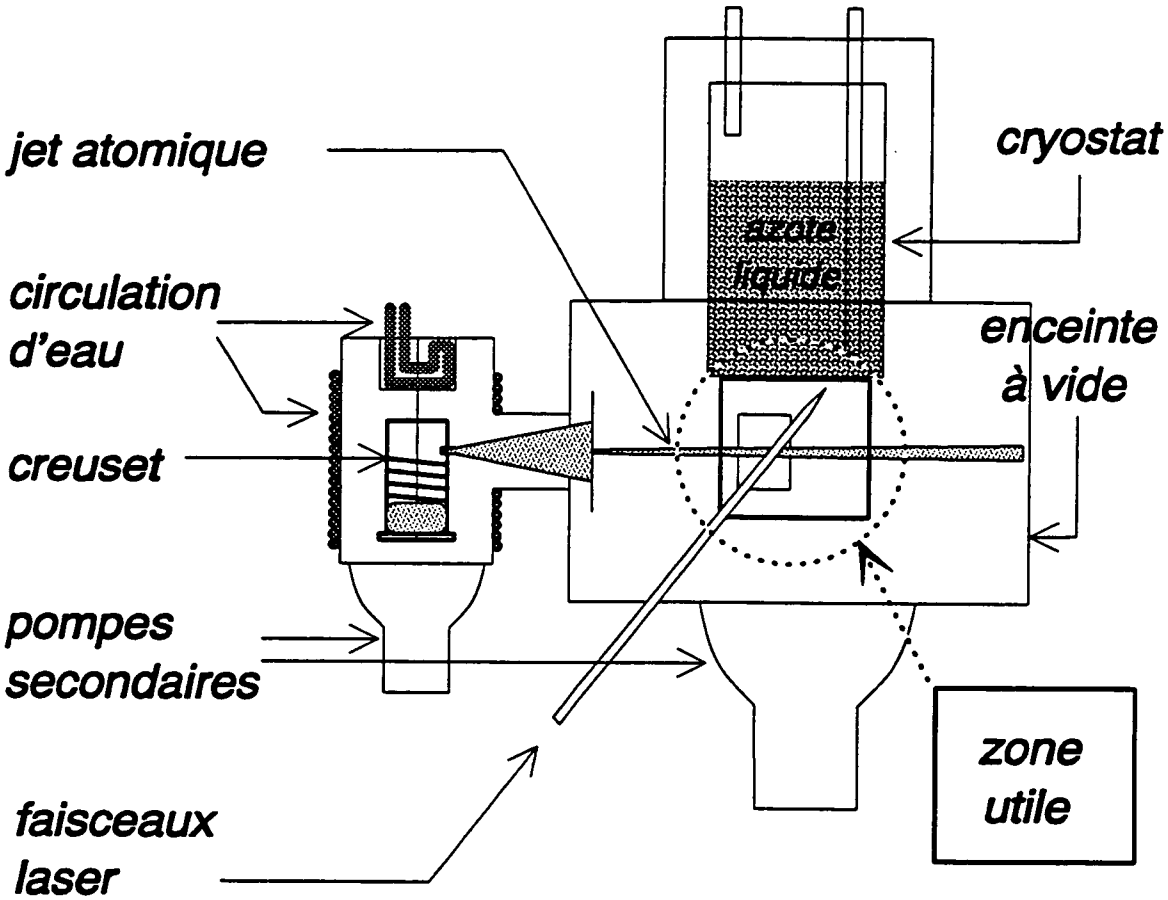


Figure n° 1 *Vue d'ensemble de l'enceinte à vide et du jet atomique de lithium utilisé dans nos expériences sur les états de Rydberg circulaires*

Notre dispositif expérimental s'organise en premier lieu autour du jet atomique de Lithium, qui est fort analogue à celui utilisé dans les travaux précédents de notre groupe, et en particulier de celui décrit dans la partie de la Thèse de *J.Liang* concernant l'excitation des états circulaires. Celui-ci est schématisé sur la Figure II.1 ci-contre, et comprend essentiellement trois parties.

• L'enceinte à vide, de 60 *cm* de longueur, dans laquelle on effectivement lieu les expériences proprement dites. Comme on s'en doute, et comme on peut le constater aisément, les états de *Rydberg* sont relativement sensibles aux collisions sur le gaz résiduel, et un bon vide secondaire est donc nécessaire. Nous avons utilisé le tandem classique

pompes primaires (à palettes) et pompes secondaires (à diffusion d'huile), qui permet d'obtenir un vide résiduel de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ *Torr* environ lorsque le système est à la température ambiante, mais celui-ci est amélioré d'un facteur 10 grâce au cryopompage lorsqu'on refroidit le corps de l'expérience à l'azote ou à l'hélium liquide.

• Le four, pompé séparément de l'enceinte principale, et dont il peut être isolé par une vanne, est utilisé pour produire le jet atomique proprement dit. Il contient à cet effet un creuset d'acier réfractaire, dans lequel est placé le Lithium, solide à température ambiante (point de fusion $T_f \simeq 186C$), et qui est porté, à l'aide d'un enroulement chauffant, à une température de l'ordre de 500° *C* à 650° *C*, ce qui permet d'obtenir une pression de vapeur saturante de l'ordre de 1 à 30 *mTorr i.e.* de 130 à 4000 *Pa*. Un trou de 4 *mm* environ permet alors à cette vapeur de s'échapper hors du creuset en un jet effusif de grande divergence, qui est ensuite collimaté faiblement par un certain nombre de diaphragmes. L'ensemble du four est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau, qui évite le surchauffage des autres éléments de l'enceinte à vide, ainsi que la formation d'une vapeur de lithium hors du creuset. La vitesse moyenne des atomes du jet est alors de l'ordre de 1800 à 2000 *m/s* selon les conditions précises, ce qui correspond à un parcours d'environ 1 *cm* pendant le temps de 5 μs qui est l'ordre de grandeur des durées de vie radiatives des états de faible moment angulaire.

• Les éléments du montages directement utiles à l'étude et la manipulation des états de *Rydberg*, comprenant essentiellement le dispositif d' excitation des états circulaires, la cavité micro-onde, et le dispositif de dé tection, que nous avons déjà évoqués ci-dessus, et sur lesquels nous aurons l' occasion de revenir. Ceux-ci sont placés à l'intérieur d'une boite de cuivre massif dont ils sont solidaires, et l'ensemble est fixé au bas d'un cryostat, qui peut être utilisé à l'azote liquide ou à l'hélium liquide selon les besoins. Le rôle principal de ce refroidissement de l'appareil est de soustraire les états de*Rydberg* au rayonnement thermique à température ambiante, dont nous avons rappelé les effets importants (*cf.* § I.C.2.c) ; aussi la boite en cuivre, au delà de son rôle évident de support, sert-elle avant tout d'écran thermique. Elle est donc noircie à l'intérieur à l'aide d'une peinture au carbone ("Aquadag") afin de favoriser la thermalisation du rayonnement, et n'est percée que de quelques trous de petite dimension (diamètre $\sim 0.5 - 1$ *cm*), afin de laisser passer i) le jet atomique, ii) les faisceaux laser d'excitation et iii) les électrons résultant de l'ionisation des atomes de *Rydberg*.

II.A.1.b — Lasers d'Excitation

Dans la série d'expériences présentées dans les chapitres II.A–C, l'excitation des états de Rydberg du lithium est réalisée de façon **pulsée**, à l'aide de trois échelons laser, sur les transitions 2S→ 2P, à 670 *nm*, puis 2P→ 3D, à 610 *nm*, et enfin 3D→ *n*P ou *n*F, à 830 *nm* environ pour *n* 25 (*cf.* Figure II.2).

Les lasers utilisés sont trois laser à colorant à pompage transversal, dont la cavité optique utilise un réseau comme seul élément de sélection de fréquence.

Le pompage de ces trois lasers est réalisé à l'aide du second harmonique ($\lambda = 530$ *nm*) du même laser à YAG QUANTEL ($\lambda = 1.06$ μm). Celui-ci émet 800 *mJ* par pulse avec un

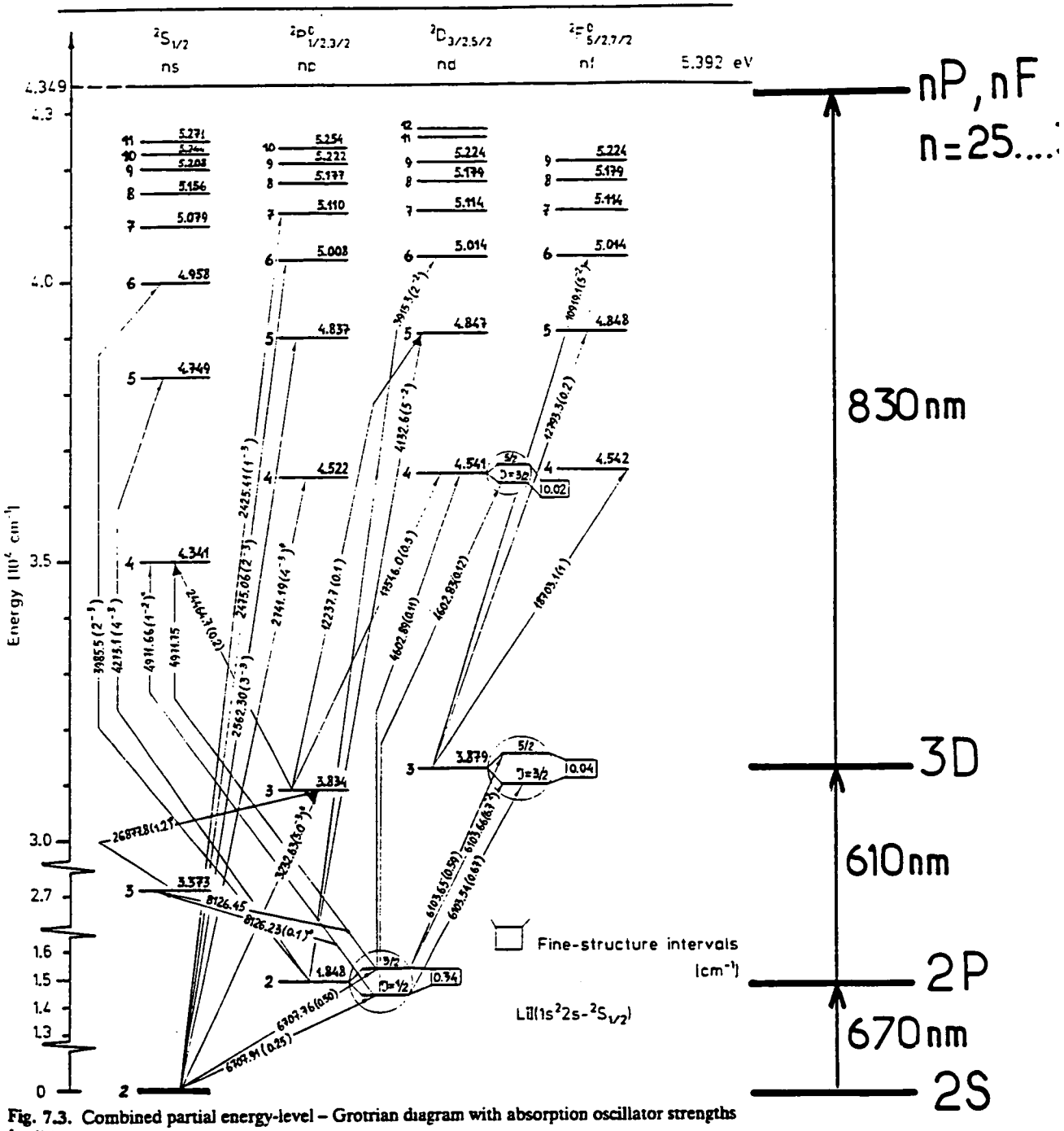


Fig. 7.3. Combined partial energy-level – Grotrian diagram with absorption oscillator strengths for lithium

Figure n° 2 *Schéma des niveaux du lithium, avec indication des 3 échelons laser utilisés pour la préparation des états de Rydberg.*

taux de répétition **maximum** de 10 Hz, chaque pulse durant 12 ns environ, et la puissance crête obtenue étant de l'ordre de 30 MW. Le rayonnement infrarouge émis est ensuite doublé à l'aide d'un cristal de ADP, avec un rendement de l'ordre de 25%, le fondamental restant est séparé de l'harmonique deux à l'aide d'une lame dichroïque, et est envoyé sur une photodiode rapide qui fournit ainsi le signal "origine" pour la synchronisation de

l'expérience.

i) Deux premiers échelons

Les lasers utilisés pour les deux premiers échelons sont des lasers de type "Hänsch" [143], c'est à dire dont la cavité est fermée d'un coté par une lame plane de coefficient de réflexion de l'ordre de 25 à 50%, et de l'autre par le réseau de diffraction, qui ont été réalisés au laboratoire. Leur cavité, outre le miroir et le réseau, comporte une cellule à colorant, et un système afocal (télescope agrandisseur de faisceau) permettant d'éclairer un plus grande surface du réseau, et d'augmenter ainsi son effet de sélectivité spectrale. La cellule à colorant était initialement une cuve fermée avec une simple agitation magnétique, et a du être remplacée au cours des premières expériences par une cellule à circulation de colorant, permettant ainsi de maintenir les performances de ces lasers pendant plus de cinq heures de fonctionnement ininterrompu, ce qui, nous allons le voir, était indispensable. Les colorants utilisés étaient, pour le premier échelon, un mélange DCM et de LD 700 en solution dans le méthanol, et pour le second un mélange de Rhodamine 640 et d'Oxazine 725, en solution dans l'éthanol.

La puissance pompe utilisée sur ces deux laser était, pour chacun d'entre eux, de 15 à 20% de la puissance disponible totale, en raison de la faible puissance nécessaire pour saturer les transitions correspondantes, dont les forces d'oscillateur sont de l'ordre de 0.25 pour la première, et de 0.7 pour la seconde. On obtenait ainsi pour chacun d'entre eux un fonctionnement très multimode produisant des impulsions durant quelques ns, de 0.5 à 3 mJ environ par pulse, et dont la largeur spectrale était proche de 100 GHz. Ces caractéristiques, quoique très ordinaires, sont plus que suffisantes pour saturer les transitions correspondantes sur une surface de l'ordre de 5 mm^2, et donc pour peupler efficacement les niveaux atomiques $2P$ puis $3D$ dans le jet atomique. Notons bien cependant que les médiocres performances spectrales de ces lasers ne permettent pas de sélectionner les sous-niveaux de structure fine $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$, qui sont séparés de $\Delta F_1 = 10.2\ GHz$, et encore moins les niveaux $3D_{3/2}$ et $3D_{5/2}$, séparés de $\Delta F_2 = 1.2\ GHz$, et ce d'autant moins que les transitions sont fortement saturées.

ii) Le troisième échelon

Ce laser étant celui qui réalise l'excitation vers les états de *Rydberg*, les exigences sur ses performances sont nettement plus importantes que pour les deux premiers :

- En raison des forces d'oscillateur nettement plus faibles (rappelons qu'elles sont sensibles au recouvrement des fonctions d'onde, et de ce fait sont de l'ordre de $1/n^3$ entre les états profonds et les états de *Rydberg* de nombre quantique principal n et de faible moment angulaire), une puissance bien plus importante est nécessaire pour pouvoir peupler efficacement les niveaux de *Rydberg*.
- En raison du "resserrement" des niveaux qui les caractérise, c'est à dire de la forte diminution de l'intervalle spectral entre les différents états, une largeur spectrale

[143] *T.W.Hänsch Appl.Optics 11, 895(1972)*

nettement plus faible est nécessaire. Lorsque, de plus, on utilise un champ électrique, on constate aisément que la fréquence **maximum** entre deux niveaux décroît comme $1/2\,n^4$, et vaut par exemple 20 GHz pour $n = 20$, et 1.3 GHz pour $n = 40$.

- Pour pouvoir travailler de façon pas trop désagréable sur les états de *Rydberg*, il est utile que ce troisième échelon soit plus commodément accordable de façon reproductible sur un intervalle spectral important, que l'on veuille pouvoir changer de nombre quantique principal, ou simplement enregistrer un spectre *Stark*.

Nous avons utilisé pour cela un laser commercial QUANTEL (TDL III,) dont le principe est très analogue à celui des lasers précédemment décrits, mais qui est en fait un montage de type "Littman" [144], c'est à dire que le réseau y est éclairé en incidence rasante, et la cavité refermée par un miroir. Grâce à ce dispositif, dans lequel un plus grand nombre de traits du réseau peuvent être éclairés, et grâce aussi à sa sa réalisation plus soignée, ce laser a une largeur spectrale réduite à 2 GHz environ, qui reste cependant très supérieure à la limite de *Fourier* associée à la durée des impulsions. Il possède en outre en aval de la cavité deux étages d'amplification, et l'ensemble étant pompé à l'aide de 70% de la puissance YAG disponible, on obtient en définitive des impulsions de 1 mJ environ, avec une puissance crête de l'ordre de 200 kW.

Enfin, le réseau d'accord en fréquence est monté sur un bras qui autorise sa rotation sans perturber l'alignement, ce qui permet un accord en fréquence sur une plage de plusieurs centaines d'Å, essentiellement limitée par le gain du colorant utilisé. Ce dernier était du LDS 821, en solution dans l'éthanol, avec des concentrations différentes pour l'oscillateur et les amplificateurs. Notons pour finir que malgré la réduction relative de la largeur spectrale, la structure fine des états de *Rydberg*, qui est de l'ordre de 5.6 MHz par exemple pour le niveau 25P, n'est pas non plus résolue par ce troisième échelon, ce qui joue un rôle important dans l'interprétation que nous ferons de nos résultats spectroscopiques.

iii) Mise à résonance et Optimisation

Les trois lasers sont naturellement doté d'une polarisation linéaire perpendiculaire aux traits du réseau, qu'il est toujours possible de tourner pour chacun d'eux à l'aide d'un jeu de miroir par exemple. Une fois choisies les directions relatives de polarisation, on superpose les trois faisceaux à l'aide de deux lames séparatrices, ce qui permet d'avoir un seul faisceau à acheminer jusqu'au reste de l'expérience, et facilite certains alignements. Nous avons plus particulièrement utilisé deux lames dichroïques, ce qui évite de perdre une fraction importante de la puissance disponible.

Etant donné leur largeur, les lasers des deux premiers échelons peuvent être mis approximativement à résonance en mesurant simplement leur longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre à réseau, la rotation du réseau de la cavité optique permettant un accord aisé sur plusieurs Åsans autre réglage. Le système d'accord du troisième laser était quant-à lui pourvu d'un compteur permettant une lecture directe en nm, et un simple balayage au voisinage de la fréquence correcte permettait en général d'obtenir sans trop de peine le signal atomique d'ionisation des atomes de Rydberg.

[144] *M.G.Littman, H.J.Metcalf Appl.Optics 17, 224(1978)*

Un fois celui-ci obtenu, il est alors possible d'optimiser itérativement les alignements et les fréquences des trois lasers, celles des deux premiers échelons n'ayant alors plus besoin d'être retouchée.

II.A.1.c — Détection par Ionisation

Le principe, bien connu, de la méthode de détection des atomes de *Ryberg* par ionisation par champ est le suivant : en appliquant sur les atomes une rampe de champ électrique croissant, et en détectant les électrons (ou les ions) produits, on passe successivement sur les seuils d'ionisation des différents états, et on observe un ensemble de "pics d'ionisation" dont chacun, par sa position temporelle, *i.e.* la valeur du champ électrique correspondant, est caractéristique d'un état atomique (*cf.* I.D.3).

Pour la mettre en œuvre, nous avons utilisé une électronique mise au point au laboratoire, qui comporte essentiellement les éléments suivants (*cf.* Figure II.3) :

- une "boite à retard" variable, qui permet de générer, à partir du signal "origine" fourni par l'impulsion laser, le signal de déclenchement de l'ionisation. Le retard introduit, qui est de l'ordre de 40 μs dans notre expérience, correspond bien sûr au temps mis par les atomes, excités dans le jet 8 *cm* en amont, pour arriver à l'intérieur du condensateur de détection.
- le générateur du "pulse de champ ionisant" lui-même, basé sur un effet de commuttation en cascade de plusieurs transistors haute tension placés en série. L'amplitude de l' impulsion de tension (négative) ainsi, fixée par la tension DC (positive) délivrée par l'alimentation HT utilisée, peut atteindre 1500 V, et son temps de montée, essentiellement limité par la capacité du câble coaxial de sortie, est de l'ordre de 5 μs.
- Le courant d'électrons résultant de l'ionisation, à travers un trou ménagé dans l'une des deux plaques du condensateur d'ionisation, et recouvert d'une fine grille métallique, est ensuite recueilli sur la première dynode d'un Multiplicateur d'Electrons analogue à ceux des Photomultiplicateurs, sinon que cette première dynode est placée à un potentiel très proche de la masse ($\sim +50V$). Cela est fait afin d'éviter de recueillir trop d'électrons parasites, générés par exemple par un effet de photo-ionisation dû aux lasers ; cela entraîne que la dernière dynode, sur laquelle est obtenu le courant amplifié, est porté à un potentiel positif important, de l'ordre de 1000 à 3000 V, selon le gain nécessaire.
- Il est donc nécessaire de réaliser un découplage du petit signal AC correspondant par rapport à la tension DC d'alimentation du M.E. Cela est réalisé — à l'extérieur de l'enceinte à vide — à l'aide d'un simple système capacitif, couplé à un préamplificateur à ampli-op., qui évite à la fois le parasitage du signal avant son traitement, et sert en même temps de "fusible" pour protéger l'électronique basse tension fragile qui se trouve en aval.
- Enfin, le "signal d'ionisation" ainsi obtenu est envoyé sur l'électronique de traitement et d'acquisition des données, que nous décrirons en détail pour les expériences de spectroscopie mais dont l'élément essentiel à ce stade doit simplement en permetttre la visualisation sur un moniteur vidéo.

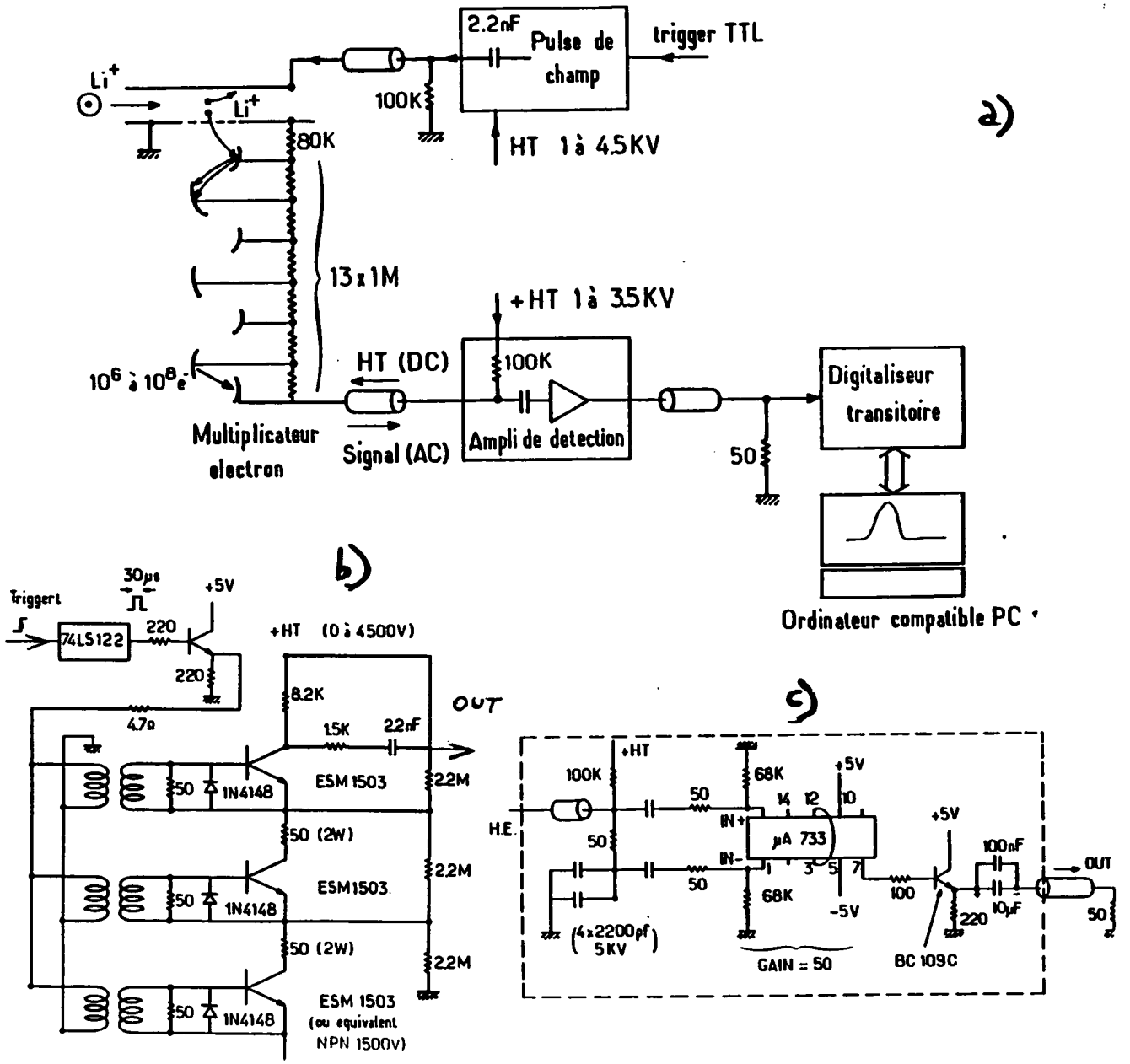


Figure n° 3 *Dispositif de détection par ionisation des états de Rydberg.*
a) Schéma de principe avec les différents éléments impliqués.
b) Schéma électronique du générateur de "pulse de champ".
c) Schéma électronique du dispositif de découplage et de préamplification du signal.

II.A.2 — Mise en Œuvre de la Méthode d'Excitation Micro-Onde

II.A.2.a — Dispositif expérimental

Anis que nous l'avons exposé au I.D, cette méthode nécessite l'excitation laser, dans un champ électrique, d'un état *Stark* de faible moment angulaire, puis un passage adiabatique en champ micro-onde.

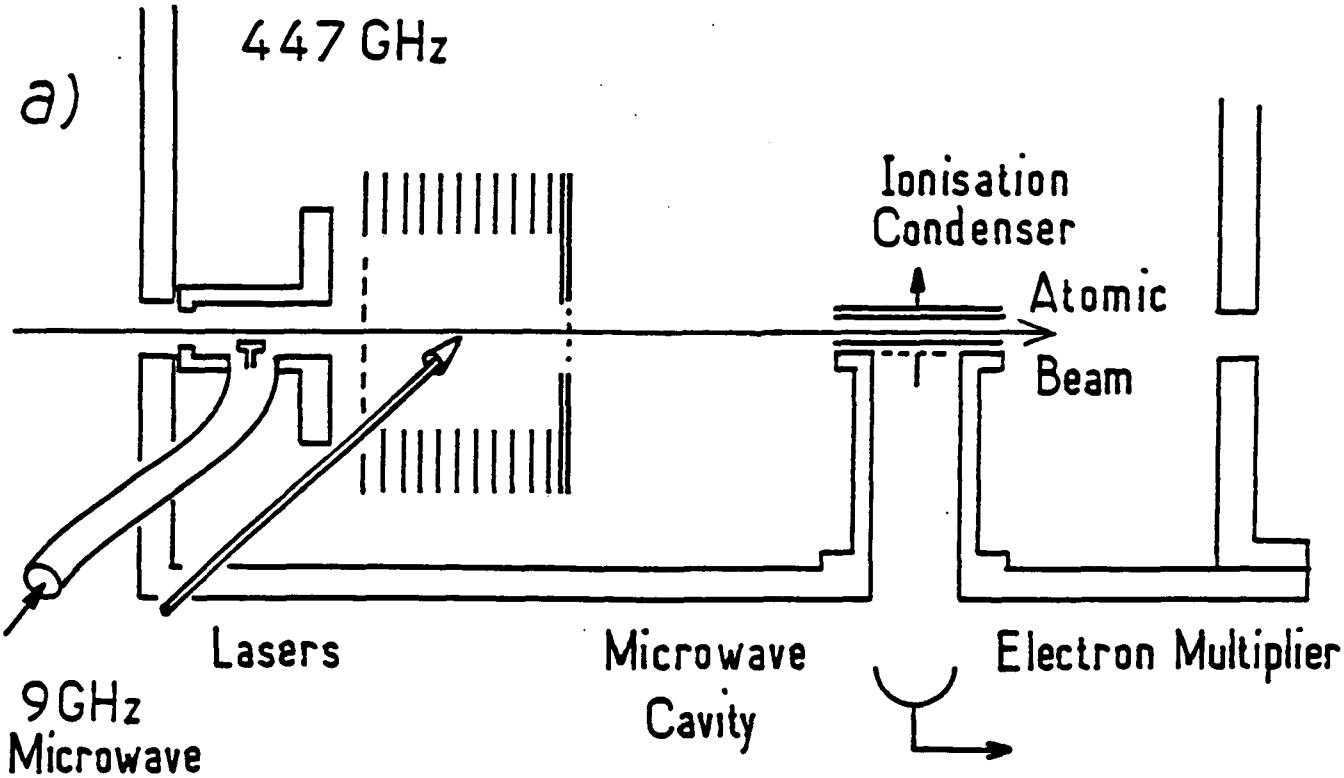


Figure n° 4 *Vue en coupe du montage utilisé pour l'excitation des états circulaires par la méthode micro-onde. On y voit, de gauche à droite, le cornet micro-onde, le condensateur "multi-plaques", les faisceaux laser, et le condensateur d'ionisation. Tous ces éléments sont placés dans une boite en cuivre refroidie à 77 K (zone "utile" de la figure II.1)*

Le dispositif expérimental utilisé pour ce faire comprend alors (*cf.* Figure II.4) :

• Un condensateur à électrodes de garde multiples (que nous appellerons plus brièvement "multi-plaques " par la suite) qui est constitué d'une dizaine environ de plaques de cuivre ou de laiton qui, à l'exception de la première et de la dernière, sont percées d'un trou rond de quelques centimètres de diamètre ; elles sont régulièrement espacées à une distance de l'ordre du *mm* (grâce à un "peigne" d'altuglas usiné à cet effet), et sont reliées les unes aux autres par un pont de résistances identiques (à quelques 10^{-3} près) de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de $k\Omega$. Ce système permet en effet la création d'un champ électrique dont l'homogénéité, dans le domaine utile, c'est à dire essentiellement au centre de la "cavité" cylindrique ainsi formée, est supérieure à 10^{-3}, et est en particulier bien meilleure que celle que l'on obtiendrait avec un condensateur plan classique de mêmes

dimensions. C'est à cet endroit que les faisceaux laser sont focalisés pour l'excitation des états de *Rydberg* qui sont ensuite circularisés avant la sortie du condensateur.

• Le générateur de la tension (variable) nécessaire à la création d'un champ de quelques centaines de V/cm dans ce condensateur multiplaques. Pour éviter un échauffement inutile des résistances de ce dernier, qui pourrait entraîner l'émission de rayonnement thermique nuisible, ainsi que pour minimiser le champ de fuite dans la zone d'interaction, cette tension est appliquée de façon impulsionnelle, et est produite par un dispositif à peu près identique à celui générant le pulse ionisant. Elle est synchronisée avec le laser de pompe de telle sorte que le champ électrique soit maximal (et à peu près constant) lors de l'impulsion laser, puis décroisse de quelques pour-cent pour réaliser la passage adiabatique durant le trajet des atomes à l'intérieur du condensateur multiplaques, et enfin diminue assez rapidement pour s'annuler aussi bien que possible lorsque les atomes circulaires sont dans la cavité micro-onde.

• Une source micro-onde centimétrique accordable : nous avons utilisé une source solide à YIG, qui a l'avantage par rapport aux sources classiques (klystron etc..) de s'alimenter en basse tension, et dont la fréquence est commandée en par l'intermédiaire d'un courant de quelques centaines de mA.

• Enfin, l'onde centimétrique est acheminée, par l'intermédiaire d'un câble coaxial, jusqu'à un cornet situé face à l'une des extrémités du condensateur multiplaques. Pour permettre son passage, la plaque correspondante n'est pas pleine, mais comporte en son centre une grille métallique constituée de fils parallèles distants de quelques mm, et qui doivent être perpendiculaires à la direction de polarisation de la micro-onde.

II.A.2.b — Excitation de l'état "initial"

La première étape consiste bien sûr dans l'excitation laser du niveau *Stark* de faible moment angulaire approprié, que nous appellerons "état initial", ce qu'il est effectivement pour le processus adiabatique conduisant aux états circulaires, mais qui est bien sûr en même temps l'état final de l'excitation optique. Nous allons exposer ici comment est choisi cet état, et dans quelles conditions expérimentales il est effectivement excité.

i) Choix de la voie d'excitation

Dans le cas de l'hydrogène, l'état initial peut être indifféremment l'un des deux états linéaires $m = 0$ $k = \pm(n-1)$. Comme l'ont montré *Hulet* et *Kleppner* dans leur article original, les deux états peuvent effectivement convenir, les photons micro-onde étant absorbés si l'état initial est l'état d'énergie minimale, et émis s'il s'agit de l'état d'énergie maximale. Il y a cependant une différence expérimentalement très importante entre ces deux voies :

• Dans le cas où l'on part de l'état inférieur (voie "ascendante") les fréquences des transitions successives, dont nous avons rappelé qu'elles étaient légèrement déplacées

par l'effet *Stark* du second ordre, augmentent avec $|m|$. Cela permet donc de réaliser le passage adiabatique en utilisant un champ électrique **décroissant** grâce auquel les transitions successives passent graduellement à résonance dans l'ordre approprié. Il suffit alors, une fois cela fait, de diminuer encore le champ électrique, jusqu'aux faibles valeurs (non-nulles) nécessaires pour la suite des opérations.

- Dans le cas contraire, où c'est l'état supérieur qui est excité (voie "descendante"), comme l'effet *Stark* du second ordre est toujours négatif, les fréquences successives s'ordonnent de façon décroissante, ce qui nécessite un champ électrique **croissant**. Cela pose évidement des problèmes, dans la mesure où la décroissance ultérieure du champ électrique — qui est indispensable si l'on veut faire autre chose que détecter les atomes qu'on vient de préparer — risque d'induire le processus inverse, et donc la destruction des états circulaires.

Cette différence n'est pas un obstacle irrémédiable à l'utilisation de la seconde voie, dans la mesure où il est toujours possible de couper la micro-onde avant de décroître le champ électrique, que ce soit spatialement, ou bien temporellement (*cf. infra*. Elle est cependant source d'une complication expérimentale superflue, et nous avons donc choisi la première voie, c'est à dire la voie ascendante...

ii) Choix de l'état initial

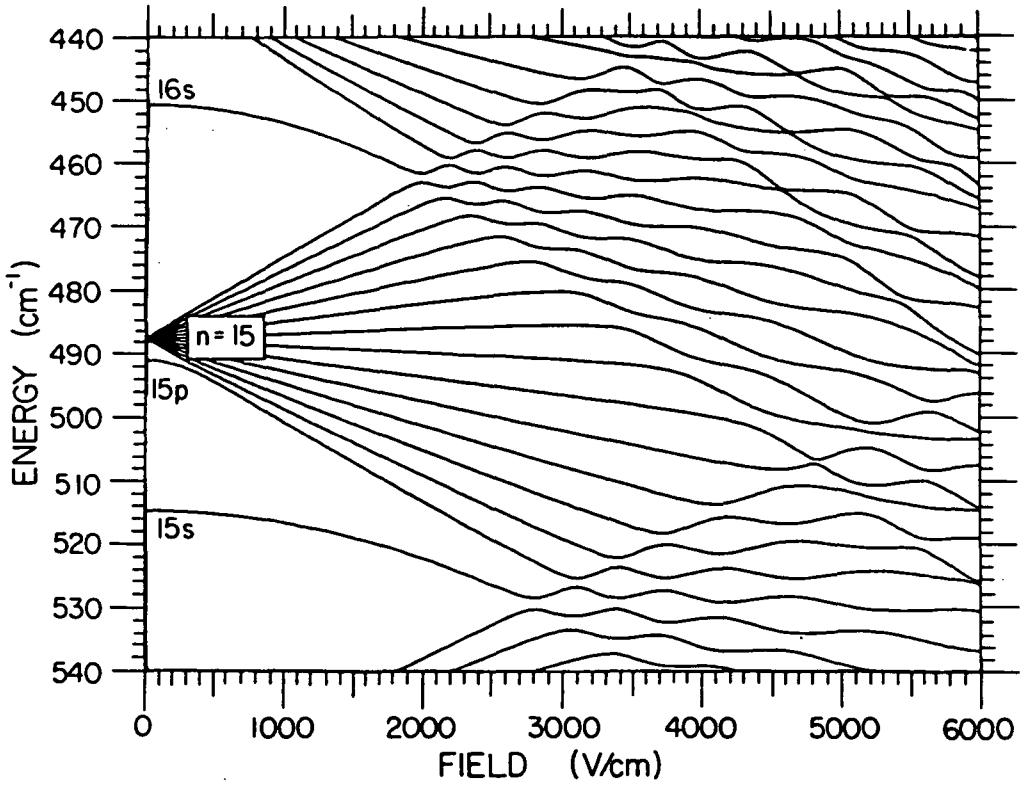


Figure n° 5 *Effet Stark du Lithium dans le domaine du inter-ℓ-mixing, pour $n = 15$ Seuls sont présentés les états de $|m| = 0$.*

Comme nous n'avons pas affaire à l'Hydrogène, mais à un alcalin, les effets du cœur atomique affectent cependant les propriétés des états *Stark* de faible moment angulaire, qui ne sont pas exactement les états paraboliques que nous avons considérés dans la première partie de ce mémoire. En particulier, l'état d'énergie inférieure du multiplet est certes un état de $m = 0$, mais est très différent de l'état linéaire $m = 0$ $k = (-n-1)$ que nous avons considéré jusqu'ici.

On peut voir en effet qu'il s'agit essentiellement de l'état nS (de défaut quantique $\delta_s = 0.399$) qui, n'étant dégénéré avec aucun autre, subit un effet *Stark* essentiellement quadratique, et est ainsi repoussé par le multiplet (quasi)-hydrogénoïde sans que sa fonction d'onde soit profondément modifiée. En toute rigueur, les états nP, correspondant aussi à des orbites pénétrantes, sont aussi à l'extérieur du multiplet hydrogénoïde. Cependant, comme leur défaut quantique ($\delta_p = 0.047$) est beaucoup plus petit, et que l'on travaille dans un champ relativement fort (*cf.* ci-dessous), les effets de cœur correspondants sont petits en comparaison des effets du champ électrique, et on constate (*cf.* Figure II.5) qu'il a "rejoint" le multiplet, c'est à dire en particulier que sa fonction d'onde est mélangée avec celle des états de ℓ plus grand, comme pour l'hydrogène[1]

Pour les états de la multiplicité considérée et de $m = 1$, le seul effet des défauts quantiques importants des états nS et nP réside alors dans un déplacement des niveaux — par rapport à l'hydrogène — de l'ordre d'une petite fraction de la fréquence *Stark*. Aussi le niveau inférieur de ce sous-multiplet, que nous désignerons abusivement comme l'état $m = 1$ $k = -(n-2)$, a-t-il à peu près les mêmes propriétés que l'étant linéaire manquant, et pourrait-il constituer l'état de départ pour le passage adiabatique vers l'état circulaire. Cependant, en raison précisément de ces décalages en énergie, la fréquence de transition vers l'état suivant, c'est à dire $m = 2$ $k = -(n-3)$, se trouve assez notablement supérieure à la fréquence *Stark* hydrogénoïdes, ainsi qu'à celle des transitions ultérieures (*cf.* Figure II.6). Cela ne permet donc pas comme prévu d'amener les transitions successives à résonance par une diminution monotone du champ électrique...

En définitive, c'est l'état suivant, de $m = 2$ et $k = -(n-3)$, qui, lui, est hydrogénoïde à la fois par sa fonction d'onde et par son énergie, de même que les états de m plus grand ($\delta_d \sim 2 \cdot 10^{-3}$), que nous avons retenu[2] comme état de départ. Avant de discuter les modalités de son excitation, nous pouvons faire deux remarques au sujet de ce choix de l'état initial :

i) Cette procédure consistant à exciter, à la place de l'état linéaire, l'état d'énergie minimale du premier sous-multiplet hydrogénoïde, c'est à dire l'état $m = \ell_c + 1$ $k = -(n-1-m)$, où ℓ_c caractérise l'extension du cœur atomique en fixant la limite entre les orbites pénétrantes ou non, est tout à fait transposable aux alcalins plus lourds. Les valeurs correspondantes sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

---

[1] Pour une analyse plus compréhensive de ces caractéristiques générales de l'effet *Stark* des états de faible moment angulaire des alcalins, on se reportera à la thèse de *D.Delande* [53] (partie IV).

[2] De même que Hulet et Kleppner.

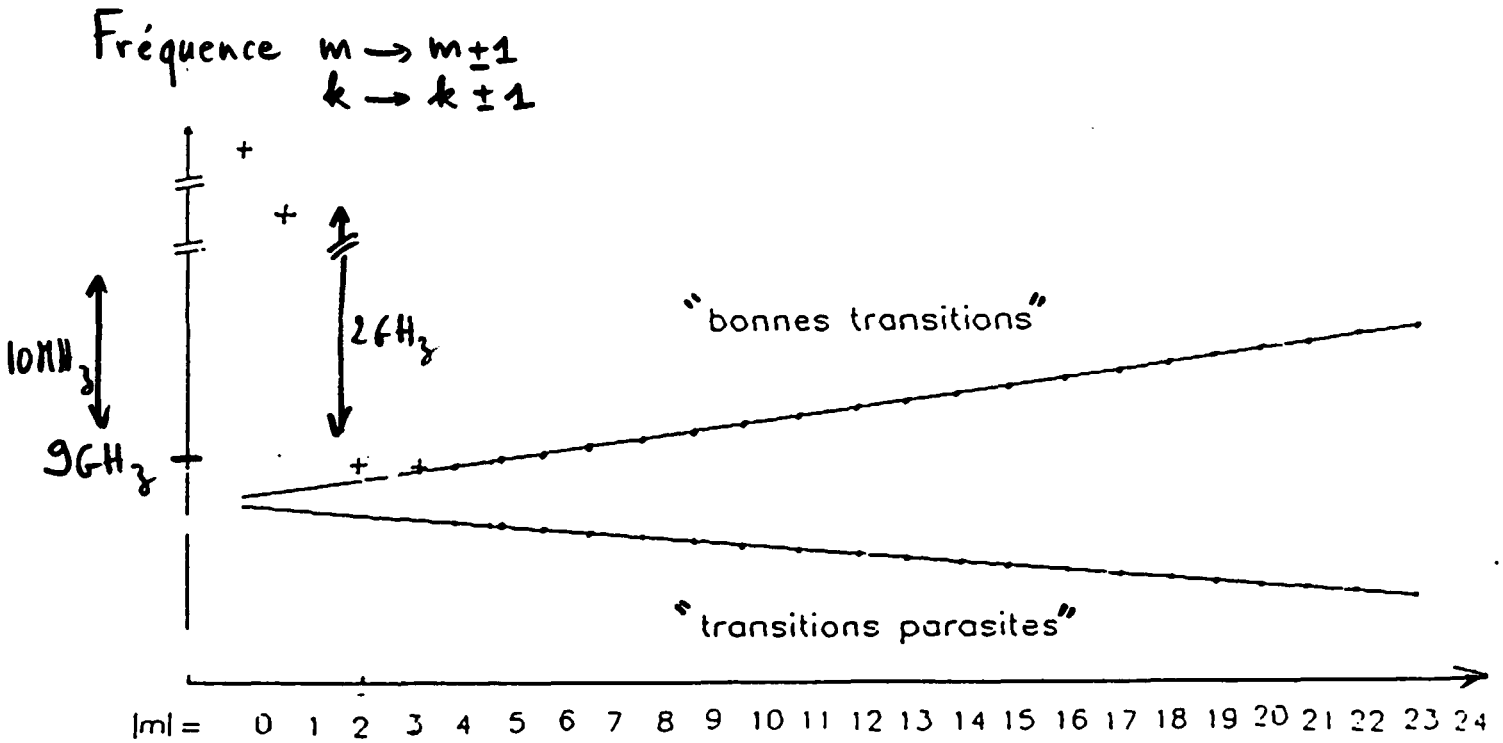


Figure n° 6 *Fréquence des transitions micro-onde successives impliquées dans le processus de passage adiabatique dans l'état circulaire, tracées en fonction du nombre quantique $|m|$ de l'état initial. La droite ascendante correspond aux "bonnes" transitions dans lesquelles $|m|$ augmente d'une unité, et la droite descendante aux transitions dites "parasites", de même état initial, mais correspondant à une diminution de $|m|$. Les unes et les autres sont séparées par l'effet Stark quadratique, l'intervalle maximal (pour $|m| = n-1$) correspondant à quelques dizaines de MHz. Les transitions correspondant aux faibles valeurs de $|m|$ sont déplacées (de plusieurs GHz) par rapport aux valeurs hydrogénoïdes en raison des effet du cœur atomique. Le choix de l'état "initial" $|m| = 2$ conduit à une variation monotone des fréquences des "bonnes transitions", et permet donc en augmentant la fréquence ou en diminuant le champ électrique de passer effectivement à résonance sur les seules "bonnes transitions".*

Elément δ_ℓ	0	1	2	3	4	$\ell_c + 1$
Li	0.399	0.472	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	2
Na	1.348	0.855	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3
K	2.180	1.71	0.277	$1 \cdot 10^{-2}$		3
Rb	3.131	2.65	1.35	$1.6 \cdot 10^{-2}$		4
Cs	4.05	3.59	2.47	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	4

ii) Dans le cas du Lithium au moins, il est tout à fait possible d'exciter l'état $m = 1$ dont nous avons vu qu'il aurait pu convenir, à condition d' utiliser une source micro-onde supplémentaire, légèrement décalée vers les hautes fréquences, afin d'induire le passage adiabatique sur la transition $m = 1, k = -(n-2) \rightarrow m = 2, k = -(n-3)$ au moment convenable, tout en conservant à la variation du champ électrique son caractère monotone. Nous avons effectivement procédé ainsi dans l'excitation continue des états circulaires, qui sera décrite au chapitre II.C. Notons de plus que *D.Kleppner* et ses collaborateurs ont utilisé une telle méthode pour l'excitation des é tats circulaires du Césium [118].

iii) Identification de la résonance — Choix des polarisations

Comme l'état initial de l'excitation optique est l'état fondamental du Lithium qui est un état $S_{1/2}$, et que l'état final est un état $m = 2$ dont l'état de spin n'est pas précisé à priori, puisque le champ électrique est suffisamment fort pour découpler l'interaction spin-orbite [1], et que l'on utilise trois échelons laser à un photon ($|\Delta m_j| \leq 3$), on constate aisément que l'état souhaité est effectivement accessible, mais que sa probabilité d'excitation va dépendre des polarisations des lasers relativement au champ électrique *Stark* qui définit ici l'axe de quantification.

Il est par ailleurs indispensable, pour vérifier que l'on contrôle bien les différents paramètres de l'excitation, et pour apprendre à localiser l'état initial afin de pouvoir accorder le troisième laser sur la bonne longueur d'onde, de se familiariser avec les spectres de l'effet *Stark* sur une multiplicité entière. Nous avons donc fait de tels enregistrements, dans lesquels on balaye la longueur d'onde du troisième échelon à l'aide d'un moteur pas-à-pas commandé par ordinateur, en gardant le champ électrique constant, et on

[118] R.G.Hulet, E.S.Hilfer, D.Kleppner P.R.L. 55, 2137 (1985)

[1] Nous reviendrons ultérieurement sur cette question importante pour l'interprétation des spectres, mais qui est sans intérêt dans la présente discussion

enregistre simultanément le signal d'ionisation des atomes de *Rydberg* . Si l'on trace ensuite la population atomique détectée en fonction de la longueur d'onde, on obtient des spectres tels que ceux présentés sur la Figure II.7, présentant un grand nombre de raies correspondant aux différents niveaux *Stark* excités, en général de plusieurs valeurs de m différentes. On constate aisément que les différentes résonances de ces spectres *Stark* ont une enveloppe dont la forme, aisément reproduite par un calcul numérique (*cf.* Figure II.8), est caractéristique de la valeur de m correspondante, ce qui permet leur identification.

J.Liang a étudié et présenté dans sa thèse les différentes configurations de polarisation possibles, en enregistrant des spectres *Stark* sur toute une multiplicité pour différentes polarisations. Elle a montré que c'est dans la configuration où les trois lasers sont polarisés de façon circulaire (la même pour les trois) que les conditions sont les plus favorables, c'est à dire que la force d'oscillateur vers l'état "initial" est la plus grande, mais aussi que le "contraste" par rapport aux autres états est le meilleur. Cette dernière notion a son importance étant donné que d'une part nos lasers sont relativement larges, et que d'autre part la distribution des forces d'oscillateur à partir de l'état $3D$ vers le multiplet favorise beaucoup les états de $m = 1$ lorsqu'on se place comme nous sur le bord de celui-ci (*cf.* Figure II.7-8).

En reprennant cette étude, nous avons pu constater que la configuration $\sigma\sigma\sigma$, dans laquelle les trois laser ont une polarisation **linéaire** perpendiculaire au champ électrique, quoique un peu moins efficace, convenait aussi très bien, et c'est celle-ci que nous avons le plus utilisée, car elle est relativement plus facile à mettre en œuvre, et présente d'autres avantages qui apparaîtront bientôt.

Notons enfin que nous avons pu, dans cette expériences, obtenir des états circulaires de façon réellement satisfaisante que pour des nombres quantiques principaux n compris entre 20 et 28. Pour les valeurs plus faibles de n, les champ ionisants deviennent plus forts, et notre montage n'est plus tout à fait adapté à leur détection ; leur excitation aurait été de peu d'intérêt étant donné que nous n'avions pas de source sub-millimétrique pour en faire la spectroscopie. Pour des n plus grands, c'est essentiellement l'intervalle entre les niveaux *Stark* qui devient trop faible pour que l'état "initial" puisse être préparé avec une sélectivité suffisante, étant donné la largeur spectrale de notre troisième échelon.

II.A.2.c — Configuration expérimentale

Dans nos expériences, nous avons utilisé alternativement trois configurations concrètes qui sont schématisées sur la Figure II.9, et qui diffèrent par les directions relatives des trois axes fondamentaux que définissent **i)** le jet atomique, **ii)** la direction des lasers d'excitation, et **iii)** la direction du champ électrique. Notons toutefois que, de façon assez naturelle, nous avons toujours gardé perpendiculaires les lasers et le jet atomique, afin de ne pas rajouter à la largeur des premiers l'effet *Doppler* dû au second.

- Dans la configuration **a)** les trois axes sont mutuellement orthogonaux deux à deux, le champ électrique étant vertical. C'est cette configuration, relativement naturelle, mais sans propriétés particulières, que, pour des raisons purement pratiques, nous avons utilisée en premier.

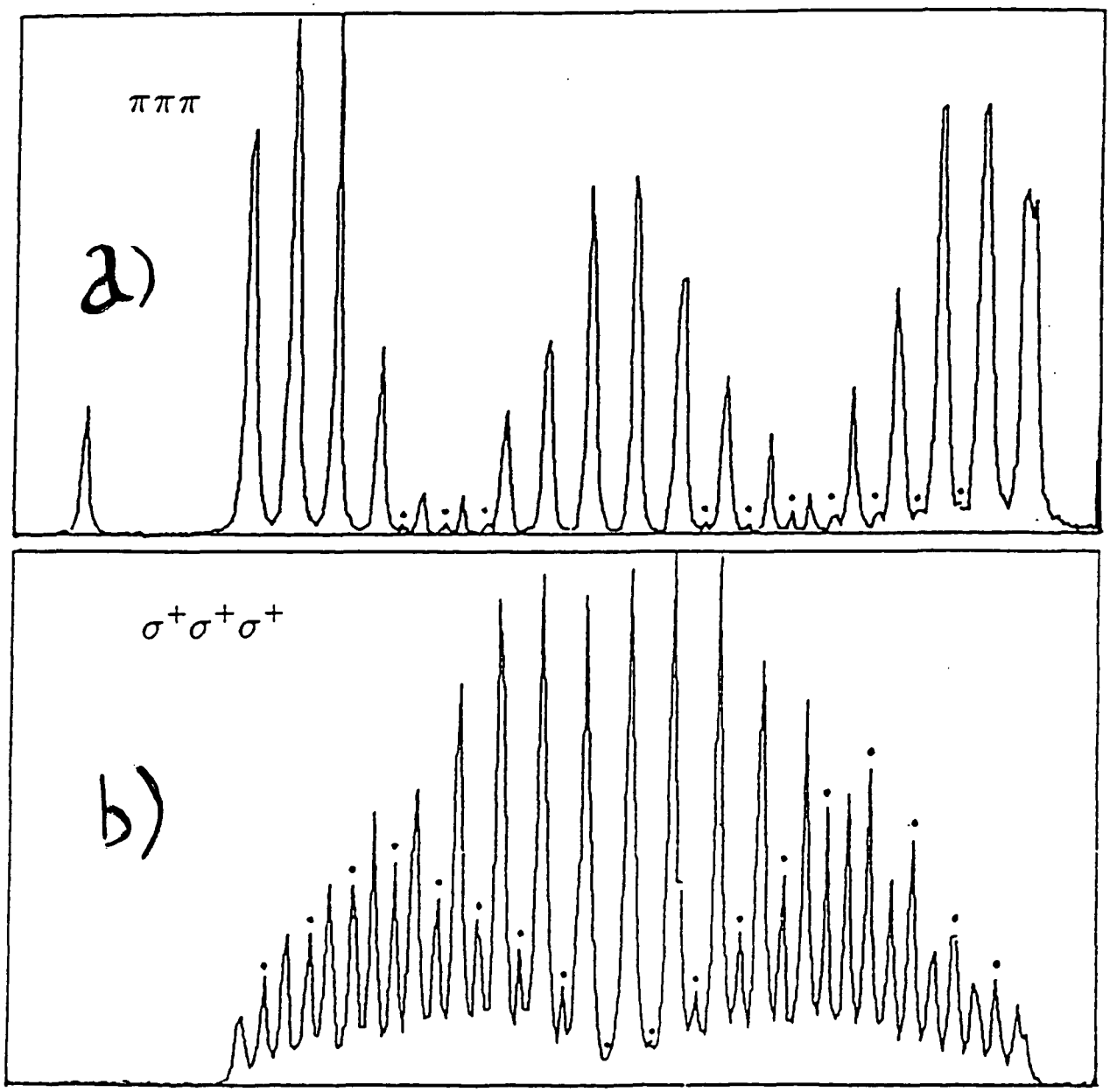


Figure n° 7 *Spectres Stark du la mlultiplicité n =? ? du Lithium enregistrés en balayant la fréquence du troisième échelon sur quelques centaines de GHz. Le spectre a) est obtenu avec 3 polarisations parallèles au champ électrique statique, ce qui conduit à l'excitation des seuls états de* $|m| = 0$ *ou* 1; *le spectre b) est obtenu avec 3 polarisations perpendiculaires au champ, conduisant principalement à l'excitation des états de* $|m| = 2$ *et* 3.

• Dans la configuration **b)** l'axe du jet atomique et celui du champ électrique sont

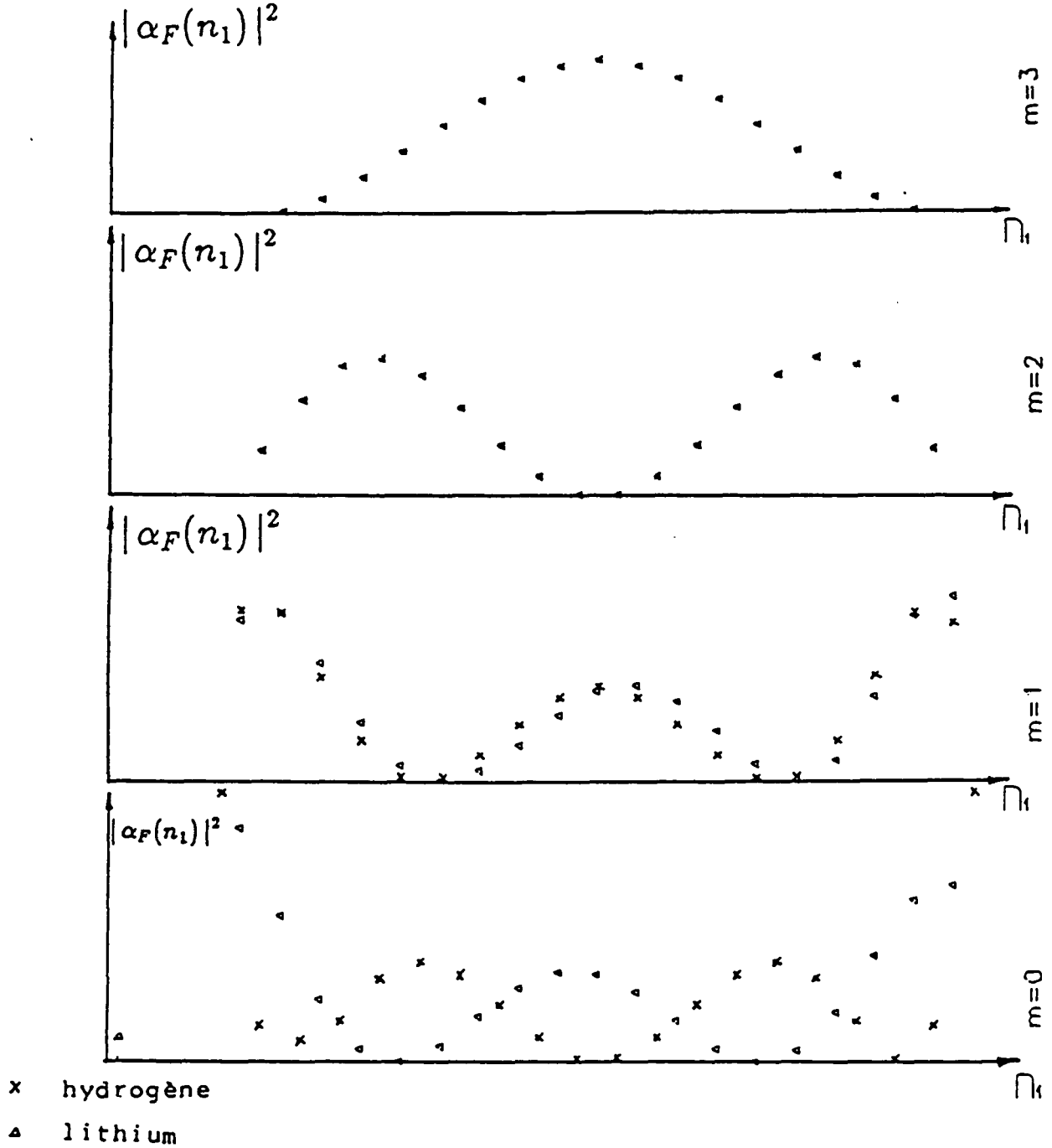


Figure n° 8 *Forces d'oscillateur vers les états Stark calculées par diagonalisation numérique de la perturbation, tracées en fonction de k, pour différentes valeurs de |m|, pour l'hydrogène et pour le lithium. Elles permettent l'identification aisée des différentes résonances des spectres expérimentaux de la figure II.7).*

confondus. Cette configuration est évidement plus symétrique que la précédente, mais son intérêt réel y est étranger, et qui tient essentiellement à ce qu'elle est la plus

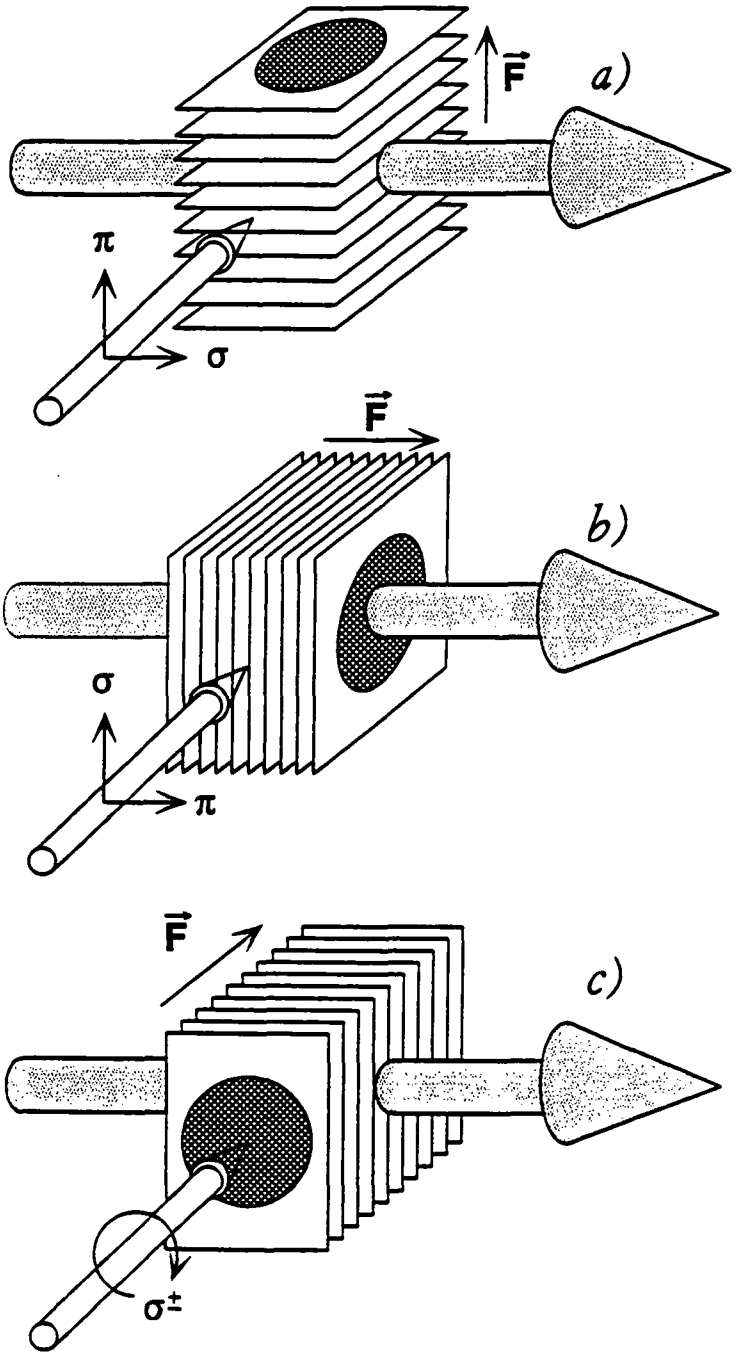


Figure n° 9 *Vue en perspective des trois "configurations" expérimentales d'excitation successivement utilisées dans nos expériences, montrant pour chacune les directions relatives du jet atomique, du champ électrique, et des faisceaux laser.*

adaptée aux contrôle des champs électrique statique et micro-onde.

- Enfin, la configuration c), que nous avons testée en dernier, est la plus proche de celle utilisée dans la thèse de *J.Liang*, puisque le champ électrique et les faisceaux laser

y sont colinéaires. C'est en effet la seule des trois configurations dans laquelle il est possible d'utiliser une polarisation $\sigma^{\pm}$ pour un ou plusieurs des lasers, tandis que la polarisation π y est impossible. C'est là que réside sont intérêt éventuel, comme nous allons le voir.

Remarquons pour commencer que nous avons toujours désigné les états considérés par la valeur absolue de leur nombre quantique magnétique $|m|$, en vertu de la dégénérescence de *Krammers*. L'hélicité orbitale ϵ joue cependant un rôle dans la suite de nos expériences, et il est utile de la considérer en lien avec la configuration d'excitation. Notons d'ores et déjà que, en raison précisément de la dégénérescence de *Krammers*, le processus de passage adiabatique se produira de façon symétrique pour les deux hélicités, les états initialement préparés dans l'états $m = -2$ étant transférés[1] vers le circulaire de $m = -(n-1)$, et ceux de $m = +2$ vers le circulaire $n = +(n-1)$.

• Considérons donc le cas des deux premières configurations **a)** et bf b) en supposant les trois lasers polarisés linéairement. Ils ne peuvent alors transférer aucune orientation aux atomes, et comme dans l'état fondamental $2S_{1/2}$ les deux sous-niveaux *Zeeman* sont également peuplés, les états $m = 2$ et $m = -2$, et partant, les deux hélicités de circulaires $\epsilon = \pm 1$ sont donc préparées avec des poids égaux. Plus précisément, en s'appuyant sur le fait que m_j est toujours un bon nombre quantique, mais que le champ électrique appliqué découple totalement la structure fine dans les états de *Rydberg*, ont peut introduire l'hélicité du spin ϵ'. Celle-ci se conserve bien sûr dans le passage adiabatique, et détermine donc l'hélicité de spin des états circulaires obtenus. Il suffit alors de considérer la symétrie par rapport au plan perpendiculaire aux faisceaux laser, et qui contient donc à la fois le champ électrique des laser, et le champ statique du condensateur (*cf.* Figure II.10) ; elle laisse donc le hamiltonien total du système invariant, mais doit transformer m_j en son opposé, puisque le moment angulaire est un vecteur axial. Si l'on note $\mathcal{P}(\epsilon, \epsilon')$ la probabilité d'excitation des états circulaires $|\, n, \epsilon, \epsilon' \,\rangle$, il résulte alors de cette symétrie que :

$$\mathcal{P}(+1,+1) = \mathcal{P}(-1,-1) \quad \text{et} \quad P(+1,-1) = \mathcal{P}(+1,-1) \ . \qquad \text{(II.A-1)}$$

Notons de plus qu'il est impossible de préciser d'avantage les relations entre ces deux quantités sans entrer plus avant dans la modélisation de l'excitation optique ; il est clair en particulier que leur rapport dépend — de façon non-triviale — des polarisations π ou σ des laser excitateurs.

• Si nous considérons maintenant la configuration **c)**, il est assez aisé de constater que l'utilisation de polarisations linéaires conduirait au même résultat que précédement, tandis qu'une ou plusieurs polarisations circulaires (de même sens) permettent par contre de conférer une orientation totale aux atomes excités dans les états de *Rydberg*, et donc en particulier permet de préparer un hélicité orbitale pure, ce que nous avons réalisé, et vérifié expérimentalement (*cf.* II.B.4.c ci-dessous). On peut de plus se convaincre aisément que l'utilisation judicieuse de polarisations circulaires de sens opposés permettrait de sélectionner à la fois l'hélicité orbitale et de spin... Signalons pour conclure

[1] Cette symétrie est cependant rompue en présence d'un champ magnétique, et un tel champ, parallèle au champ électrique, et non-négligeable devant celui-ci, peut affecter sensiblement la méthode d'excitation telle que nous l'avons envisagée.

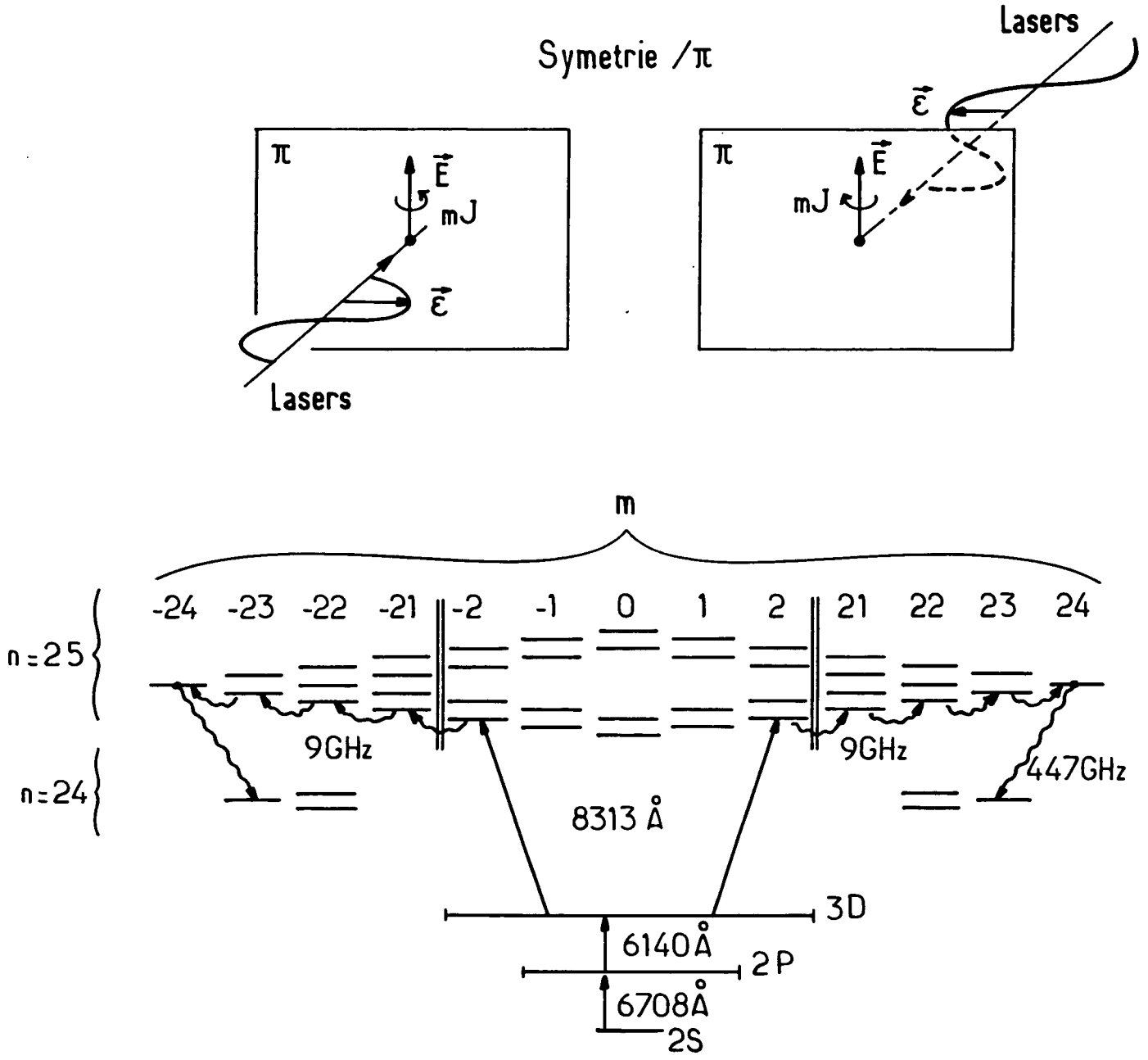


Figure n° 10 *Symétrie $m \rightarrow -m$:*
a) Représentation géométrique de la symétrie plane utilisée pour établir les égalités enoncées entre les quatres polpulations atomiques. b) Représentation digrammatique des différentes phases du processus d'excitation des circulaires mettant en évidence cette symétrie.

que ces différents résultats auront leur importance dans la discussion que nous ferons ultérieurement de la structure fine des transitions étudiées.

II.A.2.d — Réalisation du Passage Adiabatique

Le cornet micro-onde que nous avons utilisé, et qui en fait une transition coaxial-guide d'onde pour bande la bande X, émet évidement une onde polarisée de façon **linéaire**, et comme indiqué par *Hulet* et *Kleppner*, il semble donc nécessaire de prendre quelques précautions pour assurer la sélectivité du processus, ce qui implique en particulier de travailler en champ électrique fort (à la limite du mélange entre les multiplicités adjacentes)[1]. Conformément à l'étude générale que nous avons faite au I.D.5, la puissance micro-onde doit rester compatible à la fois avec l'adiabaticité du processus, et avec le fait que la fréquence de *Rabi* reste inférieure au désaccord minimum entre les "bonnes" transitions conduisant à l'état circulaire, et les transitions parasites (telles que $m \cdot \Delta m = -1$). Cette condition est relativement exigeante, et conduit à réaliser le passage adiabatique dans un temps aussi long que possible.

Expérimentalement, nous avons pu nous placer dans ces conditions en jouant alternativement et de façon relativement empirique sur différents paramètres :

- la puissance micro-onde, que l'on contrôle à l'aide d'un atténuateur variable avec une dynamique relativement importante[1],
- les paramètres du générateur du pulse de champ *Stark* afin d'obtenir une variation du champ électrique qui soit suffisante, mais pas cependant trop rapide
- la fréquence de la micro-onde elle même, puisque le champ électrique étant balayé, un ajustement fin de celle-ci détermine le moment où débute la série de passages adiabatiques... Les ajustements correspondants n'ont évidement aucun caractère résonant, et n'ont donc pas besoin d'être repris d'un jour sur l'autre autrement que par une rapide optimisation. Il s'est par contre avéré nécessaire de les reprendre complètement chaque fois que l'on change de niveau, et surtout à chaque modification du montage expérimental (longueur ou orientation du condensateur multiplaques, *etc...*)

En définitive, on a pu obtenir par exemple des états circulaires de $n = 25$ pour des valeurs *typiques* suivantes :

* un champ électrique $F \simeq 200\ V/cm$ et variant de $\sim 2\%$ en $\sim 6\mu s$

* une fréquence *Stark* $\Omega_S/2\pi \simeq 9.5\ GHz$,

* une puissance micro-onde $P_{mo} \simeq 50\mu W$ ...

Signalons enfin qu'il a parfois été nécessaire, dans les configurations **a)** et **c)**, de limiter temporellement l'émission de la micro-onde centimétrique, ce que nous avons réalisé à l'aide d'un modulateur à "diode pin", qui est commuté avec un délai variable

---

[1] Il y a deux autres raisons à ce choix : *(i)* ces conditions permettent une séparation optimale des composantes Stark, et donc une meilleure sélectivité, et *ii)* dans cette limite, la force d'oscillateur vers l'état initial se trouve augmentée par la proximité d' un anticroisement, ce qui améliore l'efficacité de l'excitation optique

[1] une atténuation importante est de toute façon indispensable, sous peine de saturer complètement diverses transitions, et de mélanger un grand nombre de niveaux, ce qui se traduit par une déformation caractéristique du signal d'ionisation.

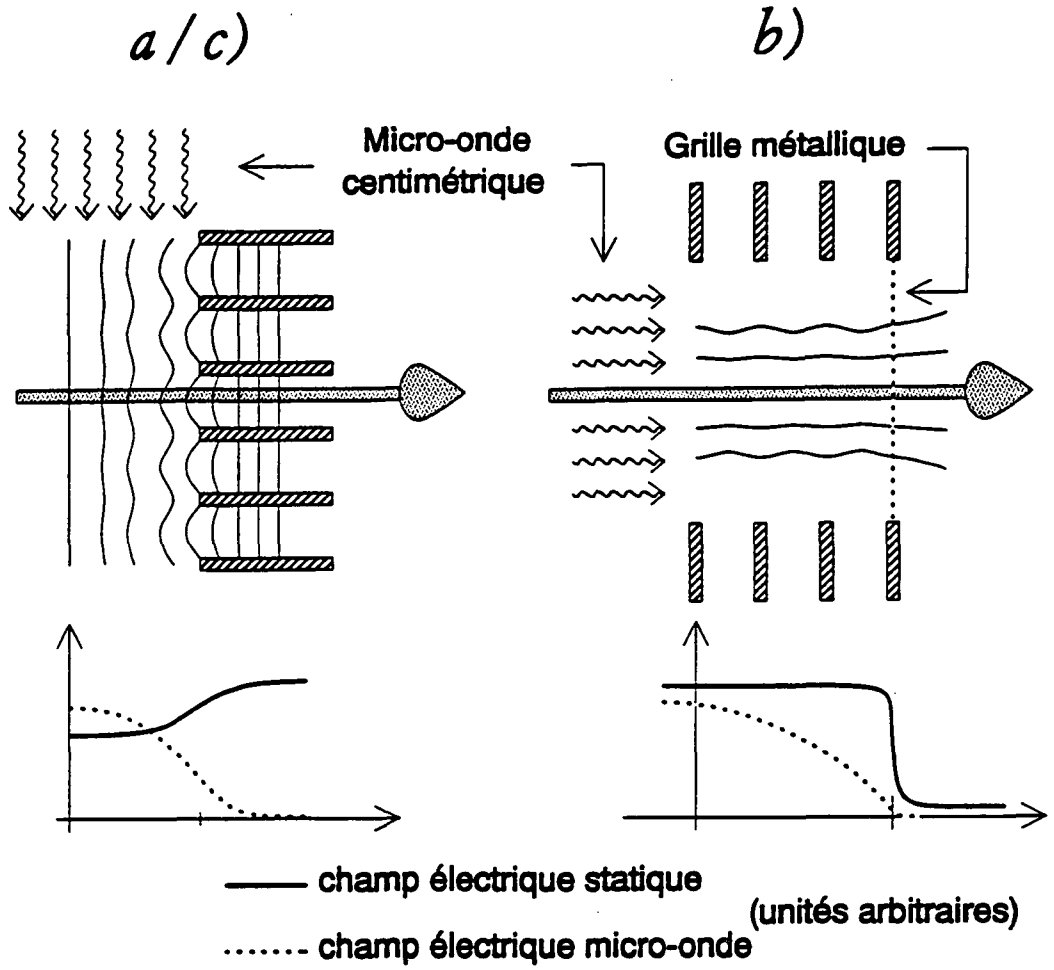


Figure n° 11 *Vue de détail des condensateurs multiplaques dans les configurations a) et c) d'une part et b) d'autre part (cf. Figure II.9). On y voit en particilier la géométrie des lignes de champ électrique. Les diagrammes placés en dessous schématisent la variation du champ électrique statique statique et du champ micro-onde au cours du déplacement des atomes.*

après l'excitation laser, en sorte que le champ correspondant soit débranché **après** la série de passage adiabatiques, mais **avant** que les atomes ne quittent le condensateur multiplaques. Cela peut s'interpréter en remarquant que dans ces deux configurations, les atomes circulaires doivent passer entre les plaques du condensateur multiplaques pour en sortir. Or, en raison de l'épaisseur finie de celles-ci ($\sim$ 1 *mm*), le champ électrique doit alors être plus importantentre les plaques que dans le condensateur multi-plaques. Comme par ailleurs celui-ci se comporte à peu près comme un guide d'onde vis à vis de la micro-onde, puisque la longueur d'onde, de l'ordre de 3 *cm*, est légèrement inférieure au diamètres des trous, tandis qu'elle est nettement supérieure à l'intervalle entre les plaques ; l'onde évanescente correspondante peut cependant être assez intense pour autoriser, à la faveur de l'augmentation du champ électrique, un retour en arrière partiellement adiabatique, qui détruit au moins partiellement les états circulaires (*cf.* Figure II.11).

Par contre, dans le cas de la configuration **b)**, la micro-onde est réfléchie sur la grille de sortie, ce qui conduit à une onde stationnaire à l'intérieur du multiplaques, et donc à un débranchement régulier de la micro-onde, tandis que le champ électrique ne subit pas de variation particulière ; si l'on prend bien garde à appliquer au delà de cette grille un petit champ électrique de même sens qu'à l'intérieur du multiplaques, cela permet un débranchement monotone et adiabatique du champ électrique lors de sa traversée, dans des conditions quasi-idéales pour la préservation des états circulaires...

II.A.3 — Mise en Œuvre de la Méthode d'Excitation en Champs Croisés

Les expériences de spectroscopie des états circulaire, qui constituent la motivation essentielle de nos travaux, et qui font l'objet du prochain chapitres, ont toutes été réalisées en utilisant la méthode d'excitation micro-onde telle que nous venons de la décrire. Cependant, comme les idées et les dispositifs expérimentaux en sont très voisins, nous allons maintenant décrire la mise en œuvre expérimentale que nous avons réalisée de la méthode d'excitation en champs croisés, et qui constitue une part non-né gligeable du travail original de cette thèse.

Cette réalisation expérimentale de la Méthode des Champs Croisés a donné lieu à une publication à *Physical Review Letters* dont le texte est reproduit ci-dessous . Nous en reprenons ensuite ici quelques points important mais insuffisamment développés dans cette très courte lettre, concernant les contraintes expérimentales sur le choix des paramètres Ω et K du passage adiabatique (*cf.* I.D. ? ?), la façon dont sont effectivement produits les champs dépendants du temps, et quelques autres remarques d'ordre expérimental.

II.A.3.a — Publication à "Physical Review Letters"

cf. pages - ci-contre.

II.A.3.b — Choix des paramètres Ω et K

On a à priori intérêt à prendre une grande valeur de Ω afin de rendre la condition d'adiabaticité aussi tolérante que possible, la valeur maximale étant alors imposée par la condition des "champs faibles" hors de laquelle la description en terme de $\mathbf{J}_{\pm}$ perd son sens. Notons cependant que ni l'effet *Stark* quadratique, ni le diamagnétisme ne sont gênant dans la mesure où les déplacements de niveaux restent petits devant les effets linéaires, puisqu'ils ne remodèlent pas la structure du multiplet, les états elliptiques $p+$ restant toujours les états — non dégénérés — d'énergie extrémale. La limite supérieure fondamentale de Ω est donc celle du "inter-n mixing", soit :

$$\Omega \leq \frac{\Omega_0}{n^4} \quad \text{soit} \quad \Omega_{max} over 2\pi \sim 10\ GHz \quad \text{pour} \quad n = 25. \qquad \text{(II.A-2)}$$

VOLUME 61, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 24 OCTOBER 1988

Circular Atoms Prepared by a New Method of Crossed Electric and Magnetic Fields

J. Hare, M. Gross, and P. Goy

Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, 24 rue Lhomond, 75231 Paris CEDEX 05, France

(Received 3 May 1988)

Circular atoms, i.e., Rydberg atoms with maximum angular momentum, are semiclassical atoms of great interest for Rydberg constant metrology and QED tests. Following a suggestion by Delande and Gay, we have prepared circular atoms by a new method, involving the adiabatic switching of crossed electric and magnetic fields. The method, which is demonstrated for Rydberg states of lithium (principal quantum number $n = 20$ to 25), is applicable over a wide variety of experiment conditions.

PACS numbers: 32.80.Rm, 32.30.Bv, 32.60.+i

Circular atoms are Rydberg atoms whose angular momentum is maximum ($l = |m| = n-1$, where n, l, and m are the principal, orbital, and magnetic quantum numbers, respectively). Such atoms are ideal semiclassical objects at the frontier of classical and quantum physics: The excited electron distribution has the shape of a thin torus along the Bohr circular orbit of radius $n^2 a_0$ (a_0 is the Bohr radius).

As the electron distribution does not penetrate the atomic core, any atom in a circular state is a quasihydrogenic system. Moreover, circular atoms radiatively decay only through $\Delta n = -1$, $\Delta m = -1$ circularly polarized radio-frequency transitions and have thus very long lifetimes (2 ms for $n = 30$). These features allow QED basic tests such as the inhibition of spontaneous emission in a cavity,[1] and make the millimeter microwave spectroscopy of the circular-circular transitions highly interesting for a frequency measurement of the Rydberg constant.[2,3]

Circular atoms were prepared first in 1983 by Hulet and Kleppner[4] using an adiabatic microwave transfer method (AMTM). Delande and Gay,[5] and independently Liang[6] have proposed preparing them by a scheme involving crossed electric (E) and magnetic (B) fields, these fields being adiabatically switched off and on, respectively. The crossed-fields method (CFM) requires few adjustments, has no resonance condition, and works in principle for any atomic species. This Letter presents the first CFM experimental evidence.

CFM is related to the specific symmetry of the Coulomb interaction, making the levels of a given n principal-quantum-number manifold nearly degenerate. External fields, electric or magnetic, remove the degeneracy and provide a "natural" eigenstate basis. In a low static **E** field, the eigenstates are parabolic states $(n,m,n_1$ quantum numbers), in a low static **B** field both parabolic and spherical (n,l,m) bases may be used. Without external fields, spurious E fields varying along the atom path have a dominant effect and make the atomic state evolve randomly inside the n manifold: Any state becomes experimentally unstable.[7]

The CFM process is simple: Atoms are prepared in an electric **E** field in the state whose electric dipole is maximum. A crossed magnetic **B** field is then adiabatically switched on, while the **E** field is switched off. Let us consider the n-manifold energy-versus-time diagram during this process [see Figs. 1(a)–1(c)]. Figure 1(a) corresponds to the initial situation with $\mathbf{E} \neq 0$ and $\mathbf{B} = 0$. Figure 1(b) corresponds to the intermediate one, where the **E** field is continuously decreased as the **B** field is increased. Figure 1(c) corresponds to the final one with $\mathbf{E} = 0$ and $\mathbf{B} \neq 0$. In orthogonal fields, the symmetry makes the n manifold partly degenerate with $2n-1$

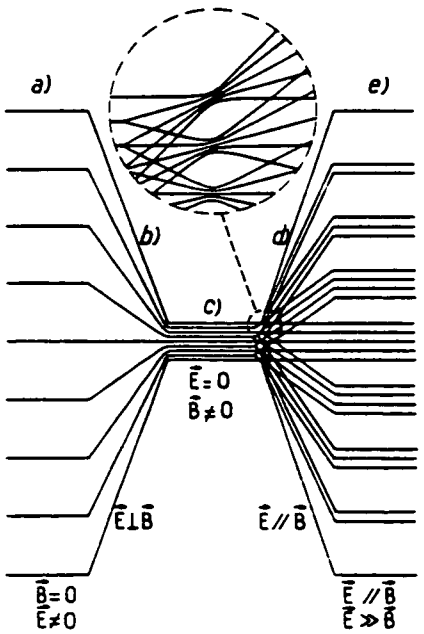


FIG. 1. Energy vs time diagram of the n manifold: (a) at the very beginning of the experiment, with **E** field alone; (b) during the switching process (orthogonal **E** and **B** fields are switched off and on, respectively); (c) at the end of the switching process, with **B** field alone; (d) with nearly parallel fields, E increasing from zero with constant **B**; (e) with nearly parallel fields, with E dominant.

© 1988 The American Physical Society

VOLUME 61, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 24 OCTOBER 1988

equally spaced levels. The state with the largest energy is nondegenerate. It coincides for $\mathbf{B}=0$ with the $m=0$, $n1=n-1$ parabolic state, whose electric dipole, oriented along the E field, has the largest amplitude. For $\mathbf{E}=0$, it coincides with the circular state whose magnetic dipole, oriented along the B field, has the largest amplitude. For an adiabatic switching, the atomic system remains, at any time, in the state of the diagram, which is related to the initial one by continuity. By this way, the atoms initially prepared in the $m=0,n1=n-1$ state become circular. The condition of adiabaticity is[5]

$$dE/dt \ll B^2/(6n) \quad (1)$$

(where E and B are expressed in atomic units). For $n=25$ and $B=100$ G, Eq. (1) yields $dE/dt \ll 400$ (V/cm)/μs.

In nonorthogonal fields and/or with nonhydrogenic atoms, CFM acts similarly. Whatever the exact shape of the diagram is, the state with the largest energy is nondegenerate and possible crossings are avoided. The atoms initially prepared with maximum energy are at the end in the state whose energy is maximum in the B field, i.e., in the circular state.

For a classical hydrogenic system, external fields remove the $1/r$ symmetry, and make the valence-electron elliptical orbit precess slowly, with a constant major axis size. For low orthogonal E and B fields, there is a very peculiar orbit which remains unperturbed: the electric and magnetic force effects balance each other over one period. This ellipse is orthogonal to the B field, and its major axis is oriented along the E field. Its eccentricity is[5]

$$e=\tfrac{1}{2}nE[(B^2/4)+(g/4)n^2E^2]^{-1/2} \quad (2)$$

(where E and B are expressed in atomic units). This condition implies an extremum of dipole-field energy $-\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}-\mathbf{B}\cdot\mathbf{M}$ (where D and M are the electric and magnetic dipoles). Any state involved in CFM (initial, intermediate, or final), having the largest energy for a given set of E and B fields [upper level in Figs. 1(a), 1(b), or 1(c)], corresponds to such an elliptical orbit. The initial state $m=0,n1=n-1$ corresponds to a linear degenerate ellipse ($e=1$); the circular state corresponds to a circle ($e=0$); and the intermediate states correspond to ellipses whose eccentricity decreases adiabatically to zero during the CFM process. These states are the quasiclassical Bohr-Sommerfeld states: The valence-electron distribution is a thin elliptical torus. Each of them is stable in crossed fields obeying Eq. (2).

The experimental setup is shown in Fig. 2 (bottom). Lithium atoms of a thermal horizontal beam (with a mean atomic velocity of 1500 m/s) are prepared in the initial level, interact with the fields, and are detected in three separate zones. Preparation is performed by yttrium-aluminum-garnet pumped-pulsed-laser excitation inside a stack of equally spaced metallic plates, which provides a homogeneous electric field parallel to

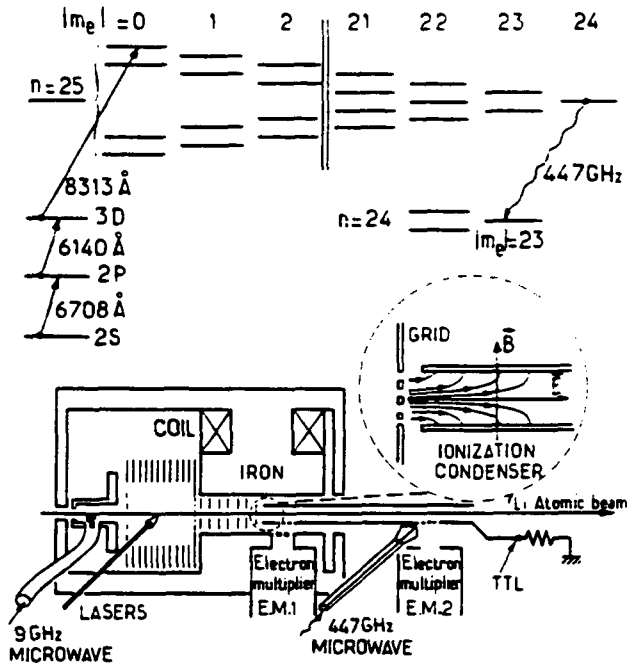


FIG. 2. (Top) Energy levels of lithium relevant for the experiment. Some of the Stark states of the $n=25$ are represented on the right, the various m manifolds being displayed as vertical energy scales. (Bottom) Cross section of the experimental setup in the atomic beam plane. The place where the switching process occurs is enlarged.

the atomic beam axis. The field amplitude (−200 V/cm) provides the energy splitting necessary to prepare selectively the initial $n=20$ to 25, $m=0,n1=n-1$ level. Lasers are π polarized with respect to the field and are in resonance with the $2s-2p$, $2p-3d$, and $3d-n,m=0$, $n1=0$ transitions, at the wavelengths indicated in Fig. 2 (top). The atoms pass through a second stack of plates, interacting with a smaller field (−10 V/cm). Then they enter between two condenser plates where they are detected by the field ionization method[8]: A ramp of electric field is applied across the condenser and ionization takes place at different times for the various $n,m,n1$ states. The whole setup is placed inside a liquid-nitrogen-cooled iron shield, which also acts as the frame of an electromagnet producing a B vertical field (15 to 100 G). The ionization condenser overlaps the electromagnet gap on the exit side of the iron shield. Atoms are ionized and detected either in the electromagnet gap, or outside the shield with two separate electron multipliers.

The atoms experience the crossed fields when entering the ionization condenser. This part of the setup is enlarged in the inset of Fig. 2. The atoms leave the second stack of plates passing through a thin metal mesh located 3 mm before the 3.4-mm-spaced condenser plates. The mesh potential is −3 V and the plates are close to the ground. The higher plate potential is adjusted to lower

VOLUME 61, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 24 OCTOBER 1988

the vertical component of E. The plates act as an electric shield, and the E field seen by the atoms decreases to zero at the condenser entrance. The atoms pass adiabatically from the vicinity of the metal mesh, where the electric coupling is dominant, to the inside of the condenser, where they interact with the B field alone. As dE/dt is typically 3 (V/cm)/μs, the adiabatic condition [Eq. (1)] is fulfilled, and the atoms become circular with their angular momentum oriented along B.

A 5 ns, rising, 0 to 3 V transistor-transistor-logic (TTL) pulse is then applied to the lower electrode of the ionizing condenser, which is grounded by a 50-Ω terminating impedance. The circular atoms thus pass suddenly through parallel fields, from a dominant B field back to a dominant E field, keeping their circular character. Figures 1(c)–1(e) show the energy diagram before, during, and just after this back process, respectively. Diagram 1(c) is a Zeeman diagram, 1(e) is a Stark diagram where the Zeeman energy removes the degeneracy, and 1(d) corresponds to intermediate coupling. This last diagram exhibits many level crossings. As the fields are not perfectly aligned, many of these crossings are avoided (see inset of Fig. 1). As the electric field rises fast [2000 (V/cm)/μs], the atoms pass diabatically through the crossings and remain circular. The condition of diabaticity is related to the frequency width $\Delta\nu$ of the largest avoided crossing, and to the time taken by the atoms to pass through it. For $n=25$, $B=100$ G, and for a typical 2° angle between E and B, $\Delta\nu$ is about 100 MHz, and the diabatic condition is $dE/dt \gg 15$ (V/cm)/μs. With a slower rising field, the atoms follow adiabatically or partly adiabatically the avoided crossings, and evolve towards lower angular-momentum states.

Ionization occurs 30 μs after the laser excitation with a flight length of 6.5 cm. The ionizing field rises from 0 to 3.75 kV/cm in 10 μs. Time-resolved ionization signals, detected in the electromagnet gap, are shown in Figs. 3(a) to 3(d). Figure 3(a) shows the initial $(n,m=0,n1=n-1)$ state signal with a short time peak. It corresponds to a low ionization threshold, about twice less than for the $n,m=0,n1=n-1$ state of hydrogen. In lithium the $m=0$ and $m=1$ states are perturbed by the atomic core, and have nonhydrogenic properties, such as lower ionization thresholds.[9] Figure 3(b) shows the CFM circular-state signal when the TTL pulse is applied just before (about 1 μs) the beginning of the ionizing pulse. This signal exhibits a large $n=25$ circular peak which takes place in the characteristic circular ionizing E field (2.0 kV/cm for $n=25$), and two smaller $n=24$ and $n=26$ side peaks related to the thermal transfer from the $n=25$ circular state.[1] Figure 3(c) shows the same signal without TTL pulse. It has a different shape with two peaks. The first, which occurs in the same field as in Fig. 3(a), corresponds to $m=0$ and 1 states. The second peak is broader than the Fig. 3(b) circular peak, with a small shift towards high ionizing field: It reveals (with still circular atoms) noncircular atoms in lower angular-momentum states $(n-1 > |m| > 1)$. Both classes of noncircular states are populated during the ionizing ramp by atoms which pass partly adiabatically through the Fig. 1(d) avoided crossings: The very beginning of the ramp rises paraboiically and does not fulfill the diabatic condition.

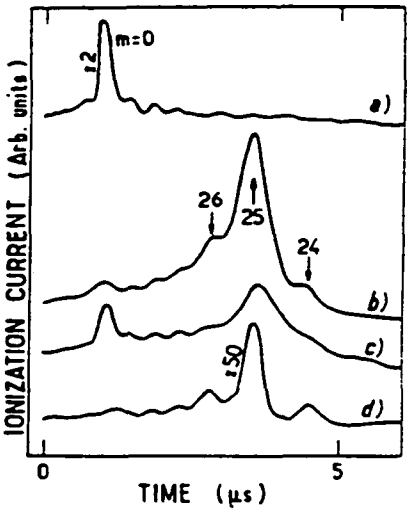


FIG. 3. Time-resolved ionization signals detected in the electromagnet gap. (a) Initial $m=0,n2=0$ state signature. (b) and (c) CFM circular state signal with and without the TTL pulse, respectively. (d) AMTM circular-state signal.

A first test experiment is performed by preparation of circular atoms by AMTM in the same setup. The microwave horn (at left in Fig. 2 bottom) in front of the first stack of plates radiates the needed 9-GHz microwave. The AMTM signal [Fig. 3(d)] is very similar to the CFM one, with a large $n=25$ circular peak, and two smaller side peaks. Although both CFM and AMTM methods are 100% efficient, the CFM signal is typically 50 times larger than the AMTM one. This is due to a more efficient laser excitation of the CFM initial level. The CFM circular peak is broader than the AMTM one. Because of the nonhydrogenic character of the lithium S states, the $m=0,n1=n-1$ CFM initial level is quasidegenerate with the $m=1,n1=n-2$ level (about 3-GHz energy splitting for $n=25$) and both levels are prepared by the third-step laser whose linewidth is 3 GHz. Atoms initially prepared in the $m=1,n1=n-2$ level become quasicircular ($|m|=n-2$) and broaden the AMTM ionization signal. A narrower linewidth laser would suppress this unwanted effect.

A second test control is made by observation of the $n=24$ to $n=25$ circular-circular transition at 447 GHz.[2] The experiment is performed out of the iron shield, where the B field is low (about 1 G). The observed transition, which has a typical 5-MHz full width, is within 3

VOLUME 61, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 24 OCTOBER 1988

MHz at the expected frequency. As the TTL field (10 V/cm) shifts the other resonances (noncircular-to-circular transitions) by at least 20 MHz, this proves that circular atoms have been actually prepared.

This experiment demonstrates the efficiency of the crossed-fields method for preparing circular atoms. This method has many advantages.

(i) CFM is a nonresonant process which is very insensitive to experimental adjustments: Changing them is not required when changing n.

(ii) CFM selectively prepares one of the circular helicities (which may be reversed by changing the **B** field sign).

(iii) Laser excitation of the initial level is generally more efficient in the CFM case. This yields larger signals than the AMTM ones.

(iv) CFM requires a low electric field which does not quench the metastable $2S$ state of hydrogen. Circular states of hydrogen might thus be prepared.

(v) CFM allows us to prepare circular states of any atomic species. It would be interesting to obtain circular states of two-electron atoms which are good candidates for preparing stable (low autoionizing rate), doubly excited Rydberg atoms.[10]

We thank J. Liang for the initial suggestion of the experiment, and D. Delande, J. C. Gay, S. Haroche, and J. M. Raimond for help and fruitful discussions. This work has been performed at the Ecole Normale Supérieure in the Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Unité No. 18, associé au Centre National de la Recherche Scientifique.

[1]R. G. Hulet, E. S. Hilfer, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 55, 2137 (1985).

[2]J. Liang, M. Gross, P. Goy, and S. Haroche, Phys. Rev. A 33, 4437 (1986).

[3]J. Hare, M. Gross, P. Goy, and S. Haroche, unpublished.

[4]R. G. Hulet and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 51, 1430 (1983).

[5]D. Delande and J. C. Gay, Europhys. Lett. 5, 303 (1988); D. Delande, Thèse d'Etat, Université Paris VI, 1988 (unpublished).

[6]J. Liang, Thèse, Université Paris VI, 1986 (unpublished).

[7]M. Gross and J. Liang, Phys. Rev. Lett. 57, 3160 (1986).

[8]T. Ducas, M. Littman, R. Freeman, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 35, 366 (1975).

[9]M. G. Littman, M. M. Kash, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 41, 103 (1978).

[10]J. C. Gay, private communication.

Dans la pratique, on est plutôt limité par l'opportunité de créer des champs magnétiques suffisamment importants ($B \sim 700\ G$ dans le cas ci-dessus), ce qui alourdit évidement le montage, et est souvent incompatible avec d'autres aspects de l'expérience, comme la spectroscopie à haute résolution dans notre cas. Notons enfin qu'il existe pour Ω une limite inférieure, indépendamment de la condition d'adiabaticité : les effets correctifs, qu'ils soient d'origine relativiste (structure fine, etc..) ou non-hydrogénoïdes, doivent pouvoir légitimement être négligés dans l'analyse de la structure du multiplet et de la dynamique du processus ; pour les effets relativiste, cela conduit à la condition :

$$\alpha^2 \frac{\Omega_0}{n^3} \lesssim \Omega \ \text{ soit } \ \frac{\Omega_{min}}{2\pi} \sim 20\ MHz \ \text{ pour } \ n = 25. \qquad \text{(II.A-3)}$$

En ce qui concerne les effets non-hydrogénoïdes, l'analyse est plus compliquée, et dépend notablement du numéro atomique de l'élément considéré ; nous reviendrons sur cette question en ce qui concerne le lithium, et on pourra se reporter aux références [133] et [134] pour trouver des indications sur l'application de cette méthode respectivement au Césium et au Baryum, pour lesquels ces effets sont évidement très importants.

En ce qui concerne le paramètre K ou ω, qui décrit la "vitesse" à laquelle on passe du couplage électrique au couplage magnétique, la limite inférieure la plus fondamentale est imposée par la durée de vie des états de *Rydberg* considérés, le passage adiabatique devant s'effectuer en un temps suffisamment court. Pour les états elliptiques, le taux de désexcitation radiatif diminue graduellement avec leur excentricité, passant de $\gamma \sim \frac{2}{3}\alpha^3\Omega_0\frac{1}{n^3}$ pour l'état linéaire à $\gamma \simeq \frac{2}{3}\alpha^3\Omega_0\frac{1}{n^5}$ pour l'état circulaire (à $T = 0\ K$). Cela signifie que c'est surtout au début que le processus de circularisation doit être le plus rapide, mais on peut prendre raisonnablement :

$$K, \omega \geq \alpha 3 \Omega_0 \frac{1}{n^3} \ \text{ soit } \ K, \omega \geq 10^6\ s^{-1} \ \text{ pour } \ n = 25. \qquad \text{(II.A-4)}$$

Il y a ici encore une limitation beaucoup plus pratique, liée au fait que le passage adiabatique considéré doit s'effectuer dans une région bien délimitée de l'espace, où les champs sont bien contrôlés, dont la dimension peut difficilement excéder quelques centimètres ; pour une vitesse thermique typique de $2000 m/s$ dans le jet atomique (Lithium ou Hydrogène), cela correspond à une valeur minimale de K de l'ordre de $10^5\ s^{-1}$. Dans ces conditions, et pour $n \sim 25$, les deux limites inférieures coïncident donc à peu près ; pour des valeurs de n nettement plus grandes ($n \sim 50 - 100$), la durée de vie cesse d'être un facteur limitant, alors que le paramètre de "taille" reste déterminant, et la limite sur K reste donc inchangée ; en revanche, si l'on a à circulariser des atomes nettement plus lents (éléments lourds, jet d'hydrogène froid, atomes ralentis par laser) le paramètre de taille ne joue plus, et c'est la durée de vie qui, à nouveau, limite les valeurs de K.

En conclusion, nous voyons les limitations fondamentales ou techniques sur les valeurs de Ω et K sont toujours compatibles avec la condition d'adiabaticité, qu'elles dépendent fortement des nombres quantiques n considérés, mais aussi de la vitesse des atomes, de l'intensité maximale du champ magnétique dont on peut disposer ainsi que du volume dans lequel on est à même de contrôler les champs de façon suffisamment précise.

Dans notre expérience, c'est à dire pour $n \sim 25 - 30$ et pour des atomes rapides, les contraintes fondamentales donnent :

$$10^6\ s^{-1} \leq K \ll \Omega \leq 10^{11}\ s^{-1} \qquad \text{(II.A-5)}$$

ce qui laisse place à priori à un très grand choix. Par commodité, nous sommes restés dans le domaine des valeurs relativement faibles de Ω ($\Omega/2\pi \sim 100\ MHz$) pour ne pas avoir à utiliser un trop grand champ magnétique, et K était de l'ordre de sa valeur minimale. Ces conditions nous permettent d'obtenir un taux d'adiabaticité largement supérieur à 99, 5%, les pertes par désexcitation radiative étant largement dominantes, en raison de la valeur un peu faible de K.

II.A.3.c — Contrôle temporel des champs

Nous n'avons considéré jusque là que la phase de " circularisation" proprement dite, mais dans la pratique il est indispensable de pouvoir contrôler les champs d'un bout à l'autre de l'expérience, et différentes contraintes peuvent conduire à faire des entorses à la procédure idéale exposée ci-dessus ; aussi décrivons nous ici la façon dont sont effectivement réalisées l'ensemble des transformations nécessaires. La Figure II.12 représente la partie spécifique du montage expérimental, comportant essentiellement un électro-aimant et un ensemble d'électrodes, permettant de créer les champs magnétique et électrique nécessaires. L'ensemble est placé à l'intérieur d'une boite en fer doux, refroidie à 77 K, qui sert à la fois d'armature à l'électro- aimant, et de blindage thermique (cf. I.C.3).

Remarquons en premier lieu que, plutôt que de produire des champs dépendant réellement du temps, nous avons généralement préféré utiliser le mouvement des atomes dans le jet atomique, conjugué à une dépendance spatiale des champs électriques et magnétiques, à une exception près, à savoir le retour diabatique en champ électrique dominant, trop rapide pour pouvoir être réalisé de cette façon. Le jet atomique passe sur l'axe de symétrie de l'entrefer de l'électro-aimant, ce qui fait que les atomes voient un champ magnétique relativement homogène, et dirigé perpendiculairement à l'axe du jet ; le champ électrique, lui, est, sauf dans la dernière étape, dirigé dans l'axe du jet atomique, et donc bien "croisé" avec le champ magnétique. Cela permet de produire très simplement des variations importantes de l'intensité du champ électrique, sans modifier sa direction, en faisant simplement traverser aux atomes une fine grille métallique ; entre deux grilles, ont peut par contre obtenir un champ bien homogène grâce aux multiples électrodes de garde, régulièrement espacées et portées à des potentiels en progression arithmétique ("condensateur multi-plaques").

La première phase du processus complet consiste dans l'excitation d'un état elliptique $p+$ dans la limite du couplage électrique dominant[1] ; nous avons utilisé pour cela la même excitation pulsée, en trois échelons lasers, que pour l'autre méthode. Du fait de

[1] C'est à dire un état elliptique dans lequel J_+ et J_- sont à peu près opposés, donc d'excentricité maximale, et d'énergfie extrémale (*cf.* I.C.6)

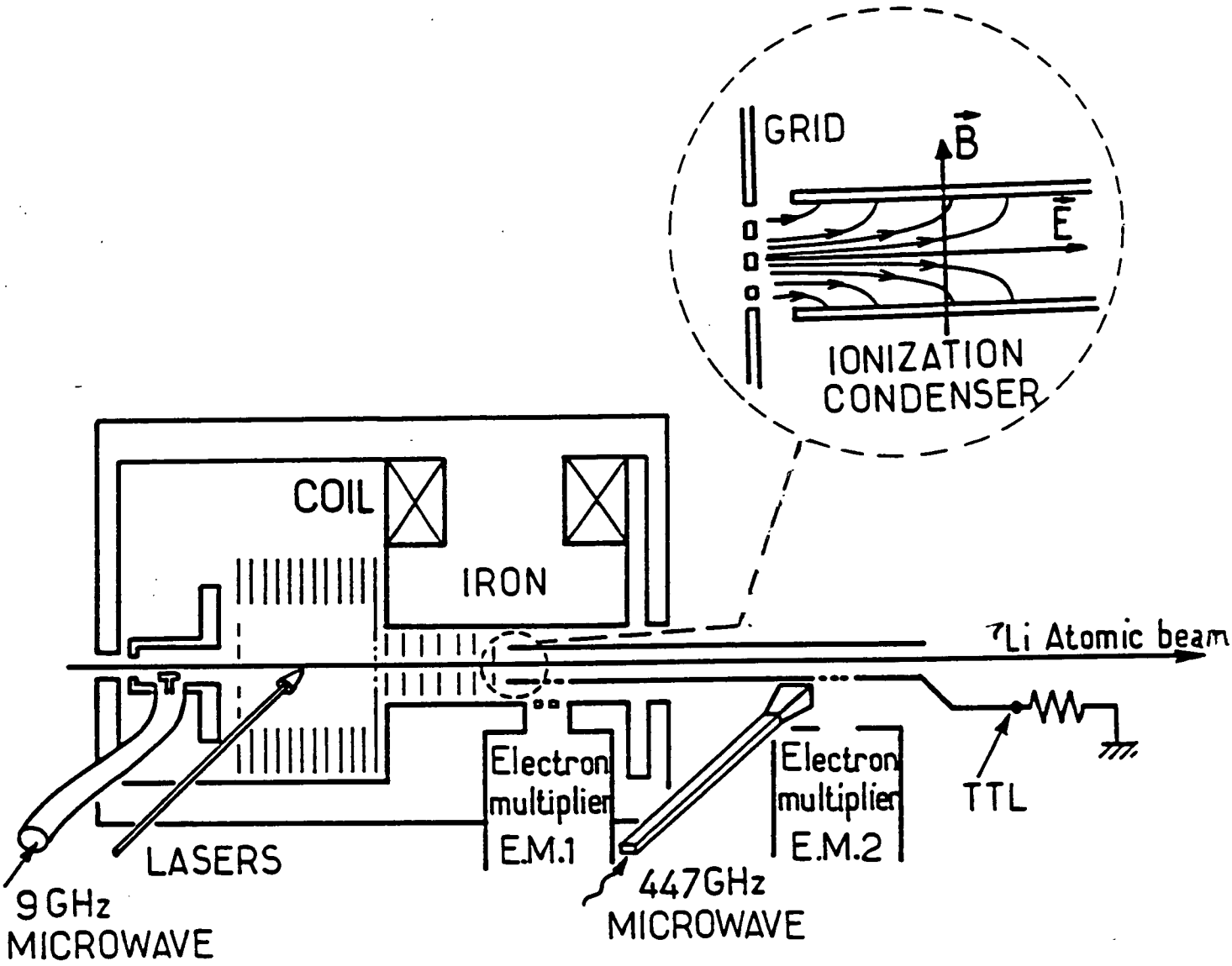


Figure n° 12 *Montage expérimental utilisé dans l'expérience d'excitation des états circulaires par la méthode des champs croisés. On notera la présence d'une boite en fer doux servant à la fois d'écran thermique et d'armature à l'électro-aimant. Une vue de détail présente la géometrie des lignes de champ entre les plaques du condensateur d'ionisation, où le champ électrique horizontal s'annule par effet d'écran, ce qui permet le passege adiabatique en champ magnétique dominant.*

la largeur spectrale relativement importante de ces lasers, de l'ordre de 3 GHz, cette excitation doit avoir lieu dans un champ électrique relativement grand ($\sim 150\ V/cm$ pour $n = 25$), et suffisamment homogène, afin de bien séparer les différents états *Stark*. Cette excitation a donc lieu dans la première partie du condensateur à électrodes multiples, hors de l'entrefer, et dans un champ électrique de l'ordre de 150 V/cm; les trois faisceaux lasers, superposés géométriquement, sont perpendiculaires au jet atomique, et leurs polarisations

sont parallèles au champ électrique afin d'obtenir une force d'oscillateur maximale vers les états $m = 0$.

Après cette phase d'excitation laser, il est donc indispensable de diminuer notablement le champ électrique, et de brancher le champ magnétique, le tout de façon adiabatique, et en restant dans le domaine de couplage électrique dominant. C'est ce qui est réalisé dans la deuxième partie du condensateur multiplaques, situé dans l'entrefer et où le champ électrique est de l'ordre de 10 V/cm; à la traversée de la grille, les atomes voient une diminution importante de l'intensité du champ électrique (de direction constante), laquelle, bien que rapide, puisqu'elle s'opère sur une longueur de l'ordre du pas de la grille, donc en quelques dixièmes de μs, peut être considérée comme adiabatique car la rotation de $\mathbf{\Omega}_{\pm}$ correspondante est négligeable : en bordure de l'entrefer, l'intensité du champ magnétique est typiquement dix fois inférieure à ce qu'elle est au milieu, ce qui correspond à un rapport $\Omega_B/\Omega_F \lesssim 1/50$, et donc à un angle inférieur à 1° . Le champ magnétique continue alors à augmenter lentement au fur et à mesure que les atomes s'approchent de la deuxième grille, au voisinage de laquelle l'excentricité des états elliptiques est encore de l'ordre de 0.98 (*cf.* . équ. (I.D-18)).

On aborde ensuite la phase de circularisation proprement dite, pour laquelle le champ électrique décroissant est produit grâce au phénomène d'écrantage électrostatique entre les deux électrodes horizontales qui sont portées à un potentiel proche de zéro (*cf.* Figure II.12). La tension appliquée à grille de sortie du condensateur multiplaques, de l'ordre de quelques volts, est ajustée en sorte que le champ électrique conserve la même intensité de part et d'autre de celle-ci ; en revanche, lorsque, quelques millimètres plus loin, les atomes pénètrent entre les deux plaques, ils voient un champ de direction constante horizontale s'ils sont bien situés à égale distance des deux plaques, mais dont l'intensité décroît assez rapidement vers zéro. A l' intérieur, le potentiel est en effet représenté avec une bonne approximation par :

$$V(x, y, z) \simeq V_0 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp\left(-\frac{\pi z}{a}\right) \qquad \text{(II.A-6)}$$

où l'axe z est défini par la direction du jet atomique, et l'axe x par celle du champ magnétique, et où a ($\sim 4mm$) est la distance entre les deux plaques (*cf.* Figure II.12). La nature des dépendances en x et z, et la valeur des constantes de variation correspondantes résultent simplement des conditions aux limites et de l'équation de *Laplace*, tandis que la constante V_0 peut être évaluée en écrivant la continuité du champ électrique pour $x \simeq z \simeq 0$.

Ceci conduit en définitive à une dépendance temporelle du champ électrique du type exponentielle décroissante comme dans l'équation (6) avec :

$$K \simeq v\frac{\pi}{a} \simeq 10^6 \ s^{-1} \qquad \text{(II.A-7)}$$

D'après l'étude faite au § b, il semblerait que l'on puisse donc utiliser des valeurs de Ω nettement plus faibles que celle que nous avons indiquées ci-dessus ($\Omega/2\pi \sim 100\ MHz$), mais on constate expérimentalement que le signal se détériore si l'on diminue trop le champ magné tique, ce qui est très probablement dû au fait qu'il subsiste une composante

verticale du champ électrique, de l'ordre de 10 mV/cm entre les deux plaques, laquelle devient dominante et conduit à une situation de champs parallèles, empêchant finalement la circularisation des états elliptiques. En effet, chacune de ces deux plaques est reliée à une électronique différente, l'une destinée à produire le retour en champ électrique dominant, par l'application soudaine d'une tension de quelques volts, et l'autre destinée à l'ionisation des atomes de *Rydberg* en vue de leur détection par l'application d'une tension de quelques kilovolts en quelques dizaines de microsecondes, et les potentiels de "repos" de ces deux systèmes n'ont aucune raison de coïncider à quelques millivolts près[1]

Cela conduit donc à constater que la limite inférieure sur Ω est imposée de façon très pratique par la précision avec laquelle on peut effectivement annuler le champ électrique, et non pas par la condition d'adiabaticité, et ceci sera d'autant plus vrai que l'on voudra atteindre des valeurs de n élevées ! Dans la pratique, nous avons modifié l'un des deux dispositifs en sorte que sa tension de repos soit réglable, et nous avons ajusté celle-ci en optimisant la forme du signal atomique, pour des valeurs de plus en plus basses du champ magnétique...

Dans notre expérience, et pour une valeur typique de l'angle $\theta \sim 2°$, un taux de 99% sera donc obtenu pour un temps de branchement $t_c \simeq 0.7\ ns$, ce qui très bref à notre échelle, et qu'il est impossible de produire par l'intermédiaire d'une variation spatiale du champ électrique, puisque cela correspondrait à une distance de l'ordre du μm. Nous avons donc réalisé ce passage diabatique en appliquant entre les deux électrodes horizontales un pulse de tension produit par un circuit "TTL", montant de 0 à 5 V en 5 ns environ, ce qui correspond effectivement à un temps t_c de l'ordre de la ns. L'instant de branchement de ce pulse doit être ajusté expérimentalement en sorte que les atomes excités par l'impulsion laser aient eu le temps de s'engager suffisamment entre les deux électrodes pour devenir circulaires, mais il doit impérativement survenir avant le déclenchement de la rampe de champ ionisant, qui monte trop lentement pour réaliser correctement le passage **diabatique.**

II.A.3.d — Quelques remarques

Il convient, pour conclure ce chapitre, de faire quelques remarques supplémentaires sur cette méthode d'excitation.

i) Choix du niveau de départ

Comme indiqué au I.D, l'état "initial" du passage adiabatique en champs croisés doit en principe (*i.e.* pour l'hydrogène) être l'un des deux états linéaires. Aussi, pour une expérience portant sur le lithium, et à fortiori sur un élément plus lourd, est-il nécessaire, comme nous l'avons fait pour la méthode micro-onde, de modifier quelque peu cette procédure pour prendre en compte le caractère non-hydrogénoïde des états de faible

[1] Il faut tenir compte en outre des potentiels de contact entre les différents métaux, qui peuvent suffire à créer un champ parasite vertical génant.

moment angulaire. Dans le cas de la méthode micro-onde, nous avions vu que l'on était conduit à remplacer les états linéaires par ceux qui leur ressemblent le plus, c'est à dire les états d'énergie **extrémale** du multiplet hydrogénoïde, bien que celui-ci fût incomplet, et il en sera de même dans notre cas. Cependant, les particularités de la méthode micro-onde, et spécialement les problèmes de sélectivité de celle-ci en présence d'un champ micro-onde polarisé linéairement, avaient conduit de plus

i) à préférer la voie ascendante, c'est à dire de choisir l'état (quasi-)linéaire d'énergie minimale,

ii) et à substituer finalement à celui-ci un état d'énergie et de moment angulaire immédiatement supérieur.

Les conditions de la méthode des Champs-Croisés sont cependant assez différentes, en ce sens que

i) le problème de la sélectivité en m ne se pose plus, puisque la situation des champs croisés est équivalente à celle d'une onde polarisée circulairement,

ii) la méthode utilisant uniquement des champs **statiques,** elle est de plus débarrassée de toute condition de **résonance,** et donc sera insensible aux déplacements énergétiques des états quasi-hydrogénoïdes résultant des effets de cœur.

Il semble donc que la voie descendante soit aussi ouverte, et que les états initiaux possibles soient simplement les états quasi-linéaires que nous désignons (improprement) par $|m| = 1$ $k = -(n-2)$ d'une part et $m = 0$ $k = +(n-1)$ d'autre part. Toutefois, il faut tenir compte des des caractéristiques spécifiques de la méthode, et spécialement du fait qu'elle utilise l'effet *Zeeman :* pour que la transformation de l'état initialement préparé reste adiabatique et conduise effectivement à l'état circulaire, il faut que celui-ci reste l'état d'énergie extrémale en champ magnétique, comme c'est effectivement le cas dans l'hydrogène. En d'autres termes, il faut que le caractère quasi-hydrogénoïde du multiplet et de l'état stationnaire considéré soit vrai non seulement dans le champ électrique fort que nous utilisons pour l'excitation optique, mais le reste dans le champ magnétique constant et relativement modeste que nous pouvons utiliser. Comme la fréquence *Zeeman* de l'ordre de 100 MHz à laquelle il correspond est petite devant les déplacements énergétiques importants des niveaux nP et même nD, cela disqualifie clairement l'état inférieur de la multiplicité *Stark* ($k < 0$), qui se brancherait simplement sur l'état nP correspondant à $k < 0$.

Il en résulte que seul l'état $m = 0$ $k = +(n-1)$ est effectivement hydrogénoïde dans tout le domaine de champs exploré, et donc que lui seul convient comme état initial pour la méthode des champs croisés. Ce résultat est de toute évidence valable pour d'autres systèmes atomiques que le lithium, puisqu'il utilise simplement le fait que les orbites pénétrantes (de ℓ faible) voient toujours leur énergie abaissée par rapport à celle des états de grand ℓ, et que par conséquent, le "haut" du multiplet *Stark* ou *Zeeman* est toujours plus hydrogénoïde que le bas (*cf.* réf. [133]).

ii) Identification de l'état final

Comme *Hulet* et *Kleppner* l'ont montré dans leur article original, et ainsi que *J.Liang* l'a souligné dans sa thèse, la transformation de l'état quasi-linéaire initial en état circulaire par le passage adiabatique en champ micro-onde se traduit au niveau du signal détecté par une augmentation importante du champ caractéristique d'ionisation, ce qui est bien en accord avec la théorie de l'ionisation de l'hydrogène, puisque, par exemple, la formule semi-empirique de *Damburg* et *Kolosov* prévoit un augmentation monotone en fonction de m du champ ionisant pour les états intermédiaires $|m|$, $k = n - 1 - |m|$ (*cf.* Fig. I.33). Cet effet est tellement caractéristique que l'optimisation des différents paramètres de l'excitation des états circulaires se fait essentiellement en maximisant la position du maximum du signal d'ionisation.

Dans le cas de la méthode des champs croisés, comme au contraire nous partons de l'état d'énergie maximale, le passage à l'état circulaire correspond à une – plus faible — diminution des seuils d'ionisation hydrogénoïdes, comme on le constate encore sur la figure I.33. Comme cependant l'état initial est un état de $m = 0$ qui n'est pas hydrogénoïde et qui s'ionise en effet dans un champ nettement plus faible que le circulaire, on peut observer des signaux beaucoup plus divers. En particulier, lorsque le passage adiabatique a bien lieu, mais que le champ électrique final reste trop important pour que la circularisation soit complète, l'ionisation partiellement diabatique de l'état elliptique obtenu peut conduire à un signal d'ionisation relativement large et dont le maximum se trouve assez nettement **au dessus** de la valeur caractéristique des états circulaires (*cf.* Figure II.13). L'optimisation se fait alors, au contraire, du cas précédent, en **minimisant** la position du maximum du pic d'ionisation, ainsi qu'en affinant la largeur temporelle (*i.e.* en champ ionisant) de celui-ci.

Remarquons enfin que, d'une façon plus générale, le processus impliqué par l'excitation micro-onde peut être vu comme une succession de transitions, et donc comme un processus de nature **discrète**, (même si le nombre de ces transitions peut être très grand) ce qui rend relativement univoque l'identification de l'état final ; il n'en va pas de même pour la méthode des champ croisés qui implique une déformation **essentiellement continue** de l'état atomique, même si une certaine discontinuité est introduite par le retour diabatique en champ électrique dominant, dont nous avons montré au I.D qu'il fait partie intégrante du processus.

Aussi l'identification de l'état final est elle plus délicate, et c'est la raison pour laquelle, comme indiqué dans la lettre à P.R.L., nous avons procédé à l'excitation des états circulaires du lithium par la méthode micro-onde sur les mêmes niveaux et dans le même montage expérimental, pour pouvoir comparer, en quelque sorte "in situ" les champs ionisants caractéristiques, et la forme des signaux d'ionisation obtenus par les deux méthodes.

Dans la même perspective, nous avons aussi réalisé une spectroscopie micro-onde des états ainsi excités. Cependant, comme le montage utilisé, à l'instar de celui utilisé précédemment par *J.Liang et al.* [137] était uniquement destiné à mettre en œuvre l'excitation des états circulaires, il était dépourvu de cavité micro-onde, ce qui conduit à une certaine diffusion de l'onde sonde à l'intérieur du montage, y compris dans les zones de champs forts, et donc à des raies relativement larges (minimum 5 MHz).

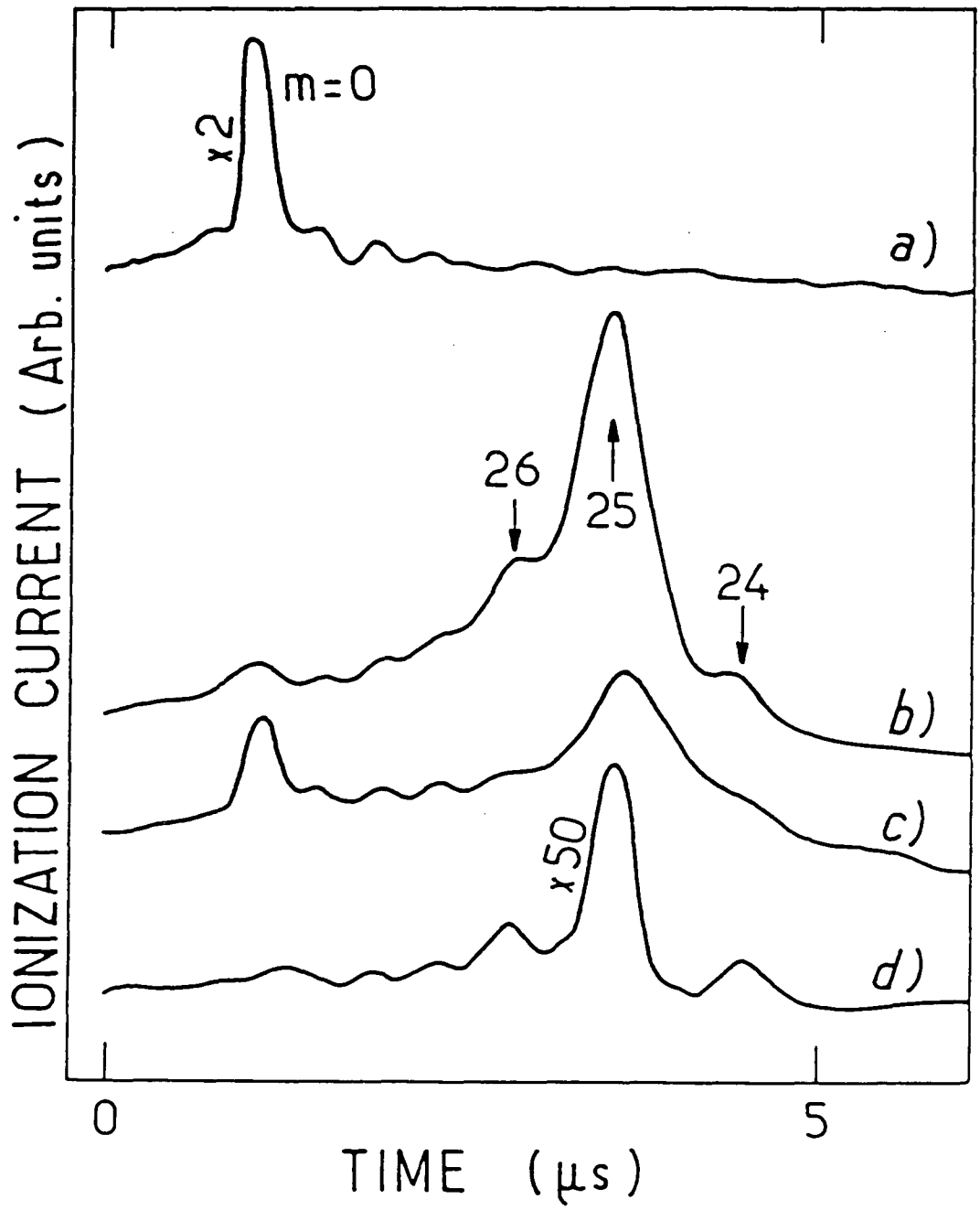


Figure n° 13 *Signal d'ionisation obtenu en champs croisés*
a) *état initial (ionisation non hydrogénoïde en champ faible) ;*
b) *Signal d'états circulaires, obtenu quand tout est réglé ;*
c *Idem, mais sans le pulse "TTL" : l'ionisation partiellement diabatique conduit à un mélange d'états de grand m (ionisation hydrogénoïde), le maximum du pic étant plus haut en champ électrique que celui de l'état circulaire.*
d) *Signal d'états circulaires excités — dans le même montage — par la méthode micro-onde.*

Nous n'avons pas observé comme dans la référence [137] une résonance très asymétrique caractéristique d'un effet *Stark* quadratique, et cela essentiellement parce que les inhomogénéités du champ électrique étaient masquées par celle du champ magnétique. Nous avons cependant pu vérifier i) que les signaux obtenus étaient compatibles avec la durée de vie des états circulaires, ii) que la position de la résonance était effectivement, au déplacement *Zeeman* et aux incertitudes expérimentales près, là où on l'attendait, et iii) que celle-ci n'était pas dé placée au premier ordre par l'effet *Stark* contrairement à celle observée en l'absence de champ magnétique.

iii) Avantage et inconvénients comparés

Sans entrer dans une comparaison détaillée des deux méthodes disponibles pour exciter les états circulaires, nous pouvons donner simplement quelques indications sur les avantages et inconvénients de la Méthode des Champs croisés.

- Ses avantages tiennent essentiellement à deux caractéristiques :
  - * le caractère non-résonant du processus, qui permet de s'affranchir de la limitation de l'autre méthode aux seuls systèmes vraiment hydrogénoïdes, et qui nous a permis en particulier de l'appliquer fructueusement au Baryum [134] [135].

N.B. *Les références précédentes correspondent à des travaux effectués en collaboration avec l'équipe de G.Spiess au Service des Atomes et des Surfaces du C.E.A à Saclay.*

  - * le fait qu'elle ne nécessite pas — si les lasers sont suffisamment fins — d'utiliser des champs forts, ce qui a permis par exemple à *D.Kleppner* de l'appliquer à l'hydrogène, sans être limité par le "quenching " des états métastables $2S_{1/2}$ par le champ électrique.

- A notre connaissance, elle possède pour seul inconvénient de requérir un champ magnétique relativement important. Dans la perspective métrologique qui est la nôtre, il s'agit cependant d'un inconvénient notable, et dans la mesure où la méthode d'excitation micro-onde ne présente pas de difficulté particulière pour le lithium, nous continuons à l'utiliser.

[134] M.Cheret, F.Roussel, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.Gross Europhys.L. 9, 231 (1989)

[135] F.Roussel, M.Cheret, L.Chen, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.Gross P.R.L 65, 3112 (1990)

CHAPITRE II.B

SPECTROSCOPIE DES ÉTATS CIRCULAIRES

Nous allons maintenant présenter des expériences de spectroscopie de haute résolution des états circulaires que nous avons réalisées. Le montage expérimental dans son ensemble est celui que nous avons présenté au paragraphe II.A.1 et les états circulaires y sont donc excités par la méthode micro-onde, dans les conditions que nous avons décrites dans le paragraphe II.A.2. Il nous faut donc d'abord décrire les parties du montage expérimental spécifiques de l'aspect spectroscopique ; ensuite, nous exposerons les résultats généraux que nous avons obtenus ; enfin la discussion de l'aspect plus particulièrement métrologique de ces travaux fera l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

II.B.1 — Montage expérimental Spectroscopique

II.B.1.a — Schéma de principe

Le schéma de principe de nos expériences est du type de celui que nous avons décrit en introduction du Chapitre I.D comme étant le montage expérimental typique pour l'étude d'états circulaires sur un jet atomique. Il comporte donc les trois zones suivantes (*cf.* figure II.14) :

- La première est la zone d'excitation des états circulaires, dans laquelle la méthode micro-onde d'excitation des états circulaires est mise en œuvre, selon les modalités que nous avons exposées au chapitre précédent.
- La seconde est la zone que nous avions dite d'"étude" : dans nos expériences de spectroscopie, il s'agit plus spécialement de la zone d'"interaction". Elle comporte essentiellement une cavité résonante, dans laquelle est entretenu un champ de fréquence proche de celle de la transition atomique considérée, et où a donc lieu l'interaction "sonde" entre les atomes et ce champ micro-onde.
- La troisième est la zone de détection, où les états de *Rydberg* — circulaires ou non — sont ionisés et détectés selon les modalités que nous avons précisées.

On trouvera en outre sur la figure II.14 une représentation symbolique des différents champs successivement vus par les atomes circulaires au cours du temps, qui résume les diverses étapes de l'expérience.

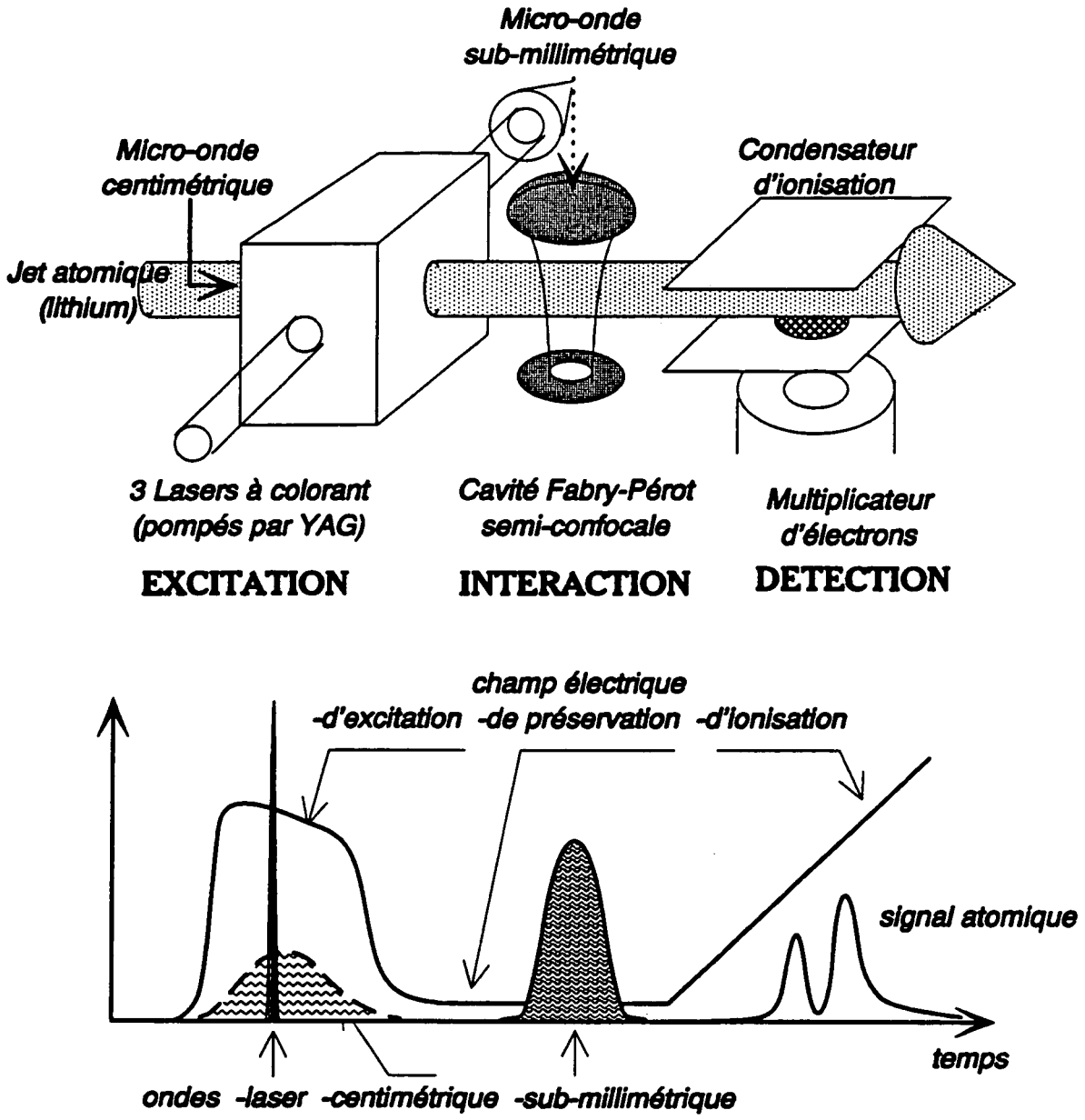


Figure n° 14 *Schéma de principe du montage expérimental utilisé pour le spectroscopie, et rappel des principaux champs électromagnétiques vus par les atomes depuis l'excitation jusqu'à la détection.*

II.B.1.b — Sources millimétriques — Chaîne de comptage

Nous avons essentiellement étudié les transitions à un photon entre les états $n = 25$ et $n = 24$, ainsi que les transitions à deux photons entre les états $n = 28$ et $n = 30$. Cela tient aux états circulaires que nous pouvions préparer mais aussi aux sources (sub-)millimétriques dont nous disposions.

i) Sources millimétriques

En effet, à ces fréquences, qui sont de l'ordre de 447 GHz ($\lambda \simeq 0.671\ mm$) et de 270 GHz ($\lambda \simeq 1.11\ mm$) respectivement, les sources millimétriques sont des "carcinotrons" (en anglais "Back-Wave Oscillators"), utilisant comme les Klystrons un faisceau d'électrons accélérés sous une haute tension dans un tube à vide mais dépourvus de cavité, et de fait nettement plus accordables (avec une accordabilité de l'ordre de 10% typiquement). La fréquence d'oscillation y est fixée par la vitesse du faisceau électronique, et donc par la tension d'accélération, qui est de l'ordre de 10 000 V, et qui doit donc être très bien stabilisée, ce qui conduit, avec les alimentations spécialement dévolues à cet usage, à une stabilité intrinsèque de l'ordre de 10^{-5} sur quelques secondes. Ces sources, développées en France par THOMSON- CSF, sont à la fois coûteuses et d'un maniement délicat, mais elle ont l'avantage d'être puissantes ($\sim 50\ mW$), et pour nous, d'être disponibles au laboratoire, et manœuvrées de main de maître par *P.Goy*, qui en raison de ce précieux savoir faire à rejoint notre groupe depuis quelques années déjà. C'est en définitive la "couverture" incomplète de la gamme de fréquences utilisables par les carcinotrons disponibles au laboratoire qui nous a dicté le choix de ces deux transitions.

N.B. *Pour d'avantage de précisions sur le principe de fonctionnement de ces oscillateurs et leur utilisation, on pourra se reporter par exemple à la thèse d'État de C.Fabre. Notons incidemment que les carcinotrons utilisent un puissant champ magnétique permanent pour focaliser le faisceau électronique, ce qui peut être la source d'un certain nombre de gags expérimentaux...*

ii) Premier schéma de stabilisation

De l'autre coté, la référence de fréquence que nous avons utilisée, à défaut d'une horloge atomique, est un récepteur -étalon ADRET 4101A. Celui-ci tire parti de ce que la fréquence de la porteuse de la radio nationale *France-Inter* en grandes ondes (à 160,830 kHz) est "calée" sur une horloge à césium : il comporte donc un récepteur radio, qui démodule le signal radio, et deux oscillateurs à quartz à 5 MHz dont le premier est calé sur la fréquence reçue avec une constante de temps de quelques secondes, et le second, de très grande pureté spectrale, est asservi sur le premier avec des constantes de temps beaucoup plus grandes ($\sim$ 1 jour), ce qui lui permet d'être juste et fidèle, à 10^{-10} au moins, sans détériorer sa pureté spectrale.

Pour relier la référence de référence de 5 MHz à la fréquence utile de quelques centaines de GHz, on utilise alors les méthodes classiques de multiplication et mélange harmoniques. Il n'est cependant pas possible de passer directement de l'un à l'autre étant donné le rang harmonique considérable que cela implique. Nous avons donc utilisé un oscillateur intermédiaire qui est un klystron (VARIAN X13) émettant autour de 10 GHz.

Dans un premier temps, ce klystron était asservi sur un système commercial (stabilisateur MOS 5) constitué d'un ensemble de quartz balayables, de mélangeurs harmoniques, et d'une boucle de phase. Le carcinotron était lui-même ensuite asservi en phase sur un harmonique convenable du klystron, en faisant un mélange harmonique de leur ondes respectives dans une diode *Schottky* convenablement polarisée : le battement obtenu

(ou signal *if* pour "intermediate frequency") était comparé en phase avec un synthétiseur, le signal DC finalement obtenu permettant de réagir sur la tension d'alimentation du carcinotron. La fréquence finale F_{mm} de celui-ci était donc donnée par

$$F_{mm} = p\,F_{cm} \pm F_{if} \ ,$$

où la fréquence du battement F_{if} était celle affichée sur le synthétiseur, p le rang harmonique connu, et où la fréquence F_{cm} du klystron était mesurée en permanence à l'aide d'un compteur hyperfréquence. La fréquence étalon était en outre utilisée comme référence de fréquence extérieure par le compteur et le synthétiseur, ce qui garantissait la justesse de la fréquence millimétrique déterminée par l'expression ci-dessus. Celle-ci pouvait finalement être variée continûment en agissant sur le potentiomètre ad-hoc du système MOS 5, que nous avions équipé d'un moteur pas à pas pour l'enregistrement informatisé des spectres (*cf.* infra.)

Cependant, les médiocres performances de cet ensemble, essentiellement limité par la stabilité (au sens métrologique) à court terme du MOS 5 qui est de 10^{-9} environ seulement, ainsi que la mauvaise "stabilité" (au sens accrochage de la boucle d'asservissement) des deux asservissements utilisés, on rendu nécessaire une refonte de ce système. Avec l'aide de *A.Clairon* du LABORATOIRE PRIMAIRE DES TEMPS ET FRÉQUENCES de l'Observatoire de Paris, *M.Gross* et *P.Goy* ont fait un gros effort dans ce sens, et nous allons présenter maintenant le système que nous avons finalement utilisé pour nos expériences les plus précises, dans lesquelles il a donné toute satisfaction.

iii) Chaîne de synthèse de fréquence

Cette chaîne de synthèse de fréquence est présentée sur la figure II.15 ; on peut y voir que :

- le klystron, en tant qu'oscillateur intermédiaire, y est maintenu, mais il travaille maintenant à fréquence fixe.
- le système MOS 5 incriminé a été remplacé par un oscillateur à quartz — prêté par *A.Clairon* — de fréquence fixe à 125 MHz, de très grande pureté spectrale (plancher de bruit à -155 dB sous la porteuse à 10 kHz), placé dans un four thermostaté, et qui est asservi en phase avec une constante de temps de l'ordre de la seconde sur la référence à 5 MHz fournie par le récepteur ADRET 4101A.
- Le signal de ce quartz est multiplié dans un générateur d'harmoniques de type SRD (Step Recovery Diod) avant d'être mélangé à l'onde centimétrique du klystron, la boucle de phase comportant maintenant un synthétiseur dont la référence est fournie par le récepteur ADRET 4101A.
- La boucle de phase d' asservissement du carcinotron sur le klystron n'a pas changé dans son principe, mais a dû être améliorée pour permettre un fonctionnement à fréquence variable, et surtout pour améliorer sa stabilité.
- Enfin, le synthétiseur, calé comme l'autre sur le récepteur ADRET 4101A est maintenant piloté (numériquement bien sûr) par l'ordinateur, pour permettre le balayage en fréquence.

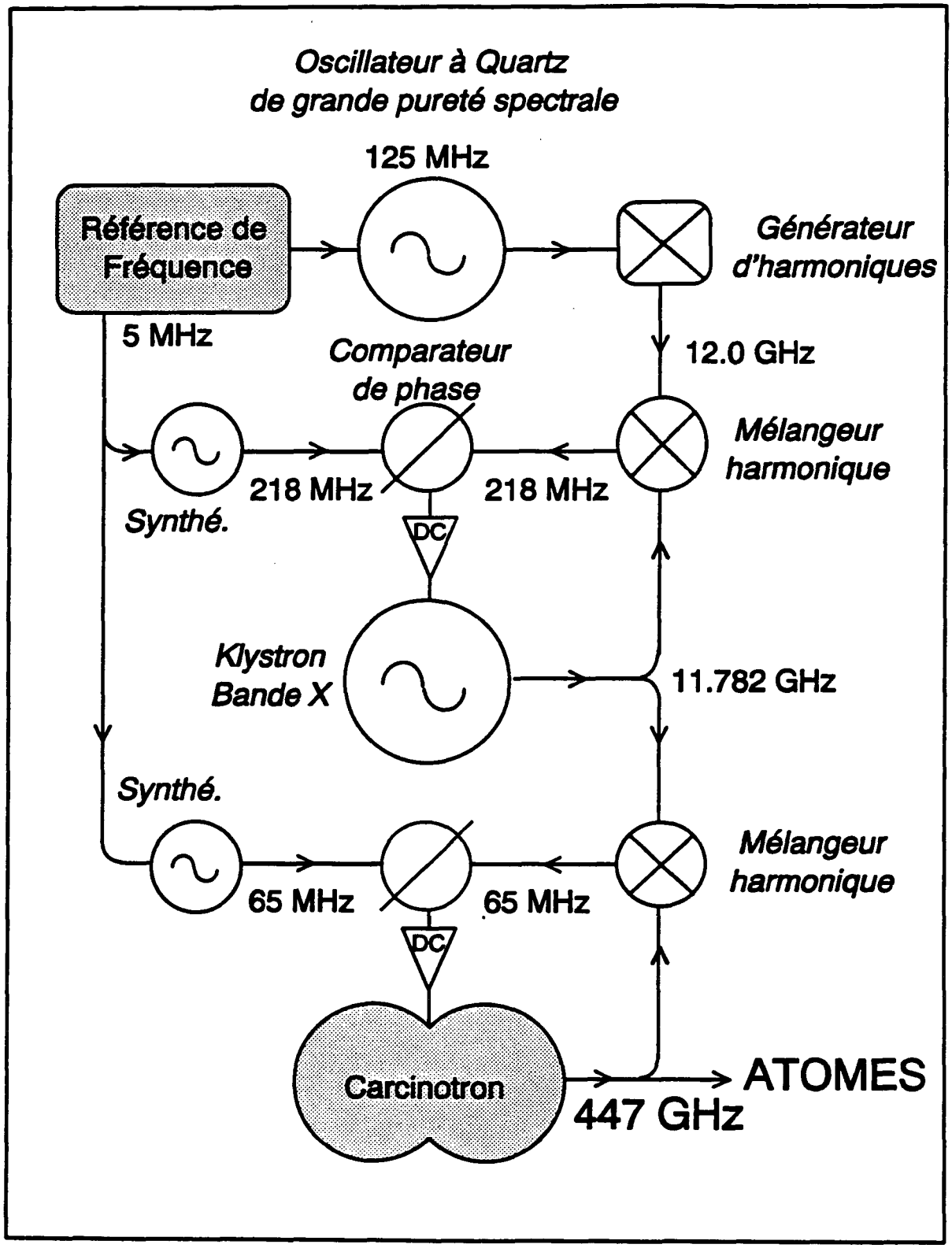


Figure n° 15 *Chaîne de Synthèse de Fréquence Millimétrique*

Ce nouveau schéma a permis de gagner un facteur de l'ordre de 10 sur la stabilité à court terme du carcinotron, et a en outre permis d'éliminer complètement le compteur

hyperfréquence, puisque la fréquence millimétrique F_{mm} étant maintenant donnée par :

$$F_{mm} = p_2 \left(p_1 F_Q \pm F_{if1} \right) \pm F_{if2} ,$$

où toutes les fréquences asservies sur la référence, sont connues.

II.B.1.c — Cavité micro-onde

Ainsi que nous l'avons laissé entendre précédemment, l'utilisation d'une cavité résonante est indispensable pour définir de façon propre la géométrie la zone d'interaction entre les atomes de *Rydberg* et l'onde millimétrique. Ceci essentiellement pour deux raisons :

- En premier lieu, il faut éviter que la micro-onde puisse pénétrer dans les régions où règnent des champs électriques fort, car il en résulterait un élargissement inhomogène rédhibitoire des résonances. L'utilisation d'une cavité permet de confiner l'onde sonde dans une portion de l'espace bien définie, à l'intérieur de laquelle les champs intenses du reste de l'expérience peuvent être efficacement blindés.
- En second lieu, pour pouvoir d'affranchir des déplacements et élargissement par effet *Doppler* du premier ordre, il est nécessaire que la "direction de propagation" de l'onde soit bien définie, et, au moins dans le cas des transitions à un photon, qu'elle soit perpendiculaire à la vitesse des atomes dans le jet. De plus, grâce à la présence d'une onde **stationnaire** dans la cavité, l'existence d'un — inévitable — défaut d'orthogonalité ne se traduit pas par un déplacement mais par un petit élargissement symétrique (au moins dans la limite où la finesse est très grande devant 1).

i) Cavités utilisées

Les cavités que nous avons utilisées sont des cavités de type *Fabry-Pérot*, aisément réalisables aux longueurs d'onde assez courtes que nous utilisons, donc des cavités "ouvertes" qui permettent aisément de faire passer le jet atomique à l'intérieur. L'onde millimétrique y est amenée, depuis le carcinotron, à l'aide d'un guide d'onde rectangulaire surdimensionné, raccordé à un tube d'inox mince qui est placé sur l'axe du cryostat, et qui, grâce à sa forte impédance thermique, permet de passage de la température ambiante à celle de l'hélium liquide, sans apporter trop de pertes... Ce tube d'inox, à cause de sa faible conductivité électrique, entraîne bien sûr une forte atténuation de l'onde, mais la puissance disponible étant considérable en regard des quelques nW nécessaires, cela n'est pas un problème. L'onde incidente est finalement couplée à la cavité par l'intermédiaire d'un "trou de couplage" percé au centre du miroir, dont la dimension, typiquement de l'ordre de la longueur d'onde, est optimisée de façon semi-empirique pour donner un bon couplage sans trop détériorer le coefficient de réflexion du miroir. Afin de réaliser une adaptation d'impédance correcte, le passage du tube d'inox (d'un diamètre de 5 mm) à ce trou de couplage est assuré par l'intermédiaire d'une transition de forme tronconique et de quelques centimètres de longueur. Enfin, l'ensemble constitué par le tube d'inox et le

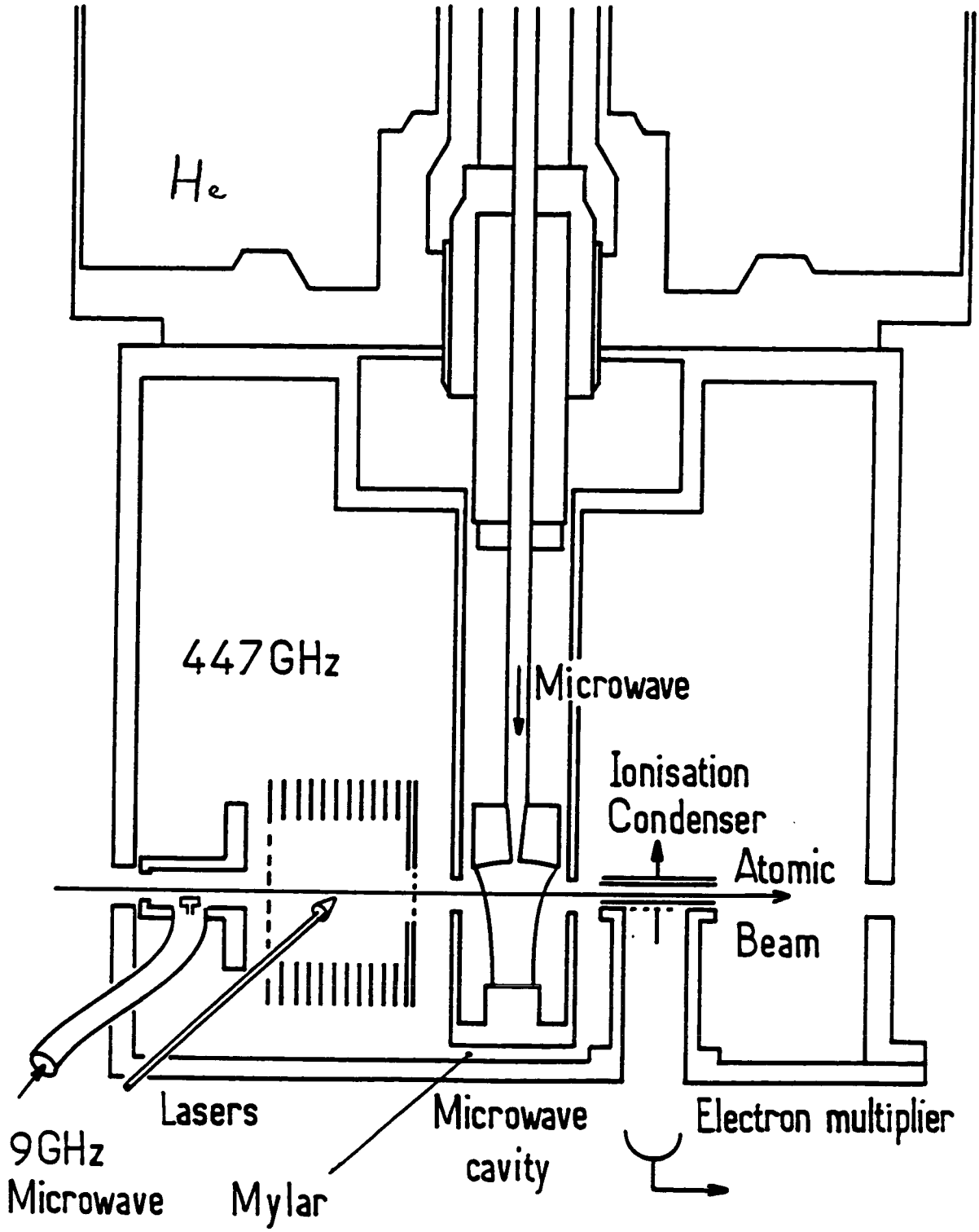


Figure n° 16 *Vue (réaliste) du fond du cryostat montrant, entre autres, le guide d'onde, la cavité, et la vis servant à son accord en fréquence.*

miroir percé est monté sur une vis micrométrique de pas 0.45 *mm* actionnée de l'extérieur,

ce qui permet de faire varier la longueur de la cavité pour l'amener à résonance avec la transition choisie (*cf.* figure II.16).

Dans les expériences que nous décrivons ici, nous avons utilisé des cavités semi-confocales, dont les miroirs de cuivre, l'un plan, l'autre sphérique, sont simplement usinés puis polis. Leur dimension transversale d, leur rayon de courbure R_{cc}, de même que leur distance mutuelle L sont de l'ordre de quelques cm, ce qui correspond à un mode longitudinal dont l'ordre se compare à la centaine. Plus précisément, nous avons utilisé successivement deux cavités dont les paramètres sont donnés dans le tableaux ci-dessous, où les longueurs sont en mm, et w_0 est évalué pour la transition $24 \rightarrow 25$ à $447\ GHz$:

	R_{cc}	L	d	w_0	Q
n° 1	50	22 ± 2	10	2.3	50 000
n° 2	164	80 ± 2	10	4.2	25 000

Deux de ces paramètres jouent un rôle important, qui mérite d'être souligné :

- le **facteur de qualité** ou de surtension Q :
  - * Il détermine la "durée de vie" des photons dans la cavité, et c'est donc lui qui, dans le cas où l'onde incidente serait plus large, fixe la largeur effective de la densité spectrale de puissance de l'onde vue par les atomes, en agissant comme un filtre résonant.
  - * Il détermine, par l'intermédiaire de la finesse de la cavité $\mathcal{F} = Q/p$ — où p (~ 100) est l'ordre du mode longitudinal considéré — le taux de stationnarité de l'onde dans la cavité, qui est essentiel pour une bonne élimination de l'effet *Doppler*.
  - * Il se traduit par un effet d'amplification de l'onde, qui peut être utile, étant donné le faible couplage, surtout si la source est peu puissante.
  - * Il détermine, pour une transition donnée, le seuil de l'effet maser, qui, s'il est trop bas, peut venir perturber les expériences de spectroscopie projetées.
- Le **"waist" de la cavité** w_0 :
  - * La dimension transversale des miroirs d (et donc aussi le diamètre du tube qui entoure la cavité) sont choisis de telle sorte que le coefficient de qualité pour les modes gaussiens (*i.e.* TEM_{00}) soit suffisant, mais que la diffraction rende très petit celui des modes d'ordre transverse plus élevés, ce qui se traduit par des rayons de quelques w_0 pour le miroir sphérique. Ainsi la différence de Q entre les cavité n° 1 et n° 2 est-elle essentiellement imputable à la diffraction.
  - * C'est le profil d'intensité gaussien du champ dans la cavité qui, pour une vitesse atomique donnée, détermine la forme de raie, et tout particulièrement, fixe la "durée de l'interaction" entre les atomes la micro-onde, et donc la largeur de raie ultime que l'on peut espérer obtenir, un fois éliminés tous les effets de saturation et d'inhomogénéité.
  - * Enfin on montre (*cf.* par exemple la thèse de *C.Fabre*) que cette limite inférieure à la largeur de raie ne dépend pas de la position du jet dans la cavité : près du miroir

sphérique l'enveloppe gaussienne est plus large, mais l'effet *Doppler* associé à la courbure des fronts d'onde se traduit par un élargissement qui ramène la largeur effective à sa valeur au "waist".

ii) Mise à résonance

Comme nous l'avons dit, cette cavité doit être amenée à résonance avec la transition recherchée, ce que l'on fait en agissant sur la vis micro- métrique de réglage, qui permet de balayer continûment sa longueur au voisinage de la semi-confocalité. Il est cependant nécessaire pour cela détalonner avec précision la longueur de celle-ci. Pour la déterminer, comme nous n'avions pas de moyen de mesurer sa transmission, nous avons utilisé l'effet maser, qui à l'avantage de n'impliquer qu'une condition de résonance (entre la cavité et les atomes) et non pas deux comme la spectroscopie (qui implique en outre la micro-onde). Après avoir maximisé le signal atomique en optimisant les laser d'excitation, et augmenté si nécessaire l'intensité du jet, il suffit de balayer lentement et continûment la longueur de la cavité. Pour certaines positions, on observe de façon résonante un transfert de population important de l'état circulaire initialement préparé vers l'état inférieur (*cf.* figure II.17), que l'on peut attribuer à un tel effet maser, déclenché par le rayonnement thermique résiduel à la fréquence de la transition atomique. Le repérage de plusieurs de ces positions, la longueur d'onde correspondante étant connue avec une bonne précision, permet de remonter aux ordres longitudinaux correspondants, et donc d'en déduire la longueur de la cavité. Une fois celle-ci amenée approximativement à la bonne longueur, et la micro-onde mise à peu près à résonance, en utilisant un forte puissance, on peut alternativement optimiser l'accord de la cavité et réduire la puissance micro-onde, en observant de la même façon le transfert de population atomique.

II.B.1.d — Contrôle des Champs Électrique et Magnétique

Enfin, rappelons qu'il est indispensable que les états circulaires interagissent en permanence avec un champ électrique non-nul, sous peine de destruction (*cf.* § I.D.2). Aussi le tube métallique placé autour de la cavité et destiné à écranter les champs électriques extérieurs n'est-il pas monolithique, mais constitué de deux tubes distincts (comme indiqué sur la figure II.16). Le tube supérieur, de même que le miroir supérieur de la cavité, sont, électriquement parlant, à la masse de l'expérience ; en revanche, le tube inférieur et le miroir correspondant sont isolés de la masse par une mince feuille de Mylar (qui n'empêche pas leur thermalisation) et leur potentiel est ajusté de l'extérieur à l'aide d'une simple pile électrique et d'un potentiomètre. Il en résulte à l'intérieur de la cavité un champ électrique certes relativement inhomogène, mais qui, dans la zone d'interaction proprement dite, définie par l'intersection du mode gaussien de l'onde millimétrique et du jet atomique, varie suffisamment peu pour ne pas entraîner d'élargissement vraiment gênant (*cf.* ci-dessous).

Plus généralement, comme indiqué au § I.D.2.c il est nécessaire de contrôler ainsi le potentiel d'un certain nombre d'"électrodes" placées sur le trajet des atomes — en particulier à la sortie du condensateur multiplaques d'excitation, et de les ajuster les uns

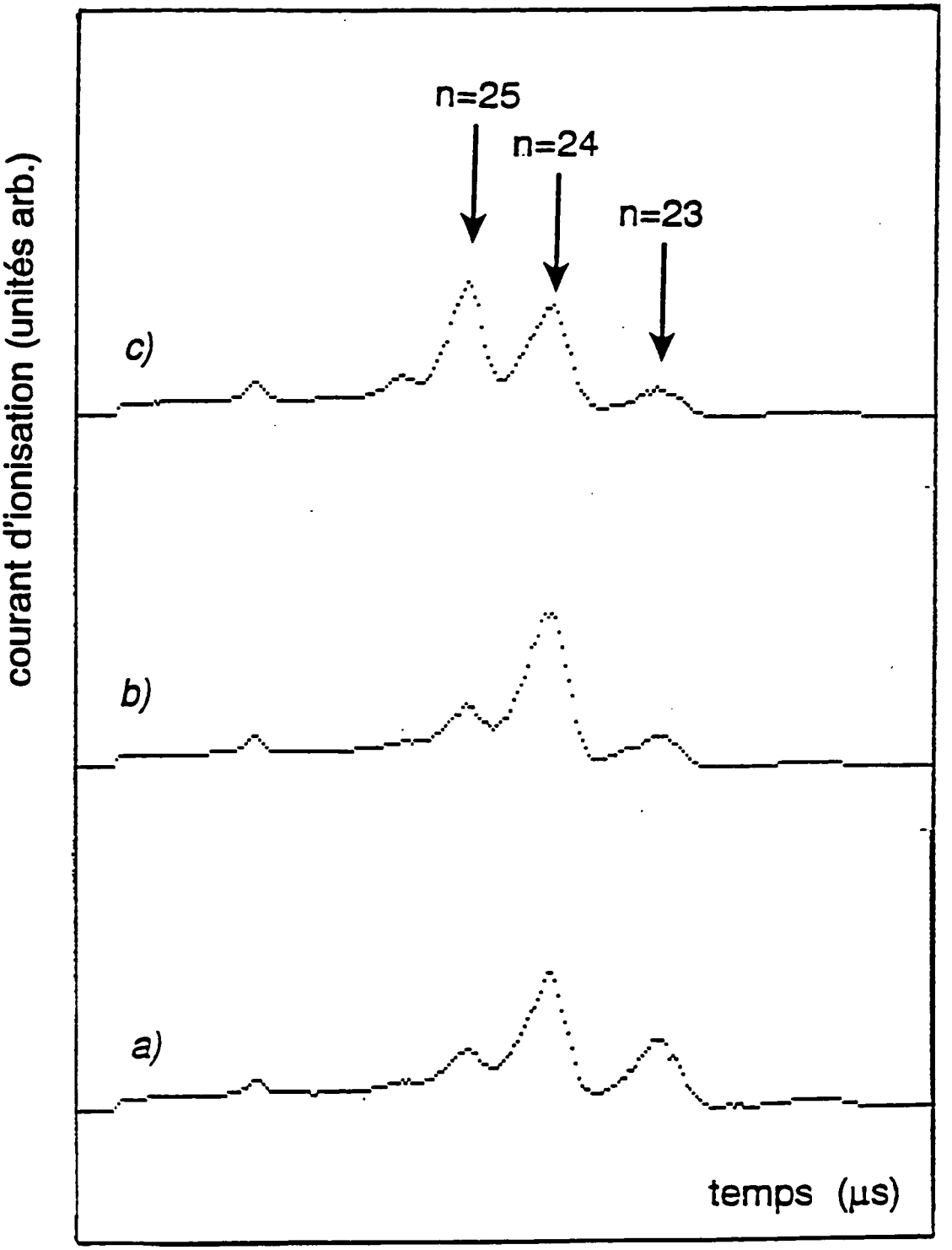


Figure n° 17 *Signaux d'ionisation des atomes circulaires :*
b) tels que produits par la méthode d'excitation micro-onde, avec l'état initialement préparé $n = 24$, et les deux pics latéraux $n = 23$ et 25, peuplés par transferts thermiques ;
a) avec effet maser sur la transition 24→23, c) avec micro-onde résonnante sur la transition 24→25 : on observe dans ces deux cas une diminution du pic central, et une augmentation du pic correspondant à l'état final.

par rapport aux autres de façon à ce que le champ électrique ne s'annule nulle part. Pour le faire plus aisément, nous avons relié chacune de ces "électrodes" à la masse par l'intermédiaire d'une résistance de forte de valeur, différente pour chacune d'entre elle, ce qui a le double avantage

- de définir un potentiel de référence pour toutes les électrodes,
- de permettre, par la mesure de cette résistance, une identification univoque de chacune d'entre elle, ainsi qu'un contrôle des connexions électriques correspondantes, le tout de l'extérieur de l'enceinte à vide.

Il est bien sûr essentiel d'optimiser les différentes tensions appliquées à ces électrodes en même temps que les autres réglages de l'excitation des circulaires, mais elles ne nécessitent pas d'être revues ensuite.

Par ailleurs, il est nécessaire de prendre garde aux champs magnétiques, auxquels les états circulaires sont très sensibles, en raison de leur moment magnétique permanent maximal. Nos premiers spectres enregistrés dans des conditions de champ magnétique non définies, présentaient une largeur de plusieurs MHz, qui s'est trouvée réduite d'un facteur important grâce à l'utilisation d'un système de six bobines de *Helmholtz* de 25 cm de diamètre permettent la compensation approximative du champ "terrestre" dans la zone d'interaction. Pour diverses raisons qui apparaîtront ci- dessous, le contrôle de ce champ magnétique est assez crucial, et nous verrons en particulier que l'on n'a pas intérêt à l'annuler exactement.

II.B.2 — Acquisition des données et enregistrement des spectres

Une fois réunis les différents éléments que sont le jet d'atomes circulaires, et la chaîne de synthèse de fréquence, on peut envisager d'enregistrer des spectres. Nous avons utilisé pour cela un micro- ordinateur convenablement interfacé, par l'intermédiaire de P.I.A., au niveau *i)*de la détection atomique, et *ii)* de la commande de la fréquence de la micro-onde.

En ce qui concerne la détection, le signal d'ionisation est dans un premier temps envoyé sur un digitaliseur de transitoires rapide. Nous avons alternativement utilisé

- un "oscilloscope rapide" TEKTRONICS R7912, qui fournit en fait un signal vidéo de la courbe d'ionisation, lequel peut être directement visualisé sur moniteur, et après une mise en forme convenable, est lu par l'ordinateur comme un tableau de 200 octets,
- et un digitaliseur conçu et réalisé au laboratoire, qui fournit directement le tableau de points, le signal d'ionisation étant alors visualisé sur l'écran de l'ordinateur.

A partir de ce signal, on peut alors évaluer, pour chaque impulsion laser, la population atomique détectée dans chacun des deux niveaux de la transition en évaluant simplement l'aire sous la courbe dans une "porte", *i.e.* un certain intervalle de temps correspondant à son champ d'ionisation, et en la rapportant à l'aire élémentaire — préalablement

déterminée — correspondant à **un** électron. Dans la pratique, ces populations sont relativement faibles, soit au maximum 1000 à 2000 atomes circulaires par tir laser. De plus, nous avons dû atténuer la puissance des deux premiers laser et réduire ainsi cette population à environ 100 atomes par impulsion laser, pour nous affranchir des effets de saturation sur les deux premiers échelons, et surtout pour éviter des effets collectifs qui apparaissent dès que le nombre d' atomes simultanément présents dans la cavité excède quelques centaines[1].

Il est alors nécessaire, pour obtenir une information fiable, de moyenner le signal d'ionisation sur un grand nombre de tirs, typiquement 25 pour les résultats que nous allons présenter. Plus précisément, pour minimiser l'effets des inévitables fluctuations de puissance et de fréquence des lasers d'excitation, cette moyenne ne portait en outre que sur les tirs dans lesquels la population d'atomes circulaires était effectivement comprise dans une fourchette autour de 100 atomes, un nombre d'atomes trop faible pouvant être le signe d'un déplacement en fréquence trop important, et donc de la présence d'atomes non-circulaires, et un nombre trop important risquant d'introduire des déplacements dûs aux effets collectifs.

Ainsi que nous avons déjà dit, la fréquence de la micro-onde est pilotée par l'ordinateur par l'intermédiaire de celle du synthétiseur utilisé pour la dernière boucle de phase : on peut ainsi balayer la fréquence millimétrique dans toute la plage d'accrochage de cet asservissement, soit plusieurs MHz, ce qui est amplement suffisant, au moins une fois que la résonance a été localisée.

Il suffit alors de balayer la fréquence en enregistrant pour chaque point la valeur du rapport $P_f/(P_i + P_f)$ de la population atomique du niveau final à la population atomique totale, représentant le "taux de transfert", et de tracer ensuite le taux de transfert en fonction de la fréquence pour obtenir des spectres tels que celui présenté sur la figure II.18. On notera que le taux de transfert y est compris entre deux valeurs relativement voisines, de l'ordre de 0.2 et 0.4 typiquement,

- la valeur inférieure correspond au taux de transfert dû au rayonnement thermique à 77 K; en effet, après quelques manipulations réalisées à l'hélium liquide, nous avons pu constater que, si cela permettait certes de supprimer les transferts thermiques, le degré d'avancement de l'expérience ne justifiait pas la complication expérimentale correspondante, et tous les résultats que nous allons présenter sont donc relatifs à un montage refroidi à l'azote liquide.
- la valeur supérieure est généralement assez inférieure à 0.5, puisque pour obtenir dès raies fines, nous avons du désaturer la résonance en réduisant la puissance micro-onde injectée à un niveau tel que l'on atteigne pas cette valeur.

Malgré ce faible contraste, le signal sur bruit de ces spectres est assez bon si l'on prend le temps de moyenner assez longtemps : l'enregistrement d'un spectre tel que celui

[1] Dans le même ordre d'idée, nous avons systématiquement travaillé sur des transitions montantes (absorption induite) plutôt que descendantes (émission induite), pour éviter qu'un effet maser, dont le seuil est autour de 500 à 1000 atomes, ne viennent perturber les mesures.

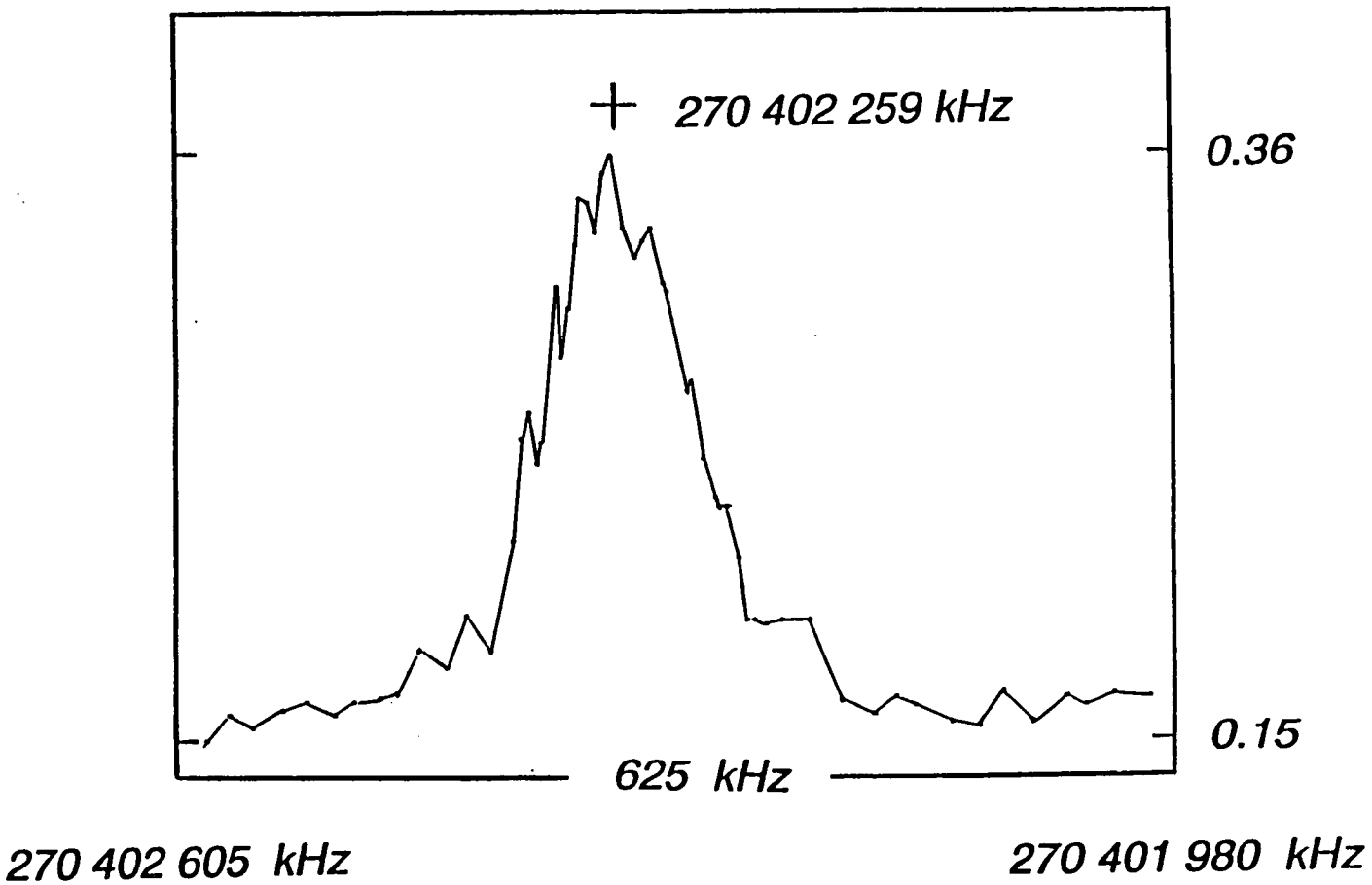


Figure n° 18 *Exemple de spectre micro-onde d'une transition entre états circulaires.*

de la figure II.18, comportant 60 à 120 points, prend, dans les conditions que nous avons décrites, un temps de l'ordre de 10 à 15 *mn* environ.

II.B.3 — Effet Stark

La première étude que nous avons menée est celle de l'effet *Stark* à la fois parce que c'est l'effet qui est quantitativement le plus important, parce qu'il peut être source d'un élargissement inhomogène important, et parce que sont caractère quadratique est l'un des moyens d'authentifier l'excitation effective des états circulaires (*cf.* réf. []). Soulignons qu'il ne saurait être question ici de supprimer purement et simplement cet effet, en raison des propriétés des états circulaires, qui ne peuvent rester tels que s'ils sont "stabilisés" par un champ électrique appliqué suffisant.

II.B.3.a — Caractérisation de l'effet Stark quadratique

Les premiers résultats obtenus sont présentés sur la figure II.19 sous la forme d'une courbe représentant la fréquence de résonance observée en fonction du carré de la tension appliquée entre les deux miroirs de la cavité. Son allure générale est bien celle de la droite attendue, et il n'y a donc pas de doute sur le caractère essentiellement quadratique de l'effet *Stark* observé. La valeur expérimentale de la pente, qui est de 3.63 kHz/V^2, ne peut cependant être comparée à la valeur théorique hydrogénoïde que si l'on peut éliminer le facteur géométrique qui relie le champ électrique à la tension appliquée. En raison de la géométrie un peu compliquée des équipotentielles une détermination numérique — toujours possible — de ce facteur peut difficilement être assez précise pour qu'on puisse y asseoir une mesure de type métrologique.

Une solution possible, et couramment employée, par exemple pour éliminer les déplacements lumineux (effet *Stark* alternatif) qui sont inévitables dans une expérience de spectroscopie, consiste simplement en une extrapolation à champ nul des fréquences mesurées en champ non-nul. Le résultat d'une telle extrapolation est cependant très sensible aux faibles valeurs du paramètre considéré, qui sont très généralement les moins fiables, et il en résulte assez systématiquement une dégradation de la précision. Comme on peut le constater sur la figure II.19, la corrélation des mesures est effectivement bien meilleure pour les valeurs importantes de la tension, et le dispersion semble au contraire très élevée au voisinage de la tension nulle.

Nous avons pu constater cependant que les fréquences mesurées n'étaient pas les mêmes pour deux valeurs opposées de la tension, ce qui montre l'existence d'une autre source de champs électriques dans la cavité que la tension appliquée. On peut toujours, dans pareil cas, envisager de faire un ajustement des données expérimentales, en introduisant comme paramètres supplémentaires les composantes de ce champ de fuite additionnel, mais celui-ci est essentiellement un champ de fuite non contrôlé et fluctuant (comme l'atteste la dispersion importante des points correspondant aux faibles tensions appliquées).

L'interprétation proposée des résultats précédents s'appuie en outre sur la remarque suivante : les données expérimentales que nous discutons ont été enregistrées alors que la

[] J.Liang, M.Gross, P.Goy, S.Haroche P.R.A 33, 4437 (1986)

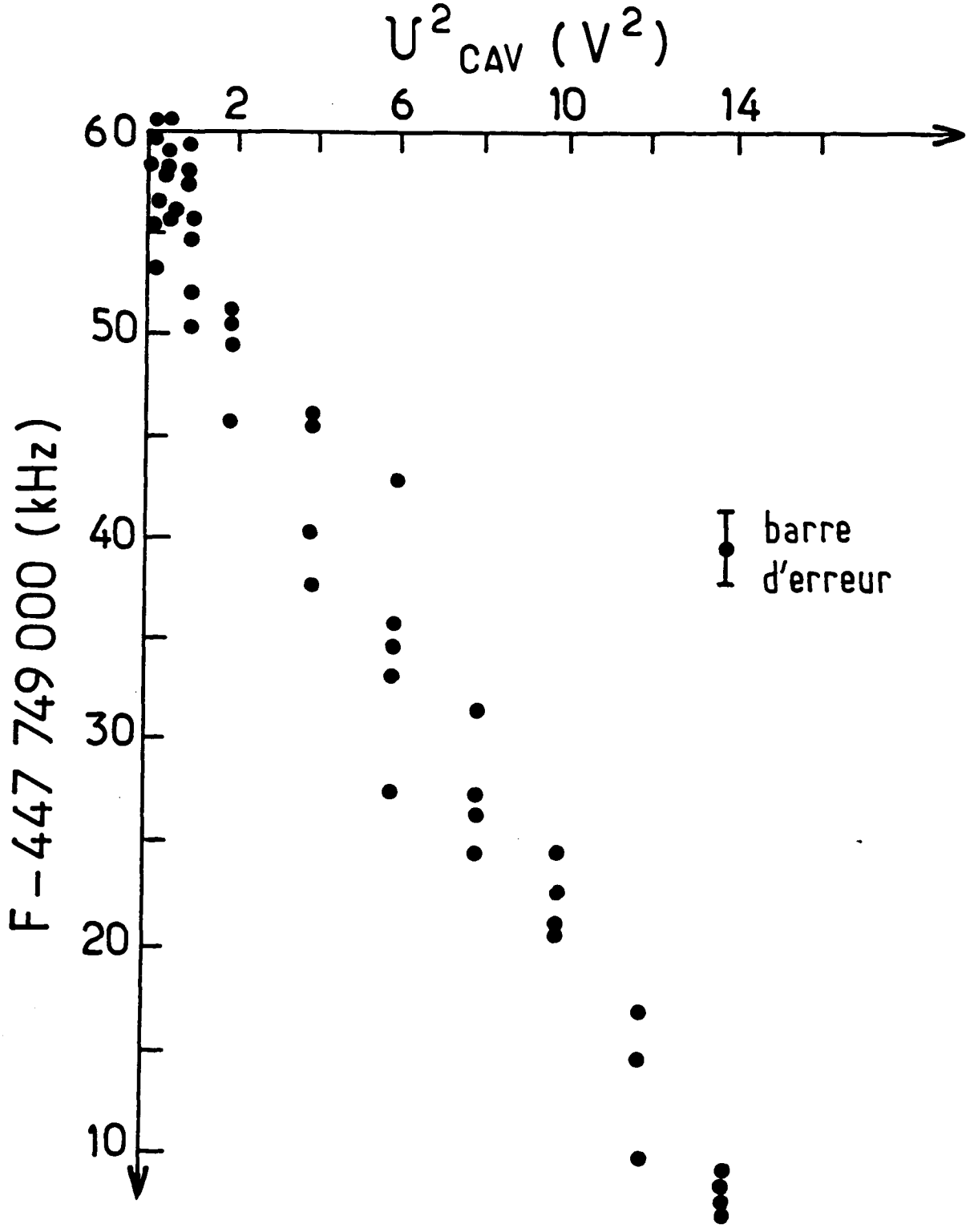


Figure n° 19 *Effet Stark quadratique : fréquences de résonance mesurées pour la transition 24→25 en fonction de la tension appliquée sur la cavité*

"configuration d'excitation" était celle désignée comme a) dans le chapitre précédent, et

que les deux parties du "tube d'écrantage" étaient séparées d'un centimètre environ ; cela signifie que lorsque les atomes sont dans la cavité, comme le pulse champ *Stark* n'a pas eu le temps de redescendre à zéro, ils "voient" des plaques du condensateur d'excitation qui sont à quelques centimètres seulement, et qui sont portées à un potentiel de plusieurs centaines de volts...

Nous avons dans un premier temps "symétrisé" le condensateur multi-plaques, en appliquant à son extrémité qui était précédemment à la masse une haute tension continue telle que le potentiel des plaques situées au milieu du multi-plaques, et donc les plus proches de la cavité, soient à un potentiel aussi bas que possible à l'instant de l'interaction spectroscopique. Nous avons ainsi pu observer qu'en ajustant empiriquement cette tension auxiliaire, le "biais" de la loi donnant la fréquence en fonction de la tension appliquée pouvait être significativement réduit.

I.B.3.b — Amélioration du montage

La première conclusion des observations précédentes est bien sûr la nécessité d'un meilleur écrantage des champs électriques. C'est pour cela que nous avons mis au point la "configuration d'excitation" que nous avons précédemment désignée comme configuration **b)**, dans laquelle le champ électrique *Stark* est colinéaire au jet atomique. Elle permet en effet aux atomes entrant dans la cavité de ne voir qu'une seule des plaques du condensateur d'excitation, laquelle peut aisément être à tout instant à un potentiel proche de la masse, — alors que la configuration **a)** oi **c)** ne le permettent pas. Notons que, la micro-onde de circularisation ne se propageant pas entre les plaques, cela nécessite qu'elle soit envoyée dans le même axe que le jet atomique, et donc que celui-ci traverse le cornet micro-onde, qui, pour ce faire, a été percé d'un trou de 1 *cm*, ce qui est sans incidence étant donné la très faible puissance nécessaire.

Plus précisément, le jet atomique traverse en premier le cornet micro-onde (alors que les atomes sont encore dans l'état fondamental), puis entre dans le condensateur multi-plaques à travers une grille formée de fils parallèles pour laisser passer la micro-onde. L'impulsion de tension (négative) est alors appliquée à la plaque d'entrée du condensateur, ainsi qu'aux autres plaques, via le pont de résistances habituel. Cependant, la dernière plaque, portant une grille métallique croisée qui ferme le condensateur, n'est pas reliée au pont : la dernière résistance de celui-ci relie directement l'avant-dernière plaque à la masse, et le potentiel de la dernière plaque peut être contrôlé de l'extérieur, indépendamment du pulse de tension (*cf.* figure II.20). La grille qu'elle porte, d'un pas de 0.5 *mm* permet à la fois d'écranter le champ statique intense utilisé pour la détection, et de couper — plus exactement de réfléchir — l'onde centimétrique de circularisation. Concrètement, le potentiel — constant — de quelques V qu'on lui applique permet de contrôler efficacement le champ électrique "sur" la grille, et en particulier de faire en sorte qu'il ne s'annule ni ne change de sens à la traversée de celle-ci, les atomes circulaires passant ansi de façon adiabatique du champ fort, dépendant du temps, nécessaire à l'excitation, au champ faible constant indispensable pour la spectroscopie.

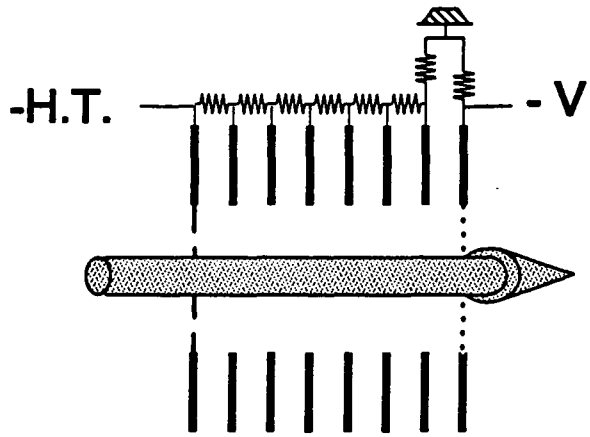


Figure n° 20 *Détail du montage du multi-plaques dans la configuration b) : le potentiel $-V$, de l'ordre de quelques volts, de la dernière électrode est contrôlé indépendamment de la haute tension $-HT$ appliquée sur la première. Sans perturber sensiblement l'homogénéité du champ d'excitation, cela permet d'ajuster finement le champ de préservation vu par les atomes lors de et après la traversée de la grille.*

Notons de plus que, pour parfaire l'écrantage ainsi réalisé, nous avons entouré les flancs du nouveau condensateur d'excitation d'une plaque métallique reliée à la masse ; enfin, le tube qui entoure la cavité a été modifié en sorte que ses deux parties, toujours portées à des potentiels différents, se recouvrent partiellement.

I.B.3.c — Mesure directe du champ électrique

Dans le montage ainsi modifié, nous avons pu observer une meilleure corrélation entre la tension appliquée et le déplacement *Stark* résultant sur les atomes. Il n'en reste pas moins que le facteur géométrique évoqué ci-dessus reste inconnu, qu'il y a sans doute encore des champs parasites dans la cavité, et que l'extrapolation en champ nul reste une source de difficultés et d'incertitude expérimentales.

Aussi avons nous pensé à faire une mesure directe, in situ, du champ électrique effectif, en utilisant pour cela les atomes eux-mêmes. Non point les atomes circulaires, puisqu'ils y sont peu sensibles, et que cela ne serait pas vraiment cohérent, mais des atomes préparés dans l'un des niveaux voisins, qui soient déplacés par l'effet *Stark* **linéaire**. Rappelons qu'il est proportionnel aux fréquences *Stark* qui, dans un champ de 1 V/cm, valent respectivement 46 MHz pour $n = 24$ et 48 MHz pour $n = 25$. La préparation de ces états

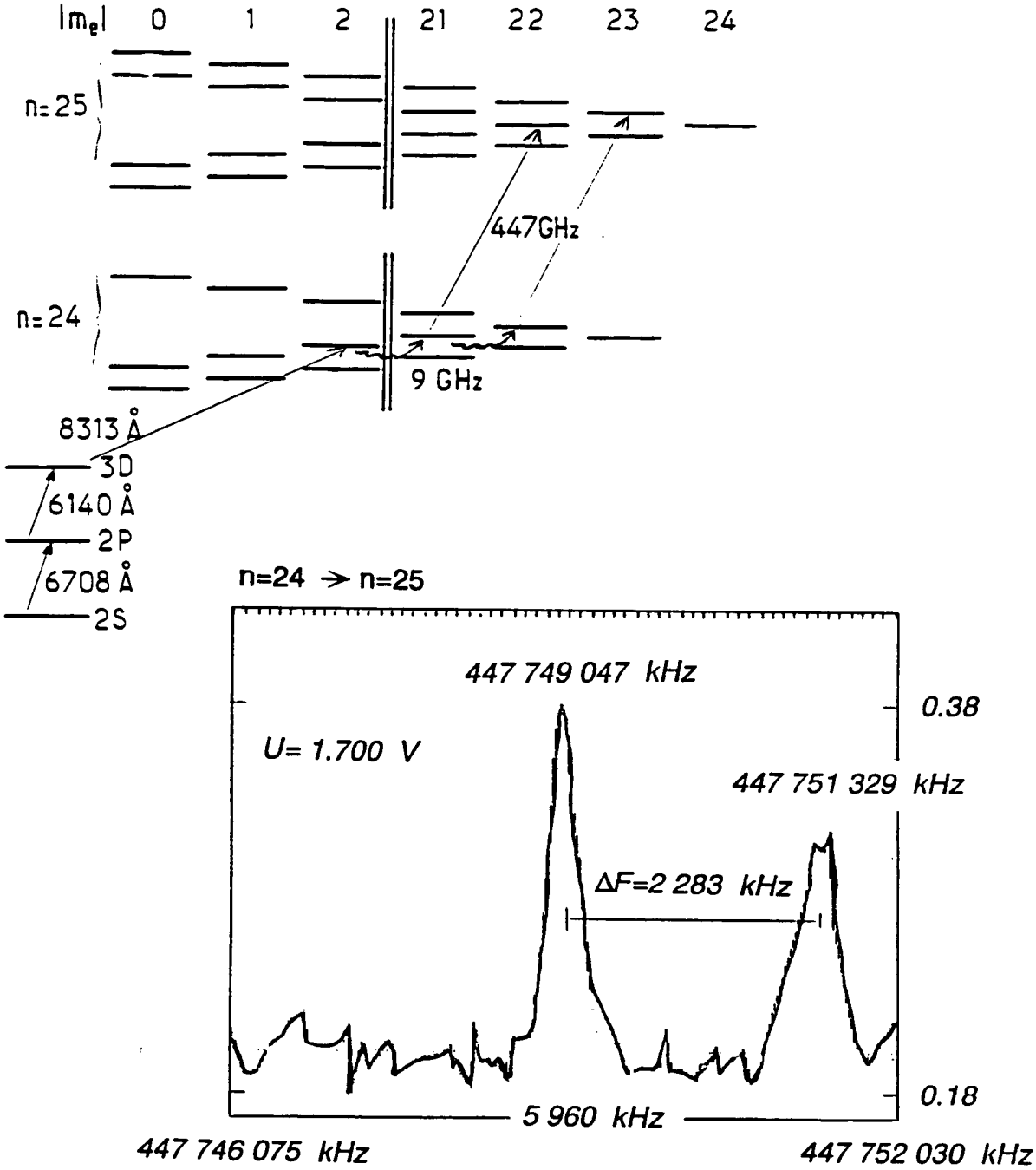


Figure n° 21 *Schéma de l'excitation de l'état "sous-circulaire", et spectre micro-onde montrant un pic déplacé par effet Stark linéaire.*

peut être effectivement réalisé en changeant simplement la longueur d'onde du troisième

échelon laser, de façon à exciter, à la place de l'état "initial" $m = 2$, $k = -(n-3)$, l'état immédiatement supérieur $m = 2$, $k = -(n-5)$. Celui-ci est ensuite transformé de façon adiabatique en l'état "sous-circulaire" $m = \pm(n-2)$, $k = +1$, qui est ensuite susceptible de subir, comme le circulaire lui-même, une transition montante vers l'état exactement analogue dans la multiplicité supérieure (*cf.* figure II.21).

Nous avons effectivement réalisé cette expérience, et la figure II.21 présente un spectre effectivement enregistré de cette manière (en champ magnétique nul). On peut y voir essentiellement deux résonances, séparées de 1.675 MHz, environ, dont la plus grande apparaît à la fréquence attendue en champ nul — à la résolution expérimentale près — et la petite est nettement décalée vers les hautes fréquences par l'effet *Stark* linéaire. La présence de ces deux pics peut surprendre, et n'est effectivement pas naturelle : pour l'obtenir, nous avons dû, en plus du changement de fréquence du laser, réintroduire le dispositif d'interruption de l'onde centimétrique de circularisation : en ajustant convenablement le délai de coupure, on prépare un mélange des états $m = n-2$, $k = 1$ et $m = n-3$, $k = 0$, dont le premier donne lieu au pic déplacé au premier ordre, et le second n'a d'effet *Stark* que quadratique, et est indispensable pour fournir le point "origine" du déplacement. Le plus grand pic a une largeur de 250 kHz environ, qui est très proche de la largeur minimale imposée par le temps d'interaction entre les atomes et la micro- onde, tandis que le petit est visiblement élargi (350 kHz environ), ce qui est essentiellement dû aux inhomogénéités de champ électrique dans la cavité.

Ces spectres permettent à la fois de sonder ces inhomogénéités, qui sont donc ici de l'ordre de 5% au maximum, et de mesurer le champ électrique effectivement vu par les atomes, avec une sensibilité amplement suffisante pour la détermination **directe** du déplacement quadratique de la transition circulaire-circulaire. La séparation de 2282 kHz entre les deux résonances conduit ici à un champ électrique de 1.2 V/cm, qui pour une tension appliquée de 1.700 V, conduit à un facteur géométrique $L \simeq 1.4\ cm$, qui est effectivement l'ordre de grandeur que nous avons obtenu par ailleurs par un calcul numérique du champ dans la cavité. Si l'on combine alors cette valeur, avec celle de la pente ($3.63\ kHz/V^2$) précédemment obtenue, cela donne un coefficient de $7.1\ kHz/(V/cm)^2$, qui, à la précision expérimentale, est en très bon accord avec la valeur théorique hydrogénoïde de $7.113\ kHz/(V/cm)^2$. Ces résultats sont valables pour la cavité n° 1 dans laquelle les études en question ont été faites. Dans le cas de la cavité n° 2, une procédure analogue nous conduit à un facteur géométrique $L \simeq 18,7\ mm$, avec une incertitude inférieure à 5%, grâce au meilleur écrantage des champs parasites et à la plus faible largeur des résonances. Un calcul plus complet nécessiterait bien sûr la prise en compte des effets quadratiques sur les deux raies, ainsi que la modélisation des inhomogénéités pour en prédire la forme. Nous reviendrons dans la troisième partie de ce mémoire sur la précision avec laquelle cette détermination peut être faite.

Il apparaît déjà cependant que cette procédure de **mesure** du champ électrique fournit une méthode plus sûre de prise en compte de l'effet *Stark* quadratique que la méthode d'extrapolation, dans la mesure où elle permet d'éliminer l'effet d'un biais inévitable dû aux champs électriques parasites. Elle suppose bien sûr que l'on puisse se fier effectivement à la valeur hydrogénoïde la polarisabilité, ce que nous justifierons amplement dans la troisième partie de ce mémoire....

II.B.4 — Effet Zeeman

Avant d'entrer plus en détail dans la description de cet effet et de ses conséquences, soulignons que le champ magnétique présent dans de telles expériences est généralement considéré comme le champ magnétique "terrestre', mais que dans un environnement de laboratoire tel que le nôtre, et tout particulièrement en raison de l'utilisation des carcinotrons, ce champ est assez différent du champ terrestre à proprement parler, quoiqu'il en garde approximativement l'ordre de grandeur ($B \lesssim 0.5\ G$). En conséquence, il serait plus légitime de l'appeler "champ du laboratoire", et il est utile de garder à l'esprit qu'il est susceptible de varier notablement et de façon inattendue — voire imprévisible — d'un jour à l'autre.

II.B.4.a — Observations sur l'effet du champ magnétique

Comme indiqué précédemment, les atomes circulaires présentent un moment magnétique permanent très important, et leur énergie est donc fortement déplacée par un champ magnétique. Cependant, les transitions entre états circulaires que nous étudions sont des transitions de $\Delta m = \pm 1$ (selon le signe de l'hélicité orbitale ϵ, et le sens montant ou descendant de la transition) ; il en résulte que, dans le cas la plus général, où l'on exite des états circulaires des deux hélicités, on observe simplement que le spectre de résonance se scinde en deux composantes déplacées symétriquement par rapport à la raie unique obtenue en champ nul (doublet *Zeeman* normal).

Si l'on prend en compte à la fois le champ électrique et le champ magnétique, la situation est en principe assez compliquée, et sera envisagée en détail dans la troisième partie de ce mémoire. Il suffit cependant de comparer les fréquences *Stark* et *Zeeman* pour les champs typiques de notre expérience, soit $F \sim 1\ V/cm$ et $B \sim 0.3\ G$, pour constater que $\Omega_F/2\pi \sim 50\ MHz \gg \Omega_B/2\pi \sim 0.25\ MHz$, ce qui montre que l'effet du champ magnétique peut être considéré comme une **perturbation** de celui du champ électrique. Cela signifie en particulier que la direction du moment magnétique de l'atome circulaire est déterminée par celle du champ électrique, et que l'effet *Zeeman* est proportionnel à la composante du champ magnétique dans cette direction (*cf.* figure II.22). Voici ce que l'on observe clairement lorsqu'on fait varier le courant envoyé dans les trois paires de bobines de *Helmholtz*, ainsi que nous l'avons fait de façon systématique pour optimiser la compensation du champ "terrestre" :

- la largeur effective de la raie est très sensible à la composante verticale du champ magnétique,
- elle varie seulement un peu en fonction de la composante parallèle au jet,
- elle semble insensible à la troisième, parallèle à l'axe des lasers.

Ce comportement confirme donc l'analyse que nous venons de faire, puisque le champ électrique au centre de la cavité, où l'intensité de la micro-onde est maximale, est essentiellement vertical, mais qu'en raison de son caractère inhomogène, associé à une symétrie de révolution autour de l'axe de la cavité, les atomes qui entrent dans le mode

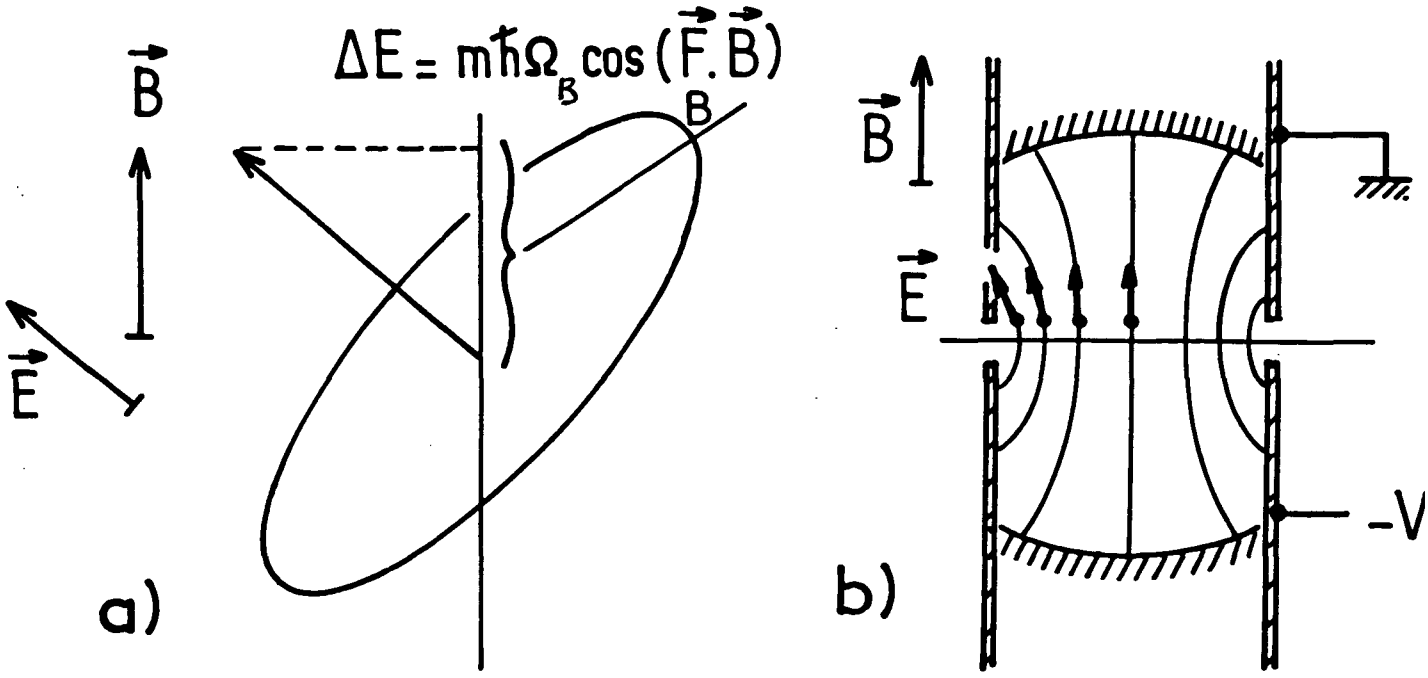


Figure n° 22 *Effet Zeeman des atomes circulaires dans deux champs simultanés :*
à gauche : schéma de principe montrant que si le champ électrique est dominant, l'effet Zeeman est proportionnel à la projection de **B** *sur* **F** *;*
à droite : une compensation imparfaite du champ magnétique transverse, associée à l'inhomogénéité en direction *du champ électrique se traduit par un élargissement Zeeman.*

gaussien de la micro-onde ou en sortent voient en outre une petite composante parallèle à l'axe du jet et sont donc alors — faiblement — sensibles à la composante du champ magnétique dans cette direction (*cf.* figure II.22).

La figure II.23 présente un spectre enregistrés alors que le champ horizontal est compensé, mais pas le champ vertical, montrent le doublet *Zeeman* ainsi obtenu.

II.B.4.b — Rapport entre les deux composantes

Des spectres tels que celui de la figure II.23, dans lesquels les deux composantes du doublet *Zeeman* ont des intensités différentes, posent de façon claire un problème important, sous deux aspects différents :

- Puisque l'analyse que nous avons faite du processus d'excitation des états $m = \pm 2$, puis des circulaires nous conduit à prévoir des intensités égales, c'est que cette analyse est incomplète, et/ou que le processus d'interaction avec la micro-onde introduit une dissymétrie.

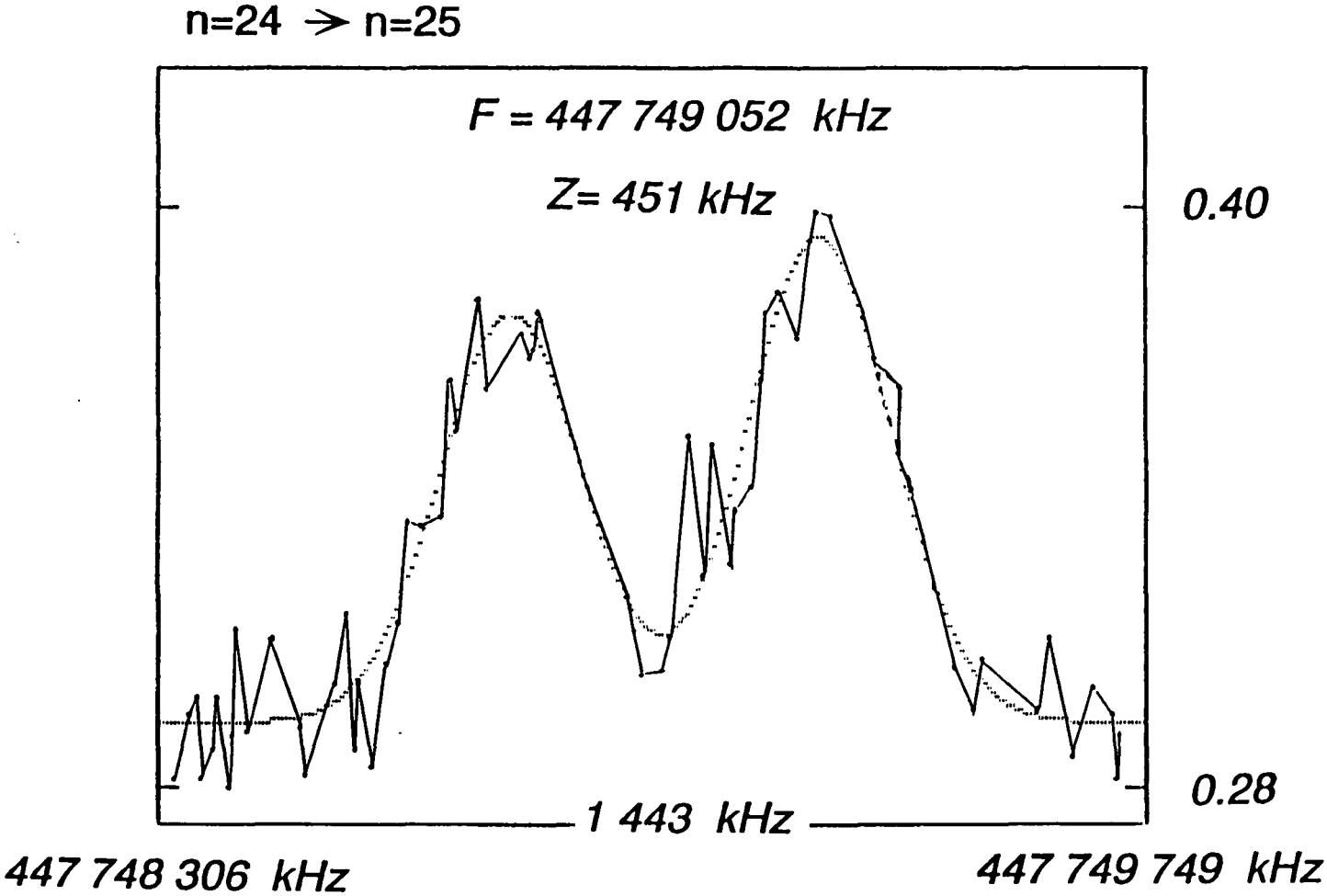


Figure n° 23 *Spectre micro-onde montrant le doublet Zeeman, enregistré dans un champ magnétique vertical suffisant pour séparer les deux hélicités*

- Quelle qu'en soit la cause, cette dissymétrie est très dangeureuse pour la fiabilité de nos mesures. En effet, si nous compensons du mieux possible le champ magnétique, nous tendons certes à annuler le décalage entre les deux composantes *Zeeman*, mais dès que ces deux composantes ne sont plus résolues, nous n'avons plus de sonde sensible pour apprécier l'importance du champ magnétique résiduel ; s'il se trouve alors que les deux composantes non-résolues et légèrement décalées ont des intensités différentes, il va en résulter une erreur systématique sur la fréquence de transition déduite !

Aussi, pour éliminer cet effet, avons nous opté pour la solution suivante : toutes nos mesures doivent être faites dans un champ magnétique suffisamment important pour que les deux composantes du doublet *Zeeman* soient résolues, en sorte que l'on puisse déterminer séparément la fréquence centrale de chacune d'entre elles, la fréquence en champ magnétique nul étant alors donnée par la moyenne des deux fréquences obtenues. Cette procédure rend clairement le résultat obtenu indépendant de l'intensité relative des deux composantes, et permet en même temps d'en connaître la valeur et d'en suivre l'évlution éventuelle.

Bien sûr, nous avons aussi essayé de déterminer l'origine de la dissymétrie observée,

afin de pouvoir éventuellement l'éliminer. Deux paramètres expérimentalement accessibles se sont révélés avoir un effet direct sur cette dissymétrie :

- il s'agit d'une part du champ magnétique, et tout spécialement de la composante de celui-ci parallèle au jet atomique, c'est à dire au champ électrique d'excitation, puisque les résultats discutés ici ont été obtenus avec la configuration d'excitation **b)**,
- et d'autre part de l'accord de la cavité sur la résonance atomique, un changement de celui-ci pouvant modifier de façon sensible quoique pas extrêmement prononcée le rapport entre les deux composantes.

Il est par ailleurs un autre paramètre — que nous ne contrôlons pas — pouvant clairement influer sur ce rapport, et il s'agit tout simplement de la polarisation de la micro-onde utilisée : une certaine ellipticité suffirait en effet à induire un déséquilibre entre les deux hélicités tel que nous l'observons.

- L'influence du **champ magnétique** peut être interprétée de façon relativement aisée en envisageant l'effet de celui-ci sur les fréquences des transitions conduisant à l'état circulaire et sur les transitions parasites. Nous pouvons par exemple considérer dans un premier temps le diagramme des niveaux d'énergie paraboliques (hydrogénoïdes) en présence d'un (petit) champ magnétique parallèle au champ électrique (*cf.* figure II.24) : les carrés bien symétrique que nous avions dessiné au I.D sont remplacés par un losange "tordu" dont la construction est immédiate (*cf.* équ. I.C. ??). Il en résulte clairement que les transitions correspondant à des variations de même signe de k et m voient leur fréquence **augmentée** de Ω_B par rapport au cas du champ électrique seul, tandis que celles associées à des variations de signe opposés voient leur fréquences diminuées de la même quantité. Cet effet vient donc s'ajouter à celui de l'effet *Stark* quadratique, en rompant clairement la symétrie (de *Krammers*) entre les valeurs positives de m. Le digramme des fréquences qui en résulte pour les "bonnes" et "mauvaises" transitions est alors, à la place de celui de la figure II.6, celui de la figure II.24. On observe ainsi clairement qu'un champ magnétique de l'ordre de 1 G peut affecter de façon très importante l'enchainement des transitions adiabatiques pour l'une des deux hélicités, et conduire à un déséquilibre des populations des états circulaires. Notons que cet effet, qui est ici plutôt nuisible, pourrait cependant être délibérément mis à profit dans les deux situations — tout à fait réalistes —suivantes :
  - * si l'on veut ne préparer que l'une des deux hélicités de circulaires bien que les lasers d'excitation soient polarisés linéairement.
  - * si l'on veut exciter des états circulaires d'un alcalin avec des nombres quantiques très élevés, pour lesquels nous avons montré que la condition d'adiabaticité et celle de séparation des bonnes et mauvaises transitions n'étaient compatibles qu'avec des temps de circularisation expérimentalement irréalisables. A condition de n'avoir besoin que d'une hélicité, il suffit alors d'appliquer un petit champ magnétique pour rendre la seconde condition beaucoup plus tolérante...
- En ce qui concerne l'effet de la fréquence de résonance de la cavité, il est clair que la dissymétrie s'introduit ici au niveau du processus d'interaction et non au niveau de l'excitation. En l'occurrence, puisque nous enregistrons nos spectres en balayant la fréquence micro-onde sans retoucher celle de la cavité, et que l'effet de surtension de celle-ci dépend bien sûr de l'écart entre ces deux fréquences, la puissance micro- onde vue par

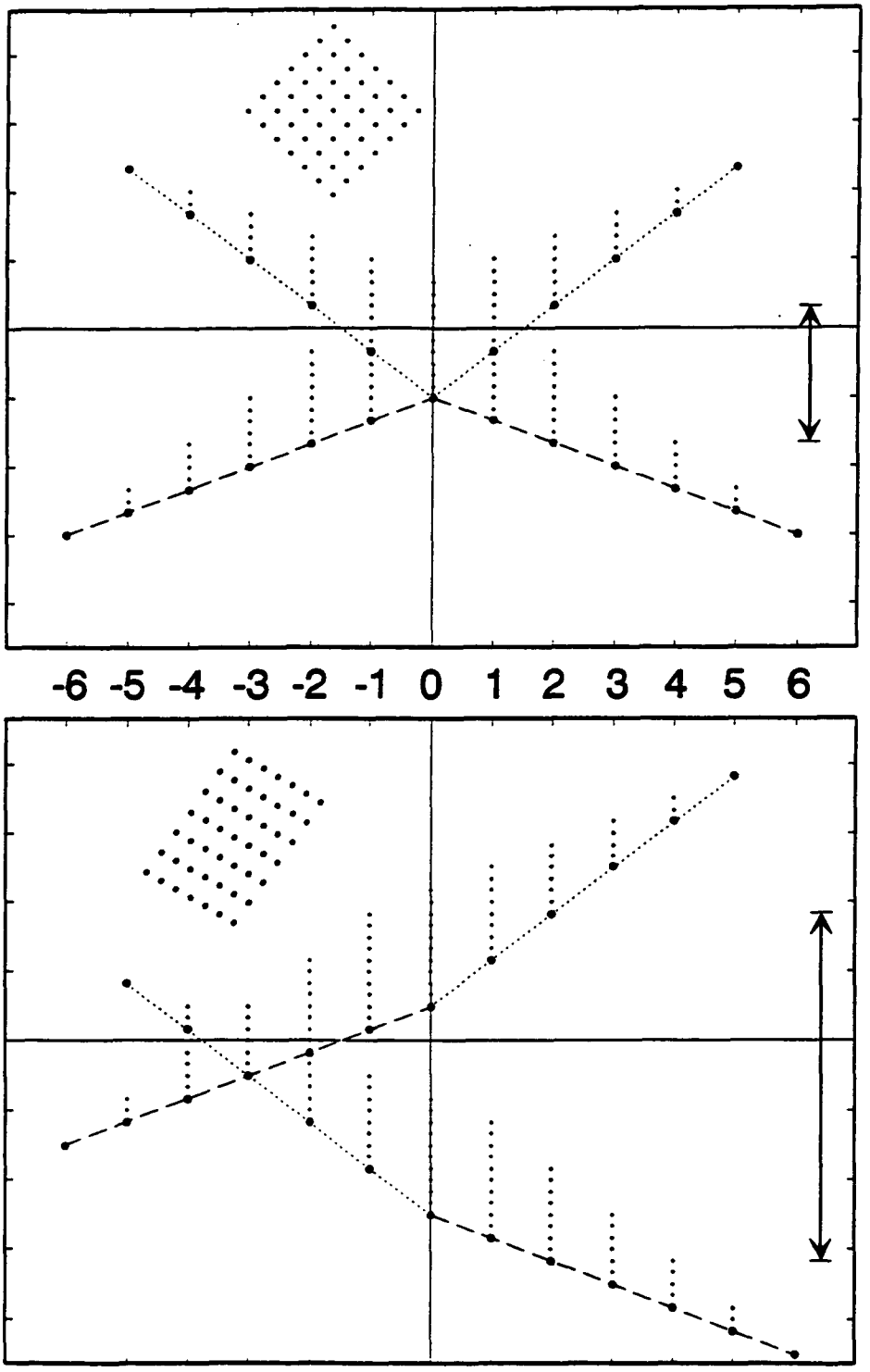


Figure n° 24 *Effet du champ magnétique sur les transitions micro-onde de l'excitation.*

Diagramme représentant toutes les transitions micro-onde possibles au sein d'une multiplicité, dans le cas d'un champ magnétique nul (en haut) et non-nul (en bas). Dans les deux cas, et comme pour la figure II.6, c'est la fréquence qui est portée en ordonnée, et l'abscisse est définie par le nombre quantique m initial. Toutes ces transitions vérifient $|\Delta m| = |\Delta k| = 1$, *et leur fréquence est donc proche de la fréquence Stark, les écart observés en champ magnétique nul étant dus à l'effet Stark du second ordre ; on y retouve en particulier les "bonnes" transitions et le transitions parasites.*

En présence d'un champ magnétique non-négligeable devant cet effet (soit B de l'ordre du

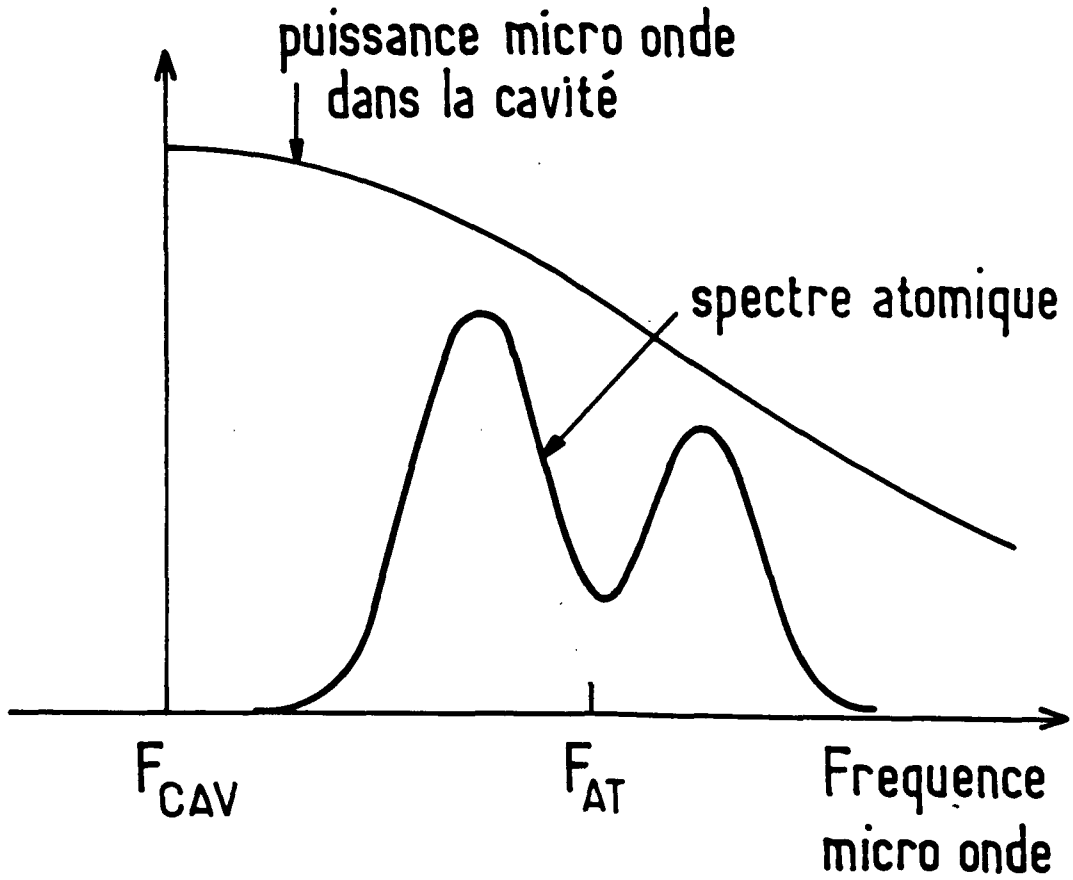


Figure n° 25 *Effet de la courbe de réponse en fréquence de la cavité sur l'intensité relative des deux raies du doublet Zeeman*

les atomes n'a pas de raison d'être la même sur chacune des deux transitions considérées, à moins que la résonance de la cavité ne soit précisément positionnée au centre du doublet *Zeeman*. Cet effet reste cependant peu prononcé, en raison de la finesse relativement modeste ($\mathcal{F} \lesssim 1000$) des cavités employées, qui limite donc à 5 ou 10% la variation de puissance observable à l'échelle du doublet *Zeeman* (*cf.* figure II.25).

Ces observations, et l'interprétation que nous avons pu en donner, montrent que le problème de l'équilibre entre les deux hélicités est un problème complexe, dépendant de nombreux paramètres, et et renforcent donc la nécessité de résoudre les deux résonances correspondantes.

II.B.4.c — Excitation sélective d'une seule des deux hélicités

On peut cependant remarquer sur les spectres que nous avons présentés que cette procédure conduit à diminuer le contraste apparent de la résonance, puisque pour chacune des deux raies on transfère au maximum la moitié de la population de circulaires ayant l'hélicité convenable, soit un quart de la population totale. En pratique, le

rayonnement thermique étant à bande large, les transferts thermiques restent les mêmes que précédemment, ce qui réduit encore la dynamique du taux transfert observé, qui est finalement compris entre 0.2 hors résonance, et 0.35 à résonance.

Cette diminution du contraste s'accompagne bien sûr, pour un temps d'acquisition donné, d'une diminution du rapport signal signal /bruit. Celle-ci est d'autant plus préjudiciable que la structure en doublet de la raie en champ magnétique demande que les spectres soient enregistrés **i)** sur un intervalle de fréquence plus important, et **ii)** avec une densité de points suffisante pour permettre un ajustement assez précis des deux résonances.

Aussi n'est-il pas inutile de chercher un moyen pour regagner sur le rapport signal/bruit le facteur ainsi perdu. Un moyen possible pour cela consite précisémement à exploiter le fait que chacune des deux raies correspond à une hélicité bien définie, c'est à dire à un état **initial** différent : il doit alors être possible, pour chaque fréquence de la micro-onde, de n'exciter que celle des deux hélicités qui doit être la plus proche de résonance, de façon à retrouver pour chacune des deux raies le taux de transfert maximum que nous avions en champ magnétique nul.

C'est dans cette perspective que nous avons développé la configuration d'excitation **c)**, en veillant bien sûr, grâce à l'expérience acquise, à ne pas reproduire les mêmes problèmes de champs électriques parasites que la configuration **a)** dont elle est très proche. Comme nous l'avons dit en présentant les trois configurations d'excitation, la direction de propagation des lasers y est parallèle au champ électrique, ce qui permet de leur donner une polarisation circulaire.

La figure II.26 présente deux spectres enregistrés avec cette configuration. Ils ne comportent qu'un seul pic et ont été obtenus en conservant la même polarisation tout au long de l'enregistrement, et donc en n'excitant qu'une seule et même hélicité, ce qui est effectivement confirmé par l'absence du second pic du doublet *Zeeman* à la position symétrique du premier par rapport à la fréquence en champ nul repérée par la flèche.

Les spectres obtenus en inversant effectivement l'hélicité excitée au cours de l'enregistrement du spectre, selon la procédure proposée ci- dessus, sont tout à fait identiques à ce que l'on obtiendrait en "assemblant" les deux demi-spectres de la figure II.26. On y voit donc à nouveau deux résonances d'importance comparable, et dont l'amplitude est effectivement de l'ordre de 0.5, comme c'était le cas en champ magnétique nul.

Dans la pratique, le changement de l'hélicité excitée n'est pas obtenu en changeant le sens de la polarisation circulaire des lasers, mais en inversant électroniquement (et de façon commandée par le programme d'acquisition des données) le sens du champ électrique d'excitation. En effet, si l'on a bien ajusté les différentes tensions pour la conservation adiabatique des états circulaires, ceux-ci sont transportés adiabatiquement jusque dans la cavité en conservant leur hélicité relativement au champ électrique dans lequel ils se trouvent. (*cf.* figure II.26).

• En conservant la polarité de la tension appliquée sur la cavité, et en changeant le sens de celle du condensateur d'excitation, on excite des états circulaires d'hélicité opposée,

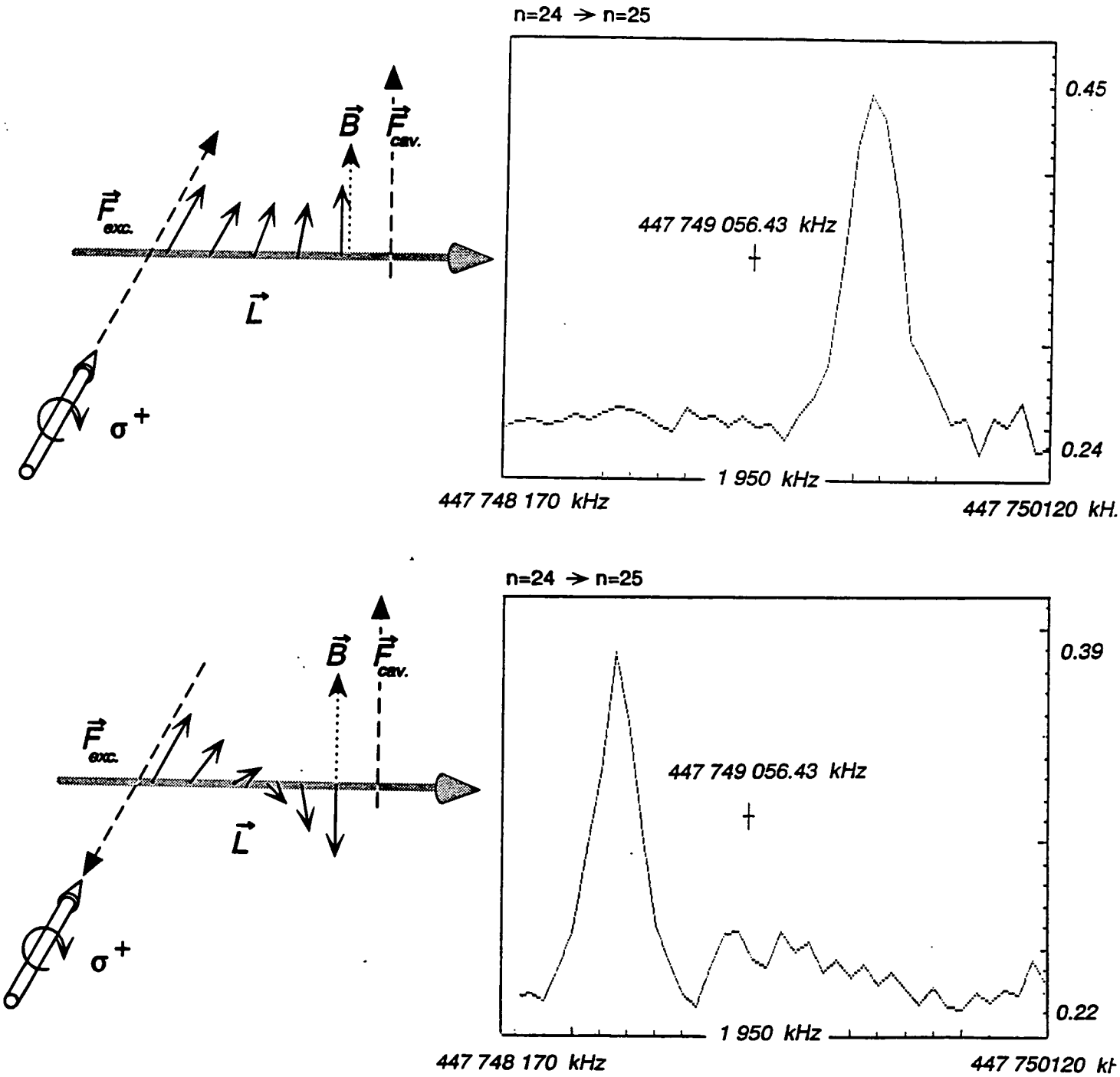


Figure n° 26 *Spectroscopie avec excitation dans la configuration c) : Schéma de principe pour la sélection de l'hélicité, et spectres enregistrés*

on change donc l'orientation de leur moment cinétique dans la cavité, et donc aussi son hélicité relativement au champ **magnétique** qu'il voit dans la cavité, et on passe ainsi du spectre n° 1 au spectre n° 2 ou inversement.

• En inversant seulement la polarité de la cavité, on obtient évidement le même effet, mais de façon différente, puisque l'hélicité **excitée** est la même, mais que les atomes sont orientés différemment une fois arrivés dans la cavité.

• Evidement, si l'on change les deux polarités simultanément, on revient à la situation initiale.

Cette faculté de contrôler l'excitation sélective d'une hélicité (orbitale) et de son transport par les champs électriques nous fournit en outre un élément de réponse supplémentaire à question de l'origine du déséquilibre entre les deux composantes du doublet *Zeeman*. En effet, en réalisant l'échange des hélicités en inversant le champ dans la cavité, plutôt que celui de l'excitation (bien que du point de vue métrologique cela soit plutôt contestable) on constate que l'on inverse ce déséquilibre, c'est à dire la position du grand et du petit pic ! Ce comportement relativement singulier permet d'éliminer parmi les causes possibles celles liées à l'excitation, puisqu'elle est rigoureusement identique dans les deux cas. L'effet doit alors provenir de l'interaction micro- onde, et ne peut être imputé à la cavité, puisqu'en gardant celle-ci fixe on échange les deux amplitudes... La solution est alors dans la troisième cause que nos avions envisagée comme une simple éventualité, mais dont nous avons ici une confirmation expérimentale : la source micro-onde utilisée possède une polarisation elliptique partielle, qui se traduit par une puissance efficace différente suivant l'hélicité circulaire présente dans la cavité cette hélicité étant définie relativement à la cavité elle-même, indépendamment des champs statiques qui y sont appliqués.

En revanche, la perspective que nous avions d'améliorer le rapport signal sur bruit en utilisant cette procédure se heurte durement à l'épreuve des faits, puisqu'ainsi qu'on le constate par exemple sur les spectres de la figure II.26, il est plutôt plus mauvais que précédemment, pour des raisons tenant probablement aux conditions d'excitation qui sont moins propres que dans la configuration **b)**, mais que nous n'avons pas cherché à élucider complètement...

II.B.5 — Transitions à deux photons

Nous avons aussi étudié certaines transitions à deux photons entre états circulaires dont le nombre quantique principal n diffère de deux unités, et tout particulièrement la transition $n = 28 \rightarrow n = 30$, à 270402 kHz. Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats corresondants

II.B.5.a — Généralités

Les transitions à deux photons présentent en effet un certain nombre d'avantages sur les transitions à un photon, dont certaines, comme l'élimination complète de l'effet *Doppler* du premier ordre sont générales à ce type de transitions, et d'autres ont été observées et utilisées dans différents travaux de spectroscopie micro-onde des états de *Rydberg* de faible moment angulaire. Parmi ces avantages, on peut citer les deux principaux, de nature très différentes :

- d'une part, dans des transitions entre niveaux analogues, du type $n\mathrm{S} \rightarrow (n+1)\mathrm{S}$, on peut tirer parti de la faible variation avec n des différents paramètres tels que la polarisabilité électrique, qui se traduit par une moindre sensibilité de la fréquence atomique aux champs électriques, et donc une largeur inhomogène négligeable (*cf.* Thèse de C.Fabre).
- d'autre part, les transitions à deux photons — induites grâce aux puissances relativement importantes dont on dispose — impliquent le plus souvent un état final qui n'est pas peuplé par les transferts thermiques, au moins à la température de 77 K et pour des temps de vol de l'ordre de quelques dizaines de μs. Il en résulte évidement un meilleur contraste des transitions étudiées, dont il peut résulter un meilleur rapport signal/bruit.

Il est clair que de ces deux caractéristiques des transitions à deux photons sur les états de faible moment angulaire, la première perd toute pertinence dans le cas des atomes circulaires, puisque la polarisabilité des raies à un photon entre états circulaires est la plus faible de toutes les transitions entre états de *Rydberg* envisageables, mais la seconde reste valable dans le cas des états circulaires, et pourrait être très utile pour améliorer le rapport signal sur bruit des résonances étudiées.

Les transitions à deux photons ont cependant cette autre caractéristique, bien connue, de requérir une puissance nettement plus importante, laquelle se traduit généralement par des déplacements lumineux (light-shifts) importants. Dans le cas des transitions entre états circulaires $(n-1) \rightarrow (n+1)$ considérées cette situation est en quelque sorte exemplaire, dans la mesure où c'est bien sûr l'état circulaire intermédiaire$n$ qui joue le rôle de niveau "relais", et que les fréquences de *Bohr* et les couplages dipolaires électriques sont tels que les déplacement en question sont essentiellement dûs aux états circulaires $n-2$, n, et $n+2$ (*cf.* figure II.27)

Le calcul de ces déplacements a été fait par *J.Liang* dans sa thèse, mais nous allons le reprendre brièvement ici, sous une forme qui nous semble un peu plus parlante, et qui

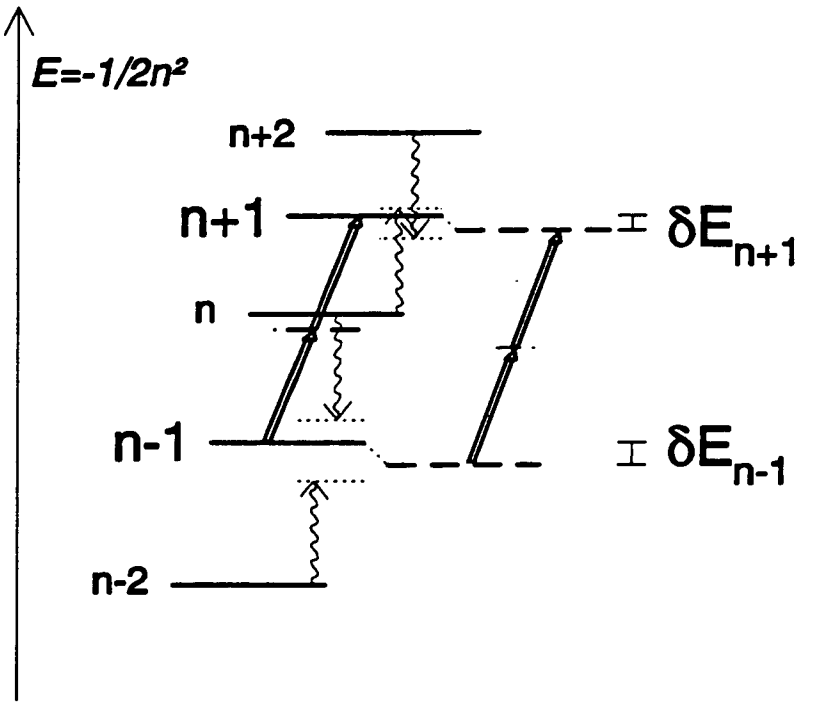


Figure n° 27 *Transitions à deux photons : niveaux impliqués dans la discussion de la fréquence de Rabi et des déplacements lumineux. Chacun des deux niveaux de la transition à deux photons est repoussé par le couplage quasi-résonnant à ses deux voisins, ce qui se traduit par un abaissement en énergie en* $n\delta E_n \propto n^8$; *le déplacement de fréquence résultant est en* n^7 *seulement.*

repose sur des développements systématiques en $1/n$ de l'effet considéré. Nous pourrons introduire à cet effet les fonctions :

$$\begin{aligned} e(n) &= -\frac{1}{2n^2} \\ r(n) &\simeq \sqrt{\frac{n^3(n+1)^3}{(2n+1)(2n+3)}} \sim \frac{n^2}{2} \\ \omega^{(1)}(n) &= e(n+1) - e(n) = \frac{n+1/2}{n^2(n+1)^2} \sim \frac{1}{n^3} - \frac{3}{2n^4} + \cdots \end{aligned} \quad , \qquad \text{(II.B-1)}$$

représentant respectivement l'énergie de l'état n, l'élément de matrice du dipôle[1] et la fréquence de résonance pour la transition $n \to n+1$. Nous considérons donc, pour un n donné, la transition à deux photons $n-1 \to n+1$, et nous supposons que la micro-onde

[1] On a négligé dans cet élément de matrice le terme en $(1-(1/2n-1)^2)^n$ qui converge — vers 1 — beaucoup plus vite que les autres, et ne donne pas de contributions algébriques en $1/n$.

est résonante sur la transition à deux photons, dont la fréquence s'écrit :

$$\omega^{(2)}(n) = \frac{e(n+1) - e(n-1)}{2} = \frac{1}{n^3} + \frac{2}{n^5} + \cdots .$$

Elle est alors quasi-résonante sur toutes les transitions à un photon entre états circulaires de nombre quantique principal voisin de n. Comme de plus les états circulaires sont essentiellement couplés aux circulaires adjacents, il en résulte que les contributions dominantes aux déplacementx lumineux des états $n-1$ et $n+1$ seront les contributions quasi-résonantes des niveaux $n-2$ et n pour le premier, et n et $n+2$ pour le second. On peut écrire ainsi en négligeant tous les termes anti-résonants, qui sont systématiquement inférieurs d'un facteur n au moins :

$$\begin{aligned}
\delta e(n+1) &= \mathcal{E}_0^2 \left[\frac{r^2(n+1)}{e(n+1) - e(n+2) + \omega^{(2)}(n)} + \frac{r^2(n)}{e(n+1) - e(n) - \omega^{(2)}(n)} \right] \\
&\simeq \mathcal{E}_0^2 \left[-\frac{n^8}{9} + \frac{7n^7}{27} + \frac{461n^6}{324} + \cdots \right] \\
\delta e(n-1) &= \mathcal{E}_0^2 \left[\frac{r^2(n-1)}{e(n-1) - e(n) - \omega^{(2)}(n)} + \frac{r^2(n-2)}{e(n-1) - e(n-2) - \omega^{(2)}(n)} \right] \\
&\simeq \mathcal{E}_0^2 \left[-\frac{n^8}{9} - \frac{n^7}{27} + \frac{557n^6}{324} + \cdots \right]
\end{aligned} \quad . \qquad \text{(II.B-2)}$$

Les expressions ainsi obtenues ont le même terme dominant en $-n^8/9$, comme cela semble naturel, puisqu'à l'ordre le plus bas on peut considérer que, pour chacun des deux niveaux, r^2 est en n^4, et les désaccords de résonance sont en $1/n^4$. Cela n'est toutefois pas si évident que cela puisque, comme on le voit sur la figure II.27, cela résulte d'une compensation partielle entre les effets antagonistes des deux niveaux adjacents. Ces effets, considérés séparément, sont n fois plus importants qu'on ne l'aurait pensé, parce que les dénominateurs d'énergie sont en fait en $1/n^5$ seulement... Il est assez satisfaisant de constater que la fréquence de *Rabi* pour la transition à deux photons, qui s'écrit :

$$\Omega^{(2)}(n) = \mathcal{E}_0^2 \left| \frac{r(n-1)\, r(n)}{\omega^{(2)}(n) - \omega^{(1)}(n)} \right| \simeq \mathcal{E}_0^2 \left[\frac{n^8}{6} - \frac{n^7}{6} + \cdots \right] , \qquad \text{(II.B-3)}$$

est aussi proportionnelle à n^8 et à la puissance incidente, puisque il s'agit, comme pour les déplacements lumineux, d'un effet du second ordre en perturbations.

Enfin, lorsqu'on s'intéresse au déplacement de la fréquence de résonance, il apparaît un effet de compensation entre ces deux déplacement énergétiques, et il vient :

$$\delta\omega^{(2)}(n) = \frac{\delta e(n+1) - \delta e(n-1)}{2} \simeq \mathcal{E}_0^2 \left[\frac{4n^7}{27} - \frac{4n^6}{27} + \cdots \right] . \qquad \text{(II.B-4)}$$

Il en résulte donc que le rapport entre le déplacement lumineux de la résonance et le fréquence de *Rabi* correspondante est donné par :

$$\frac{\delta\omega^{(2)}(n)}{\Omega^{(2)}(n)} \simeq \frac{24}{27n} , \qquad \text{(II.B-5)}$$

ce qui signifie que le déplacement lumineux de la raie à deux photons, dans des conditions où elle est bien observable, c'est à dire à la limite de la saturation, sera approximativement donné par :

$$\delta\omega^{(2)}(n) \sim \frac{24}{27\,n}\frac{1}{T}\,, \tag{II.B-6}$$

où T est le temps d'interaction, qui est de l'ordre de la μs dans nos expériences, ce qui conduit à un déplacement de fréquence de l'ordre de 5 kHz pour $n \sim 30$. A titre de comparaison, pour les transitions à un photon, on écrira (en unités atomiques) :

$$\delta\omega^{(1)}(n) \simeq n^7\mathcal{E}_0^2 = n^7\left(\frac{\Omega^{(1)}}{n^2/2}\right)^2 \simeq \frac{4n^3}{T^2}\,, \tag{II.B-7}$$

qui conduit à un déplacement lumineux à saturation inférieur au Hz dans nos conditions expérimentales.

II.B.5.b — Résultats expérimentaux

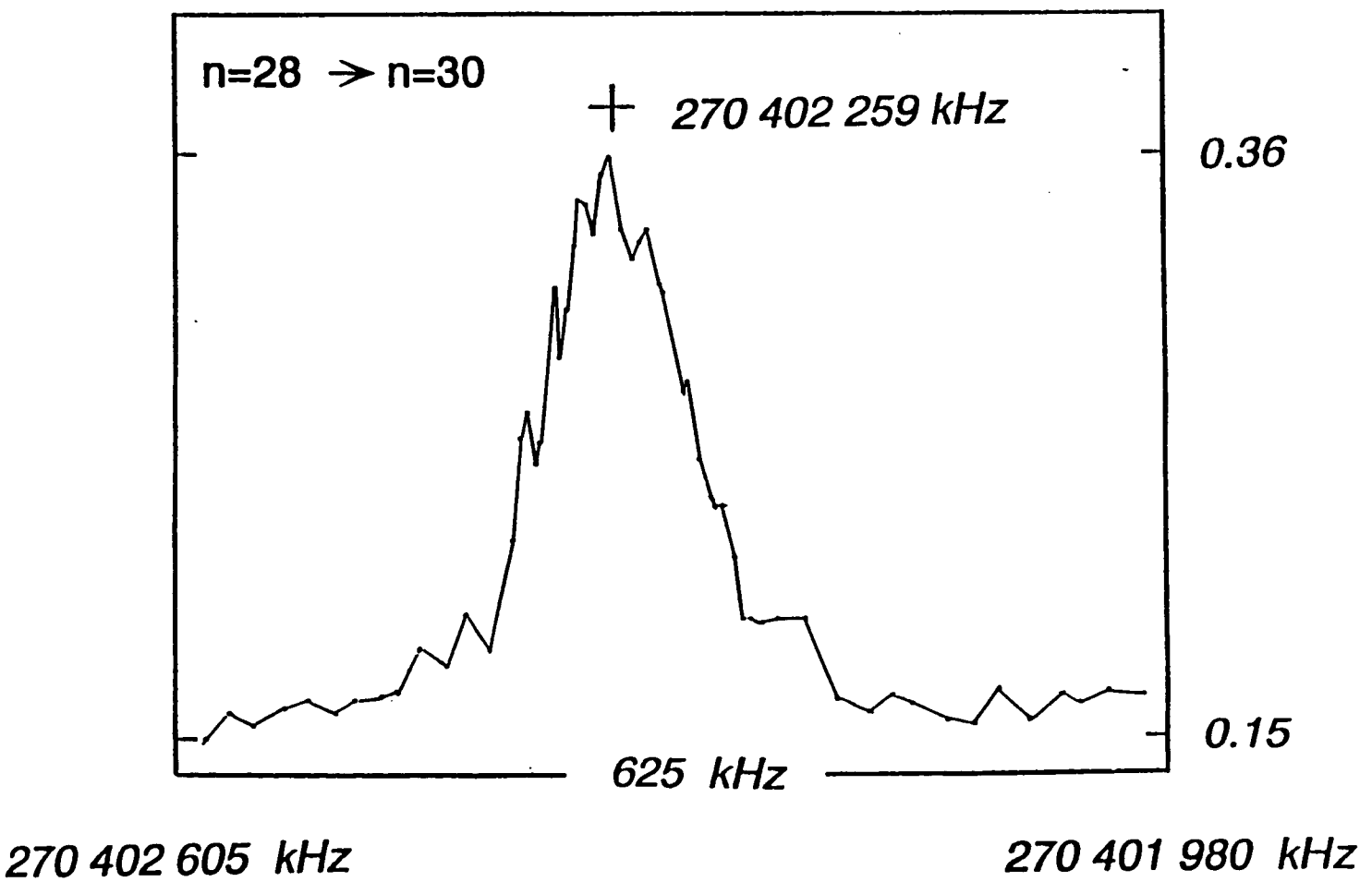


Figure n° 28 *Exemple de Spectre de la transition à deux photons* 28 → 30

Nous avons donc en particulier étudié l'évolution de la **fréquence** de transition observée avec la puissance micro-onde utilisée pour l'induire. Nous avons utilisé pour cela un atténuateur calibré prévu pour la bande $110 - 170\ GHz$ mais dont on avait pu vérifier que sa calibration restait acceptable à la fréquence d'utilisation. Notons que les mesures en question ont été réalisées en champ magnétique compensé, ce qui évite certes une trop grande complication, mais diminue la fiabilité des mesures. Les spectres obtenus présentent donc une seule résonance, et se présentent comme celui qui est donné sur la figure II.28 (une fois la transition désaturée).

Les résultats de l'étude des déplacements lumineux sont présentés sur la figure II.29, et montrent donc une corrélation relativement bonne entre les deux paramètres. Notons que la qualité de ces mesures peut sembler inférieure à celle des résultats que nous avons déjà présentés ; c'est à juste titre, car cette étude à effectivement été menée au tout début de nos expériences, alors que les différents effets liés aux champs électrique et magnétiques que nous avons exposés ci-dessus n'avaient pas encore été élucidés. Il y a aussi une autre raison plus profonde qui peut être à l'origine d'une dispersion relativement importante, et que nous discuterons un peu plus loin.

Un test relativement utile de ces résultat serait de déterminer la pente de la droite obtenue, afin de la comparer avec la valeur théorique fournie par l'équation (), mais il nous était malheureusement impossible de mesurer de façon précise la puissance absolue vue par les atomes à l'intérieur de la cavité, dont nous pouvons seulement **admettre** qu'elle était proportionnelle à la puissance entrante dans le guide d'onde, qui est portée en abscisse sur la figure II.29. Une calibration indirecte et approximative peut cependant être obtenue en étudiant les effets de **saturation** sur la largeur et l'amplitude de la résonance observée. C'est cette étude qui nous permet de placer l'indication de puissance de saturation (P_{Sat}) sur la figure II.29. Nous obtenons donc ainsi une vérification indirecte de ce que le rapport entre la fréquence de *Rabi* et le déplacement lumineux a le bon ordre de grandeur.

Comme on peut le constater, l'effet des déplacements lumineux est très important, puisque, pour les valeurs de n qui nous concernent, les déplacements de l'ordre du kHz qu'ils occasionnent représentent une fraction de l'ordre de 10^{-8} de la fréquence totale. Une détermination de la fréquence "à puissance nulle" à la précision requise ne peut donc être envisagée que si l'on a effectivement le moyen de contrôler la puissance dans la cavité avec une précision supérieure à 1%, ce qui, à ce moment, et dans les conditions expérimentales que nous avons décrites, n'était pas envisageable.

Il convient de noter que cette expérience de spectroscopie des états circulaires, en raison de la dynamique particulière de ces derniers en présence de champs électriques et magnétiques même très petits, comporte un très grand nombre de paramètres que l'on peut — et doit — faire varier, ne serait-ce que pour contrôler qu'ils n'induisent pas de variation de la fréquence mesurée... Il est clair que, dans ce contexte, la nécessité de devoir faire une extrapolation par rapport à un paramètre supplémentaire — la puissance micro-onde — est une source d'incertitude et de complication expérimentale, que nous préférons éviter, comme nous l'avons fait pour l'effet *Stark* quadratique.

De plus, comme nous l'avons dit, nous n'avons pas de moyen pour mesurer la puissance "in situ", et nous devons supposer qu'elle est proportionnelle au flux entrant, avec un

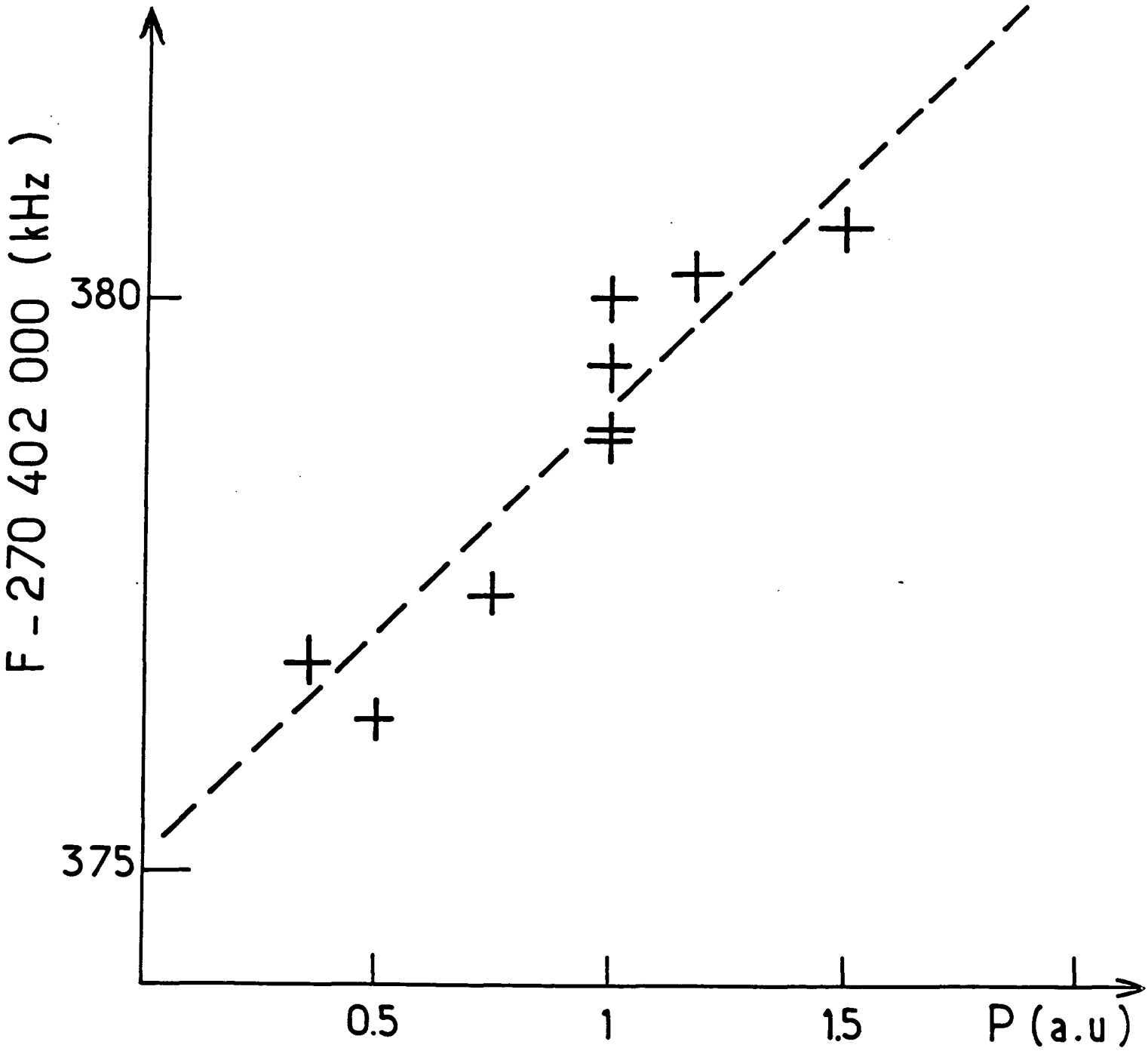


Figure n° 29 *Courbe expérimentale des déplacements lumineux. L'échelle des puissances (en abscisse) est définie en prenant à l'unité la puissance pour laquelle on observe la saturation de l'amplitude de la transition. Le déplacement correspondant à cette puissance, de l'ordre de 4 kHz, est en bon accord avec l'étude théorique.*

coefficient de proportionnalité **constant**. C'est de là que vient le problème le plus grave, dans la mesure où, en réalité, ce coefficient dépend de la différence entre la fréquence de la micro-onde envoyée, et la fréquence de résonance de la cavité, et que cette dernière — qui n'est contrôlée que de façon assez grossière en optimisant le taux de transfert au début de l'expérience — a tendance à dériver au cours du temps. Cette dérive, dont nous reparlerons dans les prochains paragraphes, se fait sur des temps de l'ordre de l'heure, et est sans doute imputable à de faibles variations de température et/ou déplacements mécaniques dans le montage expérimental, en fonction par exemple du niveau d'azote liquide dans le cryostat . Or ce temps d'une heure est nettement inférieur au temps nécessaire pour enregistrer les quelque vingt spectres (correspondant à des puissances différentes) qui sont nécessaires pour faire une extrapolation valable. On obtient donc là un facteur de dispersion relativement important, qui rend l'exploitation précise des transitions à deux photons impossible tant que nous n'aurons pas les moyens de contrôler simplement, à intervalle régulier, et avec précision, l'accord de la cavité sur la fréquence atomique...

II.B.6 — Mesure précise de la fréquence de la transition 24→25

Après avoir étudié expérimentalement les principaux effets susceptibles de déplacer de façon systématique les fréquences de transitions entre états circulaires, pour apprendre à les contrôler, nous en arrivons maintenant à la phase plus spécifiquement "métrologique" de nos expériences de spectroscopie. Elle a bien sûr pour but la la détermination la plus précise possible de la fréquence de résonance "en champs nuls " de l'une des transitions entre états circulaires, dans le but d'en déduire la Constante de *Rydberg*.

II.B.6.a — Conditions expérimentales

Cette mesure a été réalisée sur la transition (à un photon) $n = 24 \rightarrow n = 25$, dans des conditions expérimentales dont l'élaboration progressive a été présentée dans les paragraphes précédents, et que nous rappellons ci- dessous :

- Les états circulaires de $n = 24$ sont préparés par excitation optique pulsée de l'état inférieur du multiplet de $|m| = 2$ dans un champ de l'ordre de 200 V/cm, suivie d'un passage adiabatique en champ micro-onde dont la fréquence est de 10 GHz environ.
- La configuration d'excitation utilisée est la configuration **b)** et les lasers d'excitation sont polarisés linéairement, en π ou en σ selon le cas. La micro-onde est polarisée linéairement (verticalement), et la sélectivité en $|m|$ est donc obtenue par la méthode *Hulet* et *Kleppner* fondée sur l'effet *Stark* quadratique.
- La cavité utilisée est l'une de celles précédement désignées comme cavités n° 1 et n° 2, et essentiellement la seconde, qui, ayant un waist plus large, permet un temps d'interaction plus long.

• Le champ électrique (vertical) dans la zone d'interaction est de l'ordre de 1 V/cm, et est créé en appliquant une tension de l'ordre de 2 V entre les deux miroirs et tubes d'écrantge opposés. Ce champ peut être mseuré avec une précision de l'ordre de 5% en utilisant une transition sensible à l'effet *Stark* linéaire.

• Le champ magnétique du laboratoire est compensé aussi bien que possible dans les directions horizontales, mais sa composante verticale est conservée suffisamment grande pour que les deux résonances associées aux deux hélicités orbitales des états circulaires, qui sont excitées avec des poids comparables, soient résolues, ce qui correspond à $B_h \lesssim 50\ mG$, et $B_v \simeq 300\ mG$.

• La micro-onde à 447 GHz est fournie par un carcinotron (Co 06) asservi, par l'interméddiaire de la "chaîne de synthèse" de fréquence précédemment décrite, sur la référence de fréquence à 5 MHz que constitue le récepteur-étalon ADRET 4101A. La justesse de sa fréquence est comprise entre 10^{-9} et 10^{-10}, et sa largeur effective est de l'ordre du kHz.. Au niveau de la zone d'interaction, son intensité est de l'ordre de quelques pW/mm^2, et elle est polarisée dans le plan horizontal, avec d'ailleurs une composante elliptique non voulue.

• L'accord en fréquence de la cavité sur la fréquence atomique est réalisé en optimisant le taux de transfert pour une puissance incidente résonante (en champ magnétique nul) donnée.

• L'ensemble du montage est refroidi à 77 K afin de limiter les effet du rayonnement thermique vu par les atomes, et secondairement d'améliorer le vide.

• Les deux premiers échelons laser sont légèrement atténués, et ceci pour deux raisons.
  * Pour réduire les effets de saturation, qui se traduisent par une diminution de la résolution effective du troisième échellon, et donc de la sélectivité de l'excitation des circulaires, ainsi que par d'autres effets, relatifs au spin électronique, sur lesquels nous reviendrons bientôt.
  * Afin de limiter la population d'atomes circulaires simultanément présents dans la cavité, et d'éviter ainsi des effets atomiques collectifs dont nous avons observé qu'ils pouvaient induire des déplacements systématiques de la résonance de l'ordre de plusieurs kHz.

• Enfin, les spectres micro-onde sont enregistré par l'ordinateur selon la procédure précédement décrite, en moyennant sur une vingtaine de tirs laser pour chaque fréquence de la micro-onde, en éliminant les tirs correspondant à des populations atomiques trop faibles ou trop fortes. De plus, les divers points du spectres sont balayés de façon aléatoire, différente d'un spectre à l'autre, afin d'éliminer au maximum, à l'échelle d'un spectre, dont l'enregistrement dure plus de 10 mn, les dérives lentes qui peuvent induire des déplacements systématiques.

La figure II.30 représente un spectre typique enregistré dans ces conditions, sur lequel on observe les deux résonances du doublet *Zeeman*,, d'une largeur de 150 kHz environ, et séparées d'environ 500 kHz.

II.B.6.b — Structure du Spectre, et Calcul des fréquences

Pour pouvoir exploiter correctement les enregistrements ainsi réalisés, il faut être en

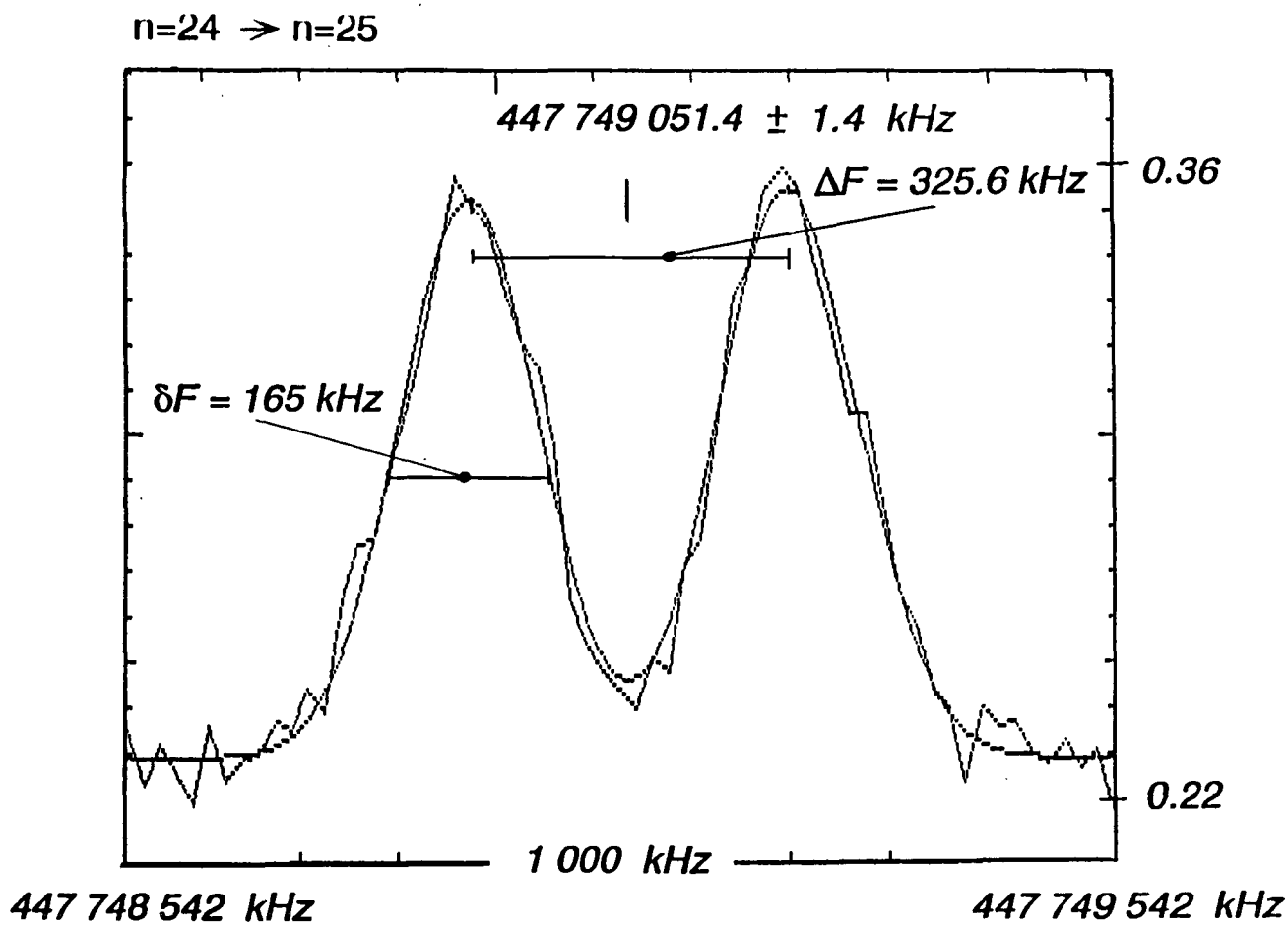


Figure n° 30 *Exemple typique des spectres enregistrés dans les meilleures conditions, et sur lesquels repose l'aspect plus "métrologique" de ce travail. On montre aussi un ajustement gaussien de la courbe de résonance, utilisé pour en déterminer les différents paramètres. La largeur des deux résonances est essentiellement limitée par le temps d'interaction.*

mesure de prédire la structure du spectre observé, et de relier les fréquences de résonance correspondantes à la Constante de *Rydberg*. Aussi allons nous ici, en nous appuyant sur les conditions expérimentalres que nous venons de préciser, analyser en détail la structure du spectre attendu pour la transition $n \rightarrow n+1$, et donner les grandes lignes de la détermination des fréquences correspondantes, en nous limitant ici aux principaux effets nécessaires à l'interprétation de nos mesures, le calcul plus détaillé faisant intervenir toutes les corrections susceptibles de contribuer à l'échelle de 10^{-11} faisant l'objet de la troisième partie de ce mémoire.

Dans la discussion précédente, nous avons essentiellement étudié les effets des champs **externes** électrique et magnétique, en ignorant tout simplement les effets **internes** à l'atome, comme les corrections relativistes (inertie et spin) et les effets du cœur atomique dans le lithium. Cela tient bien sûr à ce que les premiers peuvent être contrôlés expérimentalement, mais aussi et surtout à ce que, dans les conditions expérimentales

qui sont les nôtres, leurs effets sont nettement prépondérants.

En particulier, la structure fine des états circulaires, due à l'interaction spin-orbite, ne doit pas être décrite en terme d'états propres du moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ comme à l'accoutumée, puisque les effets des champs extérieurs, qui ont une autre symétrie, définissent d'autres états stationnaires en "découplant" la structure fine. Plus précisément, on constate que :

- la direction du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ est définie par le terme prépondérant du hamiltonien orbital, c'est à dire le champ électrique (50 MHz), puisque les autres effets orbitaux, représentés par les défauts quantiques (5 kHz), ou les effets relativistes d'inertie (100 kHz) sont eux mêmes bien plus petits.
- de même, la direction du moment cinétique de spin est définie par le terme prépondérant du hamiltonien de spin, c'est à dire le champ magnétique (500 kHz), qui domine nettement l'interaction spin-orbite (20 kHz).

Cette structure, non-conventionnelle, des états stationnaires, qui est tout à fait fondamentale dans la mesure où nous avons montré la nécessité impérative des champs électrique et magnétique dans l'expérience, se répercute bien sûr au niveau du spectre. Si l'on note $|n, \epsilon, \epsilon'\rangle$ les quatre états circulaires, où ϵ et ϵ' représentent respectivement l'hélicité orbitale relativement au champ électrique, et l'hélicité de spin relativement au champ magnétique, on voit que "la" transition $n \rightarrow n+1$ désigne en réalité quatre transitions, dans lesquelles les deux hélicités se conservent, mais dont les fréquences sont différentes en raison de l'effet *Zeeman* qui sépare les deux hélicités orbitales, et de l'interaction spin-orbite, qui sépare les deux hélicités de spin.

Pour la transition $n = 24 \rightarrow n = 25$ que nous avons étudiée, et dans les conditions expérimentales que nous avons rappelées, la structure du spectre, vu avec la résolution maximale autorisée par sa largeur naturelle (associée à la durée de vie des états circulaires) est donc en réalité celle suggérée sur la figure II.31, comportant deux doublets d'interaction spin-orbite, séparés par l'effet *Zeeman*. Les deux raies de chaque doublet sont situées symétriquement par rapport à la fréquence que l'on aurait, pour l'hélicité orbitale considérée, en l'abscence d'interaction spin-orbite. De même, les deux doublets sont disposés symétriquement par rapport à la fréquence unique que l'on aurait en champ magnétique nul et en négligeant l'interaction spin-orbite. C'est cette "fréquence centrale", que nous appellerons F_0, qui est le paramètre que nous nous efforçons de mesurer.

Du point de vue théorique, on ne peut évidement pas se contenter de la valeur fournie par le spectre de *Bohr-Schrödinger*, mais il faut aussi impérativement la distinguer de la fréquence donnée par le spectre de *Dirac-Sommerfeld*, qui pert toute pertinence ici, en raison des champs extérieurs. On doit donc repartir du spectre de *Bohr- Schrödinger* :

$$E(n) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2n^2} \quad \text{où} \quad \frac{\Omega_0}{4\pi} = R_{\mathrm{Li}} = \frac{R_\infty}{1 + m_e/M_{\mathrm{Li}^+}} , \qquad \text{(II.B-8)}$$

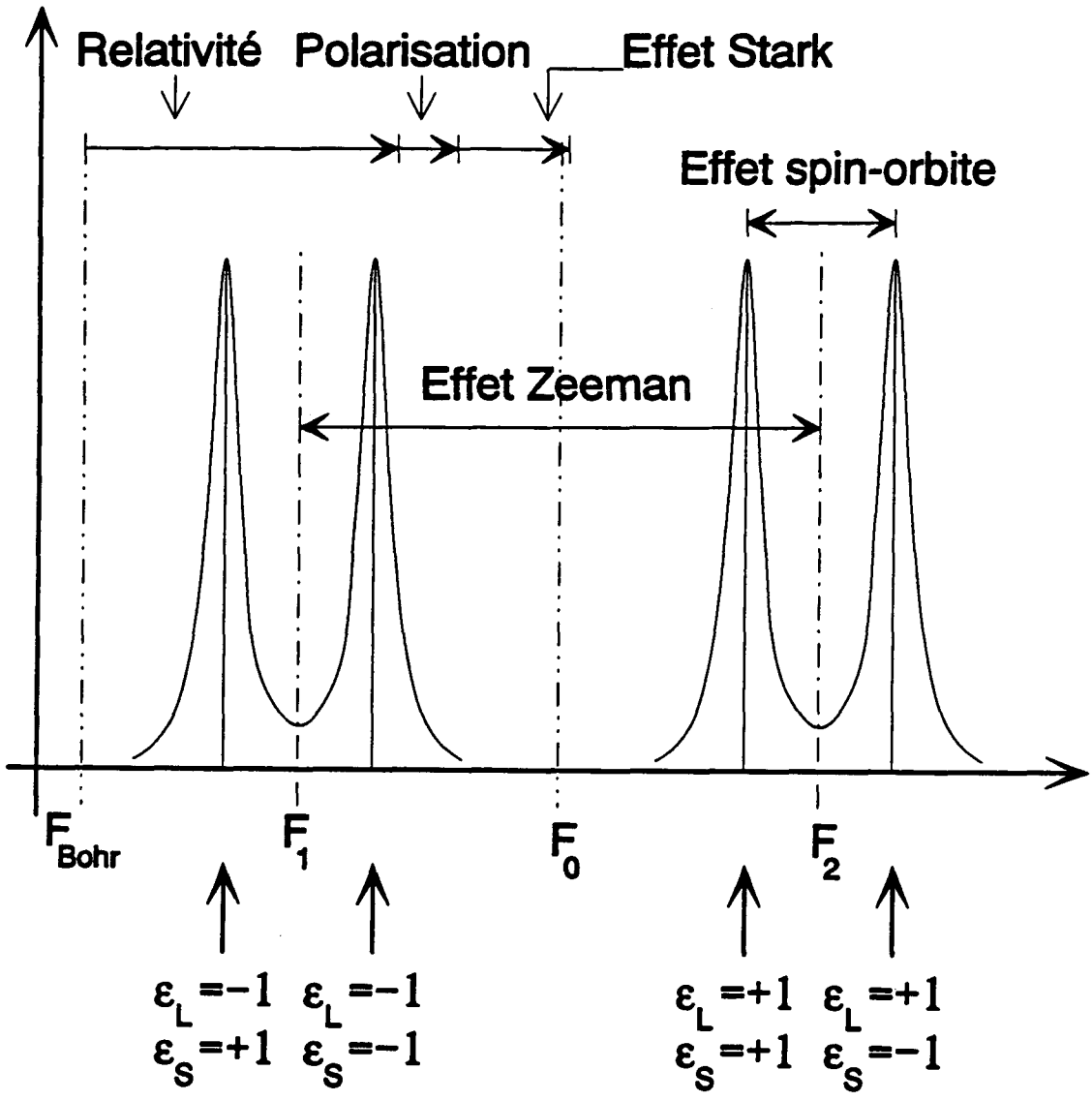


Figure n° 31 *Spectre théorique de la transition entre états circulaires, avec ses quatres composantes correspondant aux quatre jeux d'hélicités* $\{\epsilon, \epsilon'\}$ *possibles pour* **L** *et pour* **S**. *La largeur donnée aux résonance est de l'ordre de la largeur naturelle.*

ce qui, en utilisant les meilleures valeurs disponibles de R_∞ et des masses[1] :

$$\begin{aligned} R_\infty &= 3.289\,841\,961\,10(56) \cdot 10^{15}\ Hz \\ m_e &= 9.109\,389\,7 \cdot 10^{-31}\ kg = 5.485\,715\,7\ uma\ , \\ M_{^7\mathrm{Li}} &= 7.016\,003\,9(12)\ uma \end{aligned} \qquad \text{(II.B-9)}$$

[1] Nous avons utilisé du lithium qui est un mélange isotopique naturel, dans lequel le lithium 7 est très largement prépondérant.

conduit à la fréquence "non-perturbée" :

$$\begin{aligned} F_{Bohr}(n \to n+1) &= \frac{R_\infty}{1+m_e/M_{Li^+}} \frac{n+1/2}{n^2(n+1)^2} \\ &= \frac{n+1/2}{n^2(n+1)^2} \\ &= 447\,749\,033.095\ kHz \quad \text{pour} \quad n=24 \end{aligned} \qquad \text{(II.B-10)}$$

Les trois principales corrections à y apporter — au niveau de précision de ces expériences et dans les conditions expérimentales considérées — correspondent aux déplacements énergétiques suivants :

- l'effet relativiste d'inertie (*i.e.* terme en p^4 du hamiltonien de *Pauli*) :

$$\Delta E_{in.}(n) = -\frac{\alpha^2 \hbar\Omega_0}{2n^3}\left(\frac{1}{n-1/2} - \frac{3}{4n}\right) , \qquad \text{(II.B-11)}$$

  qui donne lieu à un déplacement de fréquence $\Delta F_{in.} = 21.968\ kHz$,
- l'effet de polarisation du cœur atomique, représentant le caractère non strictement hydrogénoïde des états circulaires du lithium, donné par :

$$\Delta E_{pol.}(n) = -0.192\frac{\hbar\Omega_0}{2}\frac{1}{n^5(n-1/2)(n-1)(n-3/2)} , \qquad \text{(II.B-12)}$$

  qui occasionne un déplacement de fréquence de $\Delta F_{pol.} = 1.550\ kHz$,
- l'effet *Stark* quadratique dans le champ mesuré dans la cavité :

$$\Delta E_{St.}(n) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2}\left(n^6 + \frac{9n^5}{4} + \frac{5n^4}{4}\right)\left(\frac{F}{F_0}\right)^2 , \qquad \text{(II.B-13)}$$

  résultant dans un déplacement de fréquence de $\Delta F_{St.} = 7.110\ kHz/(V/cm)^2$,

Comme ces trois effets sont "scalaires" par rapport aux deux hélicités, c'est à dire qu'ils déplacent en bloc les quatre transitions considérées, il suffit d'ajouter les déplacements de fréquences indiqués ci-dessus à F_{Bohr} pour obtenir la valeur "théorique" de F_0 :

$$F_0^{Th} = 447\,749\,056.613\ kHz + 7.11\ kHz/(V/cm)^2 . \qquad \text{(II.B-14)}$$

II.B.6.c — Largeur et Forme des résonances

Comme on le constate par exemple sur le spectre présenté sur la figure II.30, la largeur expérimentale des spectres obtenus, de l'ordre de 150 à 180 kHz, ne permet pas de résoudre les deux composantes de "structure fine" des raies *Zeeman* que nous avions considérées jusqu'ici, lesquelles sont séparées de 4.27 kHz au maximum. Il nous faut donc discuter d'une part l'origine de cette largeur, et d'autre part la façon dont on peut tout de même déterminer F_0 avec le maximum de précision.

En premier lieu, il convient de remarquer que la largeur expérimentale est essentiellement limitée par le temps d'interaction entre les atomes et la micro-onde, puisque ce temps peut être évalué à $T\, w_0/v$, où $w_0 \sim 2\ mm$ est le waist de la cavité, et $v \sim 2000\ m/s$ la vitesse des atomes, ce qui donne un temps d'interaction $T \sim 1\ \mu s$, et donc une largeur en fréquence de l'ordre de $2\pi/T \sim 170\ kHz$.

Pour obtenir une évaluation plus précise, il faut bien sûr ébaucher une modélisation de la forme de raie. Celle-ci repose évidement sur la forme gaussienne du mode TEM_{00} de la micro-onde dans la cavité, telle que le champ électrique vu par les atomes de vitesse v a la dépendance temporelle :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp\left(-\left(\frac{vt}{w_0}\right)^2 - i\omega t\right), \tag{II.B-15}$$

qui fait apparaître la dépendance sinusoïdale — supposée parfaite — de l'onde, et l'enveloppe gaussienne associée au déplacement rapide des atomes dans le champ électrique (dont w_0 est la demi largeur à $1/e$.)

En supposant que la puissance micro-onde, proportionnelle à $\mathcal{E}_0^2$, est suffisamment inférieure à la puissance de saturation, c'est à dire que l'on est loin en dessous de l'intensité correspondant à un pulse π, on peut utiliser l'expression en perturbation du premier ordre de la probabilité de transition [146] :

$$\begin{aligned}\mathcal{P} &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega_0 t)\, W_{if}(t)dt\right|^2 \\ &= \frac{q^2\, \|\langle f \,|\, \mathbf{r} \,|\, i\rangle\|^2\, \mathcal{E}_0^2}{2\hbar^2} \frac{\pi w_0^2}{v^2} \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_0)}{2}\left(\frac{w_0}{v}\right)^2\right)\end{aligned}, \tag{II.B-16}$$

où l'on a utilisé successivement l'expression de l'élément de matrice de la perturbation W_{if} à l'approximation dipolaire électrique, et la forme classique des intégrales gaussiennes . On a supposé en outre que l'onde est polarisée linéairement, ce qui introduit le facteur $1/2$, puisque la transition est une transition de $|\Delta m| = 1$. Enfin, les temps mis en jeu étant très courts devant la durée de vie radiative des états considérés, on a totalement négligé l'émission spontanée ou induite par le rayonnement thermique.

On obtient ainsi une distribution de probabilité de transition, c'est à dire une courbe de résonance, de forme gaussienne, dont l'écart type, *i.e.* la demi largeur à $1/\sqrt{e}$, est exactement donné, en unités de pulsation, par $1/T$, où T est le temps $T = w_0/v$ que nous avions introduit précédemment[1]. Une fois ce résultat converti en fréquence, et en largeur à mi-hauteur, on obtient l'expression finale :

$$\Delta_{1/2}F = \frac{\sqrt{2\log(2)}}{\pi}\frac{v}{w_0} \simeq 0.375\frac{v}{w_0}\ .$$

[146] Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë ...T.II Chap XIII

[1] On reconnaît dans l'amplitude de la résonance le produit de la fréquence de *Rabi* au centre de la cavité par le temps d'interaction T et elle sera donc bien inférieure à 1 si la condition de non saturation est remplie.

En utilisant les valeurs de w_0 donnée dans le tableau ( ) pour les deux cavités, et en prenant la valeur de 1800 m/s pour la vitesse des atomes, car nous avions modifié les délais de détection de façon à privilégier les atomes plus lents, on est conduit aux largeurs de 293 kHz pour la première cavité, et de 160 kHz pour la seconde. On constate donc une très bonne adéquation entre les largeurs en fréquences observées, et celles prévues par ce modèle simple. Cela est un indice du fait que les autres sources possibles d'élargissement, qu'il s'agisse d'effets de saturation, de l'inhomogénétité des champs électrique et magnétique, ou de l'effet *Doppler*, ont été éliminées avec une précision suffisante, et que, au moins en première approximation, les résonances observées doivent être de forme gaussienne[2].

II.B.6.d — Dépouillement des spectres

La discussion que nous venons de faire ne prend en compte qu'une transition possible, mais s'applique aussi bien au cas que nous considérons, avec quatre transitions, puisque les états initiaux de ces différentes transitions sont distincts. Il en résulte que le spectre expérimental doit en principe être la somme de quatre gaussiennes, chacune centrée sur la fréquence correspondante, et dont l'amplitude sera proportionnelle **i)** à la population atomique dans l'état initial considéré, et **ii)** à la puissance disponible dans la cavité dans la polarisation correspondante.

Comme les deux composantes de structure fine correspondant à la même hélicité orbitale sont totalement non-résolues, il n'est pas possible cependant d'identifier séparément les deux résonances correspondantes ; aussi avons nous exploité nos spectres expérimentaux en les décrivant comme la somme de deux gaussiennes, en faisant un ajustement numérique de moindres carrés par rapport à six paramètres :

- la valeur B du plancher hors résonance, attribué essentiellement aux transferts thermiques,
- les amplitudes A_1 et A_2 des deux résonances, représentées en réalité par leur rapport $R = A_1/A_2$ et leur moyenne géométrique $A = \sqrt{A_1 A_2}$,
- la largeur — supposée identique — D de ces deux raies,
- les fréquences centrales F_1 et F_2 des deux gaussiennes, représentées par leur différence $Z = F_1 - F_2$, et leur moyenne $F = F_1 + F_2$.

Si l'on note $S(A, B, D, R, F, Z)$ la fonction la fonction "erreur" correspondante, on sait que les valeurs optimales des paramètres $(A^0, B^0, D^0, R^0, F^0, Z^0)$ sont celles qui donnent à S sa valeur minimale S^0, et qu'une estimation — au sens statistique du terme — de l'indétermination sur ces paramètres est alors fournie par la différentielle seconde $M_{ij} = \partial^2 S/\partial X_i \partial X_j(S^0)$de S en ce point, grâce à l'expression :

$$Cov(X_i, X_j) = \frac{S^0}{\sqrt{n-p}}[M^{-1}]_{ij} \ , \qquad \text{(II.B-17)}$$

[2] Il faudrait en toute rigueur tenir compte de ce que l'on est relativement proche de la saturation, de ce que certains atomes ne passent que sur le bord du mode gaussien et non en son centre, et moyenner sur la distribution de vitesse des atomes circulaires, qui dépend à la fois des paramètres de l'excitation et de la détection ...

où n est le nombre de points du spectre, et p le nombre de paramètres X_k à déterminer. Cette loi permet donc d'obtenir, pour chaque spectre, une barre d'erreur sur la fréquence centrale F^0 fournie par l'ajustement, qui ne prend en compte aucun des aspects physiques du problème, mais résulte simplement **i)** du bruit sur le spectre **ii)** de l'adéquation entre le résultat expérimental et le modèle utilisé. et **iii)** de la largeur effective du spectre obtenu.

Comme il apparaît par exemple sur le spectre de la figure II.30, cette barre d'erreur est relativement étroite, dans la mesure où, pour le niveau de signal sur bruit que nous avons, elle correspond à moins du centième de la largeur de raie, et permet d'envisager un pointé de la fréquence centrale avec une incertitude de l'ordre du kHz.

II.B.7 — Présentation et Analyse des résultats

A ce niveau de précision, il apparaît clairement que la structure fine non- résolue joue un rôle crucial dans l'interprétation de la fréquence $F_0^{exp} \equiv F^0$ fournie par la méthode de dépouillement que nous venons de présenter, puisque cette dernière dépend clairement de l' amplitude relative de la résonance associée aux deux hélicités de spin dans chacune des composantes *Zeeman*. Aussi devons nous tout d'abord présenter les tentatives que nous avons faites pour diriger expérimentalement et analyser théoriquement le comportement du spin électronique au cours de l'expérience.

II.B.7.a — Contrôle de l'hélicité de spin

Remarquons tout d'abord que les deux raies de structure fine non-résolues correspondent à la même hélicité orbitale, ce qui signifie que la polarisation utile de l'onde est la même, et donc que le facteur de puissance n'influera pas directement sur leur amplitude relative, qui sera donc déterminée par les populations atomiques. Le problème qui se pose est donc celui de du contrôle — actif ou passif — des quatre probabilités d'excitation $\mathcal{P}(\epsilon_l, \epsilon_s)$, que nous avons déjà envisagé au § II.A.2.c, et plus particulièrement de l'équilibre entre $\mathcal{P}(\epsilon_l, +)$ et $\mathcal{P}(\epsilon_l, -)$ pour chacune des deux valeurs de ϵ_l.

Le cas idéal serait bien sûr celui où ces poids sont exactement égaux : la gaussienne que nous avons utilisée pour décrire l'ensemble des deux résonances non-résolues représenterait alors la somme de deux gaussiennes de même hauteur symétriquement décalées de 2.1 kHz par l'effet spin-orbite, et sa fréquence centrale $F_{1/2}$ serait effectivement donnée par F_0 telle que nous l'avons définie, simplement décalée par l'effet *Zeeman*.. Il existe bien sûr d'autres cas favorables, à savoir tous ceux dans lesquels on peut identifier F_1 et F_2 à l'une des quatres fréquences $F_{\pm,\pm}$ qui devraient permettre de remonter à F_0 en faisant les corrections nécessaires.

C'est dans cette perspective que nous avons essayé de contrôler l'hélicité de spin des atomes circulaires, ou tout au moins de faire varier leurs poids relatifs. La méthode la

plus sûre pour cela serait bien sûr de sélectionner les sous niveaux de structure fine dans les états intermédiaires lors de l'excitation, ce qui n'est pas possible ici, en raison de la largeur $\sim 10\ GHz$ des lasers utilisés pour les deux premiers échelons. Nous avons donc dû nous contenter d'utiliser la liberté que nous avons dans le choix des polarisations π ou σ des lasers relativement au champ électrique *Stark* dans lequel a lieu l'excitation.

Nous avons réalisé une première série de mesures dans lesquelles les polarisations étaient toutes trois perpendiculaires au champ électrique, c'est à dire dans la configuration $\sigma\sigma\sigma$, dont nous avions indiqué d'elle était la plus favorable à l'excitation des circulaires. Ainsi qu'on le constate aisément, cette configuration ne permet pas de définir l'orientation du spin de façon simple, mais privilégie probablement les états dans lesquels ϵ_l et ϵ_s sont de signes opposés, propriété qui se conserve bien sûr au cours du processus de circularisation.

Dans une seconde série de mesures, les deux premiers échelons étaient polarisés parallèlement au champ électrique, et le troisième perpendiculairement (configuration $\pi\pi\sigma$). Dans ces conditions en effet, le moment cinétique total se conserve au cours des deux premiers échelons, et l'état 3D excité est donc un état de $m_j = \pm 1/2$. Dans les états de *Rydberg* la structure fine est découplée par le champ électrique fort, et la conservation de l'énergie au cours du troisième échelon impose $m_l = \pm 2$; comme ce troisième échelon n'apporte qu'une unité de moment cinétique, les seuls schémas possibles sont $m_j = 1/2 \rightarrow m_j = 3/2$ avec $m_l = 2$ et $m_s = -1/2$, ou bien $m_j = -1/2 \rightarrow m_j = -3/2$ avec $m_l = -2$ et $m_s = +1/2$, ce qui signifie que les états excités sont **uniquement** du type $\epsilon_s = -\epsilon_l$.

Enfin, nous avons réalisé une troisième série de mesures en utilisant la configuration de polarisations $\sigma\sigma\pi$, dans laquelle les rôles sont à peu près inversés, et qui privilégie les états dans lesquels ϵ_l et ϵ_s sont de même signe.

Si c'était nécessaire, on pourrait faire un calcul complet des poids exacts que l'on doit obtenir dans les configurations $\sigma\sigma\sigma$ d'une part, et $\sigma\sigma\pi$ d'autre part, en introduisant les valeurs des forces d'oscillateurs sur les différentes transitions, des facteurs liés à l'algèbre des différents moments angulaires, et probablement en tenant compte en outre de la structure hyperfine de l'état fondamental, et des effets de pompage optique au cours des pulses laser...

Il se trouve cependant que cela n'est pas nécessaire, car les mesures réalisées dans les trois configurations précédemment décrites ne font pas apparaître de réelle corrélation entre la fréquence centrale observée et la configuration de polarisation correspondante, ainsi que l'on peut le voir sur la figure II.32 qui récapitule les valeurs de F_0 déduites des 63 spectres de la transition $n = 24 \rightarrow n = 25$ que nous avons enregistrés dans ces trois séries de mesures. Quoique ce résultat soit assez décevant, puisqu'il limite nettement la précision finale de notre mesure, il présente cependant un intérêt réel, qui réside dans l'interprétation que nous pouvons en donner.

En effet, nous avons clairement indiqué que dans l'état $n = 24, m = 2, k = -(n-3)$ que nous excitons à l'aide des trois échelons laser, la structure fine était découplée par le champ électrique de 200 V/cm environ dans lequel il est préparé. Cela signifie que l'effet du champ électrique, dont l'ordre de grandeur est donné par la fréquence *Stark*

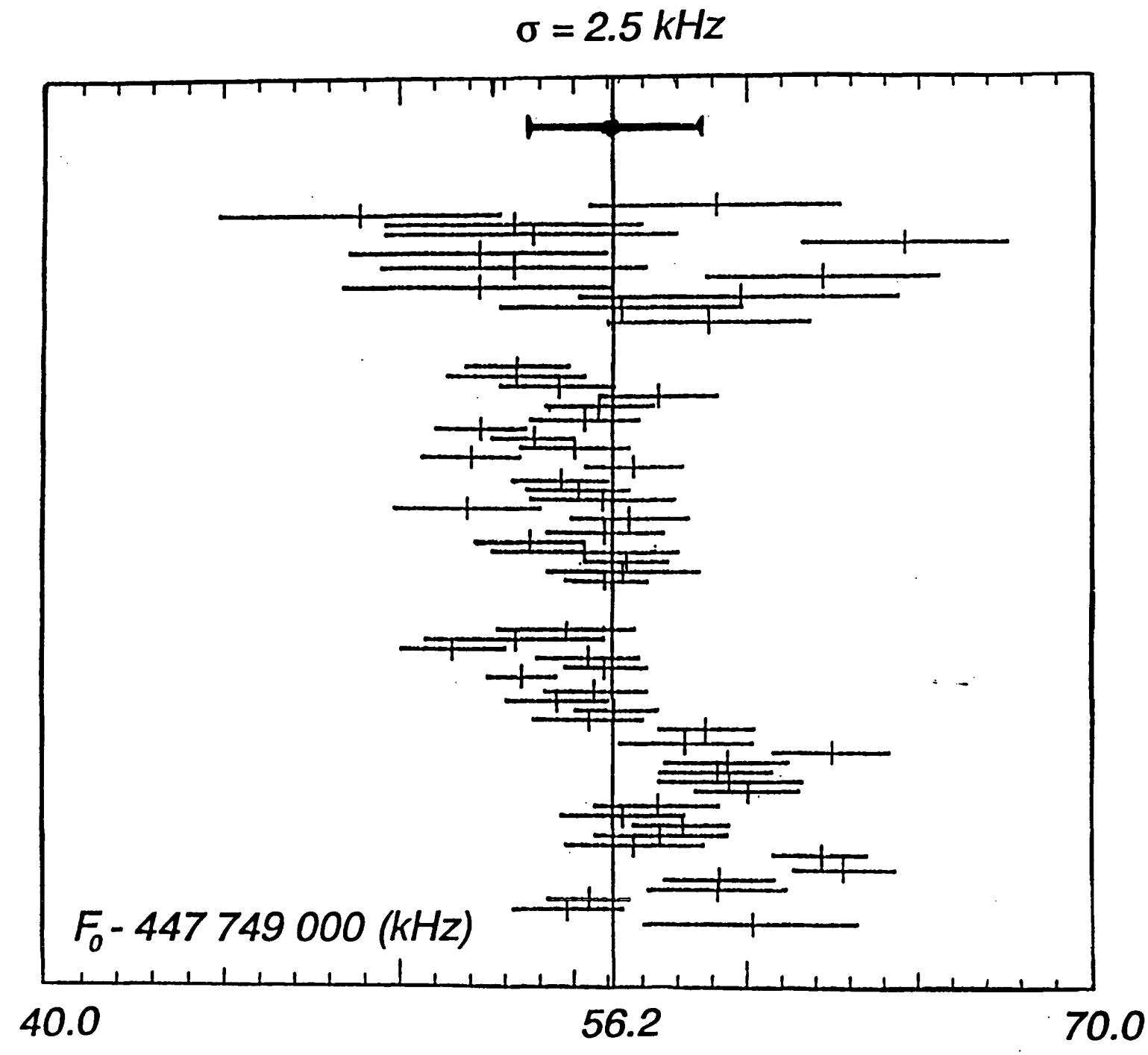


Figure n° 32 *Tableau récapitulatif des 63 mesures que nous avons faites de la fréquence de la transition 24 → 25. Les barres d'erreur individuelles sont celles fournies par le dépouillement des spectres, et les plus grandes barres (haut du diagramme) correspondent à des spectre plus larges car réalisés avec la cavité de waist plus faible. Ces différentes mesures ont été prises sur plusieurs journées, dans différentes configurations de polarisation des lasers excitateurs, mais il n'y a aucune corrélation entre les valeurs obtenues et la polarisation utilisée.*

$\Omega_F \sim 9\ GHz$, domine largement celui de l'interaction spin-orbite. Ce dernier peut être évalué rapidement en considérant séparément le dénominateur en $1/r^3$, dont la valeur moyenne, nécessairement comprise entre $1/n^6$ et $1/15n^3$ à cause du moment cinétique, s'évalue assez aisément à ? ? $/n^5$, et le numérateur, dont les éléments de matrice sont au plus de l'ordre de $\sqrt{n}$; les couplages correspondants seront alors en $\alpha^2 n^{-5/2}$, soit typiquement 300 kHz.

Cela confirme bien sûr ce que nous disions, mais montre surtout que, bien que couplage soit nettement plus important que dans l'état circulaire, son effet sur le spin électronique reste assez nettement **inférieur** à celui du champ magnétique extérieur, dont l'échelle est légèrement inférieure au MHz.

Si l'on ajoute à cela le fait que dans la zone d'excitation le champ électrique est horizontal, mais que le champ magnétique est vertical, on voit que l'évolution du spin peut être schématisée en deux étapes :

- excitation quasi-instantanée de l'atome avec le spin dans l'un des deux états propres correspondant à l'axe de quantification horizontal,
- évolution adiabatique de ce spin dans un champ magnétique à peu près vertical.

Il en résulte clairement un mouvement constant de précession du spin dans le champ magnétique, qui du point de vue spectroscopique se traduira simplement par une **égalisation** plus ou moins complète des deux populations correspondant à la quantification du spin dans la direction verticale qui est celle du champ magnétique **et** du moment cinétique orbital dans la zone d'interaction.

II.B.7.b — Discussion de la précision

Il nous fait maintenant faire un certain nombre de commentaires sur la figure II.32 que nous avons présentée ci-dessus, et plus généralement sur les résultats quantitatifs de notre étude spectroscopique.

La première remarque est naturellement relative au problème posé par la structure fine : l'absence de dépendance claire de la fréquence par rapport au choix des polarisations peut probablement être expliquée par le petit modèle que nous venons de présenter. Celui-ci conduit en outre à penser que quel que soit ce choix, les populations des deux hélicités de spin doivent être très proches, et donc que la fréquence centrale obtenue peut être validement identifiée à la fréquence F_0 que nous voulons déterminer. Il reste cependfant très difficile de dire avec quelle précision cela peut être fait, et il serait aventureux de prentendre à ce niveau à une précision supérieure à 0.5 kHz, correspondant à une répartition de l'ordre de 60%- 40% entre les deux hélicités.

La structure fine non-résolue ne constitue pas cependant la principale limitation de ces mesures. On peut en effet remarquer que les barres d'erreur présentées en haut de la figure sont nettement plus grandes que les autres : cela tient simplement au fait que les mesures correspondantes ont été réalisées avec la première cavité présentant un waist deux fois plus petit que la seconde. Cela montre clairement qu'un facteur important a pu

être gagné en augmentant ainsi le temps d'interaction, et il serait probablement possible de gagner encore un facteur 3 ou 4 sur la largeur de raie en augmentant à nouveau la taille de cavité. L'expérience préliminaire que nous avons réalisée est donc essentiellement limitée par le temps d'interaction entre les atomes et la micro-onde, ainsi que l'indique aussi l'analyse des largeurs de raies que nous avons faite ci-dessus.

Une autre remarque s'impose à la vue de la figure II.32 : c'est la dispersion relativement importante des différentes mesures. Sans être considérable, puisque l'écart type des 63 déterminations de F_0 qu'elle représente est de 2.5 kHz, correspondant à $5 \cdot 10^{-9}$ de la fréquence de transition, cette dispersion n'est clairement pas compatible avec la barre d'erreur purement statistique fournie pour chaque spectre par l'analyse des données. Ce résultat n'a rien de mystérieux, mais est simplement l'indice de la présence d'effet systématiques qui fluctuent d'une prise de donnée à l'autre, et dont nous pouvons faire un premier inventaire (provisoire).

- Une première cause de dispersion réside dans l'effet de dépendance en fréquence de la puissance micro-onde de la cavité, que nous avons déjà évoqué. Lors de la mise à résonance de celle-ci, dont la largeur à mi- hauteur est de l'ordre de 20 MHz, on peut raisonnablement estimer que l'écart entre sa fréquence propre et celle des atomes est au plus de l'ordre de 2 MHz. Cela place la raie atomique dans le domaine où la dépendance de la puissance est essentiellement **quadratique** par rapport au désaccord ΔF, et le déplacement apparent de la fréquence atomique qui en résulte est alors correctement évalué par :

$$\delta F \simeq \left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^2 \Delta F \,, \qquad \text{(II.B-18)}$$

où δ et Δ représentent les largeurs respectives de la raie atomique et de la cavité, ce qui donne un déplacement de quelques centaines de Hz au maximum, donc insensible dans cette expérience. Par contre, comme nous n'avons aucun moyen de contrôle de la fréquence de cavité au cours du temps, celle -ci peut dériver entre deux prises de données, et nous amener à des écarts de l'ordre de 10 MHz, — ce qui correspond à une variation relative de la longueur de la cavité de l'ordre de 10^{-5} — pour lesquels la dépendance de la puissance est **linéaire**, ce qui conduit à un déplacement que l'on évalue en :

$$\delta F \simeq \frac{\delta^2}{\Delta} \,, \qquad \text{(II.B-19)}$$

qui cette fois peut être de l'ordre du kHz ...

- Une seconde cause de dispersion peu provenir des variations incontrôlées du champ magnétique transverse (*i.e.* horizontal), qui sont susceptibles, comme nous le montrerons dans la troisième partie de ce mémoire, de déformer les états circulaires et de modifier ainsi le déplacement relativiste de la fréquence centrale.
- D'autre part, le mécanisme qui contrôle l'hélicité de spin des états circulaires est probablement sensible d'une part à des dérives en fréquence des lasers d'excitation, d'autre part aux variations des composantes horizontales du champ magnétique, ce qui peut aussi se traduire par une fluctuation de la fréquence centrale de l'ordre du kHz.

- Enfin, les effets atomiques collectifs que nous avons observés pour des populations atomiques importantes peuvent n'être pas tout à fait négligeables dans les conditions de population réduite où nous nous sommes placés ; des variations de fréquence, de puissance, ou d'alignement des lasers peuvent alors, par l'intermédiaire de ces effets, provoquer des déplacements de quelques centaines de Hz.

Comme on le voit, les causes possibles de dispersion sur les résultats de nos mesures sont nombreuses, et les contributions de chacune difficiles à évaluer autrement que par des ordres de grandeur, lesquels sont tout à fait compatibles avec les effets observés. Il apparait clairement cependant qu'une augmentation significative du temps d'interaction permettrait soit de la diminuer, soit de les caractériser de façon plus systématique.

En définitive, c'est l'écart type de 2.5 kHz que l'on doit considérer comme représentant l'incertitude de notre mesure de la fréquence de transition F_0, ce qui correspond à une incertitude relative de $5 \cdot 10^{-9}$. Il est important de remarquer que ce niveau de précision est exactement celui où le déplacement de fréquence dû au effets non- hydrogénoïdes commence à être sensible, et la valeur de F_0 obtenue est, de ce point de vue, plutôt en accord avec le modèle de la polarisation du cœur que nous avons utilisé, sans qu'on puisse toutefois considérer que l'on a effectivement vérifié l'existence ni la valeur de ce déplacement de 1.55 kHz.

Enfin, puisque l'incertitude sur la valeur de la polarisabilité du cœur Li^+ n'intervient que pour une précision de l'ordre de quelques 10^{-11}, on peut ré-interpréter le résultat de cette expérience préliminaire comme une mesure de la Constante de *Rydberg* avec une précision relative de $5 \cdot 10^{-9}$ essentiellement limitée par le temps de transit, la valeur obtenue :

$$R = 3.289\,841\,958(16) \cdot 10^{15}\ Hz\ , \qquad \text{(II.B-20)}$$

étant en excellent accord ($9 \cdot 10^{-10}$) avec les mesures (optiques) actuelles, ce qui correspond au niveau de précision obtenu par les méthodes optiques dans les années 1974-80 grâce à la spectroscopie laser.

CHAPITRE II.C

AMÉLIORATIONS EN COURS

II.C.1 — Introduction

Depuis que les résultats expérimentaux présentés dans les deux précédents chapitres ont été obtenus, nous avons travaillé plusieurs années à diverses améliorations de notre expérience de spectroscopie, afin de passer de l'expérience "préliminaire" à une véritable expérience métrologique dont la précision soit comparable à celle des mesures optiques de la Constante de *Rydberg*.

Cette expérience "préliminaire", au delà de son intérêt propre, s'avère être une plateforme idéale vers une expérience en vraie grandeur :

- d'une part, elle nous a permis de démontrer la faisabilité expérimentale d'une spectroscopie de très haute résolution des états circulaires, qui n'était en rien acquise au début de ces travaux ;
- d'autre part, elle nous a permis d'acquérir une certaine familiarité conceptuelle et pratique avec les différentes caractéristiques inhabituelles des états circulaires, que nous nous sommes efforcés de décrire sous leur différents aspects dans ce mémoire, et dont la mise en œuvre de la méthode d'excitation "en champs croisés" constitue une fructueuse illustration ;
- par ailleurs, elle nous a permis de définir un certain nombre de procédures expérimentales qui n'avaient à priori rien d'évident, et qui seront probablement très utiles au succès de la mesure projetée ;
- enfin, l'analyse de ses limitations, qui n'étaient pas entièrement prévisibles, nous permet de savoir dans quelle direction nos efforts doivent se tourner pour rendre accessible la résolution ultime souhaitée.

Nous allons nous concentrer ici sur ce dernier point, qui commande effectivement le travail expérimental que nous avons accompli.

II.C.1.a — Augmentation du temps d'interaction

La première limitation que nous avons mise en évidence dans l'expérience préliminaire est celle liée au temps d'interaction, qui est de l'ordre de quelques microsceondes, alors que la durée de vie radiative des états circulaires pour $n \sim 25 - 30$, est presque 1000 fois plus grande. Il est donc indispensable d'augmenter de façon très significative ce temps d'interaction, pour que la largeur de la résonance observée soit comparable à la largeur naturelle qui, entre autres, rendait les états circulaires intéressants pour la mesure de la Constante de *Rydberg*. Dans cette perspective, et étant donné la vitesse thermique très importante du lithium, qui conduit à des longeurs d'interaction de l'ordre de 2 m, il y a essentiellement trois approches possibles :

- Utiliser les méthodes de spectroscopie à deux photons sans effet *Doppler*, effectivement utilisées dans les expériences de spectroscopie de très haute résolution sur l'hydrogène dans le domaine optique, dans lesquelles le mouvement des atomes et la direction de propagation de l'onde ne sont plus nécessairement perpendiculaires ; toutefois, nous avons expliqué qu'elles étaient relativement inappropriées dans notre cas, en raison des "light-shifts" importants et de la difficulté qu'on aurait à faire l'extrapolation à puissance nulle qu'ils rendent indispensable.
- Utiliser la méthode des "champs séparés" de *Ramsey*, qui est effectivement la solution retenue pour toutes les expériences de métrologie dans le domaine des basses fréquences .
- Utiliser les méthodes, plus récentes, de ralentissement radiatif, qui commencent à s'imposer comme la solution "la plus propre" et la plus élégante, quand elle est effectivement possible.

Entre les deux dernières méthodes, le choix n'a rien d'évident, et repose essentiellement sur des considérations technologiques.

En effet, le ralentissement du lithium est relativement difficile, étant donné qu'il est à la fois le plus léger et le moins volatil des alcalins, ce qui conduit à une vitesse moyenne de l'ordre 2000 m/s, correspondant à une largeur *Doppler* de 2 GHz sur la transition 2S→2P à 670 nm. Cela le rapproche donc de l'hydrogène, à ceci prés qu'il n'est pas possible de recourrir à un jet supersonique refroidi à l'hélium liquide, comme on peut le faire pour ce dernier. Comme nous n'avions aucune expérience dela technologie des lasers à colorant continus, et que la mise en œuvre d'un tel laser, suffisament bien stabilisé et balayable pour permettre le ralentissement efficace du lithium sans allourdir excessivement l'expérience, paraissaît très aléatoire, nous avons dans un premier temps opté pour la méthode de *Ramsey*.

Celle-ci est cependant nettement plus délicate d'utilisation que dans les expériences du type "horloge à Césium", en raison des fréquences relativement élevées auxquelles nous devons travailler, qui rendent nécessaire :

- l'utilisation d'une seule cavité micro-onde, et non de deux comme dans le cas des horloges à Césium, car il n'est pas possible autrement de maintenir une relation de phase correcte entre les deux zones d'interaction,

- l'utilisation d'une ou plusieurs grilles (de pas de l'ordre de λ) placées sur le jet atomique pour sélectionner les vitesses atomiques transverses, sans quoi le signal de "franges" disparaît : c'est la méthode de *Ramsey* modifiée par *Kramer*.

Cela pose clairement des problèmes assez délicats de technologie micro-onde et de mécanique au niveau **i)** de l'alignement et du contrôle d'une cavité "quasi-optique" de plusieurs dizaines de centimètres de longueur, et **ii)** du déplacement micrométrique et reproductible d'une, voire deux[1] grille(s), tout cela au sein d'un montage refroidi à la température de l'hélium liquide. Le savoir-faire dont nous disposons dans l'équipe en matière de micro-onde et de cryogénie rend cependant envisageable de surmonter ces difficultés, et nous avons donc dans un premier temps travaillé dans cette voie...

II.C.1.b — Nécessité d'une excitation continue

Cependant, pour que le gain escompté sur la largeur des transitions soit réellement profitable, et permette de gagner sur la précision le facteur de l'ordre de 50 à 100 nécessaire pour amener notre expérience au niveau des meilleures mesures optiques, il est indispensable de surmonter en même temps le problème de la structure fine auquel nous nous étions heurtés dans l'expérience préliminaire. Cela signifie en particulier qu'il faut être capable :

- soit de résoudre les deux composantes de structure fine de la transition circulaire-circulaire,
- soit de contrôler de façon plus systématique l'hélicité de spin des états excités,

et dans la mesure du possible, de faire les deux à la fois.

Comme l'intervalle entre les deux composantes de structure fine est de 4.7 kHz seulement pour la transition $24 \rightarrow 25$, et qu'il est relativement hasardeux d'obtenir des raies suffisament fines pour bien les séparer, il faut donc se donner un moyen pour que le poids des deux hélicités de spin puisse être efficacement contrôlé, et calculé de façon réellement fiable. Or la solution à ce problème passe clairement par l'utilisation de lasers suffisament fins pour que la structure fine des états intermédiaires $2P_{1/2,3/2}$ et $3D_{3/2,5/2}$ soit résolue, ce qui implique effectivement l'utilisation de lasers continus (*cf.* figure II.33).

Ce mode d'excitation permettrait en outre d'augmenter de façon non négligeable le flux total d'atomes circulaires détectés, sans risquer, comme c'était le cas avec notre excitation pulsée à faible taux de répétition, d'avoir des populations importantes d'atomes circulaires simultanément présents dans la cavité.

On pourrait donc dans le même temps :

- éliminer totalement les effets collectifs susceptibles de déplacer les résonances,
- augmenter nettement le rapport signal-sur-bruit des spectres,
- diminuer le temps nécessaire à leur enregistrement.

[1] En raison des propriétés particulières des atomes circulaires, il n'est pas envisageable de leur faire traverser une grille entre les deux zones d'interaction...

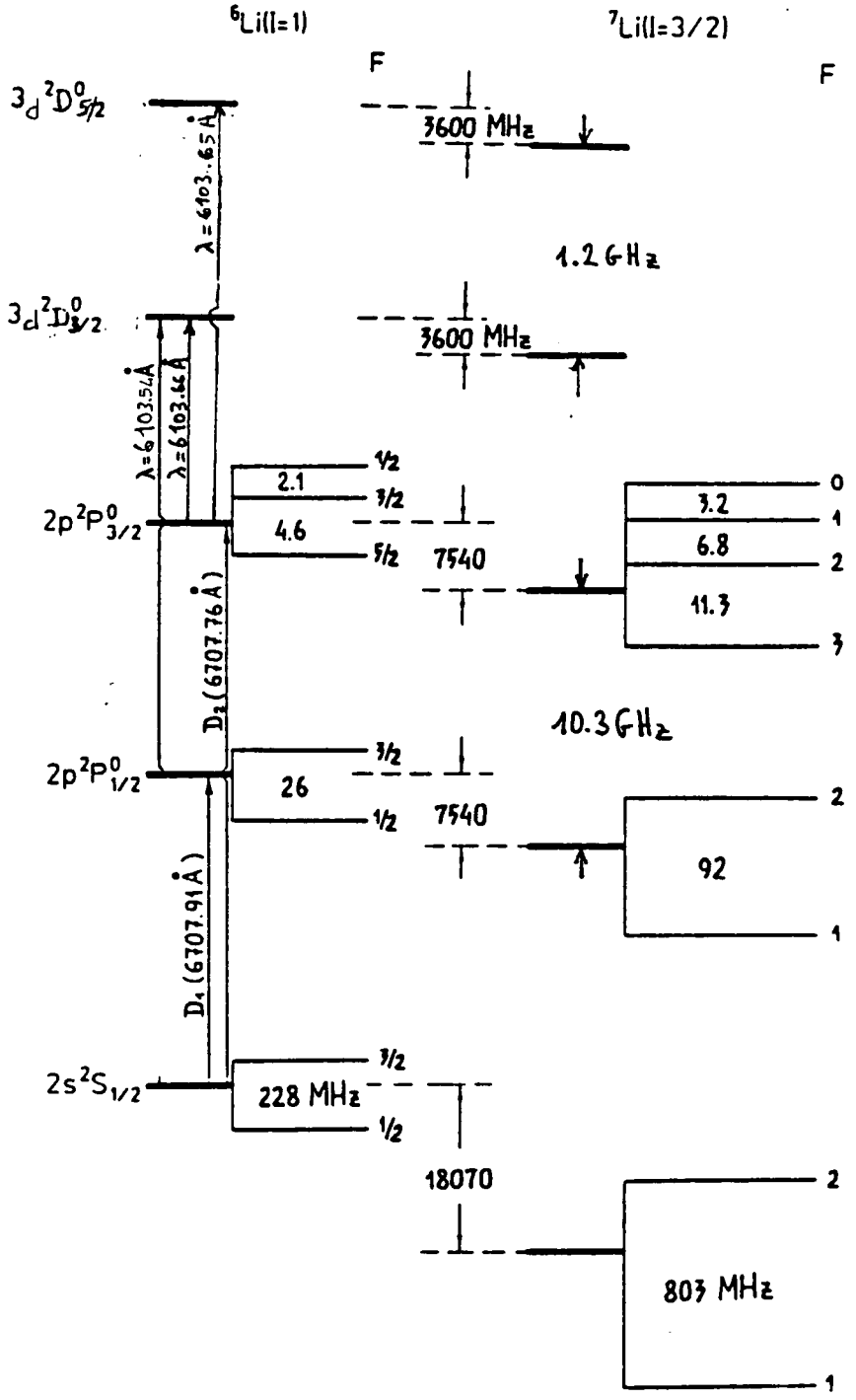


Figure n° 33 *Structure des transitions* 2S → 2P *et* 2P → 3D *pour les isotopes 6 et 7 du Lithium.*

Notons que ce dernier point n'est pas seulement une question de confort expérimental, mais est tout à fait indispensables pour que l'on puisse procéder aux multiples contrôles indispensables à une expérience de métrologie...

II.C.2 — Excitation en continu des états circulaires

II.C.2.a — Tâtonnements expérimentaux

Malgré tous les avantages d'une excitation continue que nous venons de donner, il est bien clair qu'elle constitue une importante complication expérimentale, d'autant plus qu'il y a trois échelons laser, et qu'il ne s'agit là que d'une partie de l'expérience, puisqu'elle concerne simplement la première phase de **l'excitation** des états circulaires ! Nous n'avons pu l'envisager réellement que parce que nous avions la possibilité d'utiliser une diode laser à 830 *nm* environ pour le troisième échelon, et la perspective à *moyen terme* de disposer aussi d'une diode laser pour le premier échelon à 670 *nm*.

Nous avons donc dans un premier temps travaillé, avec l'aide de *L.Moi*, à la mise au point des deux premiers échelons en utilisant deux laser à colorants, le premier étant un laser en anneau de type "Biraben" [147], et le second un laser linéaire commercial COHÉRENT, pompés tous les deux par le même laser à Argon ionisé COHÉRENT CR-3000K (20 *W* toutes raies). Nous avons pu dans ces conditions obtenir le fonctionnement simultané des deux lasers à colorant et enregistrer par exemple quelques spectres des transitions 2S→2P et 2P→3D. En raison, entre autres, de l'instabilité du laser de pompe, le fonctionnement simultané des deux lasers à colorant était cependant trop marginal pour que l'expérience puisse être envisagée dans ces conditions...

Par ailleurs, les premières diodes-laser à 670 *nm* (jonctions GaInP/AlGaInP TOSHIBA TOLD 9200, NEC NDL 3200...), qui furent disponibles à partir de 1989, étaient, comme toutes les diodes de première génération, de simples hétéro-structures, avec un guidage par le gain, conduisant à un fonctionnement multimode, à une faible puissance ($\sim 2\ mW$), et surtout à une largeur spectrale par mode de l'ordre de plusieurs GHz, ce qui rendait leur utilisation directe à peu près près impossible, et les méthodes classiques de "contre-réaction optique" à peu près inopérantes.

Avec l'aide *M.Boshier* — de l'univerité de *Yale* — nous avons alors développé un laser à 670 *nm* du type "laser à semi-conducteur en cavité étendue" qui est constitué de la façon suivante (*cf.* figure II.34) :

- le milieu amplificateur est une des diode laser dont nous venons de parler, mais dont l'une des faces a subi un traitement anti-réfléchissant (couche $\lambda/4$ de silice SiO_2 évaporée sous vide) ;
- la cavité optique est constituée d'un coté par la face arrière de la diode laser, qui conserve un coefficient de réflexion de l'ordre de 30%, et à l'autre extrémité par un réseau blazé de 1800 traits par millimètre, situé à une distance de l'ordre de 10 *cm*, et qui est éclairé en lumière parallèle grâce à un objectif de microscope (collimateur asphérique pour diodes laser MELLES-GRIOT 06GLCXXX) ;
- elle comporte en outre un étalon solide d'une épaisseur de 3.3 *mm* et d'une finesse de l'ordre de 20 qui s'est avéré indispensable pour obtenir un fonctionnement monomode ;

[147] *F.Biraben Opt.Comm.29, 353 (1979)*

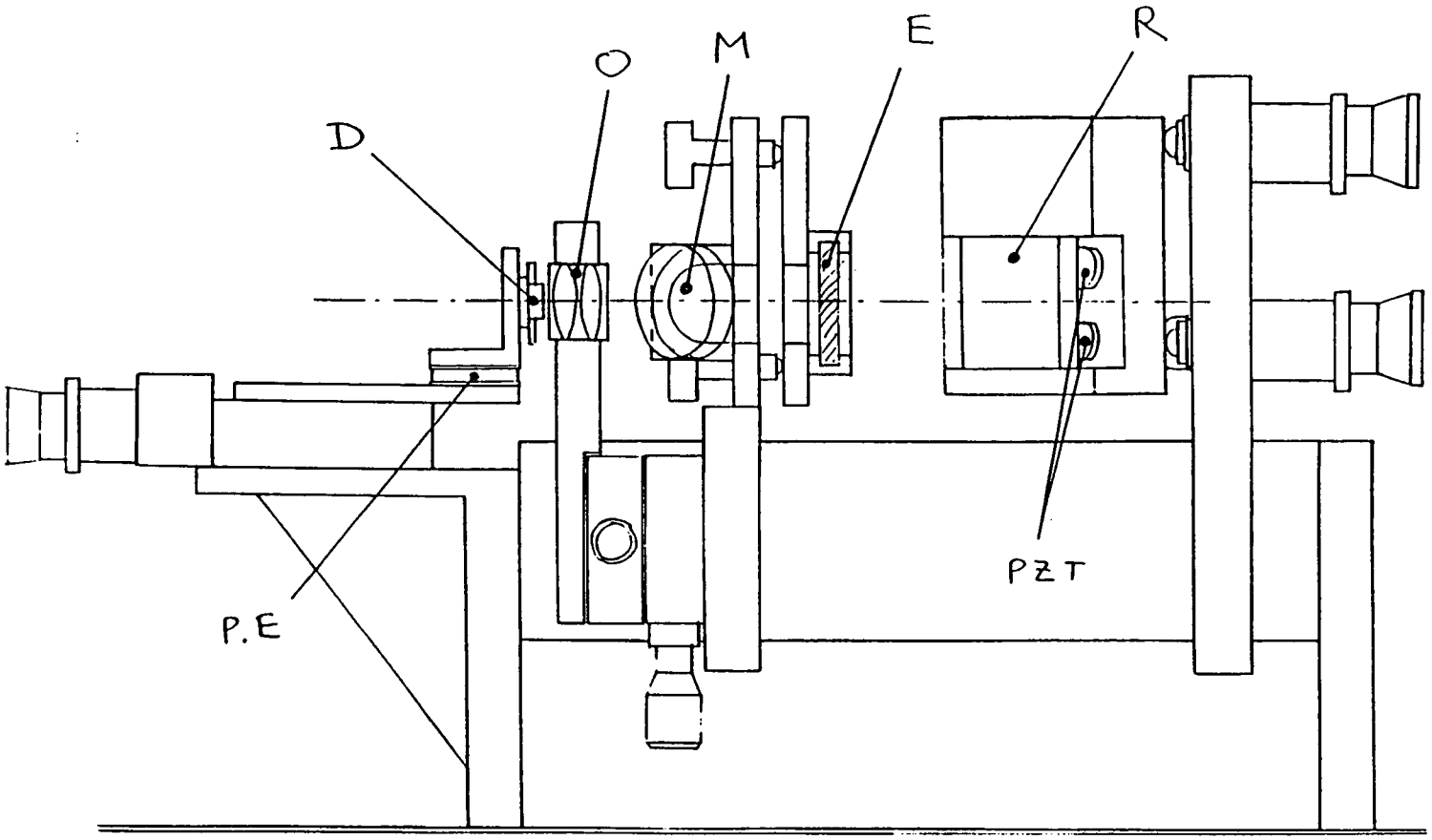


Figure n° 34 *Laser à diode en cavité étendue (echelle~ 0.7) Les lettres repèrent les différents élements constitutifs du laser : la diode-laser* D, *l'objectif* O, *le miroir de sortie* M, *l'étalon solide* E, *le réseau de diffraction* R, *les cales piézo-électriques* Pzt, *et l'élément Peltier* Pe.

- enfin, la puissance utile est extraite de la cavité à l'aide d'une lame semi-réfléchissante ($R \sim 0.3$) placée entre l'objectif de collimation et l'étalon.

On obtient donc deux faisceaux de sortie, de puissances assez différentes, dont le plus faible est envoyé en partie sur le lambdamètre et en partie sur un jet de lithium annexe, la fluorescence mesurée celui-ci servant à son asservissement à résonance, et le plus intense, de 1 mW environ, est envoyé vers le jet atomique principal. La largeur de ce laser n'a pas été mesurée, mais est probablement inférieure au MHz, comme c'est le cas en général pour ce type de montage.

L'utilisation de ce laser nous a ainsi permis d'éliminer effectivement l'un des deux lasers à colorant, et nous avons conservé le laser en anneau (de type "Biraben") pour le second échelon, à 610 nm. Le colorant utilisé étant de la Rhodamine 6G la plus classique, et le laser à Argon n'étant plus utilisé que pour pomper un seul laser à colorant, les conditions

de manipulation se trouvent nettement améliorées. En asservissant ce laser à résonance à l'aide du même jet annexe que pour le premier échellon, et en mettant en œuvre le troisième laser (diode SHARP LT015MD), il est devenu possible d'exciter des atomes de *Rydberg*.

II.C.2.b — Réalisation d'un jet continu d'atomes circulaires

A la suite de ce travail, qui a été mené à bien avec la coopération de *André Nussenzweig*, en stage postdoctoral pendant deux ans dans notre groupe, nous avons finalement pu réaliser le premier des buts que nous nous étions assignés, c'est à dire la production d'un jet continu d'atomes circulaires du Lithium.

Ce premier résultat a donné lieu à la publication d'une lettre à EUROPHYSICS LETTERS, qui est reproduite ci-dessous (pp.296–301).

Nous ferons simplement les quelques remarques suivantes :

- Entre les premiers résultats évoqués au paragraphe précédent, obtenus à l'aide du laser en cavité étendue, et la rédaction de cette lettre, nous avons pu acquérir des diodes-laser à 670 nm de seconde génération TOSHIBA TOLD 9211, qui sont des doubles hétérostructures à guidage faible par l'indice. Bien qu'elles présentent d'importantes oscillations de relaxation et aient encore une largeur utile de l'ordre de 100 MHz, elles ont pu être utilisées telles quelles sur le premier échelons, ce qui simplifie encore la procédure expérimentale.
- La méthode de passage adiabatique en champ micro-onde a subi deux modifications mineures pour s'adapter à l'excitation continue :
  * D'une part le passage adiabatique sur les transitions qui était produit par une variation **temporelle** de la tension aux bornes du condensateur multiplaques, est maintenant obtenu par une variation **spatiale** du champ électrique dans celui-ci, obtenue simplement en court-circuitant ses deux dernières électrodes.
  * D'autre part, étant donné la faible puissance disponible sur le troisième échelon, un gain important en efficacité a été obtenu en excitant par laser l'état $m = \pm 1$, $k = -(n-2)$ pour lequel la force d'oscillateur est environ trois fois plus grande, et dont nous avons vu au II.A.?? qu'il devait être écarté parce que la fréquence de la transition vers l'état $m = \pm 2$, $k = -(n-3)$ était trop éloignées de la valeur hydrogénoïde. L'utilisation d'une seconde source micro-onde de fréquence légèrement supérieure qui transfère adiabatiquement les atomes dans l'état $m = \pm 2$, $k = -(n-3)$ avant que l'autre n'arrive à résonance permet cependant de surmonter ce problème.
- Dans cette expérience, bien que l'excitation soit strictement continue, la détection par ionisation des atomes de *Rydberg* est faite en pulsé, à l'aide d'une rampe de champ dont le taux de répétition est limité au kHz. Cela constitue bien sûr une perte d'efficacité puisque seulement 7% des atomes sont détectés, mais a par contre l'avantage fondamental de fournir un signal d'ionisation **résolu en temps,** dont nous avons montré qu'il est très à peu près indispensable pour mettre au point l'excitation des états circulaires. Une amélioration de l'électronique utilisée pour l'ionisation et

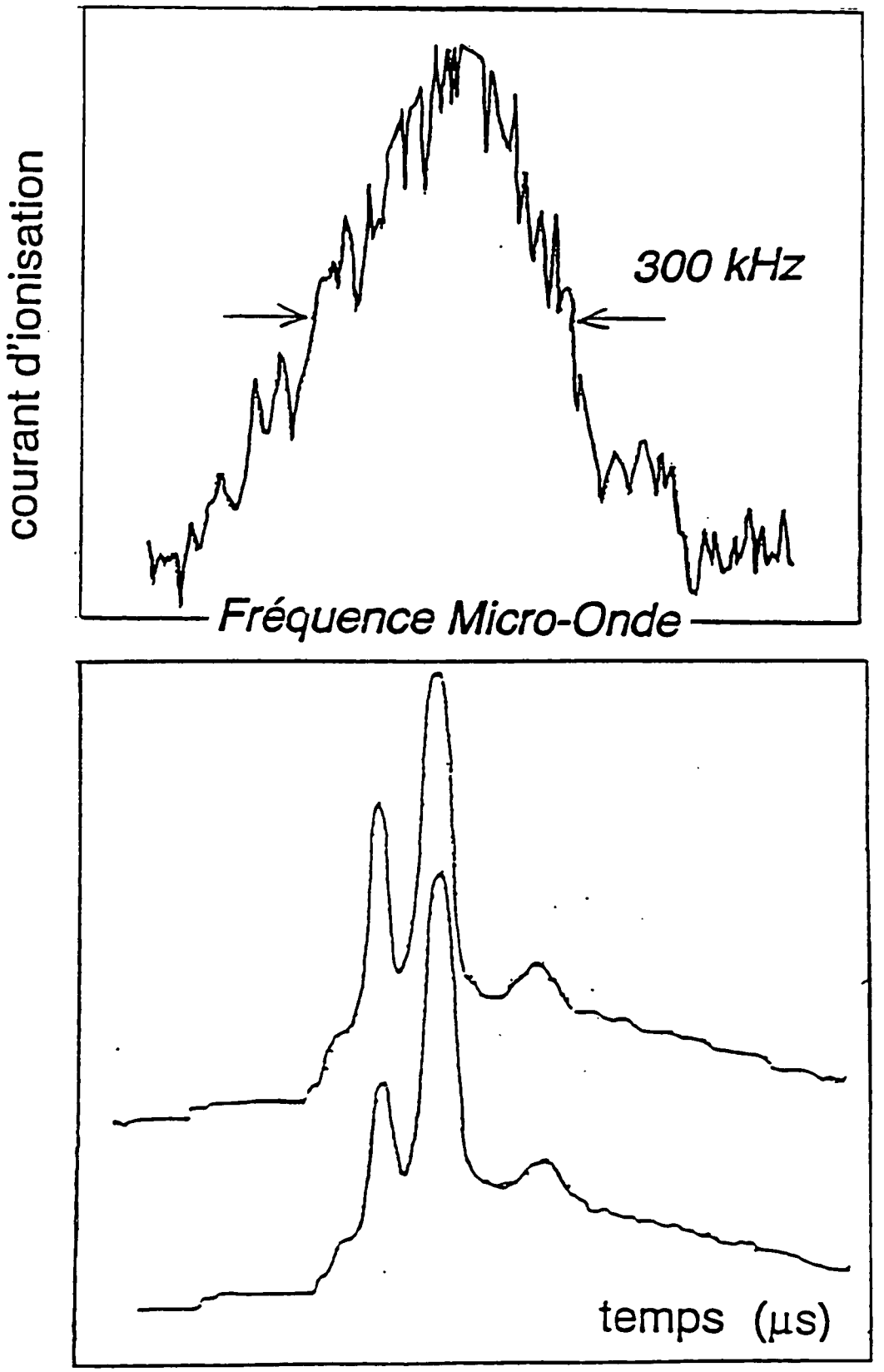


Figure n° 35 *En haut : spectre submillimétrique enregistré avec une excitation continue des états circulaires. En bas : Signaux d'ionisation des états circulaires avec la micro-onde* **à** *et* **hors** *résonance.*

le traitement des signaux de détection est cependant tout à fait possible, et permet d'envisager pour les expériences à venir efficacité de détection proche de l'unité.

II.C.2.c — Spectroscopie des états circulaires excités en continu

Une fois réalisée cette excitation en continu, il était assez naturel de reprendre une expérience de spectroscopie, afin de vérifier que les caractéristiques générales précédement obtenues avec l'excitation pulsée se retrouvaient effectivement dans le nouveau schéma d'expérience.

C'est donc ce que nous avons fait, en utilisant un montage tout à fait analogue à celui que nous avons décrit pour l'expérience pulsée. Pour des raisons pratiques tout à fait circonstancielles, c'est sur la transition entre états circulaires de $n = 28$ à $n = 29$, à 284.4 GHz, qui a été retenue pour cela.

L'un des spectres enregistrés dans ces conditions est présenté sur la figure II.35. Comme on peut le constater, la largeur à mi-hauteur de la résonance observée est de l'ordre de 300 kHz, alors la limitation liée au temps de transit des atomes dans le mode gaussien de la cavité est plutôt, à la fréquence considérée, et pour la cavité utilisée, de l'ordre de 130 kHz. La principale raison à cette différence tient à ce que certaines modifications apportées entre-temps à notre montage empêchaient une compensation efficace du champ magnétique du laboratoire, et l'élargissement observé est essentiellment dû à la présence de deux composantes *Zeeman* séparées de 100 à 200 kHz, et donc non-résolues.

Comme on le voit, ces premiers résultats de spectroscopie des états circulaires excités en continu sont relativement préliminaires, mais nous n'avons pas jugé utile de les poursuivre plus longtemps, dans la mesure où

- les premiers tests réalisés étaient qualitativement satisfaisants, et ne faisaient pas apparaître de difficulté particulière liée au processus d'excitation continu,
- on ne pouvait pas en attendre d'amélioration réellement significative de la résolution avant d'avoir effectivement augmenté d'un facteur de l'ordre de 50 à 100 le temps d'interaction.

C'est donc à ce dernier point que nous nous sommes enfin attachés, et nous allons décrire dans le dernier paragraphe de ce chapitre le point où nous en sommes actuellement rendus, qui permet d'envisager avec optimisme la poursuite de notre projet de mesure de la Constante de *Rydberg*...

EUROPHYSICS LETTERS 15 April 1991

Europhys. Lett., 14 (8), pp. 755-760 (1991)

A Continuous Beam of Circular Rydberg Atoms for Fundamental Tests and Applications in Metrology.

A. NUSSENZWEIG, J. HARE, A. M. STEINBERG(*), L. MOI(**)
M. GROSS and S. HAROCHE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05, France

(received 6 December 1990; accepted in final form 8 February 1991)

PACS. 32.80K – Multiphoton processes.
PACS. 32.20F – Radiofrequency and microwave spectra.
PACS. 32.60 – Magneto-optical and electro-optical spectra.

Abstract. – We have produced a continuous beam of circular Rydberg atoms. Using three-step c.w. laser excitation followed by an adiabatic microwave transfer, we have prepared circular-states of lithium with principal quantum numbers ranging from $n = 26$ to $n = 30$. The circular state beam flux was $2.6 \cdot 10^6$ atoms/s. This beam could be useful in high-precision measurements and fundamental cavity QED experiments.

Circular Rydberg states are highly excited atomic levels with large principal quantum number n and maximum angular-momentum projection $m = n - 1$ along the quantization axis. These states, in which the valence electron orbital is shaped like a thin circular torus with radius $n^2 a_0$ (a_0: Bohr radius), are the closest approximation to the semi-classical atom of the old theory of quanta. Following the first demonstration of a method to prepare these states in 1983 [1], a new generation of Rydberg atom experiments of unprecedented sensitivity and precision has begun to emerge. Research on spectroscopy, metrology and cavity QED is already exploiting the unique properties of circular Rydberg states. These states have the longest radiative lifetimes of all Rydberg states, they are the least sensitive to effects of stray electric fields, their valence electron orbital is most isolated from the ion core, and they offer the best approximation to an excited two-level system, radiating, as they do, on a single transition. Hulet *et al.* demonstrated the inhibition of spontaneous emission of cesium atoms prepared in a circular Rydberg state [2]. They used the fact that this state can only decay by dipole radiation to a single lower level and thus suppressed this decay channel by sending the atoms through a millimeter wide wave guide that cut off radiation at the transition frequency. Roussel *et al.* produced doubly excited barium atoms in which the outer electron is in a circular state that interacts relatively weakly with the

(*) Permanent address: Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94720.

(**) Permanent address: Istituto di Fisica Atomica e Molecolare, Via del Giardino 7, 56127 Pisa, Italy.

other electron, thus extending the autoionization studies in doubly excited systems to maximum angular momentum [3]. Gross *et al.* observed sharp millimeter resonance lines between circular states of lithium in an experiment aimed at determining the Rydberg constant in frequency units [4].

In all experiments so far, the circular Rydberg atoms have been produced in a pulsed regime, at a low repetition rate of typically 10 p.p.s. This letter reports the first continuous production of a beam of circular atoms. Such a beam could be extremely useful in a new generation of high-resolution spectroscopy and cavity QED experiments.

We use an adiabatic microwave transfer to populate the circular states in lithium [1]. The atoms are first laser-excited to a low $|m|$ level in the presence of an electric field. They are then transferred to the circular state by a series of adiabatic fast passages induced by a microwave signal whose frequency is held constant. The microwave signal becomes resonant with successive $m \rightarrow m+1$ transitions as the atom is subjected to a slowly changing electric field that compensates for the second-order Stark effect. To meet the resonance condition in nonhydrogenic species, the initial $|m|$ value must be chosen to be high enough so that the level structure is not significantly shifted from that of hydrogen. For Li, the starting level must satisfy $|m| \geq 2$. By laser-excitation from the $3D$ state, we populate either the $(n, n_1 = 0, |m| = 1)$ or $(n, n_1, |m| = 2)$ Stark levels (where (n, n_1, m) designate the parabolic quantum numbers). The oscillator strength to the $|m| = 1$ level is about three times larger than to $|m| = 2$ [5]. However, if the $|m| = 1$ level is employed, an additional microwave source must be used to produce the required transfer $|m| = 1 \rightarrow 2$.

The experimental set-up is shown in fig. 1. A thermal beam of lithium atoms with mean velocity 2000 m/s passes through an interaction region where they are excited to the circular states, and a detection region located 8.0 cm downstream. An auxiliary atomic beam (not shown) is used to lock the laser frequencies to the atomic transition. The vacuum chamber is protected from room temperature black-body radiation by a liquid-nitrogen–cooled shield.

The atoms interact with the laser and the microwave field as they pass through a stack of 13 equally spaced plates connected by 100 kΩ resistors. The electric field necessary for the

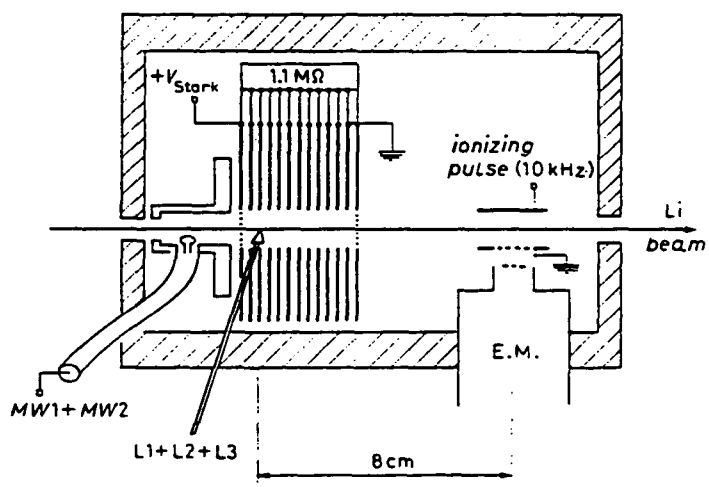


Fig. 1. – Apparatus used for preparing the continuous beam of circular atoms. The primary Li beam emerges from an oven at 500 °C. The atoms interact with three lasers (L1, L2, and L3) and two microwave fields (MW1 and MW2) as they pass through 2.5 cm holes in a series of parallel plates. A high voltage is applied to the first plate which makes L3 resonant with the $3D \rightarrow (n, n_1, |m| = 1)$ or $3D \rightarrow (n, n_1, |m| = 2)$ transition near the first $n, n+1$ crossing. Since the last two plates are grounded the atoms experience an electric field that slowly decreases. They then travel 4.5 cm before they are ionized by a large-electric field ramp operating at 10 kHz.

adiabatic microwave transfer is provided by grounding the last two plates while biasing the first to a voltage large enough to allow the selective excitation of the Stark levels. Typically, a field of 130 V/cm is used for $n = 26$. The atoms experience a nearly uniform electric field when they interact with the lasers. The field then decreases slowly as the atoms travel towards the final plates.

As shown in fig. 1, three unfocused c.w. laser beams are superposed between the second and third plates. In a stepwise process, the lowest-energy Stark level with either $|m| = 1$ or $|m| = 2$ is populated. The first laser L_1 ($2S$-$2P$ transition) is an index-guided semiconductor laser operating at 670.78 nm (Toshiba TOLD 9211). Its spectral width (~ 100 MHz) is sufficiently narrow to excite a single fine-structure component. At a power of ~ 4 mW and a spot size of ~ 1 mm, the transition is saturated. The diode is mounted in thermal contact with a Peltier element that regulates its temperature. The transition frequency is found by varying independently the diode injection current and temperature. The diode current is modulated at 3 kHz and the a.c. fluorescence signal detected in an auxiliary beam is used to lock the laser frequency to the atomic transition. The laser remains locked for the entire running period of several hours.

Because the second excitation step at 610 nm is currently unattainable by diode lasers, a home-made c.w. ring dye laser L_2 [6] is used to excite the $2P$-$3D$ transition. A single laser cavity mode is locked to the centre of the transmission profile of a thick etalon, but otherwise the laser is left free-running. A portion of the laser beam is sent to a computer-controlled fringe-counting Michelson interferometer that measures the wavelength to an accuracy of a few parts in 10^8 [7]. The computer also monitors the fluorescence signal originating in the auxiliary beam. The wavelength and fluorescence information are used to keep the laser peaked on the atomic transition by the following method: when the wavelength is determined to be off-resonance (*e.g.* due to a laser mode hop of typically 180 MHz) a signal from the computer is sent to a high-voltage amplifier that acts on a PZT mounted on a laser cavity mirror, bringing the wavelength within the atomic resonance linewidth (~ 80 MHz FWHM). The cavity mirror has a ± 1.5 GHz correction range. The peak of the atomic fluorescence is then found by randomly fine-tuning the cavity mirror. The laser was more stable using this method than any active locking technique.

The third laser L_3 (Sharp LT015MD) drives the $3D \rightarrow$ Rydberg transition ($n = 26 \div 30$) in the infrared. Unlike the first two lasers, it does not resolve the fine structure (< 4 MHz) in the upper level, but it does resolve Stark levels with different $|m|$ values in the electric field that corresponds typically to the first n, $n + 1$ anticrossing. The wavelength is kept resonant by monitoring the circular-state signal and fine-tuning the laser diode injection current every 0.1 s. The three lasers are polarized σ, π, σ, respectively.

The microwaves propagate in the direction of the atomic beam (fig. 1) until they are blocked by a grid mounted on the last plate. The microwave source that produces the $|m| = 1 \rightarrow 2$ transition operates at a power of typically 4 mW, while the second microwave runs at 2 mW. These powers are sufficient to saturate the transitions. Because the microwaves are linearly polarized, both positive- and negative-helicity circular states $m = \pm (n - 1)$ are excited.

After a mean flight time of 22 μs between the last plate and the detector, the Rydberg atoms are finally ionized. An electric-field ramp that rises from 0 to 4 kV/cm in 1.4 μs is used to discriminate the different Rydberg states by their ionization thresholds. The ionizing pulse operates at a repetition rate of 10 kHz, which corresponds to a detection efficiency of 7% of the continuous Rydberg current. For each ramp, the signal is digitized at a resolution of 8 bits and 10 ns/pt. After accumulating the signals for 1000 ionizing pulses, the data is sent to a small computer that displays it at a rate of 10 Hz.

Time-resolved ionization signals are shown in fig. 2 along with the electric-field ramp

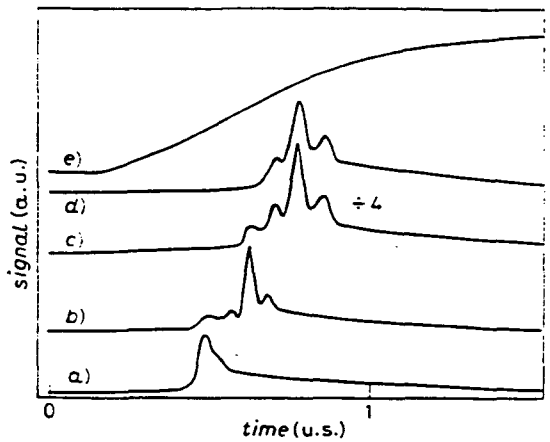


Fig. 2. – Time-resolved ionization signals. The $3D \rightarrow (n = 26,\ n_1 = 0,\ |m| = 1)$ transition shown in fig. 2*a*) occurs near the first anticrossing between the $n = 26$ and $n = 27$ manifolds (~ 130 V/cm). A microwave at 8.04 GHz transfers the population to $|m| = 2$ (fig. 2*b*)), which ionizes in a field of about 1.3 kV/cm. The adiabatic transfer to the ($n = 26$, $n_1 = 0$, $|m| = 25$) circular state (fig. 2*c*)) is made with an additional microwave source. When instead the ($n = 26$, $n_1 = 0$, $|m| = 2$) level is laser-excited, only a single microwave source is necessary to transfer the population to the circular state, but the final signal (fig. 2*d*)) is significantly weaker. Figure 2*e*) shows the time variation of the ionizing field ramp with which recordings *a*)-*d*) have been made.

(fig. 2*e*)). Figure 2*a*) shows the ionization signal corresponding to the laser-excited Stark level ($n = 26$, $n_1 = 0$, $|m| = 1$). The maximum detected signal is $6.3 \cdot 10^4$ atoms/s which corresponds to a current of $8.9 \cdot 10^5$ atoms/s. When the microwave signal at 8.21 GHz is turned on, the population is transferred to the ($n = 26$, $n_1 = 0$, $m = 2$) state whose ionization signal is shown in fig. 2*b*). This state ionizes in an electric field about 1.5 times as large as the field for the (26, $n_1 = 0$, $|m| = 1$) level [8]. Most of the population is then transferred to the circular state, whose signal is shown in fig. 2*c*), when the atoms interact with an additional microwave at 8.04 GHz. The ionization threshold corresponding to the circular peak occurs near 1.7 kV/cm, in agreement with theory [9]. The signal in fig. 2*c*) is larger than in fig. 2*b*) because a significant portion of the atoms in the $|m| = 2$ state decays (lifetime = 20 μs) in their 22 μs flight to the detector, which is not the case for the long-lived (~ 1 ms for $n = 26$) circular states. The maximum circular signal obtained corresponds to a current of $2.6 \cdot 10^6$ atoms/s. Due to the black-body transfer one also observes smaller ($n = 25$, $n_1 = 0$, $m = 24$) and ($n = 27$, $n_1 = 0$, $m = 26$) circular peaks adjacent to the main peak. The contrast between the main and adjacent circular peaks should improve when the apparatus is cooled to liquid-helium temperature. Figure 2*d*) shows the circular signal obtained when the lasers directly prepare the $|m| = 2$ state and a single microwave source is used. The expected reduction of the signal is observed in this case.

We are planning to perform high-resolution millimeter wave spectroscopy on the circular-state beam of Li atoms. We will detect the $n \rightarrow n + 1$ transition between adjacent circular levels induced by a millimeter wave applied in a cavity which will be placed in the gap between the preparation and detection regions (see fig. 1). The microwave frequency is 354 GHz for $n = 26$. We expect to benefit from several improvements over the earlier pulsed version of this experiment [4]. By using a c.w. or a high counting rate (10 kHz) detection scheme, we will improve vastly the signal-to-noise ratio and thus be able to determine the line centre to a small fraction of its width. At the same time, the density of our continuous beam will be lower than the peak density of the pulsed beams previously used, so that collective effects (dipole-dipole interactions between Rydberg atoms) will no longer affect

line shapes or positions. The narrow bandwidth of the c.w. lasers will also be exploited to selectively populate a given fine-structure component of the circular state, which will simplify its spectrum [10]. Finally a c.w. experiment is well suited for slowing the atomic beam by laser frequency chirping, a technique which should allow us ultimately to probe the circular atoms for a time comparable to their lifetime. Even a reduction of the beam velocity by a modest factor of three should yield in the present set-up circular-state transition linewidths of a few kHz, allowing for a competitive measurement of the Rydberg constant (current precision of about 10^{-10} [11]).

With small modifications to our apparatus, a c.w. circular beam of other species could be produced. However, for very heavy species it may be more convenient to use the crossed field method [12] for the circular-state preparation. For the Li experiment, we prefer the adiabatic microwave transfer method simply because no magnetic fields are used and thus Zeeman shifts which might be a problem in the high-resolution studies are easier to control. An important factor for the circular-state preparation is the availability of a convenient laser excitation scheme. For the Rydberg constant measurement we have chosen Li because its Rydberg spectrum is simple enough to be reliably linked to the Rydberg constant (due to small quantum defects in Li circular states), and it can be excited by a relatively simple excitation scheme involving only one expensive dye laser (hopefully soon replaceable by an inexpensive diode laser). By comparison, hydrogen has a simpler spectrum, but is much more difficult to prepare in circular states due to the lack of efficient lasers in the u.v.

Continuous circular atomic beams can also be useful for a variety of fundamental cavity QED experiments, some of which we are planning at the Ecole Normale Supérieure. A circular atom micromaser is an interesting application to consider. In a Rydberg atom micromaser [13] atoms crossing a high-Q superconducting microwave cavity one at a time generate a field with nonclassical properties [14]. The field statistics are inferred from the detection of the atomic states, measured after the atoms have left the cavity. In present micromasers operating with low angular-momentum Rydberg states, a large fraction of the atoms is lost due to spontaneous decay before detection, which degrades the information one can obtain on the field. Using long-lived circular atoms instead would solve this problem. Circular atoms are also required for the recently proposed quantum nondemolition measurement of small photon number fields [15]. For these studies, the atoms need to remain coupled to the field for a time on the order of milliseconds and a c.w. beam is necessary to provide a continuous monitoring of the field. Finally, very slow circular Rydberg atoms could in principle be reflected or trapped by the vacuum field of a resonant cavity [16]. Rubidium, which can be conveniently laser cooled and prepared in a Rydberg state by a three-diode laser excitation scheme-seems to be the best candidate for all these cavity QED experiments.

REFERENCES

[1] HULET RANDALL G. and KLEPPNER D., *Phys. Rev. Lett.*, 51 (1983) 1431.
[2] HULET RANDALL G., HILFER E. S. and KLEPPNER D., *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 2137.
[3] ROUSSEL F., CHERET M., CHEN L., BOLZINGER T., SPIESS G., HARE J. and GROSS M., *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 3112.
[4] GROSS M., HARE J., GOY P. and HAROCHE S., *Proceedings. Frequency Standards and Metrology*, edited by A. DE MARCHI (1988), p. 356.
[5] LIANG J., Thèse d'Etat, Université Paris VI (1986), unpublished.
[6] BIRABEN F. and LABASTIE P., *Opt. Commun.*, 41 (1982) 49.
[7] KOWALSKI F. V., HAWKINS R. T. and SCHAWLOW A. L., *J. Opt. Soc. Am.*, 66 (1976) 965.

[8] LITTMAN M. G., KASH M. M. and KLEPPNER D., *Phys. Rev. Lett.*, 41 (1978) 103.
[9] DAMBURG R. J. and KOLOSOV V. V., *J. Phys. B*, 12 (1979) 2637.
[10] HAROCHE S., HARE J., GROSS M. and GOY P., to be published.
[11] BIRABEN F., GARREAU J. C., JULIEN L. and ALLEGRINI M., *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1989) 621.
[12] DELANDE D. and GAY J. C., *Europhys. Lett.*, 5 (1988) 303; HARE J., GROSS M. and GOY P., *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988) 1938; CHERET M., ROUSSEL F., BOLZINGER T., SPIESS G., HARE J. and GROSS M., *Europhys. Lett.*, 9 (1989) 232.
[13] MESCHEDE D., WALTHER H. and MULLER G., *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985) 551; BRUNE M., RAIMOND J. M., GOY P., DAVIDOVICH L. and HAROCHE S., *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1899.
[14] REMPE G., SCHMIDT-KALER F. and WALTHER H., *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 2783.
[15] BRUNE M., HAROCHE S., LEFEVRE V., RAIMOND J. M. and ZAGURY N., *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 976.
[16] ENGLERT B.-G., SCHWINGER J., BARUT A. O. and SCULLY M. O., *Europhys. Lett.*, 14 (1991) 25; HAROCHE S., BRUNE M. and RAIMOND J. M., *Europhys. Lett.*, 14 (1991) 19.

II.C.3 — Augmentation du temps d'interaction

Comme nous l'avons dit, la solution initialement retenue pour ce faire était l'utilisation de la méthode des champs séparés de *Ramsey*. Nous avions prévu pour cela d'utiliser une seule cavité, de type *Fabry-Pérot* confocal, de 60 *cm* de longueur, et repliée à l'aide de miroirs de renvoi à 45°, pour donner finalement deux zones d'interaction situées à 30 *cm* l'une de l'autre.

Trois éléments nous ont cependant conduits à changer notre programme :

- il s'agit en premier lieu des difficultés que nous avons rencontrées dans la mise au point de la "cavité repliée" ;
- ensuite, en analysant les limitations de notre expérience préliminaire (*cf.* ci-dessus), nous sommes arrivés à la conviction qu'il était indispensable de pouvoir résoudre clairement la structure fine des transitions, ce que le dispositif de *Ramsey* avec une distance de 30 *cm* ne permettait pas ;
- enfin, l'évolution des possibilités technologiques dans le domaine **micro-onde** d'une part, et des **diodes laser** d'autre part ont rendu envisageable une solution qui ne l'était guère lorsque nous avons commencé l'excitation en continu des états circulaires.

Cette solution consiste dans l'utilisation conjointe de "cavités larges", c'est à dire dont le waist est environ 5 fois plus grand que précédemment, et du ralentissement du jet atomique du lithium, à l'aide de diodes laser balayées en fréquence.

II.C.3.a — Aspect micro-onde

Les progrès obtenus dans le domaine micro-onde, sans être entièrement déterminants, sont suffisament importants pour être brièvement présentées ici. Le "banc millimétrique" initialement développé par *P.Goy* pour l'analyse de la cavité de très grand Q utilisée dans l'expérience sur les masers à deux photons qui faisait l'objet de la thèse de *M.Brune*, a reçu deux améliorations notables.

Rappelons que ce banc d'analyse repose sur l'utilisation de deux oscillateurs à YIG de fréquence $F \sim 8 - 18\ Ghz$, qui sont asservis en phase avec une différence de fréquence de quelques MHz. L'onde millimétrique est produite par multiplication harmonique dans une diode Schottky à partir de l'onde fournie par le YIG n° 1. Par mélange harmonique, sur une seconde diode Schottky, entre cette onde millimétrique et l'onde centimétrique du YIG n° 2, on obtient des signaux R.F. à des fréquences multiples de la différence de fréquence initiale dont l'analyse permet de remonter à l'information souhaitée sur la propagation de l'onde millimétrique entre les deux mélangeurs.

- La première tient à ce qu'il permet désormais de mesurer non-seulement l'amplitude de l'onde transmise à travers une cavité — ou tout autre dispositif — mais aussi sa **phase** (*cf.* figure II.36) ce qui augmente considérablement sa sensibilité, puisque à l'aide de cet outil d'analyse **vectoriel,** on peut maintenant moyenner le signal sur des temps d'acquistion aussi longs que nécessaire pour le faire sortir du bruit, alors que ce temps était précédement limité par la largeur du filtre à Quartz ($\sim 300Hz$) servant à faire l'analyse. Cette extension

vectorielle a fait l'objet d'un brevet déposé par *P.Goy* et *M.Gross*, et qui est exploité par la société AB-MILLIMÈTRE, en collaboration avec ceux-ci.

• Cette augmentation de la sensibilité a permis une certaine progression du domaine spectral accessible dans le domaine submilimétrique qui nous intéresse, relativement limitée cependant, étant donné le très faible niveau de signal fourni par le banc vers 300 ou 500 GHz. Cette progression est cependant devenue spectaculaire en adjoignant au banc un oscillateur à diode GUNN fonctionnant autour de 96 GHz, qui est asservi en phase sur l'oscillateur YIG n° 1, et qui est suivi par un mélangeur spécifique, prévu pour fonctionner en tripleur, mais qui peut aussi être utilisé pour générer les harmoniques $4, 5, 6 \cdot 10$, la détection étant faite comme précédement, en utilisant toute la souplesse d'utilisation et la sensibilité du banc millimétrique vectoriel.

Ces deux améliorations permettent actuellement de couvrir (partiellement) le domaine submillimétrique jusqu'à environ 1 THz avec une dynamique de l'ordre de 70 dB à 500 GHz (*cf.* figure II.36) sans avoir à recourir aux carcinotrons, d'utilisation pénible et de stabilisation difficile. Elle nous fournissent un outil très efficace aussi bien pour la synthèse de la fréquence utilisée pour induire la transition (la puissance disponible, quoique faible, est toujours suffisante pour les atomes), que pour l'analyse des cavités micro-onde. Cette dernière possibilité sera indispensable pour l'expérience ultime, ainsi que nous l'avons montré ci-dessus.

En particulier, il été possible, grâce à cet outil, de mettre au point de nouvelles cavités résonantes, toujours de type *Fabry-Pérot*, mais qui ne sont plus utilisées en position confocale, mais au contraire dans une position où la distance entre les miroirs, toujours de l'ordre de quelques centimètres, est très courte en comparaison du rayon de courbure du miroir sphérique qui vaut $R_{cc} = 9\ m$ dans les cavité dont nous disposons. Cette géométrie, assez proche de celle du *Fabry-Pérot* plan, est relativement délicate d'utilisation dans la mesure où elle peut facilement devenir instable, mais elle conduit à des waist dont l'expression est :

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda\left(L(R_{cc} - L)\right)^{1/2}}{\pi}} \simeq w_0^{conf.} \left(\frac{R_{cc}}{L}\right)^{1/4} . \qquad \text{(II.C-1)}$$

où $w_0^{conf} = \sqrt{\lambda L/\pi}$ est le waist que l'on obtiendrait pour une cavité de même longueur L, mais semi-confocale, c'est à dire avec $R_{cc} = 2L$

On trouvera sur la figure II.36 un shéma du montage utilisé pour la caractérisation de cette cavité, et un exemple de courbes amplitude-phase obtenues, correspondant à un facteur de qualité $Q \sim 62\,000$ à 270 GHz.

Cette modification des cavités, qui nous donne d'ores et déjà un gain d'un facteur 5 sur le temps d'interaction, n'est cependant pas suffisante à elle-seule pour conduire à la résolution voulue, et nous prévoyons de les utiliser sur un jet de lithium **ralenti** à l'aide de diodes laser à 670 nm.

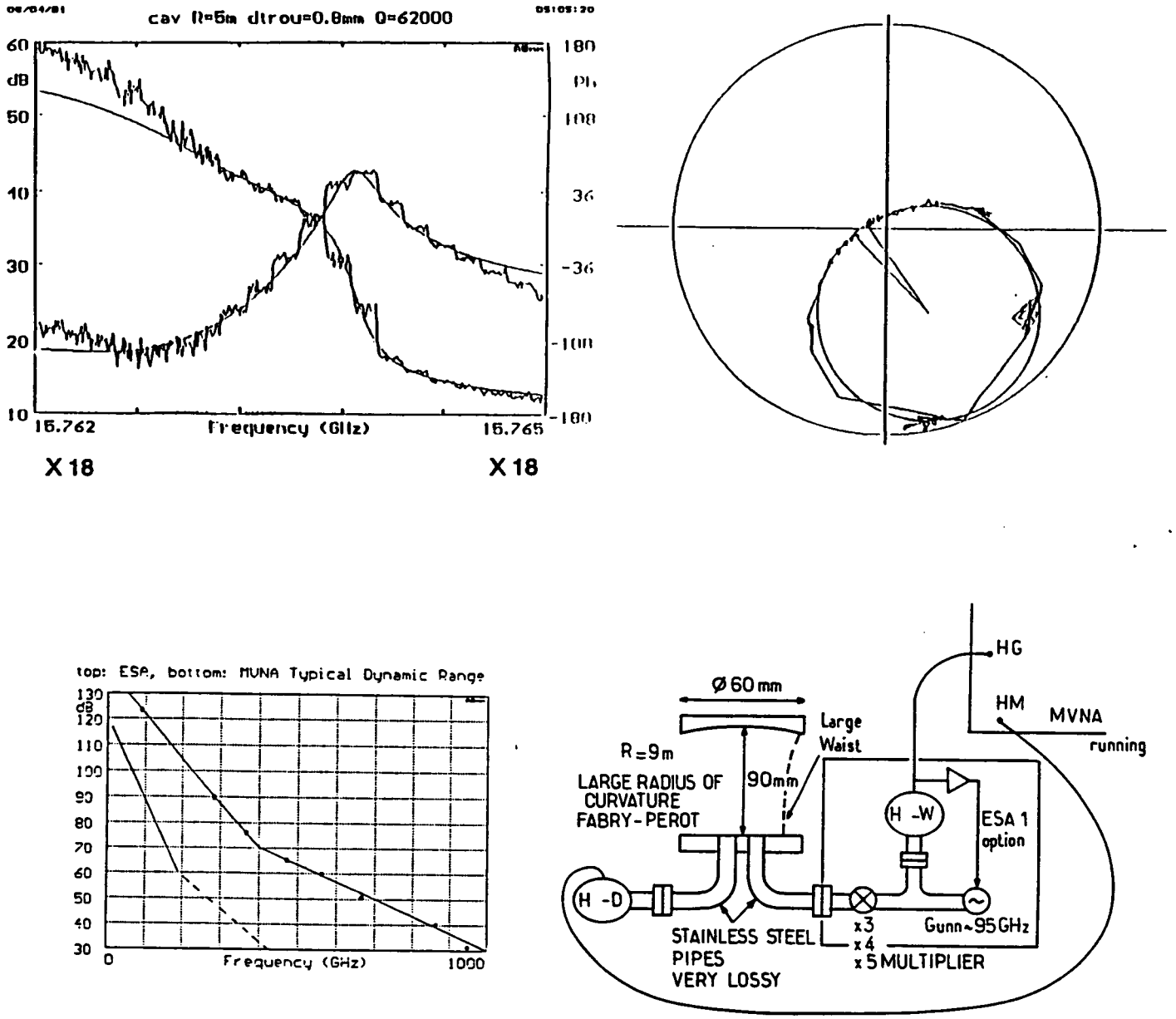


Figure n° 36 *Haut : Analyse amplitude-phase de la cavité de "grand waist". Bas : Dynamique du banc millimétrique avec la diode Gun multipliée, et détails du montage de la cavité.*

II.C.3.b — Ralentissement laser du lithium

i) Contexte général

Comme nous l'avons montré, la mise sur le marché des diodes laser émettant à cette longueur d'onde nous a permis, en plusieurs étapes, d'éliminer un des deux lasers

à colorants pour l'excitation des états de *Rydberg* du lithium. Le progrès technologique sur ces diodes-laser visibles, motivé par les nombreuses applications commerciales à large diffusion envisageables (c'est à terme l'ensemble du marché du laseer hélium-néon qui est visé), a été — et sera vraisemblablement encore — relativement rapide.

Aussi peut-on envisager de ralentir le jet de lithium à l'aide de ces diodes avec une efficacité suffisante pour gagner un facteur 10 à 20 sur la vitesse thermique qui est de l'ordre de 2000 m/s. Avec un waist de 15mm et une vitesse de 150 m/s on a aurrait ainsi un temps d'interaction de l'ordre de 0.1 ms qui certes reste encore inférieur à la durée de vie, mais doit permettre de résoudre la structure fine des transitions pour $n \sim 25 - -30$.

Les principaux paramètres utiles pour le ralentissement laser du lithium sont données dans le tableau ci-dessous, avec ceux des autres alcalins qui sont rappelés à titre comparatif.

On voit que ses caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques rendent le projet relativement difficile, et pourquoi il est important que le facteur de déccélération nécessaire soit relativement modeste. Dans ce contexte plutôt défavorable, et étant donné :

- la relative complexité d'une expérience de ralentissement laser,
- le nombre des autres éléments auxquels elle vient se rajouter dans notre projet, on comprend bien la nécessité de choisir les conditions expérimentales les plus simples possibles. D'où l'intérêt d'utiliser les diodes laser d'une part, et le choix que nous avons fait de la méthode dite de "balayage en fréquence" (frequency chirping).

Nous avons donc réalisé une première expérience de ralentissement laser du lithium, sur un montage entièrement distinct de celui employé pour les expériences précédemment décrites. Cette expérience a fait l'objet du stage pré-doctoral de *M. Weidemüller* dans notre équipe, et comme elle a eu lieu durant mon Service National, je n'y ai pas participé directement, si ce n'est sur le problème des sources laser utilisées, puisque le travail qui m'était confié durant cette période à l'ETCA portait précisément sur l'affinement spectral des diodes-laser visibles.

ii) Sources laser à 670 nm

Les meilleures diodes laser actuellement disponibles à la longueur d'onde de la transition 2S→2P du lithium sont essentiellement de deux types :

- les diodes TOSHIBA TOLD 9211 que nous avons utilisées pour l'excitation laser des états de *Rydberg*, dont la puissance maximale est de l'ordre de 5 mW, sont relativement bien monomodes, et dont la largeur spectrale libre est de l'ordre de MHz,
- les diodes TOSHIBA TOLD 9215, apparues plus tard, dont la puissance maximale est portée à 10 mW, et dont la largeur spectrale libre est comparable, mais qui semblent nettement moins monomodes.

Ces diodes ont en commun de subir de fréquents sauts de mode lorsqu'on balaie le courant, ce qui rend difficile de les amener à la fréquence de résonance atomique. On a donc utilisé la contre-réaction d'une simple lame de verre non-traitée (lamelle de microscope) placé entre la diode et l'objectif, c'est à dire à quelques centaines de μm et positionnée à l'aide d'une cale piézo-électrique, pour sélectionner l'un des modes longitudinaux.

ATOM	H(1)	Li(7)	Na(23)	K(39)	Rb(85)	Rb(87)	Cs(133)
Z	1	3	11	19	37	37	55
M (g)	1.67E-24	1.17E-23	3.82E-23	6.47E-23	1.41E-22	1.44E-22	2.21E-22
I	0.5	1.5	1.5	1.5	2.5	1.5	3.5
% ABUNDANCE	99.985	92.58	100	93.1	72.15	27.85	100
HFS (MHz)	1420	803.5	1771.6	461.7	3035.7	6834.7	9192.6
S(1/2)-P(1/2) (A)	1216	6707.9	5895.9	7699.0	7947.6	7947.6	8943.5
TAU (nsec)	1.6	27.2	16.1	27.8	28.1	28.1	34.0
GAMMA (MHz)	99.47	5.85	9.89	5.72	5.66	)5.66	4.68
ISOTOPE SHIFT (MHz)						77	
S(1/2)-P(3/2) (A)	1216	6707.8	5890.0	7664.9	7800.2	7800.2	8521.1
TAU (nsec)	1.6	27.2	16.1	27.8	27.0	27.0	30.5
GAMMA (MHz)	99.47	5.85	9.89	5.72	5.89	5.89	5.22
ISOTOPE SHIFT (MHz)						80	
			CHIRPED COOLING				
DEL V (cm/sec)	325.603	8.479	2.947	1.336	0.602	0.589	0.352
ACC (cm/sec**2)	1.02E+11	1.56E+08	9.15E+07	2.40E+07	1.12E+07	1.09E+07	5.78E+06
NU DOT (MHz/msec)	8.37E+06	2324	1554	314	143	140	68
OVEN TEMP (K)	300	1000	750	600	500	500	380
V(MST PRB) (cm/sec)	272486	188552	90207	61976	38325	37882	26705
DOP SHIFT (MHz)	22408	2811	1532	809	491	486	313
# PHOTONS N	837	22238	30611	46385	63613	64357	75793
STOP d (cm)	0.365	114	44	80	66	66	62
STOP t (msec)	2.68E-03	1.21	0.99	2.58	3.44	3.48	4.62
V PERP (cm/sec)	9419	1264	516	288	152	149	97
COOL LIMIT (mK)	2.387	0.140	0.237	0.137	0.141	0.141	0.125
• • (cm/sec)	769	71	51	30	20	20	15
RECOIL LIMIT (uK)	643	3.033	1.201	0.418	0.185	0.181	0.099
I(SAT) (mW/cm**2)	7235.89	2.54	6.33	1.66	1.62	1.62	1.10
# PHOTONS/SEC/mW	6.12E+14	3.37E+15	2.96E+15	3.86E+15	3.92E+15	3.92E+15	4.29E+15

Si le paramètre puissance est évidement très important, ces diodes se distinguent surtout par leurs propriétés de stabilité et de sensibilité à la contre-réaction optique ("feedback") très différentes. En effet les moins puissantes sont relativement stables, et restent bien monomodes lorsqu'on déplace cette lamelle ; par contre, les autres passent par des domaines important d'instabilité, qui se traduit par du "mode-hoping" et aussi par la remontée des oscillations de relaxation qui donnent naissance à des "bandes latérales" situées à quelques GHz de la fréquence centrale. Corrélativement, ce sont les diodes les plus puissantes qui sont les plus sensibles au feedback optique, et la simple réflexion de quelques pourcent sur la face d'entrée de l'objectif de colimation suffit à augmenter ou diminuer leur largeur spectrale d'un facteur supérieur à 3. Cependant, ni les unes ni les autres ne se prètent vraiment aux méthodes de contre-réaction optique résonante sur un *Fabry-Pérot* de grande finesse qui se sont montrées si efficaces sur les diodes-laser infrarouge à 830, 1300, ou 1550 nm.

En définitive, c'est la contre-réaction optique sur un simple réseau de diffraction que nous avons utilisé, en nous inspirant fortement du dispositif utilisé par *T.Hänsch* à Munich. Le principe en est relativement analogue à celui du laser en cavité étendue précédemment décrit, si ce n'est que la diode-laser n'est plus traitée antireflet, et que le réseau de diffraction est placé à une distance aussi courte que possible de la diode, essentiellement afin que l'intervalle entre ordres de la cavité ainsi constituée soit aussi grand que possible.

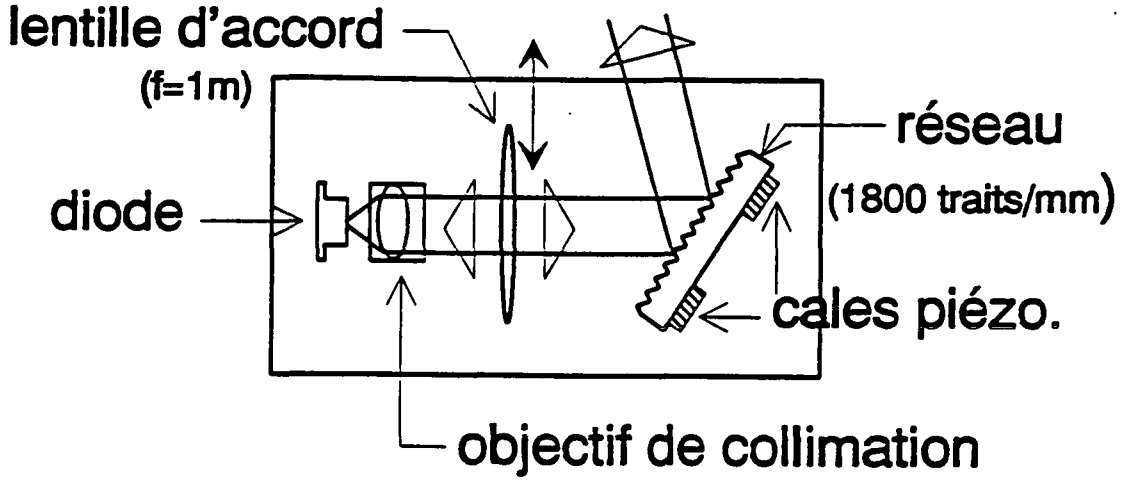


Figure n° 37 *Montage de la diode-laser sur réseau (Echelle~ 1).*

Le schéma du montage effectivement utilisé est donné sur la figure II.37 ; il comporte essentiellement :

- la diode laser — seules les diodes TOLD 9215 donnent des résultats réellement satisfaisants — montées sur le module à effet *Peltier* habituel, destiné à sa régulation

en température ;

- un objectif asphérique de collimation, d'ouverture aussi grande que possible, tant pour récupérer un maximum de puissance que pour maximiser l' effet de contre-réaction, et de courte focale (8.5 *mm* pour l'objectif MELLES-GRIOT 06GLCXXX) ;
- une lentille de grande focale (~ 1 *m*) montée sur un déplacement micrométrique XY.
- un réseau de diffraction de 1800 traits par millimètre, monté sur des cales piézo-électriques.

Après un réglage grossier de l'alignement optique général, de l'angle d'incidence sur le réseau en sorte que la lumière diffractée dans l'ordre un retourne vers la diode, et l'ajustement de la focalisation (le faisceau doit être rigoureusement parallèle au niveau du réseau), ces trois éléments sont collés, et ne sont plus retouchés. Le rapport élevé entre les focales des deux lentilles utilisées permet, en déplaçant la lentille de grande focale, un réglage très fin de l'angle d'incidence sur le réseau, afin d'une part d'optimiser le couplage du faisceau de retour dans la diode (déplacement parallèle aux traits du réseau) et d'autre part de régler approximativement la fréquence sélectionnée par le réseau (déplacement perpendiculaire). La puissance est finalement extraite de la cavité par l'intermédiaire de la réflexion d'ordre zéro sur le réseau, d'où l'intérêt d'utiliser un réseau dans lequel cette réflexion soit importante, c'est à dire de travailler en dehors de l'angle de blaze, ou d'utiliser un réseau holographique.

Lorsque tout est réglé, on observe un abaissement important (jusqu'à 30%) du courant de seuil du laser en dessous du seuil correspondant à la diode "solitaire" ; dans ce régime, le laser est effectivement un laser en cavité étendue analogue au précédent, et les facettes de la diode jouent simplement le rôle d'un étalon solide intracavité (dont l'épaisseur optique dépend toutefois du courant d'injection). Il est alors très monomode et aisément balayable. Lorsqu'on passe au dessus du seuil de la diode solitaire, ces caractéristiques sont un peu moins bonnes, mais c'est cependant dans ce régime qu'il nous faut travailler, pour obtenir une puissance de sortie suffisante.

La figure II.38 présente des spectres de la transition 2S→2P dans le lithium, obtenus en enregistrant la fluorescence en fonction de la fréquence du laser. Le premier a été obtenu en balayant, par l'intermédiaire du courant d'injection, une diode laser TOLD 9211 "libre", telle qu'elle est utilisée pour le premier échelon dans l'expérience de spectroscopie des états circulaires du § II.c.2.b. Les deux autres, correspondant aux deux composantes de structure fine, ont été obtenus à l'aide d'un laser affiné par feedback que nous venons de décrire, et dont la fréquence est balayée en agissant simplement sur les cales piézo-électriques portant le réseau. On observera par exemple que la structure hyperfine de l'état $2P_{1/2}$ — soit 95 Mhz — est clairement résolue avec ce laser. La largeur apparente des raies sur ces deux derniers spectres, enregistrés sur l'écran d'un oscilloscope, est essentiellement imputable au temps de réponse de la détection, et à l'effet Doppler résiduel.

Nous avons utilisé deux systèmes identiques et focalisé leur faisceaux sur un même détecteur rapide pour les faire battre. Avec une différence de fréquence de 0.2 GHz, et les deux diodes n'étant pas asservies entre-elles, nous le signal de battement obtenu a une largeur, limitée par l'analyseur de spectre, inférieure au MHz (*cf.* figure II.39), ce qui est largement suffisant pour notre expérience, puisque la largeur naturelle de la transition est

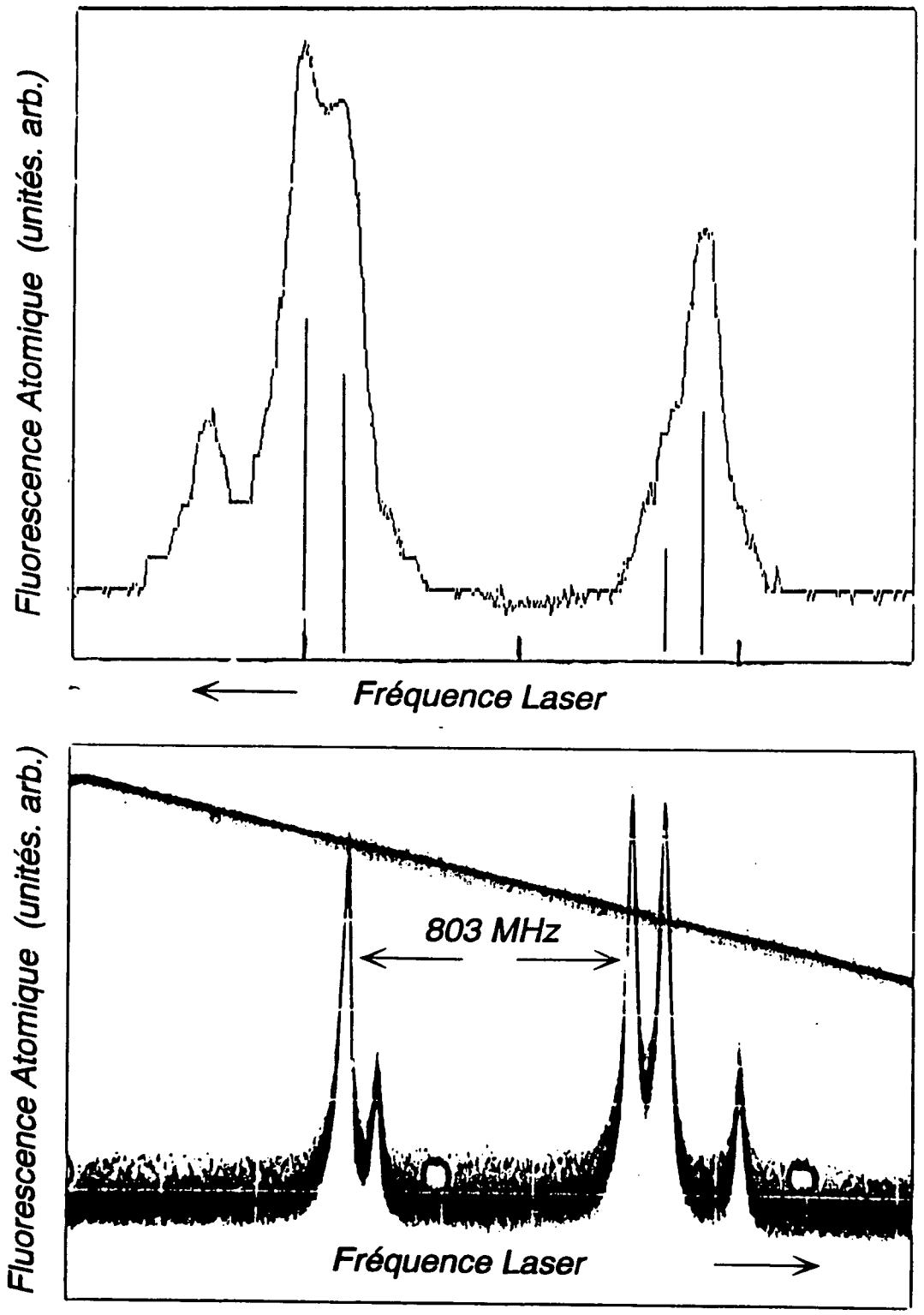


Figure n° 38 *Spectre de la transition* $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ *du Lithium 7 enregistré : en haut) avec la diode TOLD 9211 libre, et en bas) avec la diode TOLD 9215 afinée sur réseau.*

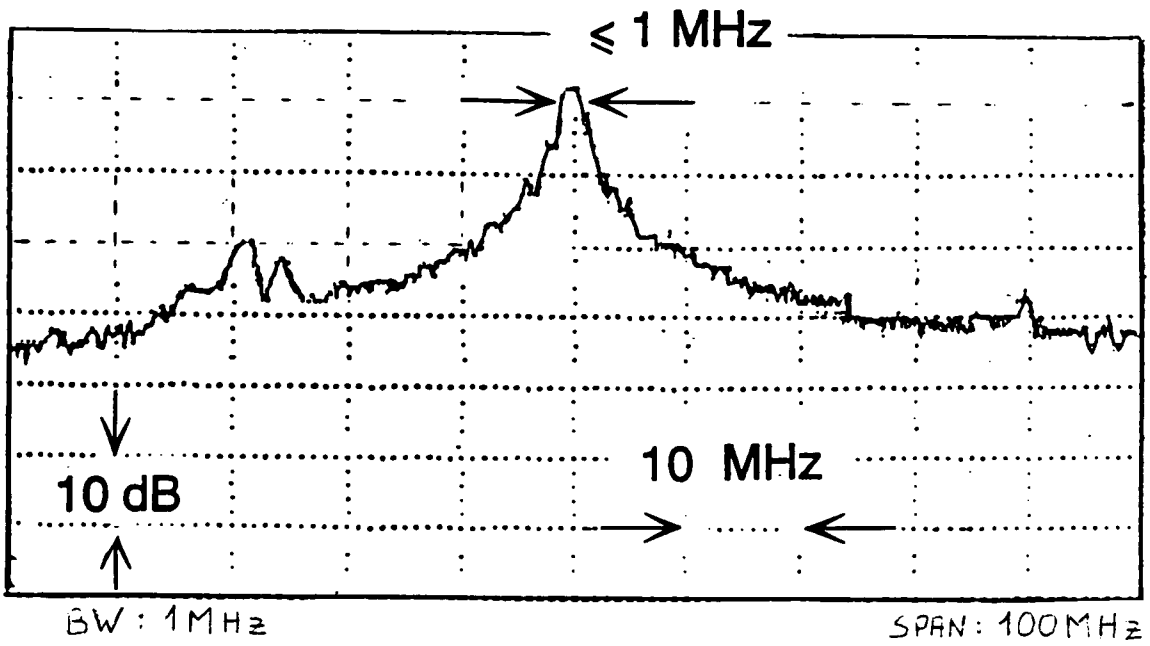


Figure n° 39 *Spectre de battement de deux diodes-laser sur réseau.*

de 6 MHz. On pourrait toutefois améliorer cette détermination de la largeur effective de ce laser en réalisant un asservissement de fréquence des deux systèmes l'un sur l'autre, afin de stabiliser la différence de fréquence, et d'éliminer ainsi l'élargissement apparent dû à ses fluctuations.

Pour réaliser le ralentissement, il nous faut alors balayer la diode laser ainsi stabilisée sur une largeur de l'ordre de 2 GHz correspondant à la largeur *Doppler* dans le jet. Cela est réalisé en faisant varier la longueur de la cavité étendue du laser à l'aide des cales piézo-électriques. Comme l'intervalle de fréquence est relativement important, il est en outre nécessaire de faire varier simultanément l'angle d'incidence sur le réseau, sous peine de faire sauter le mode du laser. Cela est réalisé très simplement en appliquant des tensions légèrement différentes sur les deux cales piézo-électriques qui portent le réseau, et dont le rapport est ajusté empiriquement à l'aide d'un potentiomètre. On peut ainsi balayer continument un même mode du laser sur un intervalle de fréquence de 4 GHz environ, comme le montre la figure II.40. Le taux de répétition de ce balayage est toutefois limité à 0.5 kHz environ par la constante de temps RC de l'amplificateur haute-tension et des éléments piézo-électriques utilisés...

La puissance fournie par ce laser est finalement de l'ordre de 3 mW au maximum, ce qui n'est pas tout à fait suffisant pour réaliser confortablement l'expérience de ralentissement dans de bonnes conditions, l'intensité né cessaire pour saturer la transition étant de l'ordre de 2.6 mW/cm^2. D'autres progrès sont cependant possibles sur ce point, et on peut notament envisager d'injecter la diode affinée dans des diodes de 10 mW libres, afin de disposer à la fois de la largeur spectrale de la première et de la puissance nominale des secondes. Il est par ailleurs vraissemblable que des diodes plus puissantes seront

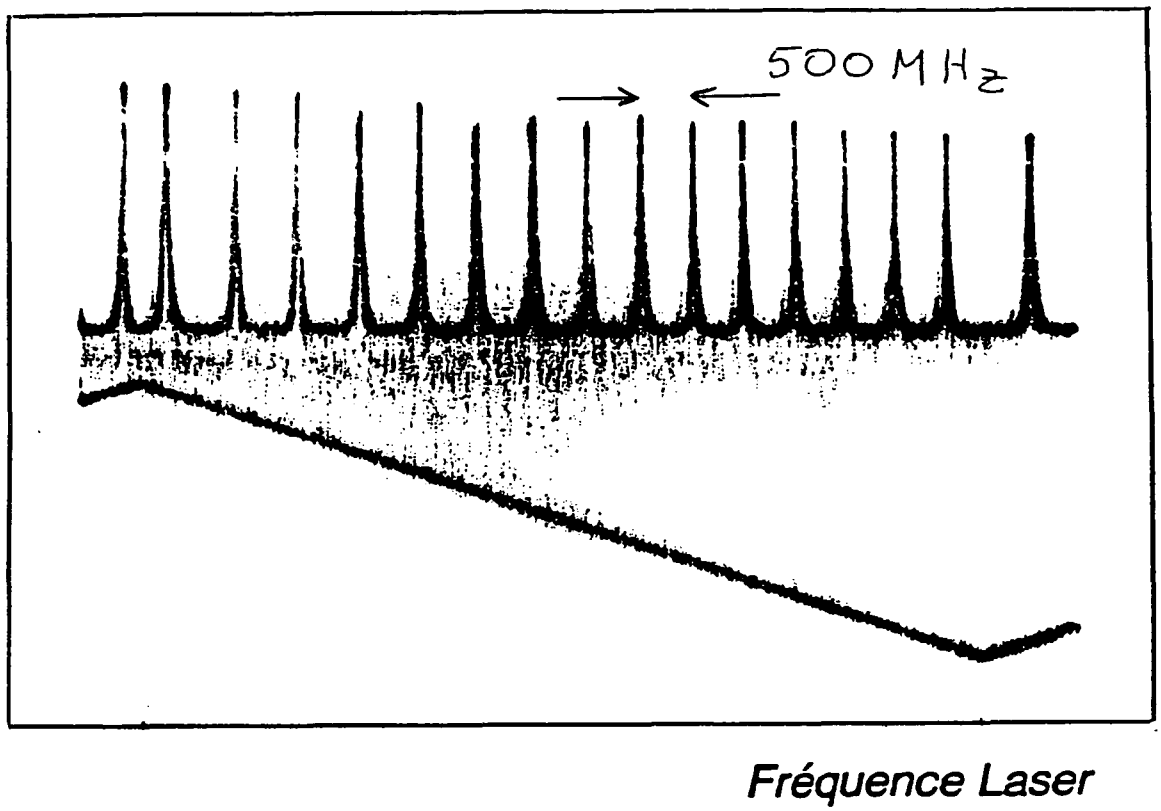


Figure n° 40 *Analyse, par un Fabry-Pérot fixe, de la diode sur réseau balayée en fréquence.*

prochainement disponibles[1], ce qui permettrait de les utiliser directement avec ou sans affinement par feedback selon leur caractéristiques spectrales...

iii) Premiers signaux de Ralentissement

Nous avons donc, avec les lasers que nous venons de décrire, réalisé un première expérience de ralentissement, dont nous allons décrire les grandes lignes et présenter les premiers résultats.

La transition utilisée est donc la transition 2S → 2P (raie D) du lithium, dont la structure fine et hyperfine — pour le lithium 7 ($I = 3/2$) — est rappelée sur la figure II.41. La transition "cyclante" choisie pour le ralentissement est donc la transition "fermée" $2S_{1/2}$ F = 2, $m_F = 2$ → $3P_{3/2}$ F = 3, $m_F = 3$, sur laquelle la force d'oscillateur est la plus grande, correspondant à l'intensité de saturation que nous avons donnée. L'autre transition indiquée par une flèche sur cette figure est la transition dite "de repompage", $2S_{1/2}$ F = 1 → $3P_{3/2}$ F = 0, 1, 2, qui permet de coupler au laser de ralentissement les

[1] Il existe actuellement des diodes de 20 *mW* à 685 *nm* que l'on pourrait refroidir, et SONY propose même des réseaux de 100 *mW* à 670 *nm*...

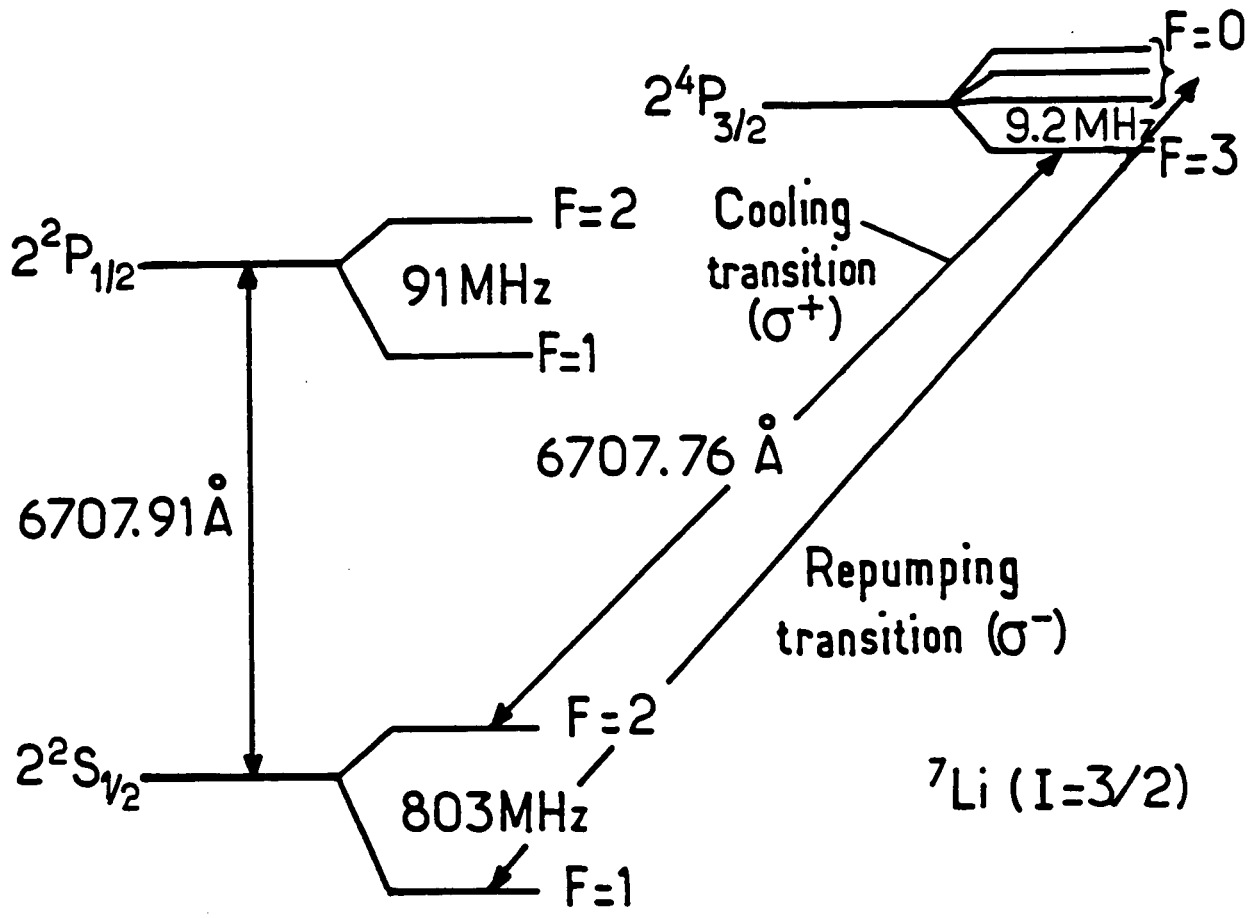


Figure n° 41 *Stucture fine et hyperfine des niveaux impliqués dans le ralentissement du Lithium.*

atomes qui sont initialement dans l'état $2S_{1/2}$ F = 1, et de repomper — au sens habituel — les atomes retombés dans cet état par émission spontanée (la polarisation circulaire n'étant jamais parfaite, la transition de ralentissement n'est pas complètement fermée).

Le principe général du ralentissement *Doppler* par balayage de fréquence est bien connu et ne sera pas rappelé. Le montage expérimental, dont le schéma est donné sur la figure II.42, s'organise comme suit :

- Le jet effusif de lithium, produit à l'aide d'un four analogue à celui décrit au II.A.42, et collimaté à l'aide d'un diaphragme refroidi à l'azote liquide, se propage horizontalement dans une enceinte à vide de 1 *m* de long.
- Superposés avec lui, mais dirigés en sens contraire, se trouvent les deux faisceaux lasers utilisés pour le ralentissement, dont le laser "cyclant", le plus intense, est polarisé circulairement, et le laser de repompage, est une diode TOLD 9211 non affinée, et dont le

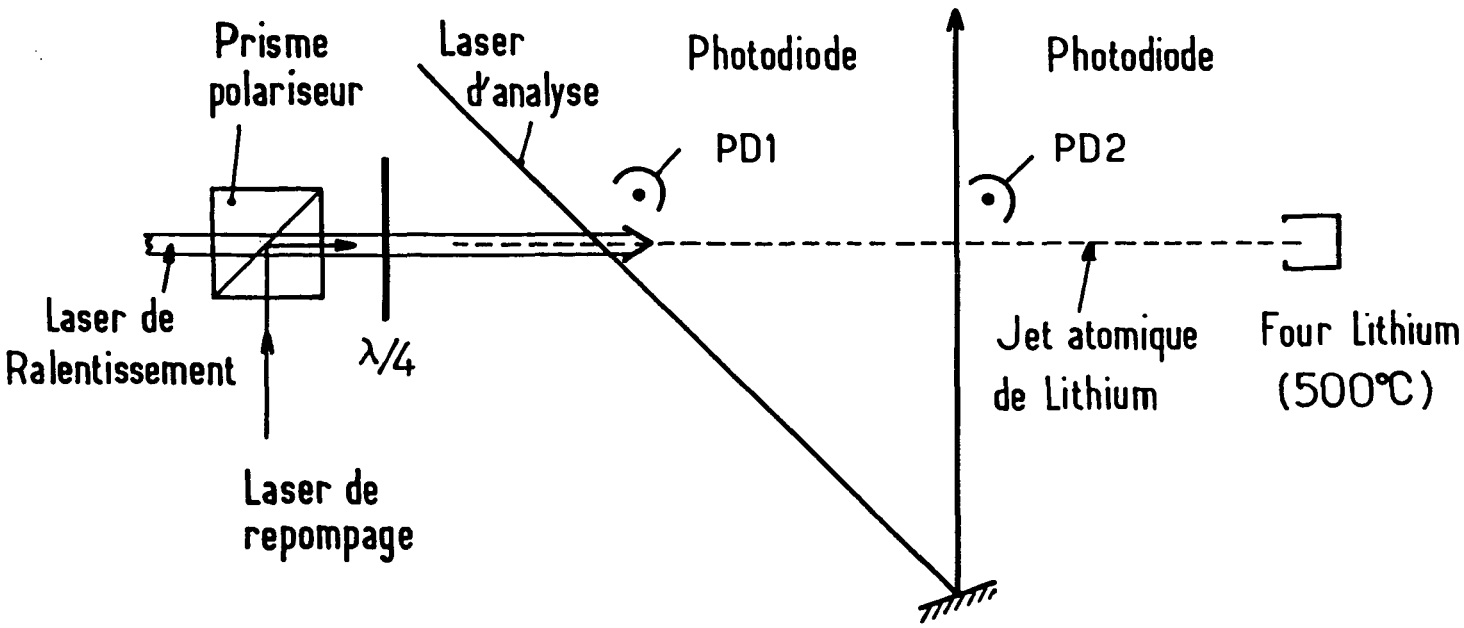


Figure n° 42 *Schéma de principe de l'expérience de ralentissement.*

mode est contrôlé à l'aide d'une lamelle (*cf.* cidessus).

• La fréquence de ces deux lasers est balayée en dents de scie, à l'aide d'un générateur de fonctions numérique piloté par ordinateur, sur un intervalle d'un peu moins de 2 GHz. Elle passe successivement à résonance sur des classes de vitesses de plus en plus lentes, et reste ainsi constamment à résonance avec ceux des atomes qui ont été effectivement ralentis. Durant ce balayage, la différence de fréquence entre les deux lasers est maintenue proche de 800 MHz, qui est l'intervalle de structure hyperfine de l'état fondamental.

L'analyse du ralentissement obtenu est faite de la façon suivante :

- Un troisième laser (diode TOLD 9215 affinée par feedback sur réseau), est utilisé pour l'analyse de la distribution des vitesses dans le jet, croise celui-ci en deux points, où sont situées deux photodiodes — appelées PD1 et PD2 — qui mesurent la fluorescence qu'il induit dans le jet. Au niveau de PD1 il fait un angle de 45° avec le jet, ce qui permet de sonder le profil *Doppler*, tandis qu'au niveau PD1 il est perpendiculaire au jet, ce qui fournit un marqueur correspondant aux vitesses longitudinales nulles.
- La fluorescence détectée par les deux photodiodes est mesurée durant chaque balayage, et elle est accumulée dans un boxcar digital, cette procédure étant réitérée pour différentes fréquences du laser d'analyse.
- En traçant alors l'intensité de fluresecnce détectée en fin de balayage alors que les lasers de ralentissement sont mis hors résonance, en fonction de la fréquence du laser

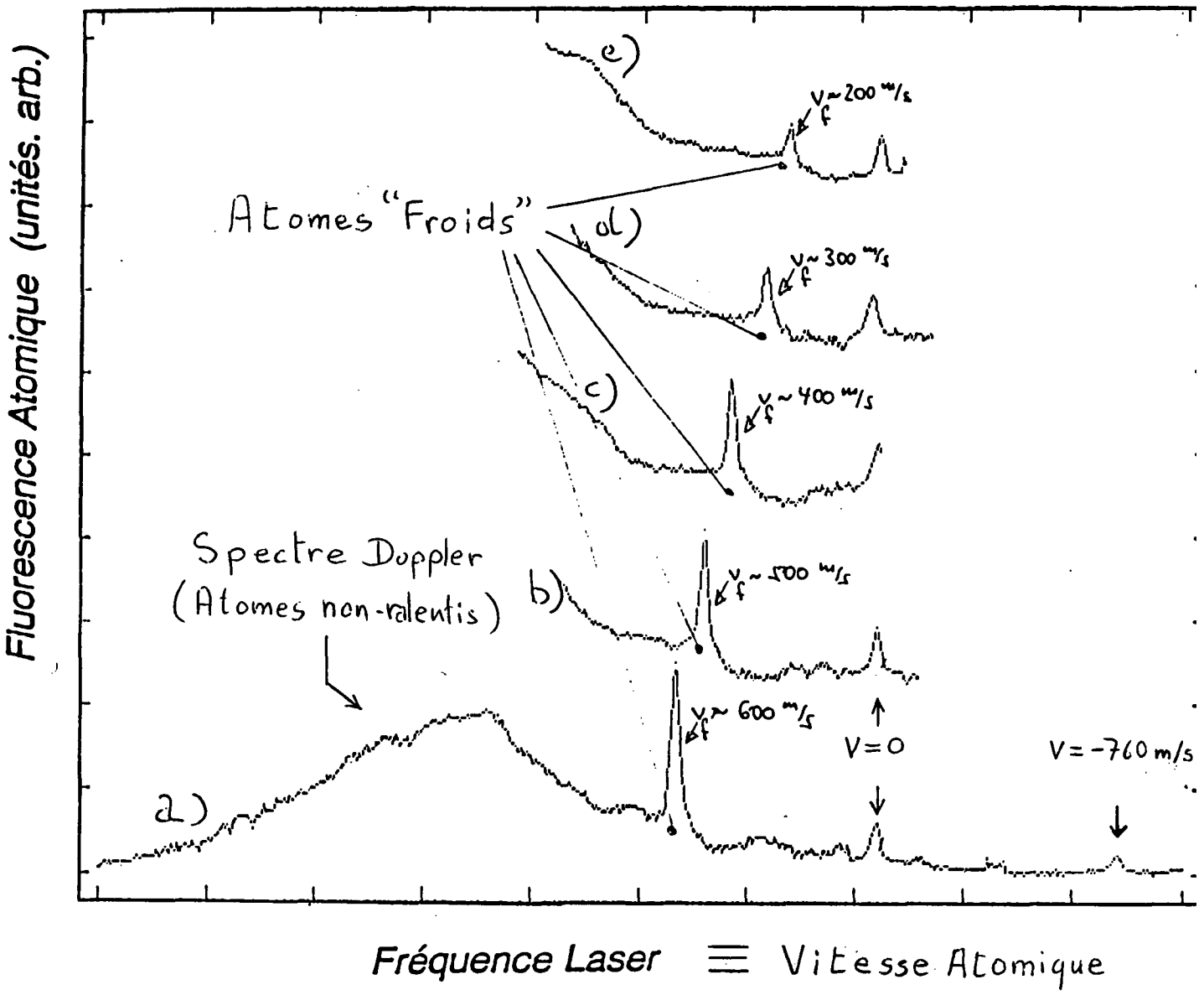


Figure n° 43 *Spectres de fluorescence obtenus dans l'expérience de ralentissement : l'intensité détectée en fonction de la fréquence du laser d'analyse permet de reconstituer la distribution des vitesses dans le jet.*

d'analyse, on obtient des spectres tels que ceux de la figure II.43, qui donnent une bonne image de la distribution des vitesses longitudinales dans le jet.

Sur ces spectres, on reconnait d'une part une "bosse" assez large, correspondant à la distribution maxwellienne des vitesses pour les atomes rapides (*i.e.* non ralentis), et un certain nombre de "pics" plus pointus.

Deux de ces pics sont les marqueurs obtenus à l'aide de la photodiode PD2,

représentant la vitesse nulle, mais correpondant aux deux composantes de structure hyperfine de l'état fondamental, et ils sont donc séparés par un intervalle de 803 MHz. Ils permettent de définir l'échelle des fréquences sur le reste du spectre, leur séparation correspondant à $\sqrt{2} \times 803 = 1\,136\ MHz$ — le facteur $\sqrt{2}$ venant de l'angle de 45° — ce qui correspond, sur la transition de ralentissement, à une vitesse de 761 m/s.

On observe enfin un troisième pic, dont la position est différente sur ces différents spectres, obtenus pour des rampes de ralentissement de vitesse décroissante (de a) à e)) en fin de balayage. Ce pic correspond aux atomes ralentis, dont la vitesse finale dépend effectivement du moment où ils quittent la résonance avec le laser de ralentissement. En raison de la faible puissance actuellement disponible l'efficacité — en nombre d'atomes — de ce ralentissement est relativement faible, et la distribution des atomes rapides n'est pas sensiblement modifiée. On observe cependant que l'on a pu ramener la vitesse d'un certain nombre d'entre eux à moins de 250 m/s. Notons par ailleurs que :

- La faible largeur de ce pic montre que le ralentissement obtenu s'accompagne, comme c'est bien connu, d'un "refroidissement" de la distribution des vitesses longitudinales.
- La hauteur du pic d'atomes lents diminue en même temps que la vitesse limite ontenue, ce qui n'est pas du à une diminution d'efficacité, mais à une augmentation bien connue de la divergence du jet, puisque les vitesses atomiques transverses ne sont pas modifiées. En raison précisément de ce phénomène de divergence, le taux d'atomes ralentis est nettement supérieur à ce que suggère le rapport des aires des différents pics.

En définitive, nous avons pu démonter qu'il était possible, par la méthode que nous avons choisie, de ralentir sans de trop grandes difficultés les atomes de lithium à des vitesses suffisament faibles. Nous comptons bien sûr augmenter la puissance disponible sur le laser de ralentissement, et à mettre en place un système de collimation du jet ralenti ("mélasse transverse") afin d'obtenir un flux d'atomes lents plus important pour notre expérience de spectroscopie.

II.C.4 — Bilan et Perspectives des travaux expérimentaux

Pour conclure cette partie expérimentale, nous pouvons rappeler brièvement les principaux acquis de nos expériences et présenter les perspectives immédiates de la spectroscopie des états circulaires du lithium :

- En premier lieu, ces travaux nous ont permis d'acquérir une certaine maîtrise des diverses techniques propres à la physique inhabituelle des états circulaires, dont la nouvelle méthode de préparation que nous avons démontrée est un bon exemple.
- D'autre part, notre expérience préliminaire de spectroscopie des états circulaires nous a permis en quelque sorte d'établir la faisabilité du projet de spectroscopie de haute résolution sur ces états, et nous a permis de dégager clairement les conditions expérimentales (champs exterieurs *etc...*) et les exigences à remplir (structure fine résolue *etc...*) pour mener à bien une véritable métrologie de la Constante de *Rydberg*.
- Nous avons démontré la faisabilité d'une excitation continue des états circulaires, et expliqué les nombreux avantages qu'elle présentait. Notons que nous avons pu récement refroidir des nouvelles diodes PHILLIPS OF ? ? ? ? données pour 635 *nm* à la température de l'azote liquide, et les amener ainsi à la longueur d'onde du deuxième échelon (610 *nm*), ce qui doit permettre de s'affranchir du dernier laser à colorant, et de réaliser cette excitation à l'aide de diodes laser uniquement.
- Nous nous sommes dotés des moyens techniques micro-onde qui doivent permettre de contrôler au mieux les conditions de fonctionnement des cavités, et donc d'éliminer les effets systématiques qu'elles peuvent induire. Le nouveau système de génération de l'onde millimétrique, d'une utilisation plus aisée, doit aussi à terme permettre une meilleure couverture du spectre, et rendre accessible un plus grand nombre de transitions. Nous avons pu ainsi développer des cavités de grand waist, qui permettent à elles seules de gagner un facteur important sur le temps d'interaction.
- Nous avons établi la possibilité de ralentir le lithium en utilisant des diodes-laser actuellement disponibles, et nous travaillons à l'amélioration de notre montage, afin de mieux caractériser le ralentissement obtenu, et de rendre le jet ralenti utilisable pour l'excitation puis la spectroscopie des états circulaires.
- Le schéma de principe de l'expérience complète serait alors celui donné sur la figure II.44. Il reste encore à réunir tous ces éléments, et à en pousuivre le travail de fiabilisation, pour obtenir finalement des résonances ayant la largeur de l'ordre du kHz convoitée, à partir desquelles le travail métrologique proprement dit pourra commencer...

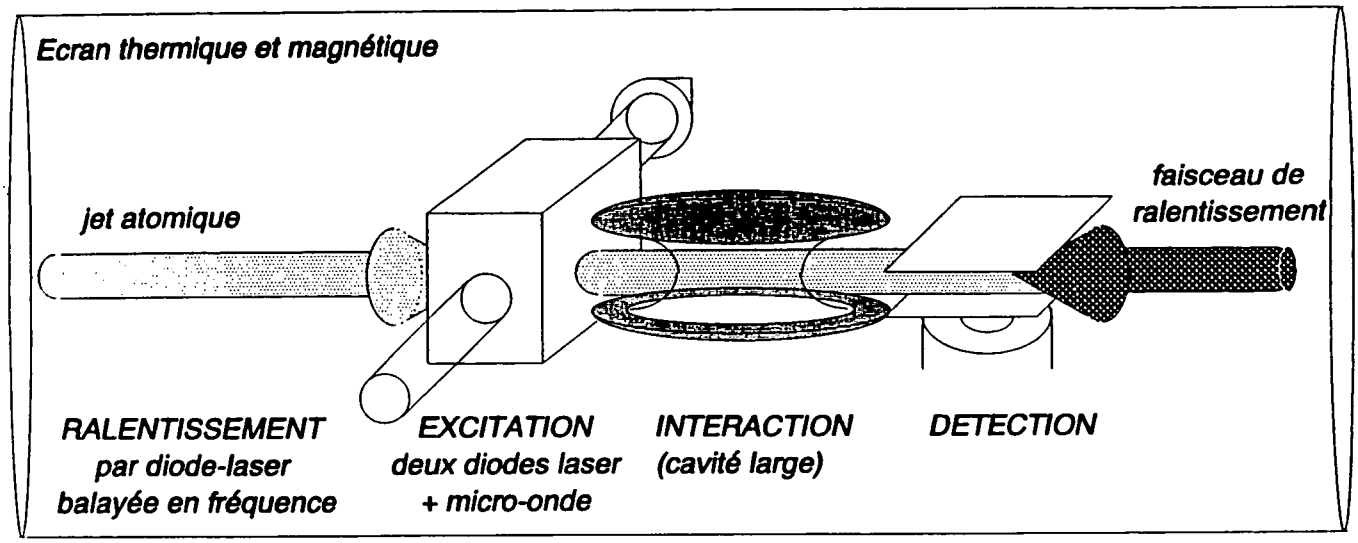


Figure n° 44 *Shéma de principe de l'expérience finale*

TROISIÈME PARTIE

Calcul détaillé des fréquences de transition entre États Circulaires

CHAPITRE III.A

INTRODUCTION

III.A.1 — Position du Problème

Après avoir étudié les principales propriétés d'atomes préparés dans des états circulaires, détaillé leur comportement dynamique dans des champs électriques et magnétiques (quasi-)statiques ou leur interaction avec le rayonnement électro-magnétique, nous avons expliqué l'intérêt spectroscopique de tels systèmes, et nous avons démontré expérimentalement la faisabilité d'une expérience de spectroscopie de très haute résolution des transitions entre états circulaires, pouvant conduire des mesures d'une précision relative de l'ordre de 10^{-10} voire 10^{-11}. Nous allons maintenant exposer, aussi complètement que possible, la façon dont on peut relier les mesures de fréquences de transitions à la valeur de la Constante de *Rydberg*. Cette étude doit bien sûr justifier l'exploitation que nous avons faite précédemment des spectres obtenus lors de l'expérience préliminaire ; elle doit aussi légitimer les travaux en cours dont nous avons décrit les derniers développements, et permet en même temps de définir certaines des conditions expérimentales dans lesquelles ont doit se placer pour obtenir les meilleurs résultats ; elle doit enfin fournir tous les calculs nécessaires au dépouillement des résultats attendus, et permettre d'évaluer les incertitudes d'origine fondamentale de la mesure finale de la Constante de *Rydberg*. Nous nous efforcerons d'évaluer aussi précisément que possible l'ensemble des effets susceptibles d'affecter ces fréquences de transition, en nous fixant comme point de mire d'obtenir une précision relative théorique de l'ordre de 10^{-12}.

Les calculs de Structure Atomique que nous allons donc présenter dans ce chapitre ne sont le plus souvent que des applications élémentaires de la Mécanique Quantique fondamentale, mais dans un contexte relativement inhabituel, caractérisé en particulier par une hiérarchie des perturbations très différente de celle qui est familière pour des états faiblement excités et/ou de faible moment angulaire, ce qui leur confère un certain caractère fondamental, et les rend en tout cas indispensable à ce stade de nos travaux.

Notre point de départ sera évidement la théorie quantique élémentaire de *Schrödinger* pour un atome hydrogénoïde isolé, qui constitue en quelque sorte la description "d'ordre zéro" de celui-ci, et en particulier le spectre des énergies de *Bohr-Schrödinger* :

$$E(n) = -\frac{\hbar\Omega_0}{2}\frac{1}{n^2} \quad \text{où} \quad \hbar\Omega_0 = \mu c^2\alpha^2 = \frac{m}{1+m/M}c^2\alpha^2 \qquad \text{(III.A-1)}$$

et la loi de *Balmer-Rydberg*, qui en découle et que nous écrirons en unités de fréquence :

$$F(n \to n') = \frac{\mathcal{R}}{1+m/M}\left|\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n'^2}\right| \quad \text{où} \quad \mathcal{R} = (1+m/M)\frac{\Omega_0}{4\pi} = \frac{mc^2\alpha^2}{4\pi\hbar} \ . \quad \text{(III.A-2)}$$

De nombreux autres effets, que nous allons recenser et étudier successivement, et dont les principaux ont déjà été présentés au I.C, viennent bien sûr modifier l'image simpliste de l'interaction purement coulombienne entre noyau et électron ; cependant, ainsi que nous le montrerons ci-dessous, pour des atomes circulaires de n suffisamment grand (i.e. ici $n \gtrsim 20$), et dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres et que nous allons préciser au fur et à mesure, tous ces effets ne seront que de **très petites perturbations,** dont nous pouvons dire en deux mots, avec tous les raccourcis que cela implique, qu'elles modifient les fréquences de façon sensible étant donné la précision recherchée, mais qu'elles n'affectent pas réellement l'état atomique lui-même...

Dans ce contexte, la Théorie des Perturbations Stationnaires de *Rayleigh-Schrödinger* [146] [25] sera presque toujours l'outil le mieux adapté à la prise en compte de ces différents effets, et nous allons donc consacrer le paragraphe suivant au rappel des résultat essentiels, ainsi qu'à la démonstration de quelques règles simples de majoration, conduisant à des informations plus quantitatives que l'évaluation toujours plus ou moins sommaire du "paramètre" $\frac{V}{E-H_0}$ dont les puissances successives apparaissent formellement dans les développements perturbatifs (*cf.* 2 ci-dessous).

Tout au long de cette troisième partie, nous allons utiliser le Système d'Unités Atomiques que nous avons introduit au I.B.2, afin d'alléger au maximum l'écriture des diverses expressions que nous aurons à manipuler, ce qui nous conduira donc à écrire des grandeurs sans dimensions, dont les ordres de grandeur relatifs et les lois d'échelle apparaîtront ainsi plus aisément. Toutefois, pour que le gain soit réel sans sacrifier pour autant la précision des calculs, il est indispensable de modifier légèrement ce système d'unités en sorte qu'il intègre les effets (non-relativistes) d'entraînement du noyau. Cela peut être fait en remplaçant systématiquement la masse électronique m par la masse réduite $\mu = mM/(m+M)$ du système atomique considéré, qu'il s'agisse des isotopes de l'Hydrogène, ou, dans notre cas, du Lithium. Cette "mise à l'échelle" sera donc simplement réalisée en multipliant chacune des unités par le facteur $1/(1+m/M)$, élevé à la puissance à laquelle figure la masse m dans l'expression des cette unité en fonction des grandeurs élémentaires m, $\hbar$, e, et $1/4\pi\epsilon_0$, ainsi que nous l'avions implicitement fait pour l'unité de pulsation Ω_0 dans les équations (1) et (2) ci-dessus. Cette méthode de mise à l'échelle souffre toute fois une exception importante : lors de l'interaction d'un système à deux corps — globalement neutre — avec un champ magnétique, la séparation du mouvement d'ensemble et du mouvement relatif fait intervenir, outre la masse réduite μ, une autre masse réduite μ', telle que $1/\mu' = 1/m - 1/M$; il s'ensuit que, du moins si l'on ne considère que le terme paramagnétique, le champ magnétique unitaire s'écrira : $B = \frac{\mu'}{e\hbar}\frac{\mu e^4}{\hbar^2}$,

---

[146] *cf.* C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloë "Mécanique Quantique" 2ÈEd. Hermann Paris 1977 – Tome 2 Chap XI

[25] *cf.* A.Messiah "Mécanique Quantique" Dunod Paris 1969 - Tome 2 Chap XVI

ce qui correspond à un facteur de mise à l'échelle pour l'unité de champ magnétique de $\frac{1}{(1-m/M)(1+m/M)}$ au lieu de $\frac{1}{(1+m/M)^2}$ ainsi que l'aurait demandé à priori sa dépendance en m^2; le terme diamagnétique, quant à lui correspondrait mieux avec le facteur d'échelle général, mais étant donné son ordre de grandeur, la différence est tout à fait négligeable.

Indiquons quelques ordres de grandeur pour nous familiariser avec ce système d'unités :

- la fréquence de transition $24 \to 25$ se produit à une fréquence $F \simeq 1.36111 \cdot 10^{-4}$ *u.a.*, correspondant à 447 749 MHz pour le Lithium 7, (contre 447 540 MHz pour l'Hydrogène) ;
- la vitesse typique de l'électron sur une orbite circulaire de *Bohr* vaut $1/n$ ($c = 1/\alpha$ *u.a.*), ce qui correspond à un paramètre $v/c \sim \alpha/n$, soit $3 \cdot 10^{-4}$ environ pour $n = 25$;
- un champ électrique de 1 V/cm vaut à peu près $1.95 \cdot 10^{-10}$ *u.a.*, et un champ magnétique de 1 G, $4.2 \cdot 10^{-10}$ *u.a.*.

A propos de ce dernier exemple, nous pouvons d'ores et déjà noter que les intensités envisagées pour les champs sont comparables, et que c'est la dépendance en n de la pulsation *Stark*, alors que la pulsation *Zeeman* est indépendante de n, qui fait que les effets du champ électrique dominent en général ceux du champ magnétique...

III.A.2 — Rappels et Compléments sur la Théorie des Perturbations Stationnaires

III.A.2.a Expressions des corrections perturbatives

Dans la théorie des Perturbations Stationnaires on considère un système de hamiltonien $H \equiv H_0 + V$, où V (la perturbation) représente une contribution supposée nettement plus faible que le hamiltonien " non-pertrurbé" H_0. La méthode consiste alors en un développement des fonctions propres et des énergies du hamiltonien $H \equiv H_0 + V$, sous la forme :

$$\begin{cases} |\widetilde{\psi}\rangle = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots \\ \widetilde{E} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots \end{cases} \qquad \text{(III.A-3)}$$

où les kets $|0\rangle$ et les énergies $E^{(0)}$ sont éléments propres de H_0, supposés connus, et les kets $|i\rangle$ et les énergies $E^{(i)}$ représentent les corrections successives d'ordre (i) en V.

Dans notre cas, H_0 représentera le hamiltonien "hydrogénoïde" $p^2/2 - 1/r$, ou parfois, la somme de celui-ci et des termes linéaires dans les champs (qui sera notée $H_0' = H_0 + H_1 + H_2$ ci-dessous), et V représente en toute rigueur **l'ensemble** des autres termes figurant dans le hamiltonien complet des atomes circulaires dans nos conditions expérimentales, et on a évidement : $|0\rangle = |n, \epsilon\rangle$, et $E^{(0)} = E_n = -1/2n^2$.

Dans le cas où s'applique la théorie des perturbations **non-dégénérées,** c'est à dire que l'état $|0\rangle$ n'est couplé à aucun autre état de même énergie non perturbée, on montre que les termes d'ordre 1 et 2 peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \langle 0 | V | 0 \rangle \\
|1\rangle &= \sum_{k\neq 0} \frac{|k\rangle\langle k|V|0\rangle}{E^{(0)} - E_k} = \left[\frac{Q}{E^{(0)} - H_0}\right] |0\rangle \\
E^{(2)} &= \sum_{k\neq 0} \frac{|\langle k|V|0\rangle|^2}{E^{(0)} - E_k} = \langle 0|V|1\rangle = \langle 0|V\left[\frac{Q}{E^{(0)} - H_0}\right] V|0\rangle \\
|2\rangle &= \sum_{k,k'\neq 0} \frac{|k'\rangle\langle k'|V|k\rangle\langle k|V|0\rangle}{(E^{(0)} - E_{k'})(E^{(0)} - E_k)} - \sum_{k\neq 0} \frac{|k\rangle\langle k|V|0\rangle}{(E^{(0)} - E_k)^2} \\
&= \left[\frac{Q}{E^{(0)} - H_0}\right] (V - \langle V\rangle)|1\rangle
\end{aligned} \qquad \text{(III.A-4-a–d)}$$

où l'opérateur $Q \equiv \mathbb{1} - |0\rangle\langle 0|$ représente le projecteur sur le supplémentaire orthogonal de l'état non-perturbé $|0\rangle$.

Les termes qui, dans V, représentent l'effet des champs extérieurs au premier ordre (notés H_1' et H_2' ci-dessous), qui se traduisent par des couplages à **l'intérieur** de la multiplicité d'énergie E_n, et qui lèvent — au moins partiellement — sa dégénérescence, ne se prêtent bien sûr pas à cette méthode, et feront l'objet d'une procédure spéciale, fondée sur les propriétés de symétrie de l'atome d'hydrogène. En dehors de ces cas particuliers, comme l'état circulaire $|n,\epsilon\rangle$ est l'état de plus grand moment angulaire ℓ,m dans sa multiplicité, et que les différentes contributions à V sont des opérateurs scalaires qui obéissent à des règles de sélection sur le moment cinétique, on constate aisément qu'ils ne couplent celui-ci qu'à lui même et à des états de grand moment angulaire, généralement situés dans les multiplicités de nombre quantique principal $n' > n$; il s'en suit que l'on peut effectivement appliquer la théorie des perturbations non-dégénérées, et que l'on peut même remplacer partout le projecteur Q par le projecteur Q_n défini par :

$$Q_n = \mathbb{1} - P_n \quad \text{où} \quad P_n = \sum_{\ell,m} |n,\ell,m\rangle\langle n,\ell,m| \qquad \text{(III.A-5)}$$

Dans les rares cas — autres que pour les champs extérieurs — où l'on aura à envisager des couplages avec des états de la même multiplicité, comme pour l'effet spin-orbite par exemple, on pourra toujours séparer les éléments de matrice correspondants en posant $V = V' + V''$, où $V' = P_n V P_n$, et traiter comme indiqué ci-dessus la contribution V'', la partie V' devant être traitée en perturbations — éventuellement dégénérées — par rapport à un hamiltonien H_0' incorporant d'autres termes, dont notamment les champs extérieurs, qui lèvent plus ou moins la dégénérescence coulombienne.

Comme il serait à peu près impossible, et en tout cas fort peu parlant physiquement, de traiter effectivement l'ensemble des perturbations comme un tout, nous allons utiliser l'approche la plus usuelle qui consiste à traiter séparément les différents effets physiques,

au premier ordre d'abord, et lorsque cela sera nécessaire, au deuxième ordre. Pour cela nous allons définir au paragraphe suivant une **hiérarchie des perturbations**, permettant de prendre en compte les différentes interactions par ordre de grandeur décroissant, les termes les plus petits pouvant être considérés comme une perturbation des plus grands, leurs effets devant donc être évalués à partir des états propres d'un hamiltonien incluant tous les effets plus importants... Il est alors capital de remarquer que les termes du **premier ordre** sont **linéaires en** V, ce qui signifie qu'à cet ordre, les corrections à l'énergie et à la fonction d'onde associées aux différentes perturbations s'**ajoutent** purement et simplement les unes au autres. Par contre, dès l'ordre 2, et à tous les ordres supérieurs, on verra apparaître des **termes "croisés"**, du type $\langle 0 \mid V_1 \mid k \rangle \langle k \mid V_2 \mid 0 \rangle / (E_0 - E_k)$ par exemple, qui combinent les couplages dûs à différents termes, et qui, dans l'hypothèse où $V_2 \ll V_1$, peuvent être interprétés comme une modification de l'énergie au premier ordre en V_2 découlant de la contamination de la fonction d'onde au premier ordre en V_1. En général, ces termes "croisés" auront des répercussions très faibles et même négligeables, à la précision qui nous intéresse, sur l'énergie des états circulaires, et il ne sera donc pas toujours nécessaire de les calculer exactement ; il n'en est pas moins indispensable de savoir les évaluer, ou tout au moins les majorer, pour s'assurer qu'on peut effectivement les négliger.

III.A.2.b — Règles de majoration

D'une façon plus générale, nous allons redonner ici la démonstration de différentes règles simples, plus ou moins connues, permettant de majorer les différentes corrections de la théorie des perturbations.

- L'énergie d'ordre un ne posant pas de problème particulier, nous considérons donc d'emblée la correction d'ordre 1 à la fonction d'onde. A partir de l'expression (4-b), et en supposant donc que la perturbation V ne couple l'état $|0\rangle$ à aucun état de la même "multiplicité", on peut remplacer le projecteur Q par Q_n, et écrire :

$$|1\rangle \equiv Q \frac{1}{E_n - H_0} Q V |0\rangle = Q_n \frac{1}{E_n - H_0} Q_n V |0\rangle \qquad \text{(III.A-6)}$$

On en déduit :

$$\| |1\rangle \| \leq \left\| Q_n \frac{1}{E_n - H_0} Q_n \right\| \cdot \| Q_n V |0\rangle \| = \frac{1}{\left| \Delta E^{(0)}_{min} \right|} \cdot |\langle 0 \mid V Q_n V \mid 0 \rangle|^{1/2} \qquad \text{(III.A-7)}$$

où la norme de l'opérateur (hermitique) considéré est définie par la plus grande de ses valeurs propres, correspondant donc ici au plus petit écart énergétique par rapport au niveau $|0\rangle$, qui dans notre cas sera généralement donné par $\Delta E^{(0)}_{min} = |E_n - E_{n+1}| \simeq 1/n^3$. En remarquant que :

$$\langle 0 \mid V Q_n V \mid 0 \rangle = \langle 0 \mid V^2 \mid 0 \rangle - \langle 0 \mid V P_n V \mid 0 \rangle = \langle 0 \mid V^2 \mid 0 \rangle - \langle 0 \mid V \mid 0 \rangle^2 = (\Delta V)^2 \qquad \text{(III.A-8)}$$

il vient en définitive :

$$\| |1\rangle \| \leq \frac{\Delta V}{\Delta E_{min}^{(0)}}, \tag{III.A-9}$$

où ΔV et $\Delta E_{min}^{(0)}$ sont deux grandeurs relatives à l'état non perturbé $|0\rangle$. Notons que l'apparition de ΔV est tout à fait logique, puisque si précisément $|0\rangle$ est déjà vecteur propre de V on aura clairement $\Delta V = 0$ et $|1\rangle = 0$. On peut enfin constater que, à part l'éventualité précédente, l'égalité sera exactement réalisée si V ne couple l'état $|0\rangle$ qu'à des états dont l'écart en énergie est précisément $\Delta E_{min}^{(0)}$, c'est à dire des états de la multiplicité immédiatement supérieure...

- En ce qui concerne la correction d'ordre 2 à l'énergie, son expression sous la forme :

$$E^{(2)} = \langle 0 | V | 1 \rangle = \langle 0 | VQ | 1 \rangle ,$$

utilisant explicitement l'orthogonalité de $|1\rangle$ et $|0\rangle$, combinée à (9) et à l'inégalité de *Schwartz*, conduit simplement à :

$$\left|E^{(2)}\right| \leq \|QV|0\rangle\| \cdot \| |1\rangle \| \leq \left|\langle 0 | VQV | 0 \rangle\right|^{1/2} \frac{\Delta V}{\Delta E_{min}^{(0)}} = \frac{(\Delta V)^2}{\Delta E_{min}^{(0)}} \cdot \tag{III.A-10}$$

Pour les termes "croisés" qui apparaissent lorsqu'on développe V en différentes contributions — soit pour simplifier $V = V_1 + V_2$, la généralisations étant évidente — dans les corrections d'ordre 2 et plus, la méthode précédente peut aisément s'adapter pour prendre en compte le fait que les "V" qui vont figurer dans les expressions comme (10) sont distincts. Considérons donc le terme croisé d'ordre le plus bas, qui est d'ordre 1 dans chacun des deux termes de V;

$$E^{(1,1)} = 2 \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | V_1 | k \rangle \langle k | V_2 | 0 \rangle}{E_0 - E_k} = 2 \langle 0 | V_1 \frac{Q}{E_0 - H} V_2 | 0 \rangle ; \tag{III.A-11}$$

il vient alors comme précédemment :

$$\left|E^{(1,1)}\right| \leq \frac{2}{\Delta E_{min}^{(0)}} \|QV_1 |0\rangle\| \cdot \|QV_2 |1\rangle\| = 2 \frac{\Delta V_1 \Delta V_2}{\Delta E_{min}^{(0)}}. \tag{III.A-12}$$

- Enfin, pour la correction $|2\rangle$ à la fonction d'onde, on peut écrire de la même façon (en notant $\bar{V} \equiv \langle 0 | V | 0 \rangle$) :

$$\begin{aligned} \langle 2 | 2 \rangle &= \left\langle 1 \left| (V - \bar{V}) \left[\frac{Q}{E^{(0)} - H_0} \right]^2 (V - \bar{V}) \right| 1 \right\rangle \\ &\leq \left[\frac{1}{\Delta E_{min}^{(0)}} \right]^4 \langle 0 | VQ(V - \bar{V})Q(V - \bar{V})QV | 0 \rangle . \end{aligned} \tag{III.A-13}$$

En remarquant que $QV|0\rangle = Q(V - \bar{V})|0\rangle$ et en utilisant l'identité :

$$(Q(V - \bar{V}))^p |0\rangle = Q(V - \bar{V})^p |0\rangle \quad p \geq 1 ,$$

dont la démonstration par récurrence est immédiate, on peut réécrire la valeur moyenne qui figure dans (12) sous la forme :

$$\langle 0 \,|\, (V-\bar{V})^2 Q (V-\bar{V})^2 \,|\, 0 \rangle = \left(\Delta (V-\bar{V})^2\right)^2$$

et on obtient en définitive la majoration :

$$\| \,|\, 2 \rangle \,\| \leq \frac{\Delta\left((V-\bar{V})^2\right)}{\left(\Delta E^{(0)}_{min}\right)^2} \tag{III.A-14}$$

qui présente une certaine analogie formelle avec celle sur $\| \,|\, 1 \rangle \,\|$ obtenue précédemment (équ. (9)), mais diffère de la majoration par $(\Delta V/\Delta E)^2$ qu'auraient pu suggérer les résultats précédents. La différence entre ces deux expressions est plus importante qu'il n'y parait de prime abord, car l'analyse élémentaire conduit à une série de perturbation dominée par une série entière en $\Delta V/\Delta E$, alors qu'un calcul détaillé, que nous ne ferons pas ici, montre que doivent figurer au numérateur les écarts-types de moments d'ordre de plus en plus élevé de la perturbations, ce qui pourra donner lieu à une décroissance nettement moins plus rapide des termes successifs de la série perturbative si l'état $|\, 0 \rangle$ est "presque" un état propre de la perturbation V, ainsi que c'est précisément le cas pour un état circulaire, du fait de sa forte localisation radiale, pour toute perturbation V donnée par un potentiel central suffisamment régulier...

III.A.2.c Application aux états circulaires, pour des potentiels en $1/r^p$

A titre d'exemple fondamental, et en anticipant sur ce qui suivra, nous pouvons étudier ici ce que donnent les règles générales énoncées ci-dessus dans le cas où l'état $|\, 0 \rangle$ est l'état circulaire $|\, n, \epsilon \rangle$, et où la perturbation V est un potentiel central en $1/r^p$.

• En utilisant l'expression explicite des fonctions d'onde radiales en terme des polynômes de *Laguerre*, on peut, par un calcul un peu fastidieux mais sans difficulté, calculer exactement les éléments de matrice de couplage correspondant aux premières valeurs de n', soit $n' = n+1$ et $n+2$, et on obtient (pour n grand et $p \ll n$) :

$$\begin{aligned}
\left\langle n, \epsilon \left| \frac{1}{r^p} \right| n+1, n-1, \epsilon(n-1) \right\rangle &= \frac{p}{\sqrt{2n}} \frac{1}{n^{2p}} \left(1 + \mathcal{O}\left[\frac{1}{n}\right]\right) \\
\left\langle n, \epsilon \left| \frac{1}{r^p} \right| n+2, n-1, \epsilon(n-1) \right\rangle &= \frac{p(p+2)}{4n} \frac{1}{n^{2p}} \left(1 + \mathcal{O}\left[\frac{1}{n}\right]\right)
\end{aligned} \tag{III.A-15}$$

ce qui montre que le couplage est dominé, d'un facteur au moins égal à $\sqrt{n}$ par $1/n^{2p}$ (qui est le majorant fourni par l'inégalité de *Schwartz*), et semble indiquer qu'il décroît rapidement lorsqu'on augmente n', ce qui est assez logique puisqu'à ℓ fixé, la partie radiale de la fonction d'onde comporte de plus en plus d'oscillations, rendant l'intégrale exponentiellement petite pour $n' \gg n$, exactement de la même façon qu'on l'a constaté sur les éléments de matrice de $\mathbf{r}$ au I.C.2.a, et ainsi qu'on pourrait sans problème le montrer en utilisant l'expression semi-classique des fonctions radiales $R^{\ell}_{n'}$ des états

$|n', \ell = n-1, m = \epsilon(n-1)\rangle$ considérés(*cf.* par exemple le premier chapitre de [73])... Ce comportement nous indique que les contributions des états les plus proches du circulaire sont largement dominantes à la limite des grands n, et donc que les majorants que nous allons déduire des règles générales énoncées ci-dessus doivent en fait être considérés comme une évaluation, exacte au moins au premier ordre en $1/n$, des effets considérés.

• En utilisant l'expression (I.C-1) de la fonction d'onde, on peut calculer (*cf.* Appendice A_{III}) les valeurs moyennes correspondantes (on suppose $p < 2n+1$ pour la convergence en $r = 0$) :

$$\left\langle n, \epsilon \left| \frac{1}{r^p} \right| n, \epsilon \right\rangle = \frac{1}{n^p} \frac{2^p (2n-p)!}{(2n)!} = \frac{1}{n^p} \frac{1}{n(n-1/2)(n-1)\cdots(n+(1-p)/2)}. \tag{III.A-16}$$

• On en déduit sans difficulté, en utilisant la formule de *Stirling* et le développement asymptotique de $e^{-x}(1+x/n)^n$ au deuxième ordre en $1/n$:

$$\Delta^2\left(\frac{1}{r^p}\right) = \left\langle \frac{1}{r^{2p}} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{r^p} \right\rangle^2 = \left\langle \frac{1}{r^p} \right\rangle^2 \left\{ \frac{(2n-2p)!\,(2n)!}{(2n-p)!^{\,2}} - 1 \right\}$$
$$= \left\langle \frac{1}{r^p} \right\rangle^2 \left\{ \exp\left[\frac{p^2}{n}\right] - 1 + o\left(\frac{p^2}{n}\right) \right\},$$

et finalement :

$$\Delta\left(\frac{1}{r^p}\right) = \frac{p}{\sqrt{2n}} \frac{1}{n^{2p}} \left(1 + \mathcal{O}\left[\frac{1}{n}\right]\right). \tag{III.A-17}$$

Ce résultat, que nous avons démontré rigoureusement, peut d'ailleurs être "retrouvé" sans calcul en utilisant la forte localisation de l'état circulaire au voisinage de $r = n^2$, qui suggère la règle élémentaire :

$$\frac{\Delta r^{-p}}{r^{-p}} \simeq p \frac{\Delta r}{r} = \frac{p}{\sqrt{2n}}. \tag{III.A-17-bis}$$

• Le calcul nécessaire à la majoration de $\| \, |2\rangle \, \|$ est nettement plus laborieux, et nous n'en donnons ici que les principales étapes :

- Il faut dans un premier temps développer $\left(\Delta(V-\bar{V})^2\right)^2$ pour l'exprimer en fonction des valeurs moyennes $v \equiv \langle r^{-p} \rangle$, $v_2 \equiv \langle r^{-2p} \rangle$, $v_3 \equiv \langle r^{-3p} \rangle$, et $v_4 \equiv \langle r^{-4p} \rangle$, ce qui donne :

$$\Delta^2\left(r^{-p} - \overline{r^{-p}}\right)^2 = v_4 - 4v_3 v_1 + 8 v_2 v_1^2 - v_2^2 - 4 v_1^4;$$

- après avoir remplacé les v_i par leur expression donnée par l'équation (16), on doit finalement obtenir un développement asymptotique de la somme pour $n \gg p \sim 1$, en utilisant les mêmes développements que précédemment, mais à l'ordre 4 cette fois, à cause des **compensations** qui se produisent aux ordres inférieurs. On obtient ainsi en définitive[1] :

$$\Delta\left(r^{-p} - \overline{r^{-p}}\right)^2 = \frac{p^2}{\sqrt{2n}} \frac{1}{n^{4p}} \left(1 + \mathcal{O}\left[\frac{1}{n}\right]\right). \tag{III.A-18}$$

---

[73] "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 – Plenum 1977

[1] Avec un grand merci au programme de calcul formel "Mathematica" !

III.A.3 — Ordres de grandeur et Conditions expérimentales

Considérant dans un premier temps un Atome d'Hydrogène isolé, les premières corrections à prendre en compte sont celles associées au **spin électronique** et à la **dynamique relativiste** de l'électron. Ces effets sont correctement décrits par la théorie quantique relativiste de *Dirac*, laquelle conduit au spectre des énergies de *Sommerfeld-Dirac*[1], qui constitue l'expression "exacte" la plus précise dont nous puissions disposer [148] :

$$E(n,j) = \frac{1}{\alpha^2}\left(1 + \left(\frac{\alpha}{n + \sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha^2} - (j+1/2)}\right)^2\right)^{-1/2} \qquad \text{(III.A-19)}$$

Elle donne, pour chaque nombre quantique principal n, deux niveaux circulaires, correspondant à $\ell = n-1$, $j = \ell \pm 1/2$, avec à chaque fois $m_j = \pm j$, séparés par l'intervalle spin-orbite (énergie de retournement du spin), qui vaut au premier ordre en α^2et en $1/n$:

$$\Delta E_{s.o.} \simeq \frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{n^5} \qquad \text{(III.A-20)}$$

soit approximativement 23 kHz pour $n = 24$, et globalement abaissés par le terme scalaire de l'interaction spin-orbite et par le terme "inertiel" d'une énergie :

$$\Delta E_{scal.} \simeq -\frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{4n^4} \qquad \text{(III.A-21)}$$

qui vaut environ 140 kHz pour $n = 24$.

La transition circulaire-circulaire $n \rightarrow n+1$, possède donc une structure fine, avec, d'après les règles de sélections des transitions dipolaire-électriques, trois fréquences possibles, dont les forces d'oscillateur sont cependant typiquement $2n$ fois plus grandes pour les transitions de $\Delta j = +1$, où le spin est essentiellement " spectateur", que pour la transition $\Delta j = 0$, correspondant à un retournement de celui-ci (*cf.* I.B.4.c et I.C.4.a ci-dessus). Cela conduit en définitive à un doublet dont la séparation vaut à peu près :

$$\delta F(n) \simeq \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\Delta E_{s.o.}}{h}\right) \simeq \alpha^2 \mathcal{R}\frac{5}{n^6} \qquad \text{(III.A-22)}$$

soit typiquement $\delta F \sim 4{,}6\ kHz$ pour $n = 24$, et dont la position moyenne, par rapport à la fréquence F_0 de l'équation (2), est décalée vers les hautes fréquences de :

$$\Delta F(n) \simeq \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\Delta E_{scal.}}{h}\right) \simeq \alpha^2 \mathcal{R}\frac{1}{n^5} \qquad \text{(III.A-23)}$$

---

[1] Le nom de A.Sommerfeld est associé à cette expression car, dans le cadre de la Première Théorie des Quanta, il avait déjà obtenu la formule très analogue que nous avons redémontrée au § I.B.4.a équ.(I.B-73))

[148] *Gordon Zeits.f.Phys. 48, 11 (1928)*

soit typiquement $\Delta F \sim 22\ kHz$ pour $n = 24$.

A ce stade, il devient indispensable d'envisager les effets du **cœur atomique** sur la dynamique de l'électron de *Rydberg*, en raison de l'utilisation, dans nos expériences, du **Lithium** en tant que "modèle expérimental" de l'hydrogène. Comme on l'a montré au § I.C.4.b, dans le cas des atomes circulaires, à cause de la grande distance qui sépare à tout instant l'électron de valence du cœur atomique, ces effets seront extrêmement petits, puisque le terme dominant lui-même, c'est à dire l'énergie de polarisation adiabatique du cœur, est déjà petit en comparaison des effets de la structure fine. Cela signifie en particulier que la fonction d'onde sera très faiblement modifiée, et que l'essentiel des effets seront simplement dus à des champs additionnels qui modifient l'interaction coulombienne entre le cœur et l'électron, dont l'influence sera généralement obtenue par une méthode perturbative, à partir de fonctions d'onde hydrogénoïdes. Cette propriété, tout à fait spécifique, rend les états circulaires fondamentalement différents des autres états atomiques des atomes à plusieurs électrons, excités ou non, pour lesquels le modèle de l'atome à un électron peut fournir une bonne représentation des énergies à l'ordre zéro, mais dont les fonctions d'onde sont profondément modifiées par l'interaction entre les électrons, ce qui rend très difficile le calcul précis de toutes les perturbations, à commencer par la structure fine elle-même...

Outre ces corrections non-hydrogénoïdes doivent encore être pris en considération tous les différents effets, en général nettement plus petits, dus à l'existence de diverses interactions supplémentaires dans le hamiltonien complet de l'Atome d'Hydrogène, les champs correspondants pouvant être aussi bien d'origine interne à l'atome : **structure hyperfine,** effet de **volume du noyau, corrections radiatives**, qu'externe : **champs statiques** extérieurs, **déplacements lumineux**, *etc...*

Ici intervient une nouvelle particularité des états circulaires, qui modifie profondément le schéma général que nous venons d'esquisser : en raison, encore une fois, de la grande distance entre le centre attracteur et l'électron, la plupart des effets **internes**, qui limitent ordinairement la précision théorique accessible sur la position des niveaux d'énergie, se trouvent **considérablement réduits**, et ce beaucoup plus vite que la fréquence de transition elle-même, puisque les interactions correspondantes sont toujours à plus faible portée que le potentiel coulombien lui-même ; dans le même temps, en raison de la grand dégénérescence des niveaux de grand moment angulaire, et à nouveau, des grandes dimensions atomiques, la **sensibilité** de ces états aux perturbations **extérieures** se trouve **accrue** par rapport aux états de faible moment angulaire.

Cette dernière se manifeste en particulier par l'existence de l'effet *Stark* linéaire, et la dépendance en n de la fréquence correspondante : à titre d'exemple, un champ de $1 V/cm$, qui est l'ordre de grandeur caractéristique de nos expériences, le déplacement *Stark* quadratique est de l'ordre de $20\ mHz$ sur l'état fondamental $2S_{1/2}$ du Lithium, de $\sim 1\ MHz$ sur l'état $24S$, mais l'effet linéaire correspond à des déplacements de l'ordre de $50 MHz$ sur les niveaux hydrogénoïdes de $n = 25$.

Or les propriétés dynamiques des états circulaires, que nous avons longuement exposées au premier chapitre, et les conditions pratiques d'une expérience sur les atomes

circulaires, pour les quels les champs électriques sont indispensables (*cf.* chapitre I.D), imposent que l'interaction spectroscopique elle même ait lieu dans un champ électrique "directeur" d'intensité suffisante pour dominer les inévitables champs parasites, et imposer une direction suffisamment stable aux états circulaires (*cf.* I.D.2) ; expérimentalement, les expériences déjà réalisées (*cf.* II.B) conduisent à penser que ce champ directeur pourra difficilement être réduit en dessous de quelques 0.1 V/cm. Cela signifie donc que, contrairement ce qui se passe dans toutes les expériences de physique atomique portant sur des états "ordinaires" la principale correction au spectre de *Bohr-Schrödinger* est celle due à l'effet *Stark* !

Certes, les états circulaires eux-mêmes ne sont déplacés qu'au deuxième ordre par le champ électrique, cette circonstance rendant tout de même possible des mesures précises, mais les états "voisins" se trouvent suffisamment déplacés pour que les autres effets à prendre en compte puissent être considérés comme des perturbations du spectre *Stark*... La structure fine elle-même se trouve donc totalement découplée par le champ électrique, et les résultats précédemment déduits de la formule de *Dirac* ne sont plus des indications sur les ordres de grandeur des effets relativistes...

En ce qui concerne les champs magnétiques, la situation est plus contrastée : bien que la fréquence *Zeeman* (*i.e.* de *Larmor*) ne dépende pas de n, elle est suffisamment grande, même pour un champ de l'ordre du champ terrestre ($\sim$ 0.3 G), pour que ceux-ci aient un effet important, un champ de 1 G suffisant amplement à découpler la structure fine, si ce n'était déjà fait ; de plus, contrairement à ce qui se passe pour les champs électriques, les états circulaires sont cette fois fortement déplacés par l'effet *Zeeman* linéaire ! Cette circonstance est à priori relativement défavorable à la réalisation de mesures précises de la fréquence "en champs nuls" $F_0(n)$ dont espère déduire la Constante de Rydberg.

On pourrait à priori songer à annuler aussi bien que possible le champ magnétique, en utilisant un ou plusieurs blindages magnétiques, mais il restera toujours difficile de contrôler la précision de cette annulation ; la méthode que nous avons mise au point au cours de l'expérience précédente est à la fois plus fiable et plus facile à mettre en œuvre : elle consiste, en excitant les états circulaires par la Méthode Micro-Onde afin d'obtenir des populations sensiblement égales des deux hélicités orbitales $\epsilon = \pm 1$, à travailler dans un petit champ magnétique parallèle au champ électrique, suffisamment homogène pour ne pas trop élargir les raies, et suffisamment grand pour résoudre les deux composantes *Zeeman* associées aux deux hélicités, qui sont déplacées symétriquement par rapport à la fréquence "centrale" (à laquelle se produirait la résonnance en champ magnétique rigoureusement nul), d'une quantité $\Delta F = \epsilon \Omega_B / 2\pi$. On peut alors sans difficulté remonter à la fréquence centrale, et on obtient dans le même temps une mesure directe du champ magnétique, qui est précieuse pour la détermination du déplacement diamagnétique, ou de certaines caractéristiques de la structure fine. L'intensité du champ magnétique nécessaire dépend évidement de la largeur des résonnances observées, et peut varier entre un gauss et un milligauss suivant les conditions.

III.A.4 — Hiérarchie des perturbations

Nous sommes maintenant en mesure de définir de façon relativement précise, et pour des états proches des états circulaires, la hiérarchie des perturbations qui viennent modifier successivement les énergies et fonctions propres du hamiltonien d'ordre zéro :

$$H_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}. \tag{III.A-24}$$

- En premier lieu vient l'effet du champ électrique que nous pouvons décomposer en deux contributions : si P_n et $Q_n = \mathbb{1} - P_n$ désignent les projecteurs sur la multiplicité d'énergie $E_n = -1/2n^2$ et sur son supplémentaire orthogonal, nous posons :

$$H_1 = P_n \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} P_n = \frac{3}{2} n F A_z \quad \text{et} \quad H_1' = \mathbf{F}.\mathbf{r} - H_1. \tag{III.A-25}$$

où H_1 est le hamiltonien donnant lieu à l'effet *Stark* linéaire, et représente la principale contribution, et H_1', contenant tous les couplages avec les états de n différent, est essentiellement responsable de l'effet *Stark* quadratique des états hydrogénoïdes, et est une petite correction à prendre en compte ultérieurement.

- Ensuite vient l'effet du champ magnétique que l'on sépare encore en deux contributions :

$$H_2 = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad \text{et} \quad H_2' = \frac{1}{8} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \tag{III.A-26}$$

dont l'une décrit l'effet *Zeeman* linéaire, et l'autre, beaucoup plus petite, le diamagnétisme atomique.
Remarquons qu'on connaît exactement les fonctions propres du hamiltonien $H_0' = H_0 + H_1 + H_2$, qui ne sont autres que les états standard de $\mathbf{J}_\pm$ que nous avons longuement étudiés au I.B et I.C ; ces états représenteront correctement les états stationnaires du système dans la mesure où H_0' comprend bien tous les termes dominants, ce qui n'est réalisé qu'à deux conditions, que nous discuterons ultérieurement.

- Viennent ensuite les corrections relativistes, dont les principales contributions sont celles du hamiltonien de *Pauli* que nous avons déjà discuté :

$$H_3 = -\alpha^2 \frac{\mathbf{p}^4}{8} \quad \text{et} \quad H_3' = \alpha^2 \frac{1}{2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{III.A-27}$$

qui sont respectivement le terme inertiel et le couplage spin-orbite, et tels que H_3 est nettement plus grand que H_3'. Notons qu'en ce qui concerne l'état du spin électronique, que nous avons ignoré jusqu'ici puisqu'il n'était pas couplé à l'état orbital, on doit dans le cas général traiter ensemble le terme *Zeeman* :

$$H_2'' = \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \tag{III.A-28}$$

et le terme spin-orbite H_3', sachant que $\mathbf{L}$, lui, est déjà déterminé par les champs extérieurs...

- Puis vient l'interaction avec le cœur atomique, que nous séparerons formellement en :

$$H_4 = -\frac{\alpha_d}{2}\frac{1}{r^4}\,, \tag{III.A-29}$$

  qui en constitue le terme dominant, représentant la polarisation dipolaire adiabatique, légèrement plus petit que le couplage spin-orbite, et H_4' qui représente le reste de l'interaction, et sur lequel nous reviendrons longuement.
- Enfin doivent être pris en compte, sans hiérarchie évidente, les termes correctifs H_1' et H_2' associés aux champs extérieurs, le terme H_3'', qui représente les termes du hamiltonien de *Pauli* que nous avons négligés jusqu'ici, et que nous expliciterons ultérieurement, les interactions avec le cœur contenues dans H_4', le terme de structure hyperfine H_5, et finalement toutes les corrections radiatives que nous représenterons par H_6.

Il est très important, pour chacun des termes successifs, et surtout pour les premiers, puisqu'ils sont les plus importants, d'envisager non seulement les déplacements en fréquence qu'ils occasionnent, mais aussi les altérations éventuelles de la fonction d'onde, qui peuvent modifier profondément les contributions des perturbations ultérieures...

CHAPITRE III.B

Effets des Champs Extérieurs

III.B.1 — Champs Statiques : Termes dominants

Nous commençons donc par étudier l'effet sur l'énergie et sur la fonction d'onde des termes dominants (linéaires), liés aux champs extérieurs statiques, et associés aux hamiltoniens H_1 pour l'effet *Stark*, et H_2 pour l'effet *Zeeman* ; nous supposons en outre que $n \sim 25 - -30$, et que les ordres de grandeurs des champs sont donnés par :

$$\begin{cases} F \lesssim 1\ V/cm & \Omega_F/2\pi \sim 50\ MHz \\ B \lesssim 1\ G & \Omega_B/2\pi \sim 1{,}4\ MHz \end{cases} . \tag{III.B-1}$$

Les effets de tels champs ont déjà été longuement étudiés dans la première partie de ce mémoire : les états stationnaires du hamiltonien $H_0' = H_0 + H_1 + H_2$ ont été obtenus simplement en terme des états propres des(pseudo-)moments cinétique $\mathbf{J}_\pm$ relativement à des axes de quantification convenablement choisis en fonction des directions et intensités des champs (*cf.* I.B.3 et I.C.5-6) ; les déplacement énergétiques correspondants s'écrivent très simplement dans le cas le plus général :

$$\begin{gathered} \Delta E\,(M_+, M_-) = E_0 + M_+\Omega_+ + M_-\Omega_- \\ \text{où } \Omega_\pm = \sqrt{\boldsymbol{\Omega_F}^2 + \boldsymbol{\Omega_B}^2 \pm 2\boldsymbol{\Omega_F}\cdot\boldsymbol{\Omega_B}}\ , \quad \boldsymbol{\Omega_F} = \frac{3n}{2}\mathbf{F}\ , \quad \text{et } \boldsymbol{\Omega_B} = \frac{1}{-}\mathbf{B} \end{gathered} \tag{III.B-2}$$

et l'état stationnaire le plus proche de l'état circulaire — *i.e.* celui dans lequel il se transforme par déformation adiabatique (*cf.* I.D.2)— est un état elliptique défini par :

$$M_+ = \epsilon\frac{n-1}{2} \quad \text{et} \quad M_- = \epsilon p\frac{n-1}{2}. \tag{III.B-3}$$

Dans notre cas, où $\Omega_F \gg \Omega_B$, l'état elliptique considéré est un état $p = -1$, qui n'est rigoureusement circulaire que si $\mathbf{B}$ est colinéaire à $\mathbf{F}$. Dans ce cas idéal, les états propres de H_0' sont tout simplement les états paraboliques $\|\, n, k, m \,\rangle\!\rangle$ dont l'énergie E_0' est simplement :

$$\Delta E(n, k, m) = E_0 + k\Omega_F + m\Omega_B, \tag{III.B-4}$$

et l'état circulaire $|n,\epsilon\rangle \equiv |n,0,\epsilon(n-1)\rangle\rangle$ est simplement déplacé par l'effet *Zeeman* de $\epsilon(n-1)\Omega_B$, puisque son effet *Stark* linéaire est nul.

C'est cependant le cas contraire, où les deux champs sont séparés par un angle non-nul θ qui, dans la pratique, est la règle générale. Remarquons d'ailleurs à ce sujet que même si l'on pouvait s'assurer que les champs statiques totaux, comprenant aussi bien ceux crées délibérément que les champs parasites, sont bien colinéaires, du fait du mouvement relativement rapide des atomes dans le montage ($v \sim 2000m/s$ dans un jet thermique de Lithium), ceux-ci voient en plus des **champs motionnels** :

$$\mathbf{E}' = \mathbf{v} \times \mathbf{B} (\sim 2\ mV/cm) \quad \text{et} \quad \mathbf{B}' = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2} (\sim 2.10^{-8}\ G)\ , \tag{III.B-5}$$

dont le premier au moins n'est pas toujours négligeable, et qui viennent perturber ce bel alignement...

Il nous faut donc en toute généralité envisager l'effet de ce désalignement. En ce qui concerne le déplacement en énergie de l'état "quasi-circulaire", il vaut simplement :

$$\Delta E(n,\epsilon) = \epsilon \frac{n-1}{2} \hbar (\Omega_+ - \Omega_-)\,, \tag{III.B-6}$$

expression dont on peut éventuellement faire un développement limité en Ω_B/Ω_F, qui est typiquement de l'ordre de 0.03, ce qui donne :

$$\Delta E(n,\epsilon) \simeq \epsilon(n-1)\hbar\Omega_B \cos\theta \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\Omega_B \sin\theta}{\Omega_F}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left[\frac{\Omega_B}{\Omega_F}\right]^4\right)\right) \tag{III.B-6-bis}$$

Cette nouvelle expression, qui coïncide avec (6) à $\sim 10^{-8}$ près (en valeur relative), ne diffère essentiellement de celle où les champs sont parallèles que par le facteur $\cos\theta$, qui signifie que seule la composante de **B** parallèle à **F** intervient dans ce déplacement, ce qui est logique puisque **L** est — presque parfaitement — aligné sur la direction du champ électrique ; quant au facteur multiplicatif $(1-()^2)$, il ne se manifestera expérimentalement que comme une modification de l'angle "effectif" entre les deux champs. Aucun de ces deux effets n'est cependant succeptible d'affecter la précision avec laquelle on peut déterminer la fréquence "centrale" de la transition, puisque, avec la méthode que nous avons exposée au III.A ci-dessus, la seule chose qui compte vraiment est que le déplacement *Zeeman* reste symétrique pour chacune des deux hélicités, ce qui est clairement réalisé (déplacement proportionnel à ϵ) : on observera alors en toute généralité un dédoublement du spectre par effet *Zeeman*, la résonance associée à chacune des transitions $|n,\epsilon\rangle \rightarrow |n+1,\epsilon\rangle$, pour $\epsilon = \pm 1$ étant déplacée de :

$$\delta F = \epsilon \left(\frac{n}{2}(\Omega_+(n+1) - \Omega_-(n+1)) - \frac{n-1}{2}(\Omega_+(n) - \Omega_-(n))\right) \simeq \epsilon \frac{B}{2} \cos\theta\ , \tag{III.B-7}$$

le sens du déplacement dépendant de l'hélicité ϵ mesurée relativement au champ électrique, mais aussi de l'orientation relative du champ magnétique, correspondant au fait que $\cos\theta$ peut aussi bien être positif que négatif.

Cela étant dit, le principal effet des champs extérieurs — au premier ordre — doit donc être recherché dans la modification de la fonction d'onde qu'elle induit... Il est clair en particulier que si l'excentricité de l'état elliptique considéré, du fait du désalignement des champs, est trop importante, l'état circulaire "idéal" va se trouver mélangé à des états dont les effets de structure fine ou de défauts quantiques peuvent être notablement plus grands, les déplacements correspondants étant totalement imprévisibles puisqu'on ne connait pas précisément les champs vus par les atomes ! Il nous faut donc définir des conditions expérimentales dans lesquelles nous pourrons assigner à ces effets une borne supérieure suffisament petite pour que la précision de la mesure n'en soit pas sensiblement entachée...

D'après les résultats généraux du I.C.6, les états que nous considérons sont des états elliptiques $p-$, dont l'excenticité vaut :

$$\mathcal{A} = \sin\alpha = \cos\eta \quad \text{où} \quad \eta = \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{\Omega}_+, \mathbf{\Omega}_-}) \sim \frac{\pi}{2} \tag{III.B-8}$$

En remarquant que :

$$\Omega_B^2 - \Omega_F^2 = \mathbf{\Omega}_+ \cdot \mathbf{\Omega}_- = \Omega_+\Omega_- \cos(2\eta),$$

et en posant :

$$\Omega_F = \Omega\cos(\Phi/2) \quad \text{et} \quad \Omega_B = \Omega\sin(\Phi/2) \tag{III.B-9}$$

il vient après un calcul élémentaire :

$$\mathcal{A}^2 \equiv \cos^2\eta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\cos\Phi}{\sqrt{1 - \sin^2\Phi\cos^2\theta}}\right). \tag{III.B-10}$$

Dans la limite où $\Phi \ll \pi$, comme c'est le cas pour les ordres de grandeur donnés ci-dessus, correspondant à $\Phi \lesssim 3^\circ$, on peut faire un développement limité en Φ de cette expression, ce qui permet d'évaluer l'excentricité $\mathcal{A}$; on obtient ainsi, au premier ordre non nul :

$$\mathcal{A} \simeq \alpha \simeq \sin\theta\frac{\Phi}{2} \simeq \frac{\Omega_B\sin\theta}{\Omega_F}, \tag{III.B-11}$$

ce qui fait clairement apparaître sa dépendance dans la composante **transverse** de **B** — ce qui est logique puisque la composante parallèle déplace l'énergie sans modifier la fonction d'onde. On peut donc la rendre très petite, ainsi que nous l'avons affirmé sans démonstration au I.C.5.c, à condition de contrôler le champ magnétique, et en particulier sa composante transverse, avec la précision suffisante ; on pourrait aussi envisager d'augmenter l'intensité du champ électrique, mais ce serait au pris d'une augmentation du déplacement par effet *Stark* quadratique, finalement plus préjudiciable à la précision de la mesure que l'effet que l'on cherche à éviter...

La seule solution réaliste consite donc dans l'utilisation conjointe d'un blindage magnétique et d'un système de bobines pour annuler le champ magnétique avec une précision de l'ordre de quelques mG; la composante parallèle du champ magnétique, indispensable pour séparer les hélicités orbitales, pouvant alors être créée par des bobines

de *Helmholz* placées **à l'intérieur** du blindage. Si l'on procède ainsi, on peut considérer les ordres de grandeur suivants :

- on peut raisonnablement escompter une annulation du champ "terrestre" à 3 mG près,
- on crée un champ "parallèle" de $0,1$ G au maximum, valeur suffisante pour séparer deux raies même d'une largeur de 150 kHz,
- celui-ci peut aisément être aligné sur le champ électrique avec une tolérance (mécanique) de l'ordre de 5° ,
- on conserve au champ électrique une valeur minimale de 0.3 V/cm...

Dans de telles conditions on est finalement assuré d'une excentricité $\mathcal{A} \sim \alpha \sim 10^{-3}$ au maximum.

Il est à noter que la direction de l'axe de quantification OZ, défini par le vecteur $\boldsymbol{v}_+ - \boldsymbol{v}_-$, dans laquelle pointe la valeur moyenne $\langle \mathbf{L} \rangle$, diffère légèrement de celle de l'axe Oz défini par le champ électrique $\mathbf{F}$; on calcule sans difficulté l'angle correspondant, donné par :

$$\sin(\widehat{\mathbf{u}_z, \mathbf{u}_Z}) = \|\mathbf{u}_z \times \mathbf{u}_Z\| = \left\| \mathbf{u}_z \times \left(\frac{\boldsymbol{v}_+ - \boldsymbol{v}_-}{2\cos\alpha} \right) \right\| = \frac{(\Omega_+ - \Omega_-)\Omega_B \sin\theta}{2\cos\alpha \Omega_+ \Omega_-} \qquad \text{(III.B-12)}$$

De la même façon que précédement, on peut faire un développement limité en $\Phi/2 \simeq \Omega_B/\Omega_F$ de cette expression pour en obtenir une forme plus parlante, et l'on obtient ainsi :

$$(\widehat{\mathbf{u}_z, \mathbf{u}_Z}) \simeq \left(\frac{\Omega_B}{\Omega_F} \right)^2 \sin(2\theta) \qquad \text{(III.B-13)}$$

ce qui montre que cet angle est d'un ordre plus élevé en Φ que l'excentricité ; on peut de plus, noter que pour $\theta = \pi/2$, il est exactement nul, ce qui ne saurait nous surprendre, puisqu'on retrouve alors la situation des champs croisés, dans laquelle, nous avons vu que, pour les états $p-$, $\langle \mathbf{L} \rangle$ est parallèle à $\mathbf{F}$.

Dans les conditions expérimentales que nous avons définies ci-dessus, l'angle θ est au contraire rendu très petit, ce qui rend finalement l'angle en question de l'ordre de 3.10^{-5} $rad \simeq 6''$, donc extrèmement petit. Il faut d'ailleurs remarquer que le coefficient du deuxième ordre en Ω_B/Ω_F qui figure dans l'expression (6-bis) de l'énergie, et que nous avions interprétée comme une modification de l'angle "effectif" entre $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$, est précisément due à cet effet, et consiste donc en une modification tout à fait réelle de l'angle entre $\langle \mathbf{L} \rangle$ et $\mathbf{B}$; c'est au demeurant la seule conséquence non entièrement négligeable de cet angle, dont nous ne nous préoccuperons plus dorénavant.

Pour évaluer de façon quantitative les répercussions énergétiques possibles de la petite excentricité de l'état considéré, il faut en toute rigueur utiliser les développements de l'état elliptique $|n, \alpha\rangle$ considéré sur les états des bases sphériques ou paraboliques, que nous avons donnés dans le § I.C.6.b (équ.(I.C-107-108)). Comme ceux-ci font intervenir presque tous les états de la multiplicité, et en particulier des états de très faible moment angulaire, on pourrait craindre un effet de contamination avec des conséquences dramatiques sur la

durée de vie, et surtout sur les déplacements énergétiques liés aux effets relativistes ou non hydrogénoïdes. Etant donné les valeurs très faibles auxquelles il est possible de réduire l'angle α, il apparait cependant que les puissances de $\sin\alpha$ mises en jeu décroissent alors suffisament vite pour rendre ces effets extrêmement petits.

A titre d'exemple, on calcule aisément que le poids **total** des états **autres** que le circulaire vaut $\left(1-\cos^{4(n-1)}(\alpha/2)\right) \simeq 2(n-1)(\alpha/2)^2$, parmi lesquels le "sous-circulaire" $|n, \ell = n-2, m = \epsilon\ell\rangle$ a un poids — prépondérant — donné par : $2(n-1)\sin^2(\alpha/2)cos^{2(2n-3)}(\alpha/2)$.

- Si l'on se place dans les conditions initialement définies par $F \sim 1\ V/cm$ et $B \sim 1\ G$, θ non-contrôlé (au pire : $\pi/2$), on a : $\Phi \simeq 3°\ 12'$, $\mathcal{A} \lesssim 2,8\%$, $\alpha \lesssim 1°\ 36'$, et les "non-circulaires" ont un poids de l'ordre de 1%, dont le "sous-circulaire" représente à lui seul 99%. Cela représente une contamination faible mais non-négligeable étant donné la précision recherchée.
- Si l'on se place dans les conditions plus strictes définies ensuite, où $F \sim 0.3\ V/cm$, $B \sim 0.1\ G$ et $\theta \lesssim 5°$, on a alors : $\Phi \simeq 1°$, $\mathcal{A} \lesssim 8\cdot 10^{-4}$, $\alpha \lesssim 2'40''$, et le sous-circulaire ne "pèse" plus que $\sim 7\cdot 10^{-6}$, et les états de $\epsilon m < n-2$, moins de 10^{-10} ...

Nous évaluerons dans la troisième partie de ce mémoire les déplacements de fréquence que cela peut occasionner par l'intermédiaire des différents effets internes à l'atome, et nous retiendrons pour l'instant que pour les valeurs des champs que nous retenons, il s'agira en tout état de cause de très petites corrections, qui ne sauraient en aucun cas modifier à leur tour la fonction d'onde...

Remarquons, avant d'en terminer avec les termes dominants que, dans la limite $\Omega_B \ll \Omega_F$ correspondant aux conditions de l'expérience, les développements limités des différentes grandeurs étudiées coïncident avec les résultats qu'aurait donnée une étude perturbative du problème, consistant à décrire d'abord exactement (dans la base parabolique!) l'effet du champ électrique et de la composante parallèle du champ magnétique, puis à prendre en compte, au deuxième ordre pour l'énergie, et au premier ordre pour la fonction d'onde, l'effet de la composante transverse de celui-ci : la perturbation est en effet proportionnelle à l'opérateur L_x, qui ne couple le circulaire $|n, \epsilon\rangle$ qu'aux deux états $\|n, k = \pm 1, m = \epsilon(n-2)\rangle\!\rangle$, nettement séparés de lui par les fréquences $\Omega = \Omega_B \cos\theta \pm \Omega_F$ (selon le signe de k), ce qui conduit effectivement à un déplacement nul au premier ordre, et en $\Omega_B \cos\theta(\Omega_B \sin\theta/\Omega_F)^2$ au deuxième ordre. De plus, comme le couplage à chacun des états considéré est **le même :**

$$\langle n, \epsilon \mid L_x \mid n, k = \pm 1, m = \epsilon(n-2)\rangle = \frac{\sqrt{n-1}}{2}\hbar \qquad \text{(III.B-14)}$$

mais que les différences d'énergies sont (approximativement) **opposées,** la contamination de la fonction d'onde au premier ordre fait donc bien intervenir la **différence** des deux états paraboliques, qui est précisément le "sous-circulaire" $|n, \ell = n-2, m = \epsilon(n-2)\rangle$

(*cf.* I.C.2, équ.(I.C-45)). Dans cette limite on pourra alors écrire l'état elliptique quasi-circulaire sous la forme :

$$\begin{aligned}|\widetilde{n,\epsilon}\rangle &\simeq |n,\epsilon\rangle - \sqrt{2(n-1)}\left(\frac{\alpha}{2}\right)|n+1,\ell=(n-2),\epsilon(n-2))\rangle \\ &\simeq |n,\epsilon\rangle - \sqrt{\frac{(n-1)}{2}}\left(\frac{\Omega_B\sin\theta}{\Omega_F}\right)|n+1,\ell=(n-2),\epsilon(n-2))\rangle \\ &\simeq |n,\epsilon\rangle - \frac{\sqrt{(n-1)}}{2}\left(\frac{\Omega_B\sin\theta}{\Omega_F}\right)\left\{|n,k=+1,\epsilon(n-2)\rangle\!\rangle - |n,k=-1,\epsilon(n-2)\rangle\!\rangle\right\}\end{aligned} \tag{III.B-15}$$

où la première expression est celle que l'on déduit directement de l'expression (I.C-107) de l'état elliptique dans la limite $\alpha \ll 1$, et la troisième celle que l'on déduit de l'approche perturbative. Il convient d'ailleurs de remarquer que la première, bien que parfaitement légitime, fait intervenir un état de la base sphérique qui n'est **pas couplé** à l'état circulaire par la perturbation en L_x considérée !

III.B.2 — Effet Stark Quadratique

Après avoir décrit l'effet sur l'état circulaire et sur son énergie des termes dominants, linéaires par rapport aux champs extérieurs qui résultent des couplages intérieurs à la multiplicité hydrogénoïde considérée, nous devons aborder l'étude des corrections — faibles sans être toujours négligeables — d'ordre supérieur dans les champs électriques et magnétiques, qu'introduit la prise en considération des termes H_1' et H_2' du hamiltonien, et qui, dans notre approche perturbative, font effectivement apparaître les puissances successives de **F** et **B**.

De tous ces termes ultérieurs, le terme d'effet *Stark* quadratique (*cf.* I.B.5.a et I.C.3.a), qui constitue la contribution au deuxième ordre de la perturbation H_1', est de loin le plus important, puisqu'il induit des déplacements du niveau circulaire de l'ordre de 30 kHz pour $n = 25$ et $F = 1\ V/cm$.

III.B.2.a — Différentes approches du phénomène

Les propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène (non-relativiste) permettent d'en établir une expression analytique exacte :

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-17n^2 + 3k^2 + 9m^2 - 19)\frac{n^4}{16}F^2 \\ &= -\left(1 + \frac{9}{4n} + \frac{5}{4n^2}\right)\frac{n^6}{2}F^2 \quad \text{pour le circulaire,}\end{aligned} \tag{III.B-16}$$

mais il n'est pas inintéressant de considérer la série de perturbation correspondante, et de se demander d'où proviennent les principales contributions, afin de se faire une image plus

intuitive de cet effet, et aussi d'en évaluer aussi finement que possible la "sensibilité" aux autres perturbations.

En toute généralité, le coefficient de F^2 dans le développement en perturbation de l'énergie, ou, de façon équivalente, mais plus parlante, la polarisabilité électrostatique de l'état considéré s'écrit :

$$\alpha_{n,\epsilon} = -2\frac{\Delta E}{F^2} = -2 \sum_{n' \neq n,\epsilon} \frac{|\langle n' \,|\, z \,|\, n,\epsilon \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}, \qquad \text{(III.B-17)}$$

où la sommation sur n' s'étend à priori à tous les autres états de la base choisie, (sphérique ou parabolique), d'énergie $E_{n'}$ aussi bien négative (niveaux discrets) que positive (états du continuum), et où les énergies du dénominateur s'entendent en champ nul (énergies purement coulombiennes). Le couplage dipôlaire électrique a été étudiés au I.C.2.a ci-dessus, et les seuls éléments de matrice non nuls sont obtenus pour $\Delta m = 0$, $\Delta \ell = +1$, et donc $\Delta E > 0$; pour les états discrets, ils sont donnés par :

$$|\langle n', \ell = n, m = \epsilon(n-1) \,|\, z \,|\, n,\epsilon \rangle|^2 = \frac{\left(R^{n',n}_{n,n-1}\right)^2}{2n+1} \qquad \text{(III.B-18)}$$

où $n' > n$ et où les intégrales radiales ont été étudiées au I.C (équ. (I.C-15–19)). L'effet *Stark* quadratique est donc dû à l'interaction — au deuxième ordre — de l'état circulaire avec tous les états de $\ell' = \ell + 1$, $m' = m$, qui sont d'énergie supérieure, aussi bien des états discrets que du continuum. La somme dans l'équation (17) est donc bien sûr négative, conduisant à un abaissement de l'énergie par la polarisation diélectrique de l'atome (*cf.* I.C.3.a).

Suivant la démarche adoptée dans le paragraphe III.A.2 ci-dessus, on peut obtenir une majoration, à priori grossière, de la valeur absolue de la polarisabilité en remplaçant tous les dénominateurs d'énergie par :

$$E_n - E_{n+1} = \frac{n+1/2}{n^2(n+1)^2} \simeq \frac{1}{n^3}$$

et on obtient ainsi :

$$|\alpha_{n,\epsilon}| < 2\frac{n^2(n+1/2)^2}{n+1/2} \left\langle n,\epsilon \,\middle|\, z^2 \,\middle|\, n,\epsilon \right\rangle = 2\frac{n^2(n+1/2)^2}{n+1/2} \frac{\left\langle n,\epsilon \,\middle|\, r^2 \,\middle|\, n,\epsilon \right\rangle}{2n+1},$$

et comme :

$$\left\langle n,\ell \,\middle|\, r^2 \,\middle|\, n,\ell \right\rangle = \frac{n^2}{2}\left(5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)\right), \qquad \text{(III.B-19)}$$

et il vient donc au premier ordre inclus en $1/n$:

$$\left|\frac{\alpha_{n,\epsilon}}{2}\right| \lesssim \frac{n^6}{2}\left(1 + \frac{5}{2n} + \cdots\right). \qquad \text{(III.B-20)}$$

Si cette expression est aussi proche de celles que nous avons obtenues précedement, et spécialement de l'expression exacte (16) ci-dessus, cela n'est pas un hasard, mais tient à ce que dans la somme (17), le poids de l'état quasi-circulaire adjacent $|n'=n+1,\ell'=n,m'=m\rangle$ est très largement prépondérant à la limite des grandes valeurs de n, et que, de plus, le poids des états supérieurs décroît assez rapidement avec n' : pour les états discrets, l'élément de matrice est en $1/n'^3$, tandis que le dénominateur d'énergie est de toute façon compris entre $1/n^3$ et $1/2n^2$. De façon plus quantitative, on constate que pour $n \sim 25$, il représente 98,9% de l'effet, qu'on obtient une précision relative de l'ordre de 10^{-6} en prenant en compte les seuls 6 premiers états discrets, tandis que les états du continuum, qui ont un poids relatif total 10^{-9} dans la somme (17), ne contribuent pratiquement pas !

De même que l'énergie de l'état circulaire est déplacée — au deuxième ordre — par le champ électrique, sa fonction d'onde va se trouver contaminée par celle des états auxquels il est couplé. Au premier ordre, qui est suffisant pour ce qui nous intéresse, les états impliqués sont exactement les mêmes que dans le calcul de la polarisabilité, et avec les mêmes poids ; il s'en suit donc que seuls les premiers termes contribuent réellement, et la seule contamination non négligeable est donc celle de l'état quasi-circulaire de $n'=n+1$ déjà mentionné, et l'on peut finalement écrire au premier ordre en F et à l'ordre le plus bas en $1/n$:

$$\begin{aligned}|\widetilde{n,\epsilon}\rangle &\simeq |n,\epsilon\rangle + \frac{n^4}{2}F\,|n+1,\ell=n,\epsilon(n-1)\rangle \\ &\simeq |n,\epsilon\rangle + \frac{n^4}{2}F\frac{1}{\sqrt{2}}\{\,|n+1,k=+1,\epsilon(n-1)\rangle\!\rangle + |n+1,k=-1,\epsilon(n-1)\rangle\!\rangle\,\}\end{aligned} \tag{III.B-21}$$

Cette écriture de la fonction d'onde perturbée est très exactement l'équivalent quantique de l'image classique que nous avions donnée au I.C.3 d'une orbite toujours circulaire, non-plus centrée sur le noyau, mais légèrement décalée dans la direction opposée à celle du champ électrique : la fonction d'onde contaminante a en effet une dépendance radiale et azimuthale quasiment identique à celle de l'état circulaire, tandis que sa dépendance en θ est en $\cos\theta\sin^{n-2}\theta$ au lieu de $sin^{n-1}\theta$, ce qui signifie qu'elle change de signe par la symétrie $z \to -z$, et donc que l'interférence avec l'état circulaire donne lieu à un déplacement de la probabilité de présence soit vers les z positifs, soit vers les z négatifs, selon le signe de F.

Comme nous avons aussi donné son expression en termes des états paraboliques, il nous faut remarquer à cette occasion que, en toute rigueur, il est incorrect de raisonner sur les états de la base sphérique ainsi que nous l'avons fait, puisque le hamiltonien d'ordre zéro est en fait H_0', qui inclut l'effet *Stark* linéaire, et que ses états stationnaires sont donc les états paraboliques, ℓ n'étant plus un bon nombre quantique ; cependant, si l'on se limite aux ordres 1 et 2 en F, on peut négliger les déplacements *Stark* devant les fréquences coulombiennes dans les dénominateurs d'énergie, et on retrouve bien les sommations que nous avons écrites, puisque le projecteur Q_n peut indifféremment être décomposé sur la base sphérique ou sur la base parabolique. Les termes qui sont ainsi négligés sont en fait des termes d'ordre 3 et plus en F, de même que la modification de la polarisabilité due à cette contamination, et dont nous montrerons plus loin qu'ils sont effectivement négligeables.

Signalons enfin que cette modification de la fonction d'onde est précisément à l'origine de termes "croisés" entre le champ électrique et d'autres effets, pouvant donner lieu à un changement de la polarisabilité de l'état circulaire, ou à une dépendance en champ électrique des autres effets. La première éventualité fait l'objet du prochain paragraphe, tandis que la seconde peut être vue de deux façons différentes : ou bien la structure des états stationnaires est modifiée par la présence du champ, sans que les énergies correspondantes dépendent de sa valeur précise, ainsi que c'est en particulier le cas pour la structure fine qui est totalement "découplée", ou bien il existe une dépendance explicite en F, et on est ramené à une modification de la polarisabilité...

III.B.2.b — Sensibilité aux autres perturbations

Une fois analysée l'origine physique de cet effet du champ électrique, et la structure mathématique de l'expression de la polarisabilité, il importe de déterminer le degré de confiance qu'on peut effectivement accorder à l'équation (16), et à partir de quel niveau de précision il deviendra nécessaire d'y apporter des corrections. Nous allons donc devoir envisager l'influence sur l'effet *Stark* des autres perturbations agissant sur l'atome circulaire, et ce par l'intermédiaire des termes de perturbations "croisés" entre le hamiltonien H_2' et les autres interactions, que nous représenterons par V; pour les besoins de la discussion, nous supposerons que V peut se mettre sous la forme d'un potentiel central du type $V = K/r^p$ où $p \geq 2$, ainsi que c'est effectivement le cas pour les plus importants des effets considérés, à savoir les corrections relativistes, impliquant des termes en $1/r^2$ et $1/r^3$, et pour l'interaction avec le cœur atomique, impliquant des potentiels en $1/r^p$ avec $p \geq 4$. Nous excluons dans ce paragraphe la possibilité pour V d'être un terme d'interaction avec un champ extérieur, les termes en B^2, BF, F^3, et ultérieurs faisant l'objet du paragraphe suivant.

Etudions tout d'abord l'éventualité d'une dépendance **linéaire** en champ électrique **induite** par les autres perturbations ; une telle dépendance résulterait nécessairement d'un terme croisé du type :

$$E^{(p,1)} = \sum_{q=0}^{p} \langle\, q,0 \mid H_2' \mid p-q,0 \,\rangle \qquad \text{(III.B-22)}$$

où les termes $E^{(p,q)}$ et $|\, p,q \,\rangle$ représentent symboliquement les corrections d'ordre p en V et q en H_2'à l'énergie $E^{(0,0)} \equiv -1/2n^2$, et à l'état $|\, 0,0 \,\rangle \equiv |\, n,\epsilon \,\rangle$ respectivement. Or les règles de sélection de H_2' sont $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0$, alors que celles de la perturbation V sont généralement $\Delta\ell = \Delta m = 0$, comme il se doit pour tout opérateur orbital scalaire, ce qui entraine que $|\, p,0 \,\rangle$ a le même moment angulaire que l'état circulaire, indépendement de p, et les éléments de matrice dans (22) sera donc **systématiquement nuls.** Les seules exceptions à ces règles de sélections sur V proviennent du couplage avec un champ extérieur, que nous étudierons ultérieurement, ou de l'interaction spin-orbite. Il suffit cependant de constater que le couplage spin-orbite vérifie la règle de sélection $\Delta n = 0$ alors que H_2' obéit, par construction, à $\Delta n \neq 0$, pour obtenir, à nouveau, l'annulation de la correction linéaire en F envisagée.

En ce qui concerne plus directement la polarisabilité de l'état circulaire, sa "sensibilité" aux autres perturbations peut apparaître mathématiquement de deux façons différentes : soit par une modification des énergies "d'ordre zéro" intervenant au dénominateur dans la somme (17), soit par une modification des poids des différents états dans cette même somme.

• La première circonstance est particulièrement qui celle résultant des effets relativistes, qui créent effectivement, dans nos conditions expérimentales, des déplacements plus importants que l'effet *Stark* quadratique lui-même, et doivent donc en principe être pris en compte avant lui. Dans la mesure où les déplacement énergétiques correspondants restent pour toute valeur de n' très petits devant les intervalles donnés par le spectre de *Bohr-Schrödinger*, on peut évaluer leur influence en faisant un développement limité des dénominateurs d'énergie, sous la forme :

$$\frac{1}{\omega_{n,n'}} = \frac{1}{\omega^{(0)}_{n,n'} + \delta\omega_{n,n'}} \simeq \frac{1}{\omega^{(0)}_{n,n'}} \left\{ 1 - \frac{\delta\omega_{n,n'}}{\omega^{(0)}_{n,n'}} + \ldots \right\} \qquad \text{(III.B-23)}$$

La variation relative de la polarisabilité, liée au terme en $\delta\omega/\omega^{(0)}$, peut alors être estimée comme précédement en notant que l'effet prépondérant est obtenu pour $n' = n + 1$. En tout état de cause, comme $\hbar\delta\omega$ est majoré par δE_n, et $\hbar\omega^{(0)}$ minoré par $E^{(0)}_{n+1} - E^{(0)}_n$, cette variation relative est au plus de l'ordre de $\delta E_n / (E_{n+1} - E_n)$, qui, pour $n \sim 25$, sera de l'ordre de 10^{-6} pour la structure fine, et de 10^{-8} pour la polarisation du cœur. Etant donné que, dans nos conditions expérimentales, ce déplacement *Stark* du deuxième ordre ne représente que 10^{-8} environ de la fréquence de transition, les corrections discutées ici seront donc entièrement négligeables.

• Les variations de la polarisabilité résultant de la " contamination" des fonctions d'onde ne sont en réalité qu'une autre façon, complémentaire, d'aborder le même problème... Constatons tout d'abord que, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les autres termes envisagés conservant le moment cinétique, les règles de sélections qui s'appliquent à H'_1 ne sont pas affaiblies, et le problème se réduit à déterminer dans quelle mesure les intégrales radiales $R^{n',n}_{n,n-1}$ diffèrent de leurs valeurs strictement hydrogénoïdes, sans qu'il soit nécessaires de considérer de nouveaux couplages. Ces intégrales radiales seront normalement obtenues par la méthode du Défaut Quantique ; cependant, l'état circulaire et les états qui lui sont couplés sont des états de grand moment angulaire, ($\ell \geq n - 1$), pour lesquels la barrière centrifuge est très largement dominante aux faibles distances, et qui sont, corrélativement, fortement localisés dans le domaine des "grands" r, où les potentiels considérés, en $1/r^p$ avec $p \geq 2$, sont vraiment très petits par rapport au potentiel coulombien. On peut donc aussi évaluer ces intégrales à partir d'un développement perturbatif de la fonction d'onde. Les déplacements énergétiques recherchés apparaissent alors comme des termes croisés $E^{(p,q)}$, au minimun du deuxième ordre en H'_1, et du premier ordre du type :

$$E^{(1,2)} = \langle 0,0 \mid H'_2 \mid 1,1 \rangle \quad \text{ou} \quad \langle 0,1 \mid H'_2 \mid 1,0 \rangle \quad \text{ou encore} \quad \langle 0,0 \mid V \mid 0,2 \rangle , \qquad \text{(III.B-24)}$$

qui ne s'annulent pas automatiquement comme ceux en $E^{(p,1)}$, car H'_1, appliqué deux fois, peut changer deux fois en sens contraire le moment angulaire. En utilisant les résultats

généraux du III.A.2, on pourra majorer l'effet correspondant par $F^2\Delta\left(z^2\right)\Delta V/\left(\Delta E^{(0)}_{min}\right)^2$ $\sim n^{9,5}\Delta V F^2$, car $\Delta\left(z^2\right) \sim \sqrt{n^7/2}$[1], ce qui, pour $V = K/r^p$ avec $p \geq 2$, et en utilisant l'équation (III.A-17), correspond à une contribution maximum à la polarisabilité en Kn^{9-2p}, soit de l'ordre de $\alpha^2 n^5$ pour les deux termes de l'effet relativiste ($p = 1$ $K = \alpha^2/2n^2$ et $p = 2$, $K = -\alpha^2/2$), de $\alpha^2 n^4$ pour l'effet spin orbite ($p = 3$, $K \sim \alpha^2 n/2$), et de $\alpha_d n$ pour l'interaction avec le cœur atomique ($p = 4, K = \alpha_d/2 \sim 0.1$), qui, pour $n \sim 25$, seront tous au moins 10^6 fois plus petits que la polarisabilité "théorique" en n^6, et donc totalement négligeables ($< 10^{-12}$ de la fréquence de transition pour des champs électriques jusqu'à 3 V/cm).

Remarquons, avant d'en finir avec ces considérations, que, à nouveau, la majoration obtenue est probablement très proche de la valeur exacte — bien que nous n'en ayons pas cette fois d'expression explicite — parce que la contribution prépondérante est — de loin — celle de l'état " voisin" $|n+1, n-1, \epsilon(n-1)\rangle$, au point que la majoration et la contribution de cet état coïncident au premier ordre en $1/n$.

III.B.2.b — Point de vue expérimental

Etant donné l'ordre de grandeur de l'effet *Stark* quadratique, il est indispensable d'envisager d'un point de vue pratique la méthode par laquelle on pourra s'affranchir du déplacement systématique correspondant, et de montrer que cela est possible sans que la précision sur la fréquence "en champ nul" ne se ressente de cette correction.

La méthode la plus naturelle, pour éliminer ce genre d'effet, consiste bien sûr à réaliser plusieurs mesures en faisant varier le champ électrique de façon contrôlée, puis de faire une extrapolation à champ nul, la loi de variation étant quadratique avec une très grande précision, ce que l'on peut d'ailleurs vérifier au passage. Nous avons, dans notre expérience préliminaire, adopté dans une premier temps ce type d'approche, mais nous avons pu constater qu'il n'était pas réellement adapté à nos conditions expérimentales. Cela tient à deux principales raisons :

- La première vient de ce que pour faire farier le champ électrique, nous pouvons seulement vaire varier une différence de potentiel(entre les miroirs de la cavité essentiellement), et que le champ électrique correspondant n'est connu qu'à un facteur multiplicatif, de nature géométrique, près. Cela signifie que l'ajustement que l'on a à faire, qui porte nécessairement sur des grandeurs mesurables, sera en fait celui de la fréquence observée en fonction du carré la tension appliquée, dont la pente n'est pas connue...Ce n'est pas cependant un inconvénient majeur, dans la mesure où nous pouvons toujours déterminer cette pente, *i.e.* le facteur géométrique, à partir de l'ajustement en question, **si il est bien corrélé.**
- C'est là justement qu'intervient le second problème : notre expérience utilise dans toutes ses phases des champs électriques divers, qui malgré les précautions élémentaires que nous avons prises pour les blinder, ont toujours une petite composante "de fuite"

[1] *cf.* App. A_{III}

à l'intérieur de la cavité. Il en résulte que le champ que voient les atomes n'est plus déterminé exactement par la différence de potentiel que nous appliquons dans la cavité, mais aussi par un certaion nombre d'autres tensions plus ou moins controlées, sans compter les champs parasites dus à des dépots d'alcalin, d'huile de pompes, et toutes sortes de potentiels de contact... Notons de plus que l'effet relatif de ces champs parasites est d'autant plus grand que le champ controlé est plus faible, ce qui risque de déteriorer singulièrement la précision de l'extrapolation, qui justement n'est suffisament précise que pour des champs électriques assez petits.

La solution que nous envisageons à ce problème, et que nous avons déjà mise en œuvre précédement consiste dans la détermination directe et précise du **vrai** champ électrique qui règne dans la cavité, en utilisant comme sonde les atomes de *Rydberg* eux mêmes. Il suffit en effet de modifier légèrement les paramètres de l'excitation des états circulaires (par la méthode micro-onde) pour préparer à leur place des états "quasi-circulaires" $\|n, k = 1, m = \epsilon(n-2)\rangle$, qui sont, à l'instar des circulaires, principalement couplés à l'état $\|n+1, k = 1, m = \epsilon(n-1)\rangle$, la transition correspondante étant par contre déplacée au **premier ordre par** l'effet *Stark*. Le spectre d'une telle transition constitue donc un moyen idéal de tester l'homogénéité du champ dans le domaine spectroscopiquement utile, et donc de réduire au maximum les champs parasites.

Une fois cela fait, en supposant que le champ total résulte d'une composante "controlée" et d'une incontrôlée environ 10 fois plus faible, soit typiquement 300 mV/cm pour la première et 30 mV/cm pour la seconde, on doit pouvoir obtenir une raie, limitée par l'inhomogénéité du champ, de quelques centaines de kHz de large. Cela doit permettre, même pour une raie relativement asymétrique, un pointé de fréquence à 50 kHz près, et donc une mesure du (vrai) champ électrique avec une précision relative de l'ordre de 0.3%. Indépendamment de toutes les possibilités de contrôles et d'ajustements que cette mesure peut offrir, et qu'il serait prématuré de discuter ici, nous voyons donc que les conditions sont réunies pour que, en utilisant la polarisabilité théorique de l'état circulaire, que nous avons discutée ci-dessus, on puisse faire la correction d'effet quadratique avec une incertitude relative de l'ordre de 1% au plus, ce qui, pour $n \simeq 25$, et $F \sim 300\ mV/cm$, correspond à quelques Hz sur la fréquence de transition, et donc une incertitude relative de l'ordre de 10^{-11} au plus.

Remarquons pour finir que l'emploi de cette méthode relativement originale peut très bien être conjugué avec des ajustement en fonction du champ mesuré, afin de détecter d'éventuelles erreurs systématiques qui pourraient l'affecter...

III.B.3 Champs extérieurs : Termes d'ordre supérieur

Nous étudions dans ce paragraphe tous les effets dépendants des champs que nous avons négligés précédement, qu'il s'agisse de l'interaction diamagnétique associée au hamiltonien H_2', de l'effet *Stark* aux ordres supérieurs, ou encore des termes croisés en F et B...

III.B.3.a Effet Diamagnétique

A bien y regarder, le couplage d'un atome avec un champ magnétique diffère fortement de celui qui apparait avec un champ électrique, lequel donne des effets à tous les ordres en perturbation. Cela tient à la séparation **naturelle** qui s'opère entre le terme paramagnétique, linéaire en **B** et proportionnel à **L**, extrêmement simple puisqu'il commute avec H_0, et le terme diamagnétique proportionnel à B^2, et dont le traitement général est nettement plus compliqué ; cependant, dans la limite d'un champ faible, qui est bien sûr celle qui correspond à nos expériences, on pourra à nouveau se contenter d'un calcul perturbatif plus simple.

Remarquons toutefois, en ce qui concerne le terme paramagnétique, qu'en présence d'un champ électrique, les choses sont compliquées par le fait que **L** n'est plus une constante du mouvement, qu'il pourrait donc lui-même donner lieu à des déplacement énergétiques d'ordre plus élevés en **B**. C'est effectivement ce qui se produit, bien que cela puisse sembler assez paradoxal, mais il n'en reste pas moins vrai que **L** commutte avec les projecteurs P_n sur les espaces propres de H_0, et ces termes non linéaires en B ne sont donc pas dûs à des couplages directs d'un état donné à d'autres états d'une multiplicité différente. Ils ont en réalité deux origines nettement différentes :

- des couplages entre états de la **même multiplicité** mais d'énergie différente à cause de l'effet *Stark* linéaire, lesquels sont décrits sans approximation par le formalisme des générateurs $\mathbf{J}_\pm$ et dont les effets énergétiques sont donnés exactement par les expressions (6) et (6-bis) du III.B.1 ci-dessus ; rappelons simplement qu'à la limite perturbative, cela correspond très naturellement à des termes en B^2/F, et pour les états circulaires en B^3/F^2.
- des couplages indirects aux états de n différents, par l'intermédiaire de l'effet *Stark* du deuxième ordre, qui entraine le mélange des multiplicités ; cet effet est le prototype des effets "croisés" entre les deux champs, que nous aborderons au prochain paragraphe.

Les seuls effets du champ magnétique qui restent à étudier sont donc bien ceux du terme diamagnétique $H_2' = 1/8(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2$; ainsi nous l'avons dit, l'étude générale de cet effet est assez complexe, du fait que les équations du mouvement classique, de même que l'équation de *Schrödinger* correspondante, ne sont séparables dans aucun système de coordonnées, ce qui pour des champs intenses peut provoquer l'apparition du chaos (*cf.* les réf. du § I.B.6.b, et particulièrement [53]). Nous nous intéressons cependant à une situation où le champ magnétique est très faible, et une étude perturbative va donc nous donner les petites corrections recherchées avec une précision amplement suffisante.

Dans le cas où l'axe de quantification Oz peut être choisi dans la direction du champ magnétique, H_2' s'écrit plus simplement $\frac{1}{8}B^2\left(x^2+y^2\right)$, le nombre quantique m reste une constante du mouvement (la seule constante du mouvement exacte) ; et à l'approximation séculaire, justifiée pour des champs faibles, le problème se ramène donc à la diagonalisation, dans chaque multiplicité de n, m fixés, du hamiltonien effectif :

$$[H_2']_n = \frac{n^2B^2}{16}\left[5\left(A_x^2+A_y^2\right)+L_z^2+L^2+4\right], \tag{III.B-25}$$

ou, de façon équivalente, de l'invariant adiabatique approché de *Solov'ev* :

$$\Lambda = 4\left(A_x^2+A_y^2\right)-A_z^2. \tag{III.B-26}$$

Pour un atome circulaire $|\, n,\epsilon\,\rangle$, qui est le seul état de $m=\epsilon(n-1)$ dans la multiplicité, le problème se ramène donc, sans autre approximation, à l'évaluation de la valeur moyenne du hamiltonien effectif, d'où le résultat déjà donné au I.C.3, avec $\langle A_x^2\rangle = \langle A_y^2\rangle = \frac{n-1}{2}$:

$$\Delta E_{dia} = \langle H_2'\rangle = \left(1+\frac{1}{n}\right)\frac{n^4}{8}B^2, \tag{III.B-27}$$

que l'on obtient d'ailleurs plus aisément en évaluant directement la moyenne de x^2+y^2 dans l'état circulaire (*cf.* Appendice A_{III}), et qui correspond à un déplacement de l'ordre de 60 Hz de l'état $n=25$ pour un champ de 1 G.

Par rapport à cette situation idéale, les choses sont compliquées par le fait que l'axe de quantification est imposé par la direction du champ électrique, qui diffère à priori d'un angle θ de celle du champ magnétique (*cf.* III.B.1 ci-dessus). Bien que cet angle doive, pour des raisons exposées plus haut, être réduit au minimum, il doit tout de même être pris en compte ; la perturbation à diagonaliser s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} H_2'(\theta) &= \frac{1}{8}\left[(\mathbf{B}\times\mathbf{r})^2\right]_n = \frac{B^2}{8}\left[(\cos\theta x-\sin\theta z)^2+y^2\right]_n \\ &= \frac{n^2B^2}{16}\left[5\left(\cos\theta A_x-\sin\theta A_z\right)^2+5A_y^2+L_\theta^2+L^2+4\right]. \end{aligned} \tag{III.B-28}$$

Elle conserve certes la composante $L_\theta = \cos\theta L_z + sin\theta L_x$ du moment cinétique parallèle à l'axe du champ magnétique, mais celle-ci n'est plus une constante du mouvement non perturbé, les états d'ordre zéro étant en toute rigueur les états standard de $\mathbf{J}_\pm$ précédement décrits... On doit donc à nouveau envisager des couplages de l'état "quasi-circulaire" avec les états dont l'énergie non perturbée est voisine, c'est à dire les états vérifiant comme lui $M_+ = -M_-$, séparés de lui par des multiples de la fréquence $\omega_- \equiv \Omega_+ - \Omega_-$ (*cf.* I.D.4) qui est sensiblement donnée par le déplacement *Zeeman* élémentaire : $\omega_- \simeq B\cos\theta/2$. Cependant, les ordres de grandeur relatifs des termes paramagnétique et diamagnétique pour $B\sim 0.1\ G$ et $n\sim 25$, sont tels que les niveaux considérés peuvent être vus comme **non-dégénérés,** et le problème se réduit finalement à l'évaluation de la valeur moyenne de $H_0'(\theta)$ dans l'état elliptique. A l'ordre le plus bas en θ, en négligeant en outre la

déformation (*i.e.* l'ellipticité) de l'état circulaire, et en utilisant donc les valeurs moyennes de l'état circulaire, on obtient donc, au lieu de (27), l'expression plus générale :

$$\Delta E_{dia}(\theta) = \langle H'_2(\theta) \rangle \simeq \frac{n^4}{8} B^2 \left(1 + \frac{1}{n}\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \sin^2 \theta\right). \qquad \text{(III.B-29)}$$

Cela revient donc, si l'on néglige le terme en $-1/n$, à multiplier l'effet précedement obtenu pour $\theta = 0$ par le facteur[1] $1 - 1/2 \sin^2 \theta \ldots$

En définitive, nous pouvons retenir de cette étude que, dans nos conditions expérimentales, il existe une petite correction diamagnétique, dont l'ordre de grandeur est bien celui annoncé, dont l'expression correcte, pour des excentricités négligeables, est donnée par (29) ; le déplacement résultant de la fréquence de la transition $24 \rightarrow 25$ sera de l'ordre de 0.1 Hz pour $B \sim 0.1$ G, l'incertitude relative correspondante sur la fréquence de transition, due à l'incertitude sur B et sur θ étant alors nettement inférieure à 10^{-14}, donc totalement négligeable.

III.B.3.b — Effets croisés — Termes d'ordre trois et plus

Il nous reste enfin à évaluer les déplacements énergétiques qui pourraient résulter d'effets croisés entre les champs électrique et magnétique, ainsi que les contributions d'ordre supérieur ou égal à trois, pour nous assurer qu'il est bien légitime de les négliger... Le contexte le plus approprié pour cette étude est celui que nous avons déjà utilisé au III.B.3.a ci-dessus, dans lequel le hamiltonien $H'_0 = H_0 + H_1 + H_2$ est traité sans approximation et où le terme restant, $W = H'_1 + H'_2 = (\mathbf{r} - 3/2n\mathbf{A}) \cdot \mathbf{F} + \frac{1}{8}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2$, est traité en perturbation, la compliquation liée à la nature des états d'ordre zéro étant le prix à payer pour la formulation à la fois simple et exacte du problème pertubatif.

Notons bien que, le terme électrique n'ayant, par construction, aucun élément de matrice non-nul dans la multiplicité, le traitement de W au premier ordre redonne simplement le déplacement diamagnétique, que nous venons de calculer. En toute généralité, la valeur moyenne de W doit être évaluée pour un état elliptique dont l'excentricité est donnée par

$$\mathcal{A} \simeq \frac{B/2 \sin \theta}{3/2\, n\, F} \qquad \text{(III.B-11-bis)}$$

ce qui fait apparaitre des termes en $\mathcal{A}^n B^2$, qui sont de toute façon des corrections d'ordre $\mathcal{A}$ au moins ($\mathcal{A} \lesssim 10^{-3}$) au déplacement diamagnétique déjà très petit, et qui sont donc tout à fait négligeables.

Au deuxième ordre, on retrouve bien sûr l'effet *Stark* quadratique, légèrement modifié par la présence du terme paramagnétique dans le hamiltonien d'ordre zéro, mais aussi deux autres termes, l'un en B^4, l'autre en FB^2.

---

[1] On remarquera que ce facteur n'est pas simplement $\cos\theta$ comme on aurait pu l'imaginer en considérant que l'effet diamagnétique est proportionnel à la "surface" de l'orbite normalement au champ : le terme en $x^2 + y^2$ doit plutôt être interprété en terme du "moment d'inertie" autour de l'axe du champ magnétique, et le moment d'inertie autour de l'axe Ox par exemple, même pour une orbite circulaire d'épaisseur nulle, est non-nul.

i) Terme en F^2

Le terme d'effet *Stark* quadratique apparait formellement comme une somme très analogue à celle que nous avons précédement étudiée, à ceci près qu'elle porte sur les états propres de H_0', c'est à dire que les éléments de matrice de H_1' qui y figurent sont relatifs à des états standard de $\mathbf{J}_\pm$ quantifiés dans des directions convenables, et que les dénominateurs font apparaître les énergies correspondantes. La méthode pour évaluer l'effet correspondant est la suivante : dans un premier temps, on néglige la composante transverse de $\mathbf{B}$, et les états et énergies sont alors ceux de la base parabolique ; dans un second temps, et si nécessaire, on prend en considération la petite composante du champ magnétique que l'on a négligée et qui déforme légèrement les états paraboliques...

- Pour deux champs exactement parallèles, l'effet du champ magnétique se réduit donc à une modification des dénominateurs d'énergie, qui doivent incorporer les déplacements *Zeeman* ; cependant, comme H_1' vérifie la règle de sélection $\Delta m = 0$, on constate immédiatement que les dénominateurs d'énergie associés à des éléments de matrice non-nuls sont inchangés, grâce au fait que la pulsation *Zeeman* $\Omega_B = B/2$ soit indépendante du niveau considéré, puisqu'il s'agit en fait de la pulsation de *Larmor*.
- Le seul effet du champ magnétique sur l'effet *Stark* quadratique réside donc dans cette composante transverse de $\mathbf{B}$, que l'on ne peut annuler exactement ; elle influera sur la polarisabilité du circulaire d'une part en modifiant les dénominateurs d'énergie, et d'autre part en "déformant" légèrement les orbites, et donc en modifiant les couplages.

L'influence des énergies d'ordre zéro peut être évalué en faisant un développement des dénominateurs comme au III.B.2.b ci-dessus ; d'après l' équation (22), on prévoit donc au premier ordre une variation relative de la polarisabilité donnée par le rapport entre le différentiel du terme en B^3/F^2 de l'équation (6-bis) d'une part, et la fréquence coulombienne $1/n^3$ d'autre part, soit, à des facteurs angulaires près : $B^3/9F^2 \lesssim 10^{-10}$, ce qui est bien sûr entièrement négligeable. Quant à l'effet sur la polarisabilité lié à la déformation des orbites, il est lui-même au maximum en $\mathcal{A}^2$, ce qui, avec $\mathcal{A} \sim 10^{-3}$, n'introduit pas non plus de corrections significatives.

ii) Terme en B^4

Le terme en B^4 n'est pas à proprement parler un terme croisé, mais simplement l'effet diamagnétique au deuxième ordre, qui est totalement négligeable, ainsi d'ailleurs qu'aux ordres supérieurs, puisqu'il est typiquement $n^4B^2/n^{-3} \sim 10^{-11}$ fois plus petit que l'effet diamagnétique lui-même. En principe il nous faut aussi envisager à cet ordre de perturbation les couplages diamagnétiques avec les états de la même multiplicité, dont les énergies d'ordre zéro diffèrent non plus de n^{-3}, mais d'une quantité nettement plus petite, de l'ordre de $B/2$, comme envisagé au a) ci-dessus, ou de $3/2nF$. Inférieurs au terme diamagnétique d'ordre 1 dans un rapport $n^4B^2/B \sim 2 \cdot 10^{-5}$ pour le premier, et $n^4B^2/nF \sim 2 \cdot 10^{-7}$ pour le second, ils sont à nouveau totalement négligeables.

iii) Terme en B^2F

Le terme croisé en B^2F peut être vu aussi bien comme l'apparition d'un dipôle électrique permanent sous l'effet de l'interaction diamagnétique, ou comme une

modification de la succeptibilité diamagnétique induite par la polarisation diélectrique de l'orbite circulaire En tout état de cause il sera majoré par $\Delta H_1' \cdot \Delta H_2'/\Delta E$, et sera donc à nouveau plusieurs ordres de grandeur plus petit que l'effet diamagnétique élémentaire. Notons de surcroît que cet effet serait rigoureusement nul — de même que tous les termes croisés impliquant une puissance impaire de H_1'— si les champs étaient exactement parallèles, puisque les perturbations H_1' et H_2' sont alors respectivement impaire et paire dans la symétrie $z \to -z$, par laquelle l'état circulaire est invariant ; il en résulte que cet effet doit être encore plus petit d'un facteur $\mathcal{A}$ au moins.

iv) Termes ultérieurs

On déduit sans peine des considérations précédentes qu'aux ordres supérieurs on n'obtiendra, à par des corrections infimes à l'effet diamagnétique, que les termes d'effet *Stark* aux ordres 3, 4, etc... Le calcul analytique exact de l'effet *Stark* d'ordre 3 dans la base parabolique (pour un champ électrique seul) donne un résultat proportionnel à k, qui est donc nul pour un état — rigoureusement — circulaire ; on peut cependant en déduire que son ordre de grandeur, quand il n'est pas nul, est typiquement $n^4F(\sim 10^{-4})$ fois plus petit que l'effet quadratique, ce qui correspond à des déplacements de l'ordre de quelques Hz pour $n \sim 25$ et $F \sim 1\ V/cm$. Bien que le calcul dans notre situation à deux champs non parallèles soit à peu près inextricable, on prévoit que ce déplacement puisse être non nul à cause du champ magnétique. En reprenant l'analyse que nous venons de faire de l'effet du champ magnétique sur l'effet du deuxième ordre, on peut cependant considérer que cet effet sera au moins réduit d'un facteur de l'ordre de $(\Omega_B/\Omega_F)^2 \lesssim 10^{-3}$ par rapport à l'échelle des quelques Hz. Enfin, le terme d'effet *Stark* du quatrième ordre, évalué à partir de l'expression exacte pour les états paraboliques, est suffisament petit pour être totalement négligé, ainsi que tous les termes ultérieurs.

III.B.3.c — Interactions multipolaires

Etant donnés la grande extension spatiale des atomes circulaires d'une part, et le niveau de précision recherché d'autre part, il est important d'examiner si l'hypothèse, qui est toujours faite en physique atomique, selon laquelle les champs statiques sont **uniformes** sur l'extension d'un atome, ne se trouve pas ici mise en défaut, et s'il ne risque pas en résulter des effets systématiques préjudiciables à la précision de nos mesures...

En ce qui concerne le champ électrique, l'évaluation d'un tel effet est assez élémentaire : il suffit de considérer que le dispositif qui crée le champ électrique n'est pas un condensateur plan d'extension infinie, mais un système d'électrodes plus réaliste, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques centimètres ; du fait que le champ électrique en question soit celui qui règne dans la cavité micro-onde, et de la nécesité d'écranter au maximun les champs intenses qui règnent au voisinage de celle-ci (pour l'excitation comme pour la détection des atomes, il est relativement malaisé de créer un champ dont l'inhomogénéité, à l'échelle du centimètre, soit inférieure à 25%. A l'échelle de l'atome, cela correspond simplement à la superposition, au potentiel linéaire $V_{(1)} = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$ donnant lieu à l'effet *Stark*, d'un

potentiel quadrupolaire que nous pouvons écrire :

$$V_{(2)}(X,Y,Z) = \frac{V_0}{2d^2}\left(aX^2 + bY^2 + cZ^2\right), \tag{III.B-30}$$

où X, Y, Z sont trois directions mutuellement orthognonales de l'espace, a, b et c sont trois constantes sans dimensions, vérifiant $a+b+c=0$, pour satisfaire à l'équation de *Laplace,* et auxquelles nous pouvons de plus imposer la relation $|a|+|b|+|c| = 1$, en sorte que l'ordre de grandeur de V ne dépende que des constantes V_0 et d, qui représentent respectivement une tension électrique, et une longueur. Si l'on admet de plus que toutes ces "constantes" conservent à peu près le même ordre de grandeur dans le volume macroscopique considéré, on peut relier V_0 et d aux paramètres analogues de la composante linéaire du potentiel, c'est à dire au champ F, et à son homogénéité, par la relation :

$$\frac{V_0}{d^2} \cdot L \sim 25\% F, \tag{III.B-31}$$

où $L \sim 1\ cm$ représente l'extension caratéristique du champ. On en déduit que V_0/d^2 est de l'ordre de $0.1\ V/cm^2$, soit, en unités atomiques :

$$q\frac{V_0}{d^2} \sim 10^{-19}, \tag{III.B-32}$$

d'où l'on tire, en utilisant les valeurs moyennes (*cf.* Appendice A_{III}) :

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \frac{n^3(n+1)}{2} \quad \text{et} \quad \langle z^2 \rangle = \frac{n^2(n+1)}{2}, \tag{III.B-33}$$

une évaluation de l'effet quadrupolaire électrique :

$$\langle V_{(2)} \rangle \sim 300\ Hz \ \text{ pour } \ n \sim 25. \tag{III.B-34}$$

L'ordre de grandeur obtenu, relativement important en comparaison des petites corrections que nous venons d'examiner longuement, justifie à posteriori l'attention que nous avons portée à cette question, et nous invite bien sûr à approfondir cette étude pour obtenir des informations plus quantitatives sur cet effet, tout en recherchant bien sûr des moyens expérimentaux qui permettront de le minimiser.

La solution à ce problème passe certainement par la définition avec un maximum de précision de la géométrie du champ électrique dans la cavité, par exemple en appliquant les tensions nécessaires aux miroirs de la cavité elle même, tout blindant les champs extérieurs non plus, comme c'est le cas actuellement, à l'aide d'un cylindre conducteur massif, mais plutôt en utilisant un système à électrodes de garde multiples analogue à celui qui est déjà utilisé pour l'excitation des états circulaires. Un tel système, avec une sysmétrie cylindrique aussi précise que possible, aurait pour premier avantage de définir précisément et de façon stable les directions principales X, Y, Z du quadrupôle en les faisant coïncider avec les directions "naturelles" x, y, z du système, où l'axe Oz est l'axe de révolution de la cavité ainsi que la direction du champ électrique $\mathbf{F}$; en même temps,

il permettrait de donner au potentiel quadrupolaire, quoique de façon imparfaite à cause du déplacement des atomes, la même symétrie de révolution autour de Oz que ceux-ci. Ces deux caractéristiques sont évidement des caractères indispensables pour qu'on puisse prévoir et contrôler quantitativement le déplacement énergétique.

Dans ces conditions, on pourra réécrire le potentiel quadrupolaire :

$$V_{(2)} = \frac{V_0}{2d^2}\left(-x^2 - y^2 + 2z^2\right) = V_0 \frac{r^2}{d^2} P_2(\cos\theta) \,, \qquad \text{(III.B-30-bis)}$$

où P_2 est le polynôme de *Legendre* d'ordre 2, et constater que, de par sa structure tensorielle de rang 2, il ne couple l'état circulaire qu'aux états de même nombre quantique magnétique m, et dont le nombre quantique angulaire ℓ diffère de zéro ou deux unités. On vérifie ainsi que l'état circulaire n'est couplé à aucun autre état de la même multiplicité, et donc que l'effet est correctement donné par l'évaluation élémentaire de la valeur moyenne de $V_{(2)}$, ainsi que nous l'avions implicitement supposé ci-dessus.

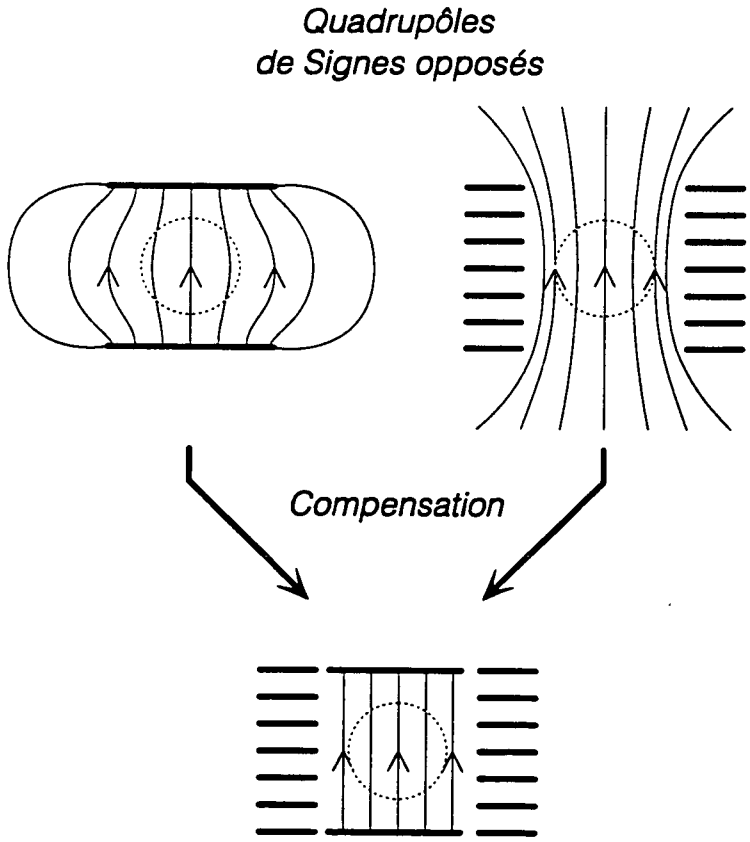


Figure n° 1 *Système d'électrodes proposé pour annuler le terme quadrupolaire.*

Prolongeant l'analyse du double système d'électrodes que nous avons proposé(*cf.* Figure III.1), on constate qu'on peut y appliquer des tensions de telle sorte que les

composantes linéaires des potentiels correspondant s'ajoutent, mais que les composantes quadrupolaires soient de signe opposé, ce qui permettrait, en les contrôlant indépendament, d'ajuster leurs poids afin d'annuler ou de réduire d'un gros facteur le champ quadrupolaire total. Pour mener à bien une telle procédure, on aura inévitablement besoin d'une "sonde" qui permette de mesurer "in situ" l'importance du potentiel quadrupolaire ; dans la mesure ou celui-ci est inévitablement associé à une inhomogénéité du champ électrique, on doit pouvoir utiliser à cette fin une transition entre états quasi-circulaires soumise à un effet *Stark* linéaire, et donc beaucoup plus sensible, pour déterminer, puis minimiser, cette inhomogénéité. Grâce à une simulation numérique permetteant d'asseoir sur des bases quantitatives plus réalistes que l'équation (31) la corrélation entre inhomogénéité du champ et importance du terme quadrupolaire, la largueur finale d'une telle transition devrait finalement permettre de fixer une borne supérieure au déplacement de fréquence résultant du potentiel quadrupolaire.

Notons en définitive que les moyens semblent réunis pour qu'on puisse sans difficulté gagner sur cet effet le facteur de l'ordre de 100 qui est suffisant pour qu'il n'affecte pas la précision de nos mesures. Les contributions des termes multipolaires électriques d'ordre supérieur seront alors elles aussi négligeable ; en effet, celles-ci font apparaître les puissances successives du paramètre $n^2 a_0/L$, ou L représente la longueur caratéristique de variation du champ électrique, paramètre qui peut être assez "grand", si l'on n'y prend pas garde, pour que le terme quadrupolaire ait un effet significatif, mais est toujours suffisament petit pour les termes ultérieurs soient de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs !

En ce qui concerne les effets magnétiques, on pourrait évidement craindre des effets analogues, dûs à l'inhomogénéité du champ magnétique, non point à cause des bobines, avec lesquelles il est relativement aisé d'obtenir un champ de gradient nul, mais à cause du blindage magnétique, qui est forcément percé de trous, sources d'inhomogénéités importantes. Il est cependant relativement aisé de constater que la prise en compte d'un champ quadrupolaire magnétique ne ferait que modifier légèrement l'amplitude du dédoublement *Zeeman*, de facon parfaitement symétrique, ce qui serait donc sans effet sur la fréquence centrale, et d'apporter une petite correction à l'effet diamagnétique, qui serait totalement négligeable. Aussi n'entrerons nous pas dans une discussion détaillée de ces effets...

CHAPITRE III.C

EFFETS RELATIVISTES

Ainsi que nous l'avons vu, pour un état circulaire "isolé", c'est à dire en l'absence de tout champ extérieur, les principales corrections au spectre de *Bohr-Schrödinger* proviennent des effets relativistes et des effets liés au spin électronique, lesquels sont bien évidement négligés dans la théorie de *Schrödinger* de l'Atome d'Hydrogène. Nous en avons donné donné une description semi-classique, puis une aute fondée sur la hamiltonien de *Pauli* aux paragraphes I.B.4 et I.C.4 ci-dessus, qui nous on permis d'en établir le sens physique, les ordres de grandeur, et l'effet sur le spectre des transitions entre états circulaires. Cependant, la prise en compte rigoureuse et précise de ces effets, qui trouve tout naturellement sa place dans cette troisième partie, nécessite le recours à la description quantique relativiste de l'électron, c'est à la dire à la Théorie de *Dirac*. Comme nous l'avons dit, le problème de l'Atome d'Hydrogène isolé peut être résolu exactement dans le cadre de cette théorie, ce qui conduit au spectre des énergies de *Dirac-Sommerfeld*, que nous avons donné au III.A ci-dessus ; cependant, à cause des champs extérieurs dans lesquels sont placés nos atomes circulaires, cette expression est inutilisable, les effets relativistes étant une perturbation des effets des champs extérieurs, et non le contraire. En particulier, les termes décrivant les couplages des moments cinétiques $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ aux champs extérieurs sont nettement plus grands que le terme de couplage entre eux deux : $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ n'est plus une constante du mouvement, et on dit que la structure fine est découplée. Ce qu'il nous faut donc, c'est obtenir une expression aussi précise que possible du "hamiltonien effectif" décrivant tous ces effets dans le cadre de la théorie non relativiste.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il convient de remarquer que le principal des effets que nous allons considérér ici sont des corrections de dynamique relativiste sur le mouvement de l'électron circulaire, dont la vitesse moyenne est donnée par le rapport $\alpha c/n$, ce qui correspond, pour $n \sim 25$, à "seulement" 88 km/s, ou encore à un rapport de l'énergie cinétique à l'énergie de masse de l'ordre de $4 \cdot 10^{-9}$; si la vitesse de l'électron paraît encore considérable, ou que l'on ait du mal à apprécier le sens de l'énergie de masse, on peut prendre comme point de comparaison les électrons d'un tube cathodique ordinaire, dont l'énergie cinétique, de l'ordre de plusieurs keV, correspond à une vitesse typiquement 250 fois plus grande !

III.C.1 — Théorie de Dirac — Limite Non-Relativiste

III.C.1.a — Equation de Dirac et Equation quadratique équivalente

Sans entrer dans un exposé complet de la théorie de *Dirac* de l'électron, de son origine, et de ses prédictions, rappelons simplement qu'elle utilise un espace d'états fait de "spineurs" à 4 composantes, dont l'équation d'évolution en présence d'un champ électromagnétique, s'écrit, sous sa forme explicitement covariante :

$$\left[\gamma_\mu \left(p^\mu - qA^\mu\right) - mc^2\right] \Psi\left(x^\mu\right) = 0, \tag{III.C-1}$$

dans laquelle :

- x^μ est le quadrivecteur position : $x^0 = ct$, $x^i = \mathbf{r}$,
- A^μ est le quadrivecteur potentiel : $A^0 = V/c$, $A^i = \mathbf{A}$,
- p^μ est l'opérateur impulsion-énergie : $p^0 = E/c$, $P^i = \mathbf{p}$, dont l'action en représentation "position-temps" est simplement : $p^\mu = i\hbar\partial^\mu \equiv i\hbar\partial/\partial x_\mu$.
- $\gamma^\mu(\mu = 0,..3)$ est un "quadrivecteur"constitué de quatre opérateurs de spin (matrices 4×4), vérifiant les relations fondamentales d'hermiticité : $\gamma^{\mu\dagger} = g^\mu_\nu \gamma^\nu$, et d'anti-commutation : $\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\nu = 2g^{\mu\nu}\mathbb{1}$, dans lesquelles $g^{\mu\nu}$ est le tenseur métrique de la relativité restreinte, et $\mathbb{1}$ la matrice unité 4×4.

Il existe bien sûr un grand arbitraire dans le choix de la "représentation" des opérateurs γ^μ — ainsi appellée parce chaque choix définit une représentation linéaire différente du Groupe de *Lorentz* dans $U(4)$. Cependant, si, comme nous, on n'a pas d'interêt particulier à garder l'équation sous sa forme covariante, il est plus adapté d'en choisir une particulière une fois pour toutes. Nous adopterons donc la représentation dite *de Dirac,* dans laquelle :

$$\gamma^0 = \beta \equiv \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \gamma^i = \beta\alpha^i \quad \text{où} \quad \alpha^i \equiv \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \tag{III.C-2}$$

où I est la matrice unité 2×2, et les σ_i sont les trois matrices de *Pauli* :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{III.C-3}$$

Avec ces notations, et en rompant complètement la symétrie entre l'espace et le temps de l'équation (1), l'équation de *Dirac* se met finalement sous la forme, plus parlante parce que formellement plus proche de celle de l'équation de *Schrödinger* :

$$\begin{gathered} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \mathcal{H}_D\Psi \\ \text{avec} \quad \mathcal{H}_D = \beta mc^2 + \boldsymbol{\alpha}\cdot(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r})) + qV(\mathbf{r}) \quad \text{où} \quad \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \end{gathered} \tag{III.C-4}$$

On constate en particulier que le hamiltonien de *Dirac* se distingue de celui de *Schrödinger* par le fait qu'il est **linéaire,** et non quadratique dans l'impulsion ; dans le même temps, il fait apparaître explicitement les opérateurus de spin...

L'étude, élémentaire, des solutions en onde plane associées à une particule libre ($\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0, V(\mathbf{r}) = 0$), montre que, à la limite non relativiste, les deux premières composantes sont associées à des états d'énergie positive :

$$E_+(\mathbf{k}) = \sqrt{m^2c^4 + \hbar^2\mathbf{k}^2c^2} \simeq mc^2 + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m},$$

dont le spin est, respectivement, parallèle ou antiparallèle à l'axe Oz, tandis que les deux autres correspondent à des états d'énergie négative $E_-(\mathbf{k}) = -E_+(\mathbf{k})$, et sont à nouveau états propres de la composante du spin selon Oz.

Dans le cas où l'électron interagit avec un champ électromagnétique, et plus particulièrement avec le potentiel coulombien du noyau $V(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} 1/r$, il n'est plus possible de découpler le spin du mouvement orbital, ni de séparer les états d'énergie positive de ceux d'énergie négative ; on peut cependant décomposer formellement le spineur à 4 composantes Ψ en deux spineurs à 2 composantes (spineurs de *Pauli*) en posant :

$$(\Psi) \equiv (\,\Psi_+ \quad \Psi_-\,) \quad \text{où } \Psi_+ = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} \quad \text{et } \Psi_- = \begin{pmatrix}\psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}, \tag{III.C-5}$$

ce qui conduit à scinder l'équation de *Dirac* stationnaire en deux équations couplées :

$$(\pm mc^2 + qV)\,\Psi_{\pm}0 + c\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\Psi_{\mp} = E\Psi_{\pm}\,, \tag{III.C-6}$$

où l'on a posé pour plus de concision : $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}$. Lorqu'on en cherche des solutions stationnaires correspondant à des énergies $E \geq mc^2$, et qu'on utilise les ordres de grandeur : $E - mc^2 \sim qV \sim m\bar{v}^2 \ll mc^2$ et $\pi \sim m\bar{v}$ caractéristiques d'un système faiblement relativiste, on constate que Ψ_+ et Ψ_- ont des ordres de grandeur très différents :

$$\left.\begin{aligned} mc^2\Psi_- &\sim m\bar{v}\Psi_+\\ m\bar{v}^2\Psi_+ &\sim m\bar{v}\Psi_-\end{aligned}\right\} \quad \text{d'où} \quad \frac{\|\Psi_-\|^2}{\|\Psi_+\|} \sim \left(\frac{v}{c}\right)^2 \tag{III.C-7}$$

et, de ce fait, on les désigne usuellement sous les noms de "grandes" et "petites" composantes.

Dans ce contexte, la démarche que nous allons suivre, consiste à éliminer les petites composantes entre les deux équations (6), l'atome étant en première analyse correctement décrit par les grandes composantes seules. A partir des deux équations (6), il est facile d'exprimer Ψ_- en fonction de Ψ_+, et inversement, et on peut alors éliminer aussi bien l'une que l'autre, ce qui conduit aux deux équations :

$$\left(E \mp mc^2 - qV - \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\,\frac{c^2}{E \pm mc^2 - qV}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\right)\Psi_{\pm} = 0\,. \tag{III.C-8}$$

Nous allons dans un premier temps nous limiter à celle qui est satisfaite par la grande composante Ψ_+; en introduisant les notations :

$$W = E - mc^2 \quad \text{et} \quad \tilde{m} = m\left(1 + \frac{W - qV}{2mc^2}\right) \tag{III.C-9}$$

pour l'"énergie non relativiste" et la "masse apparente" de l'électron, on peut réécrire cette équation sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_D \Psi_+ &= W \Psi_+ \\ \text{où } \mathcal{H}'_D &= \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \frac{1}{2\tilde{m}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} + qV \end{aligned} \tag{III.C-10}$$

à ceci près que le Hamiltonien réduit $\mathcal{H}'_D$ dépend en réalité de W par l'intermédiaire de la masse apparente $\tilde{m}$.

III.C.1.b — Approximation non-relativiste — Hamiltonien de Structure Fine

En utilisant le fait que $\tilde{m} \simeq m$, on peut faire un développement limité en $(\tilde{m} - m)/m$, c'est à dire en réalité un développement en puissances de $1/c^2$, correspondant à un développement en α^2 lorsqu'il est écrit en unités atomiques. Il vient ainsi :

$$\mathcal{H}'_D = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2}{2m} + qV + \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{\infty} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) \left(\frac{-W + qV}{2mc^2} \right)^k (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) \tag{III.C-11}$$

Cette expression peut être réarrangée de différentes façons en utilisant les identités :

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad [\pi_i, f(\mathbf{r})] = -i\hbar \partial_i f \quad \text{et} \quad [\pi_i, \pi_j] = i\hbar q \epsilon_{ijk} B_k \tag{III.C-12}$$

Si l'on néglige tous les termes de la somme, (*i.e.* si on fait $\tilde{m} \equiv m$), on obtient le hamiltonien non relativiste :

$$\mathcal{H}_{n.r.} = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m} + qV(\mathbf{r}) - \frac{q}{2m} \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \,, \tag{III.C-13}$$

qui n'est autre que le hamiltonien de *Schrödinger*, auquel s'ajoute un troisième terme représentant l'interaction d'un moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \hbar \boldsymbol{\sigma}$ avec le champ magnétique éventuel.

Si l'on veut ensuite prendre en compte les termes relativistes au premier ordre en α^2, il faut conserver le premier terme de la somme, qui dépend de W; il est clair qu'il suffit d'une expression non relativiste de W, puisque les termes correctifs seraient en α^4. On n'a cependant pas le droit de remplacer directement W par l'expression de $\mathcal{H}_{n.r.}$, car elle n'est valable **que** pour les grandes composantes, alors que la position de W entre deux opérateurs $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})$ décrit précisément des couplages par l'intermédiaire des petites composantes. Il faut donc faire "sortir" les termes en question avant de les remplacer, en utilisant les relations de commutation. Il vient ainsi, en posant $K = (W - qV)/4m^2c^2$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(1)} = -(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) K (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) &= -K(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 - [\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}, K](\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) \\ &= -(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 K - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})[K, \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}] \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 K + K(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 \right\} - \frac{1}{2} [[\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}, K], \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}] \end{aligned} \tag{III.C-14}$$

Une fois cette transformation réalisée, on peut remplacer K, dans le premier terme par son expression pour les grandes composantes $K = (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi})^2/8m^3c^2$, et dans le second terme par $-qV/4m^2c^2$, puisque W est une constante, qui commute donc avec les opérateurs, aussi bien de spin qu'orbitaux. Après un calcul élémentaire fondé sur les relations (12), et en supposant $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ indépendant du temps, d'où $\mathcal{E}_i(\mathbf{r}) = -\partial_i V(\mathbf{r})$, on obtient :

$$[[\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}, V(\mathbf{r})], \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}] = \hbar^2\Delta V(\mathbf{r}) + \hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\big(\boldsymbol{\pi}\times\mathcal{E}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}(\mathbf{r})\times\boldsymbol{\pi}\big), \tag{III.C-15}$$

et on en déduit :

$$\mathcal{H}^{(1)} = -\frac{\left(\boldsymbol{\pi}^2 - \frac{q\hbar}{m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B}\right)^2}{8m^3c^2} + q\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V + \frac{q\hbar}{8m^2c^2}\big(\boldsymbol{\pi}\times\mathcal{E}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}(\mathbf{r})\times\boldsymbol{\pi}\big)\cdot\boldsymbol{\sigma}, \tag{III.C-16}$$

Dans le cas d'un atome "isolé", c'est à dire sans champs extérieurs, le potentiel $V(\mathbf{r})$ se réduit au potentiel central atomique, et $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$. Le hamiltonien $\mathcal{H}_{n.r.}$ prend alors exactement la forme "habituelle" du hamiltonien d'un atome à un électron : $\mathcal{H} = \mathbf{p}^2/2m + U(r)$, (dans l'hydrogène $U(r) = qV(\mathbf{r}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}1/r$), tandis que, en introduisant le spin de l'électron décrit par l'observable $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$, on peut réécrire le Hamiltonien de Structure Fine sous sa forme habituelle :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{s.f.} &= -\frac{\mathbf{p}^2}{8m^3c^2} - \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V(r) \qquad \text{en général}\\ &= -\frac{\mathbf{p}^2}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\frac{q^2}{\epsilon_0}\delta(\mathbf{r}) \quad \text{pour l'hydrogène}\end{aligned} \tag{III.C-17}$$

où on reconnait les termes d'inertie relativiste, et d'interaction spin-orbite, que l'on pouvait introduire dans la théorie de façon semi-classique (cf I.B.4 et I.C.4), le troisième terme étant connu nous le nom de terme de *Darwin*, son interprétation physique étant moins évidente. On peut montrer que la procédure que nous avons suivie pour ramener la théorie de *Dirac*, portant sur des spineurs à 4 composantes, à une théorie à 2 composantes, rend en fait la théorie obtenue non-locale ; cette non-localité, ne s'interprète complètement que dans la théorie correcte — quantifiée — du champ d'électrons-positrons, mais peut en première analyse être imputée à des fluctuations de position de l'électron ("Zitterbewegung") et se traduit par une certaine **délocalisation de** celui-ci sur un volume dont l'extension est caractérisée par la longueur d'onde de *Compton* électronique, $\lambda_c = \hbar/mc = \alpha a_0$. Il en résulte un "moyennage" du potentiel, donnant lieu, au premier ordre, au terme de *Darwin*.

III.C.1.c — Correction de recul du noyau

Il convient de discuter encore ici un effet dont l'origine, quoique différente, est aussi liée à des corrections de dynamique relativiste : la théorie de *Dirac*, et l'approximation (de *Pauli*) que nous en avons faite, ne s'applique en toute rigueur qu'à un électron placé dans un potentiel coulombien fixe, alors que nous avons affaire, en réalité, à un noyau de masse finie, qui va donc se trouver entrainé par le mouvement de l'électron. Or il n'est

plus possible, dans la théorie relativiste, de séparer complètement le mouvement relatif des deux particules du mouvement d'ensemble ; la méthode, non absolument justifiée, mais très généralement utilisée, pour résoudre cette difficulté consiste à écrire, ainsi que nous l'avons fait sans justification au III.A.3 (équ.(III.A-19)), l'équation de *Dirac*, et donc la formule de *Dirac-Sommerfeld*, ou encore le hamiltonien de *Pauli* $\mathcal{H}_{n.r.}+\mathcal{H}^{(1)}$ en remplaçant partout la masse électronique par la masse réduite $\mu = m/(1+m/M)$, afin que, au premier ordre en α^2, les énergies de la théorie relativiste coïncident avec celle de la théorie non-relativiste. Cette méthode est bien pratique, mais est nécessairement imparfaite, et il faut donc envisager de lui apporter des corrections dès qu'on considère l'énergie à l'ordre $mc^2\alpha^4$ ou plus. La première de ces corrections, de l'ordre de $(m/M)mc^2\alpha^4$, peut être obtenue à partir de l'équation de *Breit*, qui est une généralisation de l'équation de *Dirac* décrivant à l'ordre le plus bas l'interaction retardée entre deux particules relativistes de *Fermi-Dirac* placées dans un champ électromagnétique extérieur [149] [73] : elle s'applique aussi en effet à la description relativiste de l'interaction entre le proton et l'électron dans l'atome d'hydrogène. Il est, de plus, possible de former à partir de celle-ci, une approximation "de *Pauli*", c'est à dire une théorie à deux composantes dont les prédictions sont identiques au deuxième ordre inclus en α^2 à celles de l'équation initiale. En en faisant encore un dévelopement au premier ordre, cette fois en m/M, on obtient finalement l'interaction magnétique responsable de la Structure Hyperfine, que nous discuterons ultérieurement, mais aussi un terme plus compliqué, dont nous ne donnerons pas l'expression, mais dont la valeur moyenne dans les états stationnaires non relativistes de l'hydrogène s'écrit simplement, en unités atomiques :

$$\Delta E_{r.n.} = -\frac{\alpha^2}{8}\frac{m}{M}\frac{1}{n^4}. \qquad \text{(III.C-18)}$$

Cette même correction, peut aussi être obtenue par une méthode plus générale [150], qui ne suppose pas que le noyau soit un proton, mais seulement une particule chargée, éventuellement pouvue d'un spin non-nul, et dont, aux échelles d'énergie et d'implusion considérées, on puisse ignorer les degrés de liberté internes... Elle repose sur une analyse covariante des fonctions de *Green* représentant la diffusion de deux particules en interaction coulombienne : dans la limite de la diffusion vers l'avant, une approximation permet de resommer les contributions à tous les ordres. Les pôles de l'amplitude de diffusion ainsi obtenue conduisent aux énergies des états liés qui, mesurées dans le référentiel du centre de masse, s'écrivent :

$$\left(\frac{E_{tot}}{c^2}\right)^2 = M^2 + m^2 + \frac{2Mm}{\sqrt{1+\left(\frac{\alpha}{n-\epsilon_j}\right)^2}} \qquad \text{(III.C-19)}$$

$$\text{où} \quad \epsilon_j = (j+1/2) - \sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha^2}\ .$$

---

[149] *G.Breit P.R. 34, 553 (1929)-36, 383(1930)-39, 616(1932)*

[73] voir aussi "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 -Plenum 1977 (Sections 38-39 et 42)

[150] *E.Brezin, C.Itzykson, J.Zinn-Justin P.R.D. 1, 2349 (1969)*

En se ramenant à l'énergie de liaison définie par $E_{tot}^2 = \left(mc^2 + Mc^2 + E_l\right)^2$, et en introduisant l'expression correspondante de $E_\mu(n,j)$ donnée par la la formule de *Dirac* corrigée par la méthode non-relativiste :

$$E_\mu(n,j) = \mu c^2 \left[\left(1 + \left(\frac{\alpha}{n - \epsilon_j} \right)^2 \right)^{-1/2} - 1 \right], \qquad \text{(III.C-20)}$$

on obtient finalement :

$$E_{m,M}(n,j) = \frac{2\, E_\mu(n,j)}{1 + \sqrt{1 + 2\frac{E_\mu(n,j)}{(m+M)c^2}}} \simeq E_\mu(n,j) \left(1 - \frac{E_\mu(n,j)}{2(M+m)c^2} + \cdots \right), \qquad \text{(III.C-21)}$$

ce qui redonne bien, à l'ordre le plus bas en α^2 et en m/M, le résultat (18).

Cette correction, qui déplace "en bloc" toute une multiplicité, est, comme les effets de $\mathcal{H}^{(1)}$, en $\alpha^4 mc^2$, mais est encore diminuée d'un facteur m/M, ce qui diminue nettement son ordre de grandeur : elle représente approximativement 60 Hz sur l'énergie de l'état circulaire $n = 25$, et 10 Hz sur la fréquence de transition $24 \rightarrow 25$, ces valeurs s'entendant pour l'hydrogène, et devant être divisées par 7 environ pour le lithium.

III.C.2 — Structure Fine des Etats Circulaires

Après avoir redérivé aussi clairement que possible l'expression complète du hamiltonien effectif décrivant les corrections relativistes d'ordre $mc^2\alpha^4$, et avant d'envisager le calcul des termes suivants, d'ordre $mc^2\alpha^6$, nous allons déterminer aussi précisement que possible les états et les énergies d'un état circulaire, dans les conditions réalistes de nos expériences, c'est à dire en prenant en compte à la fois l'interaction avec les champs extérieurs et le hamiltonien du premier ordre $\mathcal{H}^{(1)}$.

Le hamiltonien complet du problème s'écrit alors :

$$H = \mathcal{H}_{n.r.} + \mathcal{H}^{(1)} \qquad \text{(III.C-22)}$$

où le hamiltonien $\mathcal{H}_{n.r.}$ prend en compte les champs extérieurs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$, supposés uniformes (avec $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 1/2(\mathbf{B} \times \mathbf{r})$) :

$$\mathcal{H}_{n.r.} = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} - q\mathbf{F}\cdot\mathbf{r} - \frac{q}{m}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}\,. \qquad \text{(III.C-23)}$$

III.C.2.a — Identification des différents termes et Méthode utilisée

En reprenant les notations du III.A.3, et en écrivant à nouveau toutes les grandeurs en **unités atomiques**, il vient donc :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_2'' + \mathcal{H}^{(1)} + H_1' + H_2'. \tag{III.C-24}$$

Ainsi que nous l'avons dit, les termes de $\mathcal{H}_{n.r.}$ liés aux champs extérieurs, et notament l'effet *Stark* linéaire, l'emportent largement sur les termes de structure fine, et la méthode la plus adaptée est donc de prendre comme hamiltonien non-perturbé non pas H_0, ni $\mathcal{H}_{n.r.}$ en entier, mais la somme $\mathcal{H}^{(0)} = H_0 + H_1 + H_2 + H_2''$ de tous les termes importants, où, rappelons-le, H_2'' est le terme d'effet *Zeeman* sur le spin qui apparait dans $\mathcal{H}_{n.r.}$; on peut alors traiter les autres termes en perturbation, et cela séparément puisque, ainsi que nous l'avons montré dans le III.B ci-dessus, les termes croisés sont négligeables.

Comme le hamiltonien $\mathcal{H}^{(0)}$ ne couple pas les degrés de liberté de spin et orbitaux, on peut les considérer séparément, les états stationnaires étant donnés par le produit tensoriel des états propres de la partie orbitale H_0', que nous avons déjà discutés, et qui coïncident quasiment avec des états paraboliques, et de ceux de H_2'' : $|\pm\rangle_\theta$ correspondant au spin "up" ou " down" dans la direction du champ magnétique. A condition de quantifier le spin dans la direction adaptée, on pourra donc écrire les deux types d'états circulaires possibles :

$$|n, \epsilon, \epsilon'\rangle = |n, \epsilon\} \otimes |\epsilon'\rangle_\theta \quad \text{d'énergie : } E_{n,\epsilon,\epsilon'} = E_{n,\epsilon} + \epsilon' \frac{B}{2} \tag{III.C-25}$$

où la notation $|n, \epsilon\}$ ne désigne pas exactement l'état circulaire d'axe Oz, mais l'état elliptique stationnaire qui coïncide presque avec lui (*cf.* III.B.1).

Pour décrire la structure fine, il est plus commode de réécrire $\mathcal{H}^{(1)}$ en faisant clairement apparaitre les contributions purement " internes" qui constituent le hamiltonien de structure fine proprement dit, et les contributions impliquant explicitement les champs extérieurs :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(1)} = &- \frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{\boldsymbol{\pi}^2}{2} + \mathbf{S}\cdot\mathbf{B}\right)^2 + \frac{\alpha^2}{8} 4\pi\delta(\mathbf{r}) + \frac{\alpha^2}{2}\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}{r^3} + \cdots \\ &\cdots + \frac{\alpha^2}{2}\left(\mathbf{F}\times\mathbf{p} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{F}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{r}}{r^3}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right)\right)\cdot\mathbf{S}\,, \end{aligned} \tag{III.C-26}$$

Pour le premier terme, qui reste un mélange des deux types de contributions, on peut recourrir à la méthode utilisée habituellement pour le calculer en champ nul, en notant que, d'après l'expression (23) de $\mathcal{H}_{n.r.}$:

$$\frac{\boldsymbol{\pi}^2}{2} + \mathbf{S}\cdot\mathbf{B} = \mathcal{H}_{n.r.} - \left(-\frac{1}{r} + \mathbf{F}\cdot\mathbf{r}\right) = \mathcal{H}^{(0)} + \frac{1}{r} + V'(\mathbf{r}) \quad \text{où} \quad V'(\mathbf{r}) = H_2' - H_1, \tag{III.C-27}$$

on peut finalement écrire :

$$\mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}_{s.f.}' + \mathcal{H}_{s.f.}'' \tag{III.C-28}$$

avec :

$$\mathcal{H}'_{s.f.} = -\frac{\alpha^2}{2}\left(\mathcal{H}^{(0)} + \frac{1}{r}\right)^2 + \frac{\alpha^2}{8}4\pi\delta(\mathbf{r}) + \frac{\alpha^2}{2}\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}{r^3}$$

$$\text{et } \mathcal{H}''_{s.f.} = -\frac{\alpha^2}{2}\left[\left(\mathcal{H}^{(0)} + \frac{1}{r}\right)V'(\mathbf{r}) + \text{ h.c. }\right] - \frac{\alpha^2}{2}V'^2(\mathbf{r})\cdots \qquad \text{(III.C-29)}$$

$$\cdots + \frac{\alpha^2}{2}\left[\mathbf{F}\times\mathbf{p} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{F}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{r}}{r^3}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right)\right]\cdot\mathbf{S}\,.$$

Notons que $\mathcal{H}'_{s.f.}$ ne diffère de la forme " habituelle" (17) de $\mathcal{H}_{s.f.}$ que par le fait que c'est $\mathcal{H}^{(0)}$, incluant les effets linéaires en $\mathbf{F}$ et $\mathbf{B}$, et non H_0, qui figure dans le premier terme. Par ailleurs, $\mathcal{H}''_{s.f.}$ regroupe les effets dépendant explicitement des champs extérieurs, en deux contributions, la première provenant du terme "inertiel", et la seconde du terme"spin-orbite".

III.C.2.b — Contribution de $\mathcal{H}'_{s.f.}$

Considérons dans un premier temps le terme $\mathcal{H}'_{s.f.}$, qui est le plus important, et examinons son effet au premier ordre en perturbation :

i) Terme inertiel

Le terme "inertiel" étant purement orbital, et scalaire, il ne couple clairement les états sphériques — *i.e.* de moment angulaire (ℓ, m)— qu'à eux mêmes au sein d'une multiplicité de n donné. Certes, les états propres de $\mathcal{H}^{(0)}$ ne sont pas des états sphériques ; cependant, dans la limite où on peut considérer les deux champs comme parallèles, ce sont des états paraboliques, et la conclusion reste la même en ce qui concerne les états circulaires. Comme la composante transverse de $\mathbf{B}$ mélange le circulaire $|\, n, \epsilon\,\rangle$ aux états paraboliques $\|\, n, k = \pm 1, m = \epsilon(n-2)\,\rangle\!\rangle$, il en résulte bien sûr un petit couplage entre le quasi-circulaire $|\, n, \epsilon\,\}$ et les états $|\, n, k, m\,\}$ correspondants ; mais ces derniers sont décalés en énergie de $\Omega_+ \sim \Omega_F$, ce qui élimine tout effet au premier ordre. L'effet du terme inertiel au premier ordre se réduit donc à un déplacement donné par la valeur moyenne :

$$\Delta E'_{in.} = -\frac{\alpha^2}{2}\left\langle\left(\mathcal{H}^{(0)} + \frac{1}{r}\right)^2\right\rangle = -\frac{\alpha^2}{2}\left(E^2_{n,\epsilon} + 2\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle E_{n,\epsilon} + \left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle\right)\,, \qquad \text{(III.C-30)}$$

celle-ci étant évidement évaluée dans l'état elliptique $|\, n, \epsilon\,\}$. L'évaluation des deux premiers termes de (30) ne pose aucun problème en utilisant l'expression (III.B-6) de $E_{n,\epsilon}$ ainsi que l'identité $\langle\, 1/r\,\rangle = 1/n^2$ valable pour tous les états sphériques de la couche n, donc aussi pour les états elliptiques ; en revanche, le calcul de $\langle\, 1/r^2\,\rangle$ est plus délicat, dans la mesure où cette valeur moyenne dépend — de façon non triviale — de l'excentricité de l'état considéré. Cependant, comme nous l'avons vu au III.B.1, nos conditions expérimentales sont telles que l'excentricité est très faible $\mathcal{A} \lesssim 1\%$, et que l'état

circulaire est essentiellement contaminé par l'état $|n, \ell = n-2, m = \epsilon\ell\rangle$ (équ.(III.B-15)), avec un poids P donné, à quelques pourcent près, par :

$$P \simeq \frac{n-1}{2}\mathcal{A}^2 \simeq \frac{n-1}{2}\left(\frac{\Omega_B \sin\theta}{\Omega_F}\right)^2 \; ; \qquad \text{(III.C-31)}$$

en utilisant l'expression générale $\langle 1/r^2 \rangle_{n,\ell} = 1/n^3(\ell + 1/2)$, on en déduit aisément :

$$\left\{n, \epsilon \left| \frac{1}{r^2} \right| n, \epsilon \right\} \simeq \frac{(1-P)}{n^3(n-1/2)} + \frac{P}{n^3(n-3/2)} = \frac{1}{n^3(n-1/2)}\left(1 + \frac{P}{n-3/2}\right), \qquad \text{(III.C-32)}$$

d'où finalement :

$$\Delta E'_{in.} = -\frac{\alpha^2}{2n^3}\left(\frac{1}{n-1/2} - \frac{3}{4n}\right) + \cdots$$
$$\cdots - \frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{\epsilon(n-1)}{2n^2}(\Omega_+ - \Omega_-) + \left(\frac{n-1}{2}\right)^2(\Omega_+ - \Omega_-)^2 + \frac{P}{n^3(n-1/2)(n-3/2)}\right). \qquad \text{(III.C-33)}$$

On reconnait dans cette expression un premier terme qui est le résultat "habituel", c'est à dire en champs nuls, et une série de termes correctifs, qui, dans les conditions que nous avons définies, restent plus petits que le terme principal d'un facteur 10^{-4} environ ; cela correspond à un déplacement de la fréquence de la transition $24 \rightarrow 25$ de l'ordre de quelques Hz, qui reste donc négligeable jusqu'à une précision de l'ordre de 10^{-11}.

ii) Terme spin-orbite

Le terme d'interaction "spin-orbite", le troisième dans l'expression (29) de $\mathcal{H}'_{s.f.}$, est plus délicat à manipuler dans la mesure où sa partie orbitale $\mathbf{L}/r^3$ obéit à des règles de sélection moins strictes, telles que, en toute rigueur, **tous** les états elliptiques sont couplés deux à deux...

• Placons nous dans un premier temps dans la base parabolique, qui est la mieux adaptée pour décrire simplement la principale levée de dégénérescence, due à l'effet *Stark* linéaire : l'état circulaire $|n, \epsilon\rangle$ est alors couplé aux deux seuls états "sous-circulaires" $\|n, k = \pm 1, \epsilon(n-2)\rangle\!\rangle$. Ceux ci sont séparés de lui par la fréquence *Stark* Ω_F, qui est nettement plus importante que les couplages considérés, ce qui correspond bien au fait que les moments cinétiques $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ sont "découplés" par le champ électrique, et que les effets — du deuxième ordre — correspondants sont notablement plus petits.

• Dans ce contexte, la déformation des états induite par la composante transverse du champ magnétique peut se traduire par l'apparition de couplages indirects avec d'autres états plus proches en énergie, c'est à dire des états de $k = 0$, dépourvus d'effet *Stark* linéaire. En se limitant, comme nous avons vu que c'était légitime, aux premiers ordres en $\mathcal{A} \simeq \Omega_B \sin\theta/\Omega_F$, on constate que le mélange du circulaire avec l'état $|n, \ell = n-2, \epsilon(n-2)\rangle$ (*cf.* III.B.1) introduit des éléments de matrice de $\mathbf{L}/r^3$ non nuls vers les états $|n, \ell = n-2, \epsilon(n-2)\rangle$ et $|n, \ell = n-2, \epsilon(n-3)\rangle$, dont aucun n'a de projection sur l'état $\|n, k = 0, \epsilon(n-3)\rangle\!\rangle$ (*cf.* équ.(I.C-46)), pas plus que sur les états auxquels il est lui même mélangé...

• Il en résulte que l'on peut donc à une très bonne approximation négliger tout couplage orbital de l'état quasi-circulaire $|n,\epsilon\}$, et l'effet au premier ordre du terme spin-orbite se ramène donc, pour chaque état orbital $|n,\epsilon\}$, à celui du hamiltonien réduit :

$$H_{s.o.} = \frac{\alpha^2}{2}\left\langle \frac{\mathbf{L}}{r^3}\right\rangle \cdot \mathbf{S} = \mathbf{B}'_{s.o.}(n,\epsilon)\cdot \mathbf{S}\ , \tag{III.C-34}$$

dans l'espace de spin ($\epsilon' = \pm 1$.) Le calcul de la valeur moyenne de $\langle \mathbf{L}/r^3 \rangle$ dans l'état elliptique, qui pour le spin joue le rôle d'un champ magnétique effectif, fixé par le choix des nombres quantiques n et ϵ ainsi que par les champs extérieurs, serait immédiat s'il s'agissait seulement de $\langle \mathbf{L} \rangle$, ou si l'état considéré était purement circulaire. Dans le cas général, on peut simplement l'évaluer en supposant une fois de plus que l'excentricité de l'état elliptique considéré est assez faible pour qu'on puisse ne prendre en compte que la contamination par l'état $|n,\ell = n-2,\epsilon(n-2)\rangle$, lequel n'est pas couplé au circulaire par l'opérateur $\mathbf{L}/r^3$, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\mathbf{B}'_{s.o.} &= \frac{\alpha^2}{2}\left[(1-P)\frac{\epsilon(n-1)\mathbf{u}_Z}{n^4(n-1/2)(n-1)} + P\frac{\epsilon(n-2)\mathbf{u}_Z}{n^3(n-1)(n-3/2)(n-2)}\right] \\ &= \frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{n^4(n-1/2)}\left[1+P\frac{2n-3/2}{(n-1)(n-3/2)}\right]\epsilon\mathbf{u}_Z\ ,\end{aligned} \tag{III.C-35}$$

où l'on peut reconnaître, à nouveau, un terme "en champs nuls", auquel s'ajoute un terme correctif, du deuxième ordre par rapport à l'excentricité $\mathcal{A}$. Le vecteur directeur de $\mathbf{B}_{eff}$, correspondant à la direction de quantification des états sphériques considérés, est noté $\mathbf{u}_Z$, conformément aux notations des § I.C.6.b et III.B.1, pour le distinguer de celui, noté $\mathbf{u}_z$, pointant dans la direction du champ électrique, dont il n'est séparé cependant que par un angle extrèmement petit (*cf.* équ.(III.B-12-13)), que nous continuerons à négliger...

Une fois déterminé ce champ magnétique effectif, la question se pose de savoir comment le prendre en compte, et plus précisément s'il est possible de considérer l'un des deux champs magnétiques, du "vrai" et du "effectif", comme une petite perturbation de l'autre. On calcule aisément que le champ "effectif" pour $n \sim 25$, est de l'ordre de quelques mG; cela signifie que dans nos conditions expérimentales où, au lieu d'annuler au mieux le champ magnétique, on lui conserve une valeur de quelques centaines de mG, c'est effectivement l'interaction spin-orbite qui constitue une perturbation de l'effet *Zeeman*.

Les états stationnaires sont donc bien, au moins en première analyse, des états dans lesquels la direction de $\mathbf{L}$ est déterminée par celle de $\mathbf{F}$, celle de $\mathbf{S}$ imposée par celle de $\mathbf{B}$. L'énergie d'interaction spin-orbite est donc, tout simplement mais assez inhabituellement, donnée par le produit scalaire — au sens élémentaire — des deux vecteurs $\mathbf{B}'_{s.o.} = \frac{\alpha^2}{2}\langle \frac{\mathbf{L}}{r^3}\rangle \propto \mathbf{F}$ et $\langle S \rangle \propto \mathbf{B}$, c'est à dire, en définitive, proportionnelle à $\cos\theta$, où $\theta = \widehat{(\mathbf{F},\mathbf{B})}$ est l'angle qui existe entre les deux champs. D'une façon un peu plus générale, puisque la partie orbitale du problème se simplifie si bien, et que le problème se ramène à déterminer les états et énergies d'un spin 1/2 interagissant simutanément avec deux champs magnétiques, on peut sans difficulté le résoudre exactement : il suffit de former la somme de ces deux champs, sa direction donnant celle dans laquelle ont doit

quantifier le spin pour obtenir les états stationnaires, et sa demi-longueur les déplacements de fréquence correspondants. On obtient ainsi les déplacements énergétiques associés au spin électronique, intégrant à la fois l'effet *Zeeman* et l'effet spin-orbite :

$$\Delta E'_{spin}(n,\epsilon,\epsilon') = \frac{\epsilon'}{2}\sqrt{B^2 + B'^2_{s.o.}(n) + \epsilon 2\,|B'_{s.o.}(n)|\,B\cos\theta}\ , \qquad \text{(III.C-36)}$$

l'hélicité ϵ' étant ici relative au champ magnétique total.

Notons enfin, pour mémoire, que le terme de *Darwin* ne donne aucune contribution dans l'état circulaire, dont la probabilité de présence à l'origine est nulle ; nous aurons l'occasion dans ce qui suit de considérer d'autres termes "de contact", associés à la présence de l'électron au voisinage immédiat du coeur, et nous montrerons en détail que leurs contributions peuvent être considérées comme nulles avec une précision considérable....

III.C.2.c — Contribution de $\mathcal{H}''_{s.f.}$

• Considérons pour commencer le terme d'origine inertielle, qui est donc purement orbital ; comme il est à la fois en α^2 et du premier ordre (au moins) dans les champs extérieurs, il s'agira nécessairement d'une correction déjà très petite, et on peut donc pour l'évaluer négliger la déformation des états paraboliques due à la composante transverse de **B**, et correlativement, négliger cette dernière dans $\mathcal{H}^{(0)}$. Les seuls couplages de l'état $|n,\epsilon\rangle$ a envisager sont donc ceux vers les états paraboliques de $k = 0$, les autres étant trop éloignés en énergie ; or, à l'exception de ceux contenant le potentiel diamagnétique H''_2, lesquels seront sans conteste négligeables (cf. III.B.3.a), tous les termes qui y figurent sont invariants par rotation autour du champ électrique, et ces couplages sont donc nuls. Il suffit donc d'évaluer sa valeur moyenne dans l'état $|n,\epsilon\rangle$; en utilisant le fait que celui-ci est vecteur propre de H_1 avec la valeur propre 0, et ne conservant que le premier terme en H'_2, elle s'écrit :

$$\Delta E''_{in.} = \alpha^2 \left\langle \left(\mathcal{H}^{(0)} + 1/r\right) H''_2 \right\rangle .$$

Il y figure donc le produit de deux opérateurs qui couplent l'état circulaire davantage à lui-même qu'aux états de même moment angulaire dans les autres multiplicités ; sa valeur moyenne peut donc être évaluée en prenant le produit des valeurs moyennes correspondantes, ce qui donne une correction de l'ordre de $\alpha^2/2n^2\ DeltaE_{dia}$. On obtient en définitive, à une bonne approximation :

$$\Delta E''_{in.} \simeq \alpha^2 \frac{n^2}{16} B^2\ , \qquad \text{(III.C-37)}$$

ce qui correspond à un déplacement de fréquence totalement négligeable dans nos conditions.

• Quant au terme d'origine spin-orbite, une analyse des règles de sélection très analogue à celle conduite précédement montre qu'il se traduit simplement par un terme additionnel dans le champ magnétique effectif :

$$\begin{aligned} \mathbf{B}''_{s.o.} &= \frac{\alpha^2}{2}\left\langle \mathbf{F}\times\mathbf{p} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{F} + \frac{\mathbf{r}}{r^3}\right)\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\right\rangle = \frac{\alpha^2}{2}\left\langle \frac{\mathbf{r}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r})}{r^3}\right\rangle \\ &= \frac{\alpha^2}{2n^2}\frac{B}{2n+1}\left(\cos\theta\,\mathbf{u}_z + n\sin\theta\,\mathbf{u}_x\right)\ , \end{aligned} \qquad \text{(III.C-38)}$$

où l'on a utilisé les deux identités $\langle \mathbf{p} \rangle = \mathbf{0}$ et $\langle \mathbf{r} \rangle = \mathbf{0}$, valables respectivement pour tous les états liés, et pour les états paraboliques de $k = 0$, ainsi que les valeurs moyennes dans l'état circulaire de x^2/r^2 et de z^2/r^2. Pour les faibles valeurs de θ qui nous concernent, et pour $n \sim 25$, cela correspond à une contribution au champ effectif faisant un angle nettement plus ouvert avec l'axe du champ électrique, mais dont l'intensité, typiquement 10^9 fois plus faible que celle du vrai champ magnétique, rend l'effet correspondant sur l'énergie de spin totalement négligeable.

En conclusion de cette étude un peu longue et fastidieuse, nous retiendrons essentiellement que, dans nos conditions expérimentales, et à la précision considérée, les champs extérieurs bien que suffisament fort pour "découpler" totalement l'interaction spin-orbite, sont **trop faibles** pour affecter réellement la structure fine par une modification du hamiltonien de *Pauli*. Leur effet est tout de même fondamental puisque, ainsi que nous l'avons montré, **L** et **S**, sont "pilotés", pour **L** par le champ électrique **F**, et pour **S** par un **champ magnétique effectif** incluant l'effet *Zeeman* et l'interaction spin-orbite. Les déplacements en énergie dus aux effets relativistes en présence des champs extérieurs se décomposent alors en une partie, associée au terme "inertiel" et donnée par le premier terme de l'équation (33), qui déplace globalement les quatre états circulaires, et une autre partie, dépendant à l'état de spin, donné par l'équation (36), qui, à la précision considérée, est la seule à dépendre explicitement des champs extérieurs.

III.C.3 — Effets d'ordre supérieur — Autres Effets Relativistes

Nous abordons maintenant la question, plus délicate, des corrections énergétiques ayant la même origine que ceux que nous avons discutés jusqu'ici, mais d'un ordre plus élevé en α^2, c'est à dire en $\alpha^{2n} mc^2$ avec $n \geq 3$, ou encore des éventuelles répercussions, sur d'autres effets, de la dynamique relativiste ou de l'existence du spin électronique.

Dans cette perspective, il est essentiel de bien noter que l'équation (10) dans laquelle nous avons fait apparaitre $\mathcal{H}'_D$ au a) est exactement **équivalente** à celle de *Dirac*, **à condition** que l'on continue de décrire l'état du système par un spineur à 4 composantes, bien que nous ayons ensuite concentré notre attention sur les seules grandes composantes. Telle quelle, l'équation (10) :

$$\mathcal{H}'_D(W)\Psi_+ = W\Psi_+$$

n'est qu'une réécriture de l'équation aux valeurs propres de $\mathcal{H}_D$, et si l'on a pu déterminer une solution exacte de cette équation, c'est à dire un couple (W, Ψ_+) qui y satisfasse, on obtient une solution exacte de l'équation de *Dirac* (E, Ψ), en formant l'énergie $E = mc^2 + W$, et en adjoignant aux grandes composantes Ψ_+ les petites composantes données par :

$$\Psi_- = \frac{1}{2\tilde{m}c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})\Psi_+. \qquad \text{(III.C-6-bis)}$$

En revanche, nous avons plus ou moins explicitement introduit ensuite deux approximations :

- La première consiste dans la troncature de la somme de l'équation (11), que nous avons réalisée au premier ordre ; il bien clair que l'on pourrait obtenir les corrections d'ordre supérieur en α^2 en conservant aussi les termes suivants et en reproduisant la même procédure que précédement pour "sortir" $W - qV$ d'entre les $\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}$, la difficulté venant de ce que W doit finalement être remplacé par des expressions d'un ordre consistant avec celui que l'on veut obtenir, ce qui est assez malaisé, puisqu'il faut alors combiner une méthode perturbative de calcul de W avec ce développement...
- L'autre approximation, plus subtile, consiste dans la description du système par les seules grandes composantes ; elle n'affecte bien sûr pas l'énergie si celle-ci est obtenue par la procédure précédente, qui permet précisément de les prendre en compte implicitement. Par contre, l'état du système lui même n'est pas donné en toute rigueur par les grandes composantes seules, ce qui se reflète par exemple sur la normalisation des états :

$$1 = \Psi^\dagger \Psi = \Psi_+^\dagger \Psi_+ + \Psi_-^\dagger \Psi_- = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \; ; \qquad \text{(III.C-39)}$$

ainsi, si, pour sa dépendance en position et en spin, on peut identifier Ψ_+ à un spineur de *Pauli* que l'on obtient par une théorie non-relativiste à deux composantes, sa normalisation sera tout de même différente dans l'une ou l'autre approche. De façon plus tangible, si, à partir d'autres considérations indépendantes de la relativité et de la théorie de *Dirac*, on introduit un nouveau terme de perturbation, et qu'on évalue son influence par l'intermédiaire de différents éléments de matrice, on devra en toute rigueur faire systématiquement apparaitre la contribution des petites composantes. Cependant, dans la limite où les petites composantes sont effectivement $\sim aa/n$ fois plus petites que les grandes, et dans la mesure où les perturbations considérées, par construction, ne couplent pas les unes avec les autres, les corrections associées seront inférieures au moins d'un facteur $(\alpha/n)^2$, et pourront donc, si elles ne sont pas négligeables, apparaître dans le terme suivant d'un développement en puissances de α^2 de l'effet considéré...

Il existe une méthode permettant de dépasser simultanément ces deux approximations et de donner une description cohérente, à tous les ordres en α^2, de l'électron de *Dirac*, par un spineur à **deux** composantes ; celle-ci est connue sous le nom de "Transformation de *Foldy-Wouthuysen*" [151] [152] [25], et consiste en une transformation unitaire qui permet de rendre arbitrairement petit le couplage entre les grandes et petites composantes dans la nouvelle représentation, ce qui correspond en définitive à une description correcte des états d'énergie positives par les seules grandes composantes, au prix, bien sûr, d'une transformation des opérateurs et donc d'une modification de leur interprétation physique. Comme, en dehors du cas d'une particule libre, il est impossible de construire de façon totalement explicitement l'opérateur unitaire qui réalise cette transformation, on doit

---

[151] *L.L.Foldy, S.A.Wouthuysen P.R. 78, 29 (1950)*

[152] *C.Itzykson, J-B.Zuber "Quantum Field Theory" McGraw-Hill (1980) (section 2.2.4)*

[25] voir aussi : Messiah - Mécanique Quantique, T.I Ed.Dunod Paris 1969 (Tome 2-Setion XX-31-35)

recourir à un développement de type perturbatif, où α joue le rôle du paramètre petit, et en déterminer de façon itérative les termes successifs en utilisant une variante de la "Méthode du Hamiltonien Effectif" [104]. Nous renvoyons le lecteur désireux d'approfondir cette question au références précitées, et nous revenons ici plus pratiquement au problème des corrections relativistes pour les atomes circulaires.

De façon beaucoup plus élémentaire, on peut obtenir un ordre de grandeur des termes en $\alpha^6 mc^2$et ultérieurs, sans repasser par une expression explicite du hamiltonien effectif correspondant, mais en considérant la formule de *Sommerfeld-Dirac* qui donne l'énergie d'un atome circulaire isolé à tous les ordres en α; comme on a vu que les champs extérieurs, hormis le découplage de la structure fine, n'influaient pas sensiblement sur l'énergie, on peut donc se contenter, en première approximation, des termes correspondants dans un développement limité en α de cette expression. Tous calculs fait, on obtient l'expression :

$$E(n,j) = mc^2\left[1 - \frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^4}{2n^3}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2}\right) + \cdots \right.$$
$$\left. \cdots + \frac{\alpha^6}{4n^6}\left(-\frac{5}{4} + \frac{3n}{j+1/2} - \frac{3}{2}\left(\frac{n}{j+1/2}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{n}{j+1/2}\right)^3 + \mathcal{O}\left(\frac{\alpha}{n}\right)^8\right)\right], \tag{III.C-40}$$

qui doit être maintenant appliquée aux états circulaires définis par $j = \ell \pm 1/2 = n-1\pm 1/2$ d'où $j+1/2 = n, n-1$. Elle redonne évidement les termes d'ordre α^4 que nous avons déjà obtenus de plusieurs façons, et on constate qu'ils coïncident d'ailleurs **au premier ordre en** $1/n$, avec ceux que nous venons de calculer pour un état circulaire placé dans des champs extérieurs, ce qui est bien sûr à mettre en relation avec la structure des états $|\, n, \ell = n-1, j = \ell + \epsilon' 1/2, m_j = \epsilon\ell + \epsilon' 1/2\rangle$ que nous avons détaillée au § I.C.4.a ci-dessus.

On obtient ainsi un terme d'ordre α^6, qui n'est certes pas exact dans notre cas, mais qui, d'après ce qu'on vient de voir, constitue certainement une très bonne approximation. En prenant les circulaires $n = 25$, $j + 1/2 = 25, 24$, on obtient des déplacement en énergie de l'ordre de 19 mHz pour le premier et -6 mHz pour le second, ce qui correspond à une partie scalaire de l'ordre de $7,5$ mHz, et une partie "de spin" de 25 mHz; notons que la partie scalaire peut être imputée essentiellement au terme inertiel $1/16\, p^6/m^5c^4$[1], soit en unités atomiques $\alpha^4 p^6/16$, qui s'évalue à $\alpha^4/16n^6$, soit de l'ordre de 6 mHz pour $n = 25$. En conlusion, il ressort de cette annalyse sommaire que les termes considérés sont effectivement négligeables à la précision recherchée, ainsi bien sûr que tous les termes suivants...

Pour ce qui concerne d'autres interactions, non décrites dans l'équation de *Dirac*, et dont l'effet serait sensible à l'existence des petites composantes, on ne peut bien sûr en

---

[104] *cf.* C.Cohen-Tannoudji, J.Dupont-Roc, G.Grynberg Photons et Atomes Inter-éditions & CNRS Paris 1988 (Complément B_I)

[1] On peut voir ce terme comme provenant, de même que celui en p^4/m^4c^3, du développement limité en p/mc de l'énergie cinétique $mc^2\left(\sqrt{1+(p/mc)^2} - 1\right)$.

exclure l'existence, mais force est de constater que l'on ne dispose dans la pratique, pour sonder les atomes, que de l'interaction électromagnétique, et que celle-ci est précisément prise en compte, de façon totalement covariante, par l'équation de *Dirac*, au moins tant que les champs électromagnétiques sont traités classiquement. En particulier, l'interaction avec les champs électrique et magnétique statique était comprise dès le début dans les potentiels scalaire et vecteur que nous avons écrits, et leurs effets, jusqu'à l'ordre α^4, sont décrits correctement par le hamiltonien $\mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$considérs précedement, y compris les couplagesqui apparaissent par l'intermédiaire des petites composantes, puisque ceux-ci sont précisément à l'origine des termes "inhabituels" de $\mathcal{H}''_{s.f.}$, dont nous avons finalement montré qu'ils étaient négligeables...

Afin de ne rien laisser de coté, et parceque le résulat prend une forme assez élégante, nous allons cependant donner-ici une expression, approchée au premier ordre en α et en $1/n$, des petites composantes associées à un état circulaire. Ainsi que nous l'avons dit, à l'ordre le plus bas en α, les grandes composantes coïncident avec les spineurs de *Pauli* que nous avons calculés au paragraphe précédent, qui sont le produit d'une fonction d'onde circulaire de l'atome de *Schrödinger* $|\, n, \epsilon \,\rangle$ par un état de spin pointant dans la direction du champ magnétique effectif total, soit $|\, \epsilon' \,\rangle_z$ si, en première analyse, on néglige la composante transverse de **B**. D'après la formule (6-bis), où nous faisons de plus $\tilde{m} = m$, les petites composantes correspondantes s'écrivent alors :

$$\Psi_- = \frac{\alpha}{2}\left(\epsilon' p_z \,|\, n, \epsilon \,\rangle \otimes |\, \epsilon' \,\rangle + p_{\epsilon'} \,|\, n, \epsilon \,\rangle \otimes |\, -\epsilon' \,\rangle\right) \quad \text{où} \quad p_\pm = p_x \pm i\, p_y. \tag{III.C-41}$$

Ainsi qu'il est relativement aisé de le constater, par des arguments très analogues à ceux que nous avons développés à plusieurs reprises sur les composantes de **r**, le poids du terme en p_z est typiquement n fois plus petit que celui du terme en $p_{\epsilon'}$, et de surcroît l'état circulaire est quasiment un vecteur propre de ce dernier, avec la valeur propre $\epsilon\epsilon'/n$. On en déduit finalement, au premier ordre en α/n, l'expression recherchée :

$$\Psi_- \simeq \frac{\alpha}{2n}\epsilon\epsilon' \,|\, n, \epsilon \,\rangle \otimes |\, -\epsilon' \,\rangle\,. \tag{III.C-41-bis}$$

Soulignons encore que, étant donné la façon dont nous l'avons obtenue, cette dernière expression peut être utilisée pour évaluer le premier terme correctif à un éventuel effet "non-relativiste", mais qu'il ne serait pas consistant de l'utiliser dans l'espoir de calculer des effets relativistes à un ordre plus élevé.

CHAPITRE III.D

EFFETS DE LA STRUCTURE DU CŒUR ET DU NOYAU

III.D.1 — Introduction

Nous allons maintenant étudier comment les énergies des états circulaires sont affectées par le fait que le "centre attracteur", portant une charge élémentaire positive et source du champ électrostatique coulombien qui est responsable de la cohésion atomique, ne se réduit pas à cette modélisation idéale, mais possède une structure et une extension. Cela est vrai bien sûr dans le cas de l'hydrogène et des ses différents isotopes, et les effets associés sont les termes bien connus de "volume du noyau" et de "structure hyperfine" . Mais cela l'est bien plus encore dans le cas où les états de Rydberg circulaires envisagés sont ceux d'un atome alcalin, puisque ce n'est plus un "noyau" formé de l'assemblage rigide et compact de quelques nucléons, mais un "cœur atomique", c'est à dire un édifice atomique ionique, qui joue le rôle du "centre attracteur" : celui-ci a alors des échelles de taille et d'énergie telles que l'on est obligé de prendre en compte son extension et sa dynamique propre, alors qu'un noyau pouvait encore être considéré comme ponctuel et "figé".

Rappelons tout de suite le résultat majeur, que nous avons déjà mentionné à plusieurs reprises, et qui légitime la perspective qui est la notre de mesurer la Constante de *Rydberg* sur un atome alcalin : alors que pour des états de Rydberg de faible moment angulaire, la structure et les propriétés dynamiques sont telles que leur caractère hydrogénoïde n'est que très grossier, dans le cas des états de grand moment angulaire, et spécialement des états circulaires, il est au contraire extrèmement précis, et les effets du cœur atomique se réduisent à un petit déplacement énergétique — sans modification sensible de la fonction d'onde. Dans le cas du Lithium, le plus léger des alcalins — dont le cœur est donc le plus petit et le plus rigide, ce déplacement énergétique est à la fois suffisament petit et connu avec une précision suffisante pour qu'une mesure d'une précision relative supérieure à 10^{-10} puisse être envisagée...

La description théorique ab initio, comme la modélisation semi-empirique, des états monoexcités d'atomes complexes, où un électron de valence "évolue" au voisinage plus ou moins immédiat de l'ion correspondant, constitue l'un des thèmes les plus anciens et les plus souvent traités de la physique atomique. En conséquence, il ne saurait en aucun cas

être question ici de reprendre le problème à zéro, ni même de faire une revue complète des méthodes très diverses et des nombreux résultats concernant cette question ; nous nous bornerons donc à rappeler en temps utiles les principales idées physiques, et nous en analyserons la portée et les conséquences en rapport avec notre problématique. Celle-ci est d'ailleurs relativement originale, en raison des propriétés spécifiques des états de grand moment angulaires, qui rendent très petits les écarts à la loi hydrogénoïde, mais aussi parce que, au lieu de nous contenter d'un modèle rendant "à peu près" compte des observations, il nous faut prédire avec un maximum de précision la valeur des déplacements énergétiques résultant de la présence du coeur.

Nous nous limiterons donc, dans ce paragraphe introductif, à rappeler que les premiers travaux sur ce sujet datent de l'époque de l'Ancienne Théorie des Quantas, et que dès le début de l'exploration de ce champ majeur de la physique atomique, on trouve les concepts fondamentauxs qui vont dicter le plan de ce chapitre, à savoir la notion d'orbites pénétrantes ou non pénétrantes, et les modèles correspondants pour traiter les écarts au modèle hydrogénoïde des unes et les autres. Cette distinction, de même que l'étude des orbites pénétrantes, a été introduite dans l'article historique de *Schrödinger* publié en 1921 [153].

Dans cet article consacré à l'étude des états excités P du sodium, il remarque que les orbites (quantifiées) hydrogénoïdes correspondantes ont leur péricentre à l'intérieur des électrons de couche L du cœur atomique, qui dans le modèle alors en usage est constitué d'un octahèdre centré sur le noyau et d'orientation non-définie, où la charge des huits électrons est finalement répartie sur une coquille sphérique de rayon $r \sim 0.6a_0$. En étudiant alors les modifications apportées à la dynamique par la pénétration de l'électron à l'intérieur de cete "coquille", où l'électron actif est soumis à un potentiel coulombien $-9e^2/r$, il montre que le grand axe de l'orbite externe tourne à chaque révolution d'un angle donné, l'apparition de cete précession entrainant une levée de la dégénérescence coulombienne et fournissant une interprétation semi-quantitative des défauts quantiques observés. Cette méthode, légèrement améliorée, sera encore longtemps utilisée [154] [155] [47], sous le nom de méthode "des résidus", même après l'avènement de la mécanique quantique moderne, dans la mesure où elle permet de décrire la pénétration à l'intérieur du cœur de l'électron actif — où celui-ci voit un champ moins écranté par les autres électrons — sans prendre en compte le détail de la distribution de charge à l'intérieur de celui-ci.

Que ce soit dans une approche semi-classique ou purement quantique, on observe toujours une décroissance rapide de ce type d'effets lorsqu'on augmente le moment cinétique de l'électron externe, l'effet étant masqué par celui de la "barrière centrifuge"... Nous étudierons dans un premier temps l'influence de ces effets de pénétration, ainsi que des effets d'échange quantique entre les électrons, que le premier modèle de *Schrödinger* ignorait évidement, sur les états circulaires, et nous montrerons que, grâce au très grand moment angulaire de ceux-ci, ils peuvent être totalement être négligés...

---

[153] *E.Schrödinger Zeits.f.Phys. 4, 347 (1921)*

[154] *G.Wentzel Zeits.f.Phys. 19, 52 (1923)*

[155] *A.T.Van Urk Zeits.f.Phys. 13, 238 (1923)*

[47] A.Sommerfeld "Atombau und Spektrallinien" Braunschweig 5$^{\text{è}}$éd. (1931)

Lorsque les effets de pénétration sont ainsi négligeables, on pourrait penser que l'interaction avec le cœur atomique de l'électron externe est correctement décrite par le potantiel coulombien écranté, et que sa dynamique est alors purement hydrogénoïde. Cela est évidement contraire à l'expérience, et *Bohr* a su, dès 1923 [105], et toujours dans le cadre de l'Ancienne Théorie Quantique, en donner l'explication, par l'intermédiaire d'un effet de polarisation du cœur par l'électron, qui donne lieu essentiellement à une interaction effective en $/r^4$, qui lui a permis alors d'interpréter de façon satisfaisante les défauts quantiques des états D du Lithium. L'étude de ce type de potentiel à grande portée (par rapport aux effets de pénétration de portée limitée à quelques a_0) a beaucoup progressé depuis, conduisant à écrire le potentiel sous la forme d'un développement en puissances successives de $1/r$, qui reproduisent effectivement très bien les spectres des états de *Rydberg* des atomes à un et même deux électrons actifs. Comme ces effets décroissent tout de même relativement vite avec la distance électron-cœur, et donc à la fois avec lorsqu'on augmente le nombre quantique principal, et le moment angulaire des états considérés, ces effets sont petits pour les états circulaires, et nous verrons que le terme de *Bohr* est le seul qui soit vraiment important. Nous ferons cependant une étude très détaillée de ces potentiels à longue portée dans les paragraphes III.D.3 et III.D.4, avant d'en envisager les conséquences précises sur les états circulaires, et finalement sur les modalités d'une mesure de la Constante de *Rydberg* sur un système non-totalement hydrogénoïde...

III.D.2 — Effets d'Échange et de Pénétration

III.D.2.a — Description élémentaire de l'Atome à trois électrons

Nous nous plaçons dans un premier temps, et jusqu'à nouvel ordre, dans l'exacte limite où l'atome considéré est correctement décrit par le hamiltonien "coulombien" :

$$H(1,2,3) = \sum_{i=1\cdots3} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}, \qquad \text{(III.D-1)}$$

qui est bien sur invariant par toute permutation des 3 électrons. Dans la mesure où, dans les états qui nous intéressent, l'un d'eux est dans un état très excité en énergie et en moment angulaire, et de ce fait bien séparé — spatialement — des deux autres qui constituent le cœur, nous pouvons décomposer le hamiltonien sous la forme, généralisant

[105] N.Bohr Ann.d.Phys. 71, 228 (1923)

celle initialement suggérée par *Heisenberg* [156] pour décrire les états excités de l'hélium :

$$H(1,2,3) = H_c(1,2) + H_v(3) + W(1,2;\ 3)$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} H_c(1,2) = \dfrac{\mathbf{p}_1^2}{2} + \dfrac{\mathbf{p}_2^2}{2} - \dfrac{Z}{r_1} - \dfrac{Z}{r_2} + \dfrac{1}{r_{12}} \\ H_v(3) = \dfrac{\mathbf{p}_3^2}{2} - \dfrac{(Z-2)}{r_3} \\ W(1,2;\ 3) = \dfrac{1}{r_{31}} + \dfrac{1}{r_{32}} - \dfrac{2}{r_3} \end{cases} \qquad \text{(III.D-2)}$$

dans laquelle H_c et H_v sont les hamiltoniens de cœur et de valence, de forme respectivement héliumoïde et hydrogénoïde. Cette décomposition suppose implicitement que le cœur est plus ou moins insensible à la présence et à l'état de l'électron de valence, ce dernier ne voyant le premier que par l'intermédiaire de sa charge totale, et W décrit l'écart à cette situation idéale, et réintroduit des — faibles — corrélations entre l'un et l'autre.

La séparation ainsi faite, si elle est adaptée à l'image classique intuitive du système a cependant le grave défaut, du point de vue quantique, de briser l'invariance par permutation des trois électrons, et donc de rendre particulièrement malaisé l'antisymétrisation correcte de l'état atomique ; il existe différentes solutions à ce problème, qui toutes reviennent, dans une approche de type "champ moyen", à utiliser un potentiel central commun aux trois électrons, qui ait le bon comportement assymptotique dans les deux domaines extrêmes : $r \ll a_0$. $V(r) \sim -Z/r$, et $r \gg a_0$: $V(r) \sim -(Z-2)/r$, dont la plus simple, utilisée par *Heisenberg* lui-même, consiste à raccorder " brutalement" les deux formes assymptotiques pour un rayon r_0 intermédiaire en posant $V(r) = -Z/r + 2/r - 0$ pour $r \leq r_0$, et $V(r) = -(Z-2)/r$ pour $r \geq r_0$, et la plus élaborée n'est autre qu'un traitement *Hartree-Fock* dans l'approximation du cœur " gelé". Nous allons cependant nous contenter ici d'une approche plus élémentaire, qu'utilisent *Bethe* et *Salpeter* [73], en s'appuyant sur une méthode généralisant la théorie des perturbations à des situations de ce type...

Dans cette perspective, il est important de noter que la séparation dissymétrique que nous avons faite du hamiltonien initialement symétrique peut évidement être faite de trois façons différentes mais totalement équivalentes, selon que l'électron de valence porte le n° 1, 2 ou 3 comme dans l'équation (2).

Cela étant dit, considérons, pour un choix donné, le hamiltonien d'ordre zéro $H_0(3;\ 1,2) = H_c(1,2) + H_v(3)$; il est clair que ses fonctions propres représentant des états de *Rydberg* s'écrivent :

$$|\Psi\rangle = |\Phi_c(1,2)\rangle \otimes \left|\varphi_v(1)\chi^{\epsilon}_{1/2}(1)\right\rangle, \qquad \text{(III.D-3)}$$

où $\chi^{\epsilon}_{1/2}$ est l'état de spin de l'électron de valence, et où Φ_c est la fonction propre *exacte* de H_c d'énergie E_c^0 représentant le cœur héliumoïde dans son état fondamental : c'est un état

[156] *W.Heisenberg Zeits.f.Phys. 39, 499 (1927)*

$^1S_0$, dont la partie de spin $\chi_0^0(1,2) \equiv (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$, antisymétrique, se factorise, et dont la partie orbitale, que nous noterons φ_c, est symétrique. On constate aisément que **la seule** fonction propre **approchée** de H qui soit construite sur ce modèle **et** qui satisfasse au **Principe** de *Pauli* s'écrit :

$$|\Psi_P\rangle = \frac{1}{N}(\mathbb{1} + C + C^2)\,|\Psi\rangle\,, \tag{III.D-4}$$

où N est un coefficient de normalisation, et où C est l'opérateur représentant dans l'espace des états la permutation circulaire (paire) $(1,2,3) \to (3,1,2)$, tel que $C^2 = C^{-1} = C^\dagger$, dont on tire encore[1] : $(\mathbb{1} + C + C^2)^2 = 3(\mathbb{1} + C + C^2)$. Si nous notons de façon abrégé l'état $|\Psi(1,2,3)\rangle \equiv |1,2;\ 3\rangle$, on calcule aisément :

$$\begin{aligned} 1 = \langle \Psi_P \mid \Psi_P \rangle &= \left\langle \Psi \left| \left(\frac{\mathbb{1} + C + C^2}{N} \right)^2 \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{3}{N^2} \langle \Psi \mid \mathbb{1} + C + C^2 \mid \Psi \rangle \\ &= \frac{3(1+2S)}{N^2} \\ \text{soit } N &= \sqrt{3(1+2S)}\,, \end{aligned} \tag{III.D-5}$$

où l'on note S l'intégrale de recouvrement :

$$S \equiv \langle 1,2;\ 3\,|C|\,1,2;\ 3\rangle = \langle 1,2;\ 3\,|\,2,3;\ 1\rangle = \langle 1,2;\ 3\,|\,3,1;\ 2\rangle = \cdots = \langle 2,3;\ 1\,|\,1,2;\ 3\rangle \tag{III.D-6}$$

où les $\cdots$ représentent tous les autres produits scalaires d'un bra et d'un ket différents mais dans lesquels l'ordre des électrons reste déduit par permutation circulaire.

Chacun des trois termes de Ψ_P étant état propre de l'un des H_0 avec la même valeur propre $E_0 = E_c^0 + E_v^0$ où $E_v^0 = -(Z-2)^2/2n^2$, il est bien naturel de considérer Ψ_P et E_0 comme les solutions d'ordre zéro de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien complet H. Cela ne serait absolument rigoureux que si l'intégrale de recouvrement S s'annulait exactement, mais, nous allons le voir, sans être nulle, elle est extrèmement petite, ce qui fait que Ψ_P est "presque" vecteur propre de $\frac{1}{3}(\mathbb{1} + C + C^2)\,H_0\,(\mathbb{1} + C + C^2)$ qui, lui-même, aux effets de corrélation près, coïncide "presque" avec H. Dans ce contexte, les premières corrections à l'énergie seront évidement obtenues en évaluant la valeur moyenne du hamiltonien complet H dans l'état d'ordre zéro $|\Psi_P\rangle$:

$$\begin{aligned} E_0 + E_1 = \langle \Psi_P \mid H \mid \Psi_P \rangle &= \frac{3}{N^2} \langle \Psi \mid H\,(\mathbb{1} + C + C^2) \mid \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{1+2S} \langle 1,2;\ 3\,|\,H\,(|\,1,2;\ 3\rangle + |\,2,3;\ 1\rangle + |\,3,2;\ 1\rangle) \end{aligned}\,, \tag{III.D-7}$$

[1] On peut dire encore que $(\mathbb{1} + C + C^2)/\sqrt{3}$ est le projecteur que l'espace des états physiques *i.e.* satisfaisant au Principe d'Antisymétrisation.

où l'on a utilisé la symétrie de H, qui entraîne la commutation de celui-ci avec les fonctions de l'opérateur C. En utilisant alors la décomposition de $H \equiv H_0(1,2;\ 3) + W(1,2;\ 3)$, on fait apparaître $(1+2S)E_0$, qui se simplifie avec le facteur de normalisation et le premier membre, et, en notant que deux des éléments de matrice de W nécessaires sont identiques, il vient finalement :

$$E_1 = \frac{\langle W \rangle + 2\langle WC \rangle}{1+2\langle C \rangle}, \tag{III.D-8}$$

où les valeurs moyennes sont à évaluer dans l'état $\Psi \equiv |1,2;\ 3\rangle$ (et non plus Ψ_P), et W désigne désormais uniquement $W(1,2;\ 3)$. On a donc pu, dans l'effet de la "perturbation" W, faire apparaître deux contributions qui s'identifient respectivement aux corrections habituellement désignées comme " intégrale coulombienne" et "intégrale d'échange" dans la théorie élémentaire de l'atome d'hélium. Alors que la première, qui ne fait apparaitre que des fonctions d'onde au carré, possède une interprétation classique en terme d'interaction électrostatique —d'où son nom, la seconde qui fait explicitement intervenir l'"échange" des fonctions d'onde entre les différents électrons, est dépourvue d'analogue classique.

Il nous faut donc évaluer maintenant les trois quantités $\langle C \rangle$, $\langle W \rangle$, et $\langle WC \rangle$ dont dépend la correction E_1, et que, conformément à l'usage le plus général, nous noterons encore respectivement S, J, et K, et cela en précisant à chaque fois la ou les méthodes employées, étant donné que — c'est de là que vient toute la difficulté — on ne connait que des expressions approchées de l'état $|\Phi_c\rangle$ du cœur héliumoïde. Remarquons cependant que chacune de ces intégrales fait de façon ou d'une autre intervenir un "recouvrement" entre les fonctions d'onde de cœur et de valence, qui, nous l'avons dit, sont localisées dans des régions nettement distinctes de l'espace, respectivement proche et éloignée du noyau. Cette circonstance rend, pour n assez grand, les intégrales considérées extrèmement petites, ainsi qu'on peut s'en rendre compte de façon qualitative en constatant que la probabilité de présence de l'électron circulaire dans un sphère de rayon $r_0 = 1\ \mathring{A} \simeq 2u.a.$ est approximativement donnée par :

$$P_n = \frac{(4/n)^{2n+1}}{(2n+1)!}, \tag{III.D-9}$$

qui, pour $n = 5, 10$, et 20, vaut respectivement $2 \cdot 10^{-9}$, $8 \cdot 10^{-29}$, et $6 \cdot 10^{-76}$ ...

Il en résulte que l'ordre de grandeur des intégrales radiales nécessaires, une fois pris en compte les facteurs angulaires, dépendent essentiellement de la forme des fonctions d'ondes dans le domaine des rayons intermédiaires ($r \sim n$) où chacune des fonctions radiales impliquées — de cœur et de valence — est déjà très petite, mais où leur produit prend ses valeurs maximales. Aussi sera-t-il suffisant, pour pouvoir leur assigner un ordre de grandeur ou une borne supérieure approximatifs, de considérer les **formes asymptotiques** de celles-ci, pour $r \longrightarrow \infty$ en ce qui concerne le cœur, et pour $r \longrightarrow 0$ en ce qui se rapporte à l'électron de valence.

III.D.2.b — Evaluation de l'intégrale coulombienne J

Nous commençons par l'intégrale coulombienne $J = \langle W \rangle$ qui a la structure de loin la plus simple, en lien avec son interprétation classique élémentaire. Remarquons tout

d'abord que les électrons étant dans le même état dans le bra et dans le ket, et W ne faisant pas intervenir le spin, celui-ci est purement spectateur, et peut donc être omis dans les calculs. On peut alors écrire, en utilisant les notations introduites ci-dessus :

$$\begin{aligned} J \equiv \langle W \rangle &= \int d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \, \varphi_c^*(1,2)\,\varphi_c(1,2)\,\varphi_v^*(3)\,\varphi_v(3) \left(\frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{2}{r_3}\right) \\ &= \int d\tau \, |\varphi_v(\mathbf{r})|^2 \, U(\mathbf{r}) \,, \end{aligned} \tag{III.D-10}$$

où, en utilisant la symétrie d'échange de (1) et (2) dans cette intégrale, et en reconnaissant dans $\rho(\mathbf{r}) = 2\int d\tau' \, |\varphi_c(\mathbf{r}', \mathbf{r})|^2$ la densité volumique de charge totale du cœur, on a fait apparaître le potentiel électrostatique :

$$U(\mathbf{r}) = \int d\tau' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} - \frac{2}{r}, \tag{III.D-11}$$

qui représente la différence (i.e. le défaut de compensation) entre la répulsion des deux électrons de cœur et l'attraction de deux des charges nucléaires, qui était supposée totalement écrantée dans l'expression de H_r. En utilisant la symétrie sphérique de $\rho(\mathbf{r})$, le Théorème de *Gauss,* ainsi que l'identité :

$$\int d^3\mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}) = 2, \tag{III.D-12}$$

on peut encore écrire :

$$U(r) = \int_0^\infty d^3\mathbf{r}' \, \rho(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{r_>} - \frac{1}{r}\right) = \int_r^\infty d^3\mathbf{r}' \, \rho(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r}\right), \tag{III.D-13}$$

ce qui montre que ne contribuent à $U(r)$ que les domaines de l'espace des configurations $\{r, r'\}$ dans lesquels $r' > r$, c'est à dire, lorsque l'électron de valence est plus proche du noyau que les électrons de cœur, d'où le nom d'effet de **pénétration** donné à la correction correspondante. Remarquons à cette occasion que $U(r)$ est **négatif** et croissant, ce qui correspond bien à une attraction supplémentaire exercée sur l'électron de valence qui, lorqu'il pénètre dans le cœur, "voit" une charge nucléaire supérieure à $Z - 2 = 1$.

Comme on le sait, et cela résulte immédiatement de l'expression (13) ci-dessus, le potentiel $U(r)$ tend vers zéro très rapidement lorsque r dépasse la taille caratéristique du cœur, qui dans le cas du Lithium est de l'ordre de 1.1 unités atomiques, et cette décroissance est essentiellement déterminée par la décroissance exponentielle de $\rho(r)\ldots$ Comme de plus U ne dépend de l'état du cœur que par l'intermédiaire de la densité de charge ρ, laquelle n'est en rien sensible aux corrélations électroniques, il est tout à fait raisonnable de se placer dans l'approximation des électrons indépendants, et d'utiliser la méthode *Hartree-Fock*. N'introduisant que la configuration $(1s)^2$, nous décrirons donc le cœur dans son état fondamental (état de spin singulet) par la fonction d'onde orbitale

symétrique : $\varphi_c(1,2) = \frac{1}{4\pi}u(r_1)u(r_2)$, où la fonction radiale $u(r)$ et le potentiel **central** "self-consistent" $V_H(r)$ sont déterminés simultanéement par les équations de *Hartree* :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\mathbf{p}^2}{2} - \dfrac{Z}{r} + V_H(r) - \epsilon\right) u(r) = 0 \\ \Delta V_H(r) - \left|\dfrac{u(r)}{\sqrt{4\pi}}\right|^2 = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.D-14)}$$

où ϵ, jouant le rôle d'un multiplicateur de *Lagrange*, représente l'énergie de liaison d'un électron du cœur Li^+ ($-\epsilon > 0$ est le potentiel d'ionisation)[1]. La solution générale de l'équation de *Poisson* s'écrit ici :

$$\begin{aligned} V_H(r) &= \int d^3\mathbf{r}' \, \frac{u^2(\mathbf{r}')}{4\pi\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} = \int_0^\infty r'^2 dr' \, \frac{u^2(r')}{\max(r, r')} \\ &= \frac{1}{r} + \frac{1}{2}U(r) \, , \end{aligned} \qquad \text{(III.D-15)}$$

le facteur 1/2 venant bien sûr du fait qu'on n'a ici qu'un des deux électrons de cœur — et qu'une des charges nucléaires — à prendre en compte. En utilisant les expressions bien connues et les transformations habituelles pour les problèmes à symétrie sphérique, et en posant $v(r) = ru(r)$, on met aisément les équations (14) sous la forme :

$$\begin{cases} v''(r) + \left(\dfrac{2(Z-1)}{r} - U(r) + \epsilon\right) v(r) = 0 \\ U(r) = 2\displaystyle\int_r^\infty dr' \, v^2(r') \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right) \end{cases} , \qquad \text{(III.D-16-a-b)}$$

qui met bien en évidence l'interdépendance de la fonction $v(r)$ et du potentiel $U(r)$.

Cependant, c'est de la forme **asymptotique** de $U(r)$ pour $r \longrightarrow \infty$ que nous avons besoin, et la deuxième équation montre qu'elle ne dépend que de la forme asymptotique de $v(r)$, et non de ses valeurs dans tout l'intervalle ; comme, à l'opposé, la première équation montre que, dans le domaine $r \longrightarrow \infty$, v dépend essentiellement de $Z - 1$ et de ϵ, et très peu de U, qui est exponentiellement petit, on peut obtenir une estimation précise de $U(r)$ par approximations successives si l'on connait la valeur de ϵ, qui peut être déduite par une autre méthode, ou à partir de données expérimentales.

En négligeant dans un premier temps $U(r)$ dans l'équation(16-a) (i.e. en posant $U^{(0)} = 0$), et en notant $\epsilon = -\frac{(Z-1)^2}{2\nu^2}$, on démontre aisément que :

$$v^{(0)}(r) = A \exp\left(-\frac{(Z-1)r}{\nu}\right) r^\nu \left[1 - \frac{\nu^2(\nu-1)}{2(Z-1)}\frac{1}{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right)\right] , \qquad \text{(III.D-17)}$$

[1] Rappelons que dans le cas d'une configuration symétrique les équations *Hartree-Fock* ne comportent pas de potentiel d'échange, et se réduisent à celles de *Hartree*.

où, pour Li^+, $Z-1=2$, on a $\epsilon=-2.78$, soit $\nu\simeq 0.849$, et où la constante de normalisation A, obtenue par des ajustements numériques entre cette forme asymptotique et la fonction d'onde à plus faible distance, vaut approximativement 6.5 [157]. On peut alors évaluer le potentiel $U(r)$ à l'ordre un en reportant cette expression asymptotique dans l'équation (-b) ; en ne conservant que le terme dominant de v, il vient :

$$U(r)\simeq 2A^2\left[\int_r^\infty d\rho\,\rho^{2\nu-1}e^{-\kappa\rho}-\frac{1}{r}\int_r^\infty d\rho\,\rho^{2\nu}e^{-\kappa\rho}\right], \qquad \text{(III.D-18)}$$

où l'on a posé $\kappa=2(Z-1)/\nu$; on reconnait dans la forme des intégrales qui figurent dans (18) la "fonction Gamma incomplète", qui n'a pas de forme analytique plus simple pour des valeurs non entieres de ν; on peut cependant en obtenir un développement en puissances décroissantes de r en faisant des intégrations par parties successives ; avec une seule intégration par parties, les termes dominants des deux intérales se compensent exactement, et l'expression asymptotique de $U(r)$ est donc obtenue après deux intégrations par parties (la même compensation a lieu pour tous les termes du développement en puissances de $u(r)$) :

$$U^{(1)}(r)\sim -2\frac{A^2}{\kappa^2}r^{2\nu-2}e^{-\kappa r}=-\frac{A^2}{4|\epsilon|}r^{2\nu-2}e^{-2(Z-1)r/\nu}. \qquad \text{(III.D-19)}$$

On devrait alors reporter cette expression de $U(r)$ dans l'équation (-a) pour obtenir la correction du premier ordre à apporter à $v(r)$; on constate aisément cependant que $U^{(1)}(r)$ étant dominé par les autres contributions au potentiel pour $r\longrightarrow\infty$, la correction apportée à $v(r)$ sera elle même dominée par $v^{(0)}(r)$, et la forme asymptotique (19) de $U(r)$ n'en sera donc pas modifiée...

Munis de ce résultat concernant le potentiel U, on peut revenir à l'évaluation de l'intégrale (10). L'intégrale angulaire valant évidement 1, et en utilisant la forme asymptotique pour $r\longrightarrow 0$ des fonctions d'onde radiales **hydrogénoïdes :**

$$R^\ell_{Z,n}(r)\sim\sqrt{\frac{C^{2\ell+1}_{n+\ell}}{(2\ell+1)!}}\frac{Z^{\ell+3/2}2^{\ell+1}}{n^{\ell+2}}r^\ell \quad \text{pour } r\ll\frac{n^2}{Z} \text{ et } \ell\gg 1, \qquad \text{(III.D-20)}$$

on peut finalement écrire l'intégrale coulombienne sous la forme :

$$J_{n,\ell}\simeq -\frac{A^2}{4|\epsilon|}\frac{C^{2\ell+1}_{n+\ell}}{(2\ell+1)!}\frac{2^{2\ell+2}}{n^{2\ell+4}}\int_0^\infty r^2dr\,r^{2\ell}r^{2\nu-2}e^{-\kappa r}, \qquad \text{(III.D-21)}$$

dont on vérifie aisément que l'intégrant n'est non négligeable que dans le domaine $r\sim(2\ell+2\nu)(2(Z-1)/\nu)\sim\ell/2\nu$ pour lequel les deux formes asymptotiques utilisées sont effectivement valides si ℓ est assez grand. On obtient donc finalement :

$$J_{n,\ell}\simeq -A^2\frac{C^{2\ell+1}_{n+\ell}}{(2\ell+1)!}\frac{\Gamma(2\ell+2\nu+1)}{n^{2\ell+4}2^{\ell+3\nu+3/2}|\epsilon|^{\ell+\nu+3/2}}, \qquad \text{(III.D-22)}$$

---

[157] *A.A.Radzig, B.M.Smirnov Ref.Data. on Atoms, Mol.and Ions" Springer Series (1985)*

que l'on évalue aisément en utilisant les valeurs numériques données précédement :

n	5	10	20	30
J	$5 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-29}$	$5 \cdot 10^{-69}$	$3 \cdot 10^{-113}$

III.D.2.c — Evaluation des intégrales de recouvrement S et d'échange K

Dans l'ordre de complexité croissante, c'est l'intégrale de recouvrement $S = \langle 1,2;\ 3\,|C|\,1,2;\ 3\rangle = \langle 1,2;\ 3\,|\,2,3;\ 1\rangle$ que nous avons ensuite à considérer.

Remarquons tout de suite que sa structure, de même que celle de l'intégrale d'échange, fait intervenir l'échange quantique des électrons, et qu'en conséquence, le spin électronique y joue un rôle important. En utilisant les mêmes notations que précédement, nous pouvons cependant séparer les degrés de liberté de spin et orbitaux en écrivant :

$$\begin{aligned} S &= \left\langle \varphi_c(1,2)\chi_0^0(1,2)\,\varphi_v(3)\chi_{1/2}^{\epsilon}(3) \mid \varphi_c(2,3)\chi_0^0(2,3)\,\varphi_v(1)\chi_{1/2}^{\epsilon}(1) \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_0^0(1,2)\chi_{1/2}^{\epsilon}(3) \mid \chi_{1/2}^{\epsilon}(1)\chi_0^0(2,3) \right\rangle S_{orb.} \\ &= -\frac{1}{2} S_{orb.} \end{aligned} \quad , \qquad \text{(III.D-23)}$$

où le recouvrement orbital s'écrit plus simplement :

$$S_{orb.} = \int d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3\, \varphi_c^*(1,2)\,\varphi_c(2,3)\,\varphi_v^*(3)\,\varphi_v(1)\ . \qquad \text{(III.D-24)}$$

L'élément de matrice spinoriel impliqué dans (23) vaut en effet $-1/2$ pour toute valeur de ϵ, et cela indépendamment de toute approximation dans la détermination des états propres de H_c[1]

On aurait pu, en utilisant exactement les mêmes arguments, opérer la même séparation sur l'expression de K, ce qui montre que les effets de corrélation dûs au spin (par l'intermédiaire du Principe d'exclusion de *Pauli*) se traduisent à ce niveau par un effet très simple d'anticorrélation, et permet de réécrire l'équation (8) sous la forme encore plus simple :

$$E_1 = \frac{J - K_{orb.}}{1 - S_{orb.}} \qquad \text{(III.D-8-bis)}$$

le problème étant maintenant d'évaluer les intégrales orbitales $S_{orb.}$ et $K_{orb.}$.

[1] Même si l'on introduit, comme nous l'envisageraons ci-dessous, les corrections relativistes au hamiltonien de cœur, celui-ci reste invariant par rotation, et l'état fondamental conserve toujours une partie de spin de la forme $\chi_0^0(1,2)$.

En ce qui concerne la première, en utilisant la symétrie de φ_c, ainsi que le fait que l'éléctron n° 2 est toujours dans le cœur, on l'écrit encore :

$$S_{orb.} = \int d\tau_1 d\tau_3 \, \varphi_v^*(3) \, \varphi_v(1) \, \chi_c(1,3), \tag{III.D-25}$$

en faisant apparaître le "noyau intégral" caractéristique du cœur :

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' \, \varphi_c(\mathbf{r},\mathbf{r}'') \, \varphi_c(\mathbf{r}',\mathbf{r}''). \tag{III.D-26}$$

Sous cette forme on voit plus clairement que S fait à nouveau intervenir un "recouvrement" entre la fonction d'onde de cœur et celle de valence, mais au contraire de ce qu'on obtenait pour J, le résultat final dépend, par l'intermédiaire de χ_c, des **corrélations entre les deux électrons de cœur**. Ainsi, par exemple, si l'on utilisait une approche analogue à celle développée ci-dessus, dans laquelle non seulement l'état global est un état S, mais chaque électron est lui même dans un état de moment angulaire nul (configuration $(1s)(ns)$), la fonction χ_c serait simplement le produit de deux fonctions de moment angulaire nul, l'intégrale S se séparerait en deux intégrales à un électron dont la partie angulaire s'annulerait identiquement... Cela tient à ce que le caractère S de l'état global ne contraint pas les électrons à avoir un moment angulaire nul, mais suppose seulement une **anticorrélation** parfaite entre eux-deux, et l'intégrale de recouvrement S est crucialement sensible à cette possibilité d'excitation anticorrélée du moment angulaire électronique...

Ce genre de considérations est tout à fait classique, et différentes méthodes ont été mise encœuvre pour prendre en compte les corrélations électroniques. Parmi celles-ci, nous pouvons mentionner les deux plus importantes :

- La première méthode, qui ne s'applique bien que dans le cas d'un atome ou ion héliumoïde, initialement due à *Kellner* [158], puis utilisée et raffinée par *Hylleraas*, *Chandrasekhar*, *Kinoshita*, *Bethe*, et bien d'autres [73], consiste à rechercher, par la méthode variationnelle de *Ritz*, des fonctions d'onde dépendant à la fois des distances électron-noyau r_1 et r_2, et de la distance interélectronique r_{12}, et ce façon aussi générale que possible[1]. On a ainsi pris en compte un nombre de plus en plus grand de termes, et donc de paramètres variationnels, au fur et à mesure que l'on a recherché une plus grande précision, et que la puissance de calcul des ordinateurs s'est accrue.
- La deuxiéme méthode, la plus puissante et la plus générale, car elle s'applique à de édifices atomiques bien plus compliqués, bien que ne décrivant que très imparfaitement les corrélations, consiste en une extension de la méthode *Hartree-Fock* prenant en compte simultanément plusieurs configurations, dans lesquelles les états électroniques individuels puissent prendre différentes valeurs du moment cinétiques.

---

[158] *G.W.Kellner Zeits.f.Phys. 44, 91 (1927)*

[73] "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 – Plenum 1977 (voir les références des sections 32–34

[1] Il s'agit en fait d'une forme particulière des coordonnées elliptiques, d'un usage fondamental pour le problème de Coulomb à deux centres *cf.* Landau (Mécanique) qui obtient en particulier l'"effet Stark de l'hydrogène en renvoyant le deuxième centre à l'infini...

Cependant, aucune des ces deux méthodes n'est directement utilisable ici, car le nombre de fonction de base que l'on peut effectivement inclure dans de tels calculs est toujours limité à quelques unités ou quelques dixaines au maximum... Ces méthodes sont donc inopérantes dans notre cas

- d'une part, parce que les fonctions d'onde obtenues, si précises soient-elles dans le voisinage du noyau où elles prennent leurs valeurs les plus importantes (et influent donc directement sur l'énergie), ne décrivent que très imparfaitement le comportement asymptotique de la fonction d'onde réelle pour des grandes distances, auquel nous sommes sensibles ici ;
- d'autre part, parce que la fonction d'onde φ_v correspondant à un état circulaire de $n \gtrsim 20$, c'est seulement aux (très petites) composantes de grand moment angulaire de φ_c que nous sommes sensibles, lesquelles ne sont jamais prises en compte par ces méthodes "classiques", car cela nécessiterait d'inclure un nombre considérable de termes en $(r_{12})^p$, $(p = 1 \cdots n \cdots)$ dans le cas de la première méthode, ou de toutes les configurations de moment angulaire inférieur ou égal à n dans le cas de la seconde, ce qui dans les deux cas est tout à fait prohibitif, d'autant plus que leur incidence sur l'énergie étant quasi-nulle, le calcul variationnel numérique en serait fatalement entaché d'erreurs d'arrondi très supérieures à l'effet recherché et donc rédibitoires...

Nous aurons donc recours à la méthode de développement sur les polynômes de *Legendre*, initialement suggerrée par *Wigner* en 1927 [159] [160], mais qui a été relativement peu employée, et essentiellement lorsqu'on avait besoin de fonctions d'onde précises, pour l'évaluations des paramètres de structure fine ou hyperfine par exemple [161] [162]. Lorsqu'on étudie un édifice atomique à deux électrons dans son état fondamental, ou plus généralement dans un état S, la fonction d'onde (orbitale) étant invariante par **rotation d'ensemble,** elle ne dépend que de la forme du triangle formé par les deux électrons et le noyau, et non des angles d'*Euler* repérant son orientation dans l'espace ; en d'autres termes, elle peut être écrite comme une fonction de r_1, r_2, et r_{12} (et on retrouve alors la méthode de *Kellner-Hylleraas*), ou encore de r_1, r_2, et de l'angle θ séparant les deux rayons-vecteurs $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Il est alors naturel de décomposer la dépendance angulaire de fonction de cœur φ_c en différentes composantes multipolaires, c'est à dire sur les polynômes de *Legendre* (où encore, en utilisant le Théorème d'addition, sur les Harmoniques Sphériques) :

$$\begin{aligned} \varphi(r_1, r_2, \theta) &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sqrt{2\lambda+1}\varphi_\lambda(r_1, r_2) P_\lambda(\cos\theta) \\ &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{\sqrt{2\lambda+1}}\varphi_\lambda(r_1, r_2) \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{\mu *}(\Omega_1) \cdot Y_\ell^m(\Omega_2) \end{aligned} , \qquad \text{(III.D-27)}$$

dans lequel les "coefficients" φ_λ sont des fonctions d'ondes radiales à deux variables qui sont déterminées par le système d'équation différentielles couplées que l'on déduit de l'équation de *Schrödinger* en la "projettant" sur ses différentes composantes angulaires.

---

[159] *E.Wigner Zeits.f.Phys. 43, 624 (1927)*

[160] *G.Breit P.R. 36, 383 (1930)*

[161] *G.Breit, F.W.Doermann P.R. 36, 1732 (1930)*

[162] *P.J.Luke, R.E.Meyerott, W.W.Clendenin P.R. 85, 401 (1952)*

Cette méthode a, entre autres avantages, si l'on suppose connues les fonctions φ_λ, de permettre une décomposition similaire du "noyau" χ_c sous la forme :

$$\chi_c(r,r',\theta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(4\pi)^2}{2\lambda+1} \left(\int r''^2 dr'' \, \varphi_\lambda(r,r'') \, \varphi(r',r'') \right) \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{\mu *}(\Omega) \cdot Y_\lambda^m(\Omega')$$
$$= 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \chi_\lambda(r,r') P_\lambda(\cos\theta) \,, \tag{III.D-28}$$

où l'on a posé :

$$\chi_\lambda(r,r') = \int r''^2 dr'' \, \varphi_\lambda(r,r'') \, \varphi_\lambda(r',r'') \,, \tag{III.D-29}$$

et dont on déduit sans peine :

$$S_{orb.} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(4\pi)^2}{2\lambda+1} \left(\int r^2 dr \, r'^2 dr' \, R_n^\ell(r) \, R_n^\ell(r') \, \chi_\lambda(r,r') \right) \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (\delta_{\ell\lambda}\delta_{m\mu})^2$$
$$= \frac{(4\pi)^2}{2\ell+1} \int r^2 dr \, r'^2 \, dr' R_n^\ell(r) \, R_n^\ell(r') \, \chi_\ell(r,r') \tag{III.D-30}$$

Ce résultat montre effectivement que l'intégrale de recouvrement fait intervenir uniquement la composante de moment angulaire $\ell (= n-1 \sim 20-30$ pour nos états circulaires) de la fonction d'onde de cœur, laquelle est certainement extrêmement petite...

Nous ne donnerons pas ici la méthode que nous avons employée pour déterminer la composante φ_ℓ de la fonction d'onde de cœur dont nous avons besoin, car les calculs correspondants sont assez indigestes et sans intérêt particulier, et le lecteur qui voudrait en prendre connaissance est invité à se reporter à l'Appendice B_{III} qui y est consacré.

Nous nous bornerons donc à ici à indiquer que les ordres de grandeur obtenus, de même que ce que l'on obtient pour l'intégrale d'échange K, sont tout à fait comparables à ceux précédement donnés pour J, et nous en retiendrons finalement que dès que $n \geq 10$, tous ces effets sont complètement négligeables.

III.D.2.d — Effet de masse spécifique

Il nous faut envisager ici une correction aux niveaux d'énergie qui n'apparait pas directement dans le modèle que nous avons développé au § III.D.2.a ci-dessus, mais dont l'évéluation fait cependant appel au même type d'arguments. Il s'agit de l'effet dit "de polariosation de masse" ou "de déplacement isotopique spécifique"[1].

Cet effet, qui est dû au mouvement du noyau (dont la masse était implicitement supposée infinie dans les équations (III.D-1-2)), apparaît dans tous les atomes à plusieurs

[1] Car il diffère dans les différents isotopes d'un même élément.

électrons, et traduit le fait qu'en raison du mouvement **corrélé** de ceux-ci, le traitement habituel, consistant à remplacer la masse électronique par la masse réduite est insuffisant, indépendamment de tout effet relativiste [163].

On obtient assez simplement le hamiltonien qui le représente en écrivant l'énergie cinétique de l'atome dans le référentiel du centre de masse, et en utilisant la définition de celui-ci pour remplacer l'impulsion nucléaire $\mathbf{p}_N$ par $\sum_{i=1\ldots n} \mathbf{p}_i$:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{\mathbf{p}_N^2}{2M} + \sum_{i=1\ldots n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{\left(\sum_1^n \mathbf{p}_i\right)^2}{2M} + \sum_{i=1\ldots n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \sum_{i=1\ldots n} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{1\le i<j\le n} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j \end{aligned} , \qquad \text{(III.D-31)}$$

ce qui montre que en plus du terme "habituel" où la masse électronique est remplacé par la masse réduite, il apparaît un terme correctif :

$$W = \frac{1}{M} \sum_{1\le i<j\le n} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j$$

qui traduit bien le fait que l'énergie cinétique du noyau dépend des corrélations électroniques, et qui doit être au moins m/M fois plus petit que les énergies caractéristiques, ce qui permet son traitement en perturbations. Cet effet joue un rôle relativement important dans la prédiction correcte des niveaux d'énergie de l'hélium ou des ions héliumoïdes (*cf.* par exemple [73] section 37), et est aussi observable sur les états profonds [164] [165] [166] ou de sl Rydberg [180] du lithium et des alcalins...

Comme cela est montré dans les références [73] et [180], la façon la plus simple par laquelle la correction $\langle W \rangle$ peut être non-nulle tient à l'indicernabilité des électrons et se manifeste donc comme un effet d'échang. : Effectivement, un fonction d'onde du type $\prod_i \phi_i(\mathbf{r}_i)$ conduira toujours à une valeur moyenne nulle pour W puisque $\langle \mathbf{p} \rangle$ est toujours nul dans un état stationnaire, alors que la même fonction correctement antisymétrisée peut conduire à un effet non-nul, à condition qu'il existe un élément de matrice non-nul entre les différentes fonctions d'onde, du type $\langle u_1(\mathbf{r}) \,|\, \mathbf{p} \,|\, u_2(\mathbf{r}) \rangle$.

Dans le cas qui nous intéresse, d'un état de *Rydber* du lithium, on peut distinguer dans W, comme on l'a fait pour H (équ. (2)), le terme en $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2$ qui est interne au cœur et n'affectera donc pas les transitions entre états de *Rydberg*, et le terme

$$W_{cv} = \frac{1}{M} \mathbf{P} \cdot \mathbf{p} \,, \qquad \text{(III.D-32)}$$

[163] *D.S.Hughes, C.Eckart P.R. 36, 694 (1930)*

[164] *R.H.Hughes P.R. 99, 1837 (1955)*

[165] *C.J.Lorentzen, K.Niemax, J.Phys.B 15, l-139 (1982)*

[166] *R.Mariella Appl.Phys.L. 35, 580 (1979)*

qui décrit l'interaction entre le cœur et l'électron de valence (on a noté $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$, et $\mathbf{p} \equiv \mathbf{p}_3$). On pourra écrire alors, comme précédement :

$$\Delta E = \langle \Psi_P \mid W_{Cv} \mid \Psi_P \rangle = \frac{\langle W_{Cv} \rangle + 2 \langle W_{CvC} \rangle}{1 + 2S} \qquad \text{(III.D-33)}$$

où les valeurs moyennes sont prises dans l'état tensoriel $\mid \Psi \rangle$, et en déduire, en utilisant le fait que $\langle \mathbf{P} \rangle = 0$ et $S \sim 0$:

$$\Delta E = \langle W_{CvC} \rangle = \frac{1}{M} (\langle 1,2;\ 3 \mid \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_3 \mid 2,3;\ 1 \rangle + \langle 1,2;\ 3 \mid \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{p}_3 \mid 2,3;\ 1 \rangle) \ .$$

• Le premier de ces deux éléments de matrice, dans lequel les impulsions peuvent être appliquées aux fonctions d'onde de valence uniquement[1], à de ce fait une structure très similaire à celle de l'intégrale de recouvrement S, et implique comme elle les composantes de très grand moments angulaire ($\ell \sim m \sim n$) de la fonction d'onde de cœur $\left| \Phi_c^0 \right\rangle$; il sera donc extrêmement petit dès que n dépasse quelques unités, et pourra être négligé, de la même façon que S.

• Le second terme a une structure légèrement plus compliquée, puisqu'il implique le produit d'une impulsion de cœur ($\mathbf{p}_2$) et d'une qui n'est ni interne au cœur, ni propre à l'électron de valence. De même que K, on pourra le majorer par une intégrale de recouvrement décroissant assez vite avec n...

En définitive, nous retiendrons que ces effets, bien qu'il soient assez importants pour des états de *Rydberg* de faible moment angulaire, sont, à l'instar des autres effets d'échange et de pénétration, tout à fdait négligeables pour les états de très grand moment angulaire que sont les états circulaires.

[1] c'est ce terme qui est responsable du déplacement des états p reporté dans la réf. [180].

III.D.3 — Effets de Polarisation

Puisque, ainsi que nous venons de le montrer, les effets d'échange entre les électrons de cœur et l'électron de valence, de même que les effets coulombiens liés à la pénétration de ce dernier dans le cœur sont, de très loin, totalement négligeables, il est légitime dans ce qui suit, de ne plus tenir compte de l'indiscernabilité de ces électrons, ainsi que de supposer, chaque fois que ce sera utile, que la distance électron noyau la plus grande est toujours celle correspondant à l'électron de valence. On est en effet assuré que les termes ainsi négligés, qui seraient d'ailleurs extrèmement compliqués à calculer, constitueraient des corrections tout à fait infinitésimales à des effets déjà faibles, mais très importants que nous allons considérer maintenant.

III.D.3.a — Introduction

Dans ce formalisme simplifié, où l'état atomique est maintement décrit par l'état produit tensoriel $|\Phi\rangle = |1,2;\ 3 >= |\Phi_c\rangle \otimes \left|\varphi_v(\mathbf{r}_3)\chi^{\epsilon}_{1/2}\right\rangle$ où l'état de cœur $|\Phi_c\rangle$ reste évidement antisymétrisé par rapport à l'échange des électrons (1) et (2), il nous faut reconsidérer les effets énergétiques de la perturbation :

$$W = W(1,2;\ 3) = \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{2}{r_3} = \sum_{i=1,2}\left(\frac{1}{r_{i3}} - \frac{1}{r_3}\right). \qquad \text{(III.D-34)}$$

En effet, si nous reprenons l'évaluation de $J = \langle W \rangle$ qui représente maintenant la seule correction du **premier ordre** en W, nous pouvons constater que la symétrie sphérique de l'état de cœur $|\Phi_c\rangle$ y joue un rôle fondamental, dans la mesure précisément où elle a permis de réduire l'effet d'**interaction électrostatique** (10) à l'effet de **pénétration** (13) que nous avons effectivement étudié. Cependant, cette proprité de symétrie sphérique de l'état de cœur n'est exacte que lorsque celui-ci est strictement **isolé** ; sous l'influence de l'interaction W, qui affecte évidement aussi bien le cœur que l'électron de valence, et qui est certes invariante par rotation d'ensemble, mais **pas par rotation du cœur séparément**, celui ci a donc la possibilité de se déformer (par l'intermédiaire d'une contamination par des états de $L = 1$ ou plus), l'interaction électrostatique, toujours décrite par W, ne se réduisant plus alors à l'effet de pénétration... Cet effet, qui est typiquement du **deuxième ordre** en W, est connu depuis très longtemps et habituellement désigné comme effet de **polarisation** du cœur par l'électron de valence, puisqu'il a été introduit dès 1923 — donc dans le cadre de l'Ancienne Théorie de Quantas — par *N.Bohr* lui-même [105], pour rendre compte précisément des défauts quantiques observé dans les états de *Rydberg* du Lithium ! Il a ensuite été utilisé par *M.Born* et *W.Heisenberg* en 1924 [167], donc toujours dans l'Ancienne Théorie, puis par *J.E.Mayer* et *M.G.Mayer* en 1933 [168], pour déduire des

[105] N.Bohr Ann.d.Phys. 71, 228 (1923)

[167] *M.Born, W.Heisenberg Zeits.f.Phys. 23, 388 (1924)*

[168] *J.E.Mayer, M.G.Mayer P.R. 43, 605 (1933)*

données spectrales une mesure indirecte mais relativement précise des polarisabilités d'un certains nombre d'ions, dont les ceux des alcalins. Citons encore en référence deux articles, l'un de *C.Deutsch* [169], et l'autre de *R.Freeman* et *D.Kleppner* [170] nettement plus récents, puisqu'ils ont été écrits dans le contexte de la spectroscopie directe des états de *Rydberg*, le premier de l'hélium, et le second des alcalins.

L'idée physique du modèle élémentaire proposé par *N.Bohr* est extrèmement simple et mérite que nous la rappelions ici, avant d'entreprendre la dérivation générale de l'effet de polarisation. Considérons donc l'électron externe évoluant dans le champ coulombien en $V(r) = -1/r$, et couplé au cœur par l'intermédiaire de la perturbation W, qui, pour des r assez grands, est bien représentée par le terme dipolaire (premier terme non-nul) :

$$W_d = -\mathbf{D}_c \cdot \mathbf{E}_v = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \qquad \text{(III.D-35)}$$

où $\mathbf{D}_c = q\mathbf{R} = q(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ représente le dipôle électrique du cœur, et $\mathbf{E}_v = -q/4\pi\epsilon_0\, \mathbf{r}/r^3$ le champ électrique crée par l'électron de valence au voisinage du cœur. Comme le dipôle $\mathbf{D}_c$ est nul en moyenne (orientation isotrope), il n'y bien sûr pas d'effet "direct" de W_d; cependant, sous l'influence du champ $\mathbf{E}_v$, le cœur atomique déformable va acquérir un dipôle induit, que, en négligeant l'inflience du mouvement lent de l'electron externe par rapport aux périodes de révolution très courtes des électrons internes (approximation adiabatique), on peut écrire :

$$\mathbf{D} = \alpha_d \mathbf{E}_v = -q\alpha_d \frac{\mathbf{r}}{r^3}\,, \qquad \text{(III.D-36)}$$

où α_d représente la polarisabilité dipôlaire électrique statique du cœur. Alors, l'électron externe, placé dans le champ électrique crée en retour par ce dipôle induit, sera soumis au potentiel additionnel :

$$\begin{aligned} V_d(r) &= \frac{1}{2}\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathbf{D}\cdot\mathbf{r}}{r^3} = -\frac{1}{2}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\alpha_d}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r^4} \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\alpha_d}{r^4} \qquad \text{en unités atomiques} \end{aligned} \qquad \text{(III.D-37)}$$

Ce potentiel, qui est bien celui proposé par *Bohr* en 1923, est satisfaisant dans la mesure où il donne un effet à relativement longue portée, proportionnel à la polarisabilité du cœur atomique, ce qui montre bien qu'il sera d'autant plus grand que ce dernier sera gros et déformable ; en particulier on peut s'attendre à ce qu'il soit nettement plus petit dans le cas du lithium, que pour les autres alcalins. Dans la pratique, il a effectivement permis à *Bohr* de retrouver avec une précision staisfaisante la loi de variation des défauts quantiques du Lithium pour les premier niveau non pénétrants (i.e. ℓ =1, 2), ce qui montre bien qu'il représente l'effet principal, mais semble ne plus s'appliquer aussi bien aux alcalins plus lourds. Cela tient comme nous allons le voir, à l'existence de nombreux autres termes, qui ne sont que de petites corrections dans le premier cas, mais ne sont plus négligeables dans le second.

---

[169] *C.Deutsch P.R.A 2, 43 (1970)*

[170] *R.R.Freeman, D.Kleppner P.R.A 14, 1614 (1976)*

III.D.3.b — Calcul du Potentiel Effectif

La dérivation précédente du potentiel de polarisation, bien qu'elle contienne effectivement toute la signification physique du phénomène, doit cependant être reprise de façon plus formelle et plus générale, afin d'établir sa validité en théorie quantique et de bien mettre en lumière la nature des diverses approximations qu'elle implique ; la nouvelle démonstration doit de plus permettre de déterminer en même temps les autres termes du potentiel effectif dont le terme en $1/r^4$ n'est que le terme dominant.

i) Méthode du Hamiltonien effectif

La méthode que nous allons employer pour cela est la méthode du "hamiltonien effectif" que nous avons déjà évoquée à propos de la Transformation de *Foldy-Wouthuysen*, qui a l'avantage de conduire très rapidement à une expression générale, sous la forme d'un hamiltonien agissant uniquement sur l'électron externe, en utilisant un formalisme relativement connu et très élégant ; nous renvoyons le lecteur auquel il ne serait pas familier au Complément B du chapitre I de l'ouvrage de *C.Cohen-Tannoudji*, *J.Dupont-Roc* et *G.Grynberg* cité en référence [104] dans lequel cette méthode est exposée en grand détail.

Rappelons simplement les résultats auquels il conduit dans le cas particulier, qui nous intéresse ici, de deux systèmes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{R}$ en interaction ; on suppose qu'ils ont pour hamiltoniens, énergies et états propres respectifs $H_{\mathcal{A}}$, $E^i_{\mathcal{A}}$, et $|i\rangle$ d'une part, et $H_{\mathcal{R}}$, $E^\alpha_{\mathcal{R}}$, et $|\alpha\rangle$ d'autre part, tels que $\left|E^i_{\mathcal{A}} - E^j_{\mathcal{A}}\right| \ll \left|E^\alpha_{\mathcal{R}} - E^\beta_{\mathcal{R}}\right|$ pour $\beta \neq \alpha$, et que leur couplage est décrit le hamiltonien purement non-diagonal $V = \sum_\nu A_\nu R_\nu$, qui est une petite perturbation au moins par rapport à $H_{\mathcal{R}}$. Alors, moyennant une transformation unitaire convenable dans l'espace des états de $\mathcal{R}$, on montre que l'effet de V— au deuxième ordre en $V/\Delta E_{\mathcal{R}}$— sur l'état de $\mathcal{A}$ et sur les énergies du système est décrit par le "hamiltonien effectif" :

$$H^{eff} = \sum_{\nu,\nu'} \left\langle \alpha \left| R_\nu \frac{1}{(E^\alpha_{\mathcal{R}} - H_{\mathcal{R}})} R_{\nu'} \right| \alpha \right\rangle A_\nu A_{\nu'} + \frac{1}{2} \sum_{\nu,\nu'} \left\langle \alpha \left| R_\nu \frac{1}{(E^\alpha_{\mathcal{R}} - H_{\mathcal{R}})^2} R_{\nu'} \right| \alpha \right\rangle ([A_\nu, H_{\mathcal{A}}] A_{\nu'} - A_\nu [A_{\nu'}, H_{\mathcal{A}}]) + \cdots \quad \text{(III.D-38)}$$

Le premier terme, appellé terme **adiabatique**, décrit l'effet de V en prenant en compte les transitions virtuelles vers les autres états $|\beta\rangle \neq |\alpha>$, mais en ignorant la dynamique propre de $\mathcal{A}$; il peut être obtenu en effet en négligeant les fréquences de *Bohr* $\varpi_{\mathcal{A}}$ de $\mathcal{A}$ devant celles, $\Omega_{\mathcal{R}}$, de $\mathcal{R}$ dans les dénominateurs d'énergie d'un développement perturbatif. Le second terme, appelé terme non-adiabatique ou terme **dynamique**, est la première des corrections à cette approximation, qui est obtenue en faisant un développement limité au premier ordre en $\varpi_{\mathcal{A}}/\Omega_{\mathcal{R}}$ des dénominateurs d'énergie, et dont l'expression algébrique montre bien qu'elle rend compte de l'évolution des opérateurs A_ν sous l'effet de $H_{\mathcal{A}}$ pendant la durée, si brève soit-elle, des transitions virtuelles ; il est en général nettement plus petit que le premier — ce qui permet souvent de le négliger — et constitue en tout état de cause

le premier terme d'un développement en puissances de $\varpi_{\mathcal{A}}/\Omega_{\mathcal{R}}$, que l'on doit donc bien supposer petit devant 1.

ii) Terme Adiabatique

Dans notre cas, le système $\mathcal{A}$ s'identifie bien-sûr à l'électron de valence (repéré par le n° 3), placé dans le champ coulombien, de hamiltonien $H_{\mathcal{A}} \equiv H_v$, et le système $\mathcal{R}$ correspond au cœur atomique, de hamiltonien $H_{\mathcal{R}} \equiv H_c$, dont nous supposerons qu'il est dans son état fondamental $|\Phi_c^0\rangle$; l'expression des deux hamiltoniens est donnée par l'équation (2). Les conditions requises sur les différences d'énergie des transitions virtuelles de l'un et l'autre système sont bien évidement satisfaites, puisqu'il s'agit dans un cas des fréquences de *Bohr* entre niveaux de *Rydberg* qui sont de l'ordre du THz au grand maximum, et dans l'autre cas de celle correspondant au niveau fondamental d'un ion fortement lié, séparé du premier niveau excité par près de 60 eV, correspondant à une fréquence de $14 \cdot 10^{15}$ Hz ou encore 2.2 *u.a.*. Le hamiltonien de couplage entre les deux systèmes est évidement l'interaction électrostatique résiduelle W; grâce à la décomposition multipolaire (B_{III}-5) de $1/\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|$, et au Théorème d'Addition des Harmoniques Sphériques, et en utilisant l'hypothèse $r_1, r_2 < r_3$ que nous avons précédement justifiées, on peut l'écrire :

$$W = \sum_{i=1,2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_i^\lambda}{r_3^{\lambda+1}} P_\lambda(\cos\theta_{i3})$$
$$= \sum_{i=1,2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \underbrace{\left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right) r_i^\lambda Y_\lambda^\mu(\Omega_i)}_{R_{i\lambda\mu}} \cdot \underbrace{\frac{(Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_3))}{r_3^{\lambda+1}}}_{A_{i\lambda\mu}}, \qquad \text{(III.D-39)}$$

où l'indice formel ν de (38) s'identifie ici à la triple indexation par i, λ, et μ. On calcule alors aisément la contribution adiabatique :

$$V_{adiab.}^{eff.}(\mathbf{r}_3) = \sum_{\substack{i,\lambda,\mu \\ i',\lambda',\mu'}} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right)^2 \left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{Y_\lambda^\mu(\Omega_i)\, Y_{\lambda'}^{\mu'}(\Omega_{i'})}{E_c^0 - H_c} r_{i'}^{\lambda'} \right| \Phi_c^0 \right\rangle \cdot \frac{Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_3)\, Y_{\lambda'}^{\mu'*}(\Omega_3)}{r_3^{\lambda\lambda'+2}}$$
$$= \sum_{i,\lambda} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right) \left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{1}{E_c^0 - H_c} r_i^\lambda \right| \Phi_c^0 \right\rangle \cdot \frac{\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right) Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_3)\, Y_\lambda^\mu(\Omega_3)}{r_3^{2\lambda+2}}$$

où l'on a utilisé la symétrie sphérique de $|\Phi_c^0\rangle$ grâce à laquelle l'élément de matrice de la première ligne est proportionnel à $\delta_{i,i'}\delta_{\lambda,\lambda'}\delta_{\mu,-\mu'}$; notons que la somme sur μ qui subsiste, se réduit, grâce à l'addition des Harmoniques Sphériques, à $P_\lambda(1) = 1$. En remarquant que les propriétés du cœur n'interviennent plus que par l'intermédiaire de la valeur moyenne dans l'état $|\Phi_c^0\rangle$ d'un certain opérateur, que l'on peut relier à polarisabilité 2^λ-polaire du cœur atomique (en unités S.I.) :

$$\alpha_\lambda = -2q^2 \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right) \sum_i \left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{1}{E_c^0 - H_c} r_i^\lambda \right| \Phi_c^0 \right\rangle, \qquad \text{(III.D-40)}$$

qui figure dans l'expression du déplacement énergétique du deuxième ordre obtenu en plaçant le cœur atomique dans un champ électrostatique 2^λ-polaire, on peut finalement réécrire le potentiel effectif $V(r_3)$ sous sa forme définitive :

$$V_{adiab.}^{eff.}(r) = -\frac{1}{2}\sum_{\lambda} \alpha_\lambda \frac{1}{r^{2\lambda+2}}. \qquad \text{(III.D-41)}$$

On constate donc, et c'est très satisfaisant, que l'expression ainsi obtenue généralise à tous les ordres le résultat établi précédement de façon plutôt empirique pour le terme dipôlaire ; pour les états de *Rydberg* de grand moment angulaire qui sont concernés ici, la dépendance en $r^{-2\lambda+2}$ se traduit par une décroissance très rapide en $1/n^{4\lambda}$ en fonction de l'ordre multipolaire, ce qui rend légitime le plus souvent de se limiter aux deux premiers termes, dipôlaire et quadrupolaire.

iii) Corrections Non-Adiabatiques

L'existence d'une correction dynamique à l'expression (41) du potentiel effectif est relativement peu connue, et son expression n'a d'ailleurs été établie que tardivement, en raison de l'absence de raisonnement classique élémentaire y conduisant, mais aussi à cause bien sûr de la petitesse des effets correspondants ; le formalisme du hamiltonien effectif nous fournit cependant à la fois son interprétation physique, et un moyen très simple de l'évaluer (équation (38)). Nous pouvons ainsi écrire, en utilisant comme précédement la symétrie sphérique de $\left|\Phi_c^0\right\rangle$:

$$V_{dyn.}^{eff.}(\mathbf{r}_3) = \frac{1}{2}\sum_{i,\lambda}\left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right)\left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{1}{(E_c^0 - H_c)^2} r_i^\lambda \right| \Phi_c^0 \right\rangle \cdot \mathcal{O}_\lambda(\mathbf{r}_3)\ , \qquad \text{(III.D-42)}$$

où l'opérateur $\mathcal{O}_\lambda(\mathbf{r})$, défini par :

$$\mathcal{O}_\lambda(\mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right)\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\left(\left[\frac{Y_\lambda^\mu(\Omega)}{r^{\lambda+1}}, H_v\right]\frac{Y_\lambda^{\mu*}(\Omega)}{r^{\lambda+1}} - \frac{Y_\lambda^\mu(\Omega)}{r^{\lambda+1}}\left[\frac{Y_\lambda^{\mu*}(\Omega)}{r^{\lambda+1}}, H_v\right]\right)$$

peut être évalué de façon un peu laborieuse mais sans difficulté, en utilisant en premier lieu le fait que H_v peut y être remplacé par l'opérateur $-1/2\Delta$, puis le caractère harmonique de l'opérateur $Y_\lambda^\mu(\Omega)/r^{\lambda+11}$; en employant ensuite de façon judicieuse le Théorème d'Addition des Harmoniques Sphérique, ainsi que la propriété de réflexion :

$$Y_\ell^{-m}(\Omega) = (-1)^\ell Y_\ell^{m*}(\Omega), \qquad \text{(III.D-43)}$$

on obtient finalement :

$$\mathcal{O}_\lambda(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi}\right)\Delta\left(\frac{1}{r^{2\lambda+2}}\right) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi}\right)\frac{(2\lambda+1)(2\lambda+2)}{r^{2\lambda+4}}\ , \qquad \text{(III.D-44)}$$

[1] Le voisinage de l'origine ne nous intéressant pas.

d'où :

$$V_{dyn.}^{eff.}(\mathbf{r}_3) = \sum_{\lambda} 4\pi(\lambda+1)\left(\sum_i \left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{1}{(E_c^0 - H_c)^2} r_i^\lambda \right| \Phi_c^0 \right\rangle\right) \cdot \frac{1}{r^{2\lambda+4}} , \quad \text{(III.D-45)}$$

expression que l'on réécrit généralement sous la forme :

$$V_{adiab.}^{eff.}(r) = \sum_{\lambda} \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{2} \beta_\lambda \frac{1}{r^{2\lambda+4}} , \quad \text{(III.D-46)}$$

après avoir posé, par analogie avec l'équation (40) :

$$\beta_\lambda = 2q^2 \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right) \sum_i \left\langle \Phi_c^0 \left| r_i^\lambda \frac{1}{(E_c^0 - H_c)^2} r_i^\lambda \right| \Phi_c^0 \right\rangle . \quad \text{(III.D-47)}$$

On obtient donc une expression similaire à celle du potentiel adiabatique, à ceci près que les propriétés du cœur sont ici représentés par les paramètres β_λ, qui font intervenir un double dénominateur d'énergie, au lieu du simple qui figure dans les α_λ, et que pour chaque terme multipolaire, l'exposant de $1/r$ est augmenté de deux unités par rapport au terme adiabatique, ce qui fait par exemple que le terme dynamique dipolaire est en $1/r^6$, de même que le terme adiabatique quadrupolaire. Remarquons au passage que la décroissance en $1/n^{4\lambda+8}$ qui en résulte est plus rapide que celle que l'on aurait attendue en considérant que le terme dynamique résulte d'un développement limité du type $1/(\omega+\Omega) \simeq 1/\Omega(1 - \omega/\Omega + \cdots)$, qui suggère plutôt une dépendance en $1/n^3 \cdot 1/r^{2\lambda+2} \propto 1/n^{4\lambda+7}$; cela résulte d'un phénomène de compensation entre des termes de signe opposé et de valeur absolue très proche, ainsi qu'on en rencontre souvent dans des développement en perturbation pour les niveaux de *Rydberg*, qui peut être encore vue comme un effet d'interférence destructive entre deux processus élémentaires impliquant les mêmes transitions virtuelles mais dans un ordre différent, et qui se traduit mathématiquement par le double commutateur qui figure dans l'expression (38) du terme dynamique... Dans le même ordre d'idées, signalons que l'on peut, en restant toujours au deuxième ordre des perturbations, mais en poussant plus loin le développement limité en ϖ/Ω, faire apparaitre des corrections dynamiques ultérieures, dont le premier (d'ordre deux) s'écrira par exemple :

$$V_{dyn(2)}^{eff.}(r) = -\sum_{\lambda} \frac{(2\lambda+1)^2(2\lambda+3)}{2} \gamma_\lambda \frac{1}{r^{2\lambda+6}} , \quad \text{(III.D-48)}$$

dans lequel les γ_λ sont encore donnés une formule analogue à (40) et (47), mais avec cette fois un dénominateur d'énergie élevé au cube ; du fait de la dépendance encore plus rapide en $1/r$, les effets résultants seront cependant quasiment négligeables...

III.D.4 — Interactions Retardées

Dans l'étude qui précède, nous avons étudié l'interaction résiduelle entre l'électron de valence et les deux électrons du cœur atomique, en supposant que cette interaction était correctement décrite par le hamiltonien **électrostatique** W, lequel suppose une transmission instantanée de l'information de position d'un electron à l'autre. Cependant, cette interaction se fait par l'intermédiaire du champ électromagnétique, qui se propage bien sûr à vitesse finie : cela signifie donc que pour des distances $r \equiv r_3$ entre le cœur et l'électron de valence suffisament grandes, il n'est plus suffisant de considérer l'interaction purement électrostatique.

Historiquement, la première étude de tels effets de "propagation" venant modifier une interaction électrostatique est a été faite par *Casimir* et *D.Polder* en 1948 [171], qui ont montré que l'interaction de *Van der Waals* qui s'exerce entre deux atomes neutres, et qui décroit en $1/r^6$ si l'on considère l'interaction purement électrostatique, est en fait remplacée par un potentiel en $1/r^7$ pour les distances suffisament grandes pour que l'effet de retard devienne prépondérant. Ces résultats inattendus ont été confirmés et étendus à des situations plus générales dans les années qui ont suivi, sans toutefois obtenir alors de confirmation expérimentale directe.

Cependant, ce n'est qu'une trentaine d'années plus tard que le problème spécifique de l'interaction retardée d'un système polarisable avec une particule chargée a été abordé, par *Bernabéu* et *Tarrach* [172], employant une approche collisionelle covariante relativiste [173], d'une part, et d'autre part par *Kelsey* et *Spruch* [174], qui ont utilisé une méthode perturbative plus classique sur des états liés. Le second de ces travaux, qui correspond le plus à notre problématique et sur lequel nous nous appuirons beaucoup, a été accompli alors précisément que l'étude expérimentale des états de *Rydberg* avait suffisamment progressé pour qu'on puisse espérer observer sur eux les déplacement énergétiques résultant de telles interactions retardées, ou "forces de *Casimir*". On constate aisément, en effet, que la distance à laquelle la propagation du champ devient sensible est telle que le retard dû à celle-ci, soit r/c, n'est plus négligeable devant les périodes propres les plus courtes du système, de l'ordre de $2\pi/\Omega$, où Ω représente l'ordre de grandeur typique des fréquences de *Bohr* du cœur atomique ; cela correspond donc à r de l'ordre de quelques fractions de $2\pi c/\Omega$, c'est à dire des longueurs d'onde optiques caractéristiques des transitions vers les premiers états excités de l'ion. Dans le cas du Lithium où, nous l'avons vu, l'écart énergétique est de l'ordre de quelques unités atomiques, cela correspond à des distances allant de quelques dizaines à quelques centaines ($c = 1/\alpha$) de rayons de *Bohr*, et les effets de propagations seront donc, en principe, à prendre en compte pour des états de *Rydberg* dès que leur nombre quantique principal n devient de l'ordre de 10.

Nous avons parlé de "retard dû à la propagation" car c'est bien l'origine physique du phénomène, ainsi qu'on peut le voir à partir de l'expression classique des potentiels

[171] *H.B.G.Casimir, D.Polder P.R. 73, 360 (1948)*

[172] *J.Bernabéu, R.Tarrach Ann.Phys. 102, 323 (1976)*

[173] *voir aussi J.Feinberg, G.Sucher J.Chem.Phys. 48, 333 (1968), P.R.A 27, 1958 (1983*

[174] *E.J.Kelsey, L.Spruch P.R.A 18, 15 (1978)*

retardés ; cependant, ceux-cis sont donnés en jauge de *Lorentz*, et la théorie quantique correspondante — quoique covariante relativiste — a l'inconvénient de décrire l'ensemble des interactions électromagnétiques sur le même pied, y compris l'interaction coulombienne élémentaire, ce qui n'est pas adapté à l'étude de petit effets électrodynamiques sur les états atomiques. En revanche, l'Électrodynamique Quantique en jauge de *Coulomb* est parfaitement adaptée à notre problème, puisqu'elle conduit à séparer le champ électrique " longitudinal", qui s'identifie au champ purement électrostatique que nous avons considéré seul jusqu'ici, et qui figure dans le hamiltonien purement particulaire, et le champ "transverse", impliquant les photons, qui s'ajoute au précédent et contient l'ensemble des effets de propagation. Ceux-ci seront donc pris en compte dans notre problème en conservant l'expression de la perturbation $W(\equiv W_S)$ décrivant l'interaction électrostatique multipolaire entre les électrons du cœur et l'électron de valence, ainsi que le potentiel effectif qui en résulte, et en lui adjoignant simplement un autre terme W_T, lequel décrit le couplage au champ transverse des différents électrons de l'atome ; cela suppose aussi, et c'est ce qui rend le problème bien plus compliqué que le précédent, que l'on tienne compte aussi de la dynamique propre du rayonnement électromagnétique, qui est décrite par le hamiltonien du champ libre $H_{\mathcal{R}}$.

Cela signifie que le hamiltonien total du problème peut être maintenant décomposé sous la forme d'un hamiltonien non perturbé $H_0 = H_{\mathcal{C}} + H_{\mathcal{R}} + H_{\mathcal{V}}$, somme des hamiltoniens propres des trois sous-systèmes que constituent i) le cœur atomique $\mathcal{C}$, ii) l'électron de valence $\mathcal{V}$ évoluant dans un potentiel strictement coulombien, et iii) le champ électromagnétique transverse $\mathcal{R}$, chacun étant supposé " isolé" — et de trois termes de couplage entre ces trois sous-systèmes, que l'on peut noter respectivement $V_{\mathcal{CV}} \equiv W_S$, $V_{\mathcal{CR}}$, et $V_{\mathcal{RV}}$ (avec $W_T = V_{\mathcal{CR}} + V_{\mathcal{RV}}$), pour le couplage " direct" cœur-valence, le couplage cœur-rayonnement, et le couplage rayonnement-valence.

Comme ce qui nous intéresse ici n'est pas l'effet du rayonnement sur la dynamique de l'un ou l'autre des systèmes $\mathcal{C}$ ou $\mathcal{V}$, mais bien leur interaction par l'intermédiaire du champ, il est bien légitime de considérer que l'état non-perturbé dans lequel se trouve le rayonnement est essentiellement le vide, et que les processus élémentaires responsables de l'interaction sont des "échanges de photons virtuels", c'est à dire l'émission d'un ou plusieurs photons par l'un des deux systèmes matériels, lesquels sont ensuite absorbés par l'autre. Notons d'ailleurs que le processus le plus simple, qui consiste dans l'émission, puis l'absorption, d'un seul photon, ne doit pas être envisagé ici, puisqu'il implique que chacun des deux systèmes fasse une transition vers un autre niveau, et qu'en raison de leurs échelles d'énergie très différentes, il couple des états dont l'écart énergétique est considérable. Cela signifie en définitive que l'interaction retardée que nous recherchons résulte, à l'ordre le plus bas, d'échanges de **deux** photons entre les deux systèmes $\mathcal{C}$ et $\mathcal{V}$, échange qui ramène le cœur atomique, et donc, pour satisfaire à la conservation de l'énergie, l'électron de valence, dans leurs états initiaux.

Pour pouvoir calculer aussi simplement que possible l'effet de ce processus d'interaction, il est important de constater que, dans tous les cas, on va devoir faire une sommation sur tous les vecteurs d'onde possibles pour les photons virtuels, et que les modes qui vont effectivement contribuer sont ceux pour lesquels $\lambda \sim r$, où $r \sim n^2$ représente la distance entre le cœur et l'électron externe : en effet, aux basses fréquences

correspondent une densité d'états et un champ par photon plus faibles, tandis que pour les plus hautes fréquences, le facteur $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ varie trop rapidement avec k, entrainant un brouillage des contributions des différents modes d'énergie voisine. Si de plus la distance r est suffisament grande, en un sens que nous allons préciser, les fréquences de *Bohr* des trois systèmes $\mathcal{C}$, $\mathcal{R}$, et $\mathcal{V}$ définissent trois échelles de temps et d'énergie bien distinctes, dont les ordres de grandeur respectifs sont $\Omega \sim 4$ pour le cœur, $\omega \sim c/r$ pour les photons (avec $c = 1/\alpha \simeq 137$), et $\varpi \sim 1/n^3$ pour l'électron externe, et qui sont telles que :

$$\Omega_{\mathcal{C}} \gg \omega_{\mathcal{R}} \gg \varpi_{\mathcal{V}} \,. \qquad \text{(III.D-49)}$$

La deuxième de ces inégalités est en effet toujours satisfaite, tandis que la première suppose $r \sim n^2 \gg 2\pi/\alpha\Omega \simeq 390$, soit encore $n \gg 6$, et est donc effectivement remplie pour les états de $n \sim 25$ que nous considérons. Notons bien, avec *Kesley* et *Spruch*, que cette dernière hypothèse nous place totalement et définitivement dans le domaine où les effets retardés sont prépondérants, et qu'il qualifient pour cette raison d'"asymptotique". L'existence des relations (49), qui généralisent l'inégalité que nous avons utilisée au paragraphe précédent, va permettre de faire un certain nombre d'approximations, sous la forme de développements limités des dénominateurs d'énergie en ϖ/ω, en ϖ/Ω, et en ω/Ω, et permettre ainsi d'obtenir une expression simple et compacte du potentiel effectif...

Si la méthode du hamiltonien effectif, reposant sur ce type d'approximations, nous a précédement permis d'éliminer très simplement les degrés de liberté interne du cœur atomique et d'obtenir ainsi sous forme algébrique la composante du potentiel effectif résultant de l'interaction électrostatique, il n'en va pas de même dans le cas présent, où nous avons affaire à un couplage indirect entre le cœur et l'électron de valence, par l'intermédiaire du champ. Il est certes possible de généraliser l'approche précédente, en utilisant une première fois la méthode pour éliminer les degrés de liberté du cœur, puis une seconde fois pour éliminer ceux du rayonnement ; cela rend cependant cette approche assez compliquée et relativement obscure, la signification physique des différents termes devenant beaucoup moins explicite, et l'ordre auquel doivent être poussés les développements moins évidents...

Nous adopterons un point de vue à la fois plus "élémentaire" et plus parlant, très proche de celui de *Spruch*, *Kesley*, et *Babb* dans les références [174] [175] [176], et qui s'apparente encore à celui adopté par *C.K.Au* dans les références [177], (quoique celui-ci considère plutôt le problème de la diffusion d'un électron libre que celui d'états liés). Cette méthode, techniquement plus compliquée, mais conceptuellement très proche de celle de *Casimir* et *Polder*, repose sur un "simple" calcul perturbatif du déplacement énergétique imputable à l'interaction retardée, qui, après utilisation des développements limités introduits ci-dessus, peut être identifié, au prix de quelques manipulations algébriques, avec celui que produirait un potentiel d'interaction $U(r)$.

---

[175] *E.J.Kelsey, L.Spruch P.R.A 18, 1055 (1978)*

[176] *J.F.Babb, L.Spruch P.R.A 36, 456 (1987) et 40, 2917 (1989)*

[177] *C.K.Au P.R.A 34, 3568 (1986) et 38, 7(1988)*

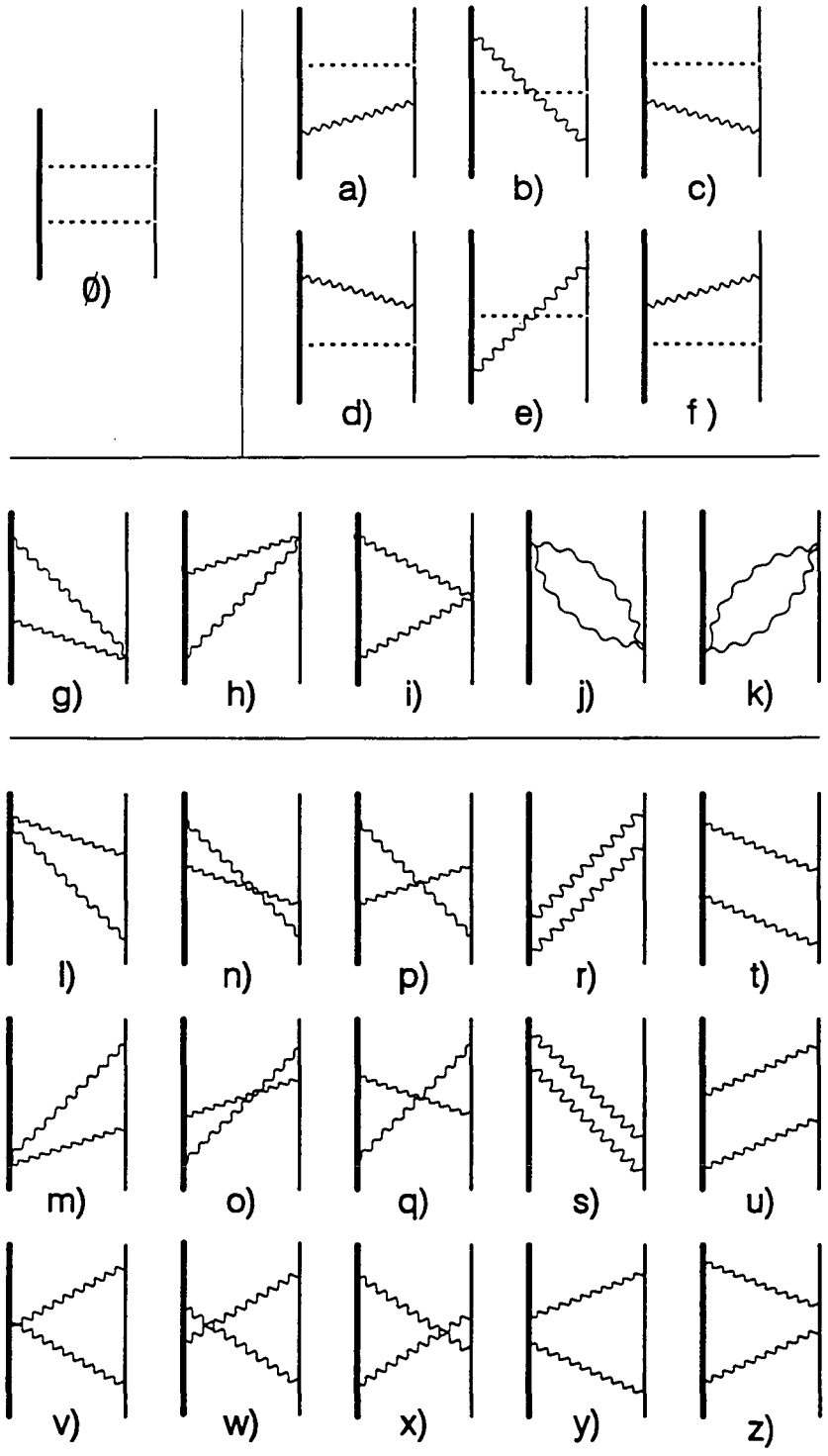


Figure n° 2 *Ensemble des diagrammes de Feynman contribuant à l'interaction retardée pour deux photons échangés. La ligne pointillée représente l'effet instantané d'une interaction électrostatique. Le premier diagramme (0) représente donc l'effet purement électrostatique étudié au paragraphe précédent.*

L'ensemble des calculs correspondants étant extrèmement long et fastidieux à cause du grand nombre de termes impliqués (*cf.* Fig. III.2), nous renvoyons le lecteur intéressé à l'Appendice C_{III} qui en présente les principales étapes, ainsi qu'aux références citées ci-dessus...

Voici donc les principaux résultats de cette étude : lorsqu'on prend en compte, en plus des effets purement électrostatiques étudiés au paragraphe précédent, les processus à deux photons ainsi que ceux impliquant un photon échangé plus une interaction électrostatique, qu'on suppose r assez grand pour faire les développements en $\hbar\omega/\Delta E_C$, et qu'on se limite aux termes dominants, c'est à dire aux termes d'ordre le plus bas en $1/r$, en α, et en $1/\alpha r$, on obtient le potentiel effectif :

$$V_{tot.}(r) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_d}{r^4} + \frac{11}{4\pi}\alpha\frac{\alpha_d}{r^5} - \frac{1}{2}\frac{\alpha_q}{r^6} - \frac{23}{\pi}\frac{\gamma_d/\alpha}{r^7} + \cdots . \qquad \text{(III.D-50)}$$

On reconnaît dans les premier et troisième termes les potentiels de polarisation adiabatique respectivement dipolaire et quadrupolaire, et dans les deuxième et quatrième les termes dominants de l'interaction retardée. Rappelons que dans le domaine assymptotique la correction dipolaire non-adiabatique du premier ordre (en β_d/r^6) est exactement compensée par un terme retardé, et remplacée par le terme en $\gamma_d/\alpha r^7$ que nous avons donné. Rappelons enfin qu'il existe bien sur des effets retardés impliquant des moments plus élevés du cœur atomique, mais que le plus grand d'entre-eux, le terme quadrupolaire, est en $\alpha\alpha_q/r^7$, et qu'il est donc très petit devant le terme en $1/r^7$ que nous avons conservé...

Il est relativement intéressant pour conclure d'évoquer brièvement une autre approche de ces mêmes phénomènes, qui est assez complémentaire dans la mesure où, quoique qu'elle soit moins rigoureuse, elle permet d'obtenir les résultats de façon à la fois plus rapide et plus physique. Cette approche a été suggérée semble-t-il par *Casimir* lui-même, et a été développée par exemple par *Boyer* [178] ou encore, de façon semi-quantitative, par *Spruch* dans un article à *Physics Today* [179]. Cette analyse a en outre l'avantage de s'appliquer de la même façon à de nombreux systèmes physiques, dans la mesure où les deux systèmes en interaction ne sont caractérisés chacun que par sa polarisabilité électrique $\alpha(\omega)$, telle que le dipôle moyen acquis dans un champ $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \sin(\omega t)$ soit donné par $\mathbf{D}(t) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(t)$. On montre alors aisément que leur énergie d'interaction, en présence d'un champ électromagnétique fluctuant s'écrit[1]

$$V(1,2) = \frac{1}{r}\int \mathcal{N}(\omega)\, d\omega\, \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\omega^2 u^2(\omega) , \qquad \text{(III.D-51)}$$

où $\mathcal{N}(\omega)$ est la densité de modes du champ électromagnétique, et $u(\omega)$ la densité spectrale d'énergie du champ considéré, et où le domaine d'intégration peut être supposé limité par

[178] *T.H.Boyer P.R. 180, 19 (1969)*

[179] *L.Spruch Physics Today Nov.1986*

[1] A des facteurs angulaires ~ 1 près.

c/r, où r est la distance séparant les deux systèmes, les fréquences plus grandes s'éliminant par l'intermédiaire des exponentielles complexes $\exp[ikr]$ qui se brouillent mutuellement. Si l'on suppose alors, que le champ fluctuant n'est autre que le vide quantique de rayonnement, on peut prendre $u(\omega) = \hbar\omega/2$ et avec $\mathcal{N}(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$, il vient :

$$V(1,2) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{1}{r}\int \omega^5\, d\omega\, \alpha_1(\omega)\,\alpha_2(\omega)\omega^2 u^2(\omega)\ , \qquad \text{(III.D-52)}$$

qui, en prenant une polarisabilité constante α_d pour le cœur atomique (*cf.* équ.(49)), et la polarisabilité "classique" $-q^2/m\,\omega^2$ pour l'électron, conduit à une énergie :

$$V(1,2) \propto -\frac{q^2}{m}\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{1}{r}\int_0^{c/r} \omega^3\, d\omega \propto -\frac{\alpha_d}{r^5}\ , \qquad \text{(III.D-53)}$$

qui bien est le terme dominant des interactions retardées, ainsi que nous venons de le voir.

L'intérêt de cette approche est de montrer clairement que le seul phénomène réellement quantique dans ces interactions retardées provient des fluctuations du champ électromagnétique, qui, par l'intermédiaire des polarisabilités, induisent des **fluctuations corrélées** dans les deux systèmes en présence : la force "de Casimir" peut alors être vue comme la conséquence énergétique de l'existence de cette corrélation. Cela permet en particulier en particulier de comprendre pourquoi l'effet de polarisation en $1/r^4$, dont nous avons vu qu'il est purement classique (c'est à dire que c'est un effet moyen indépendant de ces corrélations) **subsiste** lorsqu'on prend en compte la propagation du champ électromagnétique, et que par contre, les effets dynamiques, décrits ici essentiellement par le potentiel non-adiabatique en $1/r^6$, sont **remplacés** aux grandes distances par le terme retardé en $1/r^5$. A titre de comparaison[1], on peut remarquer que la force de *Van der Waals* en $1/r^6$, qui résulte elle aussi d'un effet de corrélations dynamiques entre les deux dipôles atomiques est elle même **remplacée** aux grandes distance par le terme de *Casimir-Polder* en $1/r^7$, représentant un autre régime de corrélations...

[1] Ce comportement est en fait général (*cf.* S.Haroche Les Houches (1990)).

III.D.5 — Application aux États Circulaires

Dans la mesure où il a été possible d'obtenir, pour rendre compte des processus relativement compliqués responsables de l'interaction non-coulombienne entre l'électron externe et le cœur atomique, une expression algébrique aussi simple que le développement en puissances de $1/r$ de la formule (50), l'application aux états circulaires pour l'évaluation des corrections qui en résultent ne pose pas de problème particulier.

III.D.5.a — Ordres de grandeurs

En prenant tout d'abord pour la polarisabilité dipolaire électrostatique du cœur atomique du Lithium la valeur très grossière $\alpha_d \sim 0.2$ *u.a.* (1 *u.a.* $= 4\pi\epsilon_0 a_0^3$) déduite par *Bohr* des données spectroscopiques sur les états de *Rydberg* de faible moment moment angulaire dont il disposait, on obtient l'ordre de grandeur pour le terme dominant, qui est de $-0.1/n^8$, ce qui donne un abaissement de $7 \cdot 10^{-13}$ *u.a.* de l'énergie de l'état circulaire $n = 25$, et correspond à un augmentation de ~ 1 kHz de la fréquence de transition entre états circulaires $24 \rightarrow 25$, soit environ 3.10^{-9} en valeur relative. Ces ordres de grandeur permettent de faire deux constatations fondamentales :

- D'une part cet effet est extrèmement petit, ce qui légitime à posteriori le fait que nous ayons jusqu'ici considéré l'état circulaire comme purement hydrogénoïde, et permet effectivement d'utiliser systématiquement les fonctions radiales des états de l'hydrogène pour évaluer les éléments de matrice des diverses perturbations que nous avons à étudier. Le défaut quantique correspondant, de l'ordre de 10^{-8}, est suffisament petit pour que la modification — infime — de la fonction d'onde qui en résulte puisse être évaluée, si besoin est, par la théorie des perturbations au premier ordre. On se reportera au I.C pour plus de détail sur les effets structurels et dynamiques de cette perturbation, que nous avions introduite alors sans justification précise.
- D'autre part, étant donné que nous cherchons à prédire la valeur des fréquences de transition avec une précision au moins égale à de 10^{-11}, cette correction n'est pas du tout négligeable, et il est indispensable de savoir l'évaluer avec précision. C'est évidement cette seconde remarque qui à motivé l'étude relativement ardue des interactions retardées que nous avons faite au précédent paragraphe, dans la mesure où les corrections qu'elles apportent au potentiel d'interaction entre le cœur et l'électron externe sont succeptibles de jouer un rôle déterminant dans l'évaluation précise des défauts quantiques.

Dans ce contexte, et en remettant au paragraphe suivant la question de la détermination de α_d, nous pouvons étudier l'ordre de grandeur des corrections supplémentaires associées aux termes ultérieurs du développement en puissances de $1/r$ du potentiel effectif (50) :

- le second terme est essentiellement α/n^2 plus petit que le terme statique, ce qui donne lieu à un déplacement énergétique de l'ordre de 10^{-17} *u.a.* (~ 0.01 Hz), et un déplacement d'environ 40 mHz de la transition $24 \rightarrow 25$, ce qui représente moins de 10^{-13} en valeur relative...

- le troisième terme fait intervenir la polarisabilité quadrupolaire : l'extension caractéristique du cœur étant inférieure à a_0, on peut légitimement s'attendre à ce que α_q, exprimée en unités atomiques, soit au plus comparable à α_d; il en résulte que — grâce à la décroissance en n^{-12}, la correction quadrupolaire représente au plus $3 \cdot 10^{-6}$ de la correction dominante, et sera donc négligeable.
- enfin le quatrième implique la constante γ_d, que l'on peut évaluer à $\gamma_d \sim \alpha_d/\Omega^2 \sim 0.04$, où $\Omega \simeq 2.2$ représente la première fréquence de *Bohr* de Li^+, ce qui conduit à un déplacement énergétique de l'ordre de 10^{-17} *u.a.*, définitivement négligeable, comme le précédent.

Nous constatons donc que dans le domaine des valeurs de n qui nous concerne, les corrections successives que nous avons étudiés sont très petites devant le terme de polarisation statique, et que seul le terme retardé en $1/r^5$ est succeptible d'intervenir dans l'évaluation des incertitudes. Nous allons voir dans ce qui suit qu'il est en fait suffisament petit pour être totalement masqué par l'incertitude sur le terme dominant lui-même.

III.D.5.b — Détermination du paramètre α_d

Nous devons maintenant étudier la question de la détermination précise de la polarisabilité du cœur atomique : comme nous l'avons dit, le modèle que nous avons développé auu III.D.1 ci-dessus n'est pas seulement valable pour les états de *Rydberg* de très grand moment angulaire comme les états circulaires, mais s'applique en réalité — quoiqu'avec une précision moindre — à tous les états non-pénétrants, c'est à dire tous les états de n assez grand dont le moment angulaire est suffisament supérieur que celui des électrons du cœur, ce qui dans la pratique est réalisé dès que $\ell \geq \ell_c + 1$, où ℓ_c est le plus grande valeur de ℓ représentée dans le cœur, soit $\ell_c = 0$ pour le lithium, $\ell_c = 1$ pour le sodium, etc... Ceci ne tient bien sûr que dans la mesure où les effets de retard sont effectivement très petits devant les termes de polarisation statique, puisque le potentiel effectif correspondant n'a la forme simple (50) que pour des distances suffisament grandes. Sous cette réserve, il s'ensuit que la valeur de α_d peut être déterminée expérimentalement à partir de la mesure des défauts quantiques des états de ℓ de l'ordre de 2 à 10, pour lesquels l'effet en α_d/r^4 est notablement plus grand, et donc mesurable avec une précision d'autant meilleure, en raison de la dépendance en ℓ de la valeur moyenne $\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle_{n,\ell} \simeq \frac{3n^2-\ell^2}{2n^5\ell^5}$. Depuis les premiers travaux de *Bohr* sur le sujet et jusqu'à aujourd'hui, cette méthode est d'ailleurs la plus précise dont on dipose pour mesurer les polarisabilités ioniques, ainsi qu'en témoignent de nombreux travaux.

Les données spectroscopiques les plus précises actuellement obtenues dans notre groupe [180] [181] sur les défauts quantiques des états de *Rydberg* du Lithium sont présentées dans le tableau ci-dessous.

En supposant que les défauts quantiques mesurés résultent uniquement des effets relativistes, — pour les états non-pénétrants on peut les considérer comme purement

[180] *P.Goy, J.Liang, M.Gross, S.Haroche P.R.A 34, 2889 (1986)*

[181] *P.Goy, M.Gross, J.Liang, J.Hare, and S.Haroche (1987)*

Li	L_j	Défaut Quantique (expérimental)	D.Q. Relat. (hydrog.)	Valeur de α_d
6,7	$S_{1/2}$	$0.399\,510\,1(10) + 0.029\,0(5)/(n - 0.399\,5)^2$	0.000 027	–
6	$P_{1/2}$	$0.047\,183\,5(20) - 0.024\,0(10)/(n - 0.047\,1)^2$	0.000 027	–
7	$P_{1/2}$	$0.047\,178\,0(20) - 0.024\,0(10)/(n - 0.047\,1)^2$	0.000 027	–
6	$P_{3/2}$	$0.047\,172\,0(20) - 0.024\,0(10)/(n - 0.047\,1)^2$	0.000 013	–
7	$P_{3/2}$	$0.047\,166\,5(20) - 0.024\,0(10)/(n - 0.047\,1)^2$	0.000 013	–
6,7	$D_{3/2}$	$0.001\,946\,4(40) - 0.004\,(11)/(n - 0.001\,94)^2$	0.000 013	0.2030(4)
6,7	$D_{5/2}$	$0.001\,942\,0(40) - 0.004\,0(11)/(n - 0.00194)^2$	0.000 008 9	0.2030(4)
6,7	$F_{5/2}$	$0.000\,310\,2(50) - 0.001\,1(4)/(n - 0.000\,31)^2$	0.000 008 9	0.190(3)
6,7	$F_{7/2}$	$0.000\,308\,0(50) - 0.000\,1(4)/(n - 0.000\,31)^2$	0.000 006 7	0.190(3)
6,7	$G_{7/2}$	$0.000\,090\,3(50) - 0.000\,4(4)(n - 0.000\,09)^2$	0.000 006 7	0.193(11)
6,7	$G_{9/2}$	$0.000\,089\,0(50) - 0.000\,4(4)(n - 0.000\,09)^2$	0.000 005 3	0.193(11)

hydrogénoïdes et donc parfaitement connus — et de l'effet de polarisation en $1/r^4$, on arrive ainsi à la "meilleure" valeur : $\alpha_d = 0.193(3)$ *u.a.* Cependant, comme les effets décrits par un potentiel en $1/r^6$ donnent lieu à des défauts quantiques variant essentiellement en $1/\ell^9$, leur importance relative est bien plus importante pour les états de faible moment angulaire que nous considérons ici ; il serait donc plus légitime de prendre en compte ce terme correctif, ce qui permettrait d'obtenir une plus grande consistance dans les déterminations obtenues avec des niveaux différents : il suffit pour cela de faire un ajustement linéaire des valeurs de α_d qui figurent dans le tableau ci-dessus — pour les états D, F et G, qui sont non-pénétrants avec une précision acceptable — en fonction du paramètre $x = \langle r^{-6} \rangle / \langle r^{-4} \rangle$, dont l'"ordonnée à l'origine" fournit la valeur de α_d, et la pente le coefficient de $1/r^6$ dans le développement en puissances de $1/r$ du potentiel effectif. On obtient ainsi, les valeurs :

$$\alpha_d \simeq 0.191(1) \quad \text{et} \quad \alpha_q - 6\beta_d \simeq 0.045(8) \qquad \text{(III.D-54)}$$

dans lesquelles les incertitudes indiquées sont uniquement celles dues à l'ajustement linéaire, et doivent donc être augmentées de celles due à l'incertitude expérimentale sur les défauts quantiques. Ces valeurs se comparent très bien à celles obtenues par *Cooke et al.*

[182], à partir des différences d'énergie entre les états D, F et G :

$$\alpha_d \simeq 0.188(2) \quad \text{et} \quad \alpha_q - 6\beta_d \simeq 0.046(2) \,, \tag{III.D-55}$$

et par *U.Öpik* [183] :

$$\alpha_d = 0.19285(15) \,. \tag{III.D-56}$$

Par ailleurs, le cœur Li^+ étant un système héliumoïde, il a été l'objet de nombreux calculs *ad initio*, dont certains fournissent des valeurs très précises des polarisabilités : *Cohen* [184] et *J.Lahiri* et *A.Mukherji* [185] donnent ainsi :

$$\alpha_d \simeq 0.189 \quad \text{et} \quad \alpha_q \simeq 0.112 \,, \tag{III.D-57}$$

et *W.R.Johnson et al.* [186] :

$$\alpha_d \simeq 0.1894 \quad \text{et} \quad \alpha_q \simeq 0.1120 \,. \tag{III.D-58}$$

Citons encore les bornes supérieures et inférieures "rigoureuses" — mais non-relativistes — obtenues par *Glover* et *F.Weinhold* [187] :

$$0.192387 \leq \alpha_d \leq 0.192525 \,. \tag{III.D-59}$$

Il résulte de toutes ces valeurs que l'on peut adopter pour la suite la valeur raisonnable suivante :

$$\boxed{\alpha_d = 0.192(15)\ u.a.} \,, \tag{III.D-60}$$

avec une incertitude légèrement inférieure à 1%, ce qui, d'après les ordres de grandeur du a) ci-dessus, fixe à environ $2.5 \cdot 10^{-11}$ l'incertitude actuelle sur les fréquences de transitions imputable à la connaissance imparfaite de ce paramètre, et donc, indirectement au choix expérimental du Lithium à la place de l'hydrogène.

Cela étant acquis, et utilisant les valeurs moyennes de $1/r^p$ que nous avons obtenues au III.A.2 (*cf.* App A_{III}) :

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle = \frac{1}{n^5} \frac{1}{(n-1/2)(n-1)(n-3/2)}$$
$$\left\langle \frac{1}{r^5} \right\rangle = \frac{1}{n^6} \frac{1}{(n-1/2)(n-1)(n-3/2)(n-2)} \,,$$

[182] *W.E.Cooke, T.F.Gallagher, R.M.Hill, S.A.Edelstein P.R.A 16, 1141 (1977)*

[183] *U.Öpik J.Phys.B 2, 1411 (1969)*

[184] *H.D.Cohen J.Chem.Phys. 43, 3558 (1966)*

[185] *J.Lahiri, A.Mukherji P.R. 141, 428 (1966)*

[186] *D.Kolb, W.R.Johnson, P.Shorer P.R.A (1982) et W.R.Johnson et al. "Atomic Data and Nuclear Data Tables" 28, 334 (1982)*

[187] *R.M.Glover, F.WeinholdJ.Chem.Phys. 65, 4913 (1976)*

nous pouvons calculer la valeur précise du déplacement de fréquence sur la transition $n \to n+1$:

$$\Delta E = \frac{0.192}{2}\frac{8}{n^9}\left(1+\frac{11}{8n}+\frac{5}{4n^2}+\ +\cdots\right)$$

ce qui correspond à $2.80 \cdot 10^{-13}$ *u.a.* ou encore 1.842(15) kHz pour la transition $24 \to 25$.

Remarquons au passage que les résultats similaires pour les autres alcalins ne seraient qualitativement différents. Du fait qu'ils possèdent un cœur à la fois plus gros (éléments de matrice du dipôle plus importants) et plus mou (fréquences de *Bohr* Ω plus basses), leurs défauts quantiques, et spécialement leur polarisabilité dipolaire en est nettement accrue, et donc semble-t-il plus facile à mesurer ; cependant, à cause de l'effet de taille les effets de pénétration restent non-négligeables pour des valeurs de ℓ plus grandes et les termes quadrupolaires voient leur importance relative nettement accrue, tandis que l'échelle des fréquences du cœur rend les effets non-adiabatiques (statiques ou retardés) nettement plus grands. On trouvera dans le tableau ci-dessous les ordres de grandeur des constantes α_d, β_d, et α_q pour tous les acalins, donnés à titre documentaire. Ils permettent de se rendre compte que seul le lithium, dont la taille et les temps caractéristiques sont inférieurs à l'unité atomique correspondante, se prête à une prédiction aussi précise et aussi fiable du potentiel effectif pour les états de faible moment angulaire, et donc pour une détermination des coefficients avec la précision relative suffisante.

Ion	α_d	α_q	β_d
Li^+	0.192	0.112	0.011
Na^+	1.00	1.9	.2
K^+	8.1	17	
Rb^+	12	73	
Cs^+	17	190	

III.D.5.c — Perspectives d'améliorations

Une analyse rapide des ordres de grandeur que nous venons d'établir semble indiquer qu'il serait vain de prétendre dépasser une précision de l'ordre de quelques 10^{-11} sur la prédiction théorique des fréquences de transition des états circulaires du Lithium, ce qui d'ailleurs n'est pas si mal, et permettrait d'ores et déjà, si le reste de l'expérience suit, d'améliorer d'environ un ordre de grandeur la précision actuelle sur la Constante de *Rydberg*. Mais il serait prématuré d'en conclure que c'est une limitation définitive : comme nous le montrent ces mêmes ordres de grandeur, la description de l'interaction non-coulombienne cœur-électron par le seul terme en $1/r^4$ du potentiel effectif (50) est

en fait excellemment précise pour les états circulaires du lithium de $n \gtrsim 20$, ce qui signifie que l'on pourra utiliser ce modèle pour déterminer la valeur de α_d à partir des résulats spectroscopiques sur ces états eux-mêmes, ou plus exactement éliminer la correction correspondante puisque sa dépendance en n est connue.

Ainsi par exemple, si l'on dispose des mesures des fréquences de transition sur un intervalle de valeurs de n de l'ordre de 5 par exemple, et qu'on note F_n la valeur correspondante (en unités atomiques), une fois corrigee de tous les effets instrumentaux, de champs statiques, et relativistes, on peut écrire :

$$F_n = \frac{n+1/2}{(n+1)^2 n^2} + \frac{\alpha_d}{4n^9}\left(1 + \frac{-}{n} + \frac{}{n^2} + \frac{}{n^3} + \cdots\right)$$

et donc en faisant un ajustement linéaire de la valeur de $Y \equiv \frac{(n+1)^2 n^2}{n+1/2} \cdot F_n$ en fonction du paramètre $X \equiv \frac{(n+1)^2 n^2}{n+1/2}\frac{1}{4n^9}(1 + \cdots) \sim \frac{1}{4n^6}$ qui varie ainsi dans des proportions allant de 1 à $6 \cdot 10^{-5}$, on peut obtenir à la fois la constante de *Rydberg* qui est donnée par l'ordonée à l'origine, et la polarisabilité α_d, qui est donnée par la pente de la droite. Si l'on considère que l'incertitude relative sur F_n, d'origine purement expérimentale, est la même pour toutes les valeurs (qui varient dans un rapport de 1 à $8 \cdot 10^{-3}$) on constate aisément qu'on obtient la pente sans autre incertitude que celle due à l'éventuelle dispersion autour de la meilleure droite, et dans le cas où les points sont "raisonablement" alignés, la pente étant assez faible, l'ordonnée à l'origine s'en déduit sans autre incertitude que celle sur les F_n eux mêmes. On doit donc, dans ce cas idéal, pouvoir extapoler sans problème vers $n \to \infty$, et la valeur observée de la pente donne alors un excellent moyen de tester la validité du modèle employé...

Comme l'importance **relative** de l'incertitude due à l'effet de polarisation décroit, comme l'effet lui-même, en $1/n^6$, alors que pour d'autres sources d'incertitudes, comme celle liée à la largeur de raie, essentiellement limitée par le temps de transit, qui est en n^3, ou celle, liée à l'effet *Stark* quadratique, qui est en n^8, il est en fait très difficile de savoir à priori quel domaine de valeur de n sera le plus favorable, et quel type d'ajustement linéaire permettra d'obtenir la Constante de Rydberg avec la meilleure précision : si, par exemple, les causes d'incertitude relative qui augmentent avec n sont suffisament bien controlées, et en particulier si l'on arrive à ralentir suffisament les atomes, on pourrait envisager d'utiliser des états de $n \sim 35$, pour lesquels l'incertitude de 1% sur α_d ne représente plus que $3 \cdot 10^{-12}$ en valeur relative...

D'un autre coté, il se peut ausssi que le domaine "utilisable" des valeurs de n ne soit pas aussi favorable, et même que la dépendance en n des incertitudes ne permettent pas une extrapolation fiable à $n \longrightarrow \infty$; il serait alors nécessaire, de même que pour l'effet *Stark*, de faire la correction directement sur les valeurs observées des F_n les mieux connues, en utilisant la meilleure valeur possible de la polarisabilité α_d. On pourrait alors tout à fait mettre à profit leur dépendance très rapide avec ℓ pour remesurer les défauts quantiques des états de *Rydberg* de moment angulaire $\ell = 5 \cdots 10$, dont on réaliserait aisément l'excitation (par la méthode de Stark-switching par exemple), et la spectroscopie dans le même montage que celui dédié aux circulaires, et donc dans des conditions expérimentales

très proches, et sur le même inervalle de n. A titre indicatif, des états de $n = 25$ et de $\ell = 5$ à 10 auraient une durée de vie (hydrogénoïde) de l'ordre de 45 μs à 160 μs, et les déplacements de fréquences dûs à la polarisation seraient de l'ordre de 30 MHz et 400 kHz respectivement, ce qui, en considérant des incertitudes de l'ordre des largeurs naturelles, permetrait effectivement une détermination de α_d avec une précision supérieure à 10^{-4}, en même temps qu'un test très fort de la validité du potentiel effectif...

III.D.6 — Autres Effets de Structure

III.D.6.a — Couplages magnétiques et Effets relativistes

Ainsi qu'un lecteur attentif l'aura probablement remarqué, dans tous les développements de ce paragraphe III.D, consacré aux effets sur les niveaux circulaires de l'existence du cœur atomique et de sa structure, nous avons systématiquement ignoré l'existence d'interactions magnétiques dans l'atome, ainsi que les corrections relativistes, qui sont pourtant, en ce qui concerne la dynamique du cœur, extrèmement importants. Nous allons, dans les quelques lignes qui vont suivre, justifier ce point de vue.

i) Effets propres au cœur

Les effets les plus importants sont bien sur les corrections relativistes et de couplages magnétiques spin-orbite dans le cœur, car ils concernent des électrons relativement rapides et très proches l'un de l'autre. On peut ainsi constater que ces effets représentent environ $5 \cdot 10^{-5}$du potentiel d'ionisation de l'ion Li^+ ($J = 610075\ cm^{-1} \simeq 2.77\ u.a. \simeq 75\ eV$), ce qui est certes très faible en valeur relative, mais représente tout de même deux fois l'énergie de transition entre les états $n = 24$ et $n = 25$! Il est cependant tout à fait clair que l'existence de tels **déplacements énergétiques** de niveaux du cœur n'affectent en rien l'étude que nous avons pu faire de l'interaction entre les électrons de cœur et de valence ; en revanche, si la structure des **états stationnaires** du cœur — et spécialement de l'état fondamental $|\Phi_c^0\rangle$ — était différente que celle que nous avons supposée, nos résultats pourraient en être plus ou moins modifiés.

Ainsi par exemple, l'existence des couplages magnétiques spin-orbite et spin-spin fait que les états stationnaires sont des états propres du moment angulaire total J, et non plus seulement de L (moment orbital) d'une part et de S (spin total) d'autre part ; mais comme dans l'état fondamental les électrons sont essentiellement dans une configuration $(1s)^2$, il n'y a qu'un seul état orbital possible : $L = 0$, et le principe d'exclusion de *Pauli* nous avait conduit à considérer seul état de spin $S = 0$; il en résulte que l'état fondamental ^1S que nous avons considéré est automatiquement état propre de J, et décrit effectivement l'état fondamental relativiste $^1S_0$ de l'ion Li^+, et puisqu'il correspond à $L = S = J = 0$, il reste invariant par rotation tant d'espace que de spin, ainsi que cela est essentiel pour l'étude des effets de polarisation en particulier. Evidement, du fait de ces nouvelles interactions, la fonction d'onde dcrivant l'état $|\Phi_c^0\rangle$ va être légèrement différente, et les effets qui y sont

sensibles vont s'en trouver modifiés. Cependant, à bien y regarder, les seuls effets qui soient explicitement sensibles à la fonction d'onde sont les effets d'échange et de pénétration, dont nous avons montré au III.D.1 qu'ils étaient totalement négligeables, et qui le restent évidement, des paramètres tels que la taille du cœur, ou la distribution de son moment angulaire orbital ne pouvant être modifié qualitativement par les effets relativistes...

En ce qui concerne la polarisabilité du cœur α_d, il est clair d'après son expression (40) qu'elle est effectivement sensible aux modifications éventuelles de tous les états, tant dans leurs énergies, que dans leur fonctions d'onde, par l'intermédiaire des éléments de matrice ; on constate assez aisément cependant que, l'ordre de grandeur relatifs des modifications correspondantes est de 10^{-3} à 10^{-4}, ce qui est tout de même très peu. De toute façon, la polarisabilité est un paramètre "extérieur" à notre modèle qui peut être déterminé expérimentalement...

ii) Interactions relativistes entre le cœur et l'électron de Rydberg

Nous avons donc montré par des arguments élémentaires que les corrections relativistes **propres au cœur,** bien qu'elles modifient légèrement sa structure, n'affectent pas de facon significative son interaction avec l'électron externe, et sont donc sans effet sur les énergies de états circulaires. Il nous faut maintenant considérer les autres effets, à savoir les interactions spin-spin et spin-orbite **entre les électrons de cœur et l'électron de valence**, puisque les effets **propres à ce dernier**, qui sont quasiment hydrogénoïdes, ont déjà fait l'objet d'une étude approfondie au III.C.

L'expression de ce hamiltonien de couplage peut être obtenue de facon satisfaisante à partir de la limite non-relativiste (i.e. de *Pauli*) de l'équation de *Breit*, comme exposé par exemple dans le livre de *Bethe* et *Salpeter* [73] (pp.170-183), ou encore dans l'article de revue de *L.Armstrong* et *S.Feneuille* "Relativistic Effects in the many Electron Atom" [188].

En se plaçant dans le cas de trois électrons, en ne conservant ici que les termes qui couplent les électrons 1 et 2 à l'électron 3, on obtient :

$$V_{CV}^{Breit} = V_{oo} + V_c + V_{so} + V_{ss} \ , \tag{III.D-61}$$

où

$$\begin{aligned}
V_{oo} &= -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1,2} \frac{1}{r_{i3}} \left(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_3 + \frac{\mathbf{r}_{i3} \, (\mathbf{r}_{i3} \cdot \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{p}_3}{r_{i3}^2} \right) \\
V_c &= \alpha^2 \left(\sum_{i=1,2} \frac{1}{8} \delta(\mathbf{r}_{i3}) - \frac{8\pi}{3} \mathbf{s}_i \mathbf{s}_3 \delta(\mathbf{r}_{i3}) \right) \\
V_{so} &= \alpha^2 \sum_{i=1,2} \frac{1}{r_{i3}^3} \left((\mathbf{r}_{i3} \times \mathbf{p}_3) \cdot \mathbf{s}_i + (\mathbf{r}_{3i} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_3 \right) \\
V_{ss} &= \alpha^2 \sum_{i=1,2} \frac{1}{r_{i3}^3} \left(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_3 - \frac{3 (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{i3}) (\mathbf{s}_3 \cdot \mathbf{r}_{i3})}{r_{i3}^2} \right)
\end{aligned} \tag{III.D-62}$$

[188] *L.Armstrong, S.Feneuille Adv. in Atomic and Molec.....*

• Le premier terme, noté V_{oo} puisqu'il couple les mouvements orbitaux de cœur et de valence, est exactement l'analogue non-relativiste de l'" opérateur de *Breit*" dont on est parti, lequel est en fait un " hamiltonien effectif" que l'on introduit dans l'équation de *Dirac* pour décrire **à l'ordre le plus bas** les interactions **retardées** entre les différents électrons ; on peut encore l'obtenir très simplement en théorie quantique non-relativiste comme le hamiltonienn effectif décrivant les processus d'échange de **un photon** entre deux électrons non-relativistes ; notons enfin qu'il est l'analogue quantique exact du terme que l'on obtient en théorie classique en prenant en compte la force **magnétique** instantanée qui s'exerce entre les deux électrons. Or nous avons vu au paragraphe III.D.3 ci-dessus que ces processus ne contribuent pas dans le cas d'un état lié, ce qu'on retrouve ici en vérifiant très simplement que sa valeur moyenne dans un état de la forme $|\Phi_c^0\rangle \otimes |n\rangle_\gamma$ est identiquement nulle. Considéré au deuxième ordre, et à l'approximation dipolaire, il redonne **une partie** (seulement !) des interactions retardées que nous avons étudiées ci-dessus, ce qui normal puisqu'il s'agit d'un hamiltonien effectif à un ordre donné en α^2, et qu'il ne saurait donc décrire correctement les effets d'ordre supérieur. Dans la mesure où nous avons déjà étudié en détail les interactions retardées correspondantes nous ne le prendrons plus en considération par la suite.

• Le second terme est un terme dit "de contact" du fait qu'il ne contribue que lorsque les électrons se trouvent au même point ; le premier terme, puremen, t orbital, est l'analogue du terme bien connu dit "de *Darwin*" du hamiltonien de structure fine des atomes à un électron, et le second, dépendant du spin, dit "de *Fermi*", figure de façon similaire dans le hamiltonien de structure hyperfine. Dans la mesure où nous avons montré que les recouvrement entre le cœur étaient extrèmement petits, il n'y a donc pas lieu de les prendre plus longtemps en considération.

• Finalement, ce sont les deux derniers termes, V_{so} et V_{ss}, décrivant les interactions magnétiques entre les spins et les mouvements orbitaux d'une part, et entre les spins électroniques d'autre part, que nous allons considérer dans ce qui suit.

Comme il s'agit de termes en α^2, et que d'autre part ils font intervenir des puissances négatives des distances interélectroniques r_{i3}, ils représentent de toute façon des petites corrections, et on peut donc sans problème en faire un développment multipolaire, et n'en conserver que les premiers termes. Le terme monopolaire s'écrira alors très simplement :

$$V_{so/ss}^{(0)} = \frac{\alpha^2}{r^3}(\ell \cdot \mathbf{S} + \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{C}) + \frac{\alpha^2}{r^3}\left(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2}\right), \qquad \text{(III.D-63)}$$

où, comme précédement, les grandeurs notées en lettres minuscules sont relatives à l'électron externe, et celles en lettres majuscules sont la somme de celles des deux électrons de cœur : $\mathbf{L} = \ell_1 + \ell_2$, $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$, $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, et où l'on a introduit les observables $\mathbf{c}_i = r_i \times \mathbf{s}_i$, et $\mathbf{C} = \mathbf{c}_1 + \mathbf{c}_2$.

Si l'on évalue alors la valeur moyenne de ce hamiltonien de couplage dans un état de la forme $|\Phi_c^0\rangle \otimes |n\rangle$, on constate que l'on obtient systématiquement zéro, puisque l'état $|\Phi_c^0\rangle$ vérifie les identités $\langle \mathbf{P} \rangle = \mathbf{0}$, $\langle \mathbf{L} \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle = \mathbf{0}$, et $\langle \mathbf{c} \rangle = \mathbf{0}$, la première résultant de fait qu'il s'agit d'un état lié, la seconde de ce qu'on ait un état de $\mathbf{J} = \mathbf{0}$, et la troisième du principe de *Pauli*, puisqu'il suffit de constater que les éléments de matrices $\langle \Phi_c^0 | \mathbf{r}_i | \Phi_c^0 \rangle$

sont pairs par l'échange de 1 et 2, alors que les $\langle \Phi_c^0 \mid \mathbf{s}_i t \mid \Phi_c^0 \rangle$ sont impairs. Notons, car c'est tout à fait essentiel, que ces résultats sont totalement indépendants de l'état de valence considéré, et surtout qu'il ne font intervenir que des propriétés très générales de l'état $\mid \Phi_c^0 \rangle$, qui restent vérifiées même lorsqu'on fait un traitement relativiste des électrons de cœur. Remarquons de plus que les régles de sélection du hamiltonien (63) sont de type dipolaire magnétique, et donc incompatibles avec celles qui caractérisent le hamiltonien de polarisation étudié au III.D.2, ce qui empèche que la contamination de l'état $\mid \Phi_c^0 \rangle$ par des états excités due à ce dernier effet ne permette au hamiltonien relativiste de contribuer par l'intermédiaire d'effets "croisés" ... Le terme d'ordre un en r_i/r_3 (i=1, 2) s'obtient ensuite sans difficulté, et en notant $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ le dipôle du cœur, il s'écrit :

$$V^{(1)}_{so/ss} = \frac{3\alpha^2}{r^5} \sum_{i=1,2} \left\{ (\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_i) \left(\ell\cdot\mathbf{s}_i + \mathbf{L}\cdot\mathbf{s} + \mathbf{p}_i\cdot\mathbf{c} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{c}_i + \mathbf{s}\cdot\mathbf{s}_i + \frac{(\mathbf{r}\cdot\mathbf{s})(\mathbf{r}\cdot\mathbf{s}_i)}{r^2} \right) \right.$$
$$\left. - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{s})(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{s}_i) - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{s}_i)(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{s}) \right\} ; \qquad \text{(III.D-64)}$$

En employant les mêmes arguments que précédement, ainsi que — explicitement cette fois, à cause des grandeurs tensorielles qui apparaissent — l'invariance par rotation du cœur atomique, on constate à nouveau l'annulation de la correction du premier ordre correspondante. On pourrait considérer ensuite les termes suivants, mais on constate aisément que s'ils sont non nuls, ils donneront des contributions au maximum de l'ordre de $\alpha^2/n^7 \sim 10^{-14}$ pour $n \simeq 25$, que l'on peut donc totalement négliger...

Bien que le hamiltonien non-relativiste dont nous sommes partis soit en toute rigueur insuffisant pour décrire correctement les termes ultérieurs, il nous faut tout de même envisager les contributions qu'il pourrait donner à l'ordre deux. Etant donnée sa structure, le terme monopolaire $V^{(0)}_{so/ss}$ se prète parfaitement à la méthode que nous avons mise en œuvre au III.D.2 pour traiter les effets de polarisation ; cela nous conduirait à faire apparitre un potentiel effectif de **polarisation magnétique statique**, analogue à l'effet de polarisation électrostatique qui constitue l'effet dominant, et que certains traitement des effets retardés et/ou à longue distance font apparaître systématiquement sur le même plan que les effets électriques. Au delà de l'intérêt conceptuel d'une telle étude, il faut bien constater que dans le cas des systèmes atomiques, ces effets magnétiques sont d'un ordre ultérieur en α^2 par rapport aux effets electriques, ce qui rend leur prise en considération à peu près superflue...

Avant d'en finir avec ce type d'effets, nous pouvons tout de même donner une **image physique** classique très simple du plus important des couplages considérés, en nous plaçant dans le cas d'un atome circulaire, image qui a le mérite de permettre d'en déterminer l'ordre de grandeur de façon élémentaire. L'orbite circulaire de l'électron externe est magnétiquement équivalente à une petite spire de rayon $r = n^2 a_0$ parcourue par l'électron à la vitesse constante $v = \alpha c/n$, ce qui correspond à une boucle de courant d'intensité $I = qv/2\pi r = q\alpha c/2\pi a_0 n^3$; le cœur atomique, placé en son centre est donc soumis à un

champ magnétique, perpendiculaire au plan de l'orbite, et d'intensité :

$$B = \mu_0 \frac{I}{2r} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q\alpha c}{a_0^2 n^5}, \tag{III.D-65}$$

ce qui donne $B = \alpha^2/n^5$ en unités atomiques, soit typiquement $5 \cdot 10^{-12} u.a.$ ($\sim 10\ mG$ pour $n \simeq 25$). Comme le cœur est dans un état de $\mathbf{J} = \mathbf{L} = \mathbf{S} = \mathbf{0}$,il n'y a pas de terme d'énergie **paramagnétique** correspondant à ce champ magnétique qui n'est pas totalement négligeable ; le seul effet possible, à l'ordre le plus bas, est alors un effet **diamagnétique**, induisant un déplacement énergétique dont l'ordre de grandeur s'obtiendra en prenant la valeur moyenne de la perturbation diamagnétique (cf. I.B et I.C) dans l'état $\left| \Phi_c^0 \right\rangle$, soit :

$$\Delta E \simeq \frac{q^2}{8m} \frac{4}{3} a^2 B^2 = \frac{4}{3} \alpha^2 \frac{\left(e^2/a_0\right)^2}{mc^2} \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^5} = \frac{4\alpha^4}{3} \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^5}, \tag{III.D-66}$$

où a désigne le rayon caractéristique du cœur atomique. Comme celui-ci est essentiellement de l'ordre de a_0, on obtient un déplacement énergétique qui, en unités atomiques, est de l'odre du carré du champ magnétique, et donc totalement négligeable pour les valeurs de n qui nous intéressent.

N.B. La valeur de la succeptibilité magnétique χ de Li^+donnée dans la référence [186], obtenue par un calcul ab-initio, qui est de $-7.9 \cdot 10^{-6}$ $u.a.$ ($1\ u.a. = a_0^3/\alpha^2$), conduit à confirmer ce résultat, et même à diminuer l'ordre de grandeur de l'effet d'un facteur 10 environ.

III.D.6.b — Structure hyperfine

Avec la structure hyperfine, nous abordons plus généralement l'étude des effets liés à la structure non plus du cœur atomique, mais à celle du noyau, qui existent donc, quoiqu'avec des modalités différentes, aussi bien pour l'hydrogène et ses isotopes que pour les deux isotopes (stables) du Lithium, de masses atomiques $A = 6$ (abondance relative 7.5%), et $A = 7$ (abondance relative 92.5%). Comme nous allons le voir, les effets de structure hyperfine, qui sont relativement importants dans les niveaux profonds ou ceux de faible moment angulaire, sont soit des termes de contact, soit des effets décroissant au moins comme $1/r^3$ avec la distance, ce qui les rend extrèmement petits pour les états circulaires.

L'image physique que nous venons de donner au paragraphe ci-dessus est une introduction idéale à l'étude de la structure hyperfine, puisque le terme pricipal de celle-ci correspond précisément au couplage (**paramagnétique**) du moment magnétique intrinsèque du noyau avec le champ magnétique dû au mouvement orbital de l'électron que nous avons évalué. Avec un moment magnétique de l'ordre de $e\hbar/M_p$, où M_p est la masse du protyon, ainsi que c'est le cas pour tous les noyaux atomiques, cela correspondra à un effet énergétique de l'ordre de quelques 10^{-15} $u.a.$ pour $n \simeq 25$, et donc — au maximum

— de l'ordre $5 \cdot 10^{-11}$ en valeur relative sur les fréquences de transition. Cet ordre de grandeur rapide ne nous permet évidement pas de le négliger complètement, et nous allons donc en faire ci-dessous un traitement plus rigoureux.

L'expression du hamiltonien de structure hyperfine, tel qu'on l'entend de la façon la plus générale, est la suivante :

$$H_{shf} = H_{mag} + H_{vol} + H_{quad} + H_{R.N.} + \cdots \tag{III.D-67}$$

où les premiers termes s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{mag} &= \alpha^2 \frac{m}{M_p} \gamma_I \left\{ \frac{-\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{\ell} + ((\mathbf{I}\cdot\mathbf{s}) - 3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{u})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{u}))}{r^3} - \frac{8\pi}{3}\mathbf{I}\cdot\mathbf{s}\delta(\mathbf{r}) \right\} \\ H_{vol} &= Z\,4\pi\delta(\mathbf{r})\frac{\langle \rho^2 \rangle}{6} \\ H_{quad} &= \frac{Q}{r^3} P_2(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\iota}) \end{aligned} \tag{III.D-68}$$

(où l'on a noté $\mathbf{u} \equiv \mathbf{r}/r$ et $\boldsymbol{\iota} \equiv \mathbf{I}/I$ les vecteurs directeurs de la position électronique et du spin nucléaire, et $P_2(X)$ le polynôme de *Legendre* d'ordre 2.), représentant respectivement :

- pour H_{mag}, l'interaction magnétique du spin nucléaire (de facteur gyromagnétique γ_I en magnétons nucléaires) avec le champ magnétique orbital (premier terme), et avec le spin de l'électron, par l'intermédiaire d'un terme dipôle-dipôle (second terme), et d'un terme de contact (troisième terme).
- pour H_{vol}, l'effet associé au volume du noyau, traduisant le fait que l'électron, lorsu'il pénètre à l'intérieur de celui-ci, voit un potentiel electrostatique différent du potentiel coulombien, et proportionnel à la taille caractéristique $\langle \rho^2 \rangle$ de celui-ci (en unités atomiques a_0^2).
- pour H_{quad}, l'interaction de l'électron avec le potentiel dû au moment quadrupolaire électrique du noyau, lorsque celui-ci n'est pas parfaitement sphérique. Les points de suspension dans (67) sont là pour laisser la place aux effets liés à des termes multipolaires électriques et/ou magnétiques d'ordre supérieurs, qui sont parfois non-négligeables pour des noyaux lourds, mais qui n'interviennent pas ici...
- pour H_{RN}, dont nous ne rappelons pas ici l'expression, la correction relativiste à l'effet de masse réduite, qui rend compte à l'ordre $\alpha^2 m/M$ du mouvement ("recul") du noyau, et que nous avons déjà étudié au paragraphe III.C, comme un terme relativiste.

Remarquons à nouveau que comme on considère des atomes circulaires, on peut une fois de plus oublier les termes de contact qui ne contribuent pas. Rappelons par ailleurs que les expressions des termes H_{mag} et H_{RN} peuvent être déduits, pour un proton, de l'équation de *Breit* en traitant celui-ci comme une particule "de *Dirac*" sans structure interne, et étendus ensuite de façon semi-empirique aux autres noyaux, tandis que le terme H_{quad} est généralement introduit de façon purement phénoménologique dans la théorie non-relativiste.

On trouvera dans le tableau (69) les principaux paramètres des deux isotopes du Lithium qui peuvent être utiles pour traiter ces différents effets.

Isotope → Propriété ↓	^{6}Li	^{7}Li
Masse Atomique ($u.m.a.$)	6.015 123 2(8)	7.016 004 5(9)
Abondance Relat.	7.5 %	92.5 %
Spin	1	3/2
Fact.Gyromagn. ($e\hbar/2M_p$)	0.821 92	3.256 0
Moment Quadrup. (a_0^2)	$2.46 \cdot 10^{-11}$	$-1.46 \cdot 10^{-9}$

(III.D-69)

Pour prendre en compte les termes magnétiques et électrique quadrupolaires qui subsistent, il faudrait en principe coupler le moment cinétique du noyau Iau moment cinétique **total J** de l'électron externe, en traitant les interactions hyperfines en perturbation par rapport au états de structure fine... Or nous avons vu au III.C.2 que la structure fine était elle-même découplée par le champ extérieur, de l'ordre de 100 mG, dans lequel les atomes sont placés (pour des raisons expérimentales). Comme le plus grand champ magnétique interne est celui dû au mouvement orbital, c'est à dire précisément celui qui intervient dans la structure fine, on peut en déduire que le spin nucléaire va lui aussi devoir s'aligner le long du champ magnétique externe, c'est à dire à d'infimes corrections près, parallèlement ou antiparallèlement selon le hélicités relatives aux observables **L**, et **S**, et aux champs **F**, et **B**; remarquons que vu l'ordre de grandeur des effets considérés, on peut parfaitement négliger l'angle entre **F**et **B** qui était relativement important dans l'étude de la structure fine. L'observable **orbitale** tensorielle d'ordre 2 qui intervient à la fois dans l'interaction dipôle-dipôle et dans l'interaction quadrupolaire ne couplant l'état circulaire qu'à des états qui sont séparés de lui au moins par l'effet *Stark* Quadratique, soit quelques kHz, alors que les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 10 Hz, on peut donc finallement traiter l'ensemble des termes considérés en perturbation **non-dégénérée** dans chacun des huit états circulaires $|\, n, \epsilon_m, \epsilon_s, \epsilon_I \,\rangle$. Les spins étant évidement spectateurs durant la transition $n \rightarrow n+1$, cela conduit :

- d'une part à un **dédoublement symétrique** des raies de structure fine, avec une séparation de l'ordre de $2 \times \gamma_I \alpha^2 \frac{m}{M_p} \frac{5}{n^6}$ ($\sim 8\ Hz$ pour la transition $24 \rightarrow 25$), et cela sous l'effet du seul terme $\mathbf{I} \cdot \ell$, puisque la partie orbitale du terme dipôle-dipôle a une valeur moyenne nulle dans l'état circulaire,
- d'autre part un **déplacement scalaire** dû au terme quadrupolaire, à cause de la parité orbitale **et** spinorielle de l'opérateur H_{quad}. Celui-ci induit donc un déplacement

de l'état $|n, \epsilon_m, \epsilon_s, \epsilon_I\rangle$ indépendant des trois hélicités :

$$\Delta E_{quad} = Q\left\langle \frac{(3cos^2\theta - 1)/2}{r^3} \right\rangle = Q\frac{-(n-1)/(2n+1)}{n^4(n-1/2)(n-1)} = \frac{-Q}{2n^4(n-1/2)^2} \cdot \tag{III.D-70}$$

Il en résulte donc un déplacement d'ensemble des transitions (vers les hautes fréquences pour $Q > 0$), de l'ordre de 5 mHz pour la transition $24 \rightarrow 25$ dans le Lithium 7, qui est finalement en deça de la précision accessible.

CONCLUSION

En conclusion de ce mémoire, nous rappellerons simplement les principaux acquis des travaux que nous y avons présentés. Il s'agit tout d'abord d'une importante familiarisation avec les propriétés singulières et parfois inattendues des états de Rydberg de grand moment angulaire, et d'une bonne compréhension de leur comportement dans de nombreuses situations expérimentales. Ce premier progrès est certes le fruit des expériences que nous avons réalisées, mais résulte en même temps de l'utilisation systématique des propriétés de symétrie simples de l'atome d'hydrogène en champs faibles. Elle nous conduisent à une vue assez générale des diverses méthodes pour les exciter et les manipuler de façon souple et efficace. "La Méthode des Champs Croisés", que nous avons mise en œuvre pour la première fois, en fournit une illustration exemplaire, qui dépasse le cadre immédiat de nos travaux, puisqu'elle est actuellement utilisée sur le Baryum au CEA à Saclay, et sur l'Hydrogène au MIT...

En second lieu, nos expériences de spectroscopie ont établi la faisabilité d'une mesure de très grande précision des fréquences des transitions entre états circulaires, et, au delà de la simple vérification expérimentale des propriétés élémentaires des états circulaires, nous ont permis de déterminer les paramètres expérimentaux qui jouent le rôle clef dans la perspective d'une mesure de la Constante de Rydberg : il s'agit essentiellement du contrôle de la direction du champ magnétique, de la dynamique du spin électronique au cours de l'ensemble du processus d'excitation et d'interaction, et des effets de la cavité sur la résonance atomique. Les diverses améliorations que nous avons apportées à notre montage, comportant essentiellement l'excitation continue des états circulaires, — qui à très brève échéance sera faite uniquement à l'aide de diodes-laser — et l'augmentation du temps d'interaction d'un facteur de l'ordre de 100 — grâce à l'utilisation de cavités micro-onde de type lenticulaire, et au ralentissement du Lithium à l'aide de diodes-laser — nous permettent actuellement d'aborder une nouvelle expérience de spectroscopie, dont la résolution soit comparable à celle des déterminations optique de la Constante de Rydberg.

Ensuite, à la lumière des travaux expérimentaux précités, et pour asseoir la poursuite de nos recherches sur des bases théoriques plus fermes, nous avons étudié en détail l'ensemble des effets qui, à une telle résolution, affectent les fréquences de transition des états circulaires. Une attention particulière a été prêtée aux champs extérieurs, qui sont les plus importants, mais dont les effets peuvent être efficacement calculés et contrôlés à l'aide des mêmes outils théoriques que précédemment, c'est à dire les propriétés de symétrie de l'Atome d'Hydrogène. Nous avons aussi recensé et évalué les effets spécifiques aux états circulaires du lithium, et montré que malgré l'existence de nombreux autres effets, l'interaction entre l'électron externe et le cœur atomique est effectivement décrite avec une précision suffisante par le modèle élémentaire de polarisation du cœur,

et que la connaissance actuelle de sa polarisabilité permettait d'envisager une détermination de la Constante de Rydberg sur le Lithium avec une précision relative nettement supérieure à 10^{-10}.

Enfin, signalons que ces états circulaires, que nous avons décrit sous de nombreux aspects, peuvent être utilisés dans une perspective bien différente de celle qui motive plus directement notre travail. Ils permettent en particulier la réalisation de vrai systèmes à deux niveaux, susceptibles d'interagir longuement avec des cavité de très grande finesse, et ils constituent pour cela les systèmes idéaux pour la manipulation et la mesure de champs quantiques dans de telles cavités...

Appendice A_I

Rappels de Mécanique Classique

HAMILTONIENNE

A_I-1 — Transformations Canoniques engendrées par l'Action

Une méthode particulièrement élégante (mais rarement immédiate) de résoudre un problème de mécanique hamiltonienne consiste dans la détermination **explicite** d'une transformation canonique telle que les nouvelles variables canoniques soient **indépendantes du temps.**

Une transformation canonique étant entièrement déterminée par sa fonction génératrice, il s'agit donc de trouver une fonction $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}t)$ — des anciennes et nouvelles positions et du temps — qui vérifie les identités caractéristiques d'une fonction génératrice :

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}, \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}} \quad \text{et} \quad H' = H + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \qquad (A_I\text{-1-a-b-c})$$

ainsi que les conditions spécifiques :

$$\dot{\mathbf{Q}} \equiv \frac{\partial H'}{\partial \mathbf{P}} = 0 \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}} \equiv -\frac{\partial H'}{\partial \mathbf{Q}} = 0 \,, \qquad (A_I\text{-2-a-b})$$

d'où

$$H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \equiv H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \,. \qquad (A_I\text{-3})$$

En reportant l'égalité (1a) dans (3), on obtient l'équation de *Hamilton-Jacobi* ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + H(\mathbf{q}, \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}, t) = 0 \qquad (A_I\text{-4})$$

C'est une équation aux dérivées partielles du premier ordre, dont ont doit déterminer l'"intégrale complète", c'est à dire une solution, définie à une constante additive (non-significative) près, dépendant de n constantes — ici, les $\mathbf{Q}$, qui représente l'ensemble des mouvements possibles :

- une famille de trajectoires sera déterminée en choisissant la valeur des n constantes $\mathbf{Q}$;
- un mouvement précis sera entièrement déterminé en fixant les valeurs des n constantes suplémentaires par :

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) \qquad (A_I\text{-}5)$$

Dans le cas où l'on a pu déterminer cette intégrale complète à partir de l'équation $\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$, la résolution effective du problème se fait en résolvant le système (algébrique et non plus différentiel) (5) en $\mathbf{q}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$, puis en reportant cette expression dans (1b) pour obtenir celle de $\mathbf{p}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$.

Si on considère Φ comme une fonction de $\mathbf{q}$ et de t, et qu'on laisse évoluer $\mathbf{q}$ le long des trajectoires (compatibles avec les valeurs de $\mathbf{Q}$), la dérivée "convective" de Φ s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} &= \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}} \cdot \dot{\mathbf{Q}} \quad + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \\ &= 0 \qquad\quad + \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad - H \\ &= \mathcal{L}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \end{aligned} \qquad (A_I\text{-}6)$$

De ce point de vue, la fonction Φ se confond donc avec la " fonction principale de *Hamilton*", c'est à dire l'**action** considérée comme une **fonction des coordonnées et du temps** :

$$\Phi(\mathbf{q}, t) = \mathcal{S}(\mathbf{q}, t) = \int_{\mathbf{q}_0, t_0}^{\mathbf{q}, t} \mathcal{L} dt = \int_{\mathbf{q}_0, t_0}^{\mathbf{q}, t} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} - H dt \qquad (A_I\text{-}7)$$

l'intégrale (curviligne) étant calculée sur le chemin "extrémal" entre $\mathbf{q}_0, t_0$ et $\mathbf{q}, t$.

En particulier, si l'on choisit pour $\mathbf{Q}$ la position initiale $\mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{q}(t_0)$, (5) donne immédiatement $\mathbf{P} = \mathbf{p}_0$, et la transformation canonique considérée fait donc passer des positions/impulsions au temps t à leur valeur initiale, qui est bien sûr constante.

On peut aussi bien considérer la transformée de *Legendre* de $\mathcal{S}$ par rapport à $\mathbf{Q}$, $\mathcal{S}'(\mathbf{q}, \mathbf{P}, t) \equiv \mathcal{S}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \mathbf{P}), t) - \mathbf{P} \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \mathbf{P})$, qui engendre la même transformation canonique, par les relations équivalentes à (1) :

$$\mathbf{Q} = \frac{\partial \mathcal{S}'}{\partial \mathbf{P}} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{S}'}{\partial \mathbf{q}} \qquad (A_I\text{-}1\text{-bis})$$

Comme $\mathbf{P}$ et $\mathbf{Q}$ sont des constantes qui n'apparaissent pas explicitement dans l'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$), $\mathcal{S}'$ en est aussi solution, et, comme fonction de $\mathbf{q}$, ne diffère de $\mathcal{S}$ que par une constante non-significative. C'est cependant une **autre** intégrale complète de l'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) dans la mesure où les n constantes génériques jouent des rôles différents, c'est à dire que les valeurs de $\mathbf{P}$ sont fixées avant celles de $\mathbf{Q}$ et que les équations (5) sont remplacées par :

$$\mathbf{Q}(\mathbf{q}, \mathbf{P}, t) = \frac{\partial \mathcal{S}'}{\partial \mathbf{P}} \, . \qquad (A_I\text{-}5\text{-bis})$$

En particulier, si l'on ne fixe que les valeurs des $\mathbf{P}$, on obtient d'autres familles de trajectoires que celle obtenues précédement en fixant les valeurs de $\mathbf{Q}$ dans $\mathcal{S}$; ceci est spécialement intéressant lorsqu'on peut prendre pour les $\mathbf{P}$, n intégrales premières du mouvement : on construit ainsi des familles de trajectoires ayant des caractères physiques communs.

Dans les cas où le Hamiltonien est indépendant du temps et donc l'énergie E constante, qui représentent la majorité des cas qui nous intéressent, on a avantage à séparer l'évolution temporelle en posant :

$$\mathcal{S}(\mathbf{q},t) = \mathcal{S}^*(\mathbf{q}) - E(t - t_0) \qquad (A_I\text{-}8)$$

ce qui remplace l'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) par l'équation de *Hamilton-Jacobi* **stationnaire** ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S) :

$$H(\mathbf{q}, \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}) = E \qquad (A_I\text{-}9)$$

que doit vérifier l'**action réduite** :

$$\mathcal{S}^*(\mathbf{q}) = \int_{\mathbf{q}_0}^{\mathbf{q}} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} \ , \qquad (A_I\text{-}10)$$

où l'intégrale est prise sur le chemin extrémal joignant $\mathbf{q}$ à $\mathbf{q}_0$, et avec l'énergie E.

Nous allons voir que, au-delà de la relative simplification apportée à l'équation à résoudre, l'action réduite permet d'engendrer d'autres transformations canoniques dont l'emploi s'avère plus fructueux.

A_I-2 — Transformations Canoniques engendrées par l'Action Réduite

Lorsque le hamiltonien est indépendant du temps, et l'énergie est une constante du mouvement, on peut considérer une autre transformation canonique, indépendante du temps, telle que les nouvelles positions soient toutes "cycliques", c'est-à-dire que le nouveau hamiltonien dépende des nouvelles impulsions seulement. Cela signifie, comme l'indiquent de façon évidente les équations de *Hamilton*, que l'on impose seulement aux nouvelles impulsions d'être des constantes du mouvement, tandis que les positions varient **linéairement** avec le temps. La fonction génératrice d'une telle transformation canonique $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{P})$ doit satisfaire les équations :

$$\mathbf{Q} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{P}} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{q}} \qquad (A_I\text{-}11\text{-a-b})$$

$$\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{P}} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{Q}} \qquad (A_I\text{-}12\text{-a-b})$$

avec

$$E = E(\mathbf{P}) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \, . \qquad (A_I\text{-}13)$$

Reécrite en terme de H et de Ψ, cette dernière équation redonne l'équation de *Hamilton-Jacobi* stationnaire :

$$H(\mathbf{q}, \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{q}}) = E \qquad (A_I\text{-}14)$$

ce qui signifie que la fonction $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{P}, t) = \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{P}) - E(\mathbf{P})t$ est solution de l'équation de Hamilton-Jacobi (4), ou plus exactement est une intégrale complète de celle-ci, engendrant le passage des coordonnées $\mathbf{q}(t)$ et $\mathbf{p}(t)$ aux valeurs initiales $\mathbf{Q}_0 \equiv \mathbf{Q}(0)$ et $\mathbf{P}_0 \equiv \mathbf{P}$.

Ceci démontre que la fonction génératrice Ψ est en fait l'action réduite :

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{P}) = \mathcal{S}^*(\mathbf{q}, \mathbf{P}) = \int_{\mathbf{q}_0}^{\mathbf{q}} \mathbf{p}(\mathbf{q}, \mathbf{P}) \cdot d\mathbf{q} \, , \qquad (A_I\text{-}15)$$

l'intégrale étant calculée sur la trajectoire conduisant de $\mathbf{Q}_0$ à $\mathbf{Q}$ compatible avec les valeurs de $\mathbf{P}$ et donc de l'énergie $E(\mathbf{P})$.

La résolution d'un problème par cette méthode nécessite successivement :

- l'obtention d'une intégrale complète de ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S) (14), y compris l'expression (13) de E en fonction de $\mathbf{P}$, dont on déduit immédiatement celle de $\mathbf{Q}$ en fonction de t (12-a) ;
- la résolution de (11-a) en $\mathbf{q}(\mathbf{Q}(t), \mathbf{P})$;
- et le calcul de $\mathbf{p}(t) \equiv \mathbf{p}(\mathbf{Q}(t), \mathbf{P})$ par (11b).

Il est essentiel de bien noter ici que les expressions intégrales (7) et (15) de l'action et de l'action réduite sont des identités formelles, qui ne fournissent pas une méthode d'intégration du problème, puisque le calcul de ces intégrales suppose résolues les équations du mouvement ; la méthode de *Hamilton-Jacobi* nécessite donc la détermination d'une intégrale complète de ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) ou ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S) à partir des équations elles-mêmes. En revanche, si le problème à pu être résolu à partir des équations de *Hamilton*, il est possible d'utiliser ces expressions (7) et (15) pour construire les transformations canoniques correspondantes.

A_I-3 — Variables "Action-Angle"

Les méthodes de résolution des équations du mouvement envisagées dans les deux paragraphes précédents ne pourront s'appliquer effectivement qu'aux systèmes pour lesquels ont sera en mesure de construire n intégrales premières du mouvement, indépendantes et en involution (c'est à dire dont les crochets de *Poisson* soient tous nuls). C'est cette situation que nous allons discuter dans ce paragraphe et dans les suivants.

Liouville a démontré que lorsque cette condition est réalisée, et que de plus le mouvement considéré est borné dans l'espace des phases, le mouvement s'effectue sur un tore de dimension n dans l'espace des phases, et les équations du mouvement peuvent être intégrées par des opérations analytiques élémentaires : inversions de fonctions, et sommation d'intégrales (on parle d'intégration par "quadratures").

Dans ces conditions, on utilise des variables canoniques particulières, appelées variables "Action-Angle", notées $\mathbf{w}$ pour les positions (de "Winkel", angle en Allemand) et $\mathbf{J}$ pour les impulsions, obtenues en utilisant l'action réduite $\mathcal{S}^*(\mathbf{q},\mathbf{J})$ comme fonction génératrice, et qui vérifient les conditions suivantes :

(i) Le nouveau hamiltonien est une fonction E des $\mathbf{J}$ seulement, et on a donc :

$$\dot{\mathbf{J}} \equiv -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{w}} \equiv 0 \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{w}} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{J}} = \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{J}) \qquad (A_I\text{-}16\text{-a-b})$$

d'où

$$\mathbf{J} = cste \quad \text{et} \quad \mathbf{w}(t) = \mathbf{w}_0 + \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{J}) \cdot t \qquad (A_I\text{-}17\text{a-b})$$

(ii) La position du sytème est décrite par une fonction 2π-périodique des w_k, c'est à dire qu'on peut écrire :

$$q_k = \sum_{\boldsymbol{\tau}} C_k^{(\boldsymbol{\tau})}(\mathbf{J}) \exp(i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{w}) \qquad \text{où } \boldsymbol{\tau} \in \mathbb{Z}^n \qquad (A_I\text{-}18)$$

(modulo 2π éventuellement).

L'expression de $\mathbf{q}(t)$ en fonction du temps fait donc apparaître les n pulsations $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{J})$: on parle de mouvement "multiplement", ou "conditionnellement", ou encore "quasi"-périodique.

(iii) La transformée de *Legendre* par rapport à $\mathbf{J}$ de l'action réduite :

$$\mathcal{S}'^*(\mathbf{q},\mathbf{w}) = \mathcal{S}^*(\mathbf{q},\mathbf{J}(\mathbf{q},\mathbf{w})) - \mathbf{w} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{q},\mathbf{w}) \qquad (A_I\text{-}19)$$

est elle-même 2π-périodique par rapport aux w_k.

L'origine de la dénomination de "Variables Action-Angle" est évidente pour les "angles" qui constituent la paramétrisation naturelle du tore ; quant aux variables d'"action", l'égalité (11-a) :

$$\mathbf{w} = \frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial \mathbf{J}}(\mathbf{q},\mathbf{J}) \qquad (A_I\text{-}20)$$

suffit à établir que **J** a la dimension d'une action, **w** étant nécessairement sans dimension. De plus, nous verrons au paragraphe suivant qu'elles sont directement liées à l'augmentation de l'action réduite lorsque l'angle correspondant effectue un tour complet.

Il est important de remarquer que les V.A-A. ne sont jamais définies de façon univoque. Bien que les trois conditions imposées par leur définition lève la plupart des indéterminations, il subsiste toute une classe de transformations canoniques (parmi lesquelles des transformations triviales comme des permutations), qui transforment des V.A-A. $(\mathbf{w},\mathbf{J})$ en d'autres V.A-A. $(\mathbf{w}',\mathbf{J}')$. Il s'agit de transformations **ponctuelles**, c'est à dire que l'on a $\mathbf{w}' = \mathbf{F}(\mathbf{w})$ et $\mathbf{J}' = \mathbf{G}(\mathbf{J})$, **linéaires**, à **coefficients entiers**, de **déterminant égal à** ± 1 (c'est à dire que la transformation $\mathbf{w} \mapsto \mathbf{w}'$ appartient au groupe $Sp_n(\mathbb{Z})$).

Considérons en effet une transformation ponctuelle linéaire :

$$\begin{cases} J_i' = \sum_j G_{ij} J_j \\ w_i' = \sum_j F_{ij} w_j \end{cases} \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}21)$$

avec la condition supplémentaire, nécessaire pour que (21) définisse une transformation canonique :

$$\delta_{ij} = \{w_i';\ J_j'\} \equiv \sum_{k,l} F_{ik} G_{jl} \{w_k;\ J_l\} \equiv \sum_k F_{ik} G_{jk} \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}22)$$

qui n'est rien d'autre que l'identité matricielle :

$$[F] = {}^t[G]^{-1}. \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}22\text{-bis})$$

On est ainsi conduit à réécrire (21) sous la forme :

$$\begin{cases} J_i' = \sum_j G_{ij} J_j \\ w_i = \sum_j w_j' G_{ji} \end{cases} \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}23)$$

Il est clair alors que :

(i) l'énergie s'exprime comme une fonction des $\mathbf{J}'$;

(ii) les q_k s'écrivent :

$$q_k = \sum_\tau C_k^{(\tau)}(\mathbf{J}) \exp\left(i \sum_l \tau_l w_l\right) = \sum_\tau C_k^{(\tau)}(\mathbf{J}) \exp\left(i \sum_{l,m} \tau_l w_m' G_{ml}\right)$$

$$= \sum_{\tau'} C_k^{(\tau')}(\mathbf{J}' \exp\left(i \sum_m \tau_m' w_m'\right) \quad \text{avec} \quad \boldsymbol{\tau}' = {}^t[G] \cdot \boldsymbol{\tau}$$

et sont donc des fonctions 2π-périodiques des w'_k si et seulement si le n-uplet $\boldsymbol{\tau}'$ est entier et qu'il décrit $\mathbb{Z}^n$ en entier, ce qui équivaut aux conditions[1] :

$$G \text{ est à coefficients entiers et } \det[G] = \pm 1 \quad \text{soit } [G] \in Sp_n(\mathbb{Z}) \,. \qquad (A_I\text{-}24)$$

On en déduit, aussi (en utilisant (22-bis) et $[G]^{-1} = 1/\det[G]^t\,(Co[G])$) :

$$[F] = Co[G] \text{ et } [G] = Co[F] \qquad (A_I\text{-}25)$$

(iii) par construction, $\mathbf{J}' \cdot \mathbf{w}' \equiv \mathbf{J} \cdot \mathbf{w}$, et la 2π-périodicité en $\mathbf{w}'$ de $\mathcal{S}'^*(\mathbf{q}, \mathbf{w}')$ se démontre donc de la même façon que celle de $\mathbf{q}$.

En définitive, on a bien établi que les transformations $(\mathbf{w}, \mathbf{J}) \mapsto (\mathbf{w}', \mathbf{J}')$ ainsi définies :

$$\begin{cases} w'_i = \sum_j F_{ij} w_j \\ J'_i = \sum_j G_{ij} J_j \end{cases} \qquad \begin{cases} w_i = \sum_j w'_j G_{ji} \\ J_i = \sum_j J'_j F_{ji} \end{cases} \qquad \text{où } [G] \equiv Co[F] \in Sp_n(\mathbb{Z}) \qquad (A_I\text{-}26)$$

construisent bien de nouvelles Variables Action-Angle.

[1] On démontre en mathématiques qu'un endomorphisme de $\mathbb{Z}^n$ est inversible si et seulement si son déterminant est ± 1; en termes géométriques plus intuitifs, on peut considérer que cela correspond à la conservation du volume de la "maille élémentaire" par la transformation considérée, qui est bien sûr nécessaire pour qu'elle soit bijective.

A_I-4 — Variables Action-Angle d'un oscillateur à une dimension

Considérons un système à un degré de liberté, de hamiltonien :

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \qquad (A_I\text{-}27)$$

et plus particulièrement les mouvements liés au voisinage d'un minimum de l'énergie potentielle $V(q)$. La trajectoire décrite par le système dans le plan (q,p) (espace des phases) est entièrement déterminée par **une** constante du mouvement, et spécialement par la valeur de l'énergie E. C'est une courbe fermée, entourant la position d'équilibre (q_0, p_0), qui est décrite de façon périodique, la période dépendant à priori de l'énergie.

On cherche donc les Variables Action-Angle I et φ ainsi que l'action réduite $\mathcal{S}^*(q,I)$ correspondante. L'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S) correspondante s'intègre immédiatement en :

$$\mathcal{S}^*(q,I) = \int^q \pm\sqrt{2m(E(I) - V(q)}dq \ . \qquad (A_I\text{-}28)$$

Il ne s'agit plus ici d'une intégrale curviligne sur une trajectoire inconnue, mais d'une intégrale "ordinaire", qui doit être prise avec le signe + pour q croissant de q_1 vers q_2, puis le signe − pour q décroissant de q_2 vers q_1, et ainsi de suite, où q_1 et q_2 sont les points de "rebroussement" ($q_1 < q_0 < q_2$), c'est à dire les points où le mouvement change de sens, qui annulent le radical de (28).

• La constante du mouvement I peut être n'importe quelle fonction bi-univoque de la trajectoire (et donc de E) : la condition (i) sera automatiquement vérifiée puisqu'on pourra écrire $E = E(I)$.

• La condition (ii) requiert que l'angle φ ait effectué un tour au cours d'une période, c'est à dire que l'on ait :

$$\oint d\varphi \equiv 2\int_{q_1}^{q_2} d\varphi = 2\pi \qquad (A_I\text{-}29)$$

l'intégrale étant prise sur une période (trajectoire fermée). Or en utilisant l'identité (20), puis l'expression de $\mathcal{S}^*$ (28), il vient :

$$2\pi = \oint d\left(\frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial I}\right) = \frac{\partial}{\partial I}\left(\oint d\mathcal{S}^*\right) = \frac{\partial}{\partial I}\left(\oint p(q,I)dq\right) = \frac{\partial}{\partial I}\left(\Delta\mathcal{S}^*(I)\right) \ , \qquad (A_I\text{-}30)$$

où $\Delta\mathcal{S}^*$ représente l'accroissement de l'action réduite sur une période. L'identité ainsi obtenue est en fait une équation différentielle qui s'intègre de façon évidente en :

$$I = \frac{\Delta\mathcal{S}^*}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\oint pdq \ . \qquad (A_I\text{-}31)$$

• Enfin, si l'on n'a pas fait apparaître la constante additive qui devrait figurer dans (31) c'est en fait pour satisfaire la condition (iii) : à chaque révolution, $\mathcal{S}^*$ augmente de $\Delta\mathcal{S}^*$ — soit $2\pi I$, φ augmente de 2π, et $\mathcal{S}^{*'}$ demeure donc bien inchangé.

Notons au passage que si la fonction $\mathcal{S}^*(q, I)$ est une fonction multiforme, *i.e.* définie modulo $\Delta\mathcal{S}^*(I)$, cela correspond à la même propriété (modulo 2π) de φ qui est sa dérivée partielle par rapport à I (20), tandis que p, qui est sa dérivée partielle par rapport à q, est, elle, definie de façon parfaitement univoque.

Si l'angle φ représente de façon très naturelle la "phase" de l'oscillation considérée, l'expression (31) de la variable d'action I en fournit une interprétation géométrique simple : au facteur 2π près, il s'agit de l'aire délimitée par la trajectoire dans le plan (q, p) (*cf.* par exemple la figure 2 du texte principal).

A titre de vérification, on peut s'assurer que :

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial I}\right) = \frac{\partial^2 \mathcal{S}^*}{\partial I \partial q} \cdot \frac{dq}{dt} = \frac{\partial p}{\partial I} \cdot \frac{p}{m} = \frac{\partial}{\partial I}\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{dE}{dI} = \Omega(I)\ ; \qquad (A_I\text{-}32)$$

et, dans le même ordre d'idée, de (31) et (28) on tire :

$$T = \frac{2\pi}{\Omega} = 2\pi \frac{dI}{dE} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\oint \sqrt{2m(E - V(q))}dq\right) = \oint \sqrt{\frac{m}{2(E - V(q))}}dq\ , \qquad (A_I\text{-}33)$$

qui est bien l'expression habituelle de la période que l'on obtient par la résolution des équations de *Newton*.

A_I-5 — Séparation des Variables

Si la vérification des hypothèses du Théorème de *Liouville* est évidente pour un système à un dégré de liberté, elle pose un réel problème dès que l'on est plus dans ce cas.

Bien qu'il n'existe pas de méthode *générale* pour résoudre ce problème, la méthode de séparation des variables, lorsqu'elle est applicable, fournit cependant un moyen *systématique* de construction des Variables Action-Angle, en ramenant le problème initial à autant de problèmes à une dimension qu'il y a de degrés de liberté.

Une variable, par exemple q_1, est dite **séparable** s'il est possible de mettre l'équation $(\mathcal{H}\text{-}\mathcal{J})$ ou $(\mathcal{H}\text{-}\mathcal{J}\text{-S})$ sous la forme :

$$\mathcal{E}\left(t, \bar{\mathbf{q}}, \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \bar{\mathbf{q}}}, \mathcal{F}\left(q_1, \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_1}\right)\right) = 0 \qquad (A_I\text{-}34)$$

(où $\bar{\mathbf{q}}$ désigne le $(n-1)$-uplet $(q_2, ...q_n)$), telle que le degré de liberté q_1 n'apparaisse qu'au travers de la fonction $\mathcal{F}$, qui doit alors être **constante,** puisque les variables q_1 et $\bar{\mathbf{q}}$ sont indépendantes. Ceci conduit à décomposer l'équation $(\mathcal{H}\text{-}\mathcal{J})$ sous la forme :

$$\begin{cases} \mathcal{F}\left(q_1, \dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_1}\right) = K_1 \\ \mathcal{E}\left(t, \bar{\mathbf{q}}, \dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial \bar{\mathbf{q}}}, K_1\right) = 0 \end{cases} \qquad (A_I\text{-}35\text{-a-b})$$

dont la solution générale est de la forme :

$$\mathcal{S}(\mathbf{q},t) = \mathcal{S}_1(q_1,t) + \mathcal{R}_1(\bar{\mathbf{q}},t) \ , \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}36\text{-a-b})$$

où $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{R}_1$, appellées actions **partielles,** sont respectivement les solutions de (35-a) et (35-b), dites équation de **Hamilton-Jacobi** partielles.

On constate que cette circonstance permet de ramener la résolution d'une équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) à n degrés de liberté à celle de deux équations du même type, dont la première, à une dimension, peut être traitée comme au IV ci-dessus, tandis que la seconde compte un degré de liberté de moins, et, éventuellement, se prête à son tour à la même procédure. Notons que le passage de l'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) à l'équation ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$-S), et de l'action à l'ation réduite, correspond en fait à la séparation, selon ce procédé, de variable particulière qu'est le temps t.

Lorsqu'il est effectivement possible des séparer ainsi successivement toutes les variables, et en supposant de plus le système conservatif, on obtient une intégrale complète de ($\mathcal{H}$-$\mathcal{J}$) sous la forme :

$$\mathcal{S}(\mathbf{q},t) = \sum_{k=1}^{n} \mathcal{S}_k^*(q_k,\mathbf{K}) - E(\mathbf{K})(t-t_0) \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}37)$$

où les n constantes du mouvement indépendantes $\mathbf{K}$, introduites lors de la séparation des variables, définissent dans l'espace des phases le tore (à n dimensions) sur lequel s'inscrit le mouvement. Les actions partielles qui figurent dans (37) sont données par les intégrales "ordinaires" :

$$\mathcal{S}_k^*(q_k,\mathbf{K}) = \int^{q_k} p_k(q_k,\mathbf{K})dq_k \ , \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}38)$$

où les $p_k(q_k,\mathbf{K}) = \frac{\partial \mathcal{S}_k^*}{\partial q_k}$ sont obtenues à partir des équations du type (35-a).

On peut ainsi construire les variables d'action :

$$J_k(\mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \oint p_k(q_k,\mathbf{K})dq_k \ , \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}39)$$

et comme dans le cas général $D\mathbf{J}/D\mathbf{K} \neq 0$ (sauf points singuliers), on peut tout réexprimer en fonction des $\mathbf{J}$, et obtenir enfin les variables d'angle :

$$w_k = \frac{\partial \mathcal{S}_k^*}{\partial J_k} = \int^{q_k} \frac{\partial p_k}{\partial J_k}(q_k,\mathbf{J})dq_k \qquad (\mathrm{A_I}\text{-}40)$$

A_I-6 — Propriété d'Invariance Adiabatique des Variables d'Action

Dans ce paragraphe nous allons démontrer et discuter une propriété fondamentale des variables d'action, qui ne fut énoncée et établie qu'en 1916, dans des travaux de *Burger et Krutkov* motivés précisément par les développement de la "Première Théorie des Quantas".

Nous considérons toujours un système mécanique (de variables canoniques $\mathbf{q}$ et $\mathbf{p}$), et nous supposons que son hamiltonien $H(\mathbf{q},\mathbf{p},\lambda)$ dépend en outre d'un paramètre λ succeptible de varier, du fait de la modification d'un champ extérieur, ou des caractéristiques du système lui-même. Nous supposons en outre que le système est à variables séparables pour toute valeur de λ, en sorte qu'il soit possible de déterminer l'action réduite $\mathcal{S}^*(\mathbf{q},\mathbf{I},\lambda)$, et de construire des Variables Action-Angle correspondantes $\mathbf{w}(\lambda)$ et $\mathbf{J}(\lambda)$.

Supposons enfin que le paramètre λ varie "lentement" au cours du temps, c'est à dire que sa variation relative soit négligeable à l'échelle de temps définie par les périodes du système :

$$\frac{d\lambda}{dt} \ll \frac{\lambda}{T} \qquad (A_I\text{-}41)$$

Le mouvement est alors à chaque instant très proche de celui qu'aurait le système avec λ constant, mais ses caractéristiques évoluent lentement du fait de la variation de λ. Il est intéressant d'étudier dans quelle mesure on peut continuer à utiliser les variables action-angle construites pour λ constant.

Considérons alors la transformation canonique —dépendant du temps— engendrée par la fonction :

$$\mathcal{S}^\dagger(\mathbf{q},\mathbf{J},t) = \mathcal{S}^*(\mathbf{q},\mathbf{J},\lambda(t)) \qquad (A_I\text{-}42)$$

par laquelle les nouvelles variables canoniques sont — à chaque instant — les Variables Action-Angle définies pour la valeur instantanée de λ; nous noterons $\mathbf{v} = \frac{\partial \mathcal{S}^\dagger}{\partial \mathbf{J}}$ les variables d'angle correspondantes. Remarquons bien que tant que $\dot\lambda \neq 0$, $\mathcal{S}^\dagger$ ne vérifie pas l'équation $(\mathcal{H}\text{-}\mathcal{J})$, et ne représente donc pas l'action réduite du système. Comme la transformation utilisée dépend explicitement du temps, le nouveau hamiltonien $H^\dagger$ diffère de l'ancien et s'écrit :

$$\begin{aligned} H^\dagger(\mathbf{v},\mathbf{J},t) &= H(\mathbf{q},\mathbf{p},\lambda(t)) + \frac{\partial \mathcal{S}^\dagger}{\partial t}(\mathbf{q},\mathbf{J},t) \\ &= E(\mathbf{J},\lambda(t)) + \Lambda(\mathbf{v},\mathbf{J},\lambda(t))\cdot\dot\lambda \end{aligned} \qquad (A_I\text{-}43)$$

où l'on a posé :

$$\Lambda(\mathbf{v},\mathbf{J},\lambda) = \left.\frac{\partial \mathcal{S}^*}{\partial \lambda}\right|_{\mathbf{q},\mathbf{J}} \Big(\mathbf{q}(\mathbf{v},\mathbf{J},\lambda),\mathbf{J},\lambda\Big)\,. \qquad (A_I\text{-}44)$$

On en déduit :

$$\dot{\mathbf{J}} \equiv -\frac{\partial H^\dagger}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{v}}\cdot\dot\lambda \qquad (A_I\text{-}45)$$

Cette équation décrit à priori une variation lente des "variables d'action", en accord avec la description qualitative que nous avons donnée du mouvement. D'après l'équation (41), **J** va rester constant au moins sur quelques périodes, et on peut donc moyenner l'équation (45) sur des temps longs devant les périodes du mouvement, mais suffisament courts pour pouvoir négliger la variation de λ et de $\dot{\lambda}$; on obtient ainsi :

$$\dot{\mathbf{J}} = -\overline{\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{v}}\right)} \cdot \dot{\lambda} \qquad (A_I\text{-}46)$$

où la valeur moyenne dans le membre de droite peut être évaluée à λ (et donc **J**) constant. Or, contrairement à $\mathcal{S}^*$ qui, lorsqu'une coordonnée q_k a effectué un tour, et que l'angle correspondant v_k a varié de 2π, se voit augmentée de $2\pi J_k$, Λ est une "vraie fonction" 2π-périodique de **v** puisqu'elle est obtenue par **dérivation à J constant** (44), et la valeur moyenne de sa dérivée sur un grand nombre de périodes est donc nulle. On obtient donc en définitive le résultat $\mathbf{J} = \mathbf{cste}$.

On dit que les Variables d'Action du système sont des **invariants adiabatiques**, et ce résultat est connu sous le nom de " **Théorème Adiabatique Classique**" . Il signifie que dans la situation considérée, et à condition que la variation du paramètre se fasse à une échelle de temps nettement plus lente que celle des périodes du système, le mouvement est tel que les variables d'action, calculées en suivant l'évolution du paramètre, conservent en permanence la même valeur.

Signalons que l'évolution des variables d'angle ne peut être décrite, dans ce contexte, en négligeant dans l'équation d'évolution le terme dû à la dépendance en temps de $\mathcal{S}^\dagger$: quoiqu'il soit en permanence négligeable devant le terme en $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{J}, \lambda)$, le déphasage résultant total peut être tout à fait significatif. En tout état de cause, il n'est jamais possible d'obtenir pour **w** une équation indépendante de l'"histoire" exacte du système (c'est à dire de la fonction $\lambda(t)$).

A_I-7 — Application à l'Oscillateur Harmonique

Pour illustrer notre propos resté jusqu'ici très général, nous allons maintenant construire explicitement les Variables Action-Angle du système fondamental qu'est l'Oscillateur Harmonique (OH).

Considérons donc un système à une dimension de hamiltonien :

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \qquad (A_I\text{-}47)$$

L'énergie est une constante du mouvement, qui permet de définir la trajectoire dans l'espace des phases ; celle-ci est évidement une ellipse, d'axes parallèles aux directions Oq et Op, de demi-longueurs respectives :

$$q_{max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad \text{et} \quad p_{max} = \sqrt{2mE} \; . \qquad (A_I\text{-}48)$$

On en obtient l'aire de façon immédiate, d'où la variable d'action :

$$I = \frac{1}{2\pi} \cdot \pi \cdot q_{max} \cdot p_{max} = \frac{E}{\omega} \; , \qquad (A_I\text{-}49)$$

la nouvelle expresion de l'énergie étant alors : $E(I) = I\omega$. L'action réduite, obtenue par une simple intégration s'écrit :

$$\begin{aligned} S^*(q,I) &= \int^q p(q,I)dq = \int^q m\omega\sqrt{\frac{2I}{m\omega} - q^2}dq \\ &= I \arcsin\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2I}}q\right) + \frac{m\omega}{2}q\sqrt{\frac{2I}{m\omega} - q^2} \; , \end{aligned} \qquad (A_I\text{-}50)$$

expression dont on constate immédiatement qu'elle est bien définie à $2\pi I$ près. Finalement la variable d'angle est donnée par :

$$w = \frac{\partial S^*}{\partial I} = \arcsin\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2I}}q\right) \; . \qquad (A_I\text{-}51)$$

La trajectoire peut donc être paramétrée par les équations donnant les anciennes variables canoniques en fonction des nouvelles :

$$q = \sqrt{\frac{2I}{m\omega}}\sin(w) \quad \text{et} \quad p = \sqrt{2m\omega I}\cos(w) \; . \qquad (A_I\text{-}52)$$

En écrivant enfin :

$$\dot{w} = \Omega(I) = \frac{\partial E}{\partial I} = \omega \quad \text{soit} \quad w(t) = w_0 + \omega t \; , \qquad (A_I\text{-}53)$$

on retrouve évidemment le résultat bien connu obtenu par la résolution des équations de *Newton*, c'est à dire la variation sinusoïdale, et en quadrature, de la position et de l'impulsion..

Pour finir, on peut vérifier que la transformée de *Legendre* de l'action réduite :

$$\mathcal{S}^{*\prime}(q,w) \equiv \mathcal{S}^{*}(q,I(q,w)) - wI(q,w) = \frac{m\omega}{2} q^2 cotg(w) \qquad (A_I\text{-}54)$$

est bien périodique en w, comme requis par la condition (iii).

Pour illustrer l'emploi du théorème adiabatique, nous pouvons imaginer que le hamiltonien (47) modélise celui d'un pendule pesant, et que l'on change très lentement la longueur L du fil du pendule. La pulsation des oscillations varie alors proportionellement à $L^{1/2}$; l'invariance adiabatique de $I \equiv E/\omega$ implique alors que l'énergie varie de la même façon ; comme on a de plus $E = m\omega^2 q_0^2$, où q_0 est l'amplitude des oscillations, on peut finalement en conclure que celle-ci varie en $L^{-1/4}$. Notons que dans le même temps, l'amplitude p_0 du mouvement de l'impulsion varie en $L^{1/4}$, en sorte que la surface de la courbe décrite dans le plan (q,p), qui est précisément donnée par I, reste constante.

Appendice B_I

Coordonnées Paraboliques

Les coordonnées paraboliques d'axe Oz, notées ξ, η, et ϕ, sont généralement définies par les expressions :

$$\begin{cases} \xi = r + z \\ \eta = r - z \\ \phi = \text{Arctg}\left(\frac{y}{x}\right) \end{cases} \qquad (B_I\text{-}1)$$

où r est la distance à l'origine du point considéré ; on peut donc les écrire à partir des **coordonnées sphériques** r, θ, ϕ de même axe polaire :

$$\begin{cases} \xi = r\,(1 + \cos\theta) \\ \eta = r\,(1 - \cos\theta) \\ \phi = \phi \end{cases} . \qquad (B_I\text{-}2)$$

Les surfaces définies par l'équation $\phi = cste$ sont toujours des plans passant par l'axe polaire, comme en coordonnées sphériques. Par contre les surfaces $\xi = cste$ (resp. $\eta = cste$) sont des **paraboloïdes de révolution**, dont le foyer est situé à l'origine, dont la concavité est tournée dans la direction des $z > 0$ (resp. $z > 0$), et dont le paramètre $\mathcal{P}$ est précisément donné par la valeur de la constante[1].

Les surfaces ainsi définies sont bien sûr des surfaces **orthogonales**, et la base locale u_ξ, u_η, u_ϕ correspondante est donc telle que :

$$\begin{cases} d\mathbf{r} = \lambda_\xi d\xi\, \mathbf{u}_\xi + \lambda_\eta d\eta\, \mathbf{u}_\eta + \lambda_\phi d\phi\, \mathbf{u}_\phi \\ d^3r = \lambda_\xi \lambda_\eta \lambda_\phi d_\xi d_\eta d_\phi \end{cases} , \qquad (B_I\text{-}3)$$

où les "multiplicateurs de *Lagrange*" s'écrivent :

$$\begin{cases} \lambda_\xi = \dfrac{\xi + \eta}{4\xi} \\ \lambda_\eta = \dfrac{\xi + \eta}{4\eta} \\ \lambda_\phi = \xi\eta \end{cases} . \qquad (B_I\text{-}4)$$

---

[1] Historiquement, les coordonnées utilisées par Epstein et Schwartschild ne sont pas exactement celles ci, mais $\Xi = \xi^2$ et $H = \eta^2$, telles que $(z + i\rho) = 1/2(\Xi + H)^2$, où ρ est la distance à l'axe polaire.

En notant que, par définition, $p_i \equiv m\lambda_i \dot{q}_i$, on peut écrire directement le hamiltonien :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\xi,\eta,\phi;\ p_\xi,p_\eta,p_\phi) &= \frac{1}{2m}\left\{\frac{p_\xi^2}{\lambda_\xi}+\frac{p_\eta^2}{\lambda_\eta}+\frac{p_\phi^2}{\lambda_\phi}\right\}+V(\xi,\eta,\phi)\\ &= \frac{1}{2m}\left\{\frac{4}{\xi+\eta}\left(\xi p_\xi^2+\eta p_\eta^2\right)+\frac{p_\phi^2}{\xi\eta}\right\}+V(\xi,\eta,\phi)\end{aligned} \qquad (B_I\text{-}5)$$

Pour la description quantique du même problème, on a bien sûr besoin du laplacien exprimé dans ce système de coordonnées, que l'on obtient à partir de la formule générale :

$$\Delta\Phi = \mathrm{div}\cdot\mathbf{grad}\,\Phi = \frac{1}{\lambda_\xi\lambda_\eta\lambda_\phi}\sum_{\substack{ijk=123,\\231,312}}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\lambda_j\lambda_k}{\lambda_i}\frac{\partial\Phi}{\partial q_i}\right),$$

soit ici :

$$\Delta\Phi(\xi,\eta,\phi) = \frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}\,. \qquad (B_I\text{-}6)$$

Si l'on écrit l'équation de *Schrödinger* pour un potentiel invariant par rotation autour de l'axe polaire $V(\xi,\eta)$, on pouura séparer les variables en la multipliant par $\xi+\eta$, **à la seule condition** que le produit $(\xi+\eta)V(\xi,\eta)$ soit lui-même séparable en deux contributions ne dépendant chacune que de l'une des deux variables, c'est à dire si l'on peut écrire :

$$V(\xi,\eta) = \frac{f(\xi)+g(\eta)}{(\xi+\eta)} = 2\frac{f\left(r(1+\cos\theta)\right)+g\left(r(1-\cos\theta)\right)}{r}\,. \qquad (B_I\text{-}7)$$

Cette condition est d'ailleurs exactement identique à celle que l'on obtiendrait en Mécanique Classique [16] pour la séparabilité de l'équation *Hamilton-Jacobi* stationnaire à partir du hamiltonien donné ci-dessus (équ.(5)), et elle est en particulier vérifiée par le potentiel coulombien $V = -K/r = -2K/(\xi+\eta)$ et par le potentiel linéaire $V = -Fz = -F(\xi-\eta)/2$, ainsi que par leur somme, indépendamment de toute condition sur K et F. Remarquons pour conclure que le **seul** potentiel **central** (*i.e.* indépendant de θ puisqu'on a déjà supposé l'invariance par rotation autour de l'axe polaire) qui soit de la forme (7) est le potentiel coulombien, et il sera donc le seul qui puisse être résolu à la fois en coordonnées sphériques et en coordonnées paraboliques.

[16] Landau et Lifschitz "Mécanique" Ed.Mir

Appendice C_I

La Précession de Thomas

Le résultat célèbre de *Thomas* — selon lequel le référentiel de repos de l'électron en mouvement dans le potentiel du noyau atomique n'est pas seulement en **translation,** mais aussi en **rotation** par rapport au référentiel inertiel "du laboratoire"— est très souvent cité comme une propriété "mystérieuse" des transformations de *Lorentz* mais la démonstration n'en est que très rarement donnée...

La démonstration la plus simple, quoique n'étant pas la plus élémentaire, est cependant assez courte pour être rappelée ici. Elle n'utilise pas directement le calcul sur les matrices 4×4 de $SO(3,1)(\mathbb{R})$ représentant les transformations de *Lorentz* sur les quadri-vecteurs de l'espace-temps, mais repose sur l'utilisation de la représentation "spinorielle"[1] de celles-ci, et implique donc seulement les matrices 2×2 de $SL(2)(\mathbb{C})$.

Dans ce formalisme, la transformation de *Lorentz* la plus générale, comportant à la fois une rotation d'angle Θ et une transformation "spéciale" caractérisée par la la "rapidité" $\Phi = \mathrm{ArgTh}(v/c)\mathbf{u}$, où $\mathbf{u} = \mathbf{v}/v$, peut être représentée par la matrice 2×2 :

$$\mathcal{T}(\boldsymbol{\Theta},\boldsymbol{\Phi}) = \exp\left(i\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{\Theta}+i\boldsymbol{\Phi})}{2}\right) , \qquad (C_I\text{-}1)$$

dans laquelle la notation $\boldsymbol{\sigma}$ désigne le vecteur formé des trois matrices de *Pauli*. Cela signifie bien sûr que les rotations sont engendrées par l'opérateur $\boldsymbol{\sigma}/2$, comme c'est le cas pour une particule de spin 1/2 dans la théorie de *Pauli*, et que les transformations de *Lorentz* spéciales, elles, sont engendrées par l'opérateur $i\boldsymbol{\sigma}/2$. En utilisant les propriétés bien connues des matrices de *Pauli*, et spécialement l'identité :

$$\sigma_i\,\sigma_j = \delta_{ij}\mathbb{1} + i\,\epsilon_{ijk}\,\sigma_k , \qquad (C_I\text{-}2)$$

on peut en particulier écrire l'expression explicite d'une rotation finie :

$$\mathcal{R}(\boldsymbol{\Theta}) = \exp\left(\frac{i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\Theta}}{2}\right) = \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right)\mathbb{1} + i\ \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{\Theta}}{\Theta}\right) , \qquad (C_I\text{-}1\text{-bis})$$

et celle d'une transformation de Lorentz spéciale finie ("Boost") :

$$\mathcal{B}(\boldsymbol{\Phi}) = \exp\left(-\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\Phi})}{2}\right) = \mathrm{ch}\left(\frac{\Phi}{2}\right)\mathbb{1} - \ \mathrm{sh}\left(\frac{\Phi}{2}\right)\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{\Phi}}{\Phi}\right) . \qquad (C_I\text{-}1\text{-ter})$$

---

[1] Celle qui apparaît dans l'équation de Dirac écrite sous forme covariante

Venons en maintenant au problème qui nous intéresse. Nous pouvons décrire le mouvement de l'électron dans le référentiel du laboratoire en lui attribuant à chaque instant t une position $\mathbf{r}$ et une vitesse $\mathbf{v}$, lesquelles évoluent selon l'équation :

$$\dot{\mathbf{p}} \equiv \frac{d}{dt}(\gamma m \mathbf{v}) = -\frac{dV}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r} , \qquad (C_I\text{-}3)$$

où $V(r)$ est le potentiel électrique du noyau, qui est supposé central, mais pas nécessairement coulombien, et où, comme d'habitude, $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$. En particulier, ce mouvement a pour intégrale première le moment cinétique :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \gamma m \mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}} , \qquad (C_I\text{-}4)$$

et a lieu dans un plan normal à L. De ce fait, le trièdre mobile de *Frenet* $(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\nu}, \boldsymbol{\kappa})$ vérifie les relations :

$$\begin{cases} \mathbf{v}(t) = v(t)\boldsymbol{\tau}(t) \\ \dot{\boldsymbol{\tau}}(t) = \dfrac{v(t)}{R}\boldsymbol{\nu}(t) = \boldsymbol{\omega}(t) \times \boldsymbol{\tau}(t) \\ \boldsymbol{\kappa}(t) = \boldsymbol{\tau} \times \boldsymbol{\kappa} = \dfrac{\boldsymbol{\omega}}{\|\boldsymbol{\omega}\|} \end{cases} . \qquad (C_I\text{-}5)$$

où R désigne le rayon de courbure de la trajectoire, et $\boldsymbol{\omega}(t)$ le vecteur rotation instantané du trièdre, qui est normal à la trajectoire, et donc colinéaire à L.

Nous pouvons obtenir très simplement une expression de $\boldsymbol{\omega}(t)$ qui nous sera utile ultérieurement en écrivant :

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \times \dot{\mathbf{p}} = (p\boldsymbol{\tau}) \times (\dot{p}\boldsymbol{\tau} + p\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\tau}) &= p^2 \boldsymbol{\omega} \\ &= (\gamma^2 - 1) m^2 c^2 \boldsymbol{\omega} , \end{aligned}$$

que l'on peut encore calculer en utilisant l'équation dynamique (3) :

$$\mathbf{p} \times \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{p} \times \left(-\frac{dV}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r} \right) = \frac{V'(r)}{r}\mathbf{L} ,$$

d'où en définitive :

$$\boldsymbol{\omega}(t) = \frac{1}{(\gamma^2 - 1) m^2 c^2} \frac{V'(r)}{r} \mathbf{L} . \qquad (C_I\text{-}6)$$

A chaque instant, on peut définir le référentiel "de repos" de l'électron comme étant le référentiel inertiel tangent au mouvement que nous venons de caractériser, et il est clair que l'on passe du référentiel du laboratoire $\mathcal{R}_L$ à ce ce référentiel $\mathcal{R}_e(t)$ par une transformation spéciale $\mathcal{B}(\Phi(t))$ où $\Phi = \mathrm{ArgTh}(v/c)\boldsymbol{\tau} = \mathrm{ArgCh}(\gamma)\,\boldsymbol{\tau}$ est défini à partir de la vitesse $\mathbf{v}(t)$ de l'électron.

L'évolution de ce référentiel de repos est alors donnée, à chaque instant t, par la transformation de *Lorentz* infinitésimale qui fait passer de $\mathcal{R}_e(t)$ à $\mathcal{R}_e(t + dt)$, que l'on peut obtenir sous la forme :

$$d\mathcal{T}(t) = \mathcal{B}(\Phi(t + dt))\,\mathcal{B}^{-1}(\Phi(t)) .$$

En utilisant les identités (1-ter), (2) et (5), ainsi que l'évolution de $\Phi(t)$ déduite de celle de $\mathbf{v}$:

$$d\boldsymbol{\Phi} = d\Phi\boldsymbol{\tau} + \Phi\dot{\boldsymbol{\tau}} = \left(\dot{\Phi}\boldsymbol{\tau} + \Phi\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{\tau}\right)dt \qquad (C_I\text{-}7)$$

un calcul de trigonométrie hyperbolique sans difficulté conduit à :

$$d\mathcal{T}(t) = \mathbb{1} + \left(\frac{\dot{\Phi}}{2}\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{\sigma} + \frac{\mathrm{sh}\,\Phi}{2}(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{\tau})\cdot\boldsymbol{\sigma} + i\ \mathrm{sh}^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right)dt\ . \qquad (C_I\text{-}8)$$

Ce résultat, bien qu'un peu ésotérique, montre que l'on passe de $\mathcal{R}_e(t)$ à $\mathcal{R}_e(t+dt)$ par une transformation de *Lorentz* qui comporte à la fois un "boost" de rapidité :

$$d\boldsymbol{\Psi} = \left(\dot{\Phi}\boldsymbol{\tau} + \mathrm{sh}\,\Phi\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{\tau}\right)dt\ , \qquad (C_I\text{-}9)$$

ET une **rotation** d'angle :

$$d\Theta = 2\,\mathrm{sh}^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)\omega dt = (\mathrm{ch}\,\Phi - 1)\,\omega dt = (\gamma - 1)dt\ . \qquad (C_I\text{-}10)$$

On notera en particulier que, à la limite $v \ll c$, on a un comportement différent des deux quantités $d\Psi \sim d\mathbf{v}/c$ et $d\Theta \sim v^2/c^2$, ce qui, en conservant uniquement les termes du premier ordre en v/c, permet de retrouver le résultat non-relativiste, ne comportant pas de rotation, mais seulement le changement de référentiel correspondant à la variation de vitesse...

Enfin, comme l'angle $d\Theta$ obtenu est proportionnel à dt, cela signifie bien que le référentiel de repos de l'électron $\mathcal{R}_e(t)$ subit un mouvement de **précession** par rapport à $\mathcal{R}_L$, dont la vitesse angulaire s'écrit, d'après (10) et (6) :

$$\boldsymbol{\Omega}_{Th}(t) = \frac{d\Theta}{dt} = (\gamma-1)\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{(\gamma+1)m^2c^2}\frac{V'(r)}{r}\mathbf{L}\ . \qquad (C_I\text{-}11)$$

Dans le référentiel $\mathcal{R}_e(t)$ on a effectivement le champ magnétique motionnel $\mathbf{B}_m$ évalué dans le texte principal, et le hamiltonien correspondant :

$$W_{mag} = \frac{1}{m^2c^2}\frac{V'(r)}{r}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \equiv \boldsymbol{\Omega}_{mag}\cdot\mathbf{S}\ ;$$

mais le changement de référentiel, pour **revenir** dans le référentiel du laboratoire, fait apparaître un terme supplémentaire dans le hamiltonien, qui s'écrit, en toute généralité :

$$W\Big|_{\mathcal{R}_L} = \mathbf{S}\cdot(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{mag}} - \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{Th}}) = \frac{\gamma}{\gamma+1}\frac{1}{m^2c^2}\frac{V'(r)}{r}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\ , \qquad (C_I\text{-}12)$$

ce dont on peut se convaincre par exemple en écrivant les équations d'évolution pour un vecteur classique ou quantique en représentation de *Heisenberg* :

$$\left.\frac{d\mathbf{S}}{dt}\right|_{\mathcal{R}_L} = \left.\frac{d\mathbf{S}}{dt}\right|_{\mathcal{R}_e} + \left.\boldsymbol{\Omega}\right|_{\mathcal{R}_L/\mathcal{R}_e}\times\mathbf{S} = (\Omega_{mag} - \Omega_{Th})\times\mathbf{S}\ . \qquad (C_I\text{-}13)$$

Appendice D_I

Théorème de Landau-Zener pour un spin 1/2

D_I-1 – Exposé du problème – Notations

Nous choisissons ici de décrire le système à deux niveaux considéré par le "spin 1/2 fictif" correspondant, placé dans un champ magnétique dépendant du temps, dont le hamiltonien s'écrit

$$H(t) = \mathbf{\Omega}(t) \cdot \mathbf{S} \qquad (D_I\text{-}1)$$

où $\mathbf{\Omega}(t) = \mu \mathbf{B}(t)$.

• En première analyse, la variation du champ magnétique est un simple retournement, c'est à dire que celui ci conserve toujours la même direction (que nous choisissons comme axe Oz), mais change de sens, en s'annulant à un instant donné que nous choisissons comme origine des temps : $\mathbf{\Omega}(t) = \omega(t)\mathbf{u}_z$, $\omega(t)$ étant une fonction strictement décroissante du temps, avec $\omega(0) = 0$. Les états stationnaires sont alors à chaque instant les états propres de S_z, que nous noterons, comme c'est l'usage, $|\pm\rangle$, avec les énergies $E_\pm(t) = \pm\hbar\omega(t)/2$; les deux niveaux d'énergie se croisent donc exactement à $t = 0$, l'évolution d'un état initialement stationnaire étant trivialement donnée par :

$$|\psi\rangle(t) = \exp\left(\mp i \int_0^t \frac{\omega(t)}{2} dt\right) |\pm\rangle \qquad (D_I\text{-}2)$$

c'est à dire que l'évolution est rigoureusement adiabatique quelle que soit la loi horaire de $\omega(t)$, puisque le hamiltonien, bien que non constant, a les mêmes états propres à chaque instant.

• Cependant, il peut exister un **couplage** résiduel entre les deux états $|\pm\rangle$ qui, de négligeable pour des $\omega(t)$ suffisamments grands, devient dominant lorsque ce dernier s'annule. Dans notre description, ce couplage sera représenté par un champ magnétique additionnel non parallèle à Oz, qui n'est pas nécessairement constant, mais qui est supposé varier lentement. Comme une éventuelle composante selon Oz de ce champ supplémentaire, en s'additionnant à $\omega(t)$, ne ferait que déplacer légèrement la position du croisement, nous pouvons écrire en toute généralité :

$$\mathbf{\Omega}(t) = \omega(t)\mathbf{u}_z + w(t)\mathbf{u}_x \qquad (D_I\text{-}3)$$

On constate alors que les états stationnaires de $H(t)$ sont maintenant les états propres de $\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{v}_\theta$, où $\boldsymbol{v}_\theta$ est le vecteur unitaire associé à $\mathbf{\Omega}(t)$, et s'écrivent donc :

$$|\pm\rangle_\theta = \cos(\theta/2)|+\rangle + \sin(\theta/2)|-\rangle \quad \text{où} \quad \theta(t) = \mathrm{Arctg}\left(\frac{\omega(t)}{w(t)}\right), \qquad (D_I\text{-}4)$$

et les énergies correspondantes sont simplement :

$$E_{\pm} = \pm\frac{\hbar}{2}\Omega(t) = \pm\frac{\hbar}{2}\sqrt{\omega^2(t) + w^2} \ . \qquad (D_I\text{-}5)$$

La présence du terme de couplage $w(t)$ a donc pour conséquence de remplacer le croisement des niveaux d'énergie par un anticroisement, l'écart d'énergie étant au minimum de $\Delta E_{min} = \hbar w(0)$. Dans le cas où w est constant, la variation linéaire de $E_{\pm}$ est alors remplacée par une dépendance hyperbolique en $\omega(t)$, dont les asymptotes sont bien sur les droites obtenues précédement en négligeant w.

De plus l'examen des états stationnaires (4) montre que si l'évolution est adiabatique, l'angle θ variant de $-\pi/2$ à $\pi/2$ et s'annulant au niveau de l'anticroisement, le spin se trouve lui même retourné, un état initialement $|\pm\rangle$ se transformant en l'autre $|\mp\rangle$. Ce qu'on observe en négligeant le couplage w, où l'état du système reste essentiellement inchangé, correspond donc à une transition quantique c'est à dire au passage d'un **niveau d'énergie** à l'autre, dont on peut considérer qu'il se produit précisément au niveau de l'anticroisement, le point représentatif du système "sautant" d'une branche à l'autre de l'hyperbole : c'est ce que l'on appelle le comportement **diabatique** au niveau d'un anticroisement. Notons bien que ce comportement diabatique, bien qu'il implique une transition, conserve la nature de l'**état physique** du système (ici un spin "up" reste up) loin de l'anticroisement, alors que le comportement purement adiabatique implique une modification de celui-ci (ici, un retournement).

• Le problème ainsi posé, il s'agit de calculer la probabilité de l'un ou l'autre des comportement, diabatique ou adiabatique, en fonction des conditions exactes, c'est à dire de la valeur du couplage w et de la loi horaire de $\omega(t)$. Pour ce faire, nous choisissons de nous placer dans la base $\{|+\rangle, |+\rangle\}$ plutôt que dans celle des états stationnaires, et nous décomposons le hamiltonien sous la forme $H(t) = H_0(t) + W \equiv \Omega(t)S_z + w(t)\,S_x$, afin d'utiliser la "représentation d'interaction" par rapport à H_0, ce qui équivaut à passer dans le référentiel tournant à la fréquence instantannée $\omega(t)$, et donc à écrire :

$$|\psi\rangle(t) = c(t)e^{-i\Phi(t)/2}\,|+\rangle + d(t)e^{i\Phi(t)/2}\,|-\rangle \quad \text{où} \quad \Phi(t) = \int_0^t \omega(t)dt \ , \qquad (D_I\text{-}6)$$

pour nous rapprocher formellement de la situation où il y a croisement.

• Enfin, nous supposerons que les conditions initiales sont définies pour $t = -\infty$, l'état initial étant l'état stationnaire $|+\rangle$, soit $|c(-\infty)| = 1$ et $|d(-\infty)| = 0$.

D_I-2 – Equations du mouvement

Dans ce contexte, l'équation de *Schrödinger* s'écrit simplement :

$$\begin{cases} \dot{c} = -i\dfrac{w(t)}{2}de^{i\Phi(t)} \\ \dot{d} = -i\dfrac{w(t)}{2}ce^{-i\Phi(t)} \end{cases} , \qquad (D_I\text{-}7)$$

et on peut éliminer d entre ces deux équations différentielles, ce qui conduit au problème du second ordre :

$$\ddot{c}(t) + \left(\frac{\dot{w}}{w}(t) - i\omega(t)\right)\dot{c}(t) + \frac{w^2}{4}(t)c(t) = 0 \qquad (D_I\text{-}8)$$
$$\text{avec } c(-\infty) = 1 \text{ et } \dot{c}(-\infty) = 0 .$$

Si, avec *Landau* et *Zener* on fait ici les deux **hypothèses supplémentaires**, mais tout à fait raisonnables, que :

- la variation de $\omega(t)$ est **linéaire dans un domaine** temporel suffisamment grand autour de l'anticroisement, soit :

$$\omega(t) = f \cdot t \quad \text{d'où} \quad \Phi(t) = \frac{ft^2}{2},$$

avec $f > 0$

- w est constant dans le même domaine utile, soit $\dot{w}(t) \equiv 0$,

on obtient l'équation plus simple :

$$\ddot{c}(t) - ift\dot{c}(t) + \frac{w^2}{4}c(t) = 0 .$$

Cette équation ne peut bien sûr être résolue sans faire un peu de mathématiques, et plusieurs voies sont possibles.

- *Zener* fait le changement de fonction $c(t) = u(t)e^{+2i\Phi(t)}$ pour éliminer le terme du premier ordre, ce qui le conduit à l'équation de *Weber* :

$$\ddot{u}(t) + \left(\omega^2(t) + \frac{w^2}{4} + i\frac{\dot{\omega}(t)}{2}\right)c(t) \equiv \ddot{u}(t) + \left((ft)^2 + \frac{w^2}{4} + i\frac{f}{2}\right)c(t) = 0,$$

dont la solution s'écrit en terme des fonctions de *Weber*, qui sont des fonctions hypergéométriques confluentes, semblables aux polynômes de *Hermite*, mais évaluées avec un argument complexe...

- avec *Messiah* [25], nous ferons plutôt le changement de variable $z = ift^2/2$, ce qui conduit à l'équation **hypergéométrique confluente** :

$$zc'' + (\gamma - z)c' + \alpha c = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = -iw^2/8f \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{1}{2}. \qquad (D_I\text{-}9)$$

dont la solution générale s'écrit :

$$c(z) = c_1 F(\alpha \mid \gamma \mid z) + c_2 z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1 \mid 2 - \gamma \mid z). \qquad (D_I\text{-}10)$$

où les coefficients c_1 et c_2 sont bien sûr déterminés par les conditions initiales.

[25] Messiah – Mécanique Quantique, T.I Ed.Dunod Paris 1969(Tome 2 Chap XVII Ex 8)

Il convient de remarquer que le deuxième terme, qui est en principe singulier en $z = 0$, ne l'est en tant que fonction de t que par l'intermédiaire d'une racine carrée ; aussi, puisque l'argument des fonctions hypergéométriques confluentes est en t^2, la détermination de la racine carrée doit elle être choisie en sorte qu'elle **change de signe** en $t = 0$, et on constate ainsi que le terme en c_1 représente la partie paire de $c(t)$, et celui en c_2 sa partie impaire.

En utilisant alors le comportement asymptotique des fonctions hypergéométriques confluentes pour $|z| \longrightarrow \infty$:

$$F(\alpha \mid \gamma \mid z) \sim \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}(1+\mathcal{O}(1/z)) + \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)}e^z z^{\alpha-\gamma}(1+\mathcal{O}(1/z))$$

où $\Gamma(z)$ est la fonction d'*Euler*, il vient :

$$\begin{aligned} c(t) \simeq & \left[\frac{c_1\Gamma(1/2)}{\Gamma(1/2+ih)} - i\,\mathrm{sg}(t)\frac{c_2\Gamma(3/2)}{\Gamma(1+ih)}\right]\left(-i\frac{ft^2}{2}\right)^{ih} \\ & + \left[\frac{c_1\Gamma(1/2)}{\Gamma(-ih)} + \mathrm{sg}(t)\frac{c_2\Gamma(3/2)}{\Gamma(1/2-ih)}\right]e^{-ift^2/2}\left(-i\frac{ft^2}{2}\right)^{-1/2-ih} \\ \equiv & T_1(t)\left(-i\frac{ft^2}{2}\right)^{ih} + T_2(t)e^{-ift^2/2}\left(-i\frac{ft^2}{2}\right)^{-1/2-ih} \end{aligned}$$

où l'on a posé $h = i\alpha = w^2/8f(>0)$ et où $\mathrm{sg}(x)$ désigne la fonction "signe de x".

Comme $\left(-i\frac{ft^2}{2}\right)^{ih} = e^{\pi h/2}e^{ih\ln(ft^2/2)}$ est de module constant on, voit que le second terme est dominé par le premier pour $|t| \longrightarrow \infty$, et les conditions initiales entrainent alors :

$$|T_1(-\infty)|e^{\pi h/2} = |c(-\infty)| = 1\,. \qquad (\mathrm{D_I}\text{-}11)$$

L'autre équation nécessaire pour la détermination des constantes $c_{1,2}$ est celle portant sur les dérivées ; comme le premier terme ne dépend du temps que par l'intermédiaire de la phase, proportionnelle à $\ln(t)$, sa dérivée est en $1/t$, et est donc dominée par celle du second terme, qui, à cause de sa phase en t^2, augmente avec t, et on en déduit finalement :

$$|T_2(-\infty)| \propto |d(-\infty)| = 0\,. \qquad (\mathrm{D_I}\text{-}12)$$

A partir de là le problème est formellement résolu ; en utilisant les formules classiques sur la fonction Γ on obtient le déterminant du système d'équations satisfait par c_1 et c_2 égal à $e^{\pi h}/2$, d'où :

$$\begin{aligned} c_1 &= 2\Gamma(3/2)/\Gamma(1/2-ih)e^{-3/2\pi h} \\ c_2 &= -2\Gamma(1/2)/\Gamma(-ih)e^{-3/2\pi h} \end{aligned},$$

et finalement les expressions asymptotiques de $c(t)$ et $d(t)$:

$$\begin{cases} c(-\infty) \sim e^{h\ln(ft^2/2)} \\ d(-\infty) \simeq 0 \\ c(+\infty) \sim \exp(-2\pi h)\,exp\left(ih\ln(ft^2/2)\right) \\ d(+\infty) \sim \dfrac{i\sqrt{\pi h}}{2^{2ih}\Gamma(-2ih)}\exp(-\pi h)\exp\left(-ih\ln(ft^2/2)\right) \end{cases}, \qquad (\mathrm{D_I}\text{-}13)$$

D_I-3 – Discussion du résultat

Le résultat obtenu ci-dessus conduit bien sûr à l'expression bien connue, de la probabilité de transition **diabatique** (*i.e.* non-retournement du spin) :

$$\mathcal{P}_{dia} = |c(+\infty)|^2 = \exp(-4\pi h) = \exp\left(-\frac{\pi w^2}{2f}\right); \qquad (D_I\text{-}14)$$

de même on s'assure sans peine, en utilisant la formule bien connue pour la fonction Γ d'argument imaginaire :

$$|\Gamma(ix)|^2 = \frac{\pi}{x\,\mathrm{sh}(\pi x)}$$

que la probabilité du passage purement adiabatique est donnée par

$$\mathcal{P}_{adia} = |d(+\infty)|^2 = 2\exp(-2\pi h)\,\mathrm{sh}(2\pi h) = 1 - \exp(-4\pi h) = 1 - \mathcal{P}_{dia}. \qquad (D_I\text{-}15)$$

En revanche, il est plus difficile d'extraire des équations (13) les informations de **phase** dont on pourrait souhaiter disposer, d'une par car il n'y a pas d'expression simple de l'argument de la fonction Γ, mais surtout parce que le modèle utilisé, en renvoyant les instants initiaux et finaux à l'infini, introduit une divergence logarithmique des phases des coefficients c et d. Notons cependant que le deuxième terme du développement asymptotique, qui contient l'exponentielle complexe $\exp(if t^2/2)$, et décrit donc l'évolution très rapide des **cohérences** induites entre les deux niveaux, tend vers zéro pour $|t|$ assez grand, ce qui montre clairement qu'il doit être possible de définir la phase relative de $c(t)$ et $d(t)$, et donc la direction dans laquelle pointe le spin 1/2 à la fin du processus.

Il apparait donc que la condition pour que le passage soit adiabatique est bien sûr que l'exposant de l'exponentielle dans (14) soit suffisement grand, soit

$$f \ll w^2, \qquad (D_I\text{-}16)$$

ce qui est bien compatible avec les généralités développés au I.C.6.c (équ. (I.C-117)), puisque à l'instant $t = 0$, on a clairement :

$$\begin{aligned} \|\boldsymbol{\Omega}(0)\| &= \min \|\boldsymbol{\Omega}(t)\| = |w| \\ \|\boldsymbol{\omega}(0)\| &= \max \|\boldsymbol{\omega}(t)\| = \frac{|f|}{|w|} \end{aligned} \cdot \qquad (D_I\text{-}17)$$

Concluons enfin en déduisant des résultats précédents la valeur de l'angle $\theta = 2\arccos(c(+\infty))$ que fait en définitive le spin 1/2 avec l'axe du champ, dans les deux cas limites où la transformation est presque diabatique ou presque adiabatique :

- cas diabatique $\theta(+\infty) \simeq \sqrt{2\pi w^2/f}$
- cas adiabatique $\theta(+\infty) \simeq \pi - 2\exp(\pi w^2/2f)$

Notons que les choix de signes que nous avons fait pour simplifier les calculs correspondents à $\theta(-\infty) = 0$, mais à un angle de π entre $\mathbf{S}$ et $\boldsymbol{\Omega}$; les résultats analogues pour l'autre état s'obtiendraient évidement en échangeant les valeurs de $|c(t)|^2$ et de $|d(t)|^2$, ce qui conduit alors à faire $\theta \to \pi - \theta$.

Appendice A_{III}

Petit Formulaire de Valeurs Moyennes des États Circulaires

L'évaluation des valeurs moyennes de diverses fonctions de la position dans les états circulaires repose bien sûr sur l'expression (I.C-1) de la fonction d'onde, ou de façon équivalente, des fonctions radiales et angulaires [25–146] :

$$\begin{aligned} R_n^{n-1}(r) &= C_n r^{n-1} e^{-r/n} \qquad = \frac{2^n}{\sqrt{(2n-1)!}\, n^{n+1}} r^{n-1} e^{-r/n} \\ Y_\ell^{\epsilon\ell}(\theta,\phi) &= (-\epsilon)^\ell D_\ell \left(\sin\theta e^{i\epsilon\phi}\right)^\ell = (-1)^\ell \left[\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(2\ell)!}{2^{2\ell}(\ell)!^{\,2}}\right]^{1/2} \left(\sin\theta e^{i\epsilon\phi}\right)^{n-1} \end{aligned} \qquad (A_{III}\text{-}1)$$

où les coefficients de normalisation C_n et D_ℓ, tels que :

$$\int_0^\infty r^2\, dr \left(R_n^{n-1}(r)\right)^2 = 1 \quad \text{et} \quad \iint \sin\theta\; d\theta\, d\phi \left(Y_\ell^{\epsilon\ell}(\theta,\phi)\right)^2 = 1\,,$$

peuvent être obtenus de façon immédiate à partir des fonctions eulériennes :

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty dt\, t^{x-1} \exp(-t)\,, \qquad (A_{III}\text{-}2)$$

et

$$\mathrm{B(x,y)} \equiv \int_0^1 \mathrm{du\, u^{x-1}(1-u)^{y-1}} = \frac{\Gamma(\mathrm{x})\,\Gamma(\mathrm{y})}{\Gamma(\mathrm{x+y})}\,, \qquad (A_{III}\text{-}3)$$

en faisant les changements de variables :

$$t = \frac{2r}{n} \quad \text{et} \quad u = \sin^2\theta \qquad (A_{III}\text{-}4)$$

d'où l'on déduit :

$$C_n^{-2} = \frac{n^{n+1}}{2}\Gamma(2n+1) = \frac{n^{n+1}}{2}(2n+1)! \qquad (A_{III}\text{-}5)$$

[25–146] *cf.* par exemple les ouvrages de
C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloë "Mécanique Quantique" 2ème Ed. Hermann Paris 1977
A.Messiah "Mécanique Quantique" Dunod Paris 1969

et

$$D_n^{-2} = 2\pi \mathrm{B}(\ell+1, 1/2) = 2\pi \frac{\Gamma(\ell+1)\,\Gamma(1/2)}{\Gamma(1+1+1/2)} = 2\pi \frac{\ell!\ (\ell+1)!\ 2^{(2\ell+2)}}{(2\ell+2)!} \ . \qquad (\mathrm{A_{III}}\text{-}6)$$

Les valeurs moyennes des puissances de r^p, où p est un entier relatif qui est seulement supposé inférieur à $2n+1$ pour assurer la convergence en $r=0$ s'obtiennent avec la seule fonction radiale, et en faisant le même changement de variable $t = 2r/n$, il vient :

$$\left\langle r^p \right\rangle = \frac{\frac{n}{2}^{n+p+1} \Gamma(2n+p+1)}{\frac{n}{2}^{n+1} \Gamma(2n+1)} = n^p \frac{(2n+p)!}{(2n)!} \ , \qquad (\mathrm{A_{III}}\text{-}7)$$

qui est bien l'expression donnée au III.A.2.c (équ.(I.A-16)) pour $p < 0$).

Les valeurs moyennes des puissances paires de $\cos\theta$ ou de $\sin\theta$ (les puissances impaires donnent lieu à des valeurs moyennes nulles par parité) s'obtiennent de façon similaire en terme de la fonction B en passant par le changement de variable $u = \sin^2\theta$:

$$\begin{aligned} \left\langle \cos^{2p}\theta \, \sin^{2q}\theta \right\rangle &= \frac{2\pi\, \mathrm{B}(\ell+\mathrm{q}+1, \mathrm{p}+1/2)}{2\pi\, \mathrm{B}(\ell+1, 1/2)} \\ &= \frac{(2p)!\ (2l+2)!\ (l+q)!\ (p+q+l+1)!}{p!\ (l+1)!\ l!\ (2p+2q+2l+2)!} 2^{2q} \ , \end{aligned} \qquad (\mathrm{A_{III}}\text{-}8)$$

On en déduit en particulier en utilisant $\ell = n-1$, et en faisant soit $q=0$ soit $p=0$:

$$\begin{aligned} \left\langle \cos^{2p}\theta \right\rangle &= \frac{(n+p)!}{n!\ p!} \frac{(2n)!\ (2p)!}{(2n+2p)!} \\ \left\langle \sin^{2q}\theta \right\rangle &= \frac{n}{(n+q)} \frac{(n+q)!^{\,2}}{n!^{\,2}} \frac{(2n)!}{(2n+2q)!} 2^{2q} \end{aligned} \ . \qquad (\mathrm{A_{III}}\text{-}8\text{-bis})$$

Enfin, en faisant $p=1$ ou $q=1$, et en utilisant l'égalité (7), il vient

$$\begin{aligned} \left\langle z^2 \right\rangle &= \left\langle r^2 \cos^2\theta \right\rangle = \frac{n^2(n+1)}{2} \\ \left\langle x^2 \right\rangle = \left\langle y^2 \right\rangle &= \frac{1}{2}\left\langle r^2 \sin^2\theta \right\rangle = \frac{n^3(n+1)}{2} \end{aligned} \ . \qquad (\mathrm{A_{III}}\text{-}9)$$

Appendice B_{III}

Développement sur les Polynômes de Legendre

B_{III}-1 — Équations générales

Le développement des fonctions d'onde (pour un atome ou ion héliumoïde dans un état S) sur les polynômes de *Legendre* :

$$\varphi(r_1, r_2, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sqrt{2\lambda+1}\, \varphi_\lambda(r_1, r_2)\, P_\lambda(\cos\theta)\ , \qquad (B_{III}\text{-}1)$$

dont nous avons exposé le principe et l'intérêt au III.D.2. ? du texte principal, conduit, nous l'avions dit, à remplacer l'équationde *Schrödinger* stationnaire

$$\left[\frac{\mathbf{p}_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \right] \varphi = E\varphi \qquad (B_{III}\text{-}2)$$

par un système (infini) d'équations différentielles linéaires satisfaites par les fonctions radiales φ_λ, qui sont couplées par l'intermédiaire des composantes multipolaires de la répulsion inter-électronique $1/r_{12}$.

Ce système d'équations peut être obtenu par la procédure suivante :

- On doit tout d'abord réécrire le laplacien à six dimensions impliqué par l'équation de *Schrödinger* à deux particules, qui se ramène à trois grâce à l'invariance par rotation de la fonction d'onde, et qui s'écrit "simplement" :

$$\Delta_{\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2} \equiv \Delta_{\mathbf{r}_1} + \Delta_{\mathbf{r}_2} = \frac{1}{r_1}\partial_{r_1}^2 (r_1 \cdot) + \frac{1}{r_2}\partial_{r_1}^2 (r_2 \cdot) + \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}\right) \frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta \cdot)\ . \qquad (B_{III}\text{-}3)$$

- On fait le changement de fonctions :

$$\varphi_\lambda(r, r') = r \cdot r' \cdot \psi_\lambda(r, r'), \qquad (B_{III}\text{-}4)$$

et on reporte dans l'équation de *Schrödinger* les expressions (1) et (3), ainsi que le développement multipolaire de $1/r_{12}$:

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{12}} &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} (P_\lambda(\cos\theta_{12})) \\ &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{\mu *}(\Omega_1) \cdot Y_\lambda^{\mu}(\Omega_2) \ ,\end{aligned} \tag{B_{III}-5}$$

dans lequel on a utilisé la notation usuelle $r_> = \max(r, r')$ et $r_< = \min(r, r')$.

- On utilise alors la propriété fondamentale des polynômes de *Legendre* :

$$\Delta_{1,2} P_\lambda(\cos\theta_{12}) + \lambda(\lambda+1) P_\lambda(\cos\theta_{12}) = 0, \tag{B_{III}-6}$$

et on projete finalement sur ceux-ci en utilisant leur "orthonormalisation" :

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta P_\lambda(\cos\theta) P_\mu(\cos\theta) = \frac{2}{(2\lambda+1)} \delta_{\lambda,\mu}. \tag{B_{III}-7}$$

On obtient ainsi les équations :

$$\begin{aligned}\left[E - \frac{1}{2}\left(-\partial_1^2 + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r_1^2} + \frac{2Z}{r_1}\right) - \frac{1}{2}\left(-\partial_2^2 + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r_2^2} + \frac{2Z}{r_2}\right)\right] \psi_\lambda(r_1, r_2) \\ = \sum_{\lambda'} M_{\lambda,\lambda'}(r_1, r_2) \psi_{\lambda'}(r_1, r_2) \ ,\end{aligned} \tag{B_{III}-8}$$

dans lesquelles on a posé pour plus de concision :

$$\begin{aligned}M_{\lambda,\lambda'}(r_1, r_2) &= \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)} \sum_{k=0}^{\lambda+\lambda'} a(\lambda, \lambda', k) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \\ \text{avec} \quad a(\lambda, \lambda', k) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, P_\lambda(\cos\theta) P_\lambda(\cos\theta) P_k(\cos\theta) \ .\end{aligned} \tag{B_{III}-9}$$

Dans ces équations différentielles, le premier membre, purement " diagonal", c'est à dire ne couplant pas les ψ_λ de λ différents, contient les contributions d'énergie cinétique et l'attraction du noyau, tandis que le second membre est un terme de couplage entre les composantes multipolaires, provenant clairement des diverses composantes de la répulsion inter-électronique en $1/r_{12}$. Comme on s'en doute, à cause de ce couplage, la détermination précise des ψ_λ est un problème très ardu, recquérant à la fois des approximations subtiles et de lourds calculs numériques, que nous ne saurions traiter ici.

B_{III}-2 — Méthode de résolution

La méthode que nous devrions normalement employer pour déterminer la composante φ_ℓ dont nous avons besoin pour évaluer les intégrales de recouvrement et d'échange dans les états circulaires du Lithium consiste en une résolution approchée, utilisant une approche de type perturbatif, négligeant dans un premier temps l'existence des couplages $M_{\lambda,\lambda'}$ dus à $1/r_{12}$ et l'existence des termes multipolaires, qui permet d'obtenir une expression approchée de φ_λ pour $\lambda > 0$, moyennant une expression initiale correcte pour φ_0.

Remarquons à ce sujet que cette composante monopolaire d'ordre zéro, $\varphi_0^{(0)}$, s'obtient en principe en résolvant l'équation (8) pour $\lambda = 0$ et dans laquelle on a de plus négligé tous les $M_{\lambda',0}$ pour $\lambda' \neq 0$, qui s'écrit (avec $M_{00} = 1/r_>$) :

$$\left(\frac{1}{2}\partial_1^2 + \frac{1}{2}\partial_2^2 + \frac{Z}{r_<} + \frac{(Z-1)}{r_>} + E\right)\varphi_0^{(0)}(r_1, r_2) = 0. \qquad (B_{III}\text{-}10)$$

Celle-ci présente l'intérêt essentiel d'être **séparable** dans chacun des deux domaines $r_1 < r_2$ et $r_1 > r_2$, dans lesquels elle prend de surcroît la forme de deux équations de type hydrogénoïde, avec des Z différents. Cette propriété peut être exploitée pour faire une étude analytique relativement poussée de cette équation, mais en raison des conditions aux limites assez particulières à imposer aux solutions en $r_1 = r_2$, lesquelles dépendent du caractère triplet ou singulet de l'état considéré, on est toujours obligé de faire d'autres approximations...

Cette méthode a effectivement été utilisée par *Luke, Meyerott, et Clendenin* (*cf.* réf. [162] du texte principal) dans l'étude de différents systèmes héliumoïdes, dont d'ailleurs le Lithium Li^+; il s'agissait cependant esentiellement pour eux de calculer l'énergie de liaison, et/ou d'obtenir une approximation raisonnable de la fonction d'onde, permettent ensuite des calculer des corrections de structure fine ou hyperfine avec une précision suffisante ; dans ce cas, la méthode peut (ou doit) d'ailleurs être itérée (numériquement) un certain nombre de fois afin de conduire à une approximation convenable, en amméliorant alternativement la fonction monopolaire φ_0, et les composantes multipolaires φ_λ.

Cependant, dans notre cas, où nous intéressons à une composante de très grand moment angulaire, dont le poids est très faible, et où nous pouvons nous contenter d'une estimation sommaire, nous pouvons faire l'économie de tout ce formalisme, grâce au fait que la méthode élémentaire des perturbations — au premier ordre — conduit exactement au même résultat, et ce, beaucoup plus rapidement.

Considérons donc la fonction d'onde d'ordre zéro, $\varphi_0 \equiv |0\rangle$, de l'état fondamental, obtenue par exemple par la méthode *Hartree-Fock* (*cf.* III.D.2.b équ(III.D-14)), et le potentiel central auto-consistant $U(r)$ correspondant. Nous pouvons envisager de calculer — au premier ordre en perturbations — la modification de la fonction d'onde apportée à $|0\rangle$ à cause du fait que $U(r)$ ne représente pas toute la réalité physique des interactions électrostatiques.

On peut supposer que le hamiltonien d'ordre zéro, dont $|0\rangle$ est — exactement — l'état fondamental (d'énergie E_0), est :

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2} + U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) : \qquad (B_{III}\text{-}11)$$

la perturbation à considérer s'écrit alors :

$$W(r_1, r_2) = \frac{-Z}{r_1} + \frac{-Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - U(r_1, r_2), \qquad (B_{III}\text{-}12)$$

et la correction du premier ordre à la fonction d'onde est donnée formellement par :

$$|1\rangle = \frac{Q}{E_0 - H_0} W |0\rangle, \qquad (B_{III}\text{-}13)$$

où $Q = \mathbb{1} - |0\rangle\langle 0|$ est le projecteur sur le sous espace orthogonal à $|0\rangle$.

Comme on veut isoler la composante multipolaire d'ordre ℓ exactement de cette expression, on constate immédiatement que ni l'opérateur $Q/(E - H)$, ni les termes en $U(r)$ ou en $-Z/r$ de W, qui sont tous invariants par rotation d'ensemble, ne peuvent créér d'excitation du moment cinétique, et on peut donc remplacer dans (13) W par $1/r_{12}$, et même, pour des raisons évidente, ce dernier par le seul terme multipolaire d'ordre $\lambda = \ell$ (*cf.* équ. (5)). Cela conduit alors à écrire :

$$\sqrt{2\ell+1}\,\varphi_\ell(r, r') P_\ell(\cos\theta) = \frac{Q}{E_0 - H_0} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} P_\ell(\cos\theta)\,\varphi_0(r, r')$$

dont on montrerait aisément que c'est aussi l'équation qu'on obtient par la méthode plus rigoureuse évoquée ci-dessus et fondée sur les équations (8).

On devrait alors projeter la relation obtenue **sur une base quelconque** de l'espace des états à deux électrons, en ne conservant bien sur que le sous-espace correspondant à la composante d'ordre ℓ et à un moment angulaire total nul[1] On peut choisir par exemple une base construite par produit tensoriel d'états stationnaires hydrogénoïdes de Z quelconque, ce qui conduirait à :

$$|1\rangle_\ell = \sum_{\substack{n,n'>\ell \\ |m|\leq\ell}} \left\langle Z, n, \ell, m;\ 2, n', \ell, -m \left| \frac{Q}{E_0 - H_0} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} P_\ell \right| 0 \right\rangle |Z, n, \ell, m;\ 2, n', \ell, -m\rangle .$$

On peut alors utiliser le fait que les états sur lesquels on projette ainsi sont des états de très grand moment angulaire, localisés très loin du cœur : le potentiel de *Hartree-Fock* $U(r)$ qui figure dans H_0 est très bien donné, à ces distances, par sa **forme asymptotique**

[1] C'est à dire l'intersection de l'espace $\mathcal{E}(0)$, défini par $\mathbf{L} = \mathbf{0}$, avec le produit tensoriel $\mathcal{E}_1(\ell) \otimes \mathcal{E}_2(\ell)$ des espaces propres de $\mathbf{L}_1^2$ et $\mathbf{L}_2^2$ avec la valeur propre $\ell(\ell+1)$.

pour $r \longrightarrow \infty$: $U(r) \sim -2/r$; si l'on choisit alors de fixer $Z = 2$ dans l'équation ci-dessus, les états en question seront alors états propres de H_0, et donc aussi de l'opérateur $Q/(E_0 - H_0,)$ que l'on peut ainsi remplaçer par la **valeur propre correspondante,** soit $1/\left(E + \frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^2}{2n'^2}\right)$. Comme de plus ℓ, et donc n et n' sont supposés grands devant 1, on voit que les énergies correspondantes peuvent raisonablement être négligées devant E_0, ce qui permet de resommer le développement perturbatif, et conduit finalement à l'expression, approchée mais explicite :

$$\varphi_\ell(r,r') \simeq \frac{1}{E_0}\frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}}\varphi_0(r,r') \ , \qquad (B_{III}\text{-}14)$$

dans laquelle le choix de base particulier que nous avons fait n'apparaît plus. En particulier, nous avons écrit la somme comme si seuls les états liés contribuaient, ce qui est inexact, mais la sommation sur le continuum que nous avons omise figure aussi dans la relation de fermeture[1] qui nous permet de passer de resommer la série de parturbation.

On en déduit finalement de l'équation (14), particulière simple, l'expression de la composante multipolaire d'ordre ℓ de la fonction de cœur, à l'ordre le plus bas en perturbations :

$$\begin{aligned}\chi_\ell(r,r') &\equiv \int r''^2 dr''\, \varphi_\ell(r,r'')\,\varphi_\ell(r',r'') \\ &= \frac{1}{(2\ell+1)E_0^2}\int r''^2 dr''\, \varphi_0(r,r'')\,\varphi_0(r',r'')\frac{\min(r,r'')\min(r',r'')}{\max(r,r'')\max(r',r'')} \ .\end{aligned} \qquad (B_{III}\text{-}15)$$

[1] Il s'agit de relation de fermeture des R_n^ℓ dans l'ensemble des fonctions radiales pour un moment angulaire ℓ et vérifiant les conditions aux limites habituelles.

B_{III}-3 — Application à l'évaluation de S et K

Une fois établie l'expression perturbative (15) de χ_ℓ en fonction de φ_0, le problème initial de l'évaluation de S et de K pour l'état circulaire du Lithium peut être considéré comme résolu, si l'on connaît effectivement l'expression de la fonction de *Hartree-Fock* $\varphi_0(r,r')$ décrivant, à l'approximation des électrons indépendants, le cœur Li^+ dans son état fondamental : les intégrales recherchées apparaîtront alors comme des recouvrements entre les états circulaires, et celle-ci, perturbée par le terme de répulsion $1/r_{12}$.

Celle-ci a été obtenue par maints auteurs sous des formes diverses, incluant un plus ou moins grand nombre de termes, avec ou sans interaction de configurations. Comme ce qui importe ici n'est pas tant de détail de cette fonction que son extension spatiale caractéristique, nous nous contenterons cependant de l'approximation très grossière, mais nous allons le voir, tout à fait suffisante :

$$\varphi_0(r,r') = N\,\exp\big(-\kappa(r+r')\big) \quad \text{avec} \quad N = 4\kappa^3\ , \qquad (B_{III}\text{-}16)$$

dans laquelle le paramètre κ peut être pris identique (à un facteur 2 près) à celui qui intervenait dans la forme asymptotique (III.D-2-b) (soit $\kappa = \sqrt{-2E_I} \sim 2.35$), ou encore, la valeur "optimale" fournie par la méthode variationnelle sur l'expression (16), soit $\kappa = (Z - 5/16) \sim 2.69$).

N.B. *Il est en fait possible d'écrire une fonction d'onde relativement précise (surtout dans le domaine des grandes valeurs de r) sous une forme assez proche, souvent appellée "exponentielle symétrisée"* [189] *:*

$$\varphi_0(r,r') = N_{12}\left(e^{-(\kappa_1 r+\kappa_2 r')} + e^{-(\kappa_1 r'+\kappa_2 r)}\right)\ ,$$

dans laquelle il est assez légitime de donner à l'un des deux paramètres κ la valeur asymptotique, et à l'autre la valeur Z, ce qui décrit en quelque sorte deux électrons hydrogénoïdes, l'un, interne, est soumis au champ total du noyau, et l'autre, externe, évoluant dans un champ totalement écranté, soit $Z' = Z-1$, et dont l'énergie de liaison n'est autre que le potentiel d'ionisation (expérimentalement connu) de l'ion Li^+... Nous n'utiliserons pas cependant cette forme de la fonction d'onde pour simplifier les calculs, les résultats étant qualitativement identiques.

A partir des équations (15) et (16), nous pouvons donc écrire la fonction de cœur χ_ℓ :

$$\chi_\ell(r,r') = \frac{1}{(2\ell+1)E_0^2}\,N^2\,e^{-\kappa(r+r')}\left[\left(\int_0^{r_<} dr''\,r''^{2\ell+2}\,e^{-2\kappa r''}\right)\frac{1}{r^{\ell+1}r'^{\ell+1}}\right.$$
$$\left. + \left(\int_{r_<}^{r_>} dr''\,r''\,e^{-2\kappa r''}\right)\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} + \left(\int_{r_>}^{\infty} dr''\,\frac{e^{-2\kappa r''}}{r''^{2\ell}}\right) r^\ell r'^\ell\right]\ , \qquad (B_{III}\text{-}17)$$

[189] *S.Chandrasekhar Astrophys.J. 100, 176 (1944)*

où l'on a réintroduit les notations $r_<$ et $r_>$, qui sont ici relatifs aux seules variables libres r et r'.

Il convient alors de remarquer que les valeurs de r et r' pour lesquelles nous avons besoin de la fonction χ_ℓ sont fixées par l'intermédiaire des fonctions radiales R_n^l qui figurent dans l'expression de S, et qu'elles sont donc de l'ordre de n à n^2; comme, à l'opposé, la fonction φ_0 prend ses valeurs importantes pour $r'' \sim \kappa \ll n$, il est assez légitime d'utiliser une forme asymptotique de χ_ℓ, pour $r, r' \longrightarrow \infty$, que l'on obtient simplement en supposant que $r > r''$ et $r' > r''$, c'est à dire en négligeant les deux derniers termes de (17), et en étendant la première intégrale de zéro à l'infini. Cela revient simplement à négliger ici un effet de pénétration dont nous avons vu, dans le calcul de J, qu'il était extrèmement petit.

On obtient ainsi :

$$\chi_\ell(r,r') \simeq \frac{1}{(2\ell+1)E_0^2}\,\varphi_0(r,r')\frac{\langle r''^{2\ell}\rangle}{r^{\ell+1}r'^{\ell+1}}\ , \qquad (B_{III}\text{-}18)$$

où la valeur moyenne dans le cœur s'évalue aisément à :

$$\langle r''^{2\ell}\rangle = N\int_0^\infty dr''\, r''^{2\ell+2}\, e^{-2\kappa r''} = \frac{(2\ell+2)!}{2}\,\frac{1}{(2\kappa)^{2\ell}}\ . \qquad (B_{III}\text{-}19)$$

On a alors, d'après (III.D- ? ? ?) :

$$S_{orb.} = \left(\frac{4\pi}{(2\ell+1)E_0}\right)^2 \frac{(2\ell+2)!}{2}\,\frac{1}{(2\kappa)^2\ell}\int r^2dr\, r'^2dr'\, R_n^\ell(r)\, R_n^\ell(r')\,\frac{\varphi_0(r,r')}{r^{\ell+1}r'^{\ell+1}}\ , \qquad (B_{III}\text{-}20)$$

dont on déduit, en utilisant à nouveau les formes asymptotiques (III.D- ? ? ?) des fonctions radiales hydrogénoïdes R_n^ℓ, et en faisant $\ell = n-1$:

$$\begin{aligned} S_{orb.} &= \left(\frac{4\pi}{(2n-1)E_0}\right)^2 \frac{(2n)!}{2}\,\frac{1}{(2\kappa)^2n-2}\left[\int r^2dr\,\frac{2^n}{\sqrt{(2n-1)!}\,n^{n+1}}r^{n-1}\sqrt{4\kappa^3}\frac{e^{-\kappa r}}{r^n}\right]^2 \\ &= \left(\frac{4\pi}{(2n-1)E_0}\right)^2 \frac{(2n)!}{2}\,\frac{1}{(2\kappa)^{2n-2}}\,\frac{2^{2n}}{(2n-1)!\,n^{2n+2}}\,(4\kappa^3)\int r\,dr\,e^{-\kappa r}\ , \end{aligned}$$

l'intégrale restant à évaluer recevant effectivement ses contributions les plus importantes du domaine $r \sim \kappa$, dans lequel les formes asymptotiques de χ_ℓ et de R_n^ℓ utilisées sont correctes.

On obtient pour finir :

$$S_{orb.} \simeq \left(\frac{2\pi}{(2n-1)E_0}\right)^2 \frac{2^{2n}}{n^{2n+2}(2\kappa)^{2n-3}}\ , \qquad (B_{III}\text{-}21)$$

expression dont la valeur exacte n'a pas grand sens étant donné les approximations faites dans la dernière phase du calcul (essentiellement sur φ_0), mais dont l'ordre de grandeur,

donné dans le tableau ci-dessous pour diverses valeurs plausibles de κ, montre bien que l'effet correspondant est négligeable.

$n \rightarrow$ $\kappa \downarrow$	5	10	20	30
2.0	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-29}$	$6 \cdot 10^{-69}$	$3 \cdot 10^{-112}$
2.5	$5 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{-72}$	$9 \cdot 10^{-118}$
3.0	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-32}$	$2 \cdot 10^{-75}$	$3 \cdot 10^{-122}$

$(B_{III}\text{-}22)$

En ce qui concerne l'intégrale d'échange K, dont l'évaluation est encore plus pénible, nous dirons simplement qu'on peut aussi l'obtenir à partir du développement de $\varphi(r, r')$ sur les polynômes de *Legendre* bien qu'elle ne s'exprime pas directement en terme d'une fonction aussi simple que χ, et que, si une évaluation analogue à celle que nous venons de faire pour S conduit à des calculs à peu près inextricables, des règles simples de majoration permettent finalement de montrer qu'elle est toujours plus petite que S et ce plusieurs ordres de grandeur...

Appendice C_{III}

Interactions Retardées
Cœur – Électron

Nous allons présenter ici une dérivation aussi élémentaire que possible de la forme du potentiel effectif décrivant les interaction retardées entre le cœur atomique (système $\mathcal{C}$) et l'électron de valence (système $\mathcal{V}$), c'est à dire des interactions qui prennent naissance par l'intermédiaire d'excitations virtuelle du champ électromagnétique transverse (i.e. du rayonnement : système $\mathcal{R}$), auquel ils sont tous les deux couplés. Un tel exposé nous a paru indispensable ici tant en raison de l'intérêt intrisèque du phénomène, que du caractère essentiel de ce type d'analyse pour légitimer complétement notre perspective de mesure de la constante de *Rydberg* sur un atome alcalin, dans lequel ces effets représentent les principales corrections non-triviales à la théorie élémentaire du défaut quantique de polarisation (*cf.* III.D.2).

Le calcul perturbatif utilisé ici est très analogue à celui de *L.Spruch*, *E.J.Kesley* et *J.F.Babb* dans les références [171--173], mais a par rapport à celui-ci l'originalité de faire les approximations nécessaires le plus tard possible, afin d'obtenir dans le même formalisme l'ensemble des premiers termes du potentiel effectif et non pas seulement le ou les termes dominants ; une telle approche, mais dans un point de vue différent puisqu'il concerne une collision entre un atome neutre et un électron libre, se retrouve par exemple dans l'article de *C.K.Au* cité en référence [177-a], dont nous nous sommes inspirés en bien des points.

Signalons enfin, avant d'entrer dans le calcul proprement dit, que nous nous appuyerons à plusieurs reprises sur des résultats, ordres de grandeur, et notations, obtenus ou introduits dans le texte principal du III.D de ce mémoire, et sur lesquels nous ne reviendrons pas ici.

C_{III}.1 — Formalisme et Introduction du Développement en Perturbations

Notre point de départ sera bien sûr le hamiltonien d'ordre zéro,

$$H_0 = H_{\mathcal{C}} + H_{\mathcal{R}} + H_{\mathcal{V}}, \qquad (C_{III}\text{-}1)$$

qui décrit l'évolution des trois systèmes impliqués en les supposants isolés les uns des autres. Nous noterons ses états propres sous la forme $|c\rangle\otimes|r\rangle\otimes|v\rangle$, et nous supposerons, ainsi que nous l'avons dit dans le texte principal (III.D.3) que les fréquences de *Bohr* correpondantes vérifient la double inégalité :

$$\Omega_{\mathcal{C}} \gg \omega_{\mathcal{R}} \gg \varpi_{\mathcal{V}}, \qquad (C_{III}\text{-}2)$$

au moins pour tous les états qui sont couplés à l'état d'odre zéro qui nous intéresse : l'état $|0\rangle\otimes|0\rangle\otimes|n\rangle$, représentant un état de *Rydberg* de grand moment angulaire, dont le cœur est dans son état fondamental à symétrie sphérique, et en présence du vide de rayonnement. Chaque fois que le contexte le rendra nécessaire, nous noterons avec des indices 1 et 2 les observables de positon et d'impulsion des électrons du cœur, et avec l'indice 3 celles de l'électron externe ; quand cela sera possible, nous poserons pour plus de concision :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_3 & \\ \mathbf{p} \equiv \mathbf{p}_3 & \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} \mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \end{array} . \qquad (C_{III}\text{-}3)$$

Introduisons maintement le hamiltonien de couplage complet,

$$W = W_S + W_T = \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1,2} \frac{1}{r_{i3}} - \frac{1}{r_3} \right) \cdots \qquad (C_{III}\text{-}4)$$

$$+ \left(\sum_{i=1,2} -\frac{q}{m}\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i) \right) + \left(-\frac{q}{m}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2(\mathbf{r}) \right) ,$$

où l'on reconnait successivement les hamiltoniens de couplage $V_{\mathcal{CV}}$, $V_{\mathcal{CR}}$, et $V_{\mathcal{RV}}$. On considère un développement en perturbations des effets de W par rapport au hamiltonien H_0, et plus particulièrement les corrections à l'énergie de l'états $|\psi_0\rangle$. Ainsi que nous l'avons montré, l'interaction retardée résulte, à l'ordre le plus bas, de processus d'échange de deux photons, qui sont fondamentalement d'ordre q^4 *i.e.* α^2 par rapport à H_0. En raison des ordres différents en q des différents termes de W, et plus spécialement à cause des termes en q, leur description correcte exige que le développement en perturbations soit poussé jusqu'à l'ordre 4 en W, et qu'on ne conserve ensuite que les termes qui sont effectivement en q^4.

Si l'on supprime en outre de ce développement tous les termes en q^4 dans lesquels un ou deux photons sont émis puis réabsorbés par le même sous-système $\mathcal{C}$ ou $\mathcal{V}$, qui représentent non pas l'interaction entre eux par l'intermédiaire du champ, mais des

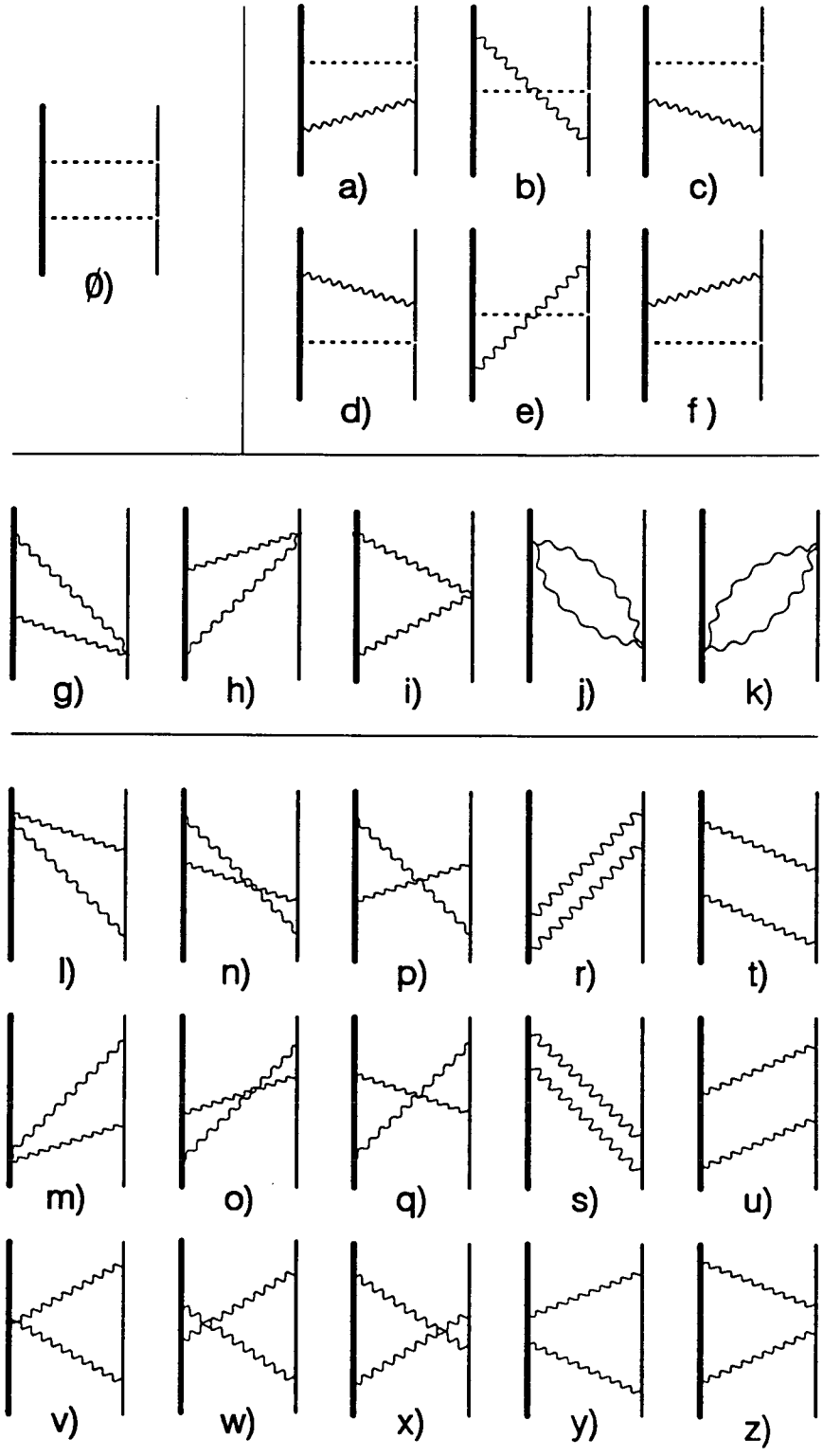


Figure n° 1 *Les 27 diagrammes de Feynman contribuant aux interactions à grande distance entre le cœur et l'électron externe.*

corrections radiatives à H_C ou H_V, on obtient finalement les 27 diagrammes de *Feynman* présentés sur la figure **1** , où la ligne ondulée représente un photon virtuel, et la ligne tiretée une interaction coulombienne instantannée par l'intermédiaire de W_T, qui est en q^2, et peut être elliptiquement désignée comme un échange de "photon instantané". Ces 27 diagrammes se répartissent en fait en 3 catégories :

- la première comporte uniquement le premier d'entre eux, décrivant **deux** interactions instantanées et correspondant aux termes de polarisation, que nous avons déjà calculés et sur lesquels nous ne reviendrons pas ;
- la seconde, comportant six diagrammes à **une** interaction instantanée et **un** photon échangé, est associée au termes croisés en W_S et W_T du terme d'ordre deux en W, dont nous allons voir qu'il serait très préjudiciable de l'oublier, et qui montre bien la nécessité de considérer W comme un tout, plutôt que de traiter séparément ses deux composantes et d'ajouter ensuite leurs contributions ;
- enfin, la troisième compte les 20 digrammes restants, qui tous impliquent deux photons, mais dont nous verrons plus loin que certains ont un poids nettement prépondérant.

En plus des approximations fondées sur les inégalités (2), que nous utiliserons pour faire des développements limités en ω/Ω, ϖ/Ω, et ω/ϖ, nous ferons pour le cœur — et pour lui seulement — l'approximation des grandes longueurs d'onde, qui est justifiée par le fait que la longueur d'onde λ des photons qui contribuent efficacement au processus est telle que $\lambda \simeq r$, ainsi que par l'inégalité $r \gg a_0$. Cela revient à remplacer, dans l'expression (4) de W, le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ par $\mathbf{A}(\mathbf{0})$, si l'origine est prise sur le noyau ; le couplage entre $\mathcal{C}$ et $\mathcal{R}$ est alors purment vectoriel, et dans la mesure où l'on reste à l'ordre α^2, il est exact de remplacer W_T par sa seule composante dipolaire $-\mathbf{D}\cdot\mathbf{E} \equiv \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\mathbf{R}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r^3}$.

C_{III}.2 — Calcul du terme "croisé" : un photon instantané et un photon transverse

i) Contributions des différents diagrames

Dans le contexte, que nous venons de définir, on écrit sans grande difficulté la contribution des six diagrammes (a)-(f) à l'énergie de $|\psi_0\rangle$; comme ils se correspondent deux à deux par renversement du temps, et donc par conjugaison hermitique, il suffit d'ailleurs de considérer trois d'entre eux, soient (a)-(c). On peut ainsi écrire :

$$\Delta E_{I-T}^{(*)} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{q}{m}\right)^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 ck}\right)\sum_{\epsilon\perp\mathbf{k}} \epsilon_i\epsilon_j A_{ij}^{(*)}(\mathbf{k},\mathbf{r}), \qquad (C_{III}\text{-}5)$$

où (*) est là pour (a), (b), ou (c), avec :

$$\begin{aligned}
A_{ij}^{(a)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) &= \sum_{c,v} \frac{\langle 0\,|R_l|\,c\rangle\langle c\,|P_i|\,0\rangle\left\langle n\left|\frac{r_l}{r^3}\right|v\right\rangle\langle v\,|p_j\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\,n\rangle}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+E_{vn})} \\
A_{ij}^{(b)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) &= \sum_{c,v} \frac{\langle 0\,|P_i|\,c\rangle\langle c\,|R_l|\,0\rangle\left\langle n\left|\frac{r_l}{r^3}\right|v\right\rangle\langle v\,|p_j\,e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\,n\rangle}{(E_{c0}+\hbar\omega)(\hbar\omega+E_{vn})} \\
A_{ij}^{(c)}(\mathbf{k},\mathbf{r}) &= \sum_{c,v} \frac{\langle 0\,|R_l|\,c\rangle\langle c\,|P_i|\,0\rangle\left\langle n\left|\frac{r_l}{r^3}\right|v\right\rangle\langle v\,|p_j\,e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\,n\rangle}{(E_{c0}+E_{vn})(E_{vn}+\hbar\omega)}
\end{aligned} \qquad (C_{III}\text{-}6)$$

où $\sum_{c,v}$ est une somme sur tous les états stationnaires de $\mathcal{C}$ et de $\mathcal{V}$, et E_{c0} comme E_{vn} sont des abréviations pour $E_c - E_0$ et $E_v - E_n$, respectivement.

On peut alors transformer cette expression :

- en utilisant systématiquement l'identité :

$$P_i = i\frac{m}{\hbar}[H_C, R_i], \qquad (C_{III}\text{-}7)$$

puis en tirant profit de la symétrie sphérique du cœur dans son état fondamental, qui permet de remplacer dans les sommes — qui conservent cette symétrie — le produit $\langle 0\,|R_i|\,c\rangle\langle c\,|R_l|\,0\rangle$ par $|\langle 0\,|Z|\,c\rangle|^2\delta_{il}$,

- en utilisant la parité des sommes et des intégrales considérées par $\mathbf{k} \longrightarrow -\mathbf{k}$, qui permet de remplacer l'exponentielle complexe $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ de $A_{ij}^{(a)}(\mathbf{k},\mathbf{r})$ par $e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Cela permet de regrouper les trois termes dans une seule expression :

$$\begin{aligned}
\Delta E_{I-T}^{(a)-(c)} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{q}{m}\right)^2\left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c}\right)\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3 k}\cdots \qquad (C_{III}\text{-}8)\\
\times\sum_{\epsilon\perp\mathbf{k}}\epsilon_i\epsilon_j\sum_{c,v}|\langle 0\,|Z|\,c\rangle|^2\left\langle n\left|\frac{r_i}{r^3}\right|v\right\rangle\langle v\,|p_j\,e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\,n\rangle\,D(c,v,k)
\end{aligned}$$

où $D(u,v,k)$ est la somme des termes dépendant de l'énergie associés aux différents diagrammes :

$$D(c,v,k) = \frac{im}{\hbar}\left(\frac{E_{c0}}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+E_{vn})} + \frac{E_{0c}}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{vn}+\hbar\omega)} + \frac{E_{c0}}{(E_{vn}+\hbar\omega)(E_{c0}+E_{vn})}\right) = \frac{im}{\hbar}E_{c0}\frac{2\hbar\omega}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+E_{vn})(E_{vn}+\hbar\omega)} . \qquad (C_{III}\text{-}9)$$

ii) Introduction des approximations

L'approximation la plus simple consiste alors à négliger systématiquement E_{vn} devant E_{c0} et devant $\hbar\omega$, et de même, $\hbar\omega$ devant E_{c0}; cela conduit à réécrire l'équation (9) sous la forme :

$$D(c,v,k) \simeq \frac{im}{\hbar}\frac{2}{E_{c0}} , \qquad (C_{III}\text{-}10)$$

et comme D ne dépend plus que de c, on peut éliminer la somme sur v de (8) en utilisant la relation de fermeture $\sum_v |v\rangle\langle v| = \mathbb{1}_{\mathcal{V}}$, et sortir la sommation sur c de l'intégrale, ce qui, en réintroduisant maintenant les contributions des diagrammes (d)-(f), conduit à l'expression :

$$\Delta E_{I-T}^{(a)-(f)} \simeq \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{\hbar}{mc}\right)\left[2\sum_c \frac{|\langle 0|Z|c\rangle|^2}{E_{c0}}\right]\cdots \qquad (C_{III}\text{-}11)$$
$$\times \int \frac{d^3k}{(2\pi)^2 k}\sum_{\epsilon\perp\mathbf{k}}\epsilon_i\epsilon_j\left\langle n\left|\frac{i}{\hbar}e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\left[\frac{r_i}{r^3},p_j\right]\right|n\right\rangle .$$

En introduisant la polarisabilité dipolaire α_d du cœur :

$$\alpha_d = 2q^2\sum_c \frac{|\langle 0|Z|c\rangle|^2}{E_{c0}} , \qquad (C_{III}\text{-}12)$$

en utilisant les deux identités :

$$\sum_{\epsilon\perp\mathbf{k}}\epsilon_i\epsilon_j = \delta_{ij} - \kappa_i\kappa_j, \qquad (C_{III}\text{-}13)$$

et :

$$\frac{i}{\hbar}\left[\frac{r_i}{r^3},p_j\right] = \left(\frac{3r_i r_j}{r^5} - \frac{1}{r^3}\right) = \frac{3\rho_i\rho_j - \delta_{ij}}{r^3} , \qquad (C_{III}\text{-}14)$$

où $\boldsymbol{\kappa} \equiv \frac{\mathbf{k}}{k}$ et $\boldsymbol{\rho} \equiv \frac{\mathbf{r}}{r}$ désignent les vecteurs directeurs respectifs du moment $\mathbf{k}$ du photon virtuel, et de la position $\mathbf{r}$ de l'électron, on met finalement (8) sous la forme :

$$\Delta E_{I-T}^{(a)-(f)} \simeq -2\alpha_d\left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{\hbar}{mc}\right)\int\frac{d^3k}{(2\pi)^2}\frac{1}{k}\left\langle n\left|\frac{P_2(\boldsymbol{\kappa}\cdot\boldsymbol{\rho})e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{r^3}\right|n\right\rangle . \qquad (C_{III}\text{-}15)$$

Sans aller plus avant dans le calcul de cette intégrale, on constate aisément que, par simple raison d'homogénéité, le résultat pourra en être écrit formellement :

$$\Delta E_{I-T}^{(a)-(f)} \propto \alpha_d \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left\langle n \left| \frac{\lambda_c}{r^5} \right| n \right\rangle . \qquad (C_{III}\text{-}16)$$

ce qui correspond à un potentiel d'interaction retardée en $1/r^5$, dont l'ordre de grandeur typique est donné par celui du terme classique de polarisation en $1/r^4$, diminué par un facteur $\alpha a_0/r$; comme on a précisément supposé que $r \gg a_0/\alpha$, cela n'a rien de surprenant, mais montre bien que, même dans cette limite des grandes distances, l'effet de retard n'introduit que des petites corrections au potentiel de polarisation statique.

Si l'on souhaite cependant obtenir une expression algébrique simple du potentiel effectif du type de celle exhibée dans (16), il nous faut intervertir l'ordre des intégrations sur **r** et sur **k** que contient l'expression (15). Or la fonction d'onde de l'état lié $|\, n \,\rangle$ contient une décroissance exponentielle pour $r \longrightarrow \infty$, ainsi qu'une décroissance en r^ℓ ($\ell \gg 1$) pour $r \longrightarrow 0$, ce qui assure la convergence de l'intégrale telle qu'elle est écrite dans (15) ; il n'en est plus de même dans le cas où nous ferions en premier lieu l'intégration sur **k**, ce qui risque de faire apparaître une intégrale divergente...

Une telle divergence, qui apparaît effectivement pour $k \longrightarrow \infty$, ce qui correspond bien sûr aux faibles distances, n'a rien d'essentiel, mais traduit simplement le fait que la "fonction" de r représentée par cette intrégrale ne doit pas être considérée comme une vraie fonction, mais comme une distribution définie sur un espace de fonctions plus petit que celui qui permet la convergence de l'intégrale (15). En conséquence, un moyen de s'affranchir de ce problème consiste à rajouter dans celle-ci un facteur de régularisation $e^{-\mu k}$, qui la rend absolument convergente, et de prendre ensuite la limite pour $\mu \longrightarrow 0$.

Grâce à cette procédure, l'expression (8) du déplacement d'énergie peut être mise sous la forme $\Delta E_{I-T} \equiv \left\langle n \left| V_{I-T}^{eff} \right| n \right\rangle$, c'est à dire de la valeur moyenne dans l'état $|\, n \,\rangle$ de l'électron externe d'un "potentiel effectif", qui reste défini par l'intermédiaire d'une sommation sur les états c et v, et d'une intégrale sur le vecteur d'onde **k** du photon virtuel.

Si l'on veut de plus améliorer l'approximation (10) que l'on a faite sur les dénominateurs d'énergie, il faut, au lieu d'en garder seulement le terme dominant, en faire un développement limité en E_{vn}/E_{c0}, $E_{vn}/\hbar\omega$, et finalement ω/E_{c0} :

$$D(c,v,k) \simeq \frac{im}{\hbar}\frac{2}{E_{c0}}\left(1 - \frac{\hbar\omega}{E_{c0}} + \left(\frac{\hbar\omega}{E_{c0}}\right)^2 - \frac{E_{vn}}{\hbar\omega} + \left(\frac{E_{vn}}{\hbar\omega}\right)^2 + \left(\frac{E_{vn}}{E_{c0}}\right) + \cdots\right) . \qquad (C_{III}\text{-}17)$$

iii) Obtention des termes dominants

Ce développement permet en effet de décomposer le potentiel effectif en autant de termes $V_{I-T}^{(i)}$, et pour chacun d'entre eux, de factoriser la sommation sur les états du cœur,

et de la sortir de l'intégrale sur **k**, ce qui permet, comme souhaité, d'éliminer les degrés de liberté de celui-ci, qui n'intervient plus dans chaque terme que par l'intermédiaire d'un simple coefficient. Enfin, la sommation sur les états de $\mathcal{V}$ peut elle-même être formellement éliminée en utilisant la relation de fermeture correspondante, le cas échéant après qu'on se soit affranchi des puissances de de E_{c0} en faisant apparaitre les éléments matrice de commutateurs de la forme $[H_{\mathcal{V}}, \mathcal{O}]$, où $\mathcal{O}$ est un observable de $\mathcal{V}$.

On obtient par cette procédure :

$$V_{I-T}^{(1)} = -2\alpha_d \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{mc}\right) \frac{1}{r^3} \lim_{\mu \longrightarrow 0} \left[\int \frac{d^3k}{(2\pi)^2} \frac{1}{k} P_2(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \mu k} \right] . \qquad (C_{III}\text{-}18)$$

L'intégrale angulaire correspondante est obtenue aisément en termes des fonctions de *Bessel* sphériques (ici j_2) grâce à la formule de *Raileigh* ; il reste alors à évaluer l'intégrale $\int_0^\infty e^{-\mu k} j_2(kr) k dk$, que l'on trouve dans les tables, et dont la limite pour $\mu \longrightarrow \infty$ est $\frac{-8\pi}{r^2}$. En utilisant encore $\lambda_c \equiv \frac{\hbar}{mc} = \alpha a_0$, on obtient finalement :

$$V_{I-T}^{(1)} = \frac{4}{\pi}(\alpha_d) \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\alpha a_0}{r^5} , \qquad (C_{III}\text{-}19)$$

soit, en unités atomiques :

$$V_{I-T}^{(1)} = \frac{4}{\pi} \alpha \frac{\alpha_d}{r^5} . \qquad (C_{III}\text{-}19\text{-bis})$$

Exactement de la même façon, il vient pour les deux termes suivants :

$$V_{I-T}^{(2)} = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\hbar^2}{m}\right) \left[2q^2 \sum_c \frac{|\langle 0 \mid Z \mid c \rangle|^2}{E_{c0}^2} \right] \frac{1}{r^3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^2} P_2(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$V_{I-T}^{(3)} = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\hbar^3 c}{m}\right) \left[2q^2 \sum_c \frac{|\langle 0 \mid Z \mid c \rangle|^2}{E_{c0}^3} \right] \frac{1}{r^3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^2} k P_2(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \qquad (C_{III}\text{-}20)$$

On en déduit de façon similaire les expressions explicites :

$$V_{I-T}^{(2)} = -6 \left(\beta_d \frac{e^2}{a_0}\right) \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{a_0^2}{r^6} \quad \text{et} \quad V_{I-T}^{(2)} = \frac{64}{\pi} \left(\gamma_d \frac{e^4}{a_0^2}\right) \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{a_0^3/\alpha}{r^7} , \qquad (C_{III}\text{-}21)$$

soit, en unités atomiques :

$$V_{I-T}^{(2)} = -6\frac{\beta_d}{r^6} \quad \text{et} \quad V_{I-T}^{(3)} = \frac{64}{\pi} \frac{1}{\alpha} \frac{\gamma_d}{r^7} , \qquad (C_{III}\text{-}21\text{-bis})$$

où l'on a utilisé les coefficients β_d et γ_d introduits au III.D.3 pour décrire les corrections non-abiabatiques aux effets de polarisation du cœur.

On constate explicitement sur ces résultats que le développement du dénominateur d'énergie en puissances de $\hbar\omega/E_{c0}$ se traduit au niveau du potentiel effectif — sous la forme de corrections non-adiabatiques — par un développement en puissances de $a_0/\alpha r$, paramètre dont nous avons vu qu'il défini précisément l'ordre de grandeur du rapport $\hbar\omega/E_{c0}$, et qui est effectivement petit devant 1 tant qu'on reste dans le domaine asymptotique, ce qui est indispensable pour que $V_{I-T}^{(2)}$ soit une petite correction à $V_{I-T}^{(1)}$, et que de même pour $V_{I-T}^{(3)}$ par rapport à $V_{I-T}^{(2)}$.

De façon similaire, avec $h\omega \sim \hbar c/r$, et en évaluant l'ordre de grandeur de E_{vn} non pas à $\frac{e^2}{a_0 n^3}$ mais, à cause des effets de compensation que nous avons déjà mentionnés dans paragraphe III.D.2 du texte principal, à $\frac{e^2}{a_0 n^4} \sim \frac{e^2 a_0}{r^2}$, nous pouvons prévoir que le développement en $E_{vn}/\hbar\omega$ correspondra à un développement du potentiel en puissances de $\frac{\alpha a_0}{r}$; dans le même temps, puisque l'énergie du cœur n'intervient pas dans ce développement, les termes successifs du potentiel seront tous proportionnels à α_d. Il résulte de ces considérations élémentaires et de la forme (19-bis) de $V_{I-T}^{(1)}$ que :

$$V_{I-T}^{(4)} \sim \alpha^2 \frac{\alpha_d}{r^6} \quad \text{et} \quad V_{I-T}^{(5)} \sim \alpha^3 \frac{\alpha_d}{r^7}, \tag{C_{III}-22}$$

et donc que ces termes, bien qu'ayant la même dépendance en r, ont, à cause des puissances de α, un effet très nettement inférieur à celui des termes $V_{I-T}^{(2)}$ et $V_{I-T}^{(3)}$, ce qui nous permetra de les négliger ultérieurement.

Le calcul explicite de ces quatrième et cinquième termes du potentiel effectif nécessite de revenir à l'expression générale (8), qui donne en premier lieu :

$$\Delta E_{I-T}^{(4)} = \alpha_d \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{mc}\right) \int \frac{d^3k}{(2\pi)^2} \frac{1}{k} (\delta_{ij} - \kappa_i\kappa_j) \cdots \tag{C_{III}-23}$$
$$\times \left\{ \sum_v \left(\left\langle n \left| \frac{r_i}{r^3} \right| v \right\rangle \frac{E_{vn}}{\hbar\omega} \left\langle v \left| \frac{i}{\hbar} p_j \, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right| n \right\rangle \right) + \text{h.c.} \right\},$$

dont on déduit sans peine, par la méthode exposée ci-dessus :

$$V_{I-T}^{(4)} = \alpha_d \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{1}{mc^2}\right) \int \frac{d^3k}{(2\pi)^2} \frac{1}{k^2} (\delta_{ij} - \kappa_i\kappa_j) \left\{ \frac{r_i}{r^3} \left[H_V, \frac{i}{\hbar} p_j \, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] + \text{h.c.} \right\},$$

et le calcul peut évidement être pousuivi afin d'éliminer l'intégrale sur $\mathbf{k}$. Nous ne le ferons pas cependant, car l'expression finale ne peut être mise sans hypothèse supplémentaire sous la forme d'un $V(r)$,mais reste une fonction à la fois des opérateurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. Cela n'invalide en rien l'évaluation précédente — dont nous nous contenterons pour la suite — dans la mesure où la dépendance en $1/r^6$ que nous avons obtenue pour $V_{I-T}^{(4)}$ ne caractérise en fait qu'une dépendance en $1/n^{12}$ (au plus) des élements de matrice correspondants.

Enfin, le développement en puissances de E_{vn}/E_{c0} correspond, en utilisant les mêmes évaluations que précédement, à un développement du potentiel effectif en $(a_0/r)^2$. En prenant en compte l'apparition de E_{c0}^2 au dénominateur, cela nous conduit à :

$$V_{I-T}^{(6)} \sim \alpha \frac{\beta_d}{r^7}, \tag{C_{III}-24}$$

ce qui, sans préjuger de la valeur de β_d et γ_d par rapport à α_d, et sans qu'il soit nécessaire de l'évaluer exactement, nous permet à nouveau de négliger ce terme par rapport à $V_{I-T}^{(2)}$ et $V_{I-T}^{(3)}$.

En résumé, nous avons obtenu, pour les graphes (a)-(f) représentant les processus où une interaction coulombienne s'accompagne de l'échange d'un photon entre le cœur et l'électron externe, une contribution dominante au potentiel effectif qui s'écrit (en unités atomiques) :

$$V_{I-T}^{(a)-(f)} \simeq \frac{4}{\pi}\alpha\frac{\alpha_d}{r^5} - 6\frac{\beta_d}{r^6} + \frac{64}{\pi}\frac{1}{\alpha}\frac{\gamma_d}{r^7} + \cdots \qquad (C_{III}\text{-}25)$$

C_{III}.3 — Calcul du terme d'échange de deux photons transverses

Parmi les 20 diagrames (g)-(z) qui contribuent au terme du potentiel effectif que nous noterons $V_{T-T}^{(g)-(z)}$, il est très utile de remarquer que les 5 que nous avons placé en premier (diagrammes (g)-(k)), pour lesquels les deux interactions entre le rayonnement et l'électron de valence sont **simultanées**, jouent un rôle à part, de par leur structure algébrique bien sûr, mais aussi et surtout parce qu'ils permettent de faire l'"économie" d'un dénominateur d'énergie, de la forme $D = (E_{vn} + E_{c0})^{-1} \sim E_{c0}^{-1}$ ou $D = (E_{vn} + \hbar\omega)^{-1} \sim 1/(\hbar\omega)$, ce qui fait que les autres diagrammes (l)-(z) représentent des contributions qui sont systématiquement diminuées par un facteur p^2/D, soit $E_{vn}/E_{c0} \sim (a_0/r)^2$ ou $E_{vn}/\hbar\omega \sim \alpha a_0/r$. Pour cette raison, nous allons dans un premier temps calculer le potentiel $V_{T-T}^{(g)-(k)}$ correpondant à ces cinq premiers diagrammes.

On écrit ainsi :

$$\Delta E_{T-T}^{(g)-(k)} = \frac{q^2}{2m}\left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c}\right)^2 \int \frac{d^3\mathbf{k}\, d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^6 kk'} \sum_{\substack{\epsilon\perp\mathbf{k} \\ \epsilon'\perp\mathbf{k}'}} \epsilon\cdot\epsilon'\epsilon_i\epsilon_j M_{ij}(\mathbf{k},\mathbf{k}') \qquad (C_{III}\text{-}26\text{-a})$$

où

$$\begin{aligned} M_{ij}(\mathbf{k},\mathbf{k}') = \Bigg\{ & \left(\frac{q}{m}\right)^2 \sum_c \frac{\langle 0\,|\,P_i\,|\,c\rangle\langle c\,|\,P_j\,|\,0\rangle \left\langle n \left| e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \right| n \right\rangle}{(E_{c0}+\hbar\omega)(\hbar\omega+\hbar\omega')} + \text{h.c.} \\ & + \left(\frac{q}{m}\right)^2 \sum_c \frac{\langle 0\,|\,P_i\,|\,c\rangle\langle c\,|\,P_j\,|\,0\rangle \left\langle n \left| e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \right| n \right\rangle}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+\hbar\omega')} \\ & + \left(\frac{q^2}{2m}\right) \sum_c \frac{\langle 0\,|\,0\rangle\,\delta_{ij} \left\langle n \left| e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \right| n \right\rangle}{-(\hbar\omega+\hbar\omega')} + \text{h.c.} \Bigg\}, \end{aligned} \qquad (C_{III}\text{-}26\text{-b})$$

où la première, la deuxième, et la troisième ligne de M_{ij} correspondent respectivement aux diagrammes (g) et (h), au diagramme (i), et aux diagrammes (j) et (k).

En utilisant alors :

- le fait que $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont des paramètres muets qui jouent un rôle symétrique pour rétablir la symétrie dans les dénominateurs d'énergie de la première ligne,
- la symétrie par changement de signe de $\mathbf{k}$ et/ou $\mathbf{k}'$ pour réécrire l'exponentielle complexe de la seconde,
- en remplaçant dans la troisième le carré scalaire $\langle 0 \mid 0 \rangle$ par :

$$\langle 0 \mid 0 \rangle = 1 = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_c E_{c0} |\langle 0 \mid z \mid c \rangle|^2 \,, \qquad (C_{III}\text{-}27)$$

conformément à la règle de somme de *Thomas-Reiche-Kühn* sur les forces d'osciltateurs,

- en remplacant dans les deux premières lignes les éléments de matrice de $\mathbf{P}$ par ceux de $\mathbf{R}$ conformément à :

$$\langle 0 \mid P_i \mid c \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle 0 \mid [H, R_i] \mid c \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle 0 \mid R_i \mid c \rangle \,, \qquad (C_{III}\text{-}28)$$

- et en utilisant finalement la symétrie sphérique de l'état fondamental du cœur qui permet de remplacer tous les produits $\langle 0 \mid R_i \mid c \rangle \langle c \mid R_j \mid 0 \rangle$ par $|\langle 0 \mid z \mid c \rangle|^2 \delta_{ij}$,

on peut faire apparaître pour les trois lignes le même dénominateur. En remarquant alors que, les dénominateurs d'énergie n'impliquant pas l'état de $\mathcal{V}$, on peut sortir la valeur moyenne $\langle n \mid\mid n \rangle$ à l'exterieur de l'intégrale sur $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$, on peut finaleent écrire le potentiel effectif sous la forme :

$$V_{T-T}^{(g)-(k)} = \frac{q^2}{2m} \left(\frac{q}{2\epsilon_0 c} \right)^2 \int \frac{d^3\mathbf{k}\, d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^6 k k'} \left(\sum_{\epsilon,\epsilon'} (\epsilon \cdot \epsilon')^2 \right) \left(\sum_c |\langle 0 \mid z \mid c \rangle|^2 D(c,k,k') \right) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \qquad (C_{III}\text{-}29)$$

où D représente la somme des 5 dénominateurs d'énergie :

$$\begin{aligned} D(c,k,k') &= \frac{E_{c0}^2}{(E_{c0}+\hbar\omega)(\hbar\omega+\hbar\omega')} + \frac{E_{c0}^2}{(E_{c0}+\hbar\omega')(\hbar\omega+\hbar\omega')} \cdots \\ &\qquad + \frac{E_{c0}^2}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+\hbar\omega')} - \frac{2E_{c0}}{(\hbar\omega+\hbar\omega')} \\ &= \frac{-2E_{c0}\hbar\omega\hbar\omega'}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+\hbar\omega')(\hbar\omega+\hbar\omega')} \\ &\simeq \frac{-2\hbar\omega\hbar\omega'}{E_{c0}(\hbar\omega+\hbar\omega')} \left(1 - \frac{\hbar\omega+\hbar\omega'}{E_{c0}} + \frac{(\hbar\omega+\hbar\omega')^2 - \hbar\omega\hbar\omega'}{E_{c0}^2} + \cdots \right) \end{aligned} \qquad (C_{III}\text{-}30)$$

De façon tout à fait similaire à ce que nous avons vu précédement, ce dernier développement limité va nous permettre de remplacer les sommes sur c par de simples

coefficients caractéristiques du cœur, et de calculer les intégrales sur $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ pour obtenir l'expression explicite du potentiel effectif, sous la forme d'un développement :

$$V_{T-T}^{(g)-(k)} = V_{T-T}^{(1)} + V_{T-T}^{(2)} + V_{T-T}^{(3)} + \cdots . \qquad (C_{III}\text{-}31)$$

Considérons donc le terme dominant :

$$V_{T-T}^{(1)} = -\left(\frac{q}{2\epsilon_0 c}\right)^2 \left(\frac{\hbar c}{m}\right) \left(2q^2 \sum_c \frac{|\langle 0 \mid z \mid c \rangle|^2}{E_{c0}}\right) \int \frac{d^3\mathbf{k}\, d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} \left(\sum_{\epsilon,\epsilon'} (\epsilon \cdot \epsilon')^2\right) \frac{e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}}{k+k'} \; ; \qquad (C_{III}\text{-}32)$$

en utilisant les identités :

$$\sum_{\epsilon,\epsilon'} (\epsilon \cdot \epsilon')^2 = 1 + (\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\kappa}')^2 = \frac{4}{3} P_0(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\kappa}') + \frac{2}{3} P_2(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\kappa}') \; , \qquad (C_{III}\text{-}33)$$

et

$$\iint d\Omega\, d\Omega'\, P_n(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\kappa}') f(\boldsymbol{\kappa})\, g(\boldsymbol{\kappa}') = \left(\int d\Omega\, P_n(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u})\, f(\boldsymbol{\kappa})\right) \cdot \left(\int d\Omega'\, P_n(\boldsymbol{\kappa}' \cdot \mathbf{u})\, g(\boldsymbol{\kappa}')\right) \; , \qquad (C_{III}\text{-}34)$$

où $\boldsymbol{\kappa}$ et $\boldsymbol{\kappa}'$ représentent les vecteurs directeurs de $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$, $\mathbf{u}$ un vecteur unitaire quelconque, P_n le polynôme de *Legendre* d'ordre n, et f et g des fonctions quelconques, on accomplit sans peine l'intégration angulaire, ce qui conduit à :

$$V_{T-T}^{(1)} = -4 \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{mc}\right) \alpha_d \int \frac{dk\, dk'}{(2\pi)^2} \frac{k^2 k'^2}{k+k'} \left[\frac{4}{3} j_0(kr) j_0(k'r) + \frac{2}{3} j_2(kr) j_2(k'r)\right] \; ; \qquad (C_{III}\text{-}35)$$

l'intégrale double peut alors être séparée en deux intégrales simples en utilisant la représentation paramétrique :

$$\frac{1}{k+k'} = \int_0^\infty d\eta\, e^{-(k+k')\eta} \; , \qquad (C_{III}\text{-}36)$$

et le reste du calcul se fait en utilisant les mêmes formules générales qu'au 2, et en faisant en dernier lieu l'intégration sur le paramètre η. On obtient en définitive l'expression :

$$V_{T-T}^{(1)} = -\frac{5}{4\pi} (\alpha_d) \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\alpha a_0}{r^5} \; , \qquad (C_{III}\text{-}37)$$

soit en unités atomiques :

$$V_{T-T}^{(1)} = -\frac{5}{4\pi} \alpha \frac{\alpha_d}{r^5}, \qquad (C_{III}\text{-}36\text{-bis})$$

qui est exactement de la même forme que le terme dominant du potentiel acssocié aux termes croisés (*cf.* équ. (19)), au coefficient près. Cela signifie qu'aucun des deux types

de processus impliquant des photons ne domine l'autre mais que l'effet réel résulte d'une compensation partielle entre eux (car $V^{(1)}_{I-T}$ et $V^{(1)}_{T-T}$ sont de signe opposé).

En utilisant exactement la même procédure, on obtient ensuite les deux termes suivants :

$$V^{(2)}_{T-T} = 3\left(\beta_d \frac{e^2}{a_0}\right)\left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{a_0^2}{r^6} \quad \text{et} \quad V^{(3)}_{T-T} = -\frac{41}{\pi}\left(\gamma_d \frac{e^4}{a_0^2}\right)\left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{a_0^3/\alpha}{r^7}\,, \tag{C_{III}-38}$$

soit encore en unités atomiques :

$$V^{(2)}_{T-T} = \frac{3\beta_d}{r^6} \quad \text{et} \quad V^{(3)}_{T-T} = -\frac{41}{\pi}\frac{1}{\alpha}\frac{\gamma_d}{r^7}, \tag{C_{III}-37-bis}$$

dont on constate à nouveau qu'ils prennent exactement la même forme, au coefficient près, que les termes $V^{(2)}_{I-T}$ et $V^{(3)}_{I-T}$ de l'équation (21-bis).

Si l'on considère maintenant la contribution des 15 diagrammes (l)-(z), dans lesquels les deux interactions $\mathcal{V}$-$\mathcal{R}$ sont séparées dans le temps, et que nous avions ignoré dans un premier temps, on peut comme précédement écrire le déplacement énergétique $\Delta E^{(l)-(k)}_{T-T}$ correspondant sous la forme générale d'une double intégrale sur les modes du champs d'une somme sur les états c et v des deux systèmes $\mathcal{C}$ et $\mathcal{V}$, avec les exponentielles complexes et les dénominateurs d'énergie convenables ; en utilisant à nouveau les mêmes arguments sur les variables d'intégration $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$, la règle de somme (26) pour les diagrammes où les deux intéractions $\mathcal{C}$-$\mathcal{R}$ sont simultanées, le remplacement (27) des éléments de matrice de $\mathbf{P}$ par ceux de $\mathbf{R}$, et pour finir la sphéricité de l'état $|0>$, on obtient l'expression, très analogue à (28) :

$$\Delta E^{(l)-(z)}_{T-T} = -\left(\frac{q^2}{2m\epsilon_0 c}\right)^2 \int \frac{d^3\mathbf{k}\, d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^6 kk'} \sum_{\epsilon,\epsilon'} (\epsilon\cdot\epsilon')\epsilon_i\epsilon'_j \cdots \tag{C_{III}-39}$$

$$\times \left(\sum_{c,v} |\langle 0 \,|\, z \,|\, c\rangle|^2 \left\{ \left\langle n \left| p_i\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right| v \right\rangle \left\langle v \left| p_j\, e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \right| n \right\rangle D(c,v,k,k') + \text{ h.c. } \right\}\right)$$

où le terme $D(c,v,k,k')$ est, tous calculs faits, donné par :

$$D(c,v,k,k') = \frac{2E_{c0}\hbar\omega\hbar\omega' E_{vn}}{(E_{c0}+\hbar\omega)(E_{c0}+\hbar\omega')(E_{vn}+\hbar\omega)(E_{vn}+\hbar\omega')}\left(\frac{1}{(\hbar\omega+\hbar\omega')} + \frac{1}{(E_{c0}+E_{vn})}\right)$$
$$\simeq \frac{2E_{vn}}{E_{c0}}\left(\frac{1}{(\hbar\omega+\hbar\omega')} + \frac{1}{E_{c0}} + \cdots\right) \tag{C_{III}-40}$$

A nouveau, l'évaluation exacte du potentiel effectif correspondant serait assez délicate et conduirait à des termes dépendant non seulement de $\mathbf{r}$, mais aussi de $\mathbf{p}$. A titre d'exemple, on peut obtenir une expression algébrique intermédiaire du potentiel associé au premier terme sous la forme :

$$V^{(1')}_{T-T} = -\alpha_d \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{m^2c^3\hbar} \int \frac{d^3\mathbf{k}\, d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^6 kk'} \frac{1}{k+k'} \sum_{\epsilon,\epsilon'} (\epsilon\cdot\epsilon')\epsilon_i\epsilon'_j \left[p_i\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[H_{\mathcal{V}}, p_j\, e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\right]\right]\,,$$

dont le terme dominant est, au plus, en $\alpha_d\alpha^3/r^6$, ce qui montre que, dans le domaine asymptotique où $r \gtrsim a_0/\alpha$, il est **au plus** du même ordre de grandeur que les termes $V_{I-T}^{(4)-(5)}$ que nous avons précédement négligés.Nous nous contenterons donc d'une évaluation de l'ordre de grandeur des éléments de matrice correspondants, qui avec $p \sim me^2/r$, et comme ci-dessus $E_{vn} \sim e^2 a_0/r^2$, redonne bien un premier terme en $\alpha_d\alpha^3/r^6$, et le second plus petit d'un facteur $1/\alpha r \ldots$

C_{III}.4 — Résultats et Discussion

En faisant la somme des équations (19-bis), (21-bis), (36-bis) et (37-bis), nous en arrivons finalement à l'expression du potentiel effectif représentant les interactions retardées que nous avons donnée dans le III.D.3 du texte principal :

$$V_{ret.} = \frac{11}{4\pi}\frac{\alpha\alpha_d}{r^5} - 3\frac{\beta_d}{r^6} + \frac{23}{\pi}\frac{\gamma_d/\alpha}{r^7} + \cdots, \qquad (C_{III}\text{-}41)$$

où les $\cdots$ représentent des termes, éventuellement dépendants de l'énergie (*i.e.* fonctions de r et de p), qui sont inférieurs au dernier terme d'un facteur α, $1/r$, ou $1/\alpha r$ au moins.

Insistons encore sur le fait que les approximations que nous avons faites ne sont valables que dans le domaine asymptotique, défini par la condition $\hbar\omega \sim hc/r \ll E_{c0}$, qui pour $E_{c0} \sim e^2/a_0$ conduit à la condition $r \gg 1/\alpha$, ce qui rend légitime le développement en puissances de $1/\alpha r$ que constitue l'équation (40). Dans le cas des états de *Rydberg* de "grand" moment angulaire ($\ell \sim 3 - 6$) de l'hélium, pour lequel ces calculs ont été menés en premier dans le but d'obtenir une confirmation expérimentale directe des effets retardés, l'approximation correspondante n'est valable que pour des nombres quantiques principaux n très supérieurs à $\alpha^{-1/2} \sim 12$, essentiellement en raison de la "faible" valeur de ℓ, qui permet une pénétration relativement importante de l'électron externe dans le domaine des $r \sim 10 - 100a_0$, où la condition n'est plus satisfaite. Cette circonstance, assortie du fait que les effets seront tout de même plus grands et donc expérimentalement plus accessibles pour des états de n et ℓ pas trop grands, à rendu utile un raffinement de la méthode de calcul exposée ci-dessus, qui permette, au prix d'une compliquation analytique certaine, de s'affranchir de la condition $1/\alpha r \ll 1$; ces calculs font en particulier l'objet des articles cités pour mémoire en référence [176] [177–*b*], mais ne présentent pas d'intérêt dans la perspective qui est la nôtre.

Cela tient d'une part à ce que, dans le cas des atomes circulaires, l'électron reste confiné en permanence dans le domaine $r \sim n^2$, et le phénomène de pénétration vers des régions plus proches du cœur où le potentiel n'a plus une forme analytique aussi simple est ainsi éliminé; de surcroît, dans le cas du Lithium, qui nous intéresse plus particulièrement, les fréquences de *Bohr* du cœur atomique sont supérieures à l'unité atomique d'un facteur de l'ordre 4, ce qui rend la condition encore moins astreignante sur le nombre quantique principal. Dans la pratique, pour valeurs de $n \sim 25$, le paramètre

$\hbar\omega/E_{c0}$ est donc de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$, et il est donc tout à fait raisonnable d'utiliser les expressions asymtotiques...

Constatons enfin que si l'on ajoute à l'équation (40) représentant les effets retardés le potentiel de polarisation électrostatique (*cf.* équ.(III.D-41, 46, 47)).

$$V_{pol.} = \left(-\frac{1}{2}\frac{\alpha_d}{r^4} + 3\frac{\beta_d}{r^6} - \frac{135}{2}\frac{\gamma_d}{r^8} + \cdots\right) + \left(-\frac{1}{2}\frac{\alpha_q}{r^6} + \frac{15}{2}\frac{\beta_q}{r^8} + \cdots\right) + \cdots, \qquad (C_{III}\text{-}42)$$

et en se limitant comme précédement au deuxième ordre en $1/\alpha r$, en $1/r$, et en α, on obtient le potentiel effectif total :

$$\boxed{V_{tot.}(r) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_d}{r^4} + \frac{11}{4\pi}\alpha\frac{\alpha_d}{r^5} - \frac{1}{2}\frac{\alpha_q}{r^6} - \frac{23}{\pi}\frac{\gamma_d/\alpha}{r^7}\ .} \qquad (C_{III}\text{-}43)$$

On constate donc, à cet ordre d'approximation, que l'effet des interactions retardées se traduit

• **d'une part** par l'apparition, à coté du terme en $1/r^4$ de *Bohr*, d'un potentiel "supplémentaire" en $1/r^5$, obtenu pour la première fois par *Bernabéu* et *Tarrach* pour une collision électron-atome neutre, et par *Kesley* et *Spruch* dans le cas d'un atome de *Rydberg*, et qui est essentiellement α/r plus petit que le terme de polarisation de *Bohr*,

• **d'autre part** par le remplacement de la correction non- adiabatique en $1/r^6$ par un terme **non-adiabatique retardé** en $1/r^7$, qui est inférieur d'un facteur $1/\alpha r$ à celui qu'il remplace. Notons que ce **remplacement**, qui n'est valable que dans le domaine asymptotique, est très analogue à celui obtenu pour la première fois par *Casimir* et *Polder*...

Remarquons encore que dans la limite où il est légitime de faire l'approximation des grandes longueurs d'onde pour décrire l'interaction des électrons du cœur avec le rayonnement, il n'apparait pas de terme quadrupolaire retardé ; pour être consistant avec le fait qu'on conserve le terme quadrupolaire statique, on devrait cependant inclure le terme quadrupolaire électrique dans l'analyse des processus à deux photons : ansi qu'on peut le vérifier aisément, l'ordre de grandeur l'effet correspondant est (au plus) α/r fois celui du terme quadrupolaire électrostatique, et quoiqu'il soit en $1/r^7$, il serait donc essentiellement α^2 plus petit que le terme en $1/r^7$ que nous avons conservé, et peut donc être omis...

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.Planck Verh.Deut.Phys.Ges. 2, 237, (1900) ; Ann.d.Phys. 4, 553 (1901)

[2] A.Einstein Ann.d.Phys. 17, 132 (1905)

[3] *cf.* par exemple les premiers chapitres de "Exp. Atomic Phys." Harnwell & Livingood McGraw-Hill (1933)

[4] W.Wollaston Phil.Trans.Roy.Soc. II, 365 (1802)

[5] J.Fraunhofer Gilbert's Ann. 56, 264 (1817)

[6] L.Foucault Ann.Chim. et Phys. 68, 476 (1866)

[7] G.Kirchhoff Ann.Chim. et Phys. 58, 254 et 59, 124 (1860)

[8] J.J.Balmer Ann.d.Phys. 25, 80 (1885)

[9] J.R.Rydberg Phil.Mag. 29, 331 (1890)

[10] J.R.Rydberg Astrophys.J. 4, 91 (1896) & Schuster Nature 55, 200, 223 (1896)

[11] Ritz Phys.Zeits. 9, 521 (1908) ; Astrophys.J. 28, 237 (1908)

[12] N.Bohr, Phil.Mag 26, 1, 476 (1913)

[13] L.M.Rutherford, Phil.Mag. 21, 669 (1911)

[14] A.Sommerfeld Ann.d.Phys. 51, 1 (1916)

[15] W.Wilson Phil.Mag. 29, 795 (1915)

[16] L.Landau et E.Lifchitz Cours de Physique Théorique – Mécanique – Ed.Mir

[17] H.C.Corben et Ph.Stehle "Classical Mechanics" Ed. Wiley (1950)

[18] V.I.Arnold Mathematical Methods of Classical Mechanics Springer V.

[19] P.Ehrenfest Ann.d.Phys. 36, 91 (1911)

[20] J.M..Burgers Ann.d.Phys. 52, 195 (1917)

[21] L.Brillouin C.R.Acad.Sc. 183, 24 (1926)

[22] H.A.Kramers Zeits.f.Phys 39, 828 (1926)

[23] G.Wentzel Zeits.f.Phys 38, 518 (1926)

[24] H.Jeffreys Proc.Lond.Math.Soc. 23, 428 (1923)

[25] Messiah – Mécanique Quantique, T.I Ed.Dunod Paris 1969

[26] Durand – Mécanique Quantique T.I Ed.Masson Paris 1970

[27] "Phase Integral Methods" - J.Heading Wiley NewYork (1962)

[28] "Asymptotic Approximations" – H.Jeffreys Oxford Un.Press (1962)

[29] N.Bohr D.Kgl.Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (Copenhague) 8/IV, 1 (1918) et Zeits.f.Phys. 2, 423 (1920)

[30] W.Wien Ann.Phys. (Leipzig) 60, 597 (1919)

[31] H.A.Kramers D.Kgl.Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (Copenhague) 8/III, 3 (1919)

[32] Cohen-Tannoudji les Houches 198 ?

[33] N.V.Afanasava, P.F.Grudzdev Opt.Spektrosk. 55, 416 (1983)

[34] H.Marxer, L.Spruch P.R.A 43, 1268 et 6108 (1991)

[35] P.S.Epstein Ann.D.Phys. 51, 168 (1916)

[36] K.Schwartzschild Berl.Ber 518 (1916)

[37] L.De Broglie Nature 112, 540 (1923)

[38] W.Heisenberg Zeits.f.Phys. 33, 879 (1925)

[39] M.Born, P.Jordan Zeits.f.Phys. 34, 858 (1925)

[40] Born, Jordan, Heisenberg Zeis.f.Phys. 35, 557 (1926)

[41] P.A.M.Dirac Proc.Roy.Soc. 109, 642 (1925)

[42] E.Schrödinger Ann.d.Phys. 79, 361 et 489 (1925)

[43] E.Schrödinger Ann.d.Phys. 80, 437 (1926)

[44] W.Pauli Zeits.f.Phys. 31, 765 (1925)

[45] C.Delaunay Th^{ie}. du Mouvement de la Lune - Mémoires 18 et 29 à l'Acad.d.Sci. (1860-1867)

[46] N.Bohr "On the quantum theory of lines spectra" part I/II (1918) - part III (1923) (Copenhague). – Trad. all. "Über die Quantentheorie der Linienspektren" Braunschweig (1923)

[47] A.Sommerfeld "Atombau und Spektrallinien" Braunschweig 1919-1924-1929-1934

[48] W.Pauli Zeits.f.Phys. 36, 336 (1926)

[49] M.J.Englefield "Group theory and the Coulomb problem" Ed. Wiley (1972)

[50] A.O.Barut, R.Raczka "Theory of Group representations and applications" Ed. PWN Varsovie (1980)

[51] C.Chardonnet Thèse de 3ème Cycle - Paris VI (1983)

[52] F.Penent Thèse de 3ème Cycle - Paris VI (1984)

[53] D.Delande Thèse d'Etat - Paris VI (1988)

[54] V.Fock Zeits.f.Phys. 98, 145 (1935)

[55] V.Bargmann Ann.Math. 48, 568 (1936)

[56] T.Yoshida P.R.A. 38, 19 (1987)

[57] Űhlenbeck, Goudsmit Naturwiss. 13, 953 (1935) Nature 117, (1926)

[58] O.Stern/W.Gerlach Zeits.f.Phys. 7, 249 (1921)- 8, 110 (1921)

[59] P.A.M.Dirac Proc.Roy.Soc. A117, 610 (1928)

[60] L.H.Thomas Nature, 11707, 514 (1926)

[61] Frenkel Zeits.f.Phys. 37, 243 (1926)

[62] W.Pauli Zeits.f.Phys 43, 601 (1927)

[63] L.Landau, E.Lifchitz "Théorie des Champs"Ed.Mir (Chap.IX)

[64] Jackson "Classical Electrodynamics" Wiley - - -

[65] P.Zeeman Phil.Mag. 43, 226 (1897)

[66] T.Preston Phil.Mag. 45, 325 (1898)

[67] F.Paschen, C.Runge Astrophys.J. 15, 235 (1902) et Phys.Zeit. 3, 441 (1902)

[68] J.Stark Ann.d.Phys 43, 965-983 (1914)

[69] Lo Surdo Accad.dei Lincei 23, 117, 143, 252, 326 (1914)

[70] H.A.Krammers Zeits.f.Phys. 3, 199 (1920)

[71] P.S.Epstein Ann.D.Phys. 50, 489 (1916)

[72] C.Blondel Thèse de 3èCycle Paris (1983)

[73] "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" H.A.Bethe, E.E.Salpeter Springer 1957 –Plenum 1977

[74] J.Larmor (1900)

[75] P.Debye Phys.Zeits. 17, 507 (1916)

[76] A.Sommerfeld Phys.Zeits. 17, 491 (1916)

[77] K.Schwartzschild Göttinger Nachr. (1903)

[78] W.Wilson Proc.Roy.Soc. 102, 478 (1922)

[79] O.W.Richardson Phil.Mag. 46, 911 (1923)

[80] D.Delande et al., C-h.Iu et al. P.R.L 66, 141 et 66, 144 (bibliographie)

[81] E.A.Solov'ev J.E.T.P. 34, 265 (1981)

[82] J.C.Gay et al. J.Phys.B. 16, L-693 (1983)

[83] E.A.Solov'ev J.E.T.P. 55, 1017 (1982)

[84] D.Farrelly, K.Krantzman P.R.A 43, 1666 (1991)

[85] Z.Dacić Gaeta, C.R.Stroud P.R.A 42, 6308 (1990)

[86] E.Schrödinger Naturwissenschaften 14, 664 (1926

[87] D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 5, 303 (1988)

[88] J.C.Gay, D.Delande, A.Bommier PRA 39, B6587 (1989)

[89] C.Léna, D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 15, 697 (1991)

[90] M.Nauenberg P.R.A. 40, 1133 (1989)

[91] J.Parker, C.R.Stroud P.R.L. 56, 716 (1986)

[92] J.A.Yeazell, C.R.Stroud P.R.L. 60, 1494 (1988)
J.A.Yeazell, M.Mallalieu, J.Parker, C.R.Stroud P.R.A. 40, 5040 (1989)
J.A.Yeazell, M.Mallalieu, C.R.Stroud P.R.L. 64, 2007 (1990)

[93] J.A.Yeazell, C.R.Stroud P.R.A. 43, 5153 (1991)

[94] L.S.Brown Am.J.Phys. 41, 525 (1973)

[95] C.Fabre Thèse d'État Paris VI 1980- Ann. de Phys. 7, 5 (1982)

[96] M.Gross Thèse d'État Paris VI 1980

[97] S.Haroche, et al. Laser Spectr. H.Wahlter Ed. Springer Verlag 1979

[98] M.Gross et al. P.R.L. 43, 343 (1979)

[99] T.F.Gallagher, W.E.Cooke P.R.L. 42, 835 (1979)

[100] T.F.Gallagher, W.E.Cooke Appl.Phys.L 34, 6 (1979)

[101] W.E.Cooke, T.F.Gallagher, P.R.A. 21, 588 (1980)

[102] E.J.Beiting et al. J.Chem.Phys. 70, 3551 (1979)

[103] J.W.Farley, W.H.Wing P.R.A. 23, 2397 (1981)

[104] C.Cohen-Tannoudji, J.Dupont-Roc, G.Grynberg Photons et Atomes Inter-éditions & CNRS Paris 1988

[105] N.Bohr Ann.d.Phys. 71, 228 (1923)

[106] D.R.Herrick P.R.A. 26, 323 (1982)

[107] J.J.Labarthe J.Phys.B 14, L-467 (1981)

[108] F.T.Arrechi, E.Courtens, R.Gilmore, H.Thomas P.R.A 6, 2211 (1972

[109] A.M.Perelomov Usp.Fiz.Nauk. 123, 23 (1977) – Sov.Phys.-Usp. 20, 703 (1977)

[110] E.P.Wigner "Group Theory and its application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" (trad.angl.) Acad. Press. New-York (1958)

[111] M.Gross, J.Liang P.R.L. 57,, 3160 (1986)

[112] L.Landau Phys.Z.d.Soviet.U. 1, 89–2, 46 (1932)

[113] C.Zenner Proc.Roy.Soc. A-137, 696 (1932)

[114] L.Landau, E.Lifchitz Cours de Physique Théorique – Mécanique Quantique – Ed.Mir 3è édition (1975)

[115] E.Majorana Nuovo Cim.52, B, 379 (1967)

[116] R.R.Freeman, D.Kleppner Phys.Rev.A 14, 1614 (1976)

[117] R.G.Hulet, D.Kleppner P.R.L 51, 1430 (1983)

[118] R.G.Hulet, E.S.Hilfer, D.Kleppner P.R.L. 55, 2137 (1985)

[119] R.F.Stebbings, C.J.Lattimer, W.P.West, F.B.Dinning, T.B.Cooke P.R.A 12, 1453 (1975)

[120] T.W.Ducas,, M.G.Littman, R.R.Freeman, D.Kleppner P.R.L. 35, 366 (1975)

[121] T.F.Gallagher, L.M.Humphrey, W.E.Cooke, R.M.Hill, S.A.Edelstein P.R.A 16, 1098 (1977)

[122] C.Lanczos Zeits.f.Phys. 65, 431 (1930) - 68, 204 (1931)

[123] M.H.Rice, R.H.Good J.Opt.Soc.Am. 52, 239 (1962)

[124] T.Yamabe, A.Tachibana, H.J.Silverstone P.R.A 16, 877 (1977)

[125] R.J.Damburg, V.V.Kolosov J.Phys.B 9, 3149 (1976)- J.Phys.B 11, 1921(1978) Opt.Comm. 24, 211 (1978) - J.Phys.B 12, 2637 (1979)

[126] H.R.Traubenberg, R.Gebauer, G.Lewin Naturwiss. 18, 417 (1930)

[127] D.S.Bailey, J.R.Hiskes, A.C.Rivière Nucl.Fusion 5, 41 (1965)

[128] W.E.Cooke, T.W.Gallagher P.R.A 17, 1226 (1978)

[129] M.G.Littman, M.M.Kash, D.Kleppner P.R.L. 41, 103 (1978)

[130] M.L.Zimmerman, M.G.Littman, M.M.Kash, D.Kleppner P.R.A. 20, 2251 (1979)

[131] J.Hare, M.Gross P.R.L 61, 1938 (1988)

[132] J.Liang Thèse - Paris VI non-publié (1986)

[133] D.Delande, J.C.Gay Europhys.L. 5, 303 (1988)

[134] M.Cheret, F.Roussel, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.Gross Europhys.L. 9, 231 (1989)

[135] F.Roussel, M.Cheret, L.Chen, T.Bolzinger, G.Spiess, J.Hare, M.Gross P.R.L 65, 3112 (1990)

[136] D.Kleppner non-publié

[137] J.Liang, M.Gross, P.Goy, S.Haroche P.R.A 33, 4437 (1986)

[138] M.Gross, J.Hare, P.Goy, S.Haroche "Frequency Standard and Metrology" Ed. A.de Marchi Procedings Springer V. (1988)

[139] M.Gross, J.Hare, P.Goy, S.Haroche "The Hydrogen Atom" Ed. G.F.Bassani, M.Inguscio, T.W.Hänsch Procedings Springer V. (1989)

[140] A.Nussenzweig, J.Hare, A.M.Steinberg, L.Moi, M.Gross, S.Haroche Europhys.L. 14, 755 (1991)

[141] Stroud, Molander J.Phys.B 19, L-461 (1986)

[142] F.Biraben, J.C.Garreau, L.Juilien Europhys.L. 2, 925 (1986)

[143] T.W.Hänsch Appl.Optics 11, 895 (1972)

[144] M.G.Littman, H.J.Metcalf Appl.Optics 17, 224 (1978)

[145] C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloë "Mécanique Quantique" 2è Ed. Hermann Paris 1977

[146]

[147] F.Biraben Opt.Comm.29, 353 (1979)

[148] Gordon Zeits.f.Phys. 48, 11 (1928)

[149] G.Breit P.R. 34, 553 (1929)-36, 383(1930)-39, 616(1932)

[150] E.Brezin, C.Itzykson, J.Zinn-Justin P.R.D. 1, 2349 (1969)

[151] L.L.Foldy, S.A.Wouthuysen P.R. 78, 29 (1950)

[152] C.Itzykson, J-B.Zuber "Quantum Field Theory" McGraw-Hill (1980) (section 2.2.4)

[153] E.Schrödinger Zeits.f.Phys. 4, 347 (1921)

[154] G.Wentzel Zeits.f.Phys. 19, 52 (1923)

[155] A.T.Van Urk Zeits.f.Phys. 13, 238 (1923)

[156] W.Heisenberg Zeits.f.Phus. 39, 499 (1927)

[157] A.A.Radzig, B.M.Smirnov Ref.Data. on Atoms, Mol.and Ions" Springer Series (1985)

[158] G.W.Kellner Zeits.f.Phys. 44, 91 (1927)

[159] E.Wigner Zeits.f.Phys. 43, 624 (1927)

[160] G.Breit P.R. 36, 383 (1930)

[161] G.Breit, F.W.Doermann P.R. 36, 1732 (1930)

[162] P.J.Luke, R.E.Meyerott, W.W.Clendenin P.R. 85, 401 (1952)

[163] D.S.Hughes, C.Eckart P.R. 36, 694 (1930)

[164]. R.H.Hughes P.R. 99, 1837 (1955)

[165] C.J.Lorentzen, K.Niemax, J.Phys.B 15, l-139 (1982)

[166] R.Mariella Appl.Phys.L. 35, 580 (1979)

[167] M.Born, W.Heisenberg Zeits.f.Phys. 23, 388 (1924)

[168] J.E.Mayer, M.G.Mayer P.R. 43, 605 (1933)

[169] C.Deutsch P.R.A 2, 43 (1970)

[170] R.R.Freeman, D.Kleppner P.R.A 14, 1614 (1976)

[171] H.B.G.Casimir, D.Polder P.R. 73, 360 (1948)

[172] J.Bernabéu, R.Tarrach Ann.Phys. 102, 323 (1976)

[173] J.Feinberg, G.Sucher J.Chem.Phys. 48, 333 (1968), P.R.A 27, 1958 (1983)

[174] E.J.Kelsey, L.Spruch P.R.A 18, 15 (1978)

[175] E.J.Kelsey, L.Spruch P.R.A 18, 1055 (1978)

[176] J.F.Babb, L.Spruch P.R.A 36, 456 (1987) et 40, 2917 (1989)

[177] C.K.Au P.R.A 34, 3568 (1986) et 38, 7(1988)

[178] T.H.Boyer P.R. 180, 19 (1969)

[179] L.Spruch Physics Today Nov.1986

[180] P.Goy, J.Liang, M.Gross, S.Haroche P.R.A 34, 2889 (1986)

[181] P.Goy, M.Gross, J.Liang, J.Hare, and S.Haroche (1987)

[182] W.E.Cooke, T.F.Gallagher, R.M.Hill, S.A.Edelstein P.R.A 16, 1141 (1977)

[183] U.Öpik J.Phys.B 2, 1411 (1969)

[184] H.D.Cohen J.Chem.Phys. 43, 3558 (1966)

[185] J.Lahiri, A.Mukherji P.R. 141, 428 (1966)

[186] D.Kolb, W.R.Johnson, P.Shorer P.R.A. (1982) et W.R.Johnson *et al.* "Atomic Data and Nuclear Data Tables" 28, 334 (1982)

[187] R.M.Glover, F.WeinholdJ.Chem.Phys. 65, 4913 (1976)

[188] L.Armstrong, S.Feneuille Adv. in Atomic and Molecular Physics

[189] S.Chandrasekhar Astrophys.J. 100, 176 (1944)

NAME :

Jean HARE

SUBJECT :

Theoretical and Experimental Study of Circular Rydberg Atoms : towards a remeasurement of the Rydberg Constant in frequency units.

ABSTRACT :

Circular Rydberg states of atoms have very peculiar properties which are studied in details in this thesis. In part I, these states are described in the framework of the semi classical theory as well as in the usual point of view of Quantum mechanics. The dynamical symmetries of hydrogenic systems are systematically exploited, since they allow us to understand clearly how these states can be prepared and preserved against various perturbations in a laboratory surrounding. In part II, experiments we have performed on circular states of lithium in view of a precise measurement of the Rydberg constant R are reported. We describe in particular a novel metthod for preparing these states, known as "the crossed fields" technique. We also analyse microwave spectroscopy experiments measuring the transition frequencies between adjacing circular states. We describe experiments performed with pulsed and continuous excitation, the latter being for various reasons more promising for the measurement of R. In part III, we present a detailed calculation of transition frequencies between circular states of lithium. Starting from the Bohr model, we take into account the effect of various small perturbations, internal as well as external and estimate them with a precision corresponding to eleven significant digits. The ordering of these perturbations is unusual, since the effect of external electric or magnetic fields is larger than the internal couplings (magnetic, relativistic, interaction of valence electron with the atomic core). The result of this calculation shows that a very precise measurement of R based on the detection of the microwave spectrum of circular Rydberg atoms of Lithium is possible.

KEYWORDS :

– Rydberg Atoms – Atoms in external fields

– Rydberg Constant – Microwave Spectroscopy

NOM :

Jean HARE

TITRE :

Étude théorique et expérimentale des Atomes de Rydberg Circulaires : vers une mesure directe de la Constante de Rydberg en unités de fréquence.

RÉSUMÉ :

Les états de Rydberg circulaires possèdent des propriétés singulières dont l'étude théorique et expérimentale fait l'objet de ce mémoire. Dans une première partie, ces états sont décrits à la fois dans le cadre de la théorie semi classique et dans le point de vue habituel de la mécanique quantique. Il est fait largement appel dans cette partie aux symétries dynamiques de l'hydrogène, qui permettent de comprendre fondamentalement comment ces états peuvent être préparés et survivre en présence de champs extérieurs variés. Dans une seconde partie, sont décrites les expériences que nous avons réalisées sur les états circulaires du Lithium en vue d'une mesure très précise de la constante de Rydberg R. Il s'agit essentiellement de la démonstration d'une nouvelle méthode de préparation de ces états, dite "en champs croisés" et de la réalisation d'une spectroscopie micro-onde de transitions entre niveaux circulaires adjacents. Nous décrivons successivement des expériences où l'excitation est impulsionnelle puis continue, ce dernier mode de préparation présentant de multiples avantages pour la mesure de R. Dans la troisième partie, un calcul détaillé des fréquences de transition entre niveaux circulaires du lithium est présenté. Partant du modèle élémentaire de Bohr, l'effet des perturbations de plus en plus fines, tant internes qu'externes à l'atome est pris en compte et évalué avec une précison correspondant à onze chiffres significatifs. La hiérarchie des perturbations à prendre en compte est inhabituelle, puisque les effets externes des champs électriques ou magnétiques appliqués sont plus grands que les effets internes (magnétiques, relativistes, couplage de l'électron de valence au coeur atomique). Le résultat obtenu permet d'envisager la détermination très précise de R à partir du spectre micro-onde expérimental.

MOTS-CLEFS :

– Atomes de Rydberg – Atomes en champs extérieurs

– Constante de Rydberg – Spectroscopie millimétrique