



HAL
open science

CORRELATIONS ELECTRONIQUES DES ETATS DOUBLE-RYDBERG DU BARYUM: CONTRIBUTIONS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

Laurence Pruvost

► **To cite this version:**

Laurence Pruvost. CORRELATIONS ELECTRONIQUES DES ETATS DOUBLE-RYDBERG DU BARYUM: CONTRIBUTIONS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES. Physique Quantique [quant-ph]. Université de Paris-Sud, 1990. Français. NNT: . tel-02963816

HAL Id: tel-02963816

<https://theses.hal.science/tel-02963816>

Submitted on 11 Oct 2020

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.

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

par

Laurence PRUVOST

Sujet :

CORRELATIONS ELECTRONIQUES DES ETATS
DOUBLE-RYDBERG DU BARYUM : CONTRIBUTIONS
EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

soutenue le 16 mai 1990 devant la commission d'examen

M. Serge HAROCHE Président
M. Pierre CAMUS
M. Jean-Pierre GAUYACQ
M. François GOUNAND
M. Pierre PILLET

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

par

Laurence PRUVOST

Sujet :

**CORRELATIONS ELECTRONIQUES DES ETATS
DOUBLE-RYDBERG DU BARYUM : CONTRIBUTIONS
EXPERIMENTALES ET THEORIQUES**

soutenue le 16 mai 1990 devant la commission d'examen

M. Serge HAROCHE Président
M. Pierre CAMUS
M. Jean-Pierre GAUYACQ
M. François GOUNAND
M. Pierre PILLET

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Aimé Cotton. Je tiens à rendre hommage à Sylvain Liberman qui m'a accueillie chaleureusement, comme il savait le faire, dans son laboratoire.

Je remercie vivement Pierre Pillet, mon directeur de thèse, Pierre Camus et Jean-Marie Lecomte qui ont guidé ce travail et m'ont fait profiter, à chaque instant, de leur compétence scientifique. Ils ont montré une grande disponibilité et ont su, avec beaucoup de patience, m'enseigner les techniques expérimentales ainsi que la théorie.

J'adresse mes remerciements à Jean-Pierre Gauyacq, François Gounand et Serge Haroche pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail.

Je remercie Serge Haroche d'avoir accepté la présidence du jury.

Serge Haroche et François Gounand ont accepté d'être rapporteurs, je leur en suis très reconnaissante.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Geneviève Hubbard pour son excellente assistance technique et pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée en réalisant l'ensemble des figures de ce mémoire.

La frappe du manuscrit a été assurée par Adeline Silvestrini. Qu'elle en soit remerciée ici.

Je tiens aussi à dire à tous mes collègues du Laboratoire Aimé Cotton combien je suis sensible à l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.



SOMMAIRE

CHAPITRE I : Introduction : les états atomiques doublement excités

| | |
|----------------------------------|-------|
| Introduction | p. 5 |
| 1. Les atomes de Rydberg | p. 7 |
| 2. Les atomes doublement excités | p. 11 |
| 3. L'excitation du cœur isolé | p. 19 |
| 4. Le choix de l'atome de baryum | p. 23 |

CHAPITRE II : Etudes expérimentales et théoriques des séries double-Rydberg autoionisantes $7p_{n'l}$ et $9d_{n'l}$

| | |
|--|--------|
| Introduction | p.33 |
| 1. Le modèle du cœur isolé : un modèle à électrons indépendants | p. 35 |
| 2. Etude expérimentale des séries autoionisantes $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$, interprétation | p. 55 |
| 3. Etude expérimentale des séries double-Rydberg $9d_{n'l}$ et interprétation | p.97 |
| Conclusion | p.113 |
| Annexe | p. 115 |
| Références | p. 117 |

CHAPITRE III : Corrélations électroniques des états double-Rydberg très excités : généralisation du modèle du cœur isolé

| | |
|--|--------|
| Introduction | p. 123 |
| 1. Etude expérimentale des séries double-Rydberg très excitées | p. 125 |
| 2. Interprétation théorique de la corrélation électronique | p.149 |
| Conclusion | p. 171 |
| Références | p. 173 |

CHAPITRE IV : Etude des séries autoionisantes $6p_{jnl}$ et $6d_{jnl}$ de grand moment angulaire

| | |
|---------------------------------|--------|
| Introduction | p. 179 |
| 1. Etude expérimentale | p. 185 |
| 2. Interprétation des résultats | p. 215 |
| Conclusion | p. 253 |
| Annexes | p. 255 |
| Références | p. 265 |

| | |
|---------------------|-------|
| CONCLUSION GENERALE | p.269 |
|---------------------|-------|

CHAPITRE I

Introduction : les états atomiques doublement excités

| | |
|---|------|
| Introduction | p.5 |
| 1. Les atomes de Rydberg | p.7 |
| 2. Les atomes doublement excités | p.11 |
| 2.1. Historique | p.11 |
| 2.1.1. Les modèles semi-classiques | p.11 |
| 2.1.1.1. Le modèle de Bohr ou du rotateur rigide | p.11 |
| 2.1.1.2. Le modèle à double orbite circulaire | p.12 |
| 2.1.1.3. Le modèle oscillant ou semi-circulaire | p.12 |
| 2.1.2. Les modèles quantiques | p.12 |
| 2.2. Les développements plus récents : le problème des systèmes à deux électrons actifs | p.13 |
| 2.2.1. L'expérience de Madden et Codling | p.13 |
| 2.2.2. Etats au dessus du seuil. Théorie de Wannier | p.14 |
| 2.2.3. Etats atomiques en dessous du seuil | p.15 |
| 2.2.3.1. Les atomes planétaires de Percival | p.15 |
| 2.2.3.2. Les traitements adiabatiques en coordonnées hypersphériques | p.15 |
| 2.2.3.3. La formule de Bohr-Rydberg | p.16 |
| 2.2.3.4. Classification des états doublement excités | p.17 |
| 2.3. Conclusion | p.18 |
| 3. L'excitation du cœur isolé | p.19 |
| 4. Le choix de l'atome de baryum | p.23 |
| Références | p.25 |



INTRODUCTION

Le travail que nous présentons est consacré à l'étude des états atomiques doublement très excités ou double-Rydberg de l'atome de baryum. Un atome double-Rydberg constitue le prototype d'un système à trois corps : le cœur doublement chargé et les deux électrons excités. Les électrons excités possèdent une faible énergie de liaison et les niveaux d'énergie des états double-Rydberg sont situés à une fraction d'électron-Volt au dessous de la limite d'ionisation double de l'atome. Ces états, dont les niveaux d'énergie se situent bien au delà de la première limite d'ionisation, possèdent des propriétés d'autoionisation.

La motivation de l'étude des états double-Rydberg est d'analyser des situations où le comportement de chacun des deux électrons excités ne peut être compris "dans un modèle hydrogénoïde" : c'est-à-dire dans un modèle à électrons indépendants. En d'autres termes on recherche des situations où la corrélation entre les "mouvements" des deux électrons devient essentielle pour la compréhension de la physique du système. Il s'agit là d'un problème ancien de la physique atomique qui, aujourd'hui encore, n'est pas complètement compris et résolu.

Lorsqu'a débuté ce travail, les résultats expérimentaux concernant les atomes double-Rydberg proprement dits étaient encore peu nombreux [1,2] et aucun effet de corrélation électronique, du moins pour les expériences mettant en oeuvre une excitation laser, n'avait été mis en évidence. Sur le plan théorique, de nombreux articles, qui ne se trouvent pas tous en référence dans ce travail, avaient abordé ce problème. On peut très grossièrement les séparer en deux catégories, ceux qui considèrent des modèles à électrons indépendants et qui se rattachent à la théorie du défaut quantique et ceux qui a priori prennent en compte la corrélation entre les deux électrons. Le lien entre ces deux types d'approche n'est en général pas abordé.

Pour se fixer les idées, on peut distinguer deux classes très différentes d'états double-Rydberg, selon les énergies respectives d'excitation des deux électrons.

Dans la première classe d'états, l'excitation des deux électrons est très différente. On peut considérer une image classique de l'atome A, formé d'un ion doublement chargé A^{++} autour duquel se meuvent deux électrons excités sur des orbites de rayons moyens très différents. L'électron le moins excité, sur l'orbite la plus interne, est essentiellement soumis à l'attraction du cœur A^{++} et est peu affecté par la présence de l'électron le plus excité, sur l'orbite la plus externe, très éloignée. En première approximation l'électron interne est celui d'un ion A^+ excité dans un état de Rydberg que l'on désigne donc par les nombres quantiques principal et de moment cinétique orbital soit Nl_1 . L'électron le plus excité est soumis à l'attraction du cœur A^{++} mais écranté d'une charge par l'électron le plus interne qui se meut plus rapidement autour du cœur. Très grossièrement, on peut dire que l'électron externe est soumis au potentiel d'un cœur A^+ excité et peut être décrit comme un électron de Rydberg de l'atome neutre A. On lui attribue les nombres quantiques principal n' et de moment cinétique

orbital l_2 . L'état double-Rydberg de l'atome neutre est noté spectroscopiquement $Nl_1n'l_2$ avec $N \ll n'$. Cette classe d'états double-Rydberg ne doit pas présenter a priori de corrélation importante entre les électrons.

La deuxième classe d'états est celle où l'excitation des deux électrons est comparable, c'est-à-dire avec la notation précédente $N \sim n'$. La description précédente ne convient plus et les nombres quantiques introduits sont certainement très mal adaptés. On possède peu d'informations d'ordre expérimental sur ce type d'états excités [3,4], que l'on ne sait pas créer par excitation laser. Théoriquement il faut tenir compte de la corrélation entre les deux électrons, pour comprendre les propriétés physiques d'un tel système.

La contribution expérimentale et théorique de notre travail à l'étude des états double-Rydberg concerne l'évolution de ces états depuis une situation $N \ll n'$ où les électrons ne sont pas corrélés vers une situation $N \sim 0,5 n'$ où des effets liés à la corrélation électronique apparaissent. Cette situation intermédiaire entre des états double-Rydberg de type $N \ll n'$ et $N \sim n'$ a pu être étudiée pour des états très excités $N \sim 25$ (chapitre III) et aussi de grand moment angulaire l_2 (chapitre IV).

Dans ce chapitre introductif nous allons présenter sans entrer dans les détails, l'historique et les articles expérimentaux et théoriques, que nous pensons les plus importants, concernant les états doublement excités, pour nous permettre de situer plus précisément le cadre de notre étude. Auparavant, dans un premier paragraphe nous allons brièvement rappeler les propriétés des atomes de Rydberg qui interviennent dans notre étude, comme état relais dans les processus d'excitation mais surtout comme modèle de base de toutes nos interprétations théoriques. Dans un second paragraphe nous exposons quelques étapes dans l'évolution des théories et des expériences concernant les états doublement excités. Dans un troisième paragraphe, nous présentons la méthode d'excitation laser, dite du cœur isolé [5], qui est utilisée pour créer les états double-Rydberg dans nos expériences. Finalement après avoir justifié le choix de l'élément baryum dans nos expériences, nous donnons le plan général de ce mémoire.

1. LES ATOMES DE RYDBERG

La physique des atomes très excités à un électron a été et est encore un domaine très étudié. A l'origine il s'agissait de l'étude spectroscopique de ces états. Depuis l'avènement des lasers, si les études spectroscopiques gardent une place importante, le champ d'étude s'est considérablement élargi [6 à 8]. Les atomes de Rydberg sont des systèmes physiques très simples à un électron très excité. La grande distance de l'électron au cœur de l'atome lui confère un comportement hydrogénoïde. Ses propriétés s'expriment par des lois simples fonctions des nombres quantiques n , l et m associés à l'état de Rydberg. Certaines d'entre elles sont données dans le tableau (I.1). La faible énergie de liaison de l'électron excité $1/2n^2$ u.a. rend l'édifice particulièrement sensible à toute action extérieure. Il existe en quelque sorte une loi d'échelle qui permet par exemple d'étudier l'interaction entre un atome et un champ électrique, magnétique ou électromagnétique dans des conditions qui ne seraient pas réalisables en laboratoire pour un atome habituel [6 à 8]. De la même façon la "taille" des atomes de Rydberg conduit par exemple dans des collisions à de très grand paramètre d'impact [9] ou encore le très fort couplage entre un atome de Rydberg et le champ électromagnétique permet d'observer des effets purement quantiques concernant à la limite l'interaction d'un atome avec le champ d'un seul photon [10].

Les premières observations expérimentales d'atomes très excités remontent au début du siècle dernier [11,12]. Ce n'est qu'en 1885 que la notion de série apparaît réellement, lorsque Balmer, ayant analysé la régularité des raies d'émission de la vapeur d'hydrogène, propose une loi empirique permettant de caractériser la variation du nombre d'ondes de chaque raie en fonction de l'entier qui lui est associé [13]. En 1889, Rydberg [14] donne une forme plus générale de la loi empirique, qui permet d'interpréter les observations de Balmer et aussi celles de Leveing et Dewar sur le sodium et le magnésium [15]. *La loi de Rydberg* donne le nombre d'ondes σ de la $n^{\text{ième}}$ raie d'une série par :

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{R}{(n-\mu)^2}$$

où R est la constante de Rydberg et σ_0 et μ deux constantes spécifiques de la série.

Il faut attendre le modèle de Bohr [16] puis Schrödinger, Born et Heisenberg [17,18] pour comprendre que n est le nombre quantique principal de l'électron excité et μ le défaut quantique de la série, qui est lié à la taille du cœur de l'atome, à la pénétration de l'électron dans celui-ci et aussi à la polarisation de ce cœur.

Avant les années 60, les atomes de Rydberg préparés en laboratoire possédaient des nombres quantiques n inférieurs à 20. La mise au point des sources lasers accordables a

| propriété | variation avec n | ordre de grandeur | |
|---|------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | n~1 | n~30 |
| énergie de liaison | $1/n^2$ | 10^5 cm^{-1} | 100 cm^{-1} |
| intervalle entre deux niveaux consécutifs | $1/n^3$ | 10^5 cm^{-1} | 3 cm^{-1} |
| rayon moyen de l'orbite | n^2 | 1 Å | 1000 Å |
| durée de vie | n^3 | 1 ns | 30 μs |
| structure fine | $1/n^3$ | 10^2 cm^{-1} | $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| champ électrostatique ionisant | $1/n^4$ | 10^8 Vcm^{-1} | 10^2 V.cm^{-1} |

Tableau I.1 : Principales propriétés des états de Rydberg et leur loi de variation suivant n.

permis de produire des états de plus grand nombre quantique n (pouvant atteindre $n \sim 500$ [19]) et de réellement étudier les propriétés de ces états.

Expérimentalement, pour préparer un état de Rydberg de grand nombre quantique principal, on utilise une excitation laser à un ou plusieurs échelons à partir de l'état fondamental de l'atome ou d'un état métastable. Cette technique est très sélective. L'état le plus excité qu'elle permet d'atteindre dépend de la résolution spectrale du laser. Les expériences sont réalisées dans des cellules de gaz ou alors sur des jets atomiques, qui permettent de s'affranchir des phénomènes d'élargissement (Doppler et collisionnel) et d'atteindre sélectivement des états très excités.

La détection des atomes de Rydberg passe en général par leur ionisation sélective. La technique utilisée dépend du nombre quantique principal. Pour les expériences réalisées en cellule, lorsque n est inférieur à 30, l'ionisation se fait par décharge électrique (détection par effet photogalvanique), lorsque n est plus grand ($30 \leq n \leq 100$) on préférera analyser la polarisation de l'environnement en champ faible (diode thermoionique) [20]. Si l'on travaille sur un jet atomique, l'ionisation est le plus souvent réalisée par une impulsion de champ électrique ou éventuellement par photoionisation ou ionisation par champ micro-onde.

Actuellement, les atomes de Rydberg font encore l'objet de nombreuses études. Nous pouvons citer par exemple les atomes dits "circulaires" pour lesquels $l=n-1$ et $m=\pm l$ qui possèdent un électron excité très localisé autour d'une orbite circulaire classique de grand rayon [21 à 23].

Citons également les très nombreux travaux sur les atomes de Rydberg en présence de champ magnétique [24] ou micro-onde [25,26] qui peuvent présenter des situations, qui en dynamique classique, ont un comportement chaotique et dont "l'équivalent quantique" pose un problème très fondamental [27].

Dans nos expériences nous excitons dans une première étape l'atome de baryum dans un état de Rydberg, point de départ avant la création d'un état double-Rydberg. Avant de présenter la méthode d'excitation dite du cœur isolé que nous utilisons, nous allons faire une courte revue des études théoriques et expérimentales concernant les systèmes à deux électrons actifs, parmi lesquelles on pourra mieux situer celles concernant les états appelés "double-Rydberg".

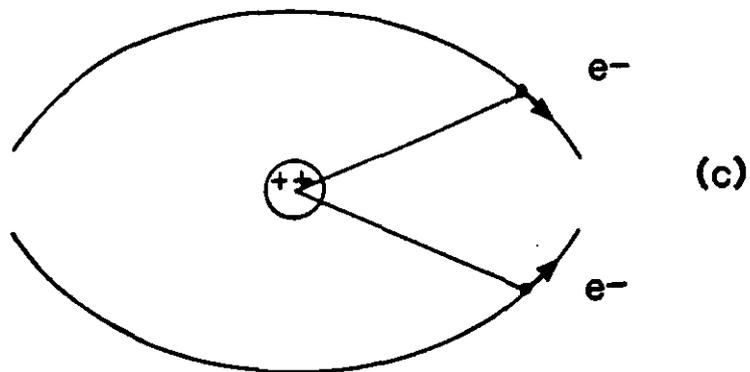
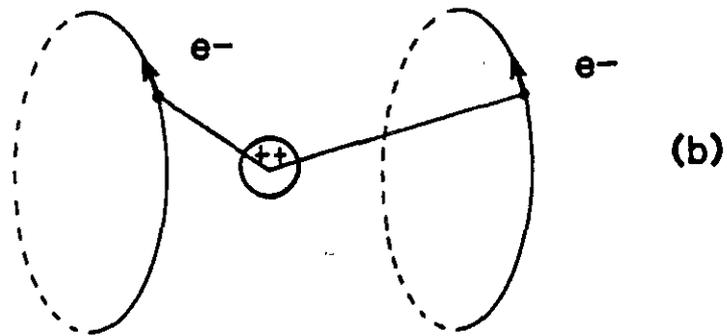
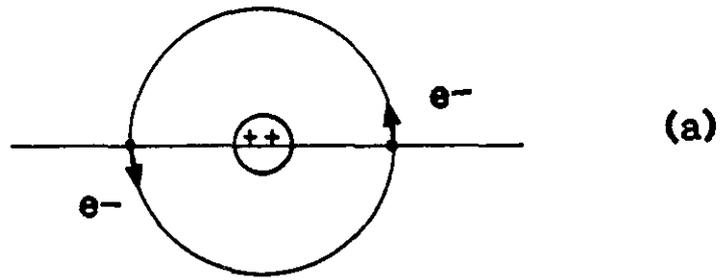


Figure I.1 : modèles semi-classiques de Bohr, du rotateur rigide (a), à double orbite circulaire (b) et semi-circulaire oscillant (c).

2. LES ATOMES DOUBLEMENT EXCITES

Nous allons tout d'abord présenter succinctement quelques modèles théoriques décrivant la corrélation dans un système à deux électrons actifs et mentionner quelques expériences qui les illustrent.

2.1. HISTORIQUE

Dès 1920, des modèles basés sur les approches semi-classiques ou quantiques ont été proposés. Nous avons choisi trois exemples d'approches semi-classiques développés par Bohr ou ses collaborateurs, et nous mentionnons aussi l'approche quantique perturbative de Heisenberg, que nous utilisons au chapitre IV de ce travail.

2.1.1. Les modèles semi-classiques

Le succès de l'atome de Bohr pour l'hydrogène n'a pas été suivi de celui d'un modèle équivalent pour l'atome d'hélium. Nous mentionnons ici trois tentatives pour construire un tel modèle. Outre leur intérêt historique, ces modèles simples ont souvent été repris pour donner une image des corrélations électroniques des atomes double-Rydberg. Nous ne connaissons pas de publications, signées par Bohr, concernant ces modèles qui ont été décrits par Langmuir [28] et Kramers [29].

2.1.1.1. *Le modèle de Bohr ou du rotateur rigide*

Le premier modèle est attribué à Bohr par Langmuir [28]. Les deux électrons sont en mouvement sur une même orbite circulaire de manière diamétralement opposée (fig. I.1a). En quantifiant le moment cinétique total, il est possible de montrer que l'énergie de liaison W_i pour chaque électron se met sous la forme :

$$W_i = - \frac{49}{16n^2} R$$

où R est la constante de Rydberg et n l'entier qui quantifie le moment cinétique. On obtient une énergie de $-6,13 R$ pour le fondamental par rapport à la limite d'ionisation double à comparer à la valeur expérimentale de $-5,81 R$ [30].

2.1.1.2. Le modèle à double orbite circulaire

Le système décrit par Langmuir [28] est schématisé sur la figure (I.1b). Les deux électrons tournent en phase sur des orbites circulaires identiques, de plans parallèles situés à égale distance de part et d'autre du cœur He^{2+} (l'axe joignant les centres des cercles passant par le cœur He^{2+}). L'énergie totale du système vaut :

$$W = -\frac{27}{8n^2} R$$

où n est toujours le nombre de quantification du moment cinétique total. L'énergie de l'état fondamental par rapport au seuil d'ionisation double vaut : $-3,375 R$. On peut conclure immédiatement qu'un tel modèle est instable en comparant cette énergie à celle du fondamental $-4 R$ de l'ion hydrogénoïde He^+ . Ce système et le système précédent ont été discutés par Klar pour décrire la corrélation du système double-Rydberg [31].

2.1.1.3. Le modèle oscillant ou semi-circulaire

Ce second modèle proposé par Langmuir étudie des mouvements équatoriaux des électrons, sur des portions d'ellipses (fig.I.1c). Lorsque les électrons arrivent au bout de la portion d'ellipse, ils rebroussement chemin à cause de leur répulsion réciproque. Dans ce cas, l'énergie totale du système est donnée par :

$$W = -\frac{5,8911}{n^2} R$$

L'état fondamental qui est à $-5,8911 R$ par rapport au seuil d'ionisation double a une valeur proche de la valeur expérimentale.

2.1.2. Les modèles quantiques

Les développements et les succès de la mécanique quantique ont rendu sans objet les approches semi-classiques. Les calculs basés sur le mélange des configurations permettent la classification des niveaux des atomes et la détermination de leur fonction d'onde. La physique des états doublement excités reste cependant beaucoup moins bien comprise que celle des états où un seul électron est excité. Jusqu'aux années soixante, on disposait de peu de données expérimentales sur les états doublement excités au delà du premier seuil d'ionisation [32]. Sur le plan théorique on peut citer l'article de Heisenberg déjà ancien [33] qui traite le cas de

l'atome d'hélium doublement excité en terme d'électrons quasi-indépendants : un électron "hydrogène" plus un cœur He⁺ excité. L'interaction des deux électrons est traité de manière perturbative. Nous reviendrons sur cette approche au chapitre IV, qui reste bien adaptée lorsque l'électron le plus excité possède un grand moment angulaire.

2.2. LES DEVELOPPEMENTS PLUS RECENTS : LE PROBLEME DES SYSTEMES A DEUX ELECTRONS ACTIFS

Avec l'expérience de Madden et Codling en 1963 sur l'atome d'hélium et la mise en évidence de l'importance de la corrélation entre les deux électrons [34], le sujet des états doublement excités connaît un renouveau sur le plan expérimental et théorique. A la même époque les développements de la théorie de Wannier concernant l'ionisation au seuil par impact électronique [35] ont induit plusieurs expériences pour étudier la corrélation entre l'électron d'impact et l'électron éjecté. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'états corrélés dont l'énergie est supérieure au seuil d'ionisation. Ils ont suscité de nombreux travaux théoriques pour des états atomiques diexcités corrélés situés en énergie au dessous du seuil d'ionisation double. L'expérience de Buckman et al [3,4] sur l'ion He⁻ a permis de mettre en évidence ce type d'états. Nous allons brièvement développer ces différents points.

2.2.1. L'expérience de Madden et Codling

Cette expérience [34] analyse le spectre d'absorption de l'atome d'hélium dans le domaine du rayonnement synchrotron compris entre 180 Å et 470 Å. Deux séries autoionisantes, l'une forte, l'autre faible, ont été observées sur trois qui étaient attendues. Dans un modèle à électrons indépendants deux seulement sont prévues : les séries 2snp et 2pns dont le premier membre est l'état 2s2p et qui convergent vers l'état dégénéré de l'ion He⁺ de nombre quantique principal N=2.

L'interprétation des deux séries a été faite par Cooper, Fano et Prats [36] en considérant que les fonctions d'onde des états 2snp et 2pns sont très mélangés à cause de l'interaction des deux électrons. Ces auteurs ont introduit deux séries notées $|+\rangle_n$ et $|-\rangle_n$ définies par :

$$|\pm\rangle_n = 1/\sqrt{2} \left[|2snp\rangle_n \pm |2pns\rangle \right]$$

et montrent que la série $|+\rangle_n$ est beaucoup plus intense que la série $|-\rangle_n$ en raison du recouvrement de la fonction d'onde $|+\rangle_n$ avec celle du fondamental 1s². Ceci montre que la probabilité pour que les deux électrons s'approchent ensemble du noyau est plus grande dans l'état $|+\rangle_n$ que dans l'état $|-\rangle_n$ où ils restent localisés à l'extérieur.

Des calculs ultérieurs dans un formalisme à électrons non indépendants ont montré que la série 2pnd était très mélangée à la série $1 \rightarrow n$ [37]. Cette expérience marque une date dans l'étude des états diexcités puisqu'elle constitue une première évidence d'un phénomène de corrélation entre les électrons.

2.2.2. Etats au dessus du seuil. Théorie de Wannier

Pour étudier de fortes corrélations électroniques l'approche en terme d'électrons indépendants est inopérante. Wannier étudie théoriquement l'ionisation d'atomes ou d'ions positifs par impact électronique, à l'aide d'un faisceau incident d'électrons d'énergie légèrement supérieure à l'énergie nécessaire à l'ionisation de la cible [35]. On a :



Il s'intéresse aux états libres d'énergie supérieure à ce seuil d'ionisation. La théorie qu'il a développée prévoit l'existence de fortes corrélations dans l'état final entre les deux électrons de faible énergie cinétique, soumis au potentiel de l'ion positif A^+ qui s'échappent simultanément à l'issue de la collision.

Wannier part d'une analyse classique du potentiel qui décrit le système à trois corps, dans le cas où les deux électrons sont libres. Ce potentiel s'écrit :

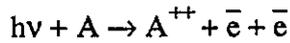
$$-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (I.1)$$

où r_1 et r_2 sont les distances qui séparent les deux électrons du centre positif A^+ et r_{12} la distance qui sépare les deux électrons.

Sans entrer plus dans les détails, la théorie de Wannier prévoit d'une part que les deux électrons s'échappent simultanément en restant corrélés ($r_1 = -r_2$) tout au long de leur fuite et d'autre part que la section efficace de la collision varie au dessus du seuil d'ionisation avec l'excès d'énergie E comme E^r , où r est un exposant positif qui dépend de l'état de charge du cœur attractif. Si celle-ci vaut 1, le paramètre r est égal à 1,127. Cette étude a été développée par de nombreux auteurs pour diverses situations expérimentales [38,41]. Deux grands types d'études expérimentales se rattachent à cette théorie de seuil ;
l'ionisation par un impact électronique :



et aussi la photoionisation double :



Plusieurs expériences ont confirmé la loi de seuil de Wannier. Les dernières expériences les plus probantes pour la théorie de Wannier sont celles d'ionisation par impact électronique réalisées sur l'atome d'hélium par Hammond et al d'une part [42] et P. Selles et al d'autre part [43,44] et plus récemment celle de double photoionisation de l'argon par rayonnement synchrotron réalisée par P. Lablanquie et al [45].

Ces résultats conduisent naturellement à se poser la question de l'existence de corrélations électroniques pour des états situés en dessous du seuil d'ionisation.

Dans ce paragraphe nous avons choisi d'exposer quelques approches théoriques pour décrire des états liés, d'énergie inférieure à celle du seuil d'ionisation double, où deux électrons sont très excités.

2.2.3. Etats atomiques en dessous du seuil

2.2.3.1. Les atomes planétaires de Percival

Percival a introduit le concept d'atome planétaire [46]. Il s'agit d'un atome possédant au moins deux électrons excités, dont l'état présente un recouvrement négligeable avec celui de l'état fondamental de l'atome ou avec les premiers états excités. Il s'en suit qu'il est difficile d'obtenir de tels états par une excitation directe à un seul photon optique à partir des états peu excités.

Pour étudier les propriétés des états planétaires Percival utilise la mécanique classique puis la quantification E. B. K. (Einstein-Brillouin-Keller) qui est une extension de la quantification de Bohr-Sommerfeld à plusieurs degrés de liberté. Chaque état planétaire appartient à une série et est désignée par un demi-entier impair ν qui quantifie son énergie qui varie comme $1/\nu^2$ ($\nu=1/2, 3/2, 5/2, \dots$). L'énergie ne dépend que de la charge de l'ion grand-parent obtenu en enlevant les deux électrons et non de la structure parentale du cœur. La théorie de Percival prévoit aussi pour ces états, une grande durée de vie qui varie comme $\nu^3 e^{\nu}$ et qui atteindrait déjà la microseconde pour $\nu=7/2$. La déexcitation de ces états se ferait radiativement vers un autre état planétaire. Percival propose d'observer expérimentalement ces états par analyse de la très faible perte d'énergie d'un faisceau d'électrons en collision avec de tels atomes.

2.2.3.2. Les traitements adiabatiques en coordonnées hypersphériques

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la résolution de l'équation de Schrödinger du système à trois corps qui décrit l'hélium en utilisant le système des coordonnées

hypersphériques [47 à 52]. On définit l'hyper-rayon R du système qui caractérise sa taille par :

$$R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$$

l'angle α tel que :

$$\alpha = \tan^{-1}(r_1/r_2)$$

et l'angle θ_{12} entre les deux vecteurs positions r_1 et r_2 , qui décrit la situation géométrique du système de trois particules.

L'équation de Schrödinger dans ce système de coordonnées n'est pas séparable, la méthode adiabatique consiste à séparer les mouvements liés à R d'une part, et à α et θ_{12} d'autre part, et à supposer que la fonction d'onde varie lentement avec R. On résout alors le problème en fonction des angles α et θ_{12} , à R fixé. Les fonctions paramétrées par R, montrent une variation en θ_{12} rapide autour de la valeur π ce qui implique un confinement des états pour cette configuration. Cette conclusion a permis de concevoir des modèles simples possédant cette propriété, par exemple le modèle linéaire de Matveev [53] ou le modèle de Klar [31]. Ces modèles ont permis de caractériser ce que l'on appelle des corrélations fortes.

D'autres approches adiabatiques, un peu différentes, comme le modèle moléculaire de Rost et Briggs [54] se rattachent à cette démarche ou encore celui de Ezra et Berry [55].

2.2.3.3. La formule de Bohr-Rydberg

En se plaçant au voisinage du point dit "de Wannier" ($r_1 = -r_2$) pour des électrons liés, plusieurs auteurs [56,57] ont établi pour des états, où l'excitation des deux électrons est équivalente, une formule appelée Bohr-Rydberg [57] que l'on trouve sous plusieurs formes par exemple :

$$E = I - \frac{1}{2} \frac{Z_0}{\left(n + \frac{5}{2} - \delta\right)^2} \quad (I.3)$$

où n est le nombre quantique entier qui caractérise l'état de la paire d'électrons, δ est assimilé à un défaut quantique de la série et Z_0 la charge modifiée liée à la charge Z du cœur par :

$$Z_0 = 2\sqrt{2} (Z-1/4)$$

Si le cœur n'est pas ponctuel on tient compte de l'écrantage en remplaçant Z par $Z-\sigma$ où σ est la constante d'écran. Cette formule a obtenu des confirmations expérimentales [3,4] et a permis

une analyse quantitative des coefficients δ et Z_0 [58]. La méthode de la matrice R ou les méthodes Hartree-Fock multiconfigurationnelles permettent de retrouver des formules équivalentes et de prédire la valeur des paramètres [58 à 60].

2.2.3.4. Classification des états doublement excités

Une étude des symétries du hamiltonien à trois corps, à l'aide de la théorie des groupes (ici O_4) a permis à Herrick et Sinanoglu [61], puis Lin [62] de proposer deux nouveaux nombres quantiques K et T pour désigner un état doublement excité. Dans la base associée le terme d'interaction coulombienne $1/r_{12}$ prend une forme simple "quasi-diagonale" [61 à 63]. K et T définissent les états de groupe O_4 et peuvent être reliés aux deux combinaisons linéaires des moments cinétiques orbitaux individuels de chaque électron, l_1 et l_2 et de leur vecteur de Runge-Lenz a_1 et a_2 [61] :

$$\frac{1}{2} (l_1 + l_2) \pm \frac{1}{2} (a_1 - a_2)$$

qui définissent le groupe O_4 .

K donne une mesure de la projection $\langle r_{<} \cdot r_{>} \rangle$ du rayon vecteur de l'électron interne $r_{<}$ sur le rayon vecteur de l'électron externe $r_{>}$. T est proportionnel à $\langle (L \cdot r_{>})^2 \rangle$ où L est le moment angulaire total des deux électrons. Si N et n sont les nombres quantiques associés à chaque électron ($N < n$) on a :

$$0 \leq T \leq \min (L, N-1)$$

et

$$\pm K = N-T-1, N-T-3, \dots 1 \text{ ou } 0.$$

Les états tels que $L=0$ et $T=0$ ont des symétries bien particulières [62,64].

Lorsque l'on adopte un traitement adiabatique (§ 2.2.3.2) avec ces nombres quantiques, on utilise souvent $v=1/2(N-1-K)$ qui varie de 0 à N-1 et qui est à rapprocher d'un nombre quantique vibrationnel en physique moléculaire.

Les états doublement excités sont notés :

$$n(K,T)_N^{2S+1} L^\pi \text{ ou } n(v,T)_N^{2S+1} L^\pi$$

où S est le spin total qui vaut 0 ou 1 et π la parité.

Un calcul de diagonalisation tronquée a permis de caractériser les états 1P_1 de l'hélium à l'aide de ces nombres quantiques jusqu'à $N=5$ [65]. Une autre notation a ensuite été introduite par

Lin [66,67] après avoir défini un nouveau nombre quantique A à partir de la parité, du spin et de T :

$$A = \pi(-1)^{S+T} \quad \text{si } K > L-N$$

et $A = 0 \quad \text{si } K \leq L-N$

Les valeurs de A sont directement liées à la corrélation. Lorsque $A=0$ la corrélation est faible, si $A=1$ ou -1 elle devient importante. Les états peuvent alors être notés :

$$n(K,T)_N^A \quad 2S+1 \quad L \quad \pi$$

2.3. CONCLUSION

Parmi tous ces modèles qui prévoient l'existence d'états très corrélés près du seuil d'ionisation, seule la théorie de Wannier, qui traite des états au dessus du seuil, a reçu une confirmation expérimentale [42 à 45].

Pour les états situés en dessous du seuil d'ionisation, quelques expériences [3,4] ont mis en évidence des résonances correspondant à des états doublement excités pouvant présenter une forte corrélation électronique. Les techniques collisionnelles utilisées sont cependant d'une résolution limitée en énergie et des expériences nouvelles sont encore nécessaires pour comprendre complètement le phénomène de corrélation entre les deux électrons excités. Les techniques de spectroscopie par laser sur jet atomique sont beaucoup plus résolventes et permettent d'exciter les états doublement excités autoionisants ou états double-Rydberg. Ce travail présente un certain nombre de résultats sur ce sujet, où des effets de corrélations entre électrons ont pu être mis en évidence même si ceux-ci ne correspondent pas encore à la corrélation des états "de Wannier" (excitations des deux électrons équivalentes). Nos expériences utilisent une méthode d'excitation laser séquentielle des électrons dite du cœur isolé que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

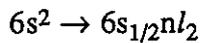
3. L'EXCITATION DU CŒUR ISOLE

La méthode du cœur isolé (Isolated Core Excitation) trouve son fondement dans le modèle à électrons indépendants, dans lequel un électron au moins est porté sur une orbite de grand rayon.

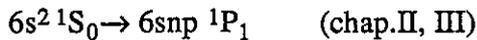
Elle a été proposée par Freeman et Kleppner en 1976 [68] et utilisée pour la première fois par Cooke et al en 1978 [5] pour étudier les séries autoionisantes $5pnl$ du strontium.

Il s'agit d'une méthode d'excitation séquentielle en *deux étapes* séparées dans le temps. Au cours de chaque étape on excite l'un des électrons et l'on suppose que l'autre reste spectateur.

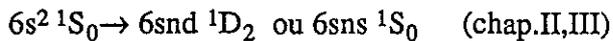
La *première étape* de l'excitation consiste à amener l'atome depuis son état fondamental dans un état de Rydberg nl_2 de grand nombre quantique principal n . (fig. I.2). Pour l'atome de baryum que nous utilisons, il s'agit de l'excitation depuis l'état fondamental $6s^2$ vers l'état de Rydberg $6s_{1/2}nl_2$:



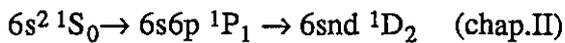
On utilise dans ce travail soit une excitation directe par absorption d'un photon :



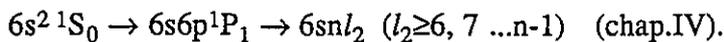
soit une excitation par absorption de deux photons identiques :



soit une excitation en échelon via le niveau $6s6p \ ^1P_1$:



ou encore une excitation en échelon via le niveau $6s6p \ ^1P_1$ couplée à une méthode de débranchement adiabatique du champ électrique ou de "Stark switching" permettant d'obtenir un état de Rydberg de grand moment angulaire :



La durée de vie d'un atome de Rydberg $6s_{1/2}nl_2$ est grande, de l'ordre de $10 \mu s$ lorsque le nombre quantique principal n vaut 20. Elle laisse ainsi largement le temps, avant que l'atome se déexcite par émission spontanée, de porter l'autre électron de valence dans un état plus

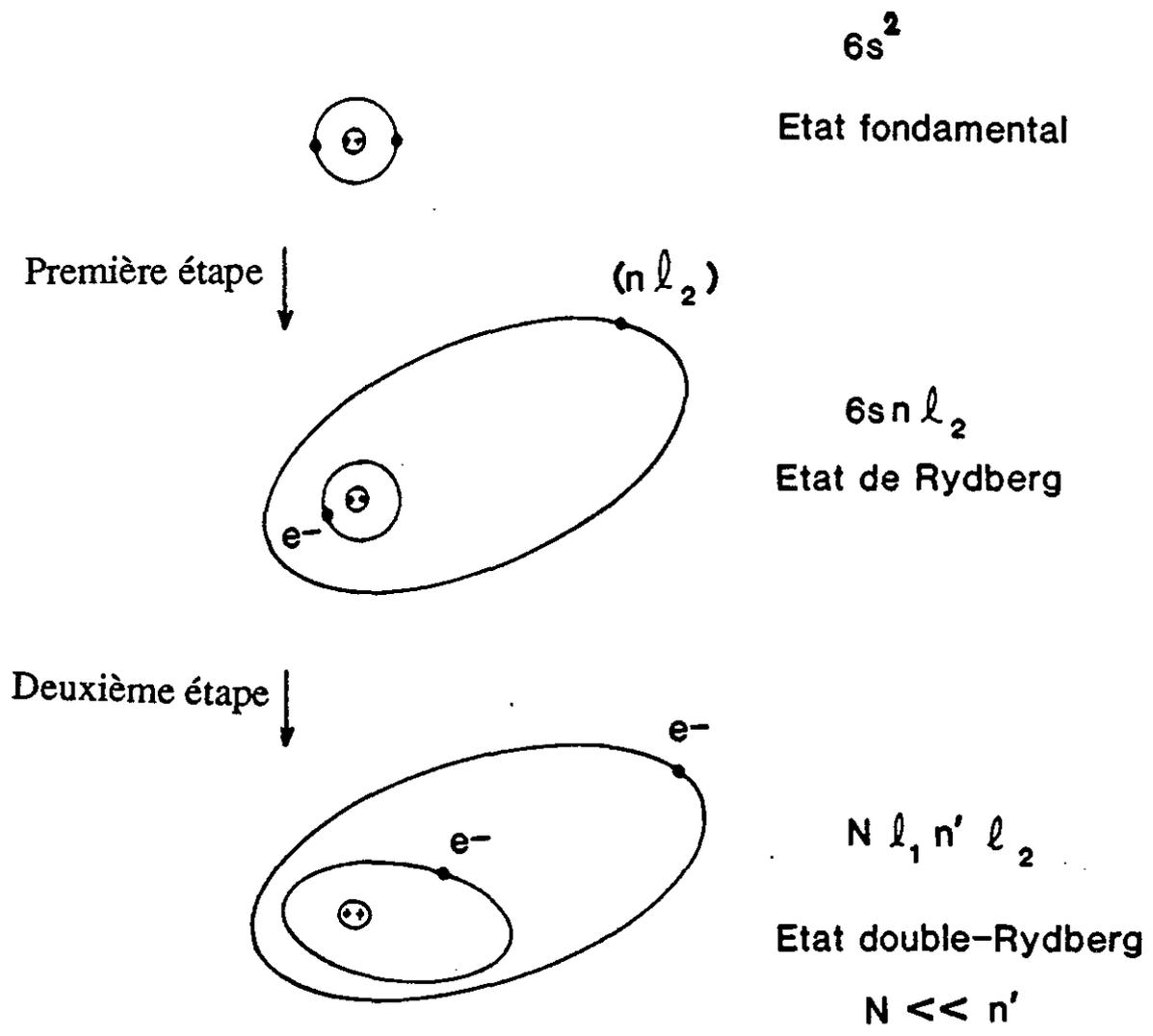


Figure I.2 : Excitation du cœur isolé, illustrée à l'aide d'images classiques utilisant l'orbite moyenne des électrons.

excité. Pour l'atome de baryum il s'agit de l'excitation de l'électron de valence 6s dans un état Nl_1j_1 , qui constitue la *seconde étape* de la méthode du cœur isolé. L'état obtenu est noté $Nl_1j_1n'l_2$, où n' est en général très peu différent de n :

$$6s_{1/2}nl_2 \rightarrow Nl_1j_1n'l_2.$$

Dans nos expériences nous utilisons soit une excitation par absorption d'un photon comme les excitations :

$$\begin{aligned} &6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{1/2}n'd \\ \text{et } &6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{3/2}n'd \quad (\text{chap. II}) \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} &6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{1/2}nl_2 \quad l_2 = 5, 6, \dots, n-1 \\ &6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl_2 \quad l_2 = 5, 6, \dots, n-1 \quad (\text{chap. IV}), \end{aligned}$$

(il ne sera pas nécessaire dans ce cas de distinguer n et n')

soit une excitation par absorption de deux photons identiques comme les excitations :

$$6s_{1/2}nl_2 \rightarrow 9dn'l_2 \quad (l_2 = s, p, d) \quad (\text{chap. II})$$

ou

$$\begin{aligned} &6s_{1/2}np \rightarrow Ndn'p \quad (N \sim 25) \\ &6s_{1/2}np \rightarrow Nsn'p \quad (N \sim 25) \quad (\text{chap. III}) \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} &6s_{1/2}nl_2 \rightarrow 6d_{3/2}nl_2 \quad l_2 = 5, 6, \dots, n-1 \\ &6s_{1/2}nl_2 \rightarrow 6d_{5/2}nl_2 \quad l_2 = 5, 6, \dots, n-1 \quad (\text{chap. IV}) \end{aligned}$$

Une excitation avec l'absorption de deux photons différents [69] ou une excitation en échelon [70 à 72] ont aussi été utilisées dans d'autres expériences.

L'électron externe, qui a été porté dans un état de Rydberg très excité, est peu perturbé lorsque le second électron est excité, d'où le terme d'excitation du cœur isolé. L'excitation du cœur ionique a lieu en présence d'un électron de Rydberg externe, quasi-spectateur. L'état final de l'atome est un état $Nl_1n'l_2$ dans lequel n' est en général peu différent de n . La

photoionisation directe de l'électron de Rydberg au cours de la seconde étape d'excitation est très peu efficace et ne perturbe pas nos expériences.

Les états doublement excités obtenus sont situés bien au delà de la première limite d'ionisation $Ba^+6s_{1/2}$ et présentent donc en général une forte probabilité d'ionisation spontanée ou *autoionisation*. Le temps caractéristique d'un tel processus est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Il se pose immédiatement la question de la détection de tels états, une fois qu'ils ont été créés. Il est clair que dans la plupart des expériences, ces états ne sont pas détectés directement mais via leurs produits d'autoionisation. Les produits d'autoionisation sont un ion Ba^+ dans un état N_0l_0 d'énergie inférieure à celle de l'état double-Rydberg départ $Nl_1n'l_2$ et un électron emportant l'énergie manquante, en général faible, sous forme d'énergie cinétique. Dans nos expériences nous avons choisi de détecter les ions Ba^+ , produits du processus d'autoionisation. Il est également possible de détecter les électrons lorsque les états double-Rydberg ne sont pas encore très excités [1,72].

La méthode d'excitation du cœur isolé a été utilisée avec succès pour étudier de nombreuses séries autoionisantes des alcalino-terreux convergeant vers des limites Nl_1 peu excitées. Nous allons revenir sur le cas de l'atome de baryum qui a été et reste le plus étudié. Des résultats ont été obtenus sur le strontium [5] et plus récemment sur le calcium [73, 74] en utilisant cette méthode.

4. CHOIX DE L'ATOME DE BARYUM

Pour étudier les systèmes avec deux électrons excités, l'atome neutre le plus simple est l'atome d'hélium. Le choix de l'atome de baryum peut paraître peu judicieux, vu sa complexité ($Z=56$), et l'importance des effets relativistes comme des effets de spin-orbite. Deux raisons ont guidé notre choix ;

- Les états de Rydberg, en particulier $6snl_2$, du baryum ont beaucoup été étudiés expérimentalement [75 à 78] et sont bien connus. Ceci constitue un ensemble de données important, indispensable pour mener à bien nos expériences.

- Les spectres d'absorption à un ou deux photons de l'atome neutre Ba ou de l'ion Ba^+ sont dans le visible ou l'ultraviolet encore proche (tableau I.2). Les limites d'ionisation simple ou double, qui sont grossièrement dans un rapport trois (tableau I.2) sont les plus faibles dans la colonne des alcalino-terreux. Les excitations nécessitent de mettre en oeuvre des sources lumineuses accordables dans le visible ou l'ultraviolet. Il est, à l'heure actuelle, "relativement" facile de les réaliser. L'atome d'hélium, par sa simplicité, reste cependant l'atome le plus convoité mais il est expérimentalement encore hors de portée pour une étude avec excitation laser. Il possède en effet un plus haut degré de symétrie, du fait que le cœur He^+ est purement hydrogénoïde.

La suite du mémoire est composée de trois chapitres II, III et IV et d'une conclusion générale. Dans chaque chapitre nous présentons une étude expérimentale d'états doublement excités du baryum et le modèle utilisé pour interpréter les résultats.

Au chapitre II nous présentons des états doublement excités $Nl_1n'l_2$ de faible moment angulaire "peu corrélés" ($N \ll n$). Il s'agit des états des séries autoionisantes $7pn'd$ et double-Rydberg $9dn'l$ ($l=s, p, d$). Ces états sont décrits dans le cadre du modèle à électrons indépendants. Pour interpréter les résultats on utilise l'approximation dite du cœur isolé et la théorie du défaut quantique à deux voies (une série de Rydberg couplée à un continuum).

Dans le chapitre III on aborde l'étude d'états double-Rydberg de faible moment angulaire $l_2 \leq 2$ beaucoup plus excités pour lesquels des corrélations apparaissent lorsque $N \sim 0,5n$. Il s'agit des séries double-Rydberg $Nsn'p$ et $Ndn'p$. Une description en termes d'électrons indépendants devient insuffisante. Le modèle utilisé traite les termes d'interaction entre les électrons dans une extension de la théorie du défaut quantique.

Au chapitre IV nous abordons le problème des états doublement excités de grand moment angulaire. Les séries que nous avons étudiées sont caractérisées par un électron externe de grand moment angulaire ($l=n-1, n-2, \dots, 5$). Il s'agit des séries $6pn'l$ et $6dn'l$. Pour interpréter les effets du couplage de type j_1-l_2 entre les deux électrons que nous observons, nous traitons de façon perturbative l'interaction entre les deux électrons à partir d'un modèle à électrons indépendants.

| élément | 1 ^{ère} limite d'ionisation A ⁺ (cm ⁻¹) | limite d'ionisation double A ⁺⁺ par rapport au fondamental de A ⁺ (cm ⁻¹) |
|--------------------|--|---|
| He 1s ² | 198305 | 438908,7 |
| Be 2s ² | 75192,2 | 146881,7 |
| Mg 3s ² | 61669 | 121267 |
| Ca 4s ² | 49304,8 | 95748 |
| Sr 5s ² | 45925 | 88964,1 |
| Ba 6s ² | 42034,8 | 80686,8 |
| Ra 7s ² | 42577 | 81842,3 |

Tableau I.2 : Première limite d'ionisation et limite d'ionisation double des alcalino-terreux.

REFERENCES

- [1] L. A. Bloomfield, W. E. Cooke et J. Bokor ; Phys. Rev. Lett. 53, 2234 (1984).
- [2] P. Camus, P. Pillet et J. Boulmer ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 18 481 (1985).
- [3] S. J. Buckman, P. Hammond, F. H. Read et G. C. King ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, 4039 (1983).
- [4] S. J. Buckman et D. S. Newman ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 711 (1987).
- [5] W. E. Cooke, T. F. Gallagher, S. A. Edelstein et R. M. Hill ; Phys. Rev. Lett. 40, 178 (1978).
- [6] R. F. Stebbings et F. B. Dunning ; Rydberg states of atoms and molecules, Cambridge University Press (1983).
- [7] Colloque International du CNRS, Physique Atomique et Moléculaire près des seuils d'ionisation en champ intenses, Ed. J. P. Connerade, J. C. Gay et S. Liberman, Journal de Physique C2 11 (1982).
- [8] C. Fabre ; Thèse d'état, Université Paris VI, Paris (1980).
- [9] K. A. Safinya, J. F. Delpech, F. Gounand, W. Sandner et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. Lett. 47, 405 (1981).
- [10] S. Haroche et J. M. Raimond ; Advances in Atomic and Molecular Physics 20, 350 (1985)
- [11] W. Wollaston ; Phil. Trans. Roy. Soc. II, 365 (1802).
- [12] J. Fraunhofer ; Gilbert's Ann. 56, 264 (1817).
- [13] J. J. Balmer ; Annalen der Physik und Chemie NF25, 80 (1885), traduit en anglais dans Atomic Spectra, Hindmarsh W. R., Ed. Pergamon Press.
- [14] J. R. Rydberg ; Den Kongliga swenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 23, 11 (1989), traduit en anglais dans Atomic Spectra, Hindmarsh W. R., Ed. Pergamon Press.

- [15] G. B. Leveing, J. Dewar ; Proc. Roy. Soc. London, 29, 398 (1879).
- [16] N. Bohr ; Philosophical Magazine 26, 1 (1913), traduit en anglais dans Atomic Spectra, Hindmarsh W. R., Ed. Pergamon Press.
- [17] M. Born et W. Heisenberg ; Zeit. Phys. 26, 216 (1924).
- [18] M. Born ; Atomic physics, Ed. Blackie and son Limited (1935).
- [19] J. Neukamner, H. Rinneberg, F. Vietzke, A. Konig, M. Micronymus, M. Kohl et H. J. Grabka ; Phys. Rev. Lett. 59, 2947 (1987).
- [20] Colloque International du CNRS sur la spectroscopie optogalvanique et ses applications, Ed.P.Camus, Journal de Physique, colloque C7 11 (1983).
- [21] J. Hare, M. Gross, P. Goy et S. Haroche ; Phys. Rev. Lett. 61, 1938 (1988).
- [22] J. Liang, M. Gross, P. Goy et S. Haroche ; Phys. Rev. A 33, 4437(1986).
- [23] M. Cheret, F. Roussel, T. Bolzinger, G.Spiess, J. Hare et M. Gross ; Europhys. Lett. 9, 131 (1989).
- [24] D. Delande et J. C. Gay ; Comments At. Mol. Phys. 19, 35 (1986)
- [25] P. M. Koch ; Ellectronic and Atomic Collisions, Ed. H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. M. Read et A. C. H. Smith, Elsevier Science Publishing Campany, p.501 (1987).
- [26] T. F. Gallagher, C. R. Mahon, P. Pillet, Panning Fu et J. B. Newman ; Phys. Rev. A 39, 4545 (1989).
- [27] D. Delande ; Thèse d'état, Université Paris VI Paris (1988).
- [28] I. Langmuir ; Phys. Rev. 17, 339 (1921).
- [29] H. A. Kramers ; Zeit. Phys. 13, 312 (1923).
- [30] C. E. Moore ; Atomic Energy Levels, NSRDS-NBS35 (1971)

- [31] H. Klar ; Phys. Rev. Lett. 57, 66 (1986).
- [32] C.E.Moore ; Atomic Energy Levels, NSRDS-NBS35 (1952).
- [33] W. Heisenberg ; Zeit. für Physik 39, 499 (1926), traduit en anglais dans Atomic Spectra, Hindmarsh W. R., Ed. Pergamon Press.
- [34] R. P. Madden et K. Codling ; Phys. Rev. Lett. 10, 516 (1963).
- [35] G. H. Wannier ; Phys. Rev. 90, 817 (1953).
- [36] J. W. Cooper, U. Fano, F. Prats ; Phys. Rev. Lett. 10, 518 (1963).
- [37] L. Lipsky et A. Russek ; Phys. Rev. 142, 59 (1966).
- [38] Y. Komninos et C. A. Nicolaïdes ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 19, 101 (1986).
C. A. Nicolaïdes et Y. Komninos ; Phys. Rev. A35, 999 (1987).
- [39] R. Peterkop ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 4, 513 (1971).
- [40] F. H. Read ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 17, 3965 (1984).
- [41] J. M. Feagin ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 17, 2433 (1984).
- [42] P. Hammond, F. H. Read, S. Cvejanovic et G. C. King ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 18, 141 (1985).
- [43] P. Selles, J. Mazeau et A. Huetz ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 5183 (1987).
- [44] P. Selles, A. Huetz et J. Mazeau ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 5195 (1987).
- [45] P. Lablanquie, J. H. E. Eland, I. Nenner, P. Morin, J. Delwiche et M. J. Hubin-Franskin ; Phys. Rev. Lett. 58, 992 (1987).
- [46] I. C. Percival ; Proc. R. Soc. London A 353, 289 (1977).
- [47] J. H. Macek ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 1, 831 (1968).

- [48] C. D. Lin ; Phys. Rev. A 10, 1986 (1974).
- [49] C. D. Lin ; Phys. Rev. A 26, 230 (1982).
- [50] C. D. Lin ; Adv. At. Mol. Phys. 22, 77 (1986).
- [51] U. Fano et A. R. P. Rau ; Atomic Collision and Spectra, Orlando, FL Academic (1986).
- [52] H. Fukuda, N. Koyama et M. Matsuzawa ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 2959 (1987).
- [53] V. I. Matveev ; Sov. Phys. JETP 62, 237 (1985).
- [54] J. M. Rost et J. S. Briggs ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, 233 (1988).
- [55] G. S. Ezra et R. S. Berry ; Phys. Rev. A 28, 1974 (1983) et 28, 1989 (1983).
- [56] F. H. Read ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 10, 449 (1977).
- [57] A. R. P. Rau ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, L699 (1983).
- [58] M. Aymar ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 2359 (1989).
- [59] M. Aymar ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 6507 (1987).
- [60] C. A. Nicolaïdes, M. Chrysos et Y. Komninos ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, L73 (1988).
- [61] D. R. Herrick et O. Sinanoglu ; Phys. Rev. A 11, 97 (1975).
D. R. Herrick ; Atomic Physics, R. van Dyck Norval Fortson (1984).
- [62] C. D. Lin ; Phys. Rev. Lett. 51, 1348 (1983).
- [63] A. R. P. Rau ; NATO ASI Cargèse (1985).
- [64] A. R. P. Rau et Q. Molina ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 189 (1989).
- [65] O. Robaux ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 2347 (1987).

- [66] C. D. Lin ; Phys. Rev. A 29, 1019 (1984).
- [67] C. D. Lin ; Electronic and Atomic Collisions, p.643, Elsevier Science Publisher B.V. (1986).
- [68] R. R. Freeman et D. Kleppner ; Phys. Rev. A 14, 1614 (1976).
- [69] T. F. Gallagher, R. Kachru, N. H. Tran et H. B. Van Linden van den Heuvell ; Phys. Rev. Lett. 51, 1753 (1983)
- [70] R. M. Jopson, R. R. Freeman, W. E. Cooke et J. Bokor ; Phys. Rev. A 19, 3154 (1984).
- [71] T. F. Gallagher, K. A. Safinya et W. E. Cooke ; Phys. Rev. A 24, 601 (1981).
- [72] U. Eichmann, P. Brockmann, V. Lange et W. Sandner ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, L361 (1988).
- [73] N. Morita et T. Suzuki ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, 439 (1988).
- [74] N. Morita, T. Suzuki et K. Sato ; Phys. Rev. A 38, 551 (1988).
- [75] W. R. S. Garton et F. S. Tomkins ; Astrophys. J. 158, 1219 (1969).
- [76] M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin et C. Morillon ; Phys. Rev. A 18, 2173 (1978)
P. Camus, M. Dieulin, A. El Himdy ; Phys. Rev. A 26, 379 (1982).
- [77] J. A. Armstrong, J. J. Wynne et P. Esherick ; J. Opt. Soc. Am. 69, 211 (1979).
- [78] B. H. Post, W. Vassen, W. Hogervorst, M. Aymar et O. Robaux ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 18, 187 (1985).



CHAPITRE II

Etudes expérimentales et théoriques des séries double-Rydberg autoionisantes $7p_{n'}d$ et $9d_{n'}$

| | |
|--|------|
| Introduction | p.33 |
| 1. Le modèle du cœur isolé : un modèle à électrons indépendants | p.35 |
| 1.1. Présentation du problème | p.35 |
| 1.2. Le modèle à électrons indépendants | p.37 |
| 1.3. La théorie du défaut quantique à une voie | p.39 |
| 1.3.1. Présentation | p.39 |
| 1.3.2. Les états libres | p.43 |
| 1.3.3. Les états liés | p.43 |
| 1.4. La théorie du défaut quantique à plusieurs voies | p.44 |
| 1.4.1. Présentation du formalisme collisionnel | p.44 |
| 1.4.1.1. Voies collisionnelles | p.44 |
| 1.4.1.2. Fonction d'onde radiale dans la théorie du défaut quantique | p.45 |
| 1.4.1.3. Matrice de réaction | p.45 |
| 1.4.2. Fonctions d'onde du système. Equations de la MQDT | p.46 |
| 1.4.2.1. Voies ouvertes-voies fermées | p.46 |
| 1.4.2.2. Equations de la MQDT | p.46 |
| 1.4.2.3. Développement des fonctions d'onde totales sur les voies fermées | p.47 |
| 1.4.3. Matrice de réaction complexe - Paramètres collisionnels | p.48 |
| 1.4.3.1. Matrice de réaction complexe | p.48 |
| 1.4.3.2. Paramètres collisionnels | p.49 |
| 1.4.4. Exemple : une seule voie fermée. Généralisation | p.50 |
| 1.4.4.1. Cas d'une voie fermée | p.50 |
| 1.4.4.2. Généralisation | p.54 |
| 2. Etude expérimentale des séries autoionisantes $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$, interprétation | p.55 |
| 2.1. Montage expérimental | p.55 |
| 2.1.1. La procédure expérimentale | p.55 |

| | |
|--|-------|
| 2.1.2. La source atomique | p.59 |
| 2.1.3. Les excitations optiques | p.61 |
| 2.1.3.1. Les sources lumineuses | p.63 |
| 2.1.3.2. L'accord à résonance des sources lumineuses | p.67 |
| 2.1.3.3. L'étalonnage en longueur d'onde de la source à 200 nm | p.69 |
| 2.1.4. Le dispositif de détection | p.69 |
| 2.1.4.1. Le spectromètre | p.69 |
| 2.1.4.2. Les galettes de microcanaux | p.71 |
| 2.1.4.3. Analyse du signal d'ions | p.72 |
| 2.2. Résultats expérimentaux et leur interprétation dans une théorie de défaut quantique | p.72 |
| 2.2.1. Description des résultats expérimentaux | p.73 |
| 2.2.2. Analyse quantitative des résultats à l'aide d'une théorie de défaut quantique à deux voies dans le cadre de l'approximation du cœur isolé | p.77 |
| 2.2.3. Analyse des spectres $7p_{3/2}n'd$ ($n < 16$) dans une théorie de défaut quantique à quatre voies | p.89 |
| | |
| 3. Etude expérimentale des séries double-Rydberg $9dn'l$ et interprétation | p.97 |
| | |
| 3.1. Montage expérimental | p.97 |
| 3.1.1. Principe de l'expérience | p.97 |
| 3.1.2. Les dispositifs laser | p.99 |
| 3.1.3. La détection | p.101 |
| 3.2. Spectres expérimentaux et leur interprétation | p.101 |
| 3.2.1. Les séries $9dn's$ | p.101 |
| 3.2.2. Les séries $9dn'p$ | p.103 |
| 3.2.3. Les séries $9dn'd$ | p.105 |
| 3.2.4. Résumé des résultats | p.105 |
| 3.3. Limite des possibilités de l'excitation du cœur isolé | p.107 |
| | |
| Conclusion | p.113 |
| | |
| Annexe | p.115 |
| | |
| Références | p.117 |

INTRODUCTION

Ce chapitre présente des exemples d'application de la méthode d'excitation dite du cœur isolé pour les séries autoionisantes $7pn'd$ du baryum et les séries double-Rydberg $9dn'l$ ($l=s,p,d$). L'excitation des deux électrons "extérieurs" reste différente et les propriétés de ces états s'interprètent à l'aide de la théorie du défaut quantique, c'est-à-dire un "modèle à électrons indépendants". La théorie du défaut quantique et l'approximation du cœur isolé permettent de calculer l'allure du spectre théorique et donnent la possibilité d'interpréter, par un ajustement de paramètres, les spectres expérimentaux. On montre que chaque série de Rydberg autoionisante ou double-Rydberg est caractérisée par deux paramètres, son défaut quantique et son facteur d'échelle de taux d'ionisation.

Depuis plusieurs années, les séries autoionisantes de l'atome de baryum ont fait l'objet de l'étude de plusieurs groupes, faisant en sorte que la spectroscopie de cet atome est celle la mieux connue des alcalino-terreux. Les séries autoionisantes $6pn'l$ ($l \leq 5$) sont les plus étudiées, surtout à cause de la relative facilité à exciter la transition $6s \rightarrow 6p$ de l'ion Ba^+ . Les défauts quantiques et les largeurs d'autoionisation de ces séries ont pu être mesurées [1 à 12]. Plus récemment la série $6p_{1/2}n'l$ ($l=6$ à $n-1$) d'états de grand moment angulaire a aussi été étudiée [12]. Les séries autoionisantes $5dn'l$ ($l \leq 4$) sont également bien connues [13 à 17] mais le principe d'excitation diffère un peu puisqu'il s'agit d'une excitation en échelon à partir d'un état $6s5d$ ou $5d^2$ préalablement peuplé. Pour les séries $6pn'l$ et $5dn'l$ les expériences ont été réalisées avec une résolution spectrale moyenne ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$) en utilisant des lasers en régime impulsif. Les expériences sur les $5dn'l$ utilisant des lasers continus ont permis une spectroscopie de haute résolution [16,17].

L'étude des séries autoionisantes plus excitées nécessite soit l'utilisation d'une source de longueur d'onde UV, soit la mise en oeuvre de processus d'excitation en échelon ou à plusieurs photons, pour réaliser la seconde étape d'excitation, celle qui correspond à une transition du cœur. Nous avons utilisé un rayonnement à 200 nm pour étudier les séries $7pn'd$ [18] dont nous exposons les résultats dans la partie 2 de ce chapitre. Il n'y a pas d'autre expérience utilisant une excitation à un photon pour le cœur pour ces séries du baryum. L'excitation du cœur en échelon a été développée pour les séries $7sn'd$ [19], $6fn'd$ ou $8pn'd$ [20] et même très récemment pour des états double-Rydberg très excités [21]. Des variantes de cette méthode en échelon via des zéros de signal de photoionisation pour le premier échelon, ont aussi été envisagées et utilisées [22]. Jusqu'à présent les résultats les plus nombreux ont été obtenus en utilisant une excitation du cœur à deux photons identiques [23, 24]. Les séries $Nsn's$ et $Nsn'd$ pour $N=7$ à 11 [25], et aussi $9dn'l$ ($l=s,p,d$) [26] que nous présentons dans un troisième paragraphe, ont été étudiées par cette méthode. Des états double-Rydberg très excités $N \sim 25$ et $n' \gg N$ [27] ont pu être peuplés par une excitation de ce type à deux photons et feront l'objet du chapitre III.

La première partie de ce chapitre est consacrée à un certain nombre de rappels concernant la théorie du défaut quantique. Nous nous sommes limités à l'introduction du formalisme collisionnel et des paramètres directement accessibles expérimentalement. Ces résultats sont immédiatement utilisés pour l'interprétation des spectres des séries $7p_n'd$ et $9d_n'l$.

Dans la partie suivante nous présentons l'étude expérimentale des séries autoionisantes $7p_n'd$. Nous décrivons en détails le montage expérimental, puis nous présentons les résultats concernant les séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$ que l'on analyse séparément à l'aide d'une théorie de défaut quantique à deux voies dans l'approximation du cœur isolé. Les défauts quantiques et les facteurs d'échelle de taux d'autoionisation sont ainsi déterminés. Nous étudions aussi le couplage entre les deux séries en utilisant un modèle plus complet à quatre voies et montrons que certains effets faibles peuvent lui être attribué.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présentons rapidement les résultats concernant les séries $9d_n'l$ ($l=s,p,d$) qui ont été obtenus dans une période précédant ce travail. Les séries double-Rydberg $9d_n'l$ font la transition entre les séries autoionisantes $7p_n'd$ où le cœur reste peu excité, et les séries double-Rydberg très excitées qui vont faire l'objet du chapitre III. Nous discutons finalement de la limitation des possibilités de l'excitation du cœur isolé.

1. LE MODELE DU CŒUR ISOLE : UN MODELE A ELECTRONS INDEPENDANTS

1.1. PRESENTATION DU PROBLEME

On considère l'atome d'hélium ou un atome alcalino-terreux noté A, initialement dans le niveau fondamental, dont les deux électrons ms^2 de la couche externe sont portés dans un état très excité. Nous supposons, désormais, dans ce chapitre et les suivants, que l'excitation des deux électrons est différente. L'électron le moins excité est noté 1, son vecteur position est r_1 . L'indice 2 sera utilisé pour l'électron le plus excité avec r_2 son vecteur position. On pose :

$$r_{12} = r_2 - r_1 \quad (\text{II.1})$$

avec r_{12} la distance qui sépare les deux électrons. Chaque électron est soumis au potentiel créé par le cœur doublement chargé A^{++} que l'on suppose central et qui sera noté $V(r_1)$ pour l'électron 1 (respectivement $V(r_2)$ pour l'électron 2). Dans le cas de l'atome d'hélium le potentiel est connu exactement :

$$V(r) = -2/r \quad (\text{en unités atomiques}) \quad (\text{II.2})$$

Pour les alcalino-terreux la forme du potentiel diffère du cas de l'hélium à cause de la densité électronique du cœur A^{++} . Sa forme asymptotique lorsque r_1 (respectivement r_2) tend vers l'infini, est donnée par l'équation (II.2). Le hamiltonien total, non relativiste, du système s'écrit :

$$H = p_1^2/2 + p_2^2/2 + V(r_1) + V(r_2) + 1/r_{12} \quad (\text{II.3})$$

où p_1 et p_2 sont les vecteurs quantité de mouvement des deux électrons exprimés en unités atomiques. $1/r_{12}$ est le potentiel d'interaction entre les deux électrons que l'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\left[r_1^2 + r_2^2 - 2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \cos \theta_{12} \right]^{1/2}} \quad (\text{II.4})$$

avec θ_{12} l'angle entre les deux vecteurs positions r_1 et r_2 .

Le système possède la symétrie sphérique. Son hamiltonien H commute avec L^2 et L_z où L est le moment angulaire total si on néglige les spins, ou avec J^2 et J_z , si on en tient compte.

H commute aussi avec l'opérateur parité.

L'expression (II.4) peut aussi s'écrire [28] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} P_q(\cos \theta_{12}) \quad (\text{II.5})$$

avec $r_{<} = \min(r_1, r_2)$,

$r_{>} = \max(r_1, r_2)$,

où P_q est le polynôme de Legendre de degré q , qui s'exprime en termes d'harmoniques sphériques :

$$P_q(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{q'=-q}^{+q} Y_q^{q'*}(\theta_1, \varphi_1) \cdot Y_q^{q'}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{II.6})$$

où θ_1 et φ_1 (respectivement θ_2 et φ_2) sont les coordonnées angulaires de r_1 (respectivement r_2) en coordonnées sphériques.

L'équation de Schrödinger du système est :

$$\left\{ \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 + V(r_1) \right) + \left(-\frac{1}{2} \Delta_2 + V(r_2) \right) + \frac{1}{r_{12}} \right\} \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2) \quad (\text{II.7})$$

où Δ_1 et Δ_2 sont les opérateurs laplaciens associés à p_1^2 et p_2^2 . $\Psi(r_1, r_2)$ est la fonction d'onde du système dépendant de six coordonnées $r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2$ et E est son énergie. Ce système n'est pas séparable et on est conduit à faire des approximations pour le résoudre. On suppose que les rayons moyens des électrons sont très différents :

$$\langle r_1 \rangle \ll \langle r_2 \rangle \quad (\text{II.8})$$

Considérons le cas où r_2 est supérieur à r_1 , on peut alors remplacer $r_{>}$ par r_2 et $r_{<}$ par r_1 . Si on néglige les termes multipolaires du développement (II.5) :

$$1/r_{12} \sim 1/r_2 \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors sous une forme séparable dans un modèle à électrons indépendants :

$$\{ H_1 + H_2 \} \Psi(r_1, r_2) = E \cdot \Psi(r_1, r_2) \quad (\text{II.10})$$

avec

$$H_1 = -\Delta_1/2 + V(r_1) \quad (\text{II.11})$$

$$H_2 = -\Delta_2/2 + V(r_2) + 1/r_2 = -1/2 \Delta_2 + \mathcal{V}(r_2) \quad (\text{II.12})$$

$$\text{où } \mathcal{V}(r_2) = V(r_2) + 1/r_2 \quad (\text{II.13})$$

Dans ce cadre le potentiel $\mathcal{V}(r_2)$ s'écrit :

$$\mathcal{V}(r_2) = -1/r_2 \quad (\text{II.14})$$

1.2. LE MODELE A ELECTRONS INDEPENDANTS

L'équation de Schrödinger donnée en (II.10) étant séparable, il existe des solutions $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ s'écrivant sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde chacune associée à un électron :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1) \cdot \Phi(\mathbf{r}_2) \quad (\text{II.15})$$

avec

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 + V(r_1) \right\} \Phi(\mathbf{r}_1) = E_1 \cdot \Phi(\mathbf{r}_1) \quad (\text{II.16})$$

et

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_2 + \mathcal{V}(r_2) \right\} \Phi(\mathbf{r}_2) = E_2 \cdot \Phi(\mathbf{r}_2) \quad (\text{II.17})$$

L'énergie du système est la somme de l'énergie de chaque électron :

$$E = E_1 + E_2 \quad (\text{II.18})$$

Les équations (II.16) et (II.17) sont les équations de Schrödinger donnant les énergies et les fonctions d'onde de chaque électron.

Remarque: On peut, si cela s'impose, par exemple dans le cas d'un électron interne peu excité,

faire un traitement relativiste du hamiltonien ou prendre en compte certaines corrections relativistes, en particulier les termes de couplage spin-orbite.

L'équation (II.16) régit l'état de l'ion A^+ , dans lequel l'électron d'énergie E_1 est soumis au potentiel central $V(r_1)$. C'est un système à un électron, le potentiel est central et l'état est caractérisé par les nombres quantiques N , l_1 et m_1 qui sont respectivement le nombre quantique principal, de moment cinétique orbital et de moment magnétique. Si l'on tient compte du couplage spin-orbite on introduira le nombre quantique de moment angulaire total $j_1=l_1+s_1$ et m_{j_1} sa projection associée. Les énergies et les fonctions d'onde peuvent être calculées pour les ions positifs des alcalino-terreux par des méthodes de potentiel modèle tenant compte des énergies mesurées expérimentalement.

L'équation (II.17) est l'équation de Schrödinger d'un électron soumis au potentiel $V(r_2)$ défini par la relation (II.13). Ce potentiel est central, et compte tenu de l'équation (II.2), il prend une forme asymptotique simple donnée par l'équation (II.14). Il s'agit du potentiel créé par une charge ponctuelle positive. L'équation (II.17) est séparable et Φ s'écrit :

$$\Phi(r_2) = Y_{l_2}^m(\theta_2, \varphi_2) \cdot \phi(r_2) \quad (\text{II.19})$$

avec l_2 le nombre quantique cinétique orbital, m le nombre quantique magnétique, $Y_{l_2}^m(\theta_2, \varphi_2)$ l'harmonique sphérique usuelle et $\phi(r_2)$ la partie radiale de la fonction d'onde.

Les états de Rydberg à un électron ont été considérablement étudiés [29]. La théorie du défaut quantique est bien adaptée à de tels problèmes, nous la présentons en détail dans ce qui suit. Remarquons que la seule hypothèse rappelée en (II.9) a suffi pour ramener l'étude du système à trois corps à l'étude de deux systèmes indépendants à deux corps. Chaque système correspond à un électron soumis à un potentiel central. Désormais nous nous limiterons à ce cas où $r_2 \gg r_1$.

En général, on regroupe la fonction d'onde de l'électron 1 et la partie angulaire du deuxième électron dans une seule fonction notée $\chi(\Omega)$ qui tient compte du couplage angulaire des deux électrons. $\chi(\Omega)$, appelée fonction propre de la *cible*, dépend de N_1 , l_1 , l_2 , L et de la parité.

Remarque : Le système initial à deux électrons est un système de fermions, il faut donc en toute rigueur considérer les formes symétriques et antisymétriques des fonctions d'onde, et tenir compte de l'échange possible des deux électrons. Cependant pour un état $Nl_1n'l_2$ tel que $N \ll n'$ les probabilités de présence de chaque électron diffèrent radicalement. Les rayons moyens sont donnés par les équations :

$$\langle r_1 \rangle \sim \frac{1}{4} [3N^2 - l_1(l_1 + 1)] \text{ (u.a.)} \quad (\text{II.20})$$

$$\langle r_2 \rangle \sim \frac{1}{2} [3n^2 - l_2(l_2 + 1)] \text{ (u.a.)} \quad (\text{II.21})$$

On a ici approximé $\langle r_1 \rangle$ et $\langle r_2 \rangle$ en considérant que les potentiels $V(r_1)$ et $V(r_2)$ valaient respectivement $-2/r_1$ et $-1/r_2$. Lorsque N vaut 10 et n vaut 30, pour des petites valeurs des moments angulaires l_1 et l_2 , les probabilités de présence des électrons sont maximales pour des rayons moyens $\langle r_1 \rangle \sim 75$ u.a. et $\langle r_2 \rangle \sim 1350$ u.a. On comprend que le recouvrement des fonctions d'onde est faible et que ceci nous autorise à considérer les deux électrons comme discernables.

1.3. LA THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE A UNE VOIE

Nous allons rappeler les bases de la théorie du défaut quantique introduite par Seaton en 1958 [30]. Elle permet de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'un électron soumis à un potentiel central de forme asymptotique bien définie qui vaut ici $-1/r$. C'est précisément le problème que nous avons défini précédemment. Plusieurs formalismes ont été introduits [31-35] nous présentons brièvement les formalismes collisionnels qui se rattachent à celui de Seaton.

1.3.1. Présentation

Le système est constitué d'un cœur ionique dans un seul état d'excitation et d'un électron lié ou libre. Cet exemple est bien illustré par les alcalins. L'électron est soumis au potentiel $V(r)$ créé par le cœur. Si I est l'énergie du cœur, W l'énergie de l'électron, l'énergie totale E s'écrit :

$$E = I + W.$$

Si l'électron est lié son énergie est négative, on pose alors :

$$W = -1/(2\kappa^2) \text{ avec } \kappa = v > 0 \quad (\text{II.22})$$

S'il est libre, son énergie est positive et on pose :

$$W = -1/(2\kappa^2) \text{ avec } \kappa = i\gamma \text{ et } \gamma > 0. \quad (\text{II.23})$$

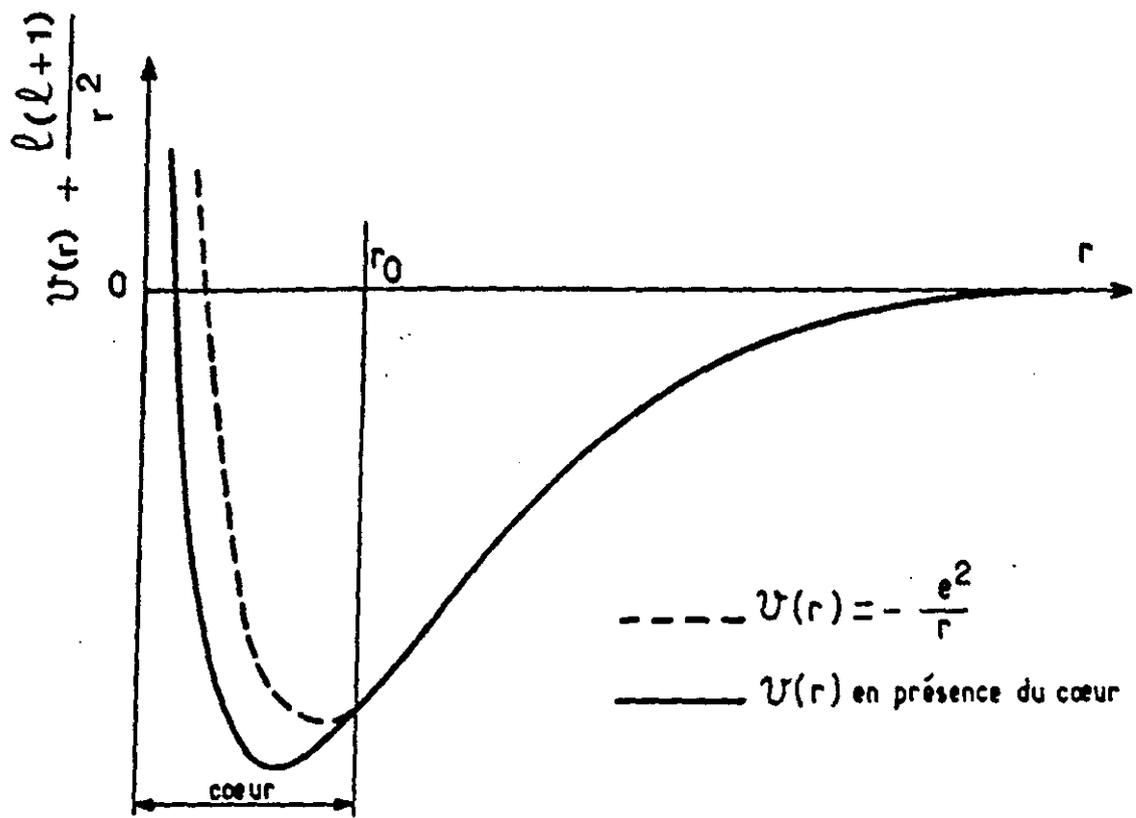


Figure (II.1) : Potentiel effectif. Au delà de r_0 le potentiel est purement coulombien.

Dans chaque cas on adopte une forme $W = -1/2\kappa^2$, analogue à l'énergie des niveaux de l'hydrogène atomique. On suppose que le potentiel $V(r)$ est central. La fonction d'onde totale Ψ peut s'écrire :

$$\Psi = \chi(\Omega) \cdot \phi(r) \quad (\text{II.24})$$

où $\chi(\Omega)$, la fonction d'onde de la cible, contient la fonction d'onde du cœur, les parties angulaires et de spin de la fonction d'onde totale. $\phi(r)$ est solution de l'équation radiale :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + 2.W \right] r \cdot \phi(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

Elle dépend des deux paramètres, κ lié à l'énergie et l le moment orbital.

La méthode du défaut quantique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger radiale (II.25) dans deux zones disjointes I et II délimitées par une frontière à la distance caractéristique r_0 (fig.II.1). Dans la zone II ($r > r_0$) on suppose que le potentiel $V(r)$ est donné par le potentiel $-1/r$ créé par une charge ponctuelle positive. Les deux solutions sont calculées dans les zones I et II et sont ensuite raccordées par les conditions de continuité imposée à la limite $r=r_0$. Cette méthode est justifiée puisque la forme asymptotique du potentiel $V(r)$ est coulombienne en $-1/r$. Dans la zone II l'équation (II.25) admet des solutions analytiques bien connues, puisqu'il s'agit de résoudre l'équation :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \frac{1}{\kappa} \right] r \cdot \phi_{\kappa l}^{\text{II}}(r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

qui est l'équation de Schrödinger radiale de l'hydrogène atomique. La fonction d'onde $\phi_{\kappa l}^{\text{II}}(r)$ dans cette zone est une combinaison linéaire des deux solutions indépendantes normées, l'une régulière (convergente en $r=0$), $f_{\kappa l}(r)$, et l'autre irrégulière, $g_{\kappa l}(r)$, qui sont solutions de l'équation (II.26) et que l'on appelle les fonctions de Coulomb et qui sont données par Fano dans la référence [32] :

$$r \cdot \phi_{\kappa l}^{\text{II}}(r) = \cos \pi \mu \cdot f_{\kappa l}(r) - \sin \pi \mu \cdot g_{\kappa l}(r) \quad (\text{II.27})$$

où μ est un paramètre défini modulo 1. Nous n'utiliserons ici que les formes asymptotiques des fonctions de Coulomb données :

- dans le cas d'un état lié avec $W = -1/(2v^2) < 0$ par :

$$f_{vl}(r) \approx u(v,l) \cdot (2.r/v)^{-v} \cdot e^{r/v} \cdot \sin(\pi v) - v(v,l) \cdot (2.r/v)^v \cdot e^{-r/v} \cdot \cos(\pi v) \quad (\text{II.28a})$$

$$g_{vl}(r) \approx -u(v,l) \cdot (2.r/v)^{-v} \cdot e^{r/v} \cdot \cos(\pi v) - v(v,l) \cdot (2.r/v)^v \cdot e^{-r/v} \cdot \sin(\pi v) \quad (\text{II.28b})$$

où

$$u(v,l) = (-1)^l \cdot \pi^{-1} \cdot v^{-1/2} \cdot [\Gamma(v-l) \cdot \Gamma(v+l+1)]^{1/2} \quad (\text{II.29a})$$

et

$$v(v,l) = (-1)^l \cdot v^{1/2} \cdot [\Gamma(v-l) \cdot \Gamma(v+l+1)]^{-1/2} \quad (\text{II.29b})$$

dans le cas d'un état libre avec $W = 1/(2\gamma^2) > 0$ par :

$$f_{iy l}(r) = (2\gamma/\pi)^{1/2} \cdot \sin \left[\frac{r}{\gamma} - \frac{1}{2}\pi l + \gamma \cdot \ln(2r/\gamma) + \arg \Gamma(l+1-i\gamma) \right] \quad (\text{II.30a})$$

$$g_{iy l}(r) = -(2\gamma/\pi)^{1/2} \cdot \cos \left[\frac{r}{\gamma} - \frac{1}{2}\pi l + \gamma \cdot \ln(2r/\gamma) + \arg \Gamma(l+1-i\gamma) \right] \quad (\text{II.30b})$$

(Γ est la fonction mathématique appelée gamma)

Ces fonctions sont déphasées de $\pi/2$ à l'infini.

Remarque: les fonctions définies par Fano [32] et par Seaton [33] diffèrent légèrement à cause de la valeur du wronskien différente pour chaque auteur.

Lorsque r est inférieur à r_0 , le potentiel n'est plus un potentiel coulombien en $-1/r$. Imaginons que l'on connaisse la solution $\phi_{\kappa l}^I(r)$. Les conditions de continuité de ϕ en $r=r_0$ imposent :

$$r_0 \cdot \phi_{\kappa l}^I(r_0) = \cos \pi \mu \cdot f_{\kappa l}(r_0) - \sin \pi \mu \cdot g_{\kappa l}(r_0) \quad (\text{II.31a})$$

et

$$\left[\frac{d}{dr} r \cdot \phi_{\kappa l}^I(r) \right]_{r_0} = \left[\cos \pi \mu \cdot \frac{d}{dr} f_{\kappa l}(r) - \sin \pi \mu \cdot \frac{d}{dr} g_{\kappa l}(r) \right]_{r_0} \quad (\text{II.31b})$$

Elles permettent de déterminer le paramètre μ qui caractérisent les effets non coulombiens à

courte portée. Il dépend de la forme de la fonction d'onde à la distance $r=r_0 : \phi_{\kappa l}^I(r_0)$, du paramètre d'énergie κ , et du moment orbital l caractérisant l'électron. Le paramètre μ peut être obtenu expérimentalement pour les états liés, dont l'énergie s'exprime en fonction de ce paramètre, et déduit par continuité pour les états libres. Nous considérerons successivement les cas des états libres et des états liés.

1.3.2. Les états libres

Leur énergie varie continuellement et on peut écrire :

$$W = 1/(2\gamma^2)$$

Compte tenu des formes asymptotiques des fonctions de Coulomb f et g données par les équations (II.30) et de l'équation (II.27) on déduit que $\pi\mu$ mesure le déphasage de la fonction d'onde $\phi^{\text{II}}(r)$ à l'infini par rapport à la fonction d'onde hydrogénoïde $f_{i,\gamma l}(r)$ de même énergie W . La fonction d'onde ϕ ne satisfait pas de condition de convergence à l'origine $r=0$ comme dans le cas de l'hydrogène. Le paramètre γ directement défini à partir de l'énergie caractérise les oscillations de la fonction d'onde. Elle oscille d'autant plus rapidement que l'énergie de l'état libre est grande. La détermination expérimentale du paramètre μ pour un état du continuum n'a jamais été à notre connaissance faite de manière directe. Seaton émet l'hypothèse, confirmée par les résultats expérimentaux et les calculs théoriques [31], que ce paramètre dépend peu de l'énergie au voisinage de la limite d'ionisation et au passage du seuil lorsque l'on passe des états libres aux états liés adjacents.

1.3.3. Les états liés

Aux conditions de continuité (II.31) on doit ajouter une condition de convergence de la fonction d'onde à l'infini. Pour un état lié la fonction d'onde $\phi_{v,l}(r)$ doit tendre vers zéro lorsque r tend vers l'infini. En utilisant les formes asymptotiques des fonctions de Coulomb données par les équations (II.28) ces conditions se traduisent par l'équation :

$$\sin(\pi(v+\mu)) = 0 \tag{II.32}$$

qui n'est vérifiée que si $v+\mu$ est un entier.

On définit le paramètre δ à partir du paramètre μ à un entier près par :

$$\delta = \mu \text{ (modulo 1)} \tag{II.33}$$

ce qui permet d'écrire la condition (II.32) sous la forme :

$$n = v + \delta \quad (\text{II.34})$$

où n est le nombre quantique principal attribué à l'électron.

δ est appelé le *défait quantique* et v le *nombre quantique principal effectif* (souvent dans les interprétations des expériences il sera aussi noté n^*).

L'énergie d'un état lié est donnée par l'équation (II.22). Elle ne peut prendre que des *valeurs discrètes* données par :

$$W = -\frac{1}{2(n - \delta)^2} \text{ (u.a.)} \quad (\text{II.35})$$

et suit une loi de Rydberg qui est caractérisée par le défaut quantique δ . Ce paramètre traduit l'écart par rapport à la loi de variation en énergie des niveaux de l'hydrogène. Lorsque n est grand l'écart d'énergie avec les niveaux de l'hydrogène vaut $-\delta/n^3$ et est proportionnel au défaut quantique. La spectroscopie des états de Rydberg permet de déterminer le défaut quantique de chaque état. Dans les interprétations théoriques le défaut quantique est un paramètre ajustable qui est obtenu par comparaison des résultats expérimentaux avec la loi en $-1/(2v^2)$. Les mesures montrent que le défaut quantique dépend du moment angulaire l de l'électron. Nous reviendrons sur cette propriété au chapitre IV. Le défaut quantique dépend très peu de l'énergie de l'état c'est-à-dire du nombre quantique n . On supposera dans la suite des calculs que le défaut quantique ne dépend pas de l'énergie pour n grand.

1.4. LA THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES

1.4.1. Présentation du formalisme collisionnel

Il s'agit du formalisme de Seaton [33], nous allons en exposer les principales étapes.

1.4.1.1. Voies collisionnelles

Dans le modèle précédent la cible n'était pas excitée, on tient compte maintenant de tous les états possibles de la cible en traitant le modèle dit à plusieurs voies.

D'une façon générale on peut développer la fonction d'onde du système d'énergie E sous

la forme:

$$\Psi = \sum_{h=1}^M \chi_h(\Omega) \cdot \frac{1}{r_2} \cdot F_h(r_2) \quad (\text{II.36})$$

où $\chi_h(\Omega)$ est la fonction d'onde de la cible définie comme au paragraphe 1.2 d'énergie I_h et $F_h(r_2)$ la fonction d'onde radiale de l'électron externe (au facteur multiplicatif $1/r_2$ près). Chaque voie h est caractérisée par un état d'excitation de la cible donné par les nombres quantiques du cœur, le moment cinétique orbital de l'électron externe, le moment angulaire total et sa projection, et la parité. M est le nombre total de voies.

1.4.1.2. Fonction d'onde radiale dans la théorie du défaut quantique

La théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) repose sur l'hypothèse qui consiste à considérer le potentiel comme coulombien au delà d'une distance r_0 . Dans la région $r_2 > r_0$ la fonction d'onde radiale $F_h(r_2)$ s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions de Coulomb régulière et irrégulière. Elles peuvent prendre asymptotiquement les deux formes données par les équations (II.28) et (II.30). On les notera $f_{\kappa_h l_h}(r_2)$ et $g_{\kappa_h l_h}(r_2)$.

1.4.1.3. Matrice de réaction

Dans le formalisme collisionnel de la MQDT, pour M voies et pour une même énergie E , il existe M solutions indépendantes de la même forme que l'équation (II.36) et que l'on convient d'écrire de la manière suivante :

$$\Psi_j(\Omega, r_2) = \sum_{h=0}^M \chi_h(\Omega) \cdot \frac{1}{r_2} \cdot \left[f_{\kappa_h l_h}(r_2) \delta_{jh} - g_{\kappa_h l_h}(r_2) \cdot R_{hj} \right] \quad (\text{II.37})$$

où les éléments R_{hj} définissent la matrice \mathbb{R} réelle et symétrique dite de réaction. Ses éléments peuvent être calculés par des méthodes d'équations couplées ou de matrices R qui permettent de calculer les fonctions d'onde totales du système dans la zone $r_2 \leq r_0$. Dans notre travail nous considérons les éléments R_{hj} comme des paramètres ajustables. On supposera de plus que leur variation en fonction de l'énergie est faible.

En termes de collision l'électron entre par la voie h , il interagit avec les électrons de la cible à une distance $r_2 < r_0$ et ressort par l'une quelconque des voies j . La matrice \mathbb{R} traduit le couplage entre les voies.

1.4.2. Fonctions d'onde du système. Equations de la MQDT

1.4.2.1. Voies ouvertes, voies fermées

On distingue les voies en comparant l'énergie du système à celle de la cible. Quand $E > I_h$, la voie est ouverte et l'énergie de l'électron est :

$$W_h = 1/(2\gamma_h^2) > 0$$

Quand $E < I_h$, la voie est fermée et l'énergie de l'électron est :

$$W_h = -1/(2v_h^2) < 0$$

Si toutes les voies sont ouvertes les fonctions d'onde totales que l'on considère sont celles données par l'équation (II.37) qui ne sont pas normalisées. En général il existe des voies fermées, au nombre de N , et les fonctions d'onde du système sont écrites sous la forme d'un développement des fonctions propres de base $\Psi_j(\Omega, r_2)$ définies par l'équation (II.37) :

$$\Psi_\lambda(\Omega, r_2) = \sum_{j=1}^M Z_{j\lambda} \cdot \Psi_j(\Omega, r_2) \quad (\text{II.38})$$

dans lequel les coefficients $Z_{j\lambda}$ sont calculés en imposant à ces solutions mathématiques d'être des solutions physiques. Dans les voies fermées les composantes doivent s'annuler à l'infini. Dans les voies ouvertes le comportement des fonctions à l'infini est purement oscillant. On obtient donc autant de solutions indépendantes que de voies ouvertes, soit $M-N$. Les solutions doivent être normalisées.

1.4.2.2. Equations de la MQDT

On écrit maintenant explicitement les conditions asymptotiques. En utilisant les développements (II.37) et (II.38) et en écrivant les formes asymptotiques des fonctions de Coulomb dans les voies fermées i , on élimine la divergence exponentielle à l'infini dans chaque voie i en imposant :

$$\sum_{j=1}^M (\tan \pi v_i \cdot \delta_{ij} + R_{ij}) \cdot Z_{j\lambda} = 0 \quad (\text{II.39})$$

où la sommation porte sur toutes les voies (ouvertes ou fermées).

On peut écrire matriciellement ce système d'équations à partir des matrices \mathbb{R} et \mathbb{Z} et de leur restrictions aux voies fermées (cc), ouvertes (oo) et couplées (co). Les indices c et o usuellement utilisés signifient "closed" et "open". On a alors :

$$(\text{Tan } \pi v_c + \mathbb{R}_{cc}) \mathbb{Z}_{co} = -\mathbb{R}_{co} \cdot \mathbb{Z}_{oo} \quad (\text{II.39})$$

où $\text{Tan } \pi v_c$ est la matrice diagonale de N éléments définie par $(\text{Tan } \pi v_c)_{ii} = \tan \pi v_i$ et v_i le paramètre d'énergie (ou nombre quantique effectif) de la voie fermée i définie par l'équation (II.22).

Pour écrire la normalisation des M-N fonctions de base on utilise les propriétés asymptotiques des fonctions de Coulomb dans les voies ouvertes α . La condition de normalisation la plus générale se met sous la forme :

$$\left[i \cdot \mathbb{Z}_{\alpha\lambda} + \sum_{j=1}^M \mathbb{R}_{\alpha j} \cdot \mathbb{Z}_{j\lambda} \right] = U_{\alpha\lambda} \cdot e^{i\Delta_\lambda} \quad (\text{II.40})$$

où $U_{\alpha\lambda}$ est une matrice unitaire et $e^{i\Delta_\lambda}$ une matrice diagonale dont l'élément fait intervenir un déphasage Δ_λ dans la voie λ . Si \mathbb{U} et \mathbb{Z} sont des matrices réelles on retrouve la condition de normalisation usuelle qui impose le même déphasage à l'infini dans les voies ouvertes [60]. Si on choisit $U_{\alpha\lambda} = \delta_{\alpha\lambda}$ et $\Delta_\alpha = \arg \Gamma(l_\alpha + 1 - i\gamma_\alpha)$ on retrouve la condition qui impose a la fonction d'être une onde purement entrante dans la voie α [31]. En prenant l'équation conjuguée on a la normalisation par une onde sortante dans la voie α qui est bien adaptée à l'étude du phénomène de photoionisation [32]. L'équation (II.40) s'écrit donc :

$$(-i \mathbb{I}_{oo} + \mathbb{R}_{oo}) \cdot \mathbb{Z}_{oo} = -\mathbb{R}_{oc} \cdot \mathbb{Z}_{co} + \mathbb{U}_{oo} \cdot e^{i\Delta_o} \quad (\text{II.41})$$

1.4.2.3. Développement des fonctions d'onde totales sur les voies fermées

Une fois que l'on a exprimé les conditions (II.39) et (II.41) les fonctions $\Psi_\lambda(\Omega, r_2)$ données par (II.38) et (II.37) peuvent se développer sous la forme :

$$\Psi_\lambda(\Omega, r_2) = \frac{1}{r_2} \cdot \sum_{i=1}^N \chi_i(\Omega) \cdot P_{v_i l_i}(r_2) \cdot \frac{Z_{i\lambda}}{\cos \pi v_i} + \Psi_{\lambda \text{ libre}} \quad (\text{II.42})$$

dans laquelle on a séparé les voies fermées i des voies ouvertes contenues dans $\Psi_{\lambda \text{ libre}}$. La fonction $P_{v_i l_i}(r_2)$ est définie par :

$$P_{v_i l_i}(r_2) = f_{v_i l_i}(r_2) \cdot \cos \pi v_i - g_{v_i l_i}(r_2) \cdot \sin \pi v_i \quad (\text{II.43})$$

qui décroît exponentiellement à l'infini.

On pose :

$$A_{i\lambda} = \frac{Z_{i\lambda}}{\cos \pi v_i} \quad (\text{II.44})$$

qui définit $A_{i\lambda}$, l'amplitude de la voie i .

Le développement de l'équation (II.42) est très commode pour l'interprétation des spectres pour lesquels seules les voies fermées sont excitées. Elle convient très bien dans le cadre de l'approximation du cœur isolé que nous exposerons au paragraphe 2.3.

1.4.3. Matrice de réaction complexe. Paramètres collisionnels

1.4.3.1. Matrice de réaction complexe

Pour calculer les amplitudes $Z_{i\lambda}$ des voies fermées, on reporte l'équation (II.40) dans l'équation (II.39) et on obtient :

$$\mathbf{Z}_{co} = \mathbf{H}_{cc}^{-1} \cdot \mathbf{T}_{co} \quad (\text{II.45})$$

avec

$$\mathbf{T}_{co} = -\mathbf{R}_{co} \cdot (i \mathbf{I}_{oo} + \mathbf{R}_{oo})^{-1} \cdot \mathbf{U}_{oo} \cdot e^{i\Delta_o} \quad (\text{II.46})$$

$$\mathbf{H}_{cc} = \mathbf{T} \tan \pi v_c + \mathbf{\kappa}_{cc} \quad (\text{II.47})$$

et

$$\mathbf{\kappa}_{cc} = \mathbf{R}_{cc} - \mathbf{R}_{co} \cdot [\mathbf{I} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}]_{oo}^{-1} \cdot \mathbf{R}_{oo} \cdot \mathbf{R}_{oo} + i \cdot \mathbf{R}_{co} \cdot [\mathbf{I} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}]_{oo}^{-1} \cdot \mathbf{R}_{oo} \quad (\text{II.48})$$

La matrice $\mathbf{\kappa}_{cc}$ est telle que :

$$\text{Im}(\kappa_{ij}) = \sum_{\lambda} T_{i\lambda} \cdot T_{i\lambda}^* \quad (\text{II.49})$$

C'est une matrice de "réaction" qui ne lie que les voies fermées. Elle décrit leur couplage en tenant compte de manière effective de toutes les voies ouvertes. Les parties imaginaires de cette

matrice de "réaction" contiennent globalement les couplages entre les voies fermées i et les voies ouvertes. Elle offre la possibilité de calculer les amplitudes des voies fermées avec un nombre plus restreint de paramètres, si, au lieu de prendre les $M(M+1)/2$ éléments de \mathbb{R} , on considère les $N(N+1)/2$ éléments complexes de \mathbb{K}_{cc} comme nouveaux paramètres. En général le nombre de voies fermées est bien plus faible que le nombre de voies ouvertes et rend cette transformation très avantageuse.

1.4.3.2. Paramètres collisionnels

Cooke et Cromer [37] et Lecomte [35] ont montré, à la suite de Giusti-Suzor et Fano [34], qu'il était commode de définir de nouveaux paramètres à partir de \mathbb{K}_{cc} qui sont reliés très simplement aux grandeurs expérimentalement accessibles.

La démarche adoptée a pour but de se rapprocher du traitement des interactions entre états discrets et continuum développé par Fano en 1961 [38]. Ce formalisme présuppose que les couplages entre les continus ont déjà été diagonalisés ainsi que ceux entre les états discrets autant que cela est possible. Giusti-Suzor et Fano ont montré qu'une "diagonalisation dans chaque voie" est possible par un changement de base qui transforme \mathbb{R} en une matrice symétrique \mathbb{R}' de diagonale nulle. Lecomte [35] a étendu cette transformation à la matrice de réaction complexe et a imposé que les parties réelles des éléments de la nouvelle matrice soient nuls. Ce changement de base revient à déphaser chaque voie fermée i d'une quantité $\pi\delta_i$ et à remplacer les fonctions de Coulomb régulières et irrégulières par des fonctions déphasées définies par :

$$\tilde{f}_{v_i l_i}(r_2) = f_{v_i l_i}(r_2) \cdot \cos \pi\delta_i - g_{v_i l_i}(r_2) \cdot \sin \pi\delta_i \quad (\text{II.50a})$$

$$\tilde{g}_{v_i l_i}(r_2) = f_{v_i l_i}(r_2) \cdot \sin \pi\delta_i + g_{v_i l_i}(r_2) \cdot \cos \pi\delta_i \quad (\text{II.50b})$$

Ce changement de base donne \mathbb{R}' en fonction de \mathbb{R} par :

$$\mathbb{R}' = (\mathbf{C} \cos \pi\delta_c \cdot \mathbb{R} - \mathbf{S} \sin \pi\delta_c) \cdot (\mathbf{S} \sin \pi\delta_c \cdot \mathbb{R} + \mathbf{C} \cos \pi\delta_c)^{-1} \quad (\text{II.51})$$

où $\mathbf{C} \cos \pi\delta_c$ et $\mathbf{S} \sin \pi\delta_c$ sont des matrices diagonales d'élément $\cos \pi\delta_i$ et $\sin \pi\delta_i$ [34]. Une équation de la même forme, transforme \mathbb{K}_{cc} en une matrice \mathbb{K}'_{cc} . Le bon choix des déphasages $\pi\delta_i$ permet de diagonaliser le couplage entre les voies fermées et d'obtenir :

$$\text{Re}(\kappa'_{ii}) = 0.$$

Au cours de cette transformation les équations (II.39 à 42) gardent la même forme. Pour chacune d'elles, dans tous les facteurs où intervient le paramètre v_i , il est remplacé par $v_i + \delta_i$ et les matrices par les matrices transformées. Dans la nouvelle base les fonctions d'onde Ψ_λ

données par l'équation (II.42) s'écrivent :

$$\Psi_{\lambda}(\Omega, r_2) = \frac{1}{r_2} \cdot \sum_{i=1}^N \chi_i(\Omega) \cdot P_{v_i l_i}(r_2) \cdot \frac{Z'_{i\lambda}}{\cos \pi(v_i + \delta_i)} + \Psi_{\lambda \text{ libre}} \quad (\text{II.52})$$

et l'amplitude de la voie i est donnée par :

$$A'_{i\lambda} = \frac{Z'_{i\lambda}}{\cos \pi(v_i + \delta_i)} \quad (\text{II.53})$$

1.4.4. Exemple : une seule voie fermée. Généralisation

1.4.4.1. Cas d'une voie fermée

On traite ici le cas d'une seule voie fermée couplée à plusieurs voies ouvertes. Il décrit par exemple une série de Rydberg autoionisante. En général plus l'excitation de la cible est grande, plus le nombre de voies ouvertes est important. L'introduction de la matrice complexe κ_{cc} permet de traiter le présent problème à l'aide d'un seul coefficient qui suffit pour calculer l'amplitude de la voie fermée. Il est complexe et on l'écrit :

$$\kappa = \tan \pi(\delta + i\gamma/2) \quad (\text{II.54})$$

En déphasant de $\pi\delta_1$ les fonctions de Coulomb de la voie fermée on obtient la matrice transformée κ'_{cc} à un élément :

$$\kappa' = \tan \pi(\delta + i\gamma/2 - \delta_1) \quad (\text{II.55})$$

On choisit alors $\delta_1 = \delta$ (modulo 1) et on obtient une matrice imaginaire pure :

$$\kappa' = i \operatorname{th}(\pi\gamma/2) \quad (\text{II.56})$$

On pose aussi : $R'^2 = \operatorname{th}(\pi\gamma/2)$ et nécessairement on a $R' < 1$.

En introduisant le déphasage $\pi\delta_1$ on a éliminé le couplage interne dans la voie fermée. Tout se passe comme si on avait affaire à une série d'états de Rydberg (voir l'équation II.63) dont les positions sont liées au paramètre *de défaut quantique* δ_1 . Le terme R' représente le couplage de la série avec l'ensemble des continus traités globalement. Tout se passe comme si la voie fermée était couplée à un seul continuum. Nous allons voir que R' est lié à la largeur des

niveaux autoionisants. Sur cet exemple, on voit apparaître la notion importante de *continuum effectif* : avec l'introduction de R' , le problème est formellement identique à celui d'une voie fermée et d'une voie ouverte, qui représente de manière effective l'ensemble des voies ouvertes. Dans notre cas, il n'est pas nécessaire d'explicitier la fonction d'onde du continuum effectif puisque, nous le verrons par la suite, les voies ouvertes ne sont pas excitées. On généralise ici le résultat important obtenu par Fano [38] que l'on peut énoncer ainsi : lorsque plusieurs continus sont couplés à un même état, le problème peut se traiter en considérant le couplage avec un seul continuum qui rend compte de manière effective de l'ensemble des continus impliqués. Les paramètres qui définissent le continuum effectif dépendent des paramètres des continus de départ. Cette propriété très importante se démontre par une récurrence simple dont la première étape est la suivante. Considérons un seul état discret $|\varphi\rangle$ couplé à deux continus par l'interaction V . $|\Psi_{\epsilon_1}\rangle$ et $|\Psi_{\epsilon_2}\rangle$ sont les fonctions d'onde des états des continus, V_1 et V_2 les constantes de couplage supposées réelles. On pose :

$$V_1 = \langle \varphi | V | \Psi_{\epsilon_1} \rangle \text{ et } V_2 = \langle \varphi | V | \Psi_{\epsilon_2} \rangle \quad (\text{II.57})$$

Un changement de base définit deux continus fictifs par :

$$\Psi_{\text{couplé}} = \left(V_1 | \Psi_{\epsilon_1} \rangle + V_2 | \Psi_{\epsilon_2} \rangle \right) \frac{1}{\sqrt{V_1^2 + V_2^2}} \quad (\text{II.58})$$

et

$$\Psi_{\text{découplé}} = \left(V_2 | \Psi_{\epsilon_1} \rangle - V_1 | \Psi_{\epsilon_2} \rangle \right) \frac{1}{\sqrt{V_1^2 + V_2^2}} \quad (\text{II.59})$$

qui sont respectivement couplé à $|\varphi\rangle$ et découplé de $|\varphi\rangle$. Ce changement de base ramène le problème de deux continus à un seul dont le couplage effectif vaut $(V_1^2 + V_2^2)^{1/2}$.

On calcule maintenant l'amplitude $Z_{1\lambda}$ de la voie fermée 1 par l'équation :

$$(\tan \pi(\nu + \delta) + iR'^2) \cdot Z'_{1\lambda} = T'_{1\lambda} \quad (\text{II.60})$$

où $T'_{1\lambda}$ est donné par l'équation (II.46). $T'_{1\lambda}$ représente le couplage de la voie fermée 1 avec le continuum λ . Le choix de la matrice unitaire dans l'égalité (II.46) est équivalent dans le formalisme de Fano au choix d'une rotation de la base des continus qui permet de définir le

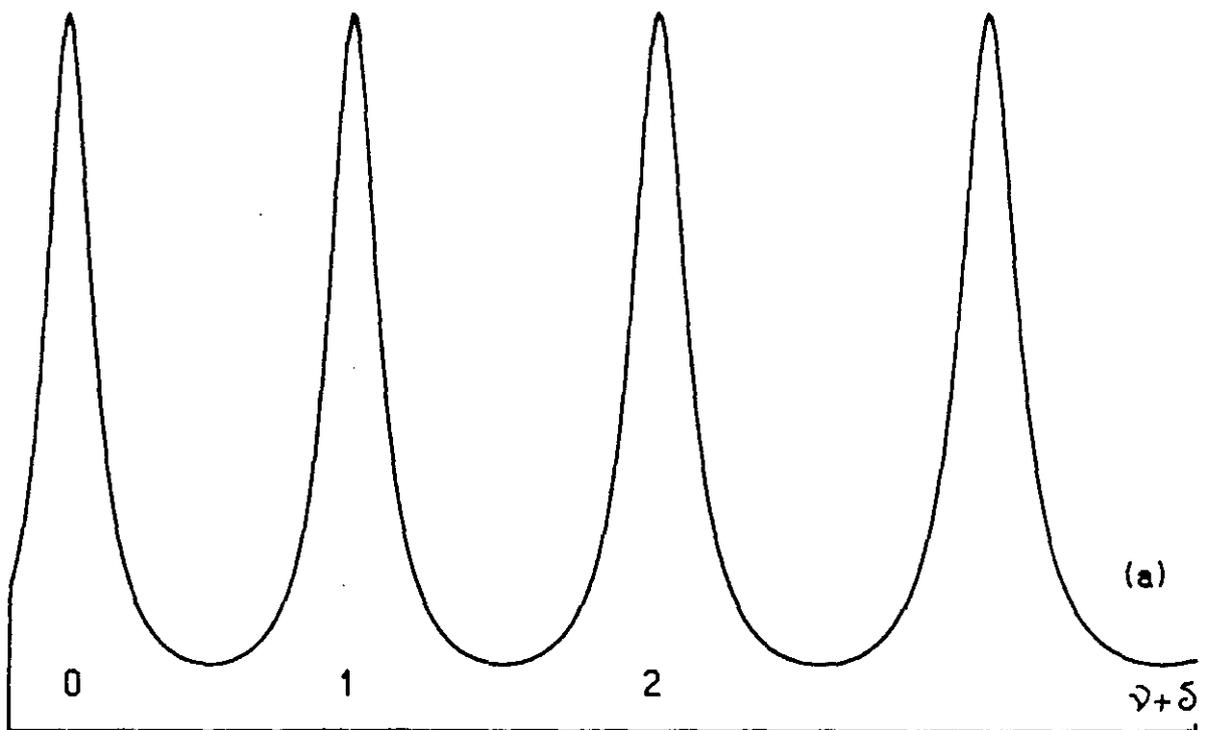
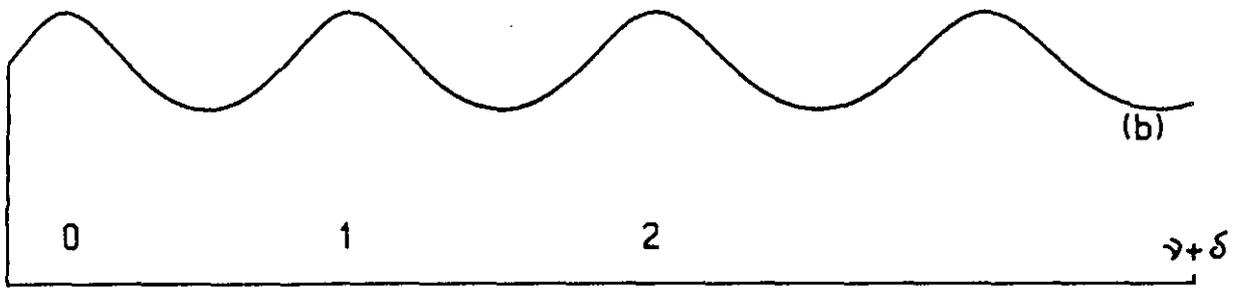


Figure (II.2) : Densité spectrale lorsque le couplage est faible (a): $\gamma=0,2$ et lorsqu'il est important (b): $\gamma=0,7$.

continuum effectif noté λ_1 de la voie fermée 1. On a nécessairement :

$$\text{Im}(\kappa') = R'^2 = |T'_{1\lambda_1}|^2 \quad (\text{II.61})$$

L'amplitude de la voie fermée s'écrit :

$$A'_{1\lambda} = Z_{1\lambda} / \cos \pi(\nu + \delta) \quad (\text{II.62})$$

et on a :

$$|A'_{1\lambda}|^2 = \frac{R'^2}{|\sin \pi(\nu + \delta) + i \cos \pi(\nu + \delta)|^2} \quad (\text{II.63})$$

avec ν le paramètre d'énergie appelé aussi nombre quantique effectif et δ le défaut quantique de la voie fermée.

Cette dernière quantité est appelée la densité spectrale de la voie 1. Par la suite nous la noteront aussi $g(\nu, \gamma, \delta)$ en l'écrivant avec le paramètre γ à l'aide de l'équation (II.36) :

$$g(\nu, \delta, \gamma) = \frac{\text{sh}(\pi\gamma/2) \cdot \text{ch}(\pi\gamma/2)}{\sin^2 \pi(\nu + \delta) + \text{sh}^2(\pi\gamma/2)} \quad (\text{II.64})$$

Elle est périodique par rapport au paramètre ν et présente des résonances lorsque $\nu + \delta$ est entier. La position en énergie des résonances donnée par l'équation (II.22) suit une loi de Rydberg de défaut quantique δ . Le paramètre γ caractérise la largeur des résonances. Si le paramètre de couplage R' est faible ($R'^2 \ll 1$) $\text{sh}(\pi\gamma/2)$ est de l'ordre de $\pi\gamma/2$ et γ mesure la largeur à mi-hauteur de chaque résonance. La figure (II.2) montre la densité spectrale dans ce cas. Puisque l'énergie de l'état est liée à la variable ν par $E = I - 1/(2\nu^2)$, la largeur des résonances suivant l'énergie est Γ et vaut :

$$\Gamma = \gamma/\nu^3 \quad (\text{II.65})$$

Nous avons accès à ce paramètre expérimentalement et son inverse donne la durée de vie vis à vis de l'autoionisation de l'état de Rydberg (en u.a.).

Remarque: La définition du continuum effectif permet de calculer des spectres de photoionisation totale. Dans ce formalisme on peut calculer des spectres de photoionisation partielle en utilisant toutes les égalités (II.40). On remarquera que les amplitudes des voies

fermées ont la même dépendance en énergie donnée par la forme :
 $(\sin \pi(v + \delta) + iR^2 \cdot \cos \pi(v + \delta))^{-1}$.

Ce formalisme permet de calculer des rapports de branchement ou des distributions angulaires de photoélectrons [39].

1.4.2.2. Généralisation

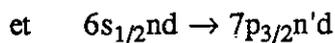
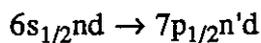
Dans le cas de N voies fermées couplées à de nombreux continus les déphasages $\pi \delta_i$ des voies fermées i s'interprètent aussi comme des défauts quantiques. La matrice est une matrice complexe dont la partie réelle de ses éléments diagonaux est nulle. La partie réelle de ses éléments non diagonaux représente le couplage direct entre les voies fermées. Les éléments imaginaires de cette matrice traduisent les couplages discret-continuum. On peut montrer [35] qu'ils s'écrivent:

$$\text{Im}(\kappa_{ij}) = \mathbf{R}'_i \cdot \mathbf{R}'_j$$

où \mathbf{R}'_i et \mathbf{R}'_j sont des vecteurs dont la norme est liée à la largeur du niveau autoionisant et dont les composantes donnent le couplage entre la voie fermée et les différents continus effectifs. Chaque voie fermée peut être couplée à plusieurs continus effectifs. Ceci ouvre la possibilité d'interférences entre les voies d'autoionisation. Nous reviendrons sur ce point à la fin de la partie 2 en traitant le cas de deux voies fermées couplées entre elles et à deux continus effectifs.

2. EXCITATION DU CŒUR ISOLE DES ETATS AUTOIONISANTS : ETUDE EXPERIMENTALE DES SERIES 7pn'd DU BARYUM

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous allons aborder l'étude expérimentale des séries 7p_{1/2}n'd et 7p_{3/2}n'd du baryum. La méthode d'excitation est celle dite du cœur isolé. Un atome dans un état de Rydberg 6snd est excité par absorption d'un photon dans un état 7pn'd. On considère les transitions :

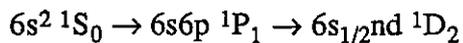


Dans un premier paragraphe, nous exposons en détails la procédure expérimentale et les différents éléments du montage utilisé. Dans un deuxième paragraphe, nous présentons les résultats expérimentaux et leur interprétation.

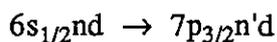
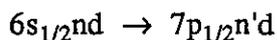
2.1. LE MONTAGE EXPERIMENTAL

2.1.1. La procédure expérimentale

Les expériences sont réalisées sur l'atome de baryum. Le schéma d'excitation est donné sur la figure (II.3). On excite d'abord un état de Rydberg 6snd ¹D₂ à partir de l'état fondamental 6s² ¹S₀ via l'état 6s6p ¹P₁ :



Ensuite on excite l'autre électron de valence 6s dans un niveau 7p (7p_{1/2} ou 7p_{3/2}) par un processus d'absorption d'un photon de longueur d'onde voisine de 200 nm :



Les niveaux des séries 7p_jn'd ainsi obtenus s'autoionisent rapidement et donnent des ions Ba⁺ dans un état excité et des électrons. La figure (II.4) montre les différentes voies d'autoionisation possibles pour un état 7p_jn'd. Les voies les plus probables sont celles

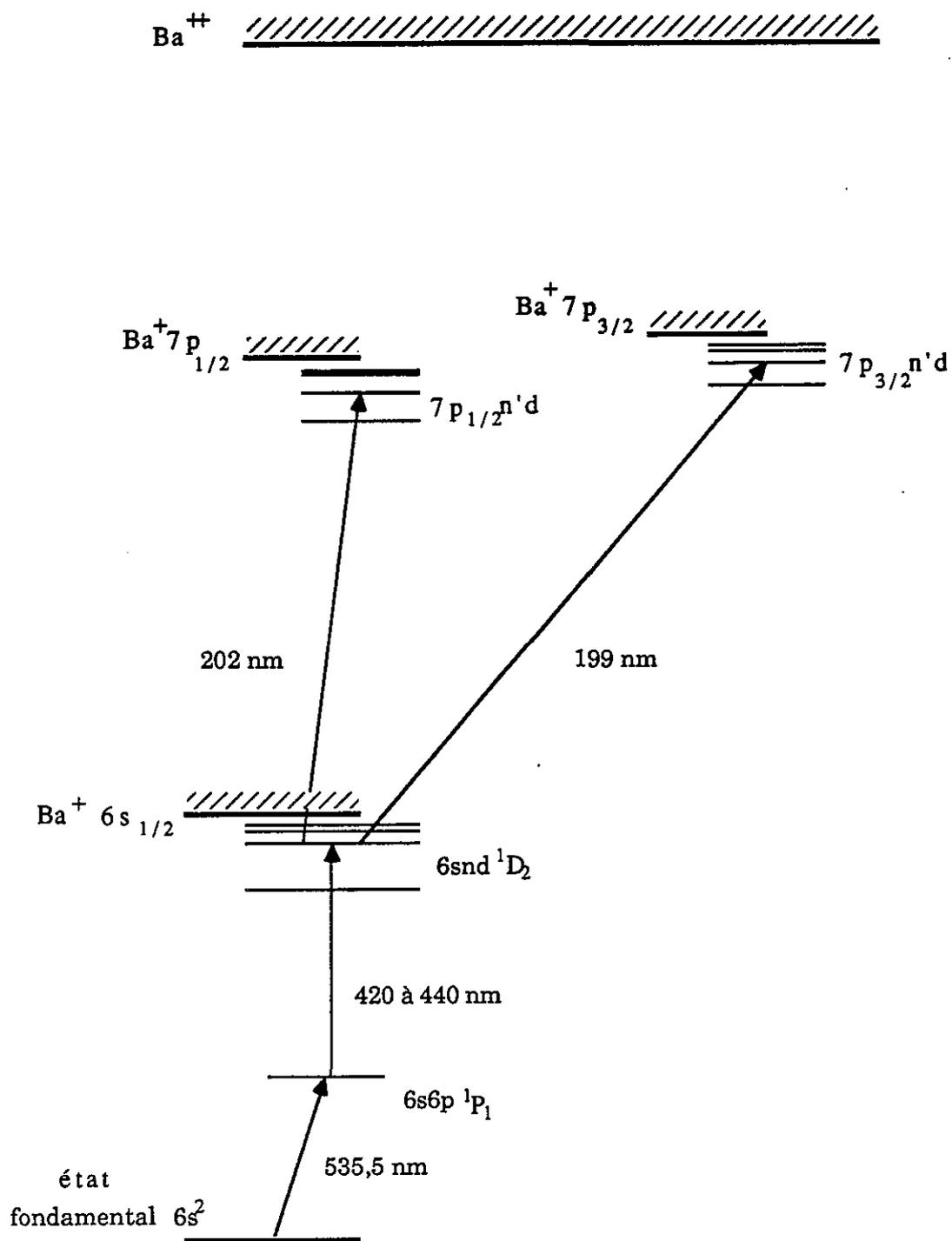


Figure II.3 : Schéma d'excitation des séries $7pn'd$

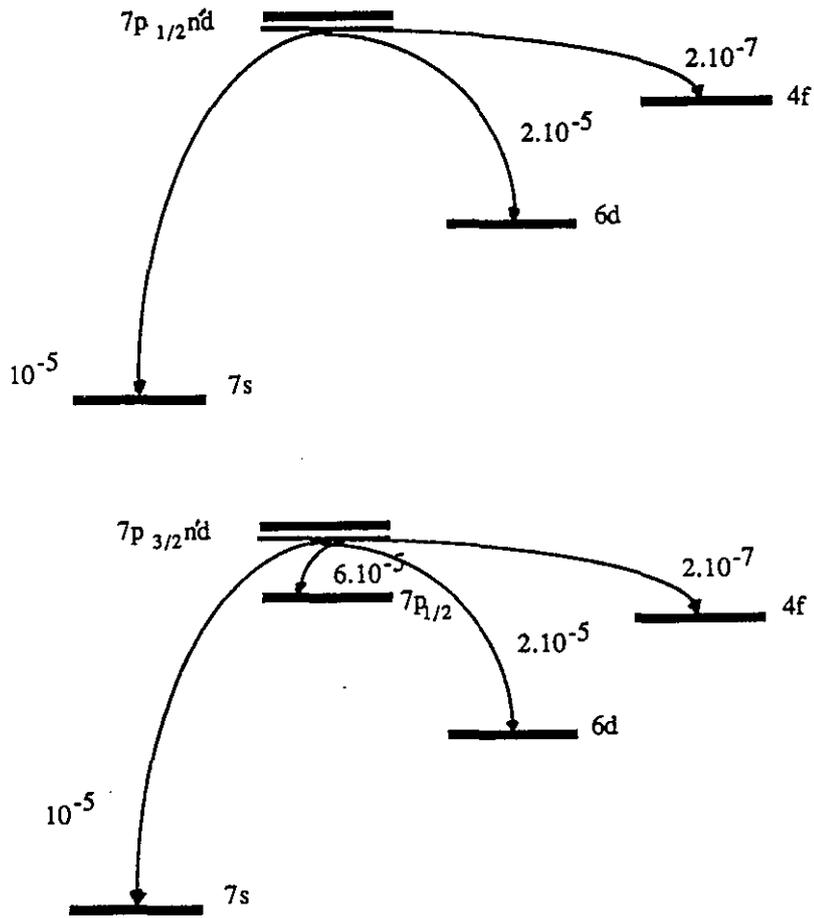


Figure II.4 : Schéma des voies d'autoionisation des séries 7pn'd

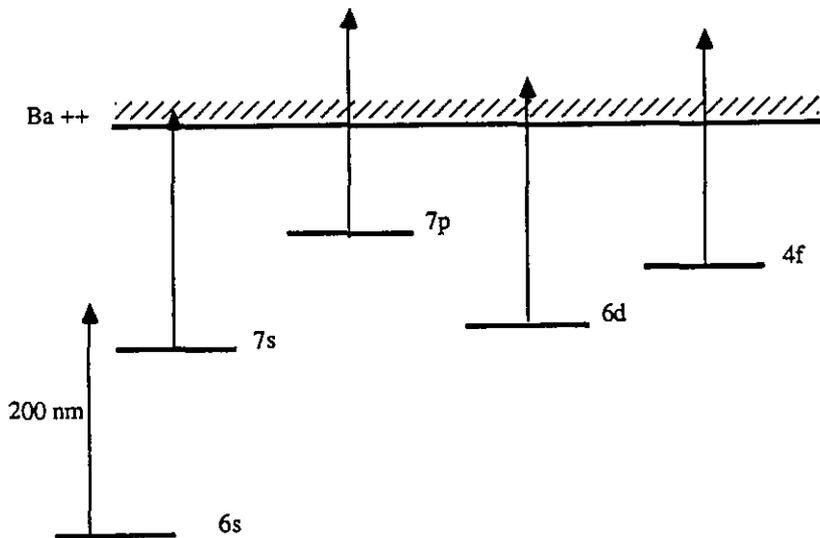


Figure II.5 : Schéma des processus de détection par photoionisation des ions Ba⁺ excités, produits d'autoionisation

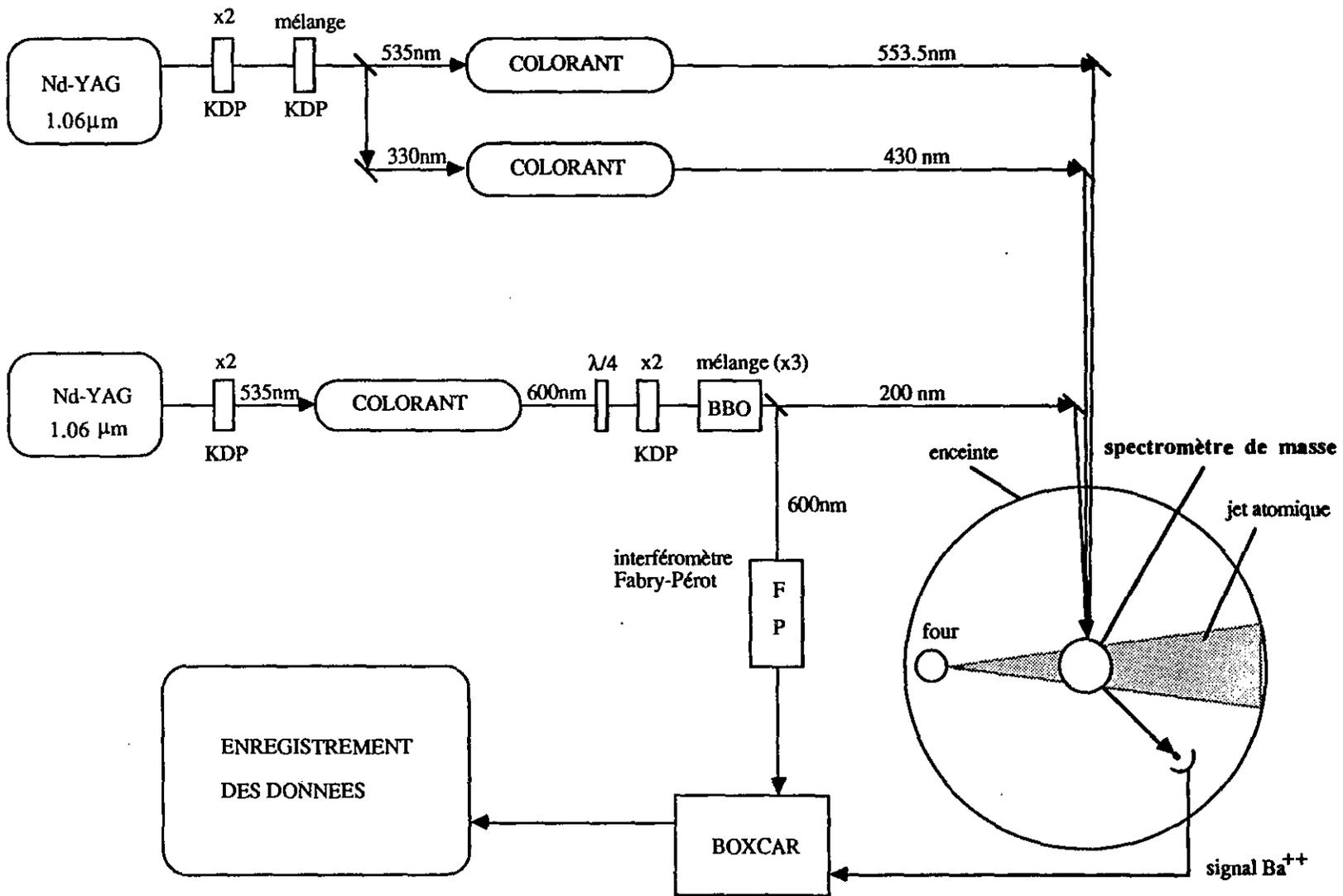


Figure II.6 : Schéma du montage expérimental.

détections des ions, produits de l'autoionisation dont l'énergie est supérieure ou égale à celle de l'état $7s$. Pour ce faire les ions Ba^+ sont d'abord photoionisés en ions doublement chargés Ba^{++} par le même faisceau UV à ~ 200 nm. Ce processus est possible et efficace pour deux raisons :

- la durée de l'impulsion excitatrice à 200 nm (~ 8 ns) est longue devant le temps caractéristique du processus d'autoionisation (~ 10 ps). De plus les durées de vie des niveaux considérés de l'ion Ba^+ sont comparables à la durée de l'impulsion laser.

- la photoionisation qui est un processus à un photon (comme le montre la figure (II.5)), s'est avérée expérimentalement être très efficace.

Les ions Ba^{++} ainsi formés, qui sont la conséquence directe de l'excitation résonnante $6s_{nd} \rightarrow 7p_{n'd}$ des états autoionisants $7p_{n'd}$, signalent le processus d'excitation étudié. Ils sont détectés par une technique de spectrométrie de masse par temps de vol, résolue en temps.

L'expérience consiste à étudier la probabilité d'excitation du cœur Ba^+ , c'est-à-dire l'étape $6s_{nd} \rightarrow 7p_{n'd}$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

La figure (II.6) montre un schéma d'ensemble du montage expérimental. Ce schéma fait apparaître trois parties importantes : la source atomique, les différentes sources lumineuses réalisant les excitations et le dispositif de détection.

2.1.2. La source atomique

Les expériences sont réalisées avec un jet effusif d'atomes de baryum. Le jet est produit à l'intérieur d'une enceinte où règne un vide secondaire d'environ $2 \cdot 10^{-8}$ millibars. Une pompe à diffusion d'huile couplée à une pompe à palettes permet d'atteindre un vide de 10^{-7} millibars qui est amélioré d'un facteur 5 environ par la présence d'un piège cryogénique rempli d'azote liquide.

Les atomes sont produits à l'intérieur d'un four chauffé à une température pouvant atteindre 1000°C . Un schéma du four est donné sur la figure (II.7). Les atomes initialement sous forme de grenaille sont contenus dans un creuset en acier inoxydable, cylindrique de 10 mm de diamètre et de 50 mm de long et fermé. Seul un trou de 0,2 mm de diamètre laisse échapper la vapeur atomique (tube A de la fig. II.7). Le creuset est chauffé indirectement par le rayonnement du corps noir émis par le tube B lui-même, directement chauffé par effet Joule. Le tube B est constitué d'un cylindre en acier inoxydable, d'épaisseur 0,2 mm, de 20 mm de diamètre et de 120 mm de long. Il possède une très faible résistance et est traversé, sous faible tension, par un courant pouvant varier de 60 à 120 A. On chauffe ainsi le creuset à haute température jusqu'à atteindre le point de fusion du baryum ($\sim 840^\circ\text{C}$). Ce chauffage indirect permet de fondre de manière homogène le baryum en évitant la présence de points froids et conduit à un fonctionnement très stable du four. Trois écrans C, D et E séparent l'orifice du creuset de la zone d'interaction jet atomique-sources lumineuses. Le réflecteur C augmente l'efficacité de

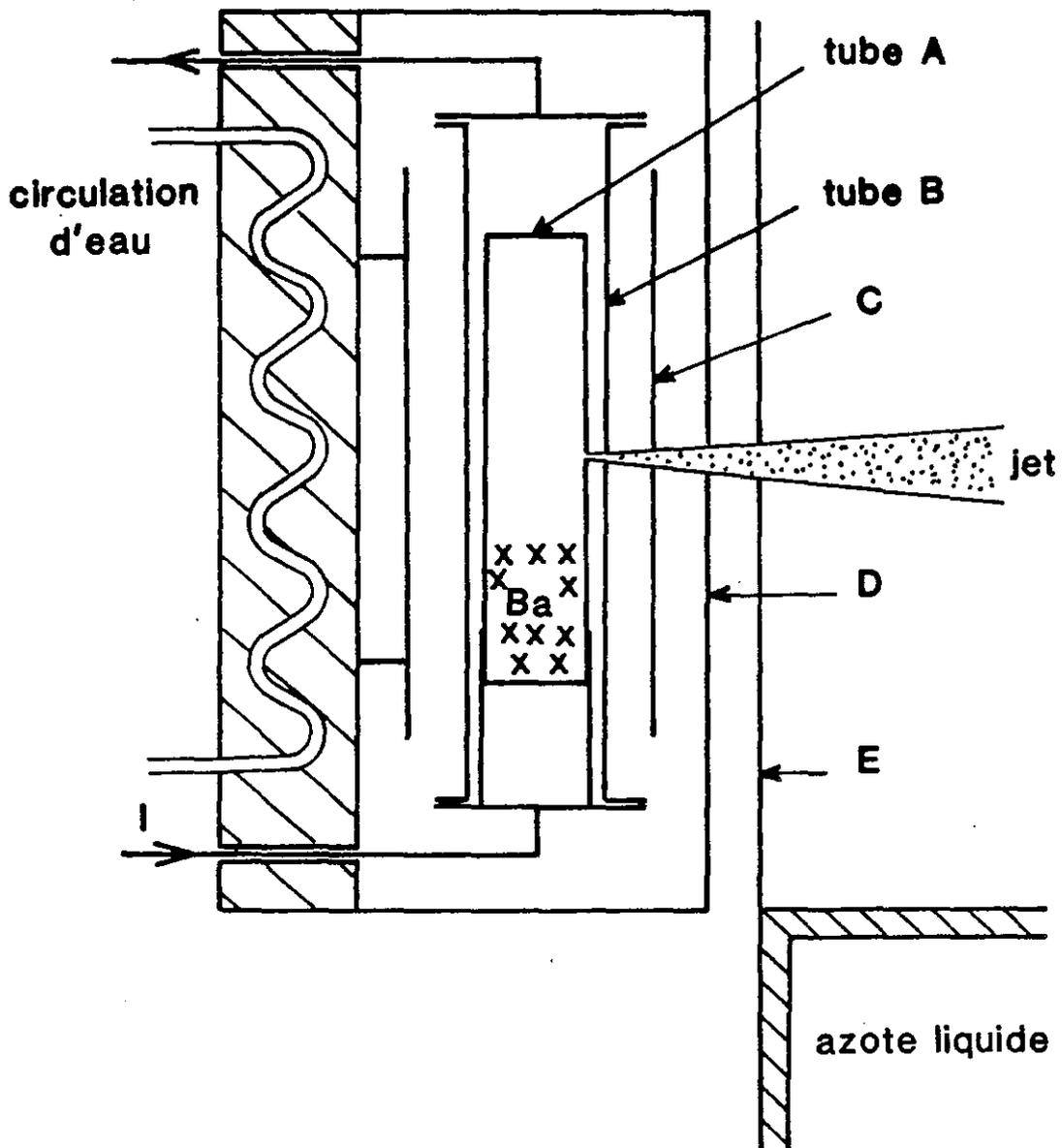


Figure II.7 : Schéma du four de baryum

chauffage, l'enceinte D refroidie par circulation d'eau évite la diffusion du baryum dans l'enceinte à vide et l'écran D refroidi à une température proche de celle de l'azote liquide permet d'éliminer les transferts d'excitation ou l'ionisation des atomes de Rydberg par le rayonnement du corps noir. Dans chacun des trois écrans, un trou de 3 mm de diamètre laisse passer le jet atomique et le collimate faiblement. La divergence du jet à la sortie de ces écrans, est d'environ $\theta \sim 10^\circ$, ce qui correspond à une collimation de 6 [40]. Pour une température de 1100 K la vitesse moyenne des atomes du jet est de $\sim (kT/M_{Ba})^{1/2}$ soit 300 ms^{-1} . La densité est estimée à quelques 10^{10} atomes par cm^3 . Les atomes de baryum sont dans l'état fondamental $6s^2 1S_0$. Nous n'avons pas mis en évidence la présence d'atomes dans des états métastables. Le jet contient, par contre, une proportion non négligeable (quelques pour cent) de dimères Ba_2 qui n'ont pas perturbé les expériences. Le baryum utilisé n'est pur qu'à 99,5% et nous avons observé expérimentalement au nombre des impuretés accidentelles, celles de strontium et de magnésium. L'ionisation fortuite de ces impuretés lors de l'excitation du baryum nécessite l'utilisation de techniques de spectrométrie par mesure de temps de vol avec une bonne résolution pour filtrer le spectre des ions étudiés des ions parasites dûs à la présence des impuretés. Ce jet atomique atteint la zone d'interaction située à 100 mm environ de l'orifice du creuset, où les atomes sont excités par les sources lumineuses.

2.1.3. Les excitations optiques

Les atomes du jet sont excités à l'aide de sources laser accordables en fréquence fonctionnant en impulsion à une cadence de 10 Hz. Les faisceaux lumineux sont perpendiculaires à la direction du jet et forment entre eux un petit angle au maximum de 2° . Pour exciter les niveaux $7p_n d$ on utilise trois sources lumineuses de longueurs d'onde différentes accordées sur les différentes transitions.

Le schéma d'excitation pour les états $7p_n d$ est le suivant :

Première étape :



et



Deuxième étape :



respectivement ,



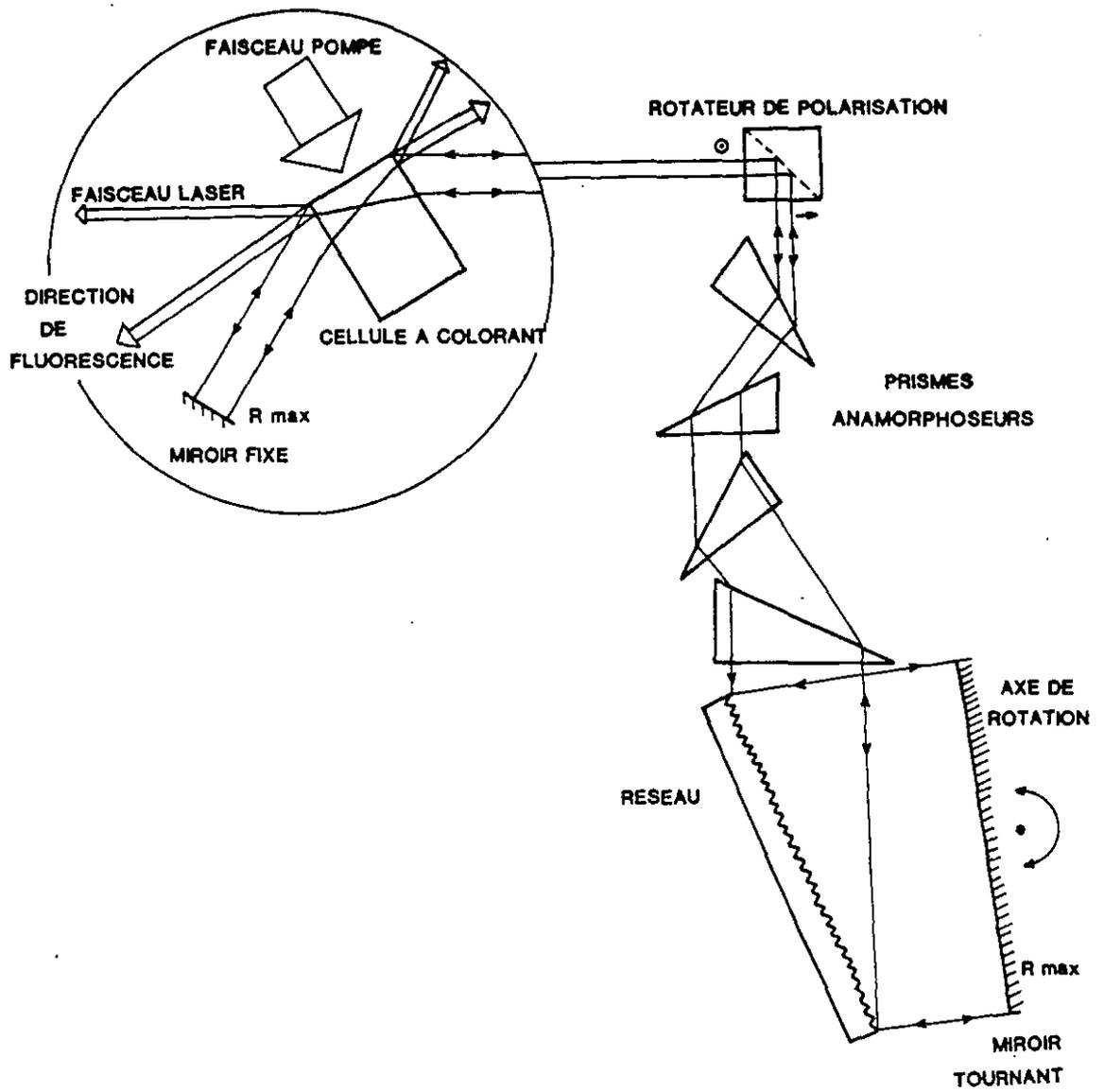


Figure II.8 : Schéma du dispositif du laser à colorant.

L'excitation laser de l'électron de cœur est balayée sur un domaine de 200 cm^{-1} autour des raies ioniques $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ ou $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$.

2.1.3.1. Les sources lumineuses

Transition $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$

L'impulsion laser de longueur d'onde de 553,5 nm est fournie par un laser à colorant de type Littman [41] pompé par le second harmonique (535 nm) d'un premier laser commercial YAG-Nd (Quantel modèle 481) (fig. II.6). Le colorant est la rhodamine 575. L'impulsion laser a une durée de 8 ns et une énergie de 50 μJ par impulsion. La largeur spectrale est de 10 GHz. Seulement quelques microjoules suffisent à saturer la transition $6s^2 \rightarrow 6s6p$ du baryum.

Transition $6s6p \ ^1P_1 \rightarrow 6snd \ ^1D_2$

La deuxième impulsion laser de longueur d'onde ~ 430 nm accordable est obtenue en pompant une cavité à colorant avec le troisième harmonique (355 nm) du même laser Nd-YAG. La cavité à colorant a été réalisée au laboratoire. Elle permet de réduire l'émission spontanée amplifiée sur la bande de fluorescence du colorant en utilisant le principe développé par Moya pour la société Quantel. L'axe optique de la cavité laser fermée par deux miroirs M_1 et M_2 (R_{max}) fait un petit angle avec l'axe du mode principal de fluorescence de l'échantillon de colorant excité dans la cuve (fig.II.8). Cette disposition utilise une réflexion du faisceau laser dans la cavité sur la face avant de la cuve à colorant. La cuve est elle-même placée à incidence de Brewster pour limiter les pertes par réflexion sur les faces latérales. Une rotation de polarisation formée par deux prismes à réflexion totale (à 90°) tête-bêche permet de tourner de 90° la direction de polarisation verticale à la sortie de la cuve et d'attaquer sous incidence de Brewster un train de prismes dont la dispersion est horizontale. Un des deux faisceaux laser qui sortent de la cavité est utilisé pour amplification. Dans cette géométrie l'axe de rotation du miroir M_2 est vertical ce qui permet une meilleure stabilité mécanique de son système d'entraînement.

Deux colorants ont été utilisés : le stilbène 420 et la coumarine 440 , couvrant ainsi un domaine spectral de longueur d'onde comprise entre 410 et 440 nm. L'oscillateur est suivi d'un étage amplificateur qui permet de disposer d'une énergie de 1 à 2 mJ par impulsion. La durée de chaque impulsion est de 8 ns, la largeur spectrale de 2,5 GHz. Une énergie de 100 μJ environ est utilisée pour cette étape de l'excitation. Cette impulsion (~ 430 nm) est décalée temporellement par rapport à la première (553,5 nm) de 10 ns grâce à une ligne à retard optique d'une longueur de 3 m environ. La durée de vie du niveau $6s6p \ ^1P_1$ est de 8 ns et l'efficacité de l'excitation n'est pas trop diminuée. Ce retard permet d'éviter une excitation directe à deux photons (553,5 nm + 430 nm) qui, à cause de la largeur spectrale du premier laser, limiterait la

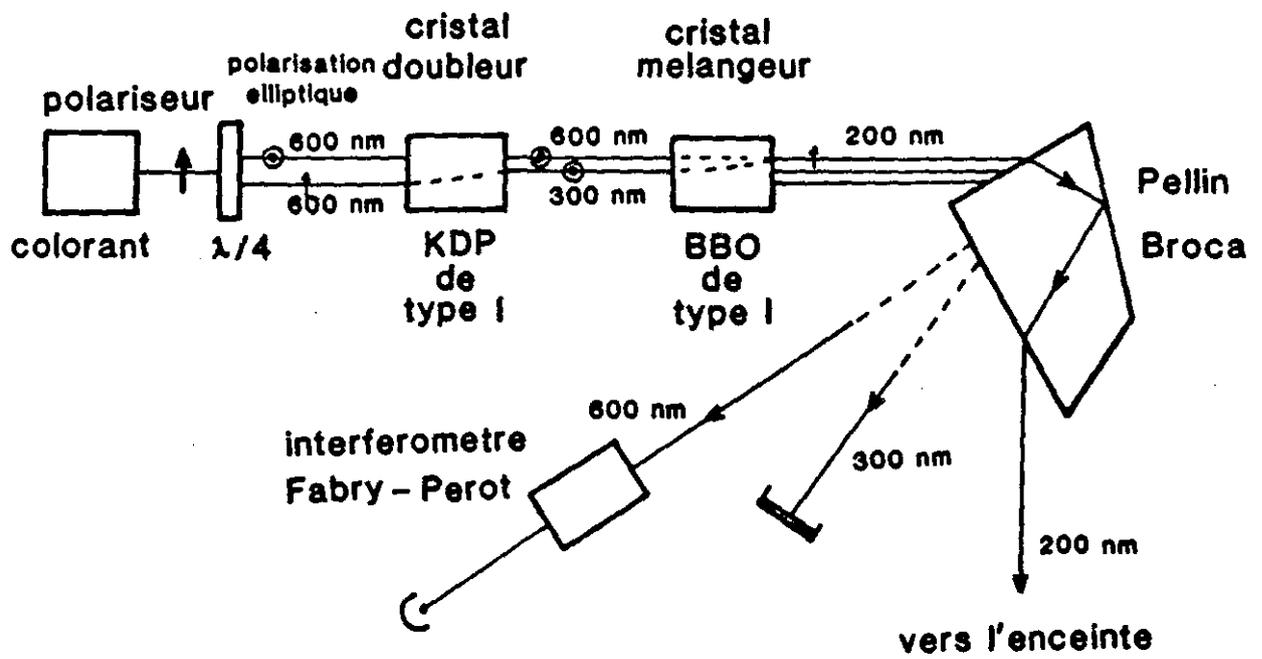


Figure II. 9 : Schéma du dispositif de somme de fréquences.

résolution lors de l'excitation de l'état de Rydberg de nombre quantique principal élevé. Lors de l'excitation des états de grand moment angulaire que nous décrivons au chapitre IV, ce décalage temporel des impulsions sera absolument nécessaire. Les expériences ont été réalisées sur un état de Rydberg $6s_{nd} \ ^1D_2$ avec n variant de 11 à 50.

Transition $6s_{nd} \rightarrow 7p_{n'd}$

La troisième impulsion lumineuse de longueur d'onde ~ 200 nm est obtenue par un processus de génération de somme de fréquences (type I) dans un cristal de BBO (Béta Borate de Baryum : $\beta \text{Ba}_2\text{O}_4$). Pour ce faire on utilise un faisceau laser de longueur d'onde ~ 600 nm fourni par un laser à colorant pompé par le second harmonique (535 nm) d'un deuxième laser Nd-YAG (Quantel type 580). Le colorant utilisé est un mélange de rhodamine 610 et de rhodamine 640. Le faisceau laser est, à la sortie de la cavité, polarisé linéairement, verticalement. Après une rotation de 90° de cette direction de polarisation par un double prisme à réflexion totale, une lame quart d'onde à 600 nm transforme la lumière rectiligne en une lumière elliptique. La composante horizontale de la lumière elliptique ~ 600 nm est alors doublée en fréquence dans un cristal de KDP dont l'accord de phase est asservi (système Quantel CT-50). On obtient un faisceau à ~ 300 nm polarisé linéairement verticalement superposé au faisceau initial à ~ 600 nm polarisé elliptiquement. Les deux faisceaux traversent alors le cristal de BBO, dont l'axe principal est croisé à 90° avec celui du cristal de KDP. Le cristal de BBO, de section 5x5 mm, et de longueur 7 mm est taillé à 80° par rapport à son axe principal. On obtient alors un faisceau à ~ 200 nm polarisé linéairement, horizontalement et superposé aux deux faisceaux de base à ~ 300 et ~ 600 nm. L'accord de phase du cristal de BBO se fait par asservissement automatique (CT 50 Quantel modifié pour le 200 nm). L'orientation des axes des lignes neutres de la lame quart d'onde est ajustée pour obtenir un maximum d'intensité pour l'onde engendrée à ~ 200 nm. Les trois faisceaux lumineux sont séparés spatialement par un prisme de Pellin-Broca en fluorine (fig.II.9). Les courbes de la figure (II.10) montrent autour de 202 nm l'efficacité d'un tel système qui a été testé pour des longueurs d'onde comprises entre 199 et 218 nm. On dispose d'impulsions d'énergie maximum de 900 μJ environ à 204 nm. Pour la transition ionique $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ on dispose de 150 μJ par impulsion, et pour la transition $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$ de 300 μJ par impulsion. La durée des impulsions est de 7 ns et la largeur spectrale de 5 GHz.

Les deux lasers Nd-YAG sont synchronisés avec une fluctuation temporelle de ± 1 ns pour chaque impulsion. Le retard entre les tirs des deux lasers Nd-YAG est ajustable. Dans cette expérience il est choisi de façon à ce que le décalage temporel entre les impulsions lumineuses à ~ 430 nm et ~ 200 nm soit de 15 ns à 20 ns à l'entrée de l'enceinte.

L'intensité des deux premières impulsions laser est choisie pour saturer les transitions mais aussi pour limiter le nombre d'ions parasites que l'on peut former. Il s'agit de l'ionisation des impuretés ou de la photoionisation du baryum utilisant des processus qui réclament une

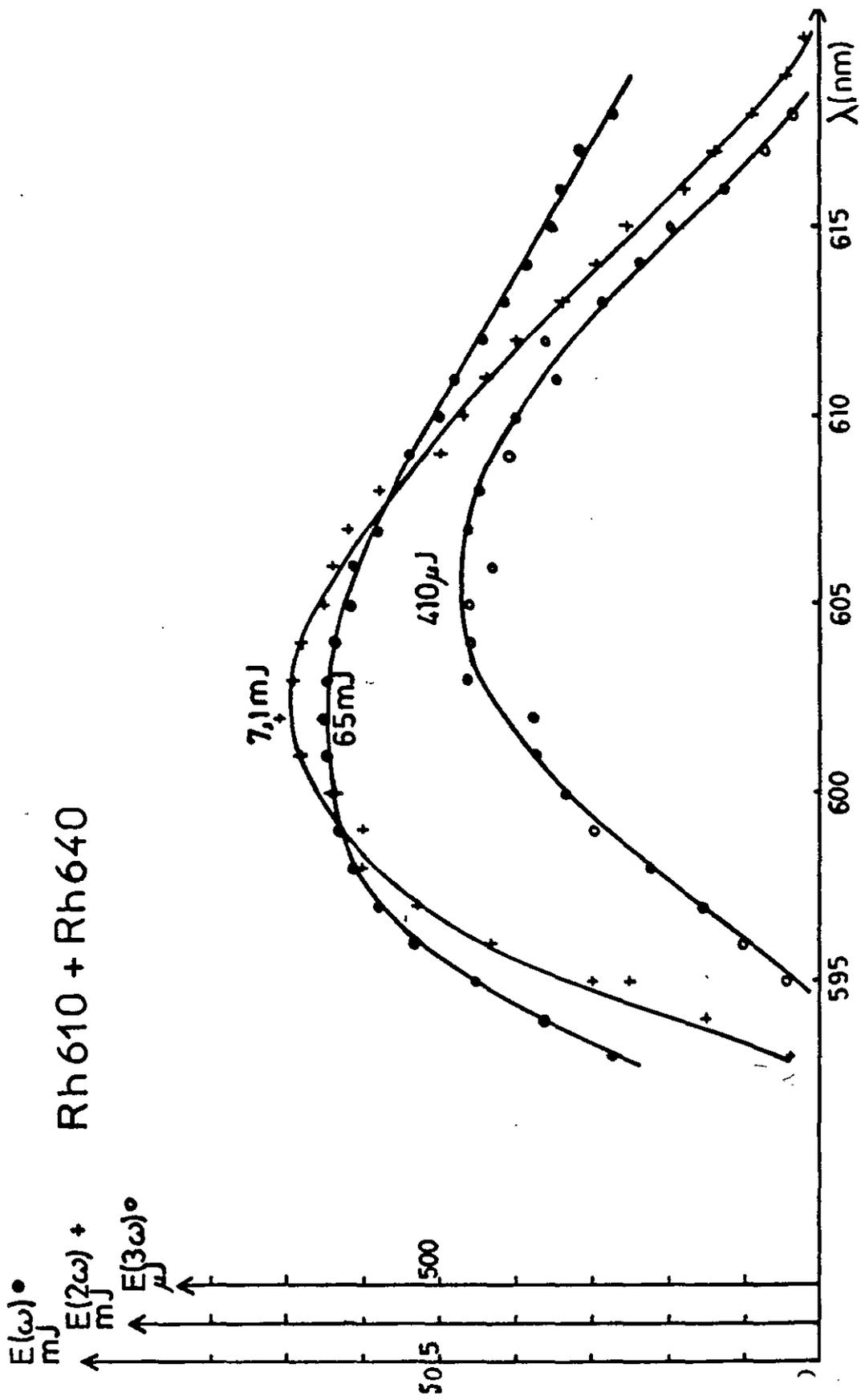


Figure II.10 : Efficacité du dispositif de somme de fréquences autour de ~ 202 nm.

grande intensité. Tout au long de l'expérience, on a vérifié que l'impulsion à ~ 200 nm ne saturait pas la transition $6snd \rightarrow 7pnd$, évitant ainsi de modifier l'allure des spectres.

2.1.3.2. L'accord à résonance des sources lumineuses

Pour chacune des étapes d'excitation il est nécessaire de mesurer précisément la longueur d'onde de la source lumineuse pour l'accorder sur la transition correspondante. Les énergies du niveau $6s6p \ ^1P_1$ et des niveaux de Rydberg $6snd \ ^1D_2$ sont connus [42 à 44]. En particulier les états de Rydberg $6snd \ ^1D_2$ ($n=10$ à 50) ont été étudiés expérimentalement par Camus, Dieulin et al [43] par des techniques de spectroscopie optogalvanique et par Hogervorst et al [44] par des techniques de détection par champ électrique. Une mesure préliminaire des longueurs d'onde est réalisée à l'aide d'un lambdascope construit au laboratoire [45]. Cet appareil utilise le principe du spectrographe à réseau, ici le réseau a un petit nombre de traits (50 traits /mm) et travaille dans un ordre élevé ($K \sim 40$). Un laser He-Ne permet de déterminer l'ordre du réseau dans lequel on travaille. Les ordres multiples d'une lampe spectrale au néon sont utilisés comme longueurs d'onde de références secondaires. La résolution du lambdascope est la même que celle d'un spectrographe à réseau, dans lequel le nombre de traits aurait été multiplié par l'ordre K . La calibration absolue est donnée à chaque instant par les raies secondaires de la lampe spectrale. Dans le domaine visible les longueurs d'onde sont facilement mesurées à 0,01 nm près. Une mesure plus précise peut permettre de gagner un ordre de grandeur [45].

Pour accorder à résonance la longueur d'onde de la première impulsion à 553,5 nm sur la transition $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$, on détecte les états métastables $6s5d$ formés par émission spontanée sur la transition $6s6p \rightarrow 6s5d$. Une impulsion laser à ~ 300 nm, décalée temporellement de 30 ns de la première, a pour effet de photoioniser l'état métastable en un ion Ba^+ . Elle ne photoionise pas les atomes de l'état fondamental. L'accord à résonance est obtenu pour un maximum de signal d'ion Ba^+ .

Le faisceau laser de longueur d'onde ~ 430 nm, est accordé en fréquence sur la transition $6s6p \ ^1P_1 \rightarrow 6snd \ ^1D_2$ après une mesure préalable au lambdascope de sa longueur d'onde. La technique utilisée consiste à sonder la population de l'état $6snd \ ^1D_2$ grâce à une technique de détection des états de Rydberg par une ionisation par champ électrique. On rappelle que l'amplitude de l'impulsion de champ électrique nécessaire pour ioniser l'atome de baryum dans un état $6snd$ est de l'ordre de $1/16.n^4 u.a$ (n^* est le nombre quantique principal effectif). On dispose d'une impulsion continument variable de 0 à 4 kV, avec un temps de montée de ~ 400 ns. Cette impulsion est appliquée sur la grille inférieure de la zone d'interaction (fig.II.11). Elle permet d'ioniser les états de Rydberg de nombre quantique supérieur à 20. Pour les niveaux de $n < 20$, la technique d'ionisation par champ exigerait un champ plus intense que celui dont nous disposons. On peut remédier partiellement à cette difficulté en utilisant le

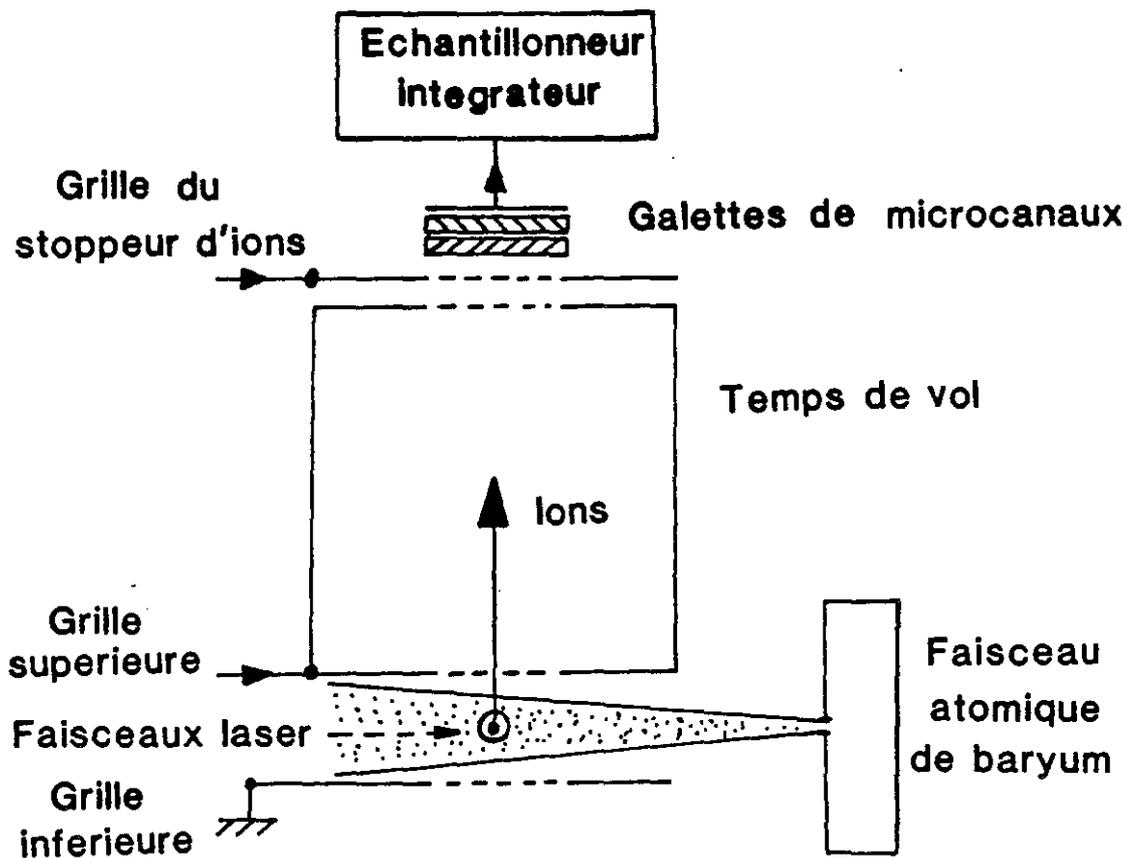


Figure II.11 : Schéma du dispositif de détection par temps de vol.

faible signal de photoionisation directe de l'état $6s_{nd}$ par l'impulsion à ~ 430 nm pour accorder la fréquence.

2.1.3.3. Etalonnage du rayonnement UV (200 nm)

Les spectres des séries $7p_{n'd}$ sont obtenus en enregistrant la variation du signal d'ions Ba^{++} en fonction de la longueur d'onde du faisceau à ~ 200 nm. Pour mesurer cette longueur d'ondes on a besoin d'une référence et d'une mesure de ses variations. Les variations du nombre d'onde du faisceau sont mesurées en enregistrant le signal de transmission à travers un interféromètre de type Fabry-Perot de finesse 20, du faisceau fondamental à 600 nm. L'intervalle spectral libre de l'interféromètre est de 1 cm^{-1} . Les franges obtenues, avec le faisceau fondamental sont montrées par exemple sur la figure (II.16). Elle permet d'obtenir un étalonnage du faisceau à ~ 200 nm. Puisqu'il s'agit du troisième harmonique du faisceau fondamental à 600 nm, l'intervalle entre deux franges est ici de 3 cm^{-1} . La calibration absolue de la longueur d'onde est donnée par rapport à une raie de référence de longueur d'onde connue. Ici cette raie correspond à la transition ionique $Ba^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ pour les séries $7p_{1/2}n'd$ ou $Ba^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$ pour les séries $7p_{3/2}n'd$ qui apparaît, nous le verrons plus loin, dans les spectres.

2.1.4. Le dispositif de détection

Il constitue le dernier élément du montage. Après le passage des impulsions lumineuses dans la zone d'interaction, un certain nombre d'ions ont été formés. On trouve évidemment des ions Ba^+ , provenant entre autre des processus d'autoionisation. On trouve également des ions Ba^{++} qui sont ceux que nous voulons détecter, puisqu'ils sont l'aboutissement des différentes étapes d'excitation. Nous rappelons que les ions produits par autoionisation, dans les états $7s$, $6d$, $4f$ et $7p$ (fig.II.5) sont photoionisés efficacement par la source lumineuse à ~ 200 nm. Lorsque la longueur d'onde du laser est accordée sur la transition ionique $Ba^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ ou $Ba^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$, (soit $\lambda=202,4$ et $199,2$ nm), les ions $Ba^+ (7p_{1/2})$ ou $Ba^+ (7p_{3/2})$ sont photoionisés efficacement en ions Ba^{++} . Dans ce cas on observe une raie de résonance fine.

Le dispositif utilisé pour séparer les ions Ba^+ et Ba^{++} utilise une technique de spectrométrie de masse par mesure de temps de vol. Le dispositif est schématisé sur la figure (II.11).

2.1.4.1. Le spectromètre

Le spectromètre est constitué d'une zone accélératrice délimitée par deux grilles parallèles horizontales de transmission 90% et distantes de 10 mm (± 0.5 mm). L'axe du spectromètre

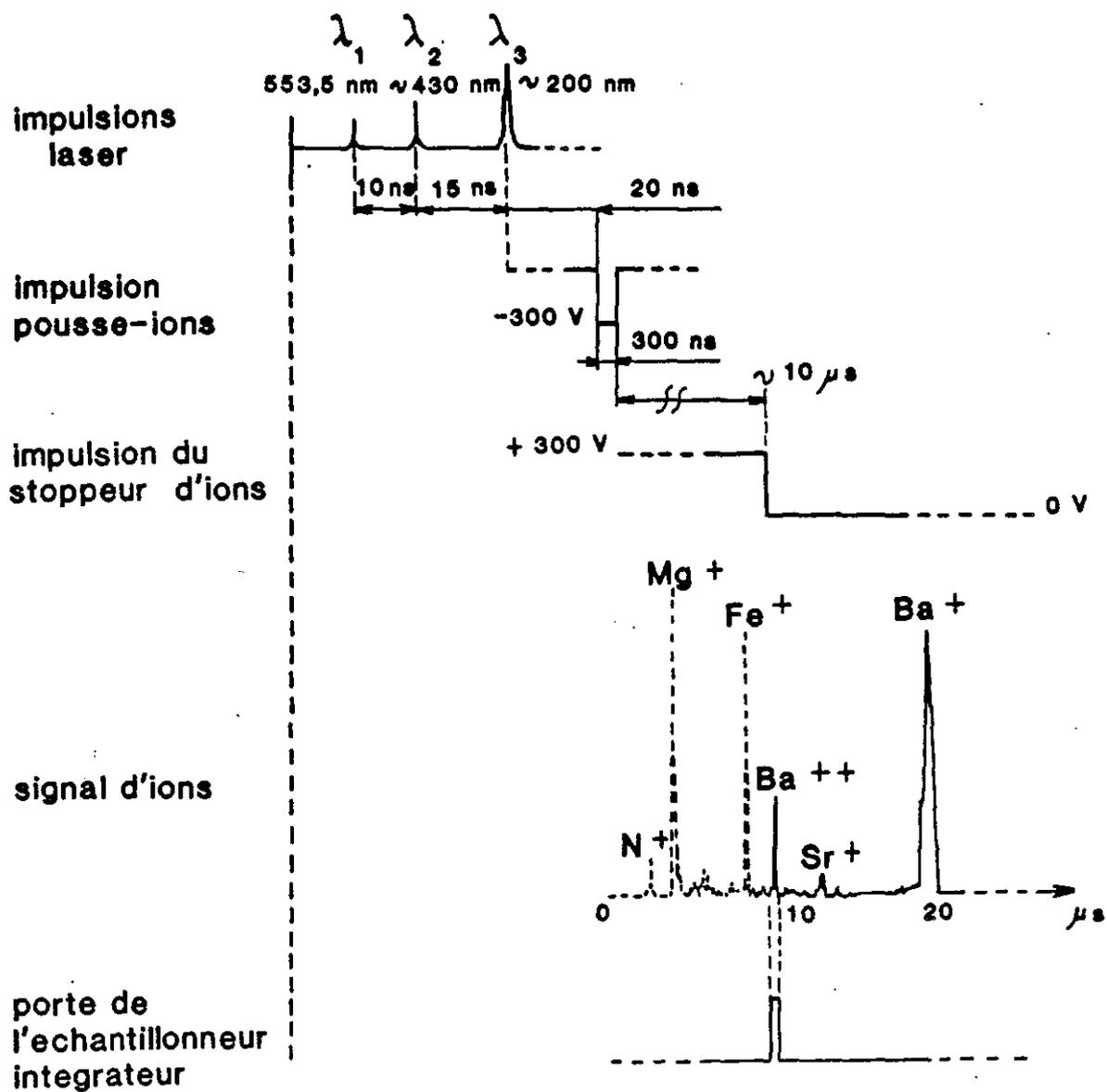


Figure II.12 : Séquence temporelle du dispositif de détection.

est vertical. Le jet et les faisceaux laser se croisent à angle droit entre ces deux grilles. La grille inférieure est portée à un potentiel nul. La grille supérieure est portée, juste après le passage de la dernière impulsion laser, à un potentiel de -300 V pendant une durée de 300 ns (fig.II.12). Cette impulsion crée dans la zone d'interaction un champ de $\sim 300 \text{ Vcm}^{-1}$ qui dans la zone d'interaction accélère les ions vers le haut dans une direction verticale. Les ions sont poussés hors de la zone d'interaction et sortent avec une vitesse proportionnelle au rapport q/m de leur charge à leur masse et traversent une zone sans champ de longueur $\sim 10 \text{ cm}$, à vitesse constante. Le temps de transit des ions dépend donc du rapport m/q . On distingue les états de charge et de masse des ions en mesurant leur temps de transit. A la sortie du dispositif de temps de vol, les ions viennent se heurter à la surface sensible d'un détecteur constitué de deux galettes de microcanaux en série, qui délivre un courant proportionnel au nombre d'ions qui arrivent par unité de temps. Le signal peut être visualisé sur un oscilloscope. La figure (II.12) montre un signal typique obtenu sur l'oscilloscope. Outre les signaux d'ions Ba^+ et Ba^{++} attendus, on observe aussi une quantité importante d'ions Fe^+ , dont l'origine est le matériau utilisé pour le four ainsi que d'ions Mg^+ et Sr^+ déjà mentionnés. La figure montre un signal d'ions N^+ dû aux gaz résiduels de l'enceinte à vide. En pratique on note aussi la présence d'ions Ba_2^+ , dont le signal n'apparaît pas sur cette figure.

Enfin, pour ne pas saturer le détecteur avec les ions qui arrivent avant les ions Ba^{++} on polarise une grille placée devant le détecteur sous une tension de + 350 V. Ce dispositif empêche l'arrivée des ions plus rapides sur le détecteur. Juste avant l'arrivée des ions Ba^{++} on ramène brusquement la tension à zéro ce qui permet de laisser passer les ions Ba^{++} . Le décalage temporel des sources lumineuses et des impulsions de champ est montré sur la figure (II.12).

Le dispositif s'avère important pour une analyse sélective des ions. La résolution de notre dispositif atteint 150. On peut lorsque le signal d'ions Ba^+ est faible distinguer les différents isotopes. Son bon fonctionnement exige une densité d'ions pas trop grande. Il faut éviter une trop grande charge d'espace dans la zone d'interaction qui modifie les temps de vol et élargit les raies. On veille à ce que la puissance des sources lumineuses ne soit pas trop grande pour éviter les processus d'ionisations parasites.

2.1.4.2. Les galettes de microcanaux

Le détecteur utilisé est un ensemble de deux galettes de microcanaux montées en série. Chacune d'elles, de 19 mm de diamètre utile, est constituée de tubes de verre très fins ($12,5 \mu\text{m}$ de diamètre) juxtaposés, d'une longueur de 0,5 mm et inclinés de 13° par rapport à la normale de la surface de la galette. L'ensemble des tubes est placé entre une photocathode et une anode portée à un potentiel de 1kV. Lorsqu'un ion vient heurter la cathode, une gerbe d'électrons est émise et se propage dans le tube le plus proche. Chaque tube, ou microcanal,

joue le rôle d'un amplificateur d'électrons. A la sortie la gerbe a été amplifiée (phénomène de cascade) et le courant d'anode produit peut alors atteindre quelques microampères par cm^2 . Le courant est collecté et amplifié par une électronique adaptée. Le gain global du détecteur dépend de la tension appliquée entre l'anode et la cathode. Il peut atteindre 10^7 pour l'ensemble lorsque la tension vaut 3 kV. Ce type de détecteur présente plusieurs avantages. La surface utile de détection est grande et permet de collecter l'essentiel des ions formés. La résolution temporelle en régime impulsionnel est de l'ordre de la nanoseconde dans notre expérience. Elle pourrait atteindre 50 ps si les galettes étaient couplées à une électronique plus adaptée. Cette propriété permet une détection très sélective en temps. Enfin, l'impact des ions peut être localisé et permet une détection spatiale. Cette dernière propriété n'est pas utilisée dans notre expérience.

2.1.4.3. Analyse du signal d'ion Ba^{++}

Les signaux électriques, délivrés par le détecteur sont analysés en temps et en intensité à l'aide d'un dispositif électronique échantillonneur bloqueur (Boxcar Stanford Research) (fig.II.6). Une moyenne du signal sur 10 ou 30 impulsions laser successives permet de moyennner les fluctuations d'origine expérimentale. Le signal est enregistré sur une table traçante et sur une disquette après passage dans un convertisseur analogique-numérique relié à un ordinateur (IBM XT).

2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : INTERPRETATION DANS LA THEORIE DE DEFAUT QUANTIQUE

Nous allons maintenant présenter les résultats expérimentaux correspondant aux excitations $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{1/2}n'd$ (avec $10 \leq n \leq 50$) et $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{3/2}n'd$ ($11 \leq n \leq 25$). Les faisceaux laser étant polarisés linéairement dans la même direction il n'y a pas de sélection du moment angulaire total J des deux électrons pour les séries étudiées. Dans un premier paragraphe nous décrivons les principales propriétés des spectres obtenus. Dans un deuxième paragraphe nous montrons qu'une analyse basée sur l'approximation du cœur isolé et utilisant une théorie de défaut quantique à deux voies, rend compte de l'essentiel des caractéristiques observées dans les spectres. Cette description, qui traite chacune des deux séries indépendamment, permet de les caractériser par un jeu de paramètres : leur défaut quantique et leur facteur d'échelle de taux d'autoionisation. Finalement dans une dernière partie, un traitement utilisant une théorie de défaut quantique à quatre voies, permet d'évaluer le couplage entre les séries et d'expliquer l'existence de certaines structures que l'on observe dans les spectres correspondants à l'excitation $6snd \rightarrow 7p_{3/2}nd$ où n varie de 12 à 16.

2.2.1. Description des résultats expérimentaux

Les figures (II.13) et (II.14) montrent quelques spectres obtenus pour chaque série : les spectres de la figure (II.13) correspondent à l'excitation $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{1/2}n'd$ lorsque le nombre quantique n prend les valeurs 45, 35, 20, 16 et 14. La figure (II.14) donne les spectres correspondant à l'excitation $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{3/2}n'd$ lorsque n vaut 25, 16 et 12. Les spectres obtenus donnent la variation de la probabilité de transition pour l'excitation $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{1/2}n'd$ ou $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{3/2}n'd$, lorsqu'un photon UV est absorbé.

Sur chacun des spectres présentés on peut observer la présence d'une raie fine d'une largeur inférieure à $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Ces raies fines notées A sur la figure (II.13) et B sur la figure (II.14) correspondent respectivement aux transitions ioniques $\text{Ba}^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ et $\text{Ba}^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$. Elle apparaît lorsque la longueur d'onde du laser vaut 202,4 nm ou 199,2 nm. Nous utilisons la position de ces raies ioniques comme référence dans nos spectres.

On a :

$$\begin{aligned} E_{6s_{1/2}} &= 0 \\ E_{7p_{1/2}} &= 49390,02 \text{ cm}^{-1} \\ \text{et } \bar{E}_{7p_{3/2}} &= 50011,22 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

De part et d'autre de la raie ionique, les spectres présentent deux résonances larges. Elles correspondent à l'excitation des niveaux autoionisants $7p_{1/2}n'd$ ou $7p_{3/2}n'd$ à partir de l'état de Rydberg $6s_{1/2}nd$, pour lesquels le nombre quantique n' prend les valeurs n et $n+1$.

Remarque : En pratique les expériences ne donnent accès qu'au nombre quantique principal effectif de l'état final excité. Le défaut quantique principal δ' de l'état final $7p_{1/2}n'd$ ou $7p_{3/2}n'd$ n'est connu qu'à une valeur entière près. Néanmoins les résultats obtenus par Bloomfield et al. [46] montrent que le défaut quantique d'une série de Rydberg autoionisante $Nl_1n'l_2$ convergeant vers la limite Nl_1 augmente de $1/3$ environ lorsque N varie de une unité. Ce résultat sur lequel nous reviendrons à la fin de ce chapitre nous permet de déterminer le défaut quantique et d'attribuer les nombres quantiques n et $n+1$ aux résonances observées.

Chaque résonance observée dans la structure à deux pics présente en général un profil asymétrique, voir par exemple la figure (II.13e) ou (II.13b). Pour chaque profil, le front le moins abrupt est du côté de la raie ionique. La figure globale n'est en général pas symétrique. L'un des pics est plus intense.

L'absorption d'un photon à $\sim 200 \text{ nm}$ d'énergie $h\nu_{UV}$ permet de porter l'atome depuis l'état $6s_{1/2}nd$ d'énergie $E_{6s_{1/2}nd}$ dans l'état $7p_jn'd$ ($j=3/2$ ou $5/2$) d'énergie $E_{7p_jn'd}$:

$$E = h\nu_{UV} = E_{7p_jn'd} - E_{6s_{1/2}nd} \quad (\text{II.66})$$

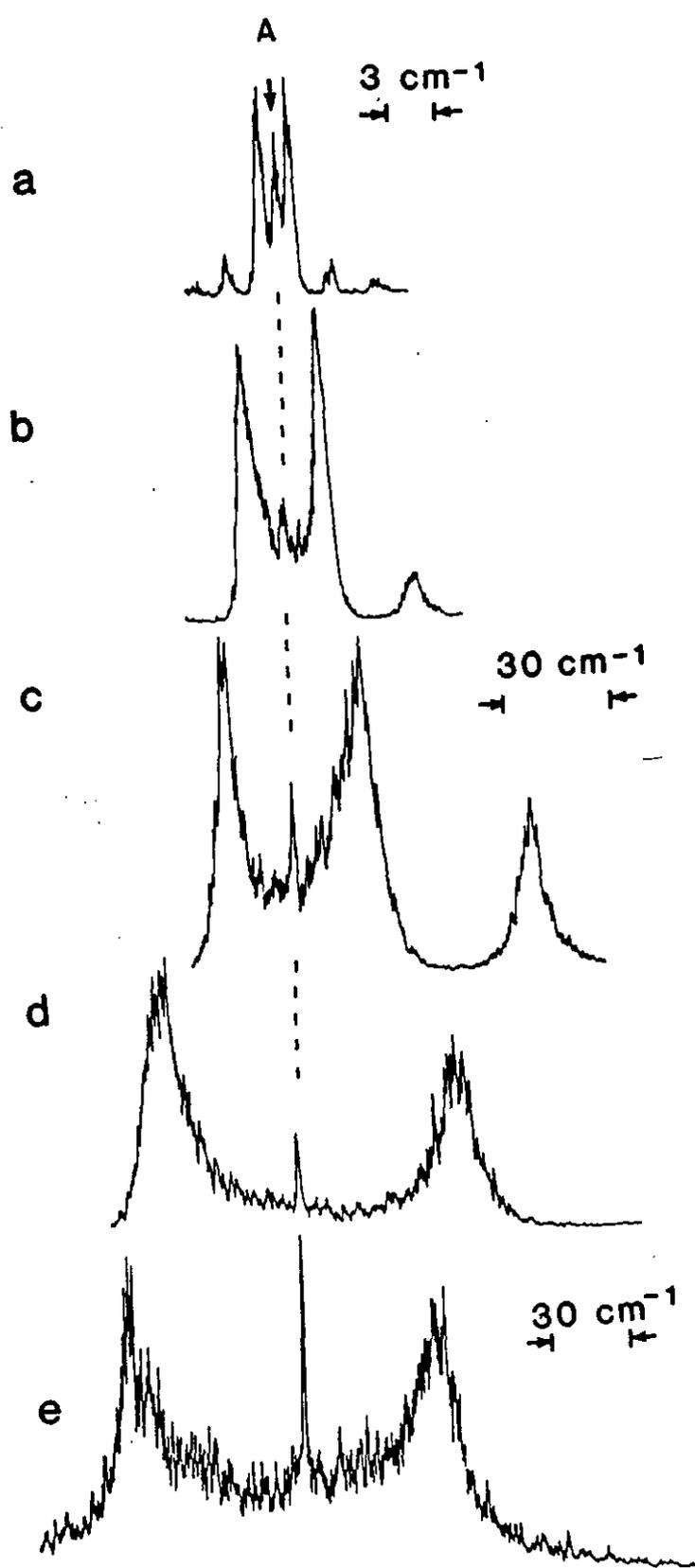


Figure II.13 : Spectres expérimentaux $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{1/2}n'd$: (a) $n=45$, (b) $n=35$, (c) $n=20$, (d) $n=16$ et (e) $n=14$. Raie ionique (A) $\text{Ba}^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$.

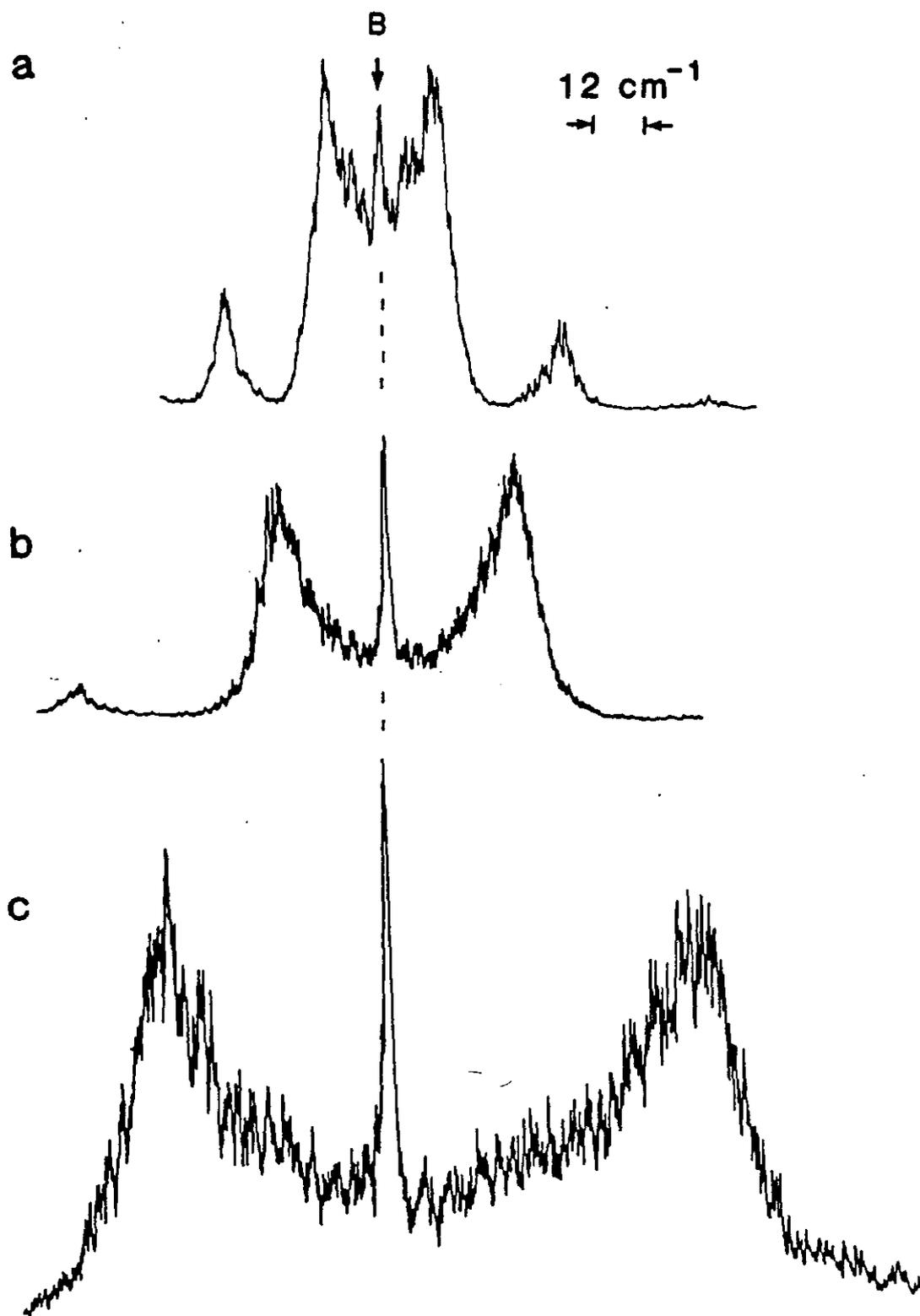


Figure II.14 : Spectres expérimentaux $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_{3/2}n'd$: (a) $n=25$, (b) $n=16$ et (c) $n=12$.
Raie ionique (B) $Ba^+ 6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$

L'énergie des différents états est donnée par une loi de Rydberg :

$$E_{6s_{1/2}nd} = E_{6s_{1/2}} - \frac{R}{n'^*{}^2} \quad (\text{II.67a})$$

$$E_{7p_{1/2}n'd} = E_{7p_{1/2}} - \frac{R}{n'^*{}^2} \quad (\text{II.67b})$$

et

$$E_{7p_{3/2}n'd} = E_{7p_{3/2}} - \frac{R}{n'^*{}^2} \quad (\text{II.67c})$$

où n^* et n'^* sont les nombres quantiques effectifs des séries. Les énergies sont ici données en cm^{-1} . La constante de Rydberg est exprimée dans cette même unité. R vaut pour le baryum, compte tenu de l'effet de masse du noyau :

$$R = R_{\infty} \left(1 - \frac{m_e}{m_{\text{Ba}}} \right) = 109736,87 \text{ cm}^{-1}$$

On peut écrire maintenant l'équation (II.66) sous la forme :

$$E = h\nu_{UV} = E_{7p_j} - E_{6s_{1/2}} - R \left(\frac{1}{n'^*{}^2} - \frac{1}{n^*{}^2} \right)$$

On peut obtenir une première valeur du défaut quantique δ' en mesurant la position du maximum des pics des résonances observées par rapport à celle des raies ioniques. De même on peut estimer le facteur d'échelle de taux d'autoionisation γ' en mesurant directement la largeur Γ' à mi-hauteur des résonances. En utilisant la relation (II.65) on a :

$$\Gamma' = \gamma' / n'^*{}^3$$

Les valeurs obtenues diffèrent ici d'environ 10% par rapport à celles que l'on obtient dans un traitement de défaut quantique à plusieurs voies. Dans le cas de structures très larges comme pour les états double-Rydberg très excités présentés au chapitre III, nous obtenons un désaccord beaucoup plus important, nous reviendrons dans ce chapitre III sur ce point.

Une analyse plus détaillée de nos spectres requiert l'utilisation d'une théorie du défaut quantique à plusieurs voies. On néglige les séries convergeantes vers les limites plus excitées que les limites $7p$. Cette hypothèse est raisonnable. Seuls les niveaux les plus bas de ces séries peuvent perturber localement les séries $7pnd$. Certaines anomalies observées dans un spectre peuvent avoir pour origine la présence d'un tel perturbateur. L'ensemble des séries convergeantes vers des limites moins excitées que les limites $7p_j$ est traité globalement comme

un continuum effectif couplé à chacune des séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$. Dans une première approche, on néglige le couplage entre les deux séries $7p_jn'd$ ($j=1/2$ et $3/2$) et l'on interprète chacune d'elles dans un modèle de défaut quantique à deux voies (§ 2.2.2.). On montre que ce modèle est suffisant pour comprendre l'essentiel des caractéristiques de nos spectres. Dans une analyse plus fine, on montre que certaines propriétés de nos spectres sont dues au couplage entre les deux séries $7p_jn'd$, que l'on prend en compte dans un modèle de défaut quantique à quatre voies (voir § 2.2.3).

2.2.2. Analyse quantitative des résultats à l'aide d'une théorie de défaut quantique à deux voies dans le cadre de l'approximation du cœur isolé

La probabilité de transition de l'excitation $6s_{1/2}nd \rightarrow 7p_jn'd$ en fonction de l'énergie UV apportée par la source laser est en régime de champ faible, proportionnelle au carré de l'élément de matrice $\langle \Psi_f | T^{(1)} | \Psi_i \rangle$ où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde de l'état initial $6s_{1/2}nd$ et de l'état final $7p_jn'd$ et $T^{(1)}$ l'opérateur de transition dipolaire de type E_1 qui traduit l'absorption d'un photon.

Pour calculer cet élément de matrice, nous nous plaçons dans le cadre de *l'approximation du cœur isolé*. Cette approximation consiste à négliger la partie à courte distance de la fonction d'onde initiale et finale de l'électron externe. Nous appellerons r_c la distance de coupure. Dans cette hypothèse $r_2 > r_c$ l'élément de matrice s'écrit :

$$\langle \phi_i | T^{(1)} | \phi_f \rangle \sim \langle \phi_i | T^{(1)} | \phi_f \rangle_{r_2 > r_c}$$

Le choix de la distance de coupure r_c est guidé par la forme du potentiel auquel est soumis l'électron le plus externe. Au delà de la distance r_c , le potentiel auquel il est soumis, peut être considéré comme un potentiel coulombien en $-1/r_2$. Nous discuterons davantage le choix de la valeur de la distance de coupure au chapitre III. On peut déjà affirmer que dans l'approximation du cœur isolé, elle doit être supérieure à la "taille du cœur Ba^+ ". Si $\langle r_1 \rangle$ désigne le rayon moyen du cœur, ici dans l'état $7p_{1/2}$ ou $7p_{3/2}$ on a :

$$r_2 > r_c > \langle r_1 \rangle.$$

Nous verrons dans la suite que le choix du paramètre r_c importe peu pour des séries autoionisantes $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$. Il interviendra davantage dans l'étude des séries double-Rydberg très excitées étudiées au chapitre III.

Cette approximation a une conséquence immédiate importante : le système est séparable pour les coordonnées de chaque électron quand $r_2 > r_c$. Les électrons sont alors traités indépendamment et la théorie de défaut quantique s'avère très bien adaptée.

L'opérateur $T^{(1)}$ correspond à l'absorption d'un photon pour l'électron le plus interne, de coordonnée r_1 . Il vaut :

$$T^{(1)} = -\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E} \quad (\text{u.a})$$

où \mathbf{E} est le vecteur champ électrique dont l'amplitude est exprimée en unités atomiques.

L'état $6s_{1/2}nd$ est un état lié situé sous la première limite d'ionisation. Il est décrit dans un modèle de défaut quantique à une voie. La fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$|\Psi_i\rangle = \chi_{6s} \cdot \phi_{n^*l}(r_2) \quad (\text{II.69})$$

où la fonction d'onde χ_{6s} contient les parties angulaires des fonctions du cœur et de l'électron, plus la partie radiale de l'électron interne et $\phi_{n^*l}(r_2)$ est la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg ici caractérisée par les nombres quantiques n^* et $l=d$. Elle dépend du défaut quantique δ , de l'état $6snd$. Sa forme asymptotique est donnée par les équations (II.43).

La fonction d'onde de l'état final, autoionisant, $7p_j n^* d$ ($j=3/2$ ou $5/2$) peut être décrite dans un modèle de défaut quantique à deux voies. Une voie liée caractérisée par le défaut quantique δ' est couplée à un continuum effectif. On rend compte ainsi du processus d'autoionisation. Nous avons vu au paragraphe 1 que le facteur d'échelle de taux d'autoionisation γ' caractérise le couplage entre la série et le continuum effectif. Dans un modèle de défaut quantique à deux voies la fonction d'onde Ψ_f est :

$$|\Psi_f\rangle = A \cdot \chi_{7p_j} \cdot \phi_{n^*l}(r_2) + \Psi_{\text{libre}} \quad (\text{II.70})$$

Dans cette expression χ_{7p_j} contient les parties angulaires des fonctions d'onde de chaque électron et la partie radiale de l'électron interne, ici dans l'état $7p_j$. $\phi_{n^*l}(r_2)$ est la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg externe. Elle est décrite par les nombres quantiques n^* et $l=d$. Ψ_{libre} caractérise la partie libre de la fonction d'onde totale des deux électrons. Le coefficient A mesure l'amplitude de la fonction d'onde liée. Son carré est la densité spectrale de la série $7p_j n^* d$ et, dans un modèle à deux voies, il prend la forme donnée par l'équation (II.64) que l'on rappelle :

$$|A|^2 = \frac{\text{sh}(\pi\gamma'/2) \cdot \text{ch}(\pi\gamma'/2)}{\sin^2 \pi(n^* + \delta') + \text{sh}^2 \left(\frac{\pi\gamma'}{2} \right)}$$

La largeur des résonances donnée par γ' augmente avec le couplage. La largeur en énergie des résonances est alors donnée par le paramètre Γ déduit de γ' et qui vaut :

$$\Gamma = \gamma'/n^{*3} \quad (\text{en u.a.}).$$

Finalement, l'élément de matrice $\langle \Psi_i | r_1 | \Psi_f \rangle_{r_2 > r_c}$ se met sous la forme de la somme de deux

termes :

$$\langle \phi_i | r_1 | \phi_f \rangle_{r_2 > r_c} = I_1 + I_2 \quad (\text{II.71})$$

avec

$$I_1 = a \cdot \langle \chi_{6s} \cdot \phi_{n'l}(r_2) | r_1 | \chi_{7p_j} \cdot \phi_{n'l}(r_2) \rangle_{r_2 > r_c} \quad (\text{II.72})$$

et

$$I_2 = \langle \chi_{6s} \cdot \phi_{n'l}(r_2) | r_1 | \Psi_{\text{libre}} \rangle \quad (\text{II.72})$$

L'élément de matrice I_1 traduit l'excitation de l'état lié $6s_{nd}$ vers la voie liée qui décrit l'état $7p_j n'd$. L'élément de matrice I_2 correspond à une excitation vers la voie libre de l'état final. Il correspond à un processus de photoionisation directe de l'état $6s_{1/2} nd$. En dehors des résonances qui correspondent à l'excitation des états autoionisants, nous n'avons pas observé de signal de photoionisation. Nous considérons cette intégrable négligeable et la prendrons nulle dans la suite du calcul.

L'opérateur r_1 n'agit que sur l'électron le plus interne et I_1 s'écrit :

$$I_1 = A \cdot \langle \chi_{6s} | r_1 | \chi_{7p_j} \rangle \cdot \langle \phi_{n'l}(r_2) | \phi_{n'l}(r_2) \rangle \quad (\text{II.73})$$

I_1 est le produit de trois termes. Le premier, A , a été défini par l'équation (II.64). L'élément de matrice $\langle \chi_{6s} | r_1 | \chi_{7p_j} \rangle$ correspond à l'excitation du cœur ionique Ba^+ , depuis l'état $6s_{1/2}$ vers l'état $7p_j$, en l'absence de l'électron de Rydberg nd externe. Cet élément est donc constant, quelque soit l'état de Rydberg initial considéré. Il ne dépend pas non plus de l'état de l'électron de Rydberg dans l'état final $n'l$. Le troisième terme $\langle \phi_{n'l}(r_2) | \phi_{n'l}(r_2) \rangle$ est une intégrale qui mesure en quelque sorte le recouvrement des fonctions d'onde initiale et finale de l'électron de Rydberg. Lorsque le recouvrement n'est pas optimal, son module est inférieur à 1.

Les fonctions d'onde radiales $\phi_{n'l}(r_2)$ et $\phi_{n'l}(r_2)$ sont des combinaisons linéaires des fonctions de Coulomb, dont les formes sont connues exactement. Une intégration numérique est possible et permet d'évaluer cette "intégrale de recouvrement". Les calculs numériques ont montré que les résultats dépendaient très peu de la valeur choisie pour la distance de coupure r_c . Seule la forme asymptotique des fonctions radiales contribue de façon essentielle dans cette intégrale. La distance de coupure r_c peut même être choisie très petite. Bhatti, Cromer et Cooke [47] ont montré que le recouvrement des fonctions d'onde radiales, pouvait prendre une forme analytique simple qui ne diffère que de moins de 1% du calcul numérique.

La forme est la suivante :

$$\langle \phi_{n^*l} | \phi_{n^*l} \rangle = \delta_{ll'} \cdot \sin(\pi(n^*-n^*)) / (\pi(n^*-n^*)) \quad (\text{II.74})$$

Une démonstration de cette formule est donnée dans l'annexe de ce chapitre.

L'intégrale de recouvrement, fonction du nombre quantique n^* , est maximale lorsque n^* est égal au nombre quantique principal effectif n^* . Dans ce cas les défauts quantiques δ et δ' ne diffèrent que d'un nombre entier. Dès que n^* et n^* diffèrent de plus d'une unité, la fonction devient rapidement très faible. Cette fonction limite donc le domaine d'exploration des niveaux $7p_j n^* d$ à partir de l'état $6s_{1/2} n^* d$ au lobe principal de la fonction sinus cardinal autour des valeurs de n^* voisines de n^* . Les lobes secondaires de cette fonction sont de faible amplitude. On peut néanmoins observer expérimentalement de petites résonances correspondant à ces lobes (fig.II.16).

Nous pouvons maintenant donner une forme analytique des spectres théoriques. La probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice I_1 . Elle est donc proportionnelle au produit de trois fonctions :

$$P \propto |\langle \chi_{6s_{1/2}} | r_1 | \chi_{7p_j} \rangle|^2 \cdot f(n^*) \cdot g(n^*, \delta', \gamma) \quad (\text{II.75})$$

où

$$f(n^*) = \left[\frac{\sin(\pi(n^*-n^*))}{\pi(n^*-n^*)} \right]^2 \quad (\text{II.76})$$

et

$$g(n^*, \delta', \gamma) = |A|^2 = \frac{\text{sh}\left(\frac{\pi\gamma'}{2}\right) \cdot \text{ch}\left(\frac{\pi\gamma'}{2}\right)}{\sin^2 \pi(n^*+\delta') + \text{sh}^2(\pi\gamma'/2)} \quad (\text{II.77})$$

La fonction $|\langle \chi_{6s_{1/2}} | r_1 | \chi_{7p_j} \rangle|^2$ est ici une constante. Elle n'intervient pas dans la forme des spectres calculés puisqu'elle ne dépend pas de la variable n^* . La fonction $f(n^*)$, carré de l'intégrale de recouvrement lorsque les nombres quantiques n^* et n^* sont proches, caractérise la méthode d'excitation du cœur isolé et plus particulièrement la seconde étape : $6s_{1/2} n^* d \rightarrow 7p_j n^* d$. Cette fonction peut être rapprochée d'un facteur de Franck-Condon défini en physique moléculaire. Nous avons déjà signalé que son maximum vérifiait la condition d'égalité des nombres quantiques n^* et n^* et valait un. Les maximums secondaires sont beaucoup plus faibles. En l'absence de phénomène de saturation ils atteignent 5% des pics principaux.

La fonction $g(n^*, \delta', \gamma)$ est la densité spectrale de la série de Rydberg que l'on étudie. Elle

caractérise les propriétés intrinsèques de cette série. La forme particulière qu'elle prend ici est due au modèle de théorie de défaut quantique à deux voies que nous avons utilisé. On rappelle que sa représentation est périodique par rapport à la variable n^* et qu'elle prend la forme d'une série de Lorentziennes dont les largeurs sont caractérisées par le facteur d'échelle de taux d'autoionisation γ' et la position par le défaut quantique δ' . Les fonctions f et g sont représentées sur le graphe de la figure (II.15).

La forme du spectre théorique est donnée par le produit des deux fonctions f et g que nous venons de décrire. Le nombre de ces maximums principaux peut varier de un à deux selon que la différence $\delta' - \delta$ est proche d'un entier ou non. Lorsque $\delta' - \delta$ est proche d'un demi-entier le profil des deux résonances principales est asymétrique puisque chacune d'entre elles correspond au produit d'une fonction symétrique (g) par une fonction localement monotone (front croissant ou décroissant de f). Les profils des deux pics ont des dissymétries inversées. Les figures (II.15 c et d) illustrent les différents cas possibles. L'ensemble du spectre théorique, sa forme, la position et la largeur des résonances, dépend de deux paramètres : le défaut quantique δ' et le facteur d'échelle γ' . Pour déterminer la valeur de ces paramètres pour une série donnée il nous suffit de comparer les spectres théoriques et expérimentaux.

Nous remarquerons qu'il est nécessaire de tracer le spectre théorique sur une échelle en nombre d'ondes et non en nombre quantique n^* . On fera simplement le changement de variables en remarquant que :

$$E = h\nu_{UV} = E_{7p_{1/2}} - E_{6s_{1/2}} - R \left(\frac{1}{n^{*2}} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Cette relation qui traduit la conservation de l'énergie dans le processus d'absorption a déjà été donnée au paragraphe précédent.

Les figures (II.16) montrent un ajustement des paramètres δ' et γ' . L'ensemble des spectres expérimentaux obtenus pour les deux séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$ ont été systématiquement analysés à l'aide de cette méthode. Les tableaux (II.1) et (II.2) donnent le défaut quantique δ' et le facteur d'échelle du taux d'autoionisation γ' qui ont été déterminés. On a aussi porté la valeur du nombre quantique principal effectif n^* et la largeur spectrale Γ' de chaque niveau $7p_{1/2}n'd$ ou $7p_{3/2}n'd$.

Le tableau (II.1), qui concerne la série $7p_{1/2}n'd$, montre que le défaut quantique δ' varie peu autour de 3,16 lorsque le nombre quantique n varie de 10 à 35 et autour de 3,09 si n est compris entre 39 et 50. Le facteur d'échelle prend une valeur de 0,16 u.a. pour l'ensemble des niveaux qui varie peu tout au long de la série étudiée.

Le tableau (II.2) donne une valeur de 3,185 du paramètre δ' de défaut quantique, pour l'ensemble des niveaux $7p_{3/2}n'd$ étudiés. Ce même tableau montre que le facteur d'échelle γ'

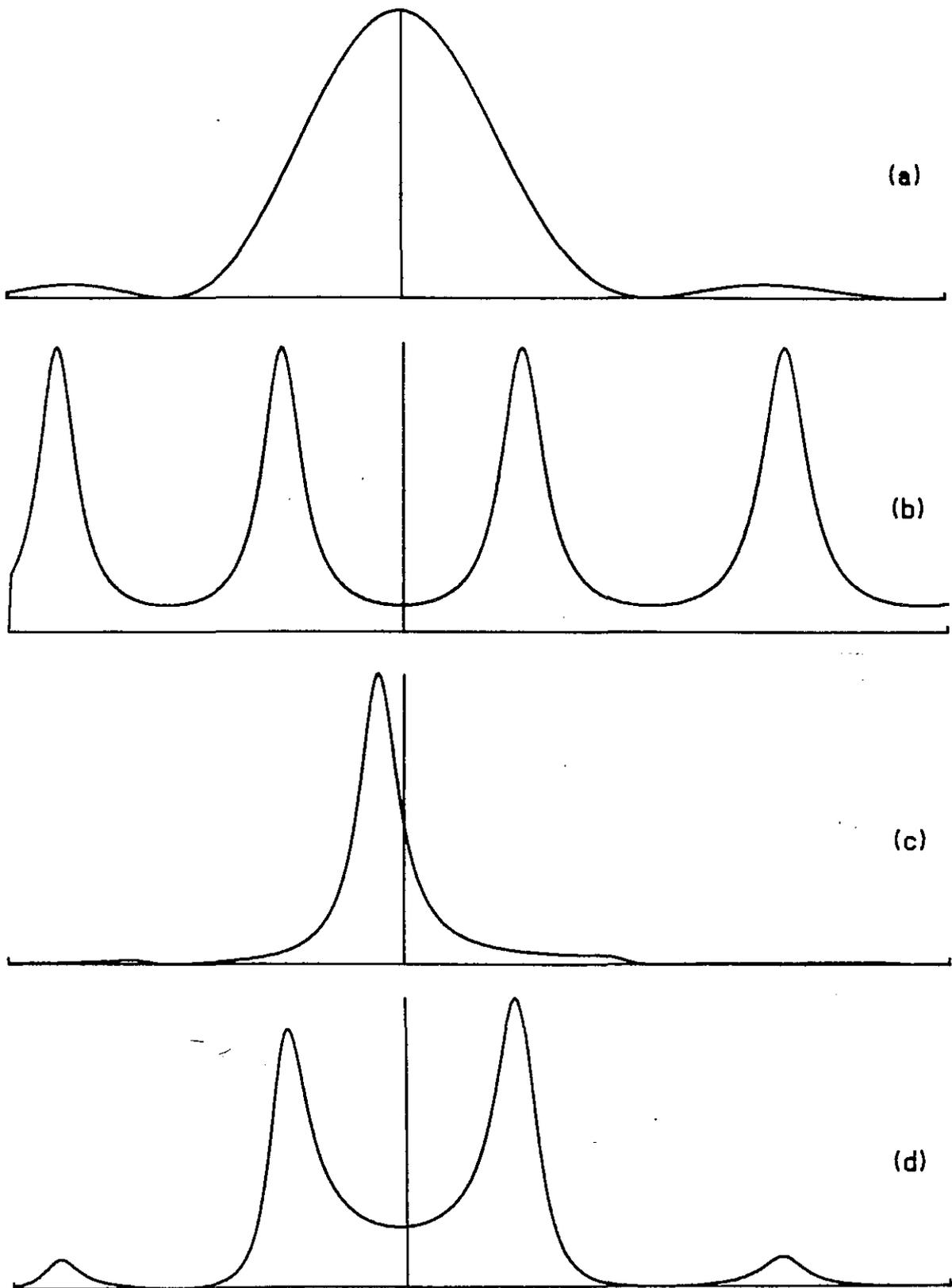


Figure II.15 : (a) fonction f , carré de l'intégrale de recouvrement, (b) fonction g , densité spectrale pour $\gamma=0,2$, (c,d) $f.g$ pour respectivement $\delta-\delta'=0,1$ et $0,45$. L'échelle de la courbe (d) est double.

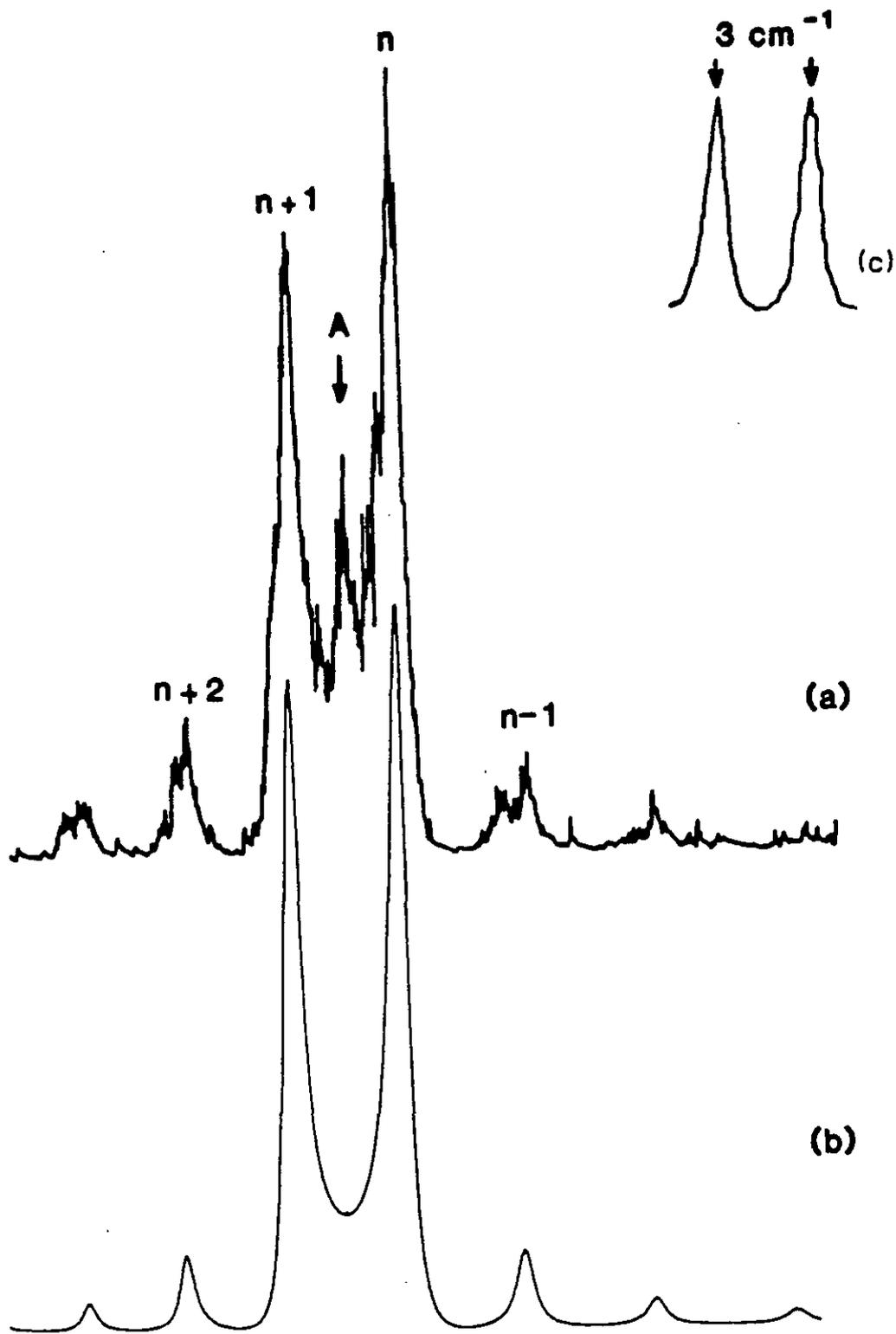


Figure II.16 : Comparaison entre le spectre expérimental correspondant à la transition $6s42d \rightarrow 7p_{1/2}n'd$ (a) et le spectre théorique (b) calculé pour les paramètres $\delta'=3,09$ et $\gamma=0,17$. Franges de Fabry-Pérot (c).

| n | δ' | n'^* | γ' (a.u.) | Γ' (cm ⁻¹) |
|----|-------------|--------|------------------|-------------------------------|
| 10 | 3.15±0.02 | 6.85 | 0.12±0.04 | 130±43 |
| 11 | 3.13±0.01 | 7.87 | 0.12±0.02 | 54±9 |
| 12 | 3.160±0.007 | 8.84 | 0.11±0.02 | 35±6 |
| 13 | 3.165±0.003 | 9.835 | 0.13±0.01 | 30±3 |
| 14 | 3.175±0.003 | 10.825 | 0.15±0.01 | 26±2 |
| 15 | 3.170±0.007 | 11.83 | 0.19±0.02 | 25±3 |
| 16 | 3.16±0.007 | 12.84 | 0.17±0.02 | 17±2 |
| 17 | 3.19±0.03 | 13.81 | 0.18±0.02 | 15±2 |
| 18 | 3.17±0.02 | 14.83 | 0.19±0.02 | 13±1 |
| 20 | 3.16±0.02 | 16.84 | 0.15±0.02 | 6.9±1 |
| 25 | 3.13±0.02 | 21.87 | 0.18±0.03 | 3.8±0.6 |
| 28 | 3.14±0.02 | 24.86 | 0.15±0.03 | 2.1±0.4 |
| 30 | 3.16±0.02 | 26.84 | 0.15±0.02 | 1.7±0.3 |
| 32 | 3.16±0.03 | 28.84 | 0.15±0.03 | 1.4±0.3 |
| 35 | 3.14±0.02 | 31.86 | 0.20±0.02 | 1.4±0.2 |
| 39 | 3.10±0.02 | 35.90 | 0.15±0.02 | 0.7±0.1 |
| 42 | 3.09±0.02 | 39.91 | 0.17±0.02 | 0.63±0.07 |
| 45 | 3.09±0.02 | 41.91 | 0.15±0.02 | 0.45±0.06 |
| 49 | 3.07±0.02 | 45.93 | 0.16±0.03 | 0.36±0.06 |
| 50 | 3.08±0.02 | 47.92 | 0.20±0.03 | 0.42±0.06 |

Tableau II.1 : Défauts quantiques δ' , largeurs d'échelle de taux d'autoionisation γ' et largeur d'autoionisation Γ' pour les niveaux de la série $7p_{1/2}n'd$.

| n | δ' | n'^* | γ' (a.u.) | Γ' (cm ⁻¹) |
|----|-------------|--------|------------------|-------------------------------|
| 12 | 3.20±0.02 | 8.80 | 0.14±0.02 | 45 ±5 |
| 13 | 3.16±0.03 | 9.84 | 0.15±0.02 | 34.5±4 |
| 14 | 3.20±0.02 | 10.80 | 0.17±0.02 | 29.5±3 |
| 15 | 3.18±0.02 | 11.82 | 0.15±0.02 | 2.0 ±2 |
| 16 | 3.20±0.01 | 12.80 | 0.18±0.02 | 1.9 ±2 |
| 17 | 3.20±0.01 | 13.80 | 0.20±0.02 | 16.5±2 |
| 18 | 3.19±0.01 | 14.81 | 0.20±0.02 | 13.5 ±2 |
| 20 | 3.20±0.01 | 16.80 | 0.20±0.02 | 9.2±0.9 |
| 22 | 3.17±0.02 | 18.83 | 0.22±0.03 | 7.2 ±0.9 |
| 23 | 3.165±0.005 | 19.835 | 0.23±0.01 | 6.4 ±0.3 |
| 25 | 3.16±0.02 | 21.84 | 0.24±0.03 | 5.1±0.6 |

Tableau II.2 : Défauts quantiques δ' , largeurs d'échelle de taux d'autoionisation γ' et largeurs d'autoionisation Γ' pour les séries $7p_{3/2}n'd$.

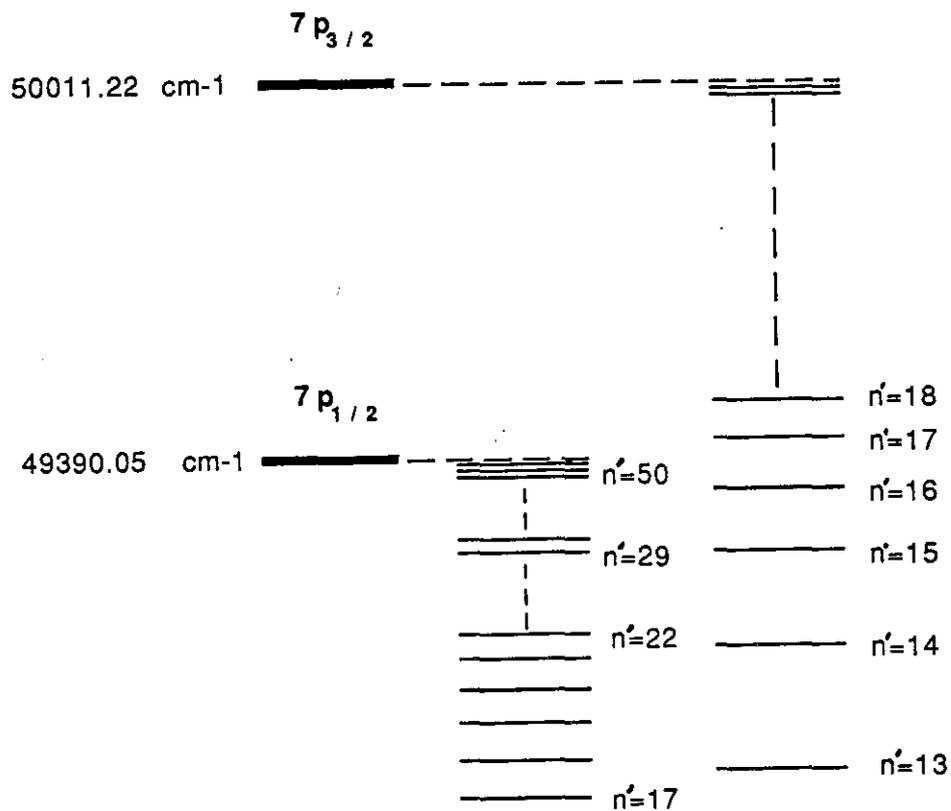


Figure II.17 : Etats $7p_{3/2}n'd$ au voisinage du seuil $Ba^+7p_{1/2}$

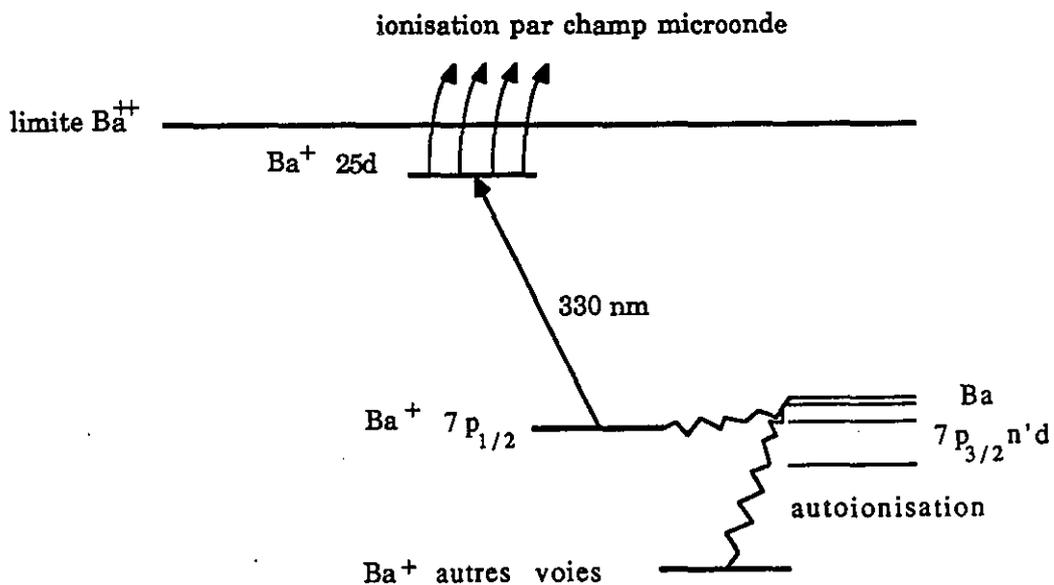


Figure II.18 : Analyse de la voie d'autoionisation $Ba^+7p_{1/2}$ par excitation à 330 nm et ionisation par champ micro-onde.

présente une variation notable lorsque le nombre quantique n passe de la valeur 16 à la valeur 17. Le facteur d'échelle de taux d'autoionisation vaut $\sim 0,16$ en deçà de 16 et $\sim 0,215$ au-delà de 17. En considérant la répartition des niveaux des séries $7pn'd$ montrée sur la figure (II.17) on peut comprendre l'origine de cette variation. Lorsque n' est supérieur ou égal à 17, l'énergie du niveau $7p_{3/2}n'd$ se situe au-dessus de la limite d'ionisation $7p_{1/2}$ de l'ion Ba^+ . Une nouvelle voie d'autoionisation est ouverte et le taux d'autoionisation se trouve par conséquent augmenté pour $n \geq 17$.

Une expérience supplémentaire spécifique à l'étude de ce cas nous a permis de vérifier cette hypothèse. Elle consiste à analyser la quantité d'ions Ba^+ dans l'état $7p_{1/2}$ après l'excitation $6snd \rightarrow 7p_{3/2}n'd$. Pour réaliser cette expérience nous avons développé une technique de détection sélective des ions excités $Ba^+ 7p_{1/2}$. Pour cela on excite les ions $Ba^+ 7p_{1/2}$ dans un état de Rydberg de l'ion Ba^+ ($N \sim 25$). Cette excitation utilise l'absorption d'un photon de longueur d'onde ~ 330 nm (fig.II.18). Le rayonnement est fourni par un laser à colorant à 660 nm, dont on a doublé la fréquence. Les ions de Rydberg sont ensuite ionisés en Ba^{++} par une technique d'ionisation par champ micro-onde détectés à travers un spectromètre de masse à double temps de vol. Cette technique que nous avons utilisée pour l'analyse des états double-Rydberg beaucoup plus excités sera exposée en détail au chapitre III. Cette méthode s'est avérée très efficace pour sonder sélectivement la voie supplémentaire d'autoionisation. Effectivement nous observons lorsque $n \geq 17$ une augmentation du signal d'ionisation correspondant à l'ouverture de cette voie.

Les résultats que nous venons de présenter, montrent que les deux séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$ sont peu couplées. Le traitement des séries de façon indépendante est effectivement bien adapté et décrit l'essentiel de l'ensemble des propriétés de chaque série. La variation du facteur d'échelle au voisinage de $n'=17$ pour la série $7p_{3/2}n'd$ donne une estimation du coefficient de couplage r entre les deux séries. On appelle R le coefficient de couplage de la série $7p_{3/2}n'd$ et de son continuum effectif lorsque n' est inférieur ou égal à 16. R est lié au facteur d'échelle du taux moyen d'autoionisation de la série, pour $n \leq 16$, γ_m par :

$$R = \text{th} \left(\frac{\pi \gamma_m}{2} \right) \quad (\text{II.78})$$

R' désigne le coefficient de couplage au delà du seuil d'énergie de l'état $Ba^+ 7p_{1/2}$. R' est lié au facteur d'échelle du taux moyen d'autoionisation, pour $n \geq 17$, γ_M par :

$$R' = \text{th} \left(\frac{\pi \gamma_M}{2} \right)$$

La variation du couplage ($R' > R$) au seuil $Ba^+ 7p_{1/2}$ est liée au coefficient de couplage r entre

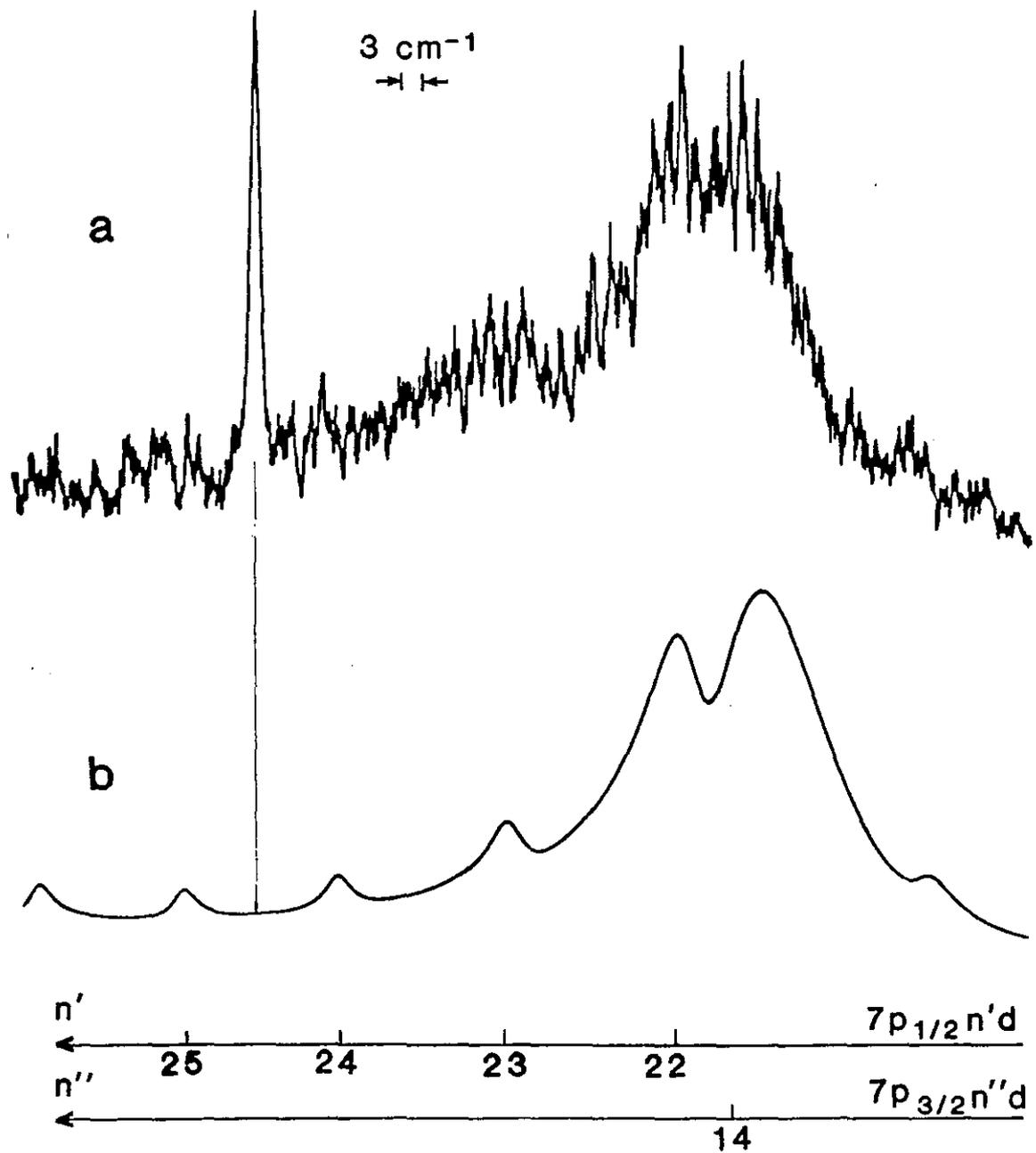


Figure II.19 : spectre d'excitation $6s14d \rightarrow 7p_{3/2}n'd$ présentant des résonances secondaires.

les séries par :

$$R'^2 = R^2 + \frac{r^2}{1+R^2}$$

Cette formule est une forme limite du modèle à quatre voies que nous allons développer dans le paragraphe suivant. Si l'on donne les valeurs 0,16 et 0,20 aux facteurs d'échelle γ_m et γ_M , on trouve une valeur du coefficient de couplage r de 0,18. L'estimation de cette valeur sera confirmée dans une analyse plus précise utilisant une théorie de défaut quantique à quatre voies.

Il nous a semblé intéressant d'analyser les niveaux $7p_{3/2}n'd$ en dessous de la limite d'autoionisation $Ba^+7p_{1/2}$, c'est-à-dire pour lesquels n' est inférieur à 16. On se situe alors dans une zone du spectre où deux séries liées sont couplées. Dans ce cas on s'attend à voir apparaître dans les spectres des structures supplémentaires, d'intensité plus faible dont les formes et les positions sont liées à la nature du couplage entre les séries [48]. Le spectre correspondant à l'excitation $6s14d \rightarrow 7p_{3/2}n'd$, présenté sur la figure (II.19) montre l'existence de telles résonances.

Nous allons maintenant montrer que le problème complexe auquel nous avons affaire, peut être réduit à l'étude du modèle à quatre voies, deux liées et deux libres. Cette hypothèse raisonnable nous permettra de donner une valeur au paramètre de couplage entre-série.

2.2.3. Analyse des spectres $6snd \rightarrow 7p_{3/2}n''d$ ($n'' \leq 16$) dans une théorie de défaut quantique à quatre voies

Dans une théorie de défaut quantique à plusieurs voies, on est amené à considérer toutes les voies ayant la même valeur de J (moment angulaire total des deux électrons). Nos expériences sont réalisées avec des lasers polarisés linéairement dans la même direction. Les états de projection $M_J = 0$ sont excités sans sélection du moment angulaire total. Les séries concernées sont nombreuses :

- Pour $J = 1$ $7p_{3/2}n''d_{3/2}$; $7p_{3/2}n''d_{5/2}$; $7p_{1/2}n'd_{3/2}$

- Pour $J = 2$ $7p_{3/2}n''d_{3/2}$; $7p_{3/2}n''d_{5/2}$; $7p_{1/2}n'd_{3/2}$ et $7p_{1/2}n'd_{5/2}$

- Pour $J = 3$ $7p_{3/2}n''d_{3/2}$; $7p_{3/2}n''d_{5/2}$; $7p_{1/2}n'd_{5/2}$

Elles vérifient les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ à partir de l'état $6snd \ ^1D_2$. On distingue ici les nombres quantiques principaux n'' des états de la série $7p_{3/2}n''d$ de ceux n' de la série

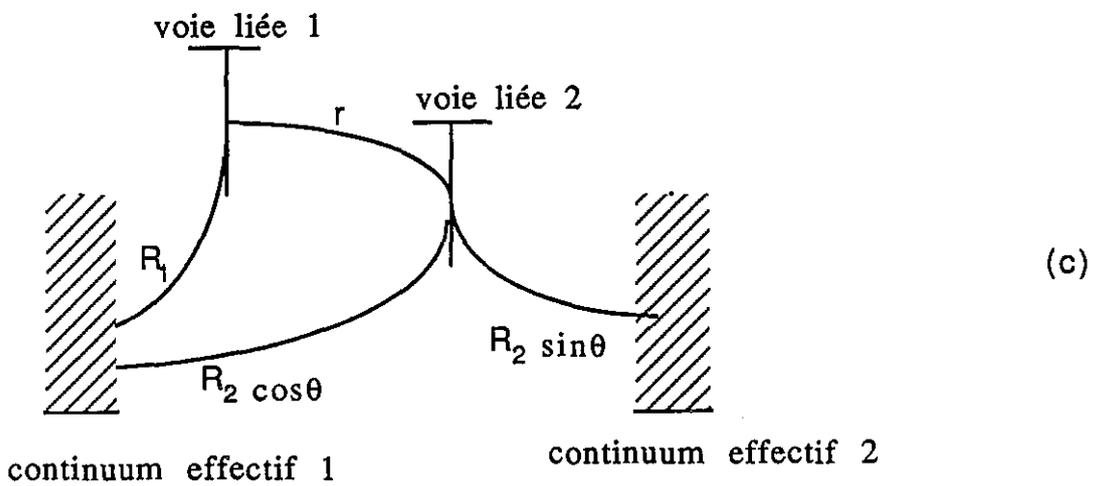
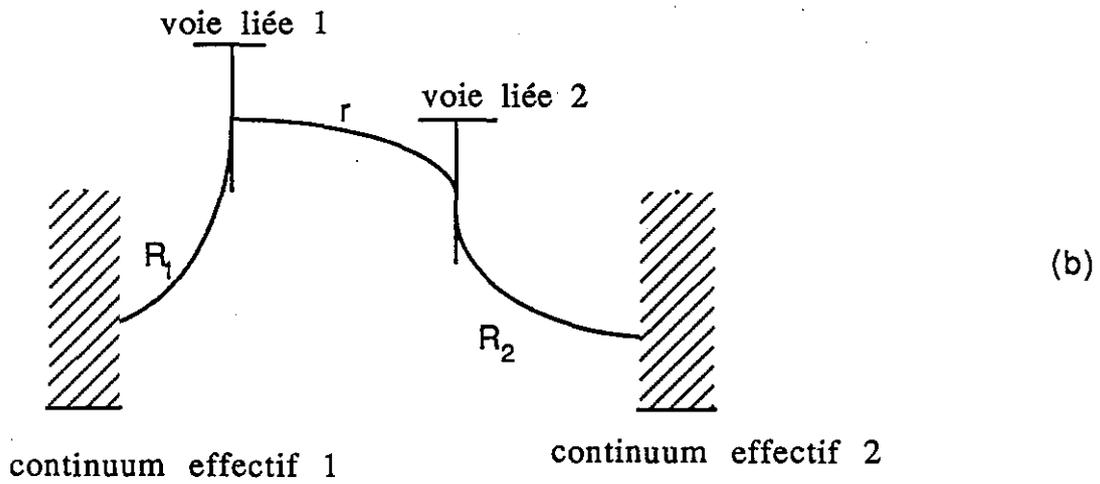
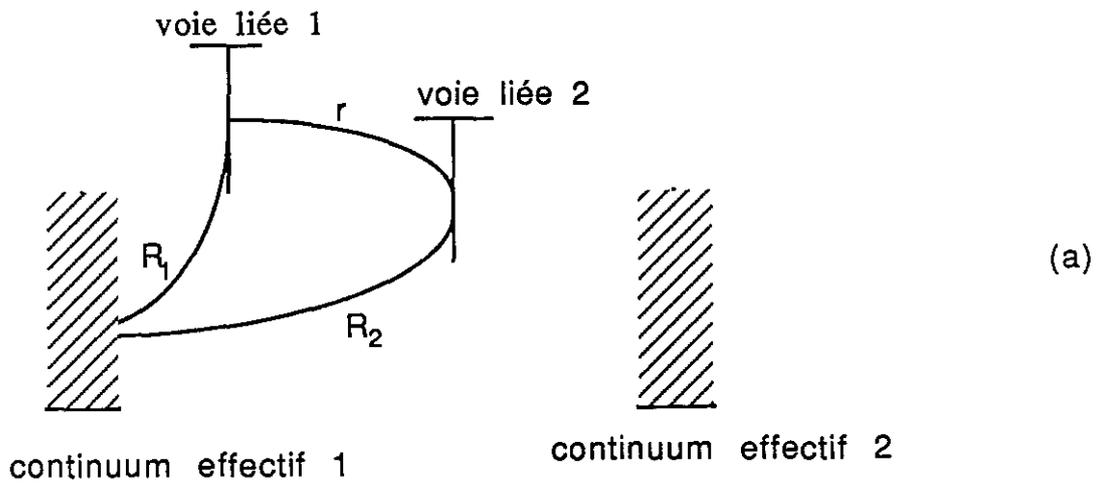


Figure II.20 : Couplage entre deux voies fermées et les deux continuum effectifs associés. Si $\theta=0$ elles sont couplées au même continuum (a). Si $\theta=\pi/2$ elles sont couplées séparément à un continuum (b). Cas général (c).

$7p_{1/2}n'd$. Les séries de moment angulaire total J différent ne sont pas couplées entre elles. Pour chaque valeur de J , le système comprend deux séries $7p_{3/2}n''d$ dégénérées et une ou deux séries $7p_{1/2}n'd$ (dégénérées). Nous n'avons pas traité le problème complet qui dépend d'un grand nombre de paramètres. Il serait alors illusoire de prétendre ajuster tous ces paramètres qui ne seraient pas significatifs compte tenu du nombre de données expérimentales. Si l'on néglige la dégénérescence des séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n''d$ de même valeur de J , le problème se réduit à l'étude de quatre voies, deux liées et deux libres.

Le formalisme développé dans la partie 1 de ce chapitre est appliqué pour le cas de deux voies fermées couplées entre elles, et associées à deux continums effectifs. La matrice \mathbb{R}' qui traduit cette situation peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbb{R}'_{cc} = \begin{bmatrix} 0 & r \\ r & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbb{R}'_{co} = \begin{bmatrix} R_1 & 0 \\ R_2 \cos \theta & R_2 \sin \theta \end{bmatrix}$$

et

$$\mathbb{R}'_{oo} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

où r traduit le couplage entre les deux voies fermées 1 et 2, R_1 et R_2 sont les couplages entre les voies fermées et leur continuum et θ représente le couplage des continuum via la voie 2. Les figures (II.20) illustrent les différents cas de couplage rencontrés. Si θ est nul, les séries sont couplées au même continuum effectif (fig. II.20a). Si θ vaut $\pi/2$ chaque série est couplée séparément à un continuum effectif (fig. II.20b). On a en général affaire à un cas intermédiaire. En calculant \mathbb{K}'_{cc} :

$$\mathbb{K}'_{cc} = \begin{pmatrix} iR_1^2 & r+iR_1R_2 \cos \theta \\ r+iR_1R_2 \cos \theta & iR_2^2 \end{pmatrix}$$

on explicite aisément, en utilisant les relations (II.45 à 48), la matrice \mathbb{A}'_{co} des amplitudes qui est définie à partir de \mathbb{Z}'_{co} et les fonctions d'onde des voies ouvertes s'écrivent donc :

$$\Psi_0 = \sum_{c=1,2} \frac{1}{r} \cdot \chi_c \left[\tilde{f}_c \cos \pi (v_c + \delta_c) + \tilde{g}_c \sin \pi (v_c + \delta_c) \right] A'_{co} + \Psi_{\text{libre}}$$

où Ψ_{libre} désigne la fonction d'onde du continuum et n'est pas excitée dans notre expérience.

Connaissant maintenant l'état final du système Ψ et dans le cadre de l'approximation du cœur isolé, nous allons calculer l'élément de matrice $\langle \Psi_i | r | \Psi \rangle$ dont le carré est directement proportionnel à la probabilité de transition, dans lequel Ψ_i est la fonction d'onde de l'état $6s_{1/2}n$ initial, traitée par un modèle à une voie.

On appelle la voie 1 celle qui correspond à la série $7p_{3/2}n''d$. La voie fermée 2 correspond à la série $7p_{1/2}n'd$. Dans l'hypothèse du cœur isolé, les éléments de matrices que nous avons à calculer font intervenir des amplitudes A'_{co} , les éléments de matrices de l'ion Ba^+ :

$$\langle \chi_{6s} | r | \chi_{7p_{1/2}} \rangle \text{ et } \langle \chi_{6s} | r | \chi_{7p_{3/2}} \rangle$$

et les intégrales de recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale de l'électron externe :

$$\langle \phi_{n^*d} | \phi_{n''d} \rangle \text{ et } \langle \phi_{n^*d} | \phi_{n''d} \rangle$$

Ces deux dernières intégrales sont maximales lorsque n'' , respectivement n'' , est proche de n^* (fig.II.15). Lorsque l'on excite un état $7p_{3/2}n''d$ cette condition n'est vérifiée que pour n'' , elle ne l'est pas du tout pour n^* , ce qui nous permet de négliger les termes du spectre théorique contenant l'intégrale $\langle \phi_{nd} | \phi_{n''d} \rangle$.

Sous cette hypothèse, la probabilité de transition P est proportionnelle à :

$$P \propto \left| \langle \chi_{6s_{1/2}} | r | \chi_{7p_{3/2}} \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \phi_{nd} | \phi_{n''d} \rangle \right|^2 \cdot |A|^2$$

où $|A|^2$ dépend des paramètres δ_1 , δ_2 , R_1 , R_2 , r , et θ . La variable qui est reliée à l'énergie est n'' (ou encore v_1).

Remarque: $|A|^2$ ne dépend pas de n^* (ou v_2) puisque n^* et n'' sont liés par :

$$E = E_{7p_{1/2}} - \frac{1}{2n'^2} = E_{7p_{3/2}} - \frac{1}{2n''^2}$$

Ayant donné une estimation des paramètres de couplage au paragraphe précédent, nous sommes autorisés à poser :

$$R = R_1 = R_2 \quad (\sim 0.5 \text{ dans notre cas})$$

ce qui donne une forme de $|A|^2$ que l'on peut écrire :

$$|A|^2 = \frac{NR^2}{\alpha + \beta^2}$$

avec

$$N = [r^2 + R^4 \cdot \sin^2 \theta] \cos^2(\pi(n'' + \delta_1)) + \sin^2(\pi(n'' + \delta_1)) - 2r \cdot \cos \theta \cdot \sin(2\pi(n'' + \delta_1))$$

$$\alpha = \sin(\pi(n'' + \delta_1)) \cdot \sin(\pi(n'' + \delta_2)) - (r^2 + R^4 \cdot \sin^2 \theta) \cos(\pi(n'' + \delta_1)) \cdot \cos(\pi(n'' + \delta_2))$$

$$\beta = R^2 (\sin(\pi(n'' + n'' + \delta_1 + \delta_1)) - 2r \cdot \cos \theta \cdot \cos(\pi(n'' + \delta_1)) \cdot \cos(\pi(n'' + \delta_2)))$$

La probabilité de transition P dépend de l'énergie par la variable n'' . Les figures (II.21) montrent l'allure des profils obtenus lorsque θ varie de 0 à $\pi/2$. Lorsque θ est faible ils présentent des résonances de largeurs très différentes qui sont liées à des effets de stabilisation. De tels effets ont été observés pour les séries $9dn'l$, nous les présentons dans la troisième partie de ce chapitre. Nous n'observons pas ici de tels profils. C'est pourquoi nous avons donné la valeur $\pi/2$ à θ . Les profils observés dépendent du couplage entre-série r . Sur la figure (II.22) les profils sont tracés pour $\theta = \pi/2$ pour différentes valeurs du paramètre r . Quand r augmente les résonances secondaires apparaissent davantage, on excite indirectement dans ce cas les états de la série $7p_{1/2}n'd$ via l'excitation directe de la série $7p_{3/2}n'd$. L'interférence entre les deux voies d'excitation donne un aspect de profils de Fano aux résonances secondaires [37]. Sur la figure (II.19b) la résonance qui correspond à l'état $7p_{1/2}n'd$ avec $n'=22$ est caractérisée par un paramètre de Fano [38] $q \sim 0$, pour les autres résonances q prend une grande valeur. La comparaison des spectres expérimentaux $7p_{3/2}n'd$ ($n'' \leq 16$) et des spectres théoriques correspondants nous a permis de déduire une valeur de couplage entre série r de 0,20 u.a. et une valeur de couplage R de 0,53 u.a. (fig. II.19b).

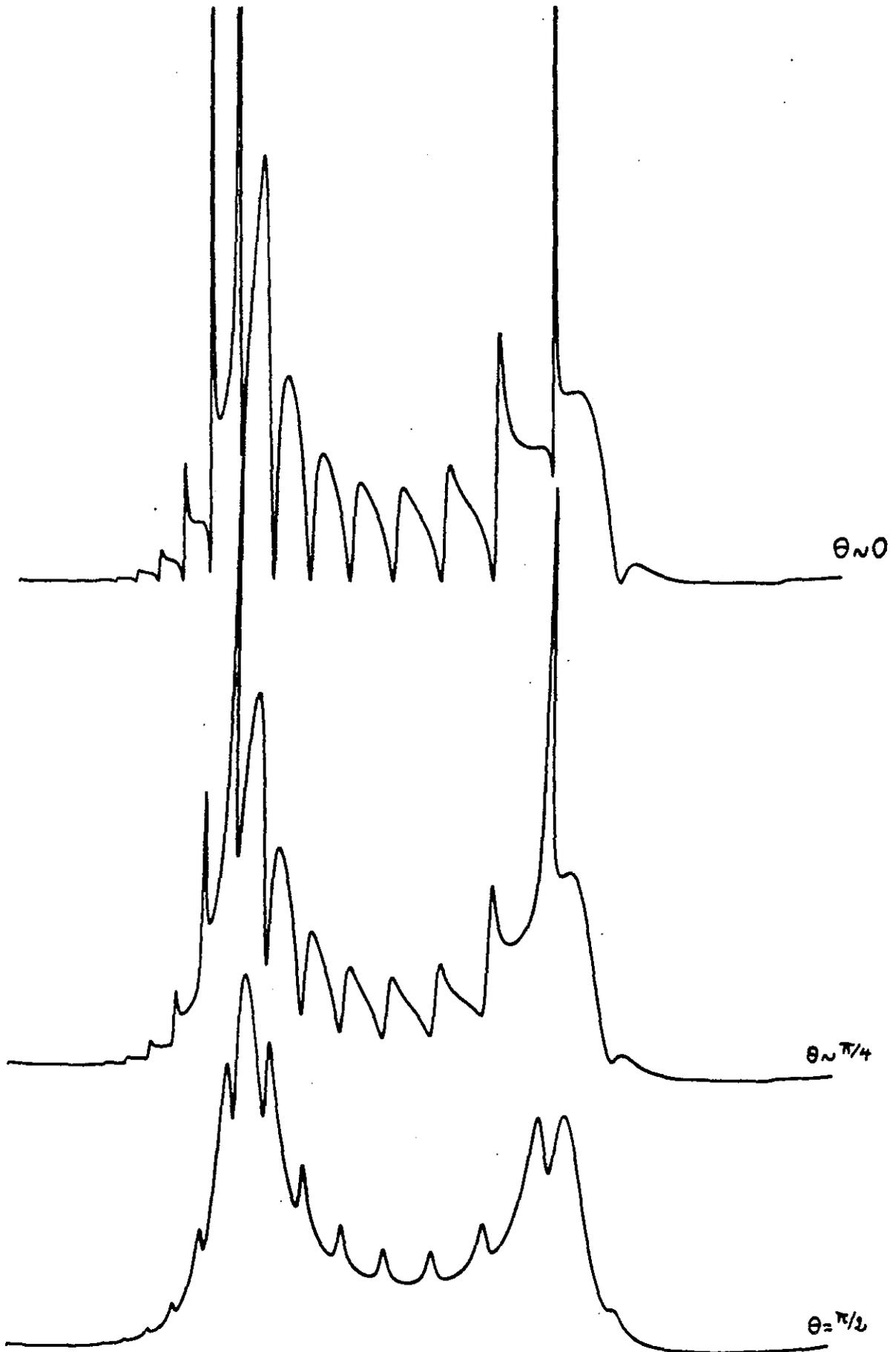


Figure II.21 : Profils théoriques obtenus si $\theta=0$ $\theta=\pi/4$ et $\theta=\pi/2$ lorsque $r=0,2$.

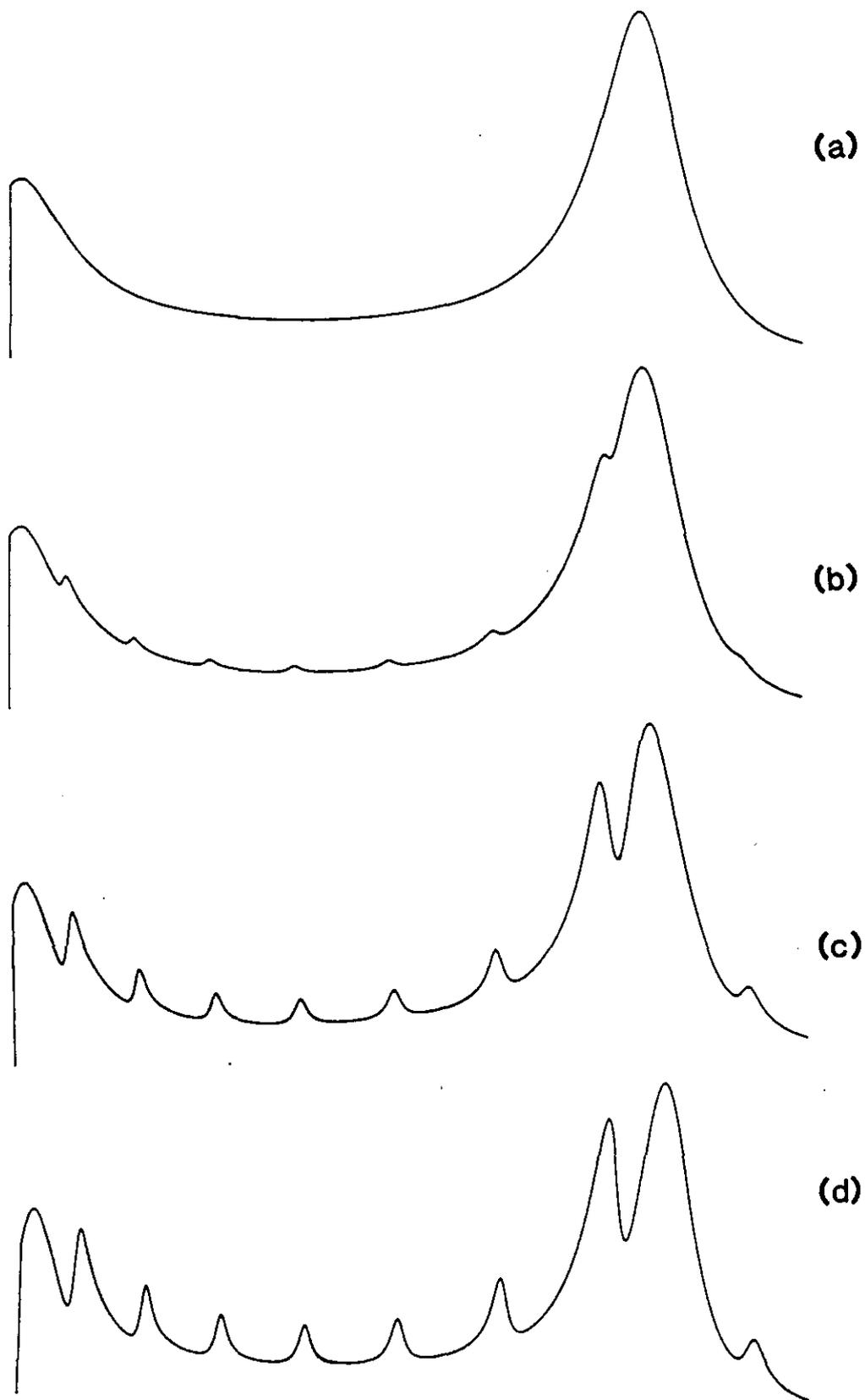


Figure II.22 : Spectres théoriques obtenus lorsque $\theta=\pi/2$ $r=0$ (a), $r=0,1$ (b), $r=0,2$ (c) et $r=0,25$ (d).



3. ETUDE EXPERIMENTALE DES SERIES DOUBLE-RYDBERG $9dn'l$ ET INTERPRETATION

Nous allons maintenant aborder l'étude des séries $9dn'l$ ($l=s,p,d$) que l'on peut désormais qualifier de double-Rydberg. Les résultats qui vont être exposés maintenant ont été obtenus durant une période qui précède mon travail de thèse et sont pour la plupart contenus dans les références [49 à 52]. Nous en résumons l'essentiel, d'une part pour montrer que l'excitation du cœur isolé reste bien adaptée à l'étude des états double-Rydberg et que l'approche théorique basée sur la théorie du défaut quantique et l'approximation du cœur isolé reste tout à fait valable et appropriée et d'autre part pour introduire le chapitre III qui concerne les états double-Rydberg très excités. Les séries $9d_jn's$, $9d_jn'p$ et $9d_jn'd$ ($j=3/2$ et $5/2$) ont été étudiées. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux des séries $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$. Les spectres d'excitation $6sn'l \rightarrow 9dn'l$ ont été étudiés pour $n=15$ à 40 . Il n'a pas été possible d'obtenir de spectre lorsque $n \leq 14$ et le mode d'excitation du cœur isolé ne nous a pas permis d'atteindre des états où les deux électrons ont une excitation comparable.

Dans un premier paragraphe nous exposons brièvement les différences de montage expérimental avec celui utilisé pour l'étude des séries $7pn'd$. Le second paragraphe est consacré à l'exposé détaillé des résultats expérimentaux. Nous mentionnons également que si une approche théorique du défaut quantique à deux voies permet de comprendre l'essentiel des caractéristiques des spectres enregistrés, une théorie plus complète à six voies permet de comprendre certains phénomènes comme celui de stabilisation partielle observée pour certaines transitions. Nous donnons dans ce paragraphe, le défaut quantique et les largeurs d'autoionisation des séries $9dn'l$. Finalement dans un dernier paragraphe nous analysons les limites de possibilité de l'excitation du cœur isolé pour atteindre des états double-Rydberg où les deux électrons excités possèdent "une énergie comparable".

3.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour ces expériences est le même que celui décrit pour les expériences concernant les séries $7pn'd$. La seule différence réside dans l'excitation optique des atomes que nous allons préciser.

3.1.1. Principe de l'expérience

Le principe de l'excitation est toujours la méthode d'excitation du cœur isolé.

Dans une première étape, l'atome de baryum est excité dans un état de Rydberg $6sn'l$, $l=s,p$ ou d . Pour peupler l'état $6snp \ ^1P_1$ on utilise une excitation à un photon (~ 235 nm). Pour les états $6sns \ ^1S_0$ ou $6snd \ ^1D_2$ c'est une excitation à deux photons (~ 470 nm).

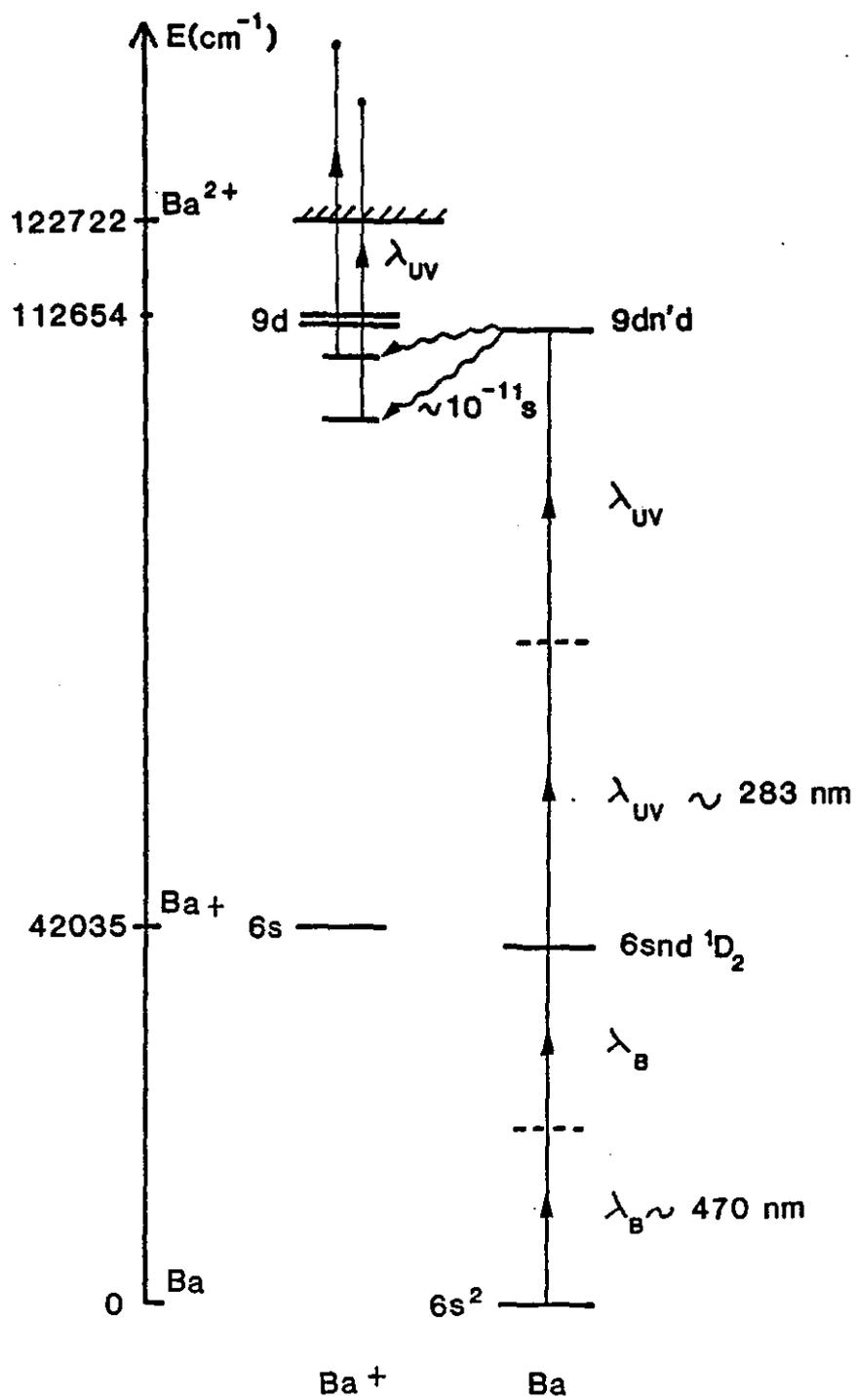
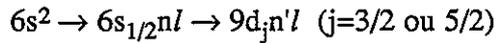


Figure II.23 : Schéma d'excitation $6snd \rightarrow 9dn'd$ et principe de détection.

Dans une seconde étape, l'atome dans un niveau de Rydberg est alors porté dans un état $9dn'l$ par une excitation à deux photons (~ 283 nm) (fig.II.23). On résume les deux étapes par :



Les états double-Rydberg ainsi atteints sont fortement autoionisants (temps caractéristique d'autoionisation ~ 10 ps) et se dissocient en donnant un ion Ba^+ en général excité plus un électron. Tout comme dans les expériences concernant les états $7pn'd$ du baryum, le principe de la détection consiste à détecter les ions Ba^+ , signature de l'excitation résonnante double-Rydberg, en les photoionisant en Ba^{++} .

3.1.2. Les dispositifs laser

Le laser à colorant utilisé pour la première étape, "excitation simple-Rydberg", est celui décrit au paragraphe 2 de ce chapitre (excitation de la transition $6s6p \ ^1P_1 \rightarrow 6snd \ ^1D_2$). Le colorant utilisé est la coumarine 480. Il est pompé par la troisième harmonique du premier laser Nd-YAG (fig.II.6). Dans le cas de l'excitation des états $6sns$ ou $6snd$ ($\lambda \sim 470$ nm), les caractéristiques du rayonnement laser utilisé sont une énergie de ~ 250 μ J par impulsion, une durée d'impulsion de ~ 8 ns et une largeur spectrale de 2,5 GHz. Dans le cas de l'excitation des états $6snp$ on ajoute au dispositif laser après le premier amplificateur un second amplificateur permettant d'obtenir par impulsion une énergie comprise entre 10 et 15 mJ. Le faisceau laser est alors doublé en fréquence dans un cristal de KPB dont le rendement est de l'ordre de 1%, ce qui permet de disposer d'un faisceau à ~ 235 nm d'une énergie de l'ordre de 100 μ J.

Remarque : Le choix d'une excitation directe des états $6snl$ et non pas en échelon via le niveau relais $6s6p \ ^1P_1$ permet d'éviter la formation d'une quantité importante d'atomes dans les niveaux métastables $6s5d$. Ces atomes seraient ionisés de manière très efficace par le rayonnement à 283 nm, ce qui aurait pour effet de créer une charge d'espace importante, perturbatrice du dispositif de détection.

La deuxième impulsion excitatrice est fournie par un laser à colorant commercial (Datachrome TDL50 de Quantel) pompé par la seconde harmonique du deuxième laser Nd-YAG (fig.II.6). Le colorant utilisé est la rhodamine 590. Le faisceau est doublé en fréquence dans un cristal de KDP. Les caractéristiques du faisceau à 283 nm sont une énergie de ~ 1 mJ par impulsion, une largeur temporelle de ~ 8 ns et une largeur spectrale de $\sim 3,5$ GHz. Les deux impulsions excitatrices sont retardées de 15 à 25 ns l'une par rapport à l'autre.

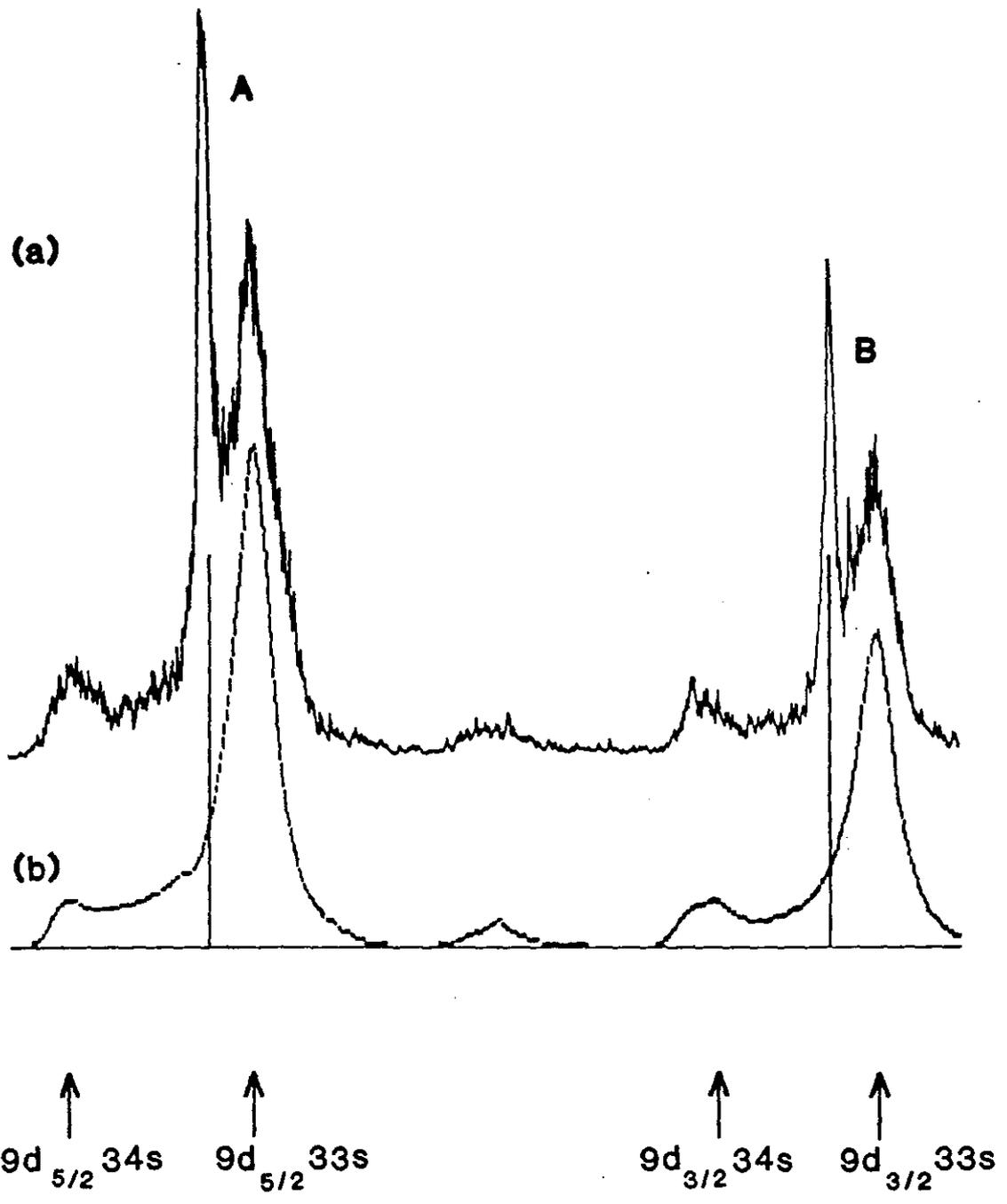
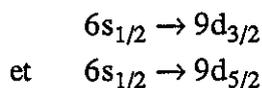


Figure II.24 : Spectre correspondant à l'excitation : $6s32s \rightarrow 9dn's$.

L'étalonnage en longueur d'onde est obtenu en enregistrant la transmission du laser à colorant du fondamental à 566 nm à travers un interféromètre de type Fabry-Perot. L'écart entre deux franges successives correspond à un écart d'énergie de 1 cm^{-1} , ce qui, compte tenu des processus de doublage de fréquence et d'excitation à deux photons, correspond pour les spectres à 4 cm^{-1} . Les spectres sont calibrés en utilisant les transitions ioniques à deux photons de Ba^+ :



Ces résonances beaucoup plus fines sont directement visibles sur les spectres $9dn's$ et $9dn'd$.

Pour obtenir une excitation sélective des niveaux $9dn'p$ $J=3$ ou $9dn'd$ $J=4$ on a polarisé les faisceaux circulairement dans le même sens. Pour une excitation sélective du niveau $9sn's$ $J=2$, le premier laser (470 nm) est polarisé linéairement. On n'a pas cependant observé de différences significatives en polarisant les deux lasers linéairement.

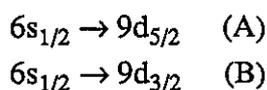
3.1.3. La détection

Le dispositif de détection est similaire à celui des états $7pn'd$. Les produits d'autoionisation Ba^+ sont photoionisés en Ba^{++} , par le rayonnement UV à 283 nm, s'ils sont dans un état d'excitation d'énergie supérieure ou égale à celle du niveau $6d$. Les ions Ba^{++} sont détectés à l'aide du spectromètre à mesure de temps de vol précédemment décrit.

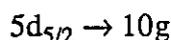
3.2. LES SPECTRES EXPERIMENTAUX ET LEUR INTERPRETATION

3.2.1. Les séries $9dn's$

La figure (II.24) montre un spectre correspondant à l'excitation : $6s32s \rightarrow 9dn's$. Ce spectre présente des résonances étroites A et B, correspondant aux transitions ioniques à deux photons de Ba^+ :



utilisées pour la calibration des spectres. La référence C (fig.II.25 et 26) correspond aussi à une transition ionique à deux photons :



| n | $n'^*_{3/2}$ | $\delta_{3/2}$ | $n'^*_{5/2}$ | $\delta_{5/2}$ |
|----|--------------|----------------|--------------|----------------|
| 15 | 10,41 | 5,59 | 10,41 | 5,59 |
| 16 | 11,47 | 5,53 | 11,48 | 5,52 |
| 17 | 12,52 | 5,48 | 12,50 | 5,50 |
| 32 | 27,58 | 5,42 | 27,58 | 5,42 |
| 33 | 28,61 | 5,39 | 28,62 | 5,38 |
| 34 | 29,62 | 5,38 | 29,64 | 5,36 |
| 35 | 30,63 | 5,37 | 30,63 | 5,37 |
| 36 | 31,67 | 5,33 | 31,60 | 5,40 |
| 37 | 32,59 | 5,41 | 32,59 | 5,41 |
| 38 | 33,65 | 5,35 | 33,57 | 5,43 |
| 39 | 34,61 | 5,39 | 34,61 | 5,39 |
| 40 | 34,63 | 5,37 | 34,60 | 5,40 |

Tableau II.3 : Nombres quantiques principaux effectifs et défaut quantiques obtenus à partir des spectres $6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_{3/2}(n+1)s$ et $9d_{5/2}(n+1)s$. L'ajustement des paramètres a été réalisé dans une théorie du défaut quantique à quatre voies.

| n | $n'^*_{3/2}$ | $\delta_{3/2}$ | $n'^*_{5/2}$ | $\delta_{5/2}$ |
|----|--------------|----------------|--------------|----------------|
| 16 | 11,82 | 5,18 | 11,82 | 5,18 |
| 17 | 12,99 | 5,01 | 12,99 | 5,01 |
| 18 | 13,94 | 5,06 | 13,94 | 5,06 |
| 19 | 15,08 | 4,92 | 15,06 | 4,94 |
| 20 | 16,03 | 4,97 | 16,01 | 4,99 |
| 21 | 16,96 | 5,04 | 16,95 | 5,05 |
| 22 | 17,99 | 5,01 | 17,97 | 5,03 |
| 26 | 21,99 | 5,01 | 21,95 | 5,05 |
| 28 | 24,11 | 4,89 | 24,08 | 4,92 |
| 29 | 25,09 | 4,91 | 25,09 | 4,91 |
| 31 | 27,16 | 4,84 | 27,09 | 4,91 |
| 33 | 29,09 | 4,91 | 29,06 | 4,94 |
| 34 | 30,04 | 4,96 | 30,05 | 4,95 |
| 35 | 31,15 | 4,85 | 31,04 | 4,96 |
| 36 | 32,21 | 4,79 | 32,02 | 4,98 |
| 37 | 33,08 | 4,92 | 33,01 | 4,99 |
| 38 | 33,92 | 5,01 | 34,97 | 5,03 |
| 39 | 34,99 | 5,01 | 34,97 | 5,03 |
| 40 | 36,10 | 4,90 | 36,97 | 5,03 |

Tableau II.4 : Nombres quantiques principaux effectifs et défaut quantiques obtenus à partir des spectres $6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_{3/2}(n+1)p$ et $9d_{5/2}(n+1)p$. L'ajustement des paramètres a été réalisé dans une théorie du défaut quantique à six voies.

On observe également de chaque côté des résonances A et B des résonances plus larges correspondant à l'excitation d'états double-Rydberg $9d_j n's$. La résonance la plus intense (longueur d'onde plus rouge que la raie ionique) correspond à la transition :

$$6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_j(n+1)s$$

la moins intense à :

$$6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_j(n+2)s.$$

Des enregistrements ont été effectués pour n variant de 15 à 17 et de 32 à 40. Ces spectres ont été interprétés pour chaque excitation $6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_{3/2}ns$ et $6s_{1/2}ns \rightarrow 9d_{5/2}ns$ à l'aide d'une théorie du défaut quantique paramétrique à deux voies (une ouverte, une fermée) comme pour les états $7pn'd$. La figure (II.24b) montre un spectre d'interprétation théorique comparé au spectre expérimental. Le rapport des intensités maximales entre la résonance $9d_{3/2}(n+1)s$ et $9d_{5/2}(n+1)s$, est $2/3$, est dû à la différence des forces de transitions des deux excitations (c'est le même rapport que l'on obtient pour les spectres $9dn'p$ et $9dn'd$). L'essentiel des caractéristiques des spectres sont comprises dans la théorie du défaut quantique à deux voies. Des calculs MQDT à plusieurs voies ont aussi été réalisés pour déterminer précisément les défauts quantiques des séries. Nous reviendrons sur ce point à la fin du paragraphe 3.2. Le tableau (II.3) donne les défauts quantiques ajustés pour les deux séries. Pour $32 \leq n \leq 40$ le défaut quantique est pratiquement invariant : pour la série $9d_{3/2}n'd$, il est égal à $5,38 \pm 0,04$ et pour la série $9d_{5/2}n'd$ à $5,39 \pm 0,03$. On constate une augmentation sensible du défaut quantique pour n petit ($15 \leq n \leq 17$). Pour les deux séries la largeur d'échelle du taux d'autoionisation est pratiquement la même pour tous les spectres et prise égale à $0,19 \pm 0,02$.

3.2.2. Les séries $9dn'p$

Les spectres d'excitation :

$$9s_{1/2}np \rightarrow 9d_{3/2}n'p$$

$$9s_{1/2}np \rightarrow 9d_{5/2}n'p$$

ont été observés pour n variant de 16 à 40. Pour n grand ces spectres présentent essentiellement une seule résonance très large correspondant à l'excitation du niveau double-Rydberg $9d_j(n+1)p$ et située tout près de la raie ionique $6s_{1/2} \rightarrow 9d_j$. On a également pour chacune des séries $9d_j n'p$ effectué un traitement MQDT à deux voies ou davantage. Le tableau (II.4) montre les défauts quantiques obtenus pour chacune des séries. Pour la série

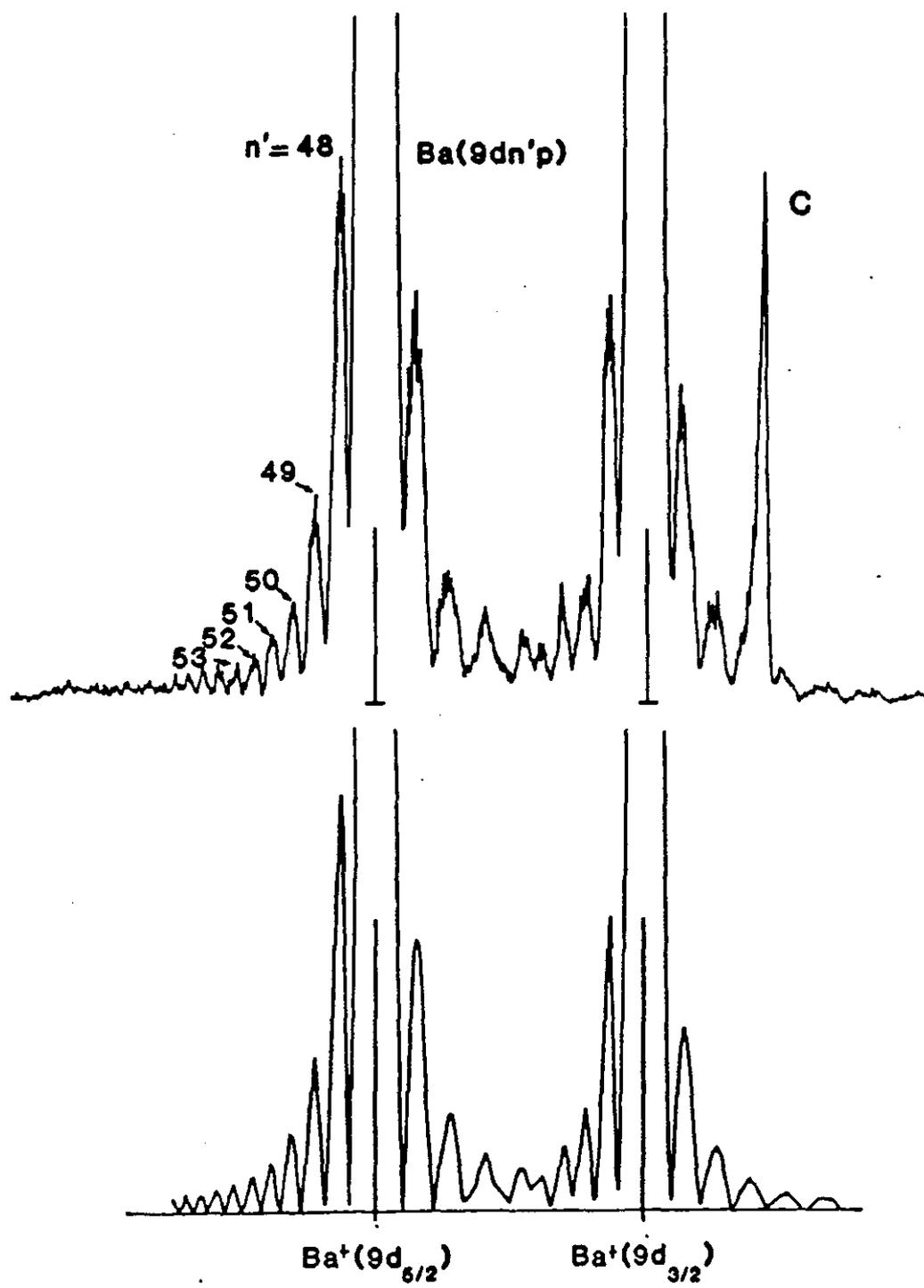
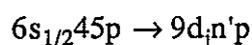


Figure II.25 : Spectre d'excitation $6s_{1/2}45p \rightarrow 9d_n p$. Le spectre théorique est obtenu dans un modèle à deux voies.

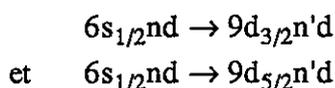
$9d_{3/2}n'p$, il est environ de 4,93 et pour la série $9d_{5/2}n'p$ de 4,975. Les variations du défaut quantique ne sont pas significatives. La largeur d'autoionisation des séries $9dn'p$ est très grande : $\gamma \sim 0,4$. Elle devient légèrement plus faible pour $n \leq 17$: $\gamma \sim 0,3$. On n'a pratiquement plus dans cette zone de niveaux résonnants bien isolés mais une série oscillante dont on isole une partie par le processus d'excitation considéré. On observe pratiquement dans nos spectres l'intégrale de recouvrement donnée par l'équation (II.25). On retrouvera une situation semblable dans le chapitre III. La figure (II.25) montre un enregistrement de la transition :



et son interprétation dans la théorie à deux voies. L'excitation est saturée, ce qui permet de bien voir l'apparition des résonances secondaires correspondant aux lobes secondaires du carré de l'intégrale de recouvrement donnée par II. .

3.2.3. Les séries $9dn'd$

Les spectres d'excitation :



ont été réalisés pour n variant de 15 à 36. La figure (II. 26) montre un spectre expérimental (a) obtenu pour $n=19$ comparé au spectre théorique (b) (MQDT à deux voies). Comme dans le cas des spectres des séries $9dn's$, on observe les raies ioniques A, B et C et de chaque coté des raies ioniques A et B, deux résonances larges correspondant aux niveaux $9d_j(n+1)d$ et $9d_j(n+2)d$.

Le tableau (II.5) donne les défauts quantiques des deux séries $9d_{3/2}n'd$ et $9d_{5/2}n'd$ valant environ 4,155. Pour les niveaux les plus bas on observe une légère augmentation du défaut quantique. La largeur d'échelle de taux d'ionisation est pour les deux séries : $\gamma = 0,175 \pm 0,015$. Comme pour les $9dn's$, on n'observe pas le long de la série de variations significatives de γ en particulier au voisinage de la limite 10s (correspondant à l'excitation depuis $n=17$).

3.2.4. Résumé des résultats

Les spectres s'interprètent de manière satisfaisante dans une théorie du défaut quantique à deux voies. Les variations des défauts quantiques et des largeurs d'un enregistrement à

| n | $n'^*_{3/2}$ | $\delta_{3/2}$ | $n'^*_{5/2}$ | $\delta_{5/2}$ |
|----|--------------|----------------|--------------|----------------|
| 15 | 11,81 | 4,19 | 11,81 | 4,19 |
| 16 | 12,83 | 4,17 | 12,83 | 4,17 |
| 17 | 13,84 | 4,16 | 13,83 | 4,17 |
| 18 | 14,84 | 4,16 | 13,83 | 4,17 |
| 19 | 15,83 | 4,17 | 15,82 | 4,18 |
| 20 | 16,83 | 4,17 | 16,83 | 4,17 |
| 21 | 17,85 | 4,15 | 17,88 | 4,12 |
| 22 | 18,83 | 4,17 | 18,81 | 4,19 |
| 23 | 19,84 | 4,16 | 19,88 | 4,12 |
| 24 | 20,86 | 4,14 | 20,89 | 4,11 |
| 25 | 21,85 | 4,15 | 21,88 | 4,12 |
| 26 | 22,85 | 4,15 | 22,83 | 4,17 |
| 34 | 30,86 | 4,14 | 30,86 | 4,14 |
| 35 | 31,86 | 4,14 | 31,86 | 4,14 |
| 36 | 32,86 | 1,14 | 32,86 | 4,14 |

Tableau II.5 : Nombres quantiques principaux effectifs et défauts quantiques obtenus à partir des spectres $6s_{1/2}n_s \rightarrow 9d_{3/2}(n+1)d$ et $9d_{5/2}(n+1)d$. Les paramètres ont été ajustés dans une théorie de défaut quantique à six voies.

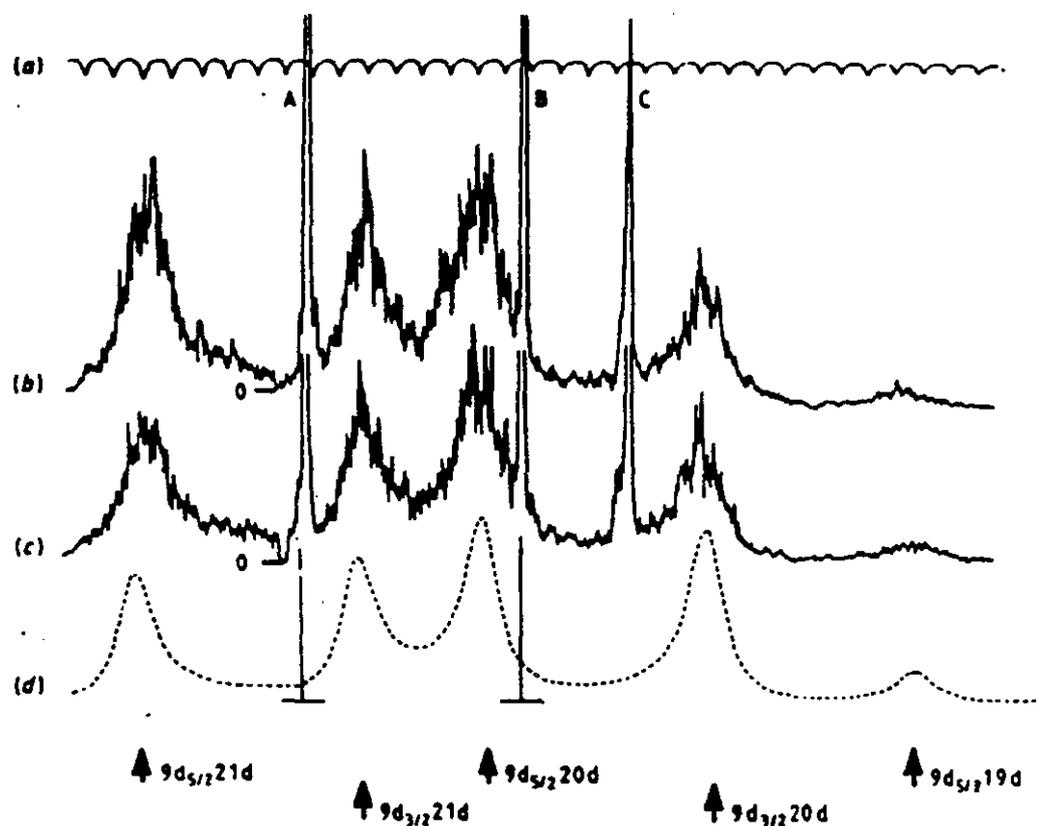


Figure II.26 : Spectre d'excitation $6s_{1/2}19d \rightarrow 9d_j n'd$ si les faisceaux laser sont polarisés circulairement (b), linéairement (c). Franges de Fabry-Pérot (4 cm^{-1}) (a).

l'autre ne sont pas significatives et correspondent surtout aux incertitudes de mesure. Cependant pour les niveaux les plus bas on constate une augmentation sensible des défauts quantiques (abaissement de l'énergie de ces niveaux). D'autre part dans tous les enregistrements on franchit le seuil $10s$ de Ba^+ , ce qui pour les niveaux pairs ne modifie pas les largeurs d'autoionisation mais diminue celles des niveaux impairs.

Ceci s'explique du fait que les niveaux impairs $9dn^p$ pourraient être couplés de façon non négligeable aux continuums $10sn^f$ et aux séries $10sn^f$ alors que les niveaux pairs $9dn^s$ ou $9dn^d$ ne seraient pas ou très peu couplés aux continuums $10sed$ ou $10seg$ ainsi qu'aux séries adjacentes correspondantes. Les séries paires ont des largeurs voisines. La série impaire a une largeur beaucoup plus grande. Dans ce dernier cas il est difficile de parler de niveaux "isolés". La série apparaît plutôt comme un continuum oscillant.

Des traitements de défaut quantique à plusieurs voies (quatre voies pour les états $9dn^s$ $J=2$, et six voies pour les états $9dn^p$ $J=3$ et $9dn^d$ $J=4$) ont également été réalisés. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail de ces traitements, qui améliorent sensiblement l'interprétation des spectres. En particulier certaines résonances localisées présentent des effets de stabilisation partielle dûs au couplage entre les séries. La figure (II.27a) montre une de ces résonances dans le cas de la transition $6s_{1/2}35d \rightarrow 9d_{5/2}36d$ pour laquelle on observe un accroissement de l'intensité et un affinement de la largeur de la résonance. Cet effet de stabilisation est important à cause de la quasi-coïncidence entre les niveaux $9d_{5/2}36d$ et $9d_{3/2}42d$. La figure (II.27b) montre l'interprétation de ces spectres dans une théorie de défaut quantique à six voies.

Les effets de couplage entre séries restent cependant faibles et l'on peut considérer que l'essentiel des propriétés physiques des spectres est compris par l'introduction pour chaque série des paramètres de défaut quantique et de largeur d'échelle d'autoionisation.

3.3. LIMITE DES POSSIBILITES DE L'EXCITATION DU CŒUR ISOLE

La figure (II.28) montre des spectres d'excitation :



obtenus pour n variant de 14 à 40. Pour $n \geq 15$, on observe pour chaque spectre et pour chacune des séries $9d_{3/2}n^d$ et $9d_{5/2}n^d$ la structure à deux pics précédemment décrite. Pour $n \leq 14$, il n'a pas été possible d'obtenir de spectres équivalents. Pour $n=14$ on observe essentiellement un spectre de résonance continu d'intensité faible mais non nulle présentant peut être de très faibles résonances, comme pour le niveau $9d_{3/2}16d$, qui est le niveau de plus faible énergie de la série $9d_{3/2}n^d$ observée à partir de $6s15d$.

Un résultat semblable a été obtenu pour les séries $9dn^p$, où les résonances double-Rydberg disparaissent dans les spectres : $6snp \rightarrow 9dn^p$ pour $n \leq 15$; ceci correspond

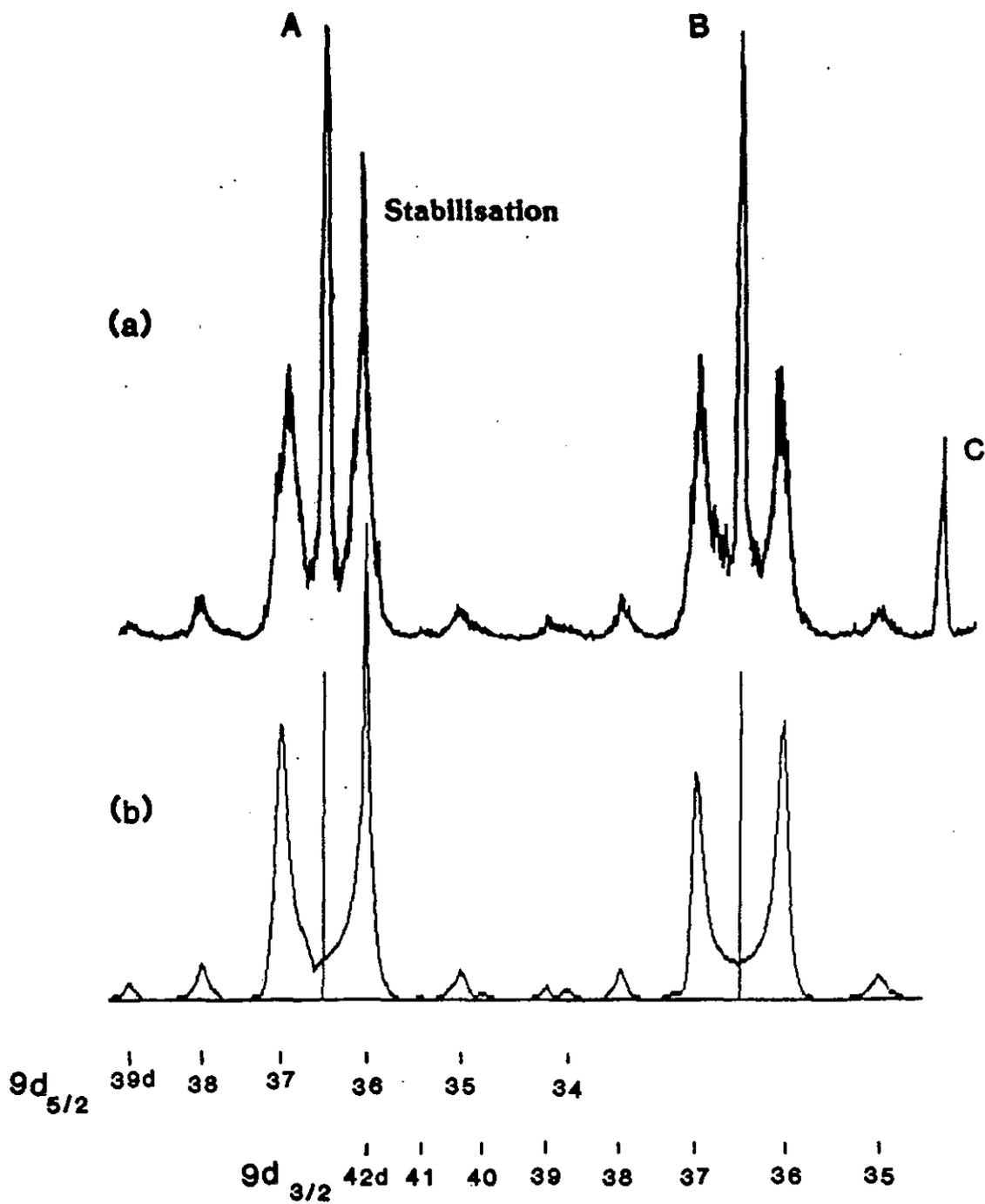


Figure II.27 : Effet de stabilisation observée (a) sur le spectre d'excitation $6s_{1/2}35d \rightarrow 9d_{5/2}36d$ et son interprétation (b) dans un modèle à six voies.

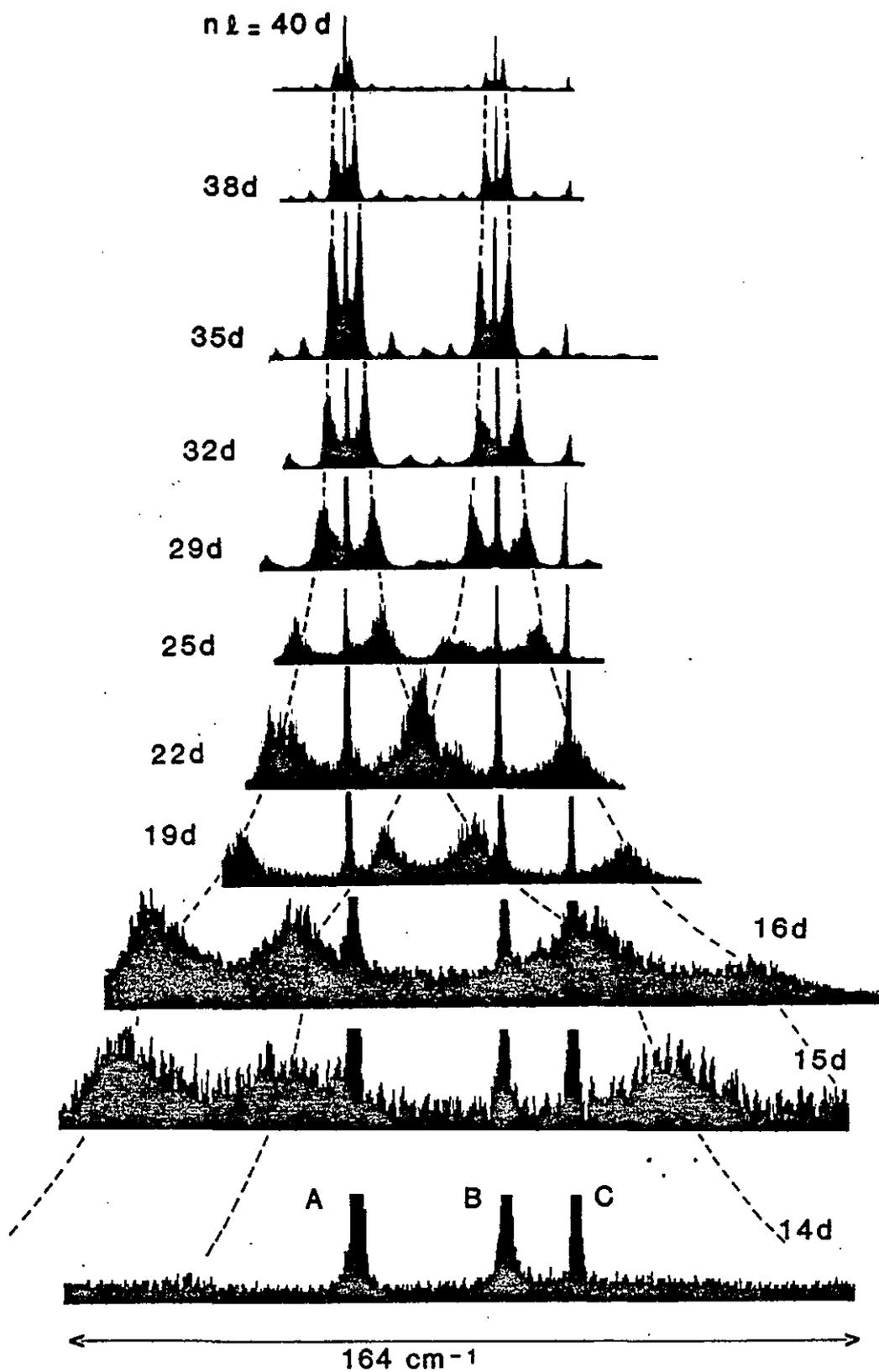


Figure II.28 : Spectres d'excitation $6s_{nd} \rightarrow 9d_{n'd}$ pour n variant de 14 à 40.

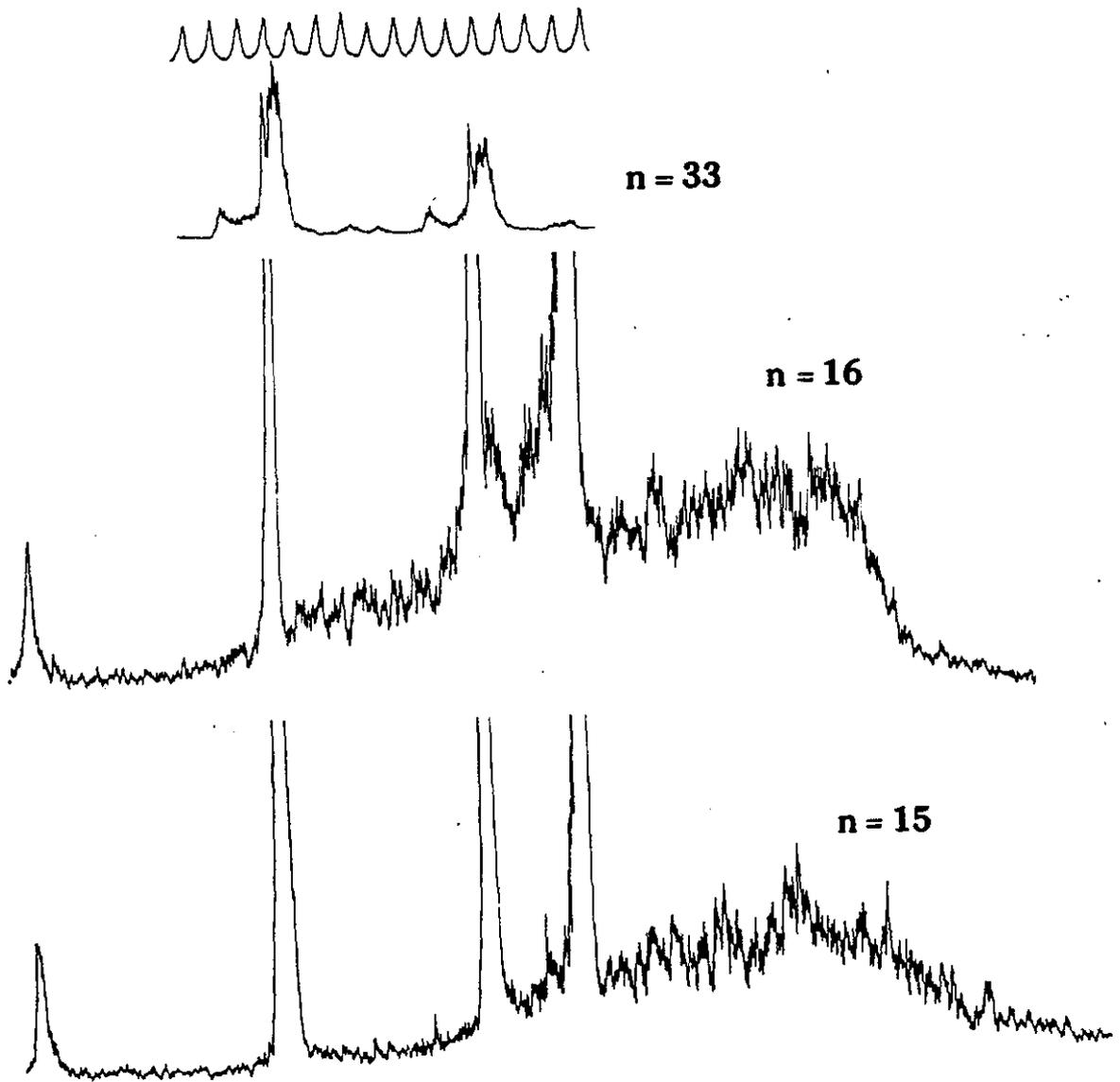


Figure II.29 : Spectres 6sns \rightarrow 9dn's pour $n=15$, $n=16$, $n=33$.

bien à la disparition observée pour les niveaux 6s16p et 6s15d ayant pratiquement la même énergie : $n^*_{16p} = 12,29$ et $n^*_{15d} = 12,35$. On doit donc comparer les nombres quantiques principaux effectifs à celui $N^*=6,6$ associé à l'électron 9d.

Pour les séries 9dn's, le résultat est un peu différent puisque l'on observe encore des résonances (fig. II.29), alors que le niveau 6s15s ($n^*=10,79$) a une énergie plus basse que les niveaux 6s16p et 6s15d. Toutefois pour $n \leq 14$, les résonances disparaissent.

Des résultats similaires ont été observés par Freeman et al [53] dans leur étude sur les états Nsn's et Nsn'd du baryum. Les expériences de Morita et Suzuki sur le calcium [54, 55] donnent des résultats un peu différents lorsque les nombres quantiques principaux des deux électrons tendent à se rapprocher. Les spectres tendent à devenir plus complexes mais présentent encore des résonances dont l'une même pourrait correspondre au niveau 9s² du calcium [55]. Finalement, il résulte de toutes ces études que pour les états double-Rydberg $Nl_1n'l_2$ on ne peut compter ici sur l'excitation du cœur isolé pour obtenir des résonances bien piquées que si $N^* < 0,6n^*$. Nous reviendrons au chapitre III sur la signification physique de cette limitation du cœur isolé.

Les expériences sur les séries 9dn'l et leur interprétation montrent que la physique des états double-Rydberg correspond à un "comportement indépendant" des deux électrons, lorsque l'un des électrons est notablement plus excité que l'autre. En d'autres termes, aucun effet de corrélation à longue distance n'a été mis en évidence dans ces expériences pour $n \geq 15$.

Les expériences de Bloomfield et al [25] ont donné la variation expérimentale des défauts quantiques et des largeurs des séries Nsn's et Nsn'd pour N variant de 6 à 11. En particulier il a été montré que les défauts quantiques des séries varient linéairement avec N^* et avec une pente 1/3 [25]. Des calculs de type "multi-configuration Hartree Fock" [56] ou matrice-R [57] permettent de rendre compte de cette loi qui semble être très générale. Elle permet en particulier de préciser la partie entière des défauts quantiques des séries étudiées. Jusqu'à maintenant aucun calcul, à notre connaissance, n'a permis d'interpréter de manière satisfaisante les largeurs observées.

CONCLUSION

Ce chapitre, consacré à l'étude des séries autoionisantes $7pn'd$ et double-Rydberg $9dn'l$ ($l=s,p,d$), a permis de montrer que les états tels que $N \ll n'$, ici de faible moment angulaire, peuvent être excités par la méthode d'excitation du cœur isolé. Un modèle à électrons indépendants basé sur la théorie du défaut quantique paramétrique s'avère très bien adaptée à la description de ces séries tant que l'électron extérieur est beaucoup plus excité que l'autre. Le succès du modèle du défaut quantique montre que la corrélation entre les deux électrons, du moins à grande distance, est négligeable. Ce résultat ne présume en rien des effets à courte distance. En particulier les résultats de calculs théoriques des valeurs de défaut quantiques [56] montrent cependant que l'on ne peut pas traiter dans un modèle à électrons indépendants la fonction d'onde du système à courte distance.

L'étude des séries $7p_{3/2}n'd$ a mis en évidence l'ouverture d'une voie d'autoionisation supplémentaire dès que n est supérieur à 17. Nous pensons que la méthode proposée pour tester les voies d'autoionisation peut être dans une certaine mesure une alternative à la spectroscopie d'électrons pour l'étude des états double-Rydberg et la détermination des rapports de branchements. Le problème de l'autoionisation des états double-Rydberg n'est pas aujourd'hui complètement résolu. Il concerne aussi la recombinaison diélectronique que l'on peut considérer comme un processus inverse de l'autoionisation. Les calculs théoriques qui ont été proposés pour les largeurs d'autoionisation [58] ne sont pas en bon accord avec les résultats expérimentaux concernant les états double-Rydberg. Le développement de notre technique d'analyse des voies d'autoionisation peut permettre l'obtention de données nécessaires à la compréhension de ce phénomène.

Pour les états doublement excités déjà situés dans un domaine proche ($< 1eV$) de la limite d'ionisation double, comme dans le cas des séries $9dn'l$, la théorie du défaut quantique à deux voies est en général suffisante. Ce résultat très simple est plutôt inattendu. Il semble que lorsque la densité des séries augmente, les manifestations des couplages entre celles-ci ont tendance à diminuer. Expérimentalement on ne voit pas apparaître la signature de couplages intenses. Seuls des effets dus à des couplages encore faibles ont été observés.

La méthode d'excitation du cœur isolé échoue brusquement lorsque $n \sim 14$ pour les séries $9dn'l$. Cette limite, nous le verrons au chapitre III, apparaît plus progressivement pour les séries double-Rydberg très excitées. Ceci met en évidence l'importance de l'interaction entre les deux électrons et de leur corrélation pour des états où l'excitation des deux électrons devient davantage comparable. Elle permet ici de donner un critère pour la limite du modèle à électrons indépendants, critère que nous préciserons au chapitre suivant.



ANNEXE

Pour démontrer la formule (II.74) on utilise les formes asymptotiques des fonctions ϕ_{n^*l} et ϕ_{n^*l} . On pose :

$$u = \sqrt{r} \quad (\text{A.1})$$

$$X_{n^*l}(u) = r^{3/4} \cdot \phi_{n^*l}(r) \quad (\text{A.2})$$

$$X_{n^*l}(u) = r^{3/4} \cdot \phi_{n^*l}(r) \quad (\text{A.3})$$

En utilisant ce changement de variable et ce changement de fonctions, l'intégrale de recouvrement s'écrit :

$$I = 2 \cdot \int_{u_c}^{\infty} X_{n^*l}(u) \cdot X_{n^*l}(u) \cdot u^2 \cdot du \quad (\text{A.4})$$

où $X_{n^*l}(u)$ vérifie l'équation asymptotique :

$$\left[-\frac{d^2}{du^2} + \frac{(2l+1/2)(2l+3/2)}{u^2} + \left(\frac{2u}{n^*}\right)^2 \right] X_{n^*l}(u) = 8 \cdot X_{n^*l}(u) \quad (\text{A.5})$$

Le comportement asymptotique de $X_{n^*l}(u)$ est indépendant du moment angulaire l . Si l est faible on peut négliger le terme centripète de l'équation (A.5). On définit donc l'opérateur H_{n^*} par :

$$H_{n^*} = -\frac{d^2}{du^2} + \left(\frac{2u}{n^*}\right)^2 \quad (\text{A.6})$$

et l'équation II.27 s'écrit en négligeant le terme centripète :

$$H_{n^*} \cdot X_{n^*} = 8 \cdot X_{n^*} \quad (\text{A.7})$$

On remarquera que H_{n^*} et X_{n^*} vérifient :

$$X_{n^*} \cdot H_{n^*} \cdot X_{n^*} = X_{n^*} \cdot H_{n^*} \cdot X_{n^*} \quad (\text{A.8})$$

L'intégration membre à membre de l'équation (A.8) donne :

$$4 \left(\frac{1}{n^{*2}} - \frac{1}{n'^{*2}} \right) \int_{u_c}^{\infty} X_{n'^*} \cdot X_{n^*} \cdot u^2 du = \int_{u_c}^{\infty} \left(X_{n'^*} \frac{d^2 X_{n^*}}{du^2} - X_{n^*} \frac{d^2 X_{n'^*}}{du^2} \right) du \quad (\text{A.9})$$

Le second membre de l'équation (A.9) s'intègre par parties pour donner :

$$\int_{u_c}^{\infty} X_{n'^*} \cdot X_{n^*} \cdot u^2 \cdot du = \frac{n^{*2} \cdot n'^{*2}}{n'^{*2} - n^{*2}} \left[X_{n'^*} \frac{dX_{n^*}}{du} - X_{n^*} \frac{dX_{n'^*}}{du} \right]_{u_c}^{\infty} \quad (\text{A.10})$$

Il suffit maintenant d'expliciter les solutions de l'équation (A.6) quand u_c tend vers 0 et vers l'infini. Les solutions de l'équation différentielle (II.29) sont des fonctions paraboliques cylindriques [59] que l'on note $U(2-2n^*, 2u / \sqrt{n^*})$.

On trouvera les valeurs en $u=0$ et $u = +\infty$ dans la référence [59], ce qui permet de calculer I :

$$I = \int_0^{\infty} X_{n'^*} \cdot X_{n^*} \cdot u^2 \cdot du = \frac{\sqrt{n^* n'^*}}{2\pi(n'^{*2} - n^{*2})} \left[\left(x - \frac{1}{x} \right) \cdot \cos \pi(n'^* + n^*) + \left(x + \frac{1}{x} \right) \sin \pi(n'^* - n^*) \right] \quad (\text{A.11})$$

où

$$x = \frac{\Gamma(n'^* + 1/4) \cdot \Gamma(n^* + 3/4)}{\Gamma(n^* + 1/4) \cdot \Gamma(n'^* + 3/4)} \quad (\text{A.12})$$

Si n^* et n'^* sont grands devant 1, x tend vers un, et la forme limite de l'équation (A.11) est donnée par la formule (II.74).

REFERENCES

- [1] W. E. Cooke et T.F. Gallagher ; Phys. Rev. A 41, 1648 (1978).
- [2] T. F. Gallagher, K. A. Safinya et W. E. Cooke ; Phys. Rev. A 21, 148 (1980).
- [3] N. H. Tran, R. Kachru et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 26, 3016 (1982).
- [4] N. H. Tran, P. Pillet, R. Kachru et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 29, 2640 (1984).
- [5] W. Sandner, R. Kachru, K. A. Safinya, F. Gounand, W. E. Cooke et T. F. Gallager ; Phys. Rev. A 27, 1717 (1983).
- [6] F. Gounand, T. F. Gallagher, W. Sandner, K. A. Safinya et R. Kachru ; Phys. Rev. A 27, 1925 (1983).
- [7] R. Kachru, H. B. van Linden van den Heuvell et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 31, 700 (1985).
- [8] W. E. Cooke et S. A. Bhatti ; Phys. Rev. A 26, 391 (1982).
- [9] S. M. Jaffe, R. Kachru, H. B. van Linden van den Heuvell et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 32, 1480 (1985).
- [10] R. Kachru, N. H. Tran, P. Pillet et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 31, 218 (1985).
- [11] E. A. J. M. Bente et W. Hogervorst ; à paraître dans J. Phys. B (1990). Thèse de doctorat de E. A. J. M. Bente, Université d'Amsterdam (1989).
- [12] R. R. Jones et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 38, 2846 (1989).
- [13] J. J. Wynne et J. P. Herman ; Opt. Lett. 4, 106 (1979).
- [14] P. Camus, M. Dieulin, A. El Himdy et M. Aymar ; Phys. Scr. 27, 125 (1984).
- [15] M. Aymar, P. Camus et A. El Himdy ; Phys. Scr. 27, 183 (1984).
- [16] J. Neukammer, H. Rinneberg, W. E. Cooke, H. Hioronymus, A. König, K. Vietzke et

- Grabka ; Phys. Rev. Lett. 55, 1979 (1985).
- [17] E. A. J. M. Bente et W. Hogervorst ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 2679 (1989)
Phys. Rev. A 36, 4081 (1987) ; Z. Phys. D At. Mol. Cluster 14, 119 (1989).
- [18] L. Pruvost, J. Bolovinos, P. Camus, J.-M. Lecomte et P. Pillet ; J. Phys. B : At. Mol.
Opt. Phys. (1990) à paraître.
- [19] T. F. Gallagher, K. A. Safinya et W. E. Cooke ; Phys. Rev. A 24, 601 (1981).
- [20] U. Eichman, P. Brockmann, V. Lange et W. Sandner ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.
22, L361 (1989).
- [21] U. Eichmann, V. Lange et W. Sandner ; Phys. Rev. Lett. 64, 274 (1990).
- [22] T. F. Gallagher, R. Kachru, N. H. Tran et H. B. van Linden van den Heuvell ; Phys.
Rev. Lett. 51, 1753 (1983).
- [23] R. M. Jopson, R. R. Freeman, W. E. Cooke et J. Bokor ; Phys. Rev. Lett. 51, 1640
(1983) et Phys. Rev. A 29 3154 (1984).
- [24] R. Kachru, N. H. Tran et H. B. van Linden van den Heuvell et T. F. Gallagher ; Phys.
Rev. A 30, 667 (1984).
- [25] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman, W. E. Cooke et J. Bokor ; Phys. Rev. Lett. 53, 2234
(1984).
- [26] P. Camus, P. Pillet et J. Boulmer ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 18, L481 (1985).
- [27] P. Camus, T. F. Gallagher, J.-M. Lecomte, P. Pillet et L. Pruvost ; Phys. Rev. Lett.
62, 2365 (1989).
- [28] B. R. Judd ; Operator techniques in atomic spectroscopy, ed. Mc Graw Hill 1963.
- [29] R. F. Stebbings et F. B. Dunning ; Rydberg states of atoms and molecules, Cambridge
University Press (1983).
- [30] M. J. Seaton ; Mon. Nat. R. Astr. Phys. Rev. 125, 248 (1958).

- [31] M. J. Seaton ; Prog. Phys. Soc. 88, 801 (1966).
- [32] U. Fano , Phys. Rev. A2, 353 (1970).
- [33] M. J. Seaton ; Rep. Prog. Phys. 46, 167 (1983).
- [34] A. Giusti-Suzor et U. Fano ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 17, 215 (1984).
- [35] J. M. Lecomte ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 3645 (1987).
- [36] M. Klappish ; Comput. Phys. Comm. 2, 239 (1971). Cette méthode a été appliquée au baryum par M. Aymar sous une forme numérique un peu différente.
- [37] W. E. Cooke et C. L. Cromer ; Phys. Rev. A 32, 2725 (1985).
- [38] U. Fano ; Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
- [39] M. Aymar et J. M. Lecomte ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 223 (1989).
- [40] P. Jacquinet ; High Resolution Laser spectroscopy, Ed. K. Shimoda, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York p.51 (1976).
- [41] M. G. Littman et H. J. Metcalf ; Appl. Opt. 17, 2224 (1978).
- [42] C. E. Moore, ; Atomic Energy Levels vol.III, NSRDS-NBS35 (1971).
- [43] M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin et C. Morillon ; Phys. Rev. A 18, 2173 (1978).
P. Camus, M. Dieulin, A. El Himdy ; Phys. Rev. A 26, 379 (1982).
- [44] B. H. Post, W. Vassen, W. Hogervorst, M. Aymar et O. Robaux J. Phys. B : At. Mol. Phys. 18, 187 (1985).
- [45] N. Pelletier-Allard et R. Pelletier ; Rev. Sci. Instrum. 55, 1442 (1984).
- [46] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman, W. E. Cooke et J. Bokor ; Phys. Rev. Lett. 53, 2234 (1984).
- [47] S. A. Bhatti, C. L. Cromer et W. E. Cooke ; Phys. Rev. A 24, 161 (1981).

- [48] N. H. Tran, P. Pillet, R. Kachru et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 29, 2640 (1984).
- [49] J. Boulmer, P. Camus et P. Pillet ; Electronic and Atomic Collisions, Ed. H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. H. Read et A. C. H. Smith, (Elsevier Science Publisher Amsterdam) 759 (1988).
- [50] J. Boulmer, P. Camus J. M. Lecomte et P. Pillet ; J. Opt. Soc. Am. B 4, 805 (1987).
- [51] J. Boulmer, P. Camus J. M. Lecomte et P. Pillet ; J. Opt. Soc. Am. B 5, 2199 (1988).
- [52] P. Camus, P. Pillet et J. Boulmer ; Laser Spectroscopy VIII, Ed. W. Person et S. Svanberg, (Springer Verlag, Berlin) 188 (1987).
- [53] P. Camus, J. M. Lecomte et P. Pillet, L. Pruvost et J. Boulmer ; Atomic Physics 11, Ed. S. Haroche, J. C. Gay et G. Grynberg, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.) 403 (1989).
- [54] N. Morita et T. Suzuki ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, 439 (1988).
- [55] N. Morita, T. Suzuki et K. Sato ; Phys. Rev. A 38, 551 (1988).
- [56] C. A. Nicolaïdes, M. Chrysos et Y. Komninos ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, L73 (1988).
- [57] M. Aymar ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, 6507 (1987).
J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 2359 (1989).
- [58] C. P. Bhalla, K. R. Karim, M. Wilson ; Phys. Rev. A 41, 1715 (1990).
- [59] M. Abramovitz et I. A. Stegun ; Handbook of Mathematical functions, Dover publications, New York (1965).
- [60] K. T. Lu ; Phys. Rev. A 4, 579 (1971).

CHAPITRE III

Corrélations électroniques des états double-Rydberg très excités : généralisation du modèle du cœur isolé

| | |
|---|--------------|
| Introduction | p.123 |
| 1. Etude expérimentale des séries double-Rydberg très excitées | p.125 |
| 1.1. Principe de l'expérience | p.125 |
| 1.2. Montage expérimental | p.127 |
| 1.2.1. Les excitations optiques | p.127 |
| 1.2.2. Détection par ionisation par champ micro-onde couplée à un spectromètre de masse à double temps de vol | p.128 |
| 1.2.2.1. Ionisation des états de Rydberg par un champ micro-onde | p.129 |
| 1.2.2.2. La cavité micro-onde | p.133 |
| 1.2.2.3. Le dispositif de détection | p.135 |
| 1.3. Résultats expérimentaux | p.137 |
| 1.3.1. Séries double-Rydberg $N_{sn}p$ et $N_{dn}p$ | p.137 |
| 1.3.2. Séries double-Rydberg $N_{sn}d$ et $N_{dn}d$ | p.143 |
| 1.3.3. Spectres d'excitation $\delta_{sn}p \rightarrow Nl_1n'l_2$ | p.145 |
| 1.4. Interprétation qualitative des résultats | p.147 |
| 1.4.1. Résumé des observations | p.147 |
| 1.4.2. Interprétation en terme d'effet Stark de $Ba^+(Nl_1)$ | p.147 |
| 2. Interprétation théorique de la corrélation électronique | p.149 |
| 2.1. Le modèle à électrons indépendants : rappels | p.149 |
| 2.2. La polarisation du cœur | p.150 |
| 2.3. L'approximation adiabatique | p.154 |
| 2.3.1. Position du problème | p.154 |
| 2.3.2. Validité de l'approximation adiabatique | p.155 |
| 2.4. Fonction d'onde totale du système : lien avec la MQDT | p.157 |
| 2.5. L'approximation BKW | p.157 |
| 2.6. Amplitudes de transitions | p.160 |
| 2.6.1. Approximation du cœur isolé (rappel) | p.160 |
| 2.6.2. Influence du rayon de la cible sur l'intégrale de recouvrement | p.161 |
| 2.6.3. Calcul de l'amplitude de transition | p.164 |

| | |
|--|-------|
| 2.6.4. Comparaison avec les spectres expérimentaux | p.165 |
| 2.6.4.1. Déplacement des structures de résonances | p.165 |
| 2.6.4.2. Excitation des états p ou f du cœur | p.167 |
| 2.6.4.3. Limite de validité de l'approximation du cœur isolé | p.169 |
| Conclusion | p.171 |
| Références | p.173 |

INTRODUCTION

Les expériences que nous allons présenter maintenant concernent des états double-Rydberg $Nl_1n'l_2$ très excités du baryum pour lesquels les deux électrons possèdent des nombres quantiques principaux élevés : $N=22$ à 34 et $n'=39$ à 60 . Les niveaux d'énergie de ces états sont situés à moins de $0,1$ eV de la limite d'ionisation double. Le nombre quantique principal N reste inférieur à $0,6n'$ et l'excitation des deux électrons est ici encore différente.

Dans les expériences concernant les états $9dn'l$ du baryum exposées au chapitre précédent, nous avons montré que les spectres ($6snl \rightarrow 9dn'l$) obtenus pouvaient s'interpréter dans une approche théorique à électrons indépendants pour $n > 15$. Il n'y a donc pas pour de tels états d'effet de corrélation remarquable entre les mouvements des deux électrons. La seule manifestation d'un "couplage" entre les deux électrons se traduit par l'échec de l'excitation ($6snl \rightarrow 9dn'l$) lorsque $n \leq 14$. L'apparition de ce dernier effet est brutal lorsque n passe de 15 à 14 et de ce fait assez inattendue. Ce résultat nous a alors conduit à étudier des états double-Rydberg beaucoup plus excités. L'intérêt d'aborder de tels états est double. D'une part le rôle du cœur Ba^{++} de l'atome doit tendre à diminuer. On espère ainsi que les effets dus à la taille du cœur Ba^{++} ne vont pas masquer ceux dus à la corrélation éventuelle entre les deux électrons. D'autre part, et c'est l'aspect le plus intéressant de cette étude, on pense voir l'effet de "couplage" ou de "corrélation" entre les deux électrons se manifester pour ces états de manière plus progressive que dans le cas des états $9dn'l$ au passage de $n=15$ à 14 , et cela à cause de la très grande densité d'états $Nl_1n'l_2$ ($N \sim 25$, $n \sim 45$). Ce travail nous a permis d'aborder le problème d'états double-Rydberg intermédiaires entre des états dits non-corrélés $N \ll n'$ et ceux qui présenteraient une forte corrélation $N \sim n'$. Nous avons mis en évidence à travers les spectres enregistrés l'évolution depuis les états ($N \ll n'$) où les électrons ne sont apparemment pas corrélés vers des états ($N^* \sim 0.5n'^*$) qui présentent très clairement des caractéristiques dues à la corrélation électronique.

Ces effets de corrélation correspondent à la polarisation du "système cœur Ba^{++} plus l'électron Nl_1 " par le champ créé par l'électron externe $n'l_2$. La prise en compte de ce phénomène de polarisation dans l'approche dite du modèle du cœur isolé nous permet d'interpréter d'une manière quantitative nos résultats expérimentaux.

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux. Nous montrons que qualitativement l'effet de la corrélation électronique s'interprète en première approximation comme un "effet Stark" sur l'ion Ba^+ (système cœur Ba^{++} plus l'électron Nl_1) dû au champ créé par l'électron externe. Nous verrons que cette approche, qui peut paraître très grossière, est en définitive très prédictive pour l'allure des spectres double-Rydberg.

Dans la seconde partie, nous développons un modèle théorique permettant d'aller au delà de la description en termes d'électrons indépendants. Cette approche est une généralisation du modèle du cœur isolé incluant les termes d'interaction multipolaire entre les deux électrons.

Elle est basée sur une approximation quasi-adiabatique de type "Born-Oppenheimer" où l'électron externe est supposé "gelé". Elle permet une interprétation quantitative très satisfaisante des différents effets liés à la corrélation électronique.

1. ETUDE EXPERIMENTALE DES SERIES DOUBLE-RYDBERG TRES EXCITEES

Cette première partie est consacrée à la description de l'expérience et des spectres enregistrés pour des états double-Rydberg très excités $Nl_1n'l_2$. Plusieurs de ces résultats ont été exposés dans la référence [1].

Dans un premier paragraphe nous décrivons le principe de l'expérience. Il diffère des expériences précédentes par le mode de détection qui repose sur une technique d'ionisation par un champ micro-onde des produits d'autoionisation Ba^+ , couplée à un spectromètre de masse à double temps de vol.

Les éléments nouveaux apportés au montage de base décrit au chapitre précédent, sont décrits dans un deuxième paragraphe. Dans un troisième paragraphe nous exposons les résultats expérimentaux. Nous montrons que si de très nombreuses caractéristiques des spectres expérimentaux des états double-Rydberg $9dn'l$ se retrouvent ici, des effets nouveaux apparaissent. Ces effets ne peuvent être interprétés dans un modèle à électrons indépendants. Finalement, dans un quatrième paragraphe, nous développons une approche qualitative qui présente l'intérêt d'être prédictive et qui est basée sur un effet Stark de l'ensemble Ba^{++} plus l'électron Nl_1 lorsqu'il est soumis au champ de l'électron externe $n'l_2$. Cette approche permet de comprendre l'origine des nouvelles propriétés des spectres.

1.1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

Le principe de l'expérience est toujours basé sur la méthode d'excitation du cœur isolé. Il est similaire à celui décrit pour l'étude des états double-Rydberg $9dn'l$. L'expérience consiste à étudier la transition à deux photons ($\lambda \sim 250\text{nm}$) : $6snl \rightarrow Nl_1n'l_2$ depuis un état simple-Rydberg vers un état double-Rydberg, correspondant à l'excitation de l'électron du cœur Ba^+ depuis son état initial $6s$ vers un état très excité Nl_1 . Les nombres quantiques principaux n' et N varient respectivement de 39 à 60 et de 22 à 34. Le moment angulaire l_1 peut prendre les valeurs s ou d . La plupart des enregistrements a été réalisée pour $l_2=p$. Quelques spectres ont été enregistrés dans le cas où $l_2=d$.

Les états double-Rydberg restent fortement autoionisants. A la différence des expériences décrites au chapitre II, les états diexcités produits ici se situent en énergie très près de la limite d'ionisation double à environ 0,1 eV et l'ion Ba^+ , produit d'autoionisation, est en général un ion de Rydberg très excité de nombre quantique principal N_0 inférieur et voisin de N . Comme précédemment, la détection des états double-Rydberg passe par la détection des ions Ba^+ , produits d'autoionisation et signatures de l'excitation $6snl_2 \rightarrow Nl_1n'l_2$. La photoionisation d'un ion Ba^+ dans un état de Rydberg situé juste en dessous du seuil Ba^{++} par

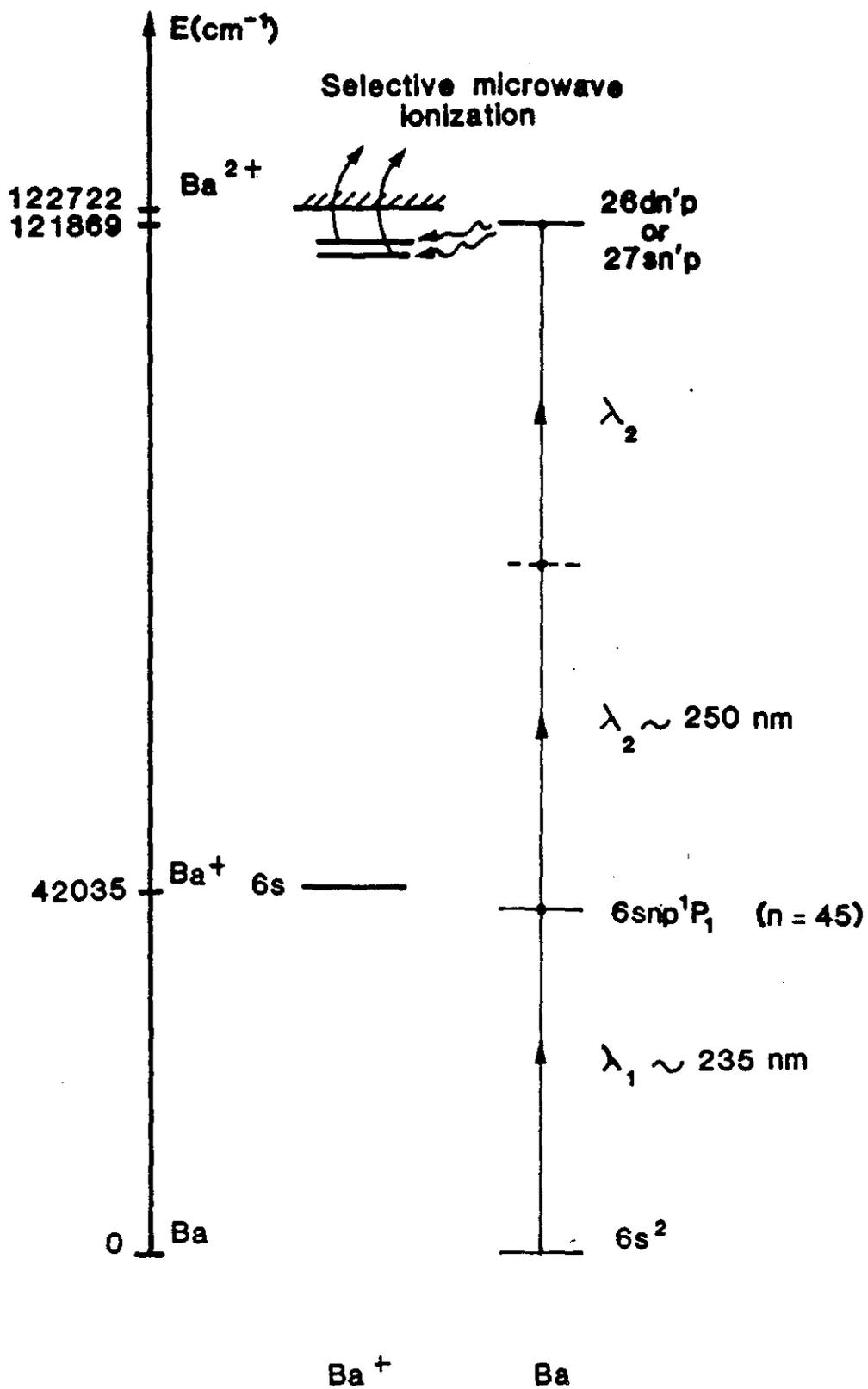


Figure III.1 : Schéma des niveaux de l'atome et de l'ion baryum mis en jeu dans les processus d'excitation et de détection des séries $26dn'p$ et $27sn'p$.

un rayonnement UV est peu efficace. Il a été nécessaire de développer une nouvelle méthode de détection. Il s'agit d'une technique basée sur le processus sélectif d'ionisation des ions Rydberg Ba^+ par un champ micro-onde. La méthode met en oeuvre un double spectromètre de masse par temps de vol permettant de détecter sélectivement les ions Ba^{++} ainsi formés. Ceci constitue la différence essentielle avec les expériences du chapitre II.

1.2. LE MONTAGE EXPERIMENTAL

La description détaillée de la plupart des éléments du montage expérimental se trouve au chapitre II. L'élément nouveau du montage employé ici, est le dispositif de détection, que nous allons décrire en détails. Auparavant nous précisons les caractéristiques des différentes excitations optiques.

1.2.1. Les excitations optiques

Le schéma des excitations optiques est donné par la figure (III.1). La première étape de l'excitation est la préparation des états simple-Rydberg $6snp\ ^1P_1$ ou $6snd\ ^1D_2$ avec absorption d'un photon ($\sim 235\text{ nm}$) ou de deux photons ($\sim 470\text{ nm}$) à partir de l'état fondamental $6s^2\ ^1S_0$. Les lasers utilisés sont les mêmes que dans le cas de l'étude des états $9dn'l$. On rappelle que le choix de ces processus d'excitation est guidé par le souci d'éviter la formation de métastables $6s5d$ du baryum très efficacement ionisés par un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 330 nm .

La seconde étape de l'excitation : $6snl_2 \rightarrow Nl_1n'l_2$ est un processus d'absorption de deux photons de longueur d'onde variant autour de 250 nm et proches des transitions ioniques de Ba^+ :

$$6s \rightarrow (N+1)s$$

et $6s \rightarrow Nd$

Comme au chapitre II, le faisceau UV (250 nm) est fourni par le laser commercial datachrome-Quantel pompé par le deuxième laser Nd-YAG (fig. II.6). Il est obtenu par mélange de fréquence dans un cristal de KDP du faisceau fondamental du laser Nd-YAG à $1,064\ \mu\text{m}$ dont la finesse spectrale est 3 GHz , avec le faisceau du laser colorant ($\sim 650\text{ nm}$) préalablement doublé en fréquence ($\sim 325\text{ nm}$) dans un cristal de KDP. Le colorant utilisé est le DCM. Il est pompé par la deuxième harmonique du laser Nd-YAG ($\sim 532\text{ nm}$). Les caractéristiques du rayonnement à 250 nm sont une largeur temporelle de 8 ns , une largeur spectrale de $\sim 5\text{GHz}$ et une énergie d'environ 1 mJ . Par rapport au premier faisceau exciteur,

le faisceau UV (~250 nm) est retardé de 20 à 30 ns. Les variations relatives de fréquence du faisceau sont mesurées en enregistrant la transmission soit du faisceau visible du laser à colorant (~650 nm) soit du faisceau UV (~250 nm) lui-même, à travers un Fabry-Perot dont l'intervalle entre franges correspond à une variation de 1 cm^{-1} .

Puisque la transition étudiée est un processus d'excitation à deux photons, sur les spectres correspondants les franges observées donne une calibration de 4 cm^{-1} si l'on enregistre la transmission du faisceau visible (~650 nm) et de 2 cm^{-1} s'il s'agit du faisceau UV (~250 nm). L'enregistrement du signal de transmission du faisceau UV est en toute rigueur indispensable, puisque le fondamental du laser Nd-YAG à $1,064 \mu\text{m}$ est sujet à des fluctuations de fréquence, lentes dans le temps et de l'ordre du cm^{-1} . Cependant nous avons pu vérifier que si elles sont importantes dans la période qui suit la mise en route du laser, elles ont disparu au bout d'une demi-heure. Pour la plupart des spectres l'enregistrement du faisceau visible a suffi pour étalonner les spectres.

Pour calibrer les spectres de manière absolue nous avons utilisé les raies ioniques des transitions $6s \rightarrow (N+1)s$ et $6s \rightarrow \text{Nd}$ de l'ion Ba^+ . Pour ce faire, les atomes de baryum dans leur état fondamental $6s^2$ sont photoionisés par absorption d'un photon UV (~230 nm) fourni par le dispositif laser de la première étape de l'excitation. Les ions Ba^+ ainsi obtenus sont alors portés dans des états de Rydberg $(N+1)s$ ou Nd par excitation à deux photons (~250 nm). Les ions Ba^+ excités sont ensuite détectés par ionisation micro-onde à l'aide du dispositif que nous allons décrire dans le paragraphe suivant. Une étude préliminaire effectuée au laboratoire avait ainsi permis de mesurer avec une précision $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ les niveaux d'énergie des séries de Rydberg de l'ion Ba^+ Ns ou Nd pour N variant de 19 à 65 [2]. La calibration du faisceau UV était obtenue par l'enregistrement simultané d'un spectre optogalvanique du fer [3]. Cette étude avait permis d'ajuster la valeur de la limite d'ionisation de Ba^+ à $80686,25 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$, inférieure de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ à celle donnée par C.E. Moore [4].

1.2.2. Détection par ionisation par champ micro-onde et spectrométrie de masse à double temps de vol

Les états $Nsn'l_2$ et $\text{Ndn}'l_2$ produits, s'autoionisent très rapidement (~10 ps) et donnent en général des ions dans des états de Rydberg Ba^+ (N_0l_0) de grand nombre quantique principal N_0 (fig.III.1). Pour détecter ces ions nous utilisons une méthode d'ionisation par champ micro-onde couplée à une méthode de spectrométrie de masse par temps de vol.

Remarque : La détection des ions de Rydberg peut se faire par une technique d'ionisation par champ électrique classique mais elle présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord l'amplitude du champ requise varie avec le nombre quantique principal N_0 comme $Z^3/(16N_0^{*4})$ (u.à.) lorsqu'il s'agit d'états s ou d de moment magnétique 0 ou 1 (Z est la charge

du cœur). Pour l'ion Ba^+ le champ est donc huit fois plus élevé que pour l'atome neutre de même nombre quantique effectif. Ensuite un champ électrique appliqué sur un ion, le déplace. Si l'impulsion de champ électrique n'est pas très courte, l'ion sera chassé hors de la zone d'interaction avant d'atteindre le seuil d'ionisation nécessaire. On aura de plus besoin d'un spectromètre à temps de vol de grande dimension pour séparer les ions Ba^+ et les ions Ba^{++} . Ces inconvénients ne sont pas insurmontables mais exigent dans notre cas la production d'une impulsion de 15kV/cm avec un temps de montée de 100 ns. C'est pourquoi nous avons choisi une technique d'ionisation par champ micro-onde.

1.2.2.1. Ionisation des états de Rydberg par un champ micro-onde

L'ionisation des états de Rydberg par un champ micro-onde a été mise en évidence pour la première fois dans le cas de l'atome d'hydrogène par Koch et Bayfield en 1974 [5]. Depuis cette date le phénomène d'ionisation par champ micro-onde a été étudié pour de longue série de niveaux de Rydberg et dans des domaines de fréquence différents, dans le cas de l'atome d'hydrogène [6] mais aussi des atomes alcalins [7 à 9] ou de l'atome d'hélium [10].

Le processus d'ionisation par champ micro-onde d'un état de Rydberg atomique de nombre quantique principal n est un processus très efficace, conduisant à l'ionisation de la totalité de l'échantillon d'atomes de Rydberg [6,8]. Lorsque la fréquence micro-onde ν est très petite devant l'écart d'énergie $\sim 1/n^3$ u.a. entre deux niveaux de Rydberg consécutifs, le champ micro-onde peut être considéré comme un champ quasi-statique [7]. Une telle hypothèse implique que sous l'effet du champ oscillant, l'atome "va suivre de manière quasi adiabatique" les niveaux du diagramme Stark (fig.III.2). Le problème, qui reste à résoudre, est le comportement de l'atome en présence de champ micro-onde au voisinage des "croisements" de niveaux (points B, C et D de la fig. III.2). Dans le cas de ces expériences sur l'hydrogène [6] ou le lithium [9] et également sur le sodium dans le cas des niveaux $nd, m_l=2$ [8], le comportement de l'atome au voisinage des "croisements" est diabatique. L'atome suit ainsi le diagramme Stark jusqu'à la limite d'ionisation classique où il est ionisé (point M de la fig.III.3). Les seuils d'ionisation varient comme $1/(9n^4)$ u.a. tout comme ceux que l'on observe dans le cas de l'ionisation par un champ quasi-statique [11]. Pour les niveaux ns, np et nd de nombre quantique magnétique $m_l=0$ ou 1 de l'atome de sodium, les seuils observés pour l'amplitude du champ micro-onde sont en $1/(3n^5)$ u.a.. Ces seuils d'ionisation correspondent aux premiers croisements entre les niveaux des multiplicités n et $n+1$ (point D de la fig. III.2 et P de la fig. III.3). L'origine de ce seuil est liée au comportement de l'atome au voisinage des "croisements" de niveaux, qui n'est ni diabatique ni adiabatique. Au passage du point de croisement il se produit une transition de type Landau-Zener qui a pour effet de peupler les niveaux de la multiplicité supérieure. Par exemple si l'on considère le niveau 21s du sodium montré sur les figures (III.2) et (III.3), sous l'effet du champ micro-onde l'atome

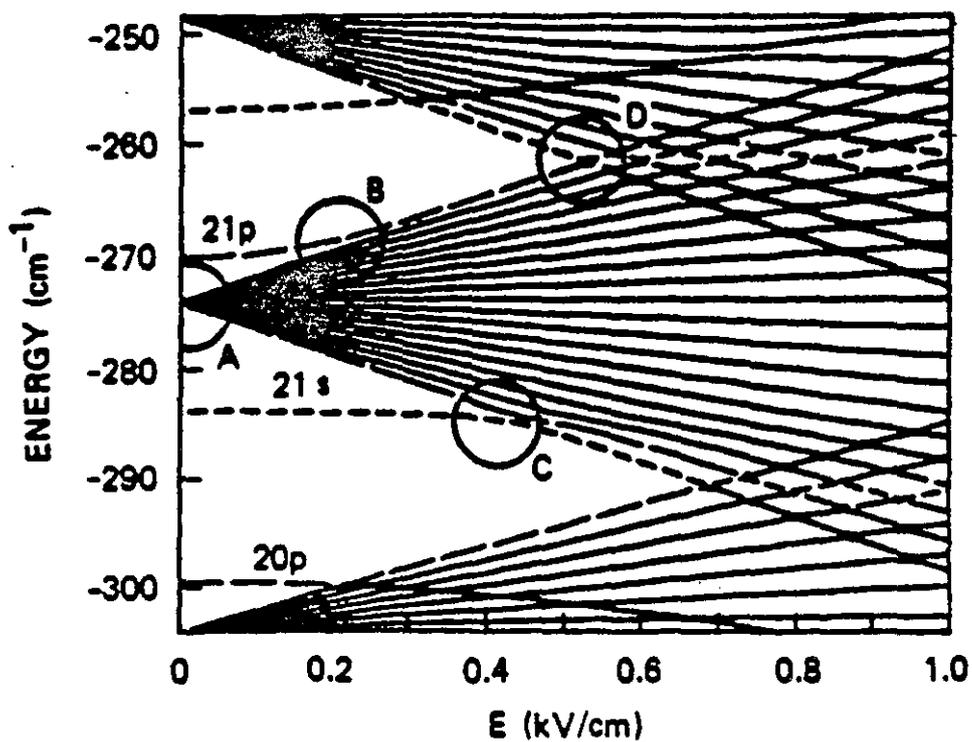


Figure III.2 : Diagramme d'énergie (tiré de la référence [8]) des niveaux $m=0$ du sodium au voisinage de la multiplicité $n=20$ en fonction du champ électrique. Le cercle A indique le point de champ nul où les niveaux tels que $l>2$ se mélangent sous l'effet de la micro-onde. Les cercles B, C et D indiquent les croisements des niveaux entre les multiplicités $n=20$ et $n=21$.

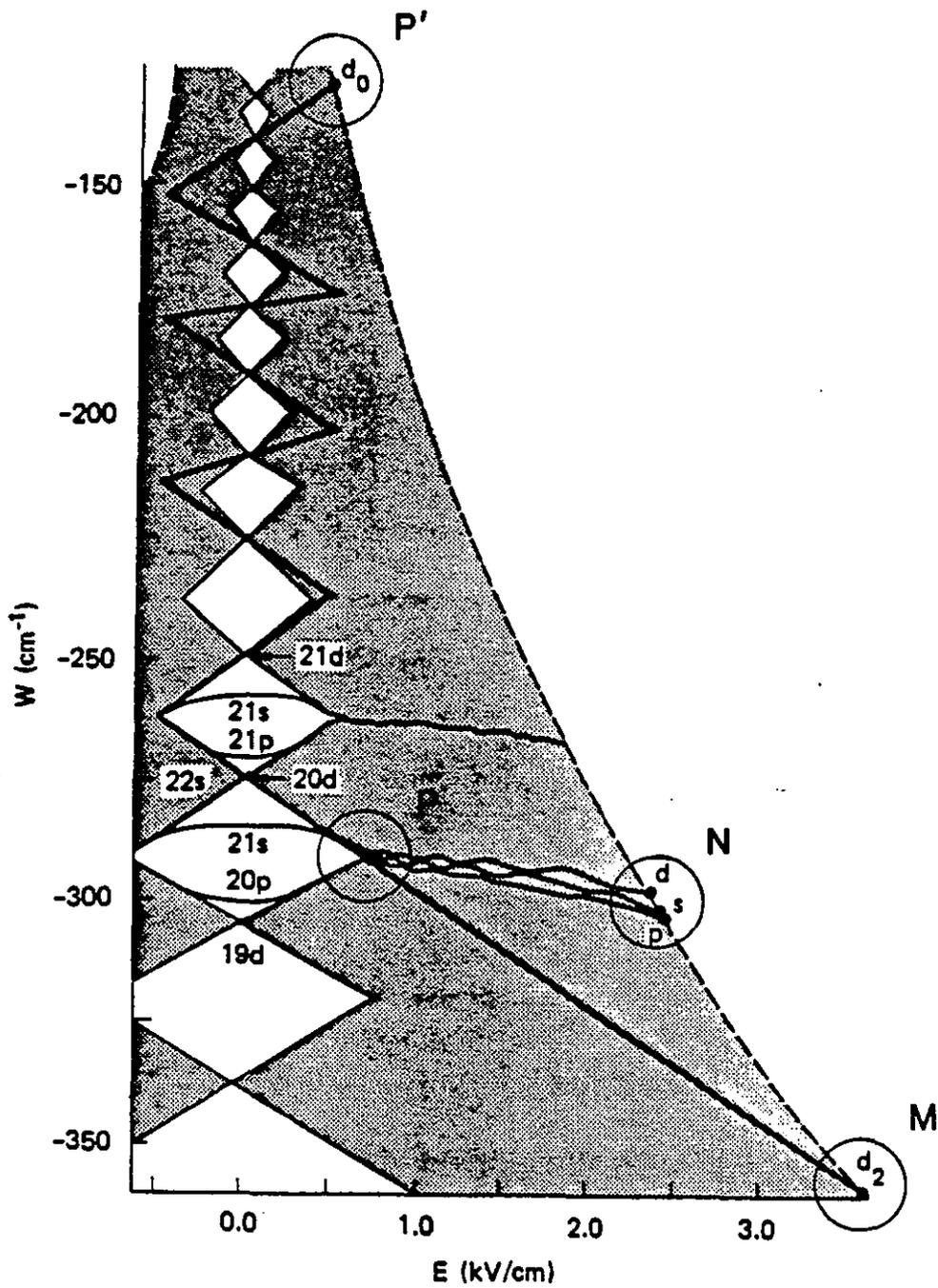


Figure III.3 : Schéma des processus d'ionisation par champ électrique et micro-onde (tiré de la référence [8]). Les parties en grisé du schéma représentent les niveaux des différentes multiplicités n . La ligne brisée entre les points P et P' correspond au processus d'ionisation avec un seuil en $1/(3n^5)$ u.a.. La droite PM correspond au comportement diabatique avec un seuil en $1/(9n^4)$ u.a. et les lignes PN au comportement adiabatique avec un seuil en $1/(16n^4)$ u.a..

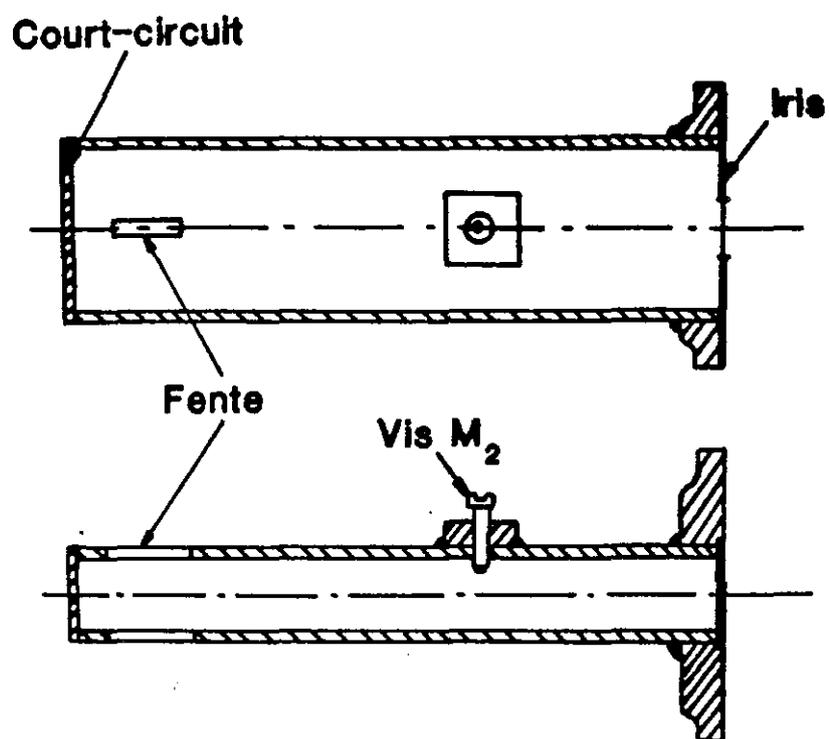


Figure II.4 : schéma de la cavité micro-onde.

va atteindre le point C où le niveau $21s$ croise les niveaux "d'énergie" les plus bas de la multiplicité $n=20$ avec lesquels il se mélange. Le champ continuant d'osciller, on atteint le point A où tous les niveaux de la multiplicité sont mélangés (il s'agit d'un alcalin et non de l'atome d'hydrogène). On atteint ensuite le point D où il y a mélange entre les multiplicités n et $n+1$. Lors de chaque oscillation suivante du champ, on va peupler les multiplicités supérieures $n+2, n+3 \dots$, sous l'effet d'une succession de transitions de type Landau-Zener et ce jusqu'à atteindre la limite d'ionisation (point P' de la fig.III.3). Les seuils d'ionisation observés sont différents de ceux en $1/16 n^{-4}$ u.a. obtenus dans le cas de l'ionisation par un champ quasi-statique où le comportement de l'atome peut être considéré comme adiabatique (point N de la fig.III.3) [11-17].

L'ion Ba^+ doit se comporter comme un atome alcalin et l'on s'attend à ce que les seuils d'ionisation par champ micro-onde varient comme $Z^3/(9N_0^4)$ ou $Z^3/(3N_0^5)$ u.a. selon les niveaux considérés (on note N_0 le nombre quantique principal du niveau de Rydberg considéré, Z est la charge de l'ion ici égal à 2). Nous n'avons pas fait une étude systématique de l'ionisation par champ micro-onde de l'ion Ba^+ . Nous avons cependant mesuré les seuils d'ionisation d'un petit nombre de niveaux et vérifié que les états N_0s présentent un seuil d'ionisation en $8/(3N_0^5)$ u.a.

Pour les ordres de grandeur, une loi de seuil en $8/3 N_0^{-5}$ u.a. correspond à un champ micro-onde d'amplitude $\sim 4300 \text{ Vcm}^{-1}$ pour $N_0=20$. On peut disposer assez aisément de telles amplitudes en utilisant une cavité micro-onde.

1.2.2.2. La cavité micro-onde

La cavité micro-onde que nous avons utilisée est une cavité parallélépipédique rectangle formée d'un guide d'onde standard de type bande X (RG-52 U) de dimensions internes $22,86 \text{ mm} \times 10,16 \text{ mm}$ et de longueur $\sim 89 \text{ mm}$. La pièce de guide d'onde comporte par "court circuit" à l'une de ces extrémités et un iris à l'autre (fig.III.4). La cavité possède une fréquence de résonance à environ 9414 MHz (air) pour le mode TE_{104} . La vis M_2 montrée sur la figure (III.4) permet un ajustement de la fréquence de résonance. Deux fentes de dimensions $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ situées au premier ventre du champ électrique à partir du "court circuit" ont été faites dans la cavité pour que les ions puissent la traverser (fig.III.4). Le facteur de qualité Q de la cavité est d'environ 1500.

La cavité est excitée à travers l'iris à l'aide d'une source magnétron délivrant des impulsions de champ micro-onde d'une durée de $1\mu\text{s}$ et d'une puissance crête de 600W . On dispose ainsi à un ventre de la cavité d'une amplitude maximum F_0 du champ électrique micro-onde [8,18] :

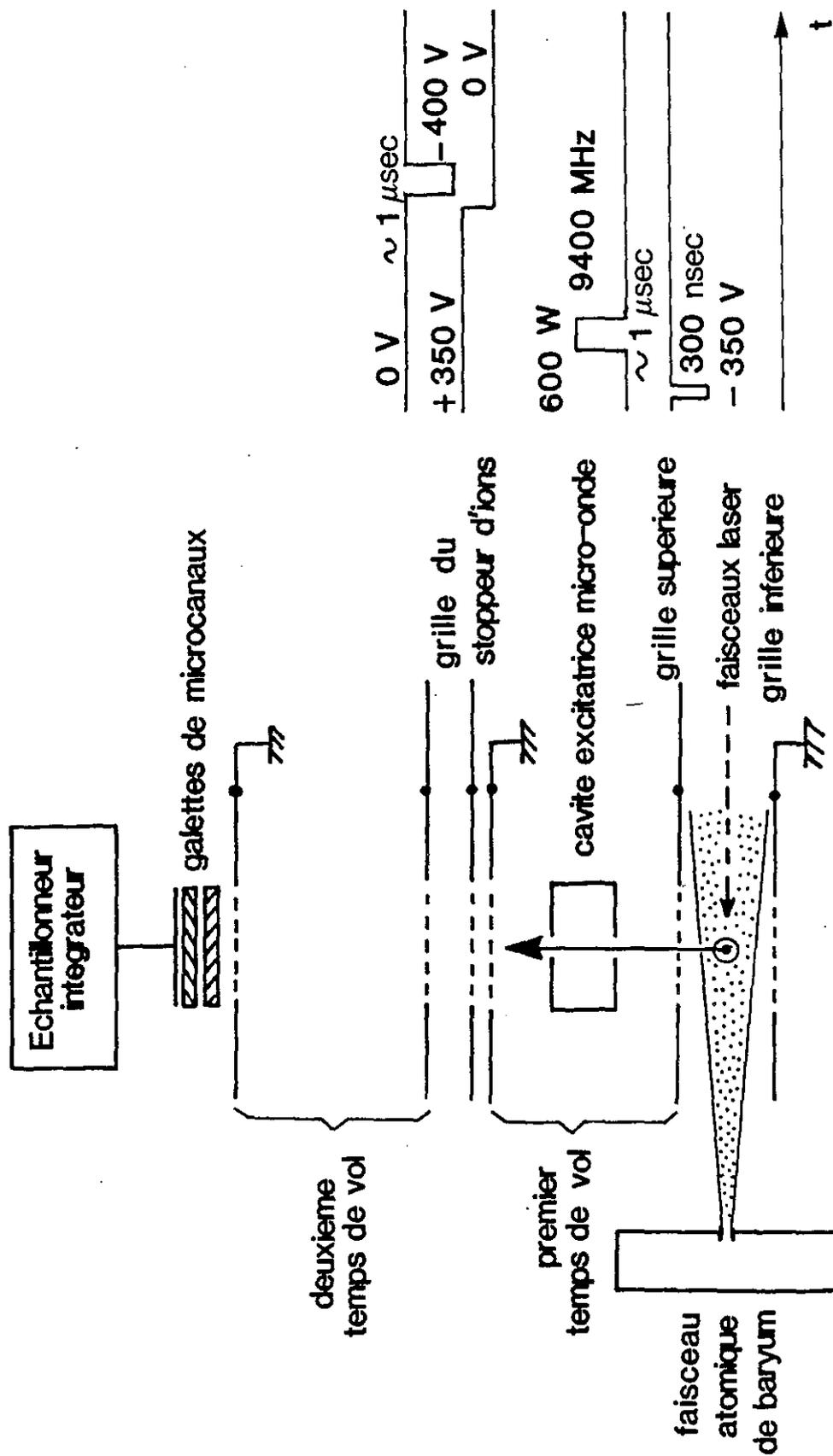


Figure III.5 : Schéma du dispositif de détection : spectromètre à double temps de vol et séquence temporelle des différentes impulsions.

$$F_0 \sim \frac{4WQ}{\epsilon_0 V\pi\nu} \sim 3.33 \cdot 10^{-4} (\text{W en Watt})^{1/2}$$

où V est le volume de la cavité soit $\sim 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, ce qui donne pour $W=600 \text{ W}$:

$$F_0 \sim 8000 \text{ V/cm}$$

Cette valeur est optimiste, compte tenu des différentes sources de perte de puissance du champ micro-onde avant l'excitation de la cavité (absorptions, réflexions diverses). On estime que l'on dispose cependant d'une amplitude de 6000 V/cm ce qui permet pour une loi du seuil en $8/3 N_0^{-5}$ u.a. de ioniser les ions de Rydberg de $N_0^*=19$. La micro-onde est amenée jusqu'à la cavité par un guide d'onde. Le passage de l'extérieur à l'intérieur de l'enceinte à vide, se fait à travers une membrane de téflon de $0,2 \text{ mm}$ d'épaisseur.

1.2.2.3. Le dispositif de détection

Pour des raisons de commodité, la cavité micro-onde est située hors de la zone d'excitation laser. La figure (III.5) montre l'ensemble du dispositif de détection et la séquence temporelle des différentes impulsions électriques et micro-onde. On trouvera certains détails du montage expérimental dans les références [2] et [19].

Après les différentes étapes d'excitation laser de l'atome de baryum, les ions formés dans la zone d'interaction sont triés à l'aide d'un premier spectromètre de masse par temps de vol. Pour cela on applique 20 ns après la seconde impulsion laser excitatrice, une impulsion de tension accélératrice sur la grille "supérieure" de la zone d'interaction, de -350 V et de durée 300 ns . Outre le fait de pousser les ions à l'intérieur de la cavité micro-onde et vers le détecteur, ce premier temps de vol a pour fonction de bien séparer les ions Ba^+ des ions Ba^{++} éventuellement formés au moment du tir des différentes impulsions laser. Les ions positifs parcourent une première région vide de champ de 4 cm de long. Juste avant la sortie de cette région ils traversent la cavité micro-onde que l'on excite environ $2 \mu\text{s}$ après le tir de la première impulsion de champ électrique et peu avant l'entrée des ions Ba^+ dans la cavité. Seuls les ions Ba^+ excités dans un niveau de Rydberg de nombre quantique principal effectif élevé $N_0^* \geq 19$ sont alors ionisés en Ba^{++} . Les ions Ba^{++} ainsi formés et les ions Ba^+ restant continuent à se propager vers le détecteur avec la même vitesse, le champ micro-onde ne modifiant pas le cinétique des ions. Ils atteignent une grille polarisée à un potentiel de $+350 \text{ V}$ (fig.III.5) qui, ramenée à un potentiel nul, les laisse passer ainsi que les autres ions "parasites" de vitesse plus faible. Les ions atteignent alors un deuxième spectromètre de masse par mesure de temps de vol formé d'une zone accélératrice limitée par deux grilles distantes de 8 mm , la grille supérieure étant portée pendant une durée de $1 \mu\text{s}$ à un potentiel de -400 V et d'une zone sans

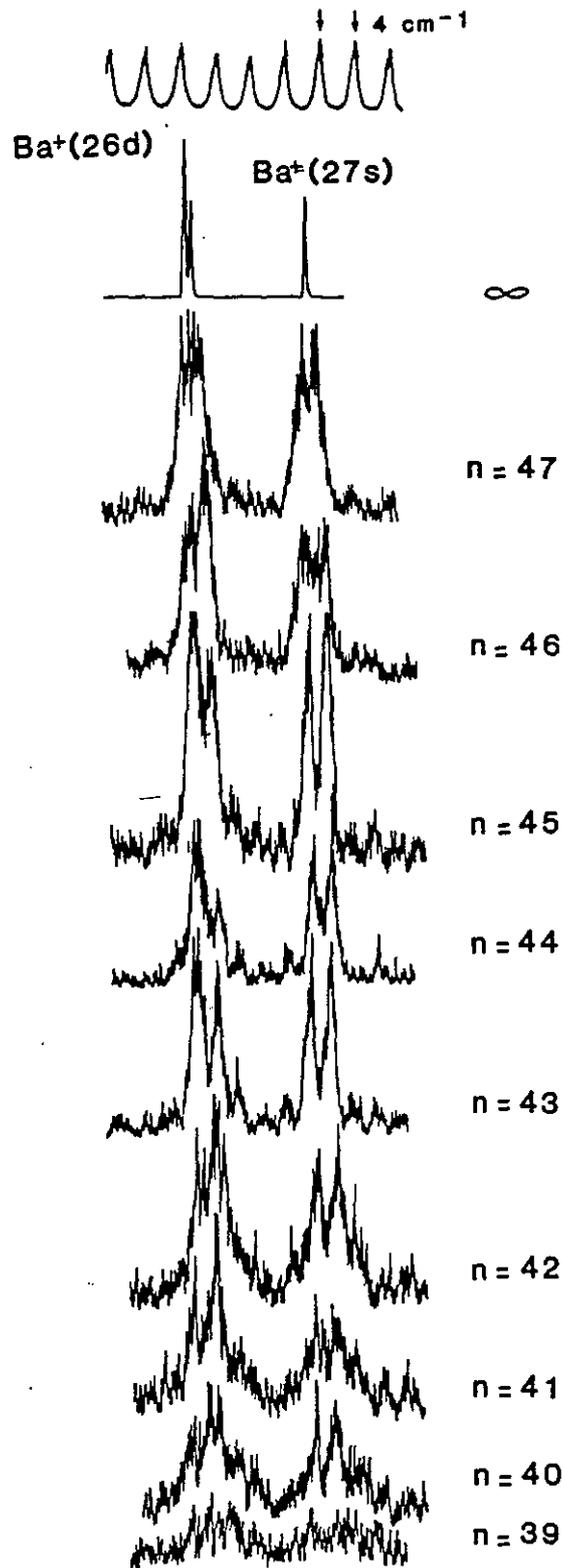


Figure III.6 : Spectres expérimentaux correspondant aux transitions $6snp \rightarrow 26dn'p$ et $27sn'p$ ($n=39-47$). La courbe du haut correspond aux franges de Fabry-Perot et indique les variations de la longueur d'onde par rapport aux positions des raies ioniques $6s \rightarrow 26d$ et $27s$ (courbe ∞).

champ de 6 cm de long. Ce deuxième temps de vol permet d'accélérer fortement les ions Ba^{++} et de les séparer des ions Ba^+ avant leur arrivée sur le détecteur. Ce dispositif permet d'observer d'abord le signal Ba^{++} en général plus faible que celui des ions Ba^+ et d'éviter grâce à ce décalage temporel la saturation du détecteur par le signal d'ions Ba^+ .

Le signal d'ion Ba^{++} , signature de l'excitation des états double-Rydberg, est enregistré et analysé selon la même procédure que celle décrite au chapitre II.

1.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.3.1. Séries double-Rydberg $Nsn'p$ et $Ndn'p$

La figure (III.6) montre une série de spectres obtenus pour les excitations :

$6snp \rightarrow 27sn'p$
 et $6snp \rightarrow 26dn'p$

lorsque n prend toutes les valeurs entre 39 et 47. Le spectre correspondant aux transitions ioniques de Ba^+ :

$6s \rightarrow 27s$
 et $6s \rightarrow 26d$

est montré en haut de la figure. La figure (III.7) présente certains des spectres de la figure (III.6) mais à une échelle plus grande (pour $n=45, 42, 40$ et 39). Tous les spectres présentent deux structures bien distinctes qui correspondent aux excitations $6snp \rightarrow 26dn'p$ et $6snp \rightarrow 27sn'p$. Pour $n \geq 43$ chaque structure est composée de deux pics bien séparés et bien discernables. Cette structure en deux pics a la même origine que celle observée par exemple dans les spectres des séries $7pnd$ ou $9dnd$ que nous avons présentés au chapitre II. Elle correspond au produit des fonctions f et g introduites dans l'équation (II.78) qui donne l'allure du spectre dans une théorie de défaut quantique à deux voies. Le facteur d'échelle d'autoionisation γ vaut ici $\sim 0,45$ u.a. et est donc beaucoup plus grand que dans le cas des séries $7pnd$ ($\sim 0,12$ à $0,16$) mais comparable à celui des séries $9dnp$ ($\sim 0,4$). Cette grande valeur de γ explique que l'écart apparent Δn^* entre les deux pics soit inférieur à un, de l'ordre de $\sim 0,75$ (fig.III.8).

Les caractéristiques observées sont jusque là semblables à celles des séries double-Rydberg $9dn'l'$ et s'interprètent en termes d'électrons indépendants. Cependant de nouvelles caractéristiques apparaissent aussi dans les spectres. La figure (III.7) met en

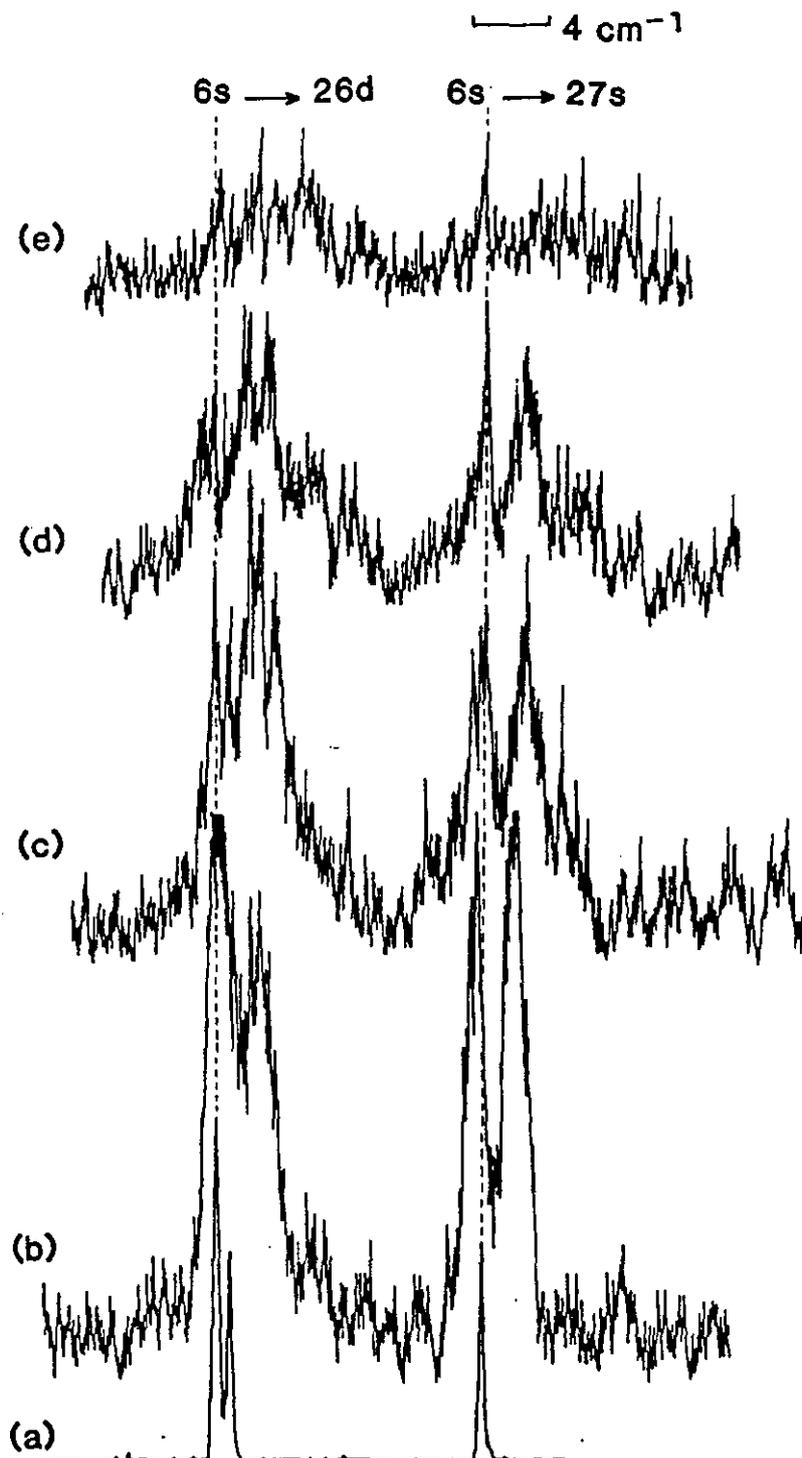


Figure III.7 : Spectres correspondant aux transitions ioniques du baryum $6s \rightarrow 26d$ et $27s$ (a) et atomiques $6sn_p \rightarrow 26dn'_p$ et $27sn'_p$ (b) $n=45$ (c) $n=42$ (d) $n=40$ (e) $n=39$.

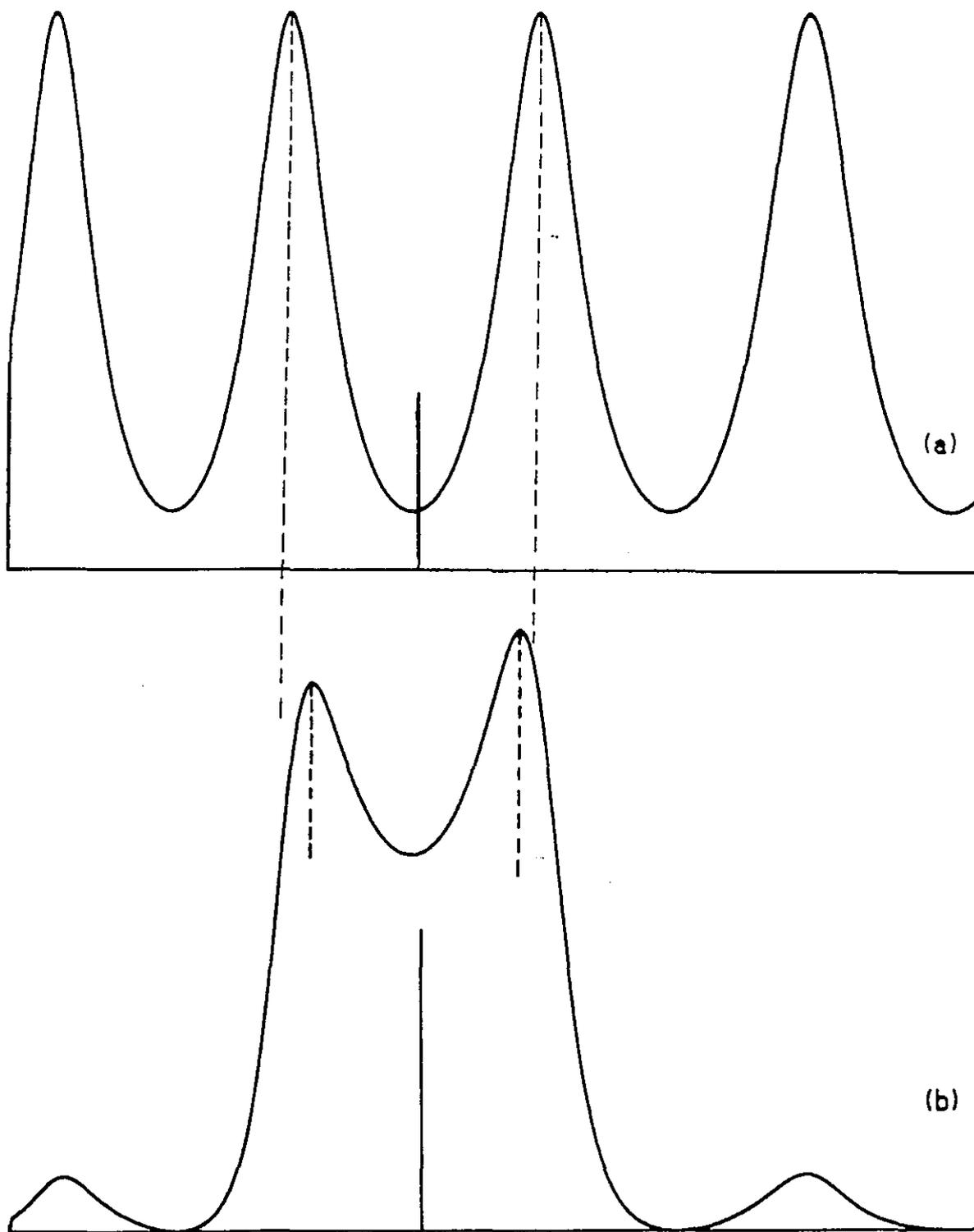


Figure III.8 : Densité spectrale (a) et spectre théorique (b) lorsque la largeur du taux d'autoionisation est grande ($\sim 0,4$). L'écart apparent entre les deux pics est inférieur à un.

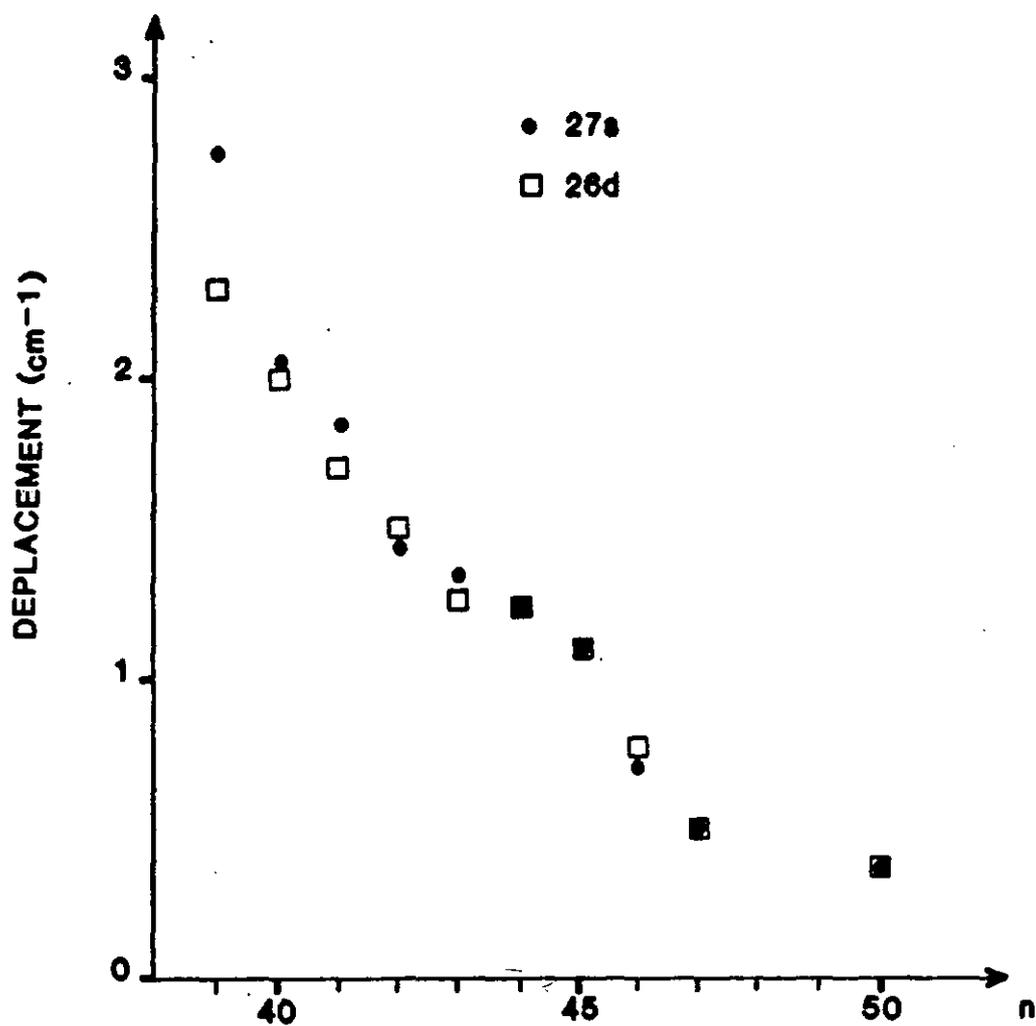


Figure III.9 : Déplacement mesuré du centre de gravité des structures des spectres d'excitation $6sn_p \rightarrow 27sn'_p$ et $6sn_p \rightarrow 26dn'_p$ en fonction de n pour $n=39$ à 47 .

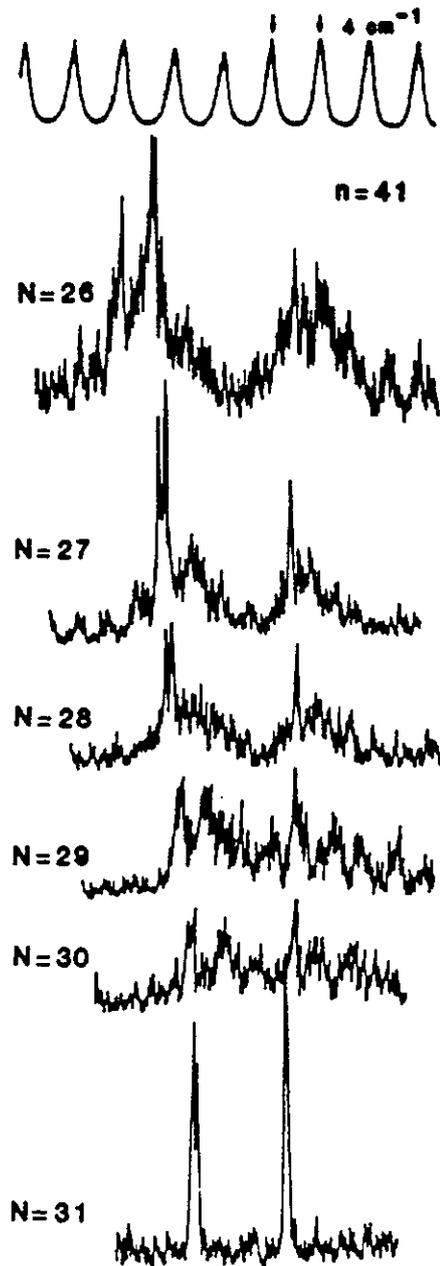


Figure III.10 : Spectres d'excitation correspondant aux transitions à deux photons $6s41p \rightarrow Ndn'p$ et $(N+1)sn'p$ pour $N=26$ à 31. L'intervalle entre les franges de Fabry-Perot en haut de la figure correspond à 4 cm^{-1} .

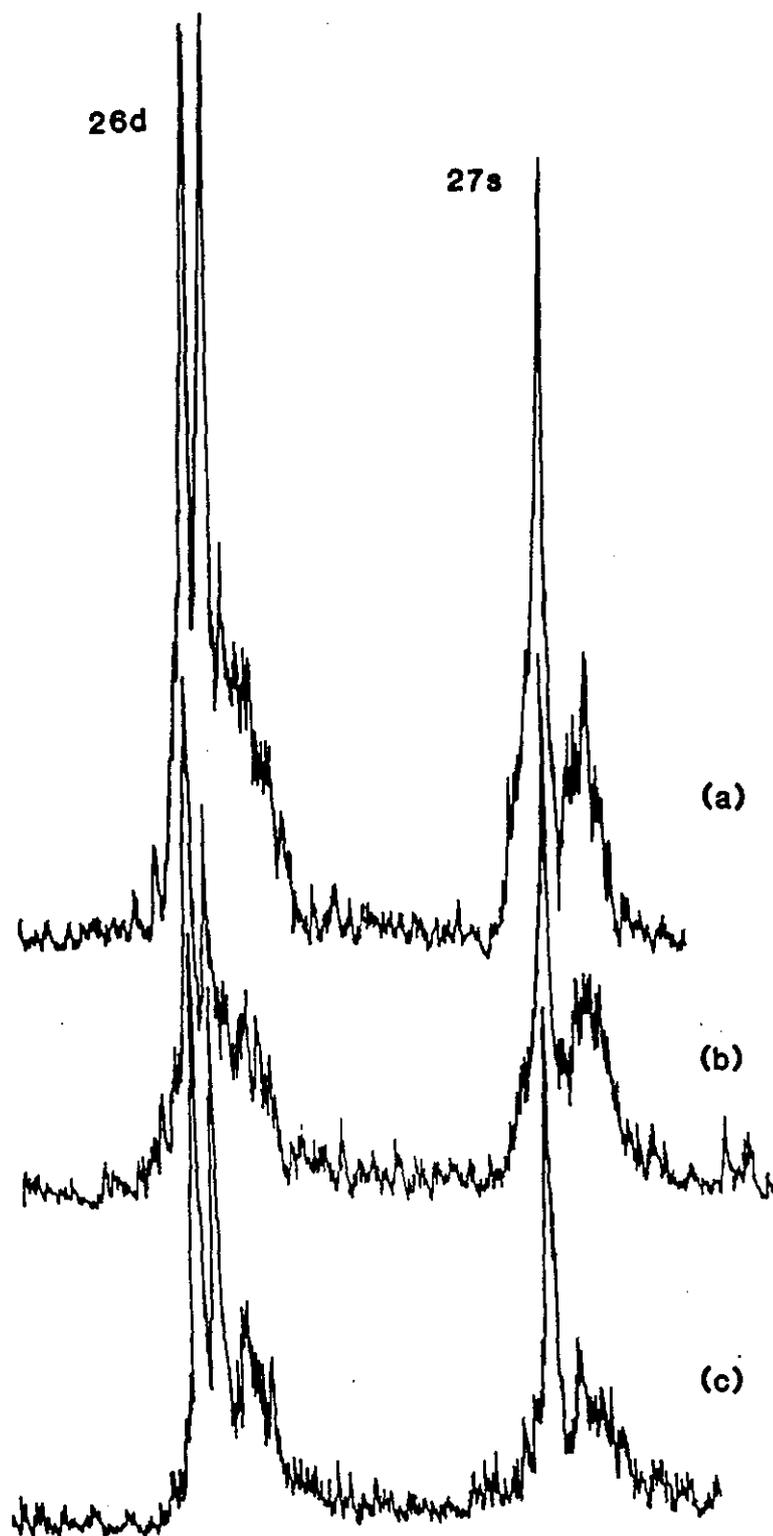


Figure III.11 : Spectres correspondant aux transitions $6s_{nd} \rightarrow 26d_{n'd}$ et $27s_{n'd}$ pour $n=44$ (c), 45(b) et 46(a). Les raies fines et intenses correspondent aux raies ioniques $6s \rightarrow 26d$ et $27s$.

évidence un déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes du centre de gravité de chaque structure à double pic par rapport à la position des raies ioniques correspondantes. Ce déplacement est systématique pour tous les spectres et croît lorsque n diminue. La figure (III.9) montre le déplacement mesuré en fonction du nombre quantique principal n de l'état de Rydberg de départ $6snp$. Ce déplacement pouvant atteindre plusieurs cm^{-1} n'est pas attendu dans le cadre de l'approximation du cœur isolé qui prévoit que la fonction f , carré de l'intégrale de recouvrement, soit centrée sur la raie ionique correspondante. Ce déplacement qui devient notable lorsque $N^* \sim 0,5 n^*$ est une première mise en défaut de l'approche en termes d'électrons indépendants.

On observe lorsque n décroît un élargissement des structures ainsi qu'une diminution du signal maximum. Pour $n \leq 39$ les structures tendent à disparaître et l'on observe un signal faible et continu. Cette observation est à rapprocher de celle faite pour les spectres $6snl \rightarrow 9dn'l$ où pour $n=14$ les résonances disparaissent brutalement au profit d'un faible signal de fond continuellement observé sur un grand domaine spectral. Le changement dans le cas des états double-Rydberg très excités est beaucoup moins soudain [20]. La figure (III.10) montre une série de spectres :

$$6snp \rightarrow (N+1)sn'p \text{ ou } Ndn'p$$

pour N variant de 26 à 31 [21]. Ces spectres mettent bien en évidence l'évolution progressive de la structure à deux pics vers une structure de plus en plus large ressemblant à un quasi-continuum. Certains spectres présentent des résonances correspondant aux raies ioniques dont l'apparition non systématique n'est pas comprise de manière certaine.

1.3.2. Séries double-Rydberg $Nsn'd$ et $Ndn'd$

Un petit nombre de spectres concernant les excitations :

$$6snd \rightarrow (N+1)sn'p$$

$$6snd \rightarrow Ndn'd$$

ont également été enregistrés. La figure (III.11) montre un exemple de ces enregistrements pour $N=26$ et $n=44-46$. Le déplacement systématique vers les grandes longueurs d'onde a aussi été observé. La présence dans les spectres de résonances intenses correspondant aux raies ioniques dues à la formation d'ions Ba^+6s lors de l'excitation à deux photons des états de Rydberg $6snd$ rend difficile l'exploitation de ces spectres et cette étude n'a pas été développée davantage.

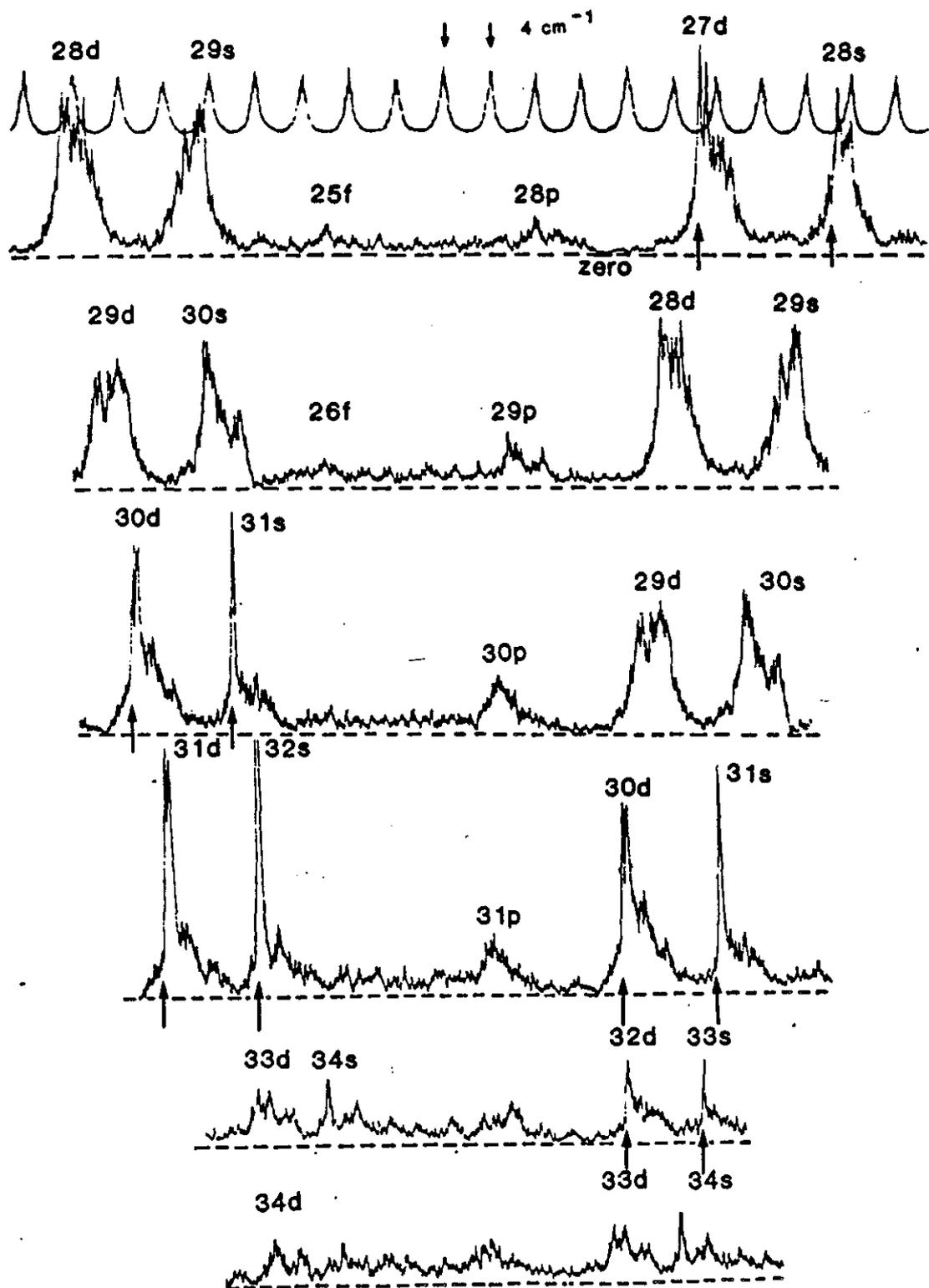


Figure III.12 : Spectres correspondant aux transitions à deux photons $6s45p \rightarrow Nl_1 n'l_2$ pour $N=27$ à 34 . La droite en pointillés indique le zéro de signal. Les résonances étroites correspondent à des raies ioniques dues à des quasi-coïncidences entre transitions atomiques (Ba) et ioniques (Ba^+).

1.3.3. Spectres d'excitation $6snp \rightarrow Nl_1n'l_2$

La figure (III.12) montre un exemple de spectre réalisé dans les mêmes conditions que celles du paragraphe 1.3.1. à partir de l'état de Rydberg $6s\ 45p$ mais en balayant un très large domaine spectral d'environ 500 cm^{-1} .

Nous considérons les transitions à deux photons :

$$6s45p \rightarrow Nl_1n'l_2.$$

Dans un domaine d'énergie qui correspondrait aux transitions ioniques : $6s \rightarrow Nd$ telles que $N \leq 27$, seules les résonances correspondant aux transitions :

$$6s45p \rightarrow Ndn'p$$

et $6s45p \rightarrow (N+1)sn'p$

sont observées (spectres non présentés). Ce résultat est tout à fait conforme à ce qu'on attend dans le modèle du cœur isolé où l'électron externe est spectateur et où seuls, dans une excitation à deux photons, des états de cœur s ou d peuvent être excités.

Pour $31 < N < 27$, on observe toujours les transitions donnant un cœur dans les états s ou d, mais de nouvelles résonances plus faibles apparaissent au voisinage des positions correspondant aux transitions ioniques à deux photons normalement interdites :

$$6s \rightarrow (N+1)p$$

et $6s \rightarrow (N-2)f$

Ces résonances sont interprétées comme les transitions :

$$6s45p \rightarrow (N+1)pn'l_2$$

et $6s45p \rightarrow (N-2)fn'l_2$

(le moment cinétique orbital l_2 de l'électron de Rydberg extérieur n'est plus ici conservé). Elles indiquent, lorsque $0,6n^* < N^* < 0,65n^*$ un mélange de l'état s ou d et de la fonction d'onde du cœur $(N+1)p$ ou $(N-2)f$ de l'électron interne.

Pour $N > 31$ ($N^* \sim 0,65n^*$) les spectres observés présentent des structures de plus en plus compliquées, qui évoluent pour $N > 35$ vers une structure quasi-continue.

Ces résultats ne sont évidemment pas compréhensibles dans l'approche du modèle du cœur isolé. Ils traduisent très clairement un effet de corrélation entre les deux électrons.

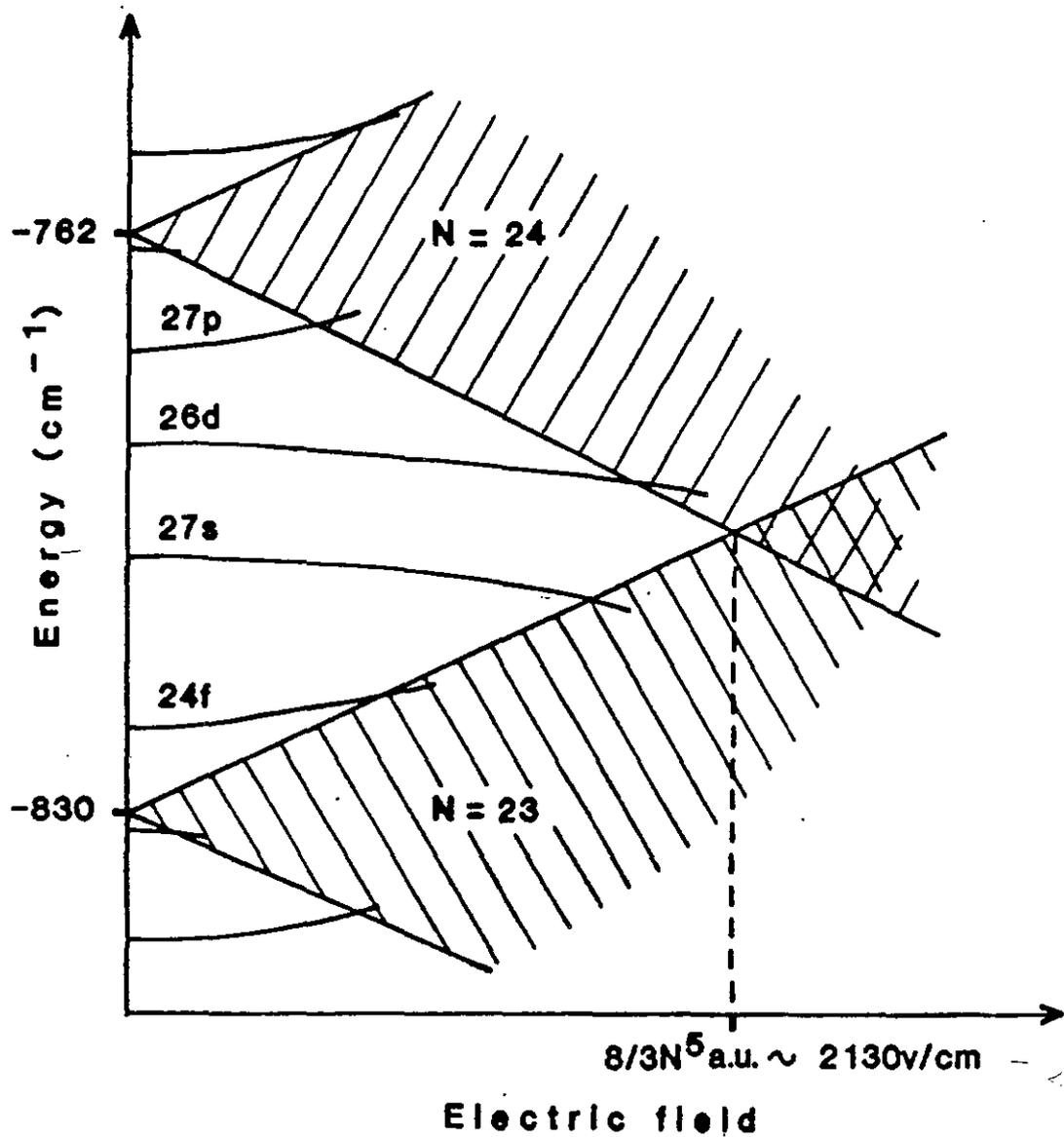


Figure III.13 : Schéma simplifié du diagramme Stark d'énergie de l'ion Ba⁺ au voisinage des multiplicités N=23 et 24 (zones hachurées).

1.4. INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS

1.4.1. Résumé des observations

Il s'agit de faire le point, et de présenter une première interprétation permettant de comprendre l'origine des observations décrites ci-dessus. On peut présenter l'évolution des spectres des états double-Rydberg $Nl_1n'l_2$ en fonction du rapport N^*/n^* :

- Lorsque $N^* < 0.5n^*$ les spectres s'interprètent en termes d'électrons indépendants comme pour les séries autoionisantes $7pnd$ ou double-Rydberg $9dn'l$ présentées au chapitre II. Un formalisme MQDT à deux voies permet de d'écrire les propriétés de ces séries.
- Lorsque $N^* > 0.5n^*$, un déplacement du centre de gravité de l'enveloppe de la structure à double pic apparaît.
- Lorsque $N^* > 0.6n^*$, l'excitation d'un cœur p ou f est observée.

Les deux effets ci-dessus ne sont pas interprétés dans une théorie à électrons indépendants. Il devient ici nécessaire de prendre en compte la corrélation entre les deux électrons.

- Lorsque $N^* > 0.65n^*$, on atteint la limite des possibilités de l'excitation du cœur isolé pour les atomes double-Rydberg.

1.4.2. Interprétation en terme d'effet Stark de $Ba^+(Nl_1)$:

Les caractéristiques des spectres obtenus pour $0,5n^* < N^* < 0,65n^*$ peuvent être rapprochées de celles d'un spectre d'excitation de l'ion Ba^+ en présence d'un champ électrique. La figure (III.13) montre un schéma simplifié du diagramme Stark d'énergie au voisinage des multiplicités $N=23$ et 24 . Les niveaux s , p , d et f possèdent des défauts quantiques importants et sont situés en dehors des multiplicités. Le niveau p repousse vers les énergies plus basses les niveaux s et d . Cet effet peut être rapproché des déplacements observés dans nos spectres. De même l'excitation à deux photons à partir du fondamental $6s$, des niveaux p et f devient possible en présence de champ électrique à cause du mélange de ces niveaux avec les niveaux s et d . Ces remarques nous ont conduit à supposer que les nouvelles caractéristiques observées dans les spectres des atomes double-Rydberg avaient pour origine la polarisation du cœur (système cœur Ba^{++} plus électron interne) par le champ électrique créé par l'électron externe [22].

Il est difficile de vouloir attribuer une valeur à ce champ. L'électron externe n'est évidemment pas un électron immobile, même si son mouvement peut être considéré comme très lent par rapport à celui de l'électron le plus interne. Si l'on suppose que la valeur de champ correspond à :

$$\frac{1}{\langle r \rangle^2} \sim \frac{1}{n^{*4}} \text{ u. a.}$$

on obtient un accord raisonnable pour l'apparition des structures d'excitation p ou f du cœur. Cette valeur est cependant un peu trop grande pour expliquer les déplacements vers le rouge des structures principales à deux pics vus précédemment.

Il n'est pas raisonnable de vouloir pousser plus loin la discussion sur la valeur à attribuer au champ. Il ne faut en particulier pas perdre de vue que les déplacements observés ne correspondent pas à ceux d'une résonance bien déterminée mais à l'enveloppe d'un ensemble de deux résonances. Néanmoins l'interprétation à l'aide d'un effet Stark demeure très prédictive pour l'allure des spectres. Un résultat semblable a été obtenu récemment par Eichmann et al [38] dans le cas d'une excitation à six photons vers des états N/n^d avec $l=2$ et 4 et a été interprété dans ce modèle. Enfin, le diagramme Stark illustre la limitation de l'excitation du cœur isolé qui est atteinte lorsque les fonctions d'onde du cœur sont très mélangées c'est-à-dire lorsque les multiplets voisins N et $N+1$ se croisent. Le champ vaut alors $8/(3N^{*5})$. La limite est atteinte lorsque $8/(3N^{*5}) < 1/n^{*4}$. On trouve une valeur de $N^* \sim 23$ pour $n^* \sim 40$ en bon accord avec les observations faites dans ce chapitre.

Pour aller plus loin dans l'interprétation nous avons pris en compte la polarisation du cœur Ba^+ dans le modèle du cœur isolé, c'est-à-dire les termes d'interaction multipolaire entre les deux électrons.

2. INTERPRETATION THEORIQUE DE LA CORRELATION ELECTRONIQUE

L'essentiel des résultats de cette partie est donné sous une forme plus condensée dans la référence [1].

Le but de ce paragraphe est de montrer que l'on peut intégrer dans le modèle du cœur isolé la polarisation du cœur Ba^+ (Ba^{++} plus l'électron interne excité) par le champ créé par l'électron externe et ainsi, rendre compte de manière quantitative des effets de la corrélation électronique observés dans des états double-Rydberg très excités.

Après un bref rappel du modèle à électrons indépendants nous présentons la méthode qui permet de traiter la polarisation du cœur ionique. Nous exposerons ensuite l'approximation adiabatique sur laquelle repose le traitement développé. Nous faisons ensuite le lien entre notre traitement et celui MQDT développé au chapitre précédent. Dans un cinquième paragraphe nous abordons le problème à l'aide du formalisme BKW ce qui permet de donner une expression simple de la fonction d'onde de l'électron externe. On calcule finalement les spectres théoriques en utilisant l'approximation du cœur isolé et on compare les résultats avec ceux de l'expérience.

2.1. MODELE A ELECTRONS INDEPENDANTS : RAPPELS

L'atome est décrit en termes "collisionnels" : il est constitué d'un électron externe qui se déplace radialement par rapport à une cible Ba^+ . Chaque état de la cible décrit une "voie de collision". Un état de la cible est défini par l'ensemble des nombres quantiques (N et ν_1 , son nombre quantique effectif, l_1, l_2, L, M, π) où ν_1 est le nombre quantique effectif qui correspond au premier électron se déplaçant dans le potentiel du cœur Ba^{++} , L le moment angulaire total et π la parité. On a négligé les spins des deux électrons.

Quand l'électron 2 est hors de la cible ($r_2 \gg r_1$) il se déplace dans un potentiel purement coulombien $-1/r_2$ qui est celui du cœur Ba^{2+} complètement "écrané" par le premier électron et la fonction d'onde totale d'énergie E se développe sur toutes les voies fermées j ($E - E_j = -1/2\nu_2^2 < 0$ où ν_2 est le nombre quantique effectif associé à l'électron 2 et E_j est l'énergie de la cible dans la voie j) :

$$\Psi = \sum_j A_j(\nu_2) \chi_j(\Omega) \frac{1}{r_2} \cdot P_{\nu_2 j}(r_2) \quad (\text{III.1})$$

où Ω désigne les coordonnées de l'électron 1 et les coordonnées angulaires de l'électron 2 et le couplage angulaire. χ_j est la fonction d'onde de la cible. $A_j(\nu_2)$ est l'amplitude de la voie j .

Son expression est donnée par les équations de la MQDT. Elle nécessite la connaissance de la matrice de réaction du système. $P_{\nu 2j}(r_2)$ est la fonction radiale de l'électron interne dans la voie j , elle décroît à l'infini exponentiellement.

On définit la "taille de la cible" r_0 de sorte que pour $r_1 > r_0$ la fonction d'onde de la cible est pratiquement nulle. On doit prendre $r_0 \gg 2v_1^2/Z$ ($Z=2$). Il n'y a donc pas de terme d'échange entre les deux électrons dans la fonction χ_j .

L'expression (III.1) est valable si pour $r_2 \geq r_0$ on peut négliger complètement les termes d'interaction multipolaire entre les deux électrons, c'est-à-dire qu'on fait l'approximation :

$$r_{12}^{-1} \approx r_2^{-1}$$

2.2. LA POLARISATION DU CŒUR

Les résultats expérimentaux nous montrent que le modèle précédent est insuffisant pour une complète interprétation. Les similitudes de nos spectres avec les spectres Stark de l'ion Ba^+ nous conduisent à prendre en compte les termes multipolaires électriques de l'interaction entre les deux électrons.

Le principe de l'approche théorique est par bien des aspects, très similaire à celle de l'ion moléculaire de l'hydrogène H_2^+ , basée sur une approximation adiabatique de type Born-Oppenheimer [25]. Quand l'électron 2 est à grande distance, hors de la cible, et dans une voie fermée son mouvement radial est lent (classiquement la vitesse s'annule pour $r_2 \sim 2v_2^2$) et l'on peut considérer qu'à chaque instant il voit le mouvement moyen de l'électron interne de la cible. A chaque instant, il crée un champ électrique multipolaire sur la cible qui est ainsi polarisée.

Les états propres de la cible polarisée par l'électron 2 située à grande distance sont obtenus en "gelant" à chaque instant la distance r_2 . Par définition ce sont les états propres de l'hamiltonien

$$H_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1 + \frac{1}{2} \frac{L_2^2}{r_2^2} + V(r_1) + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{III.2})$$

où r_2 est ici considéré comme un paramètre.

Les fonctions propres de la cible polarisée sont développées sur la base des états de la cible non polarisée soit :

$$\widetilde{\chi}_k(\Omega, r_2) = \sum_j u_{kj}(r_2) \cdot \chi_j(\Omega) \quad (\text{III.3})$$

à chaque fonction χ_k correspond une énergie propre qui dépend de r_2 et que l'on écrit sous la forme $E_k + \varepsilon_k(r_2)$ et on a :

$$H_1 \cdot \widetilde{\chi}_k(\Omega, r_2) = (E_k + \varepsilon_k(r_2)) \cdot \widetilde{\chi}_k(\Omega, r_2) \quad (\text{III.4})$$

On considérera par la suite que l'électron 2 est à suffisamment grande distance pour que $r_2 > r_1$ et que l'interaction diélectronique puisse être développée en un terme dipolaire et un terme quadrupolaire uniquement :

$$1/r_{12} - 1/r_2 = - \sum_{q=-1}^1 \frac{r_1}{r_2^2} C_q^{(1)}(\theta_1, \varphi_1) C_{+q}^{(1)}(\theta_2, \varphi_2) + \sum_{q=-2}^2 \frac{r_1^2}{r_2^3} C_q^{(2)}(\theta_1, \varphi_1) \cdot C_q^{(2)}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{III.6})$$

où les $C_q^{(1)}$ et $C_q^{(2)}$ sont les $q^{\text{ième}}$ composantes des opérateurs tensoriels associés aux harmoniques sphériques Y_1^q et Y_2^q [26].

On a calculé numériquement les fonctions d'onde polarisées en choisissant pour base des états de la cible de moment angulaire total $L=1$, notés $(Nl_1)l_2$ autour de l'état (27s)p. Il y a deux types d'états de la cible non polarisée : des états de $l_1 \geq 4$ appartenant à des multiplets dégénérés et des états de $l_1 < 4$ à l'extérieur de ces multiplets.

On a procédé à une diagonalisation de la matrice d'interaction d'éléments :

$$\left\langle (Nl_1)l_2 \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} + \frac{\mathbf{L}_2^2}{2r_2^2} \right| (Nl_1)l_2 \right\rangle.$$

Les parties purement radiales des éléments non diagonaux sont calculés suivant la méthode décrite par Zimmermann et al [27]. Les états (Nl_1) sont décrits à l'extérieur du cœur Ba^{2+} seulement, par des fonctions hydrogénoïdes correspondant à des états de nombre quantique effectif $\nu_1 = N - \delta_1$ et de moment cinétique orbital l_1 (δ_1 est le défaut quantique des états (Nl_1) de l'ion Ba^+ donné expérimentalement).

En utilisant une base complète comprenant tous les niveaux compris entre les multiplicités $N=22$ et $N=25$ (incluses) on obtient le diagramme de la figure (III.14). Ce diagramme pour lequel on a représenté $\varepsilon_k(r_2)$ en fonction de r_2^{-2} est formellement similaire à un diagramme Stark de l'ion Ba^+ . Cependant la présence d'un grand nombre de croisements faiblement évités nous a conduit à diagonaliser séparément les états hors du multiplet et les

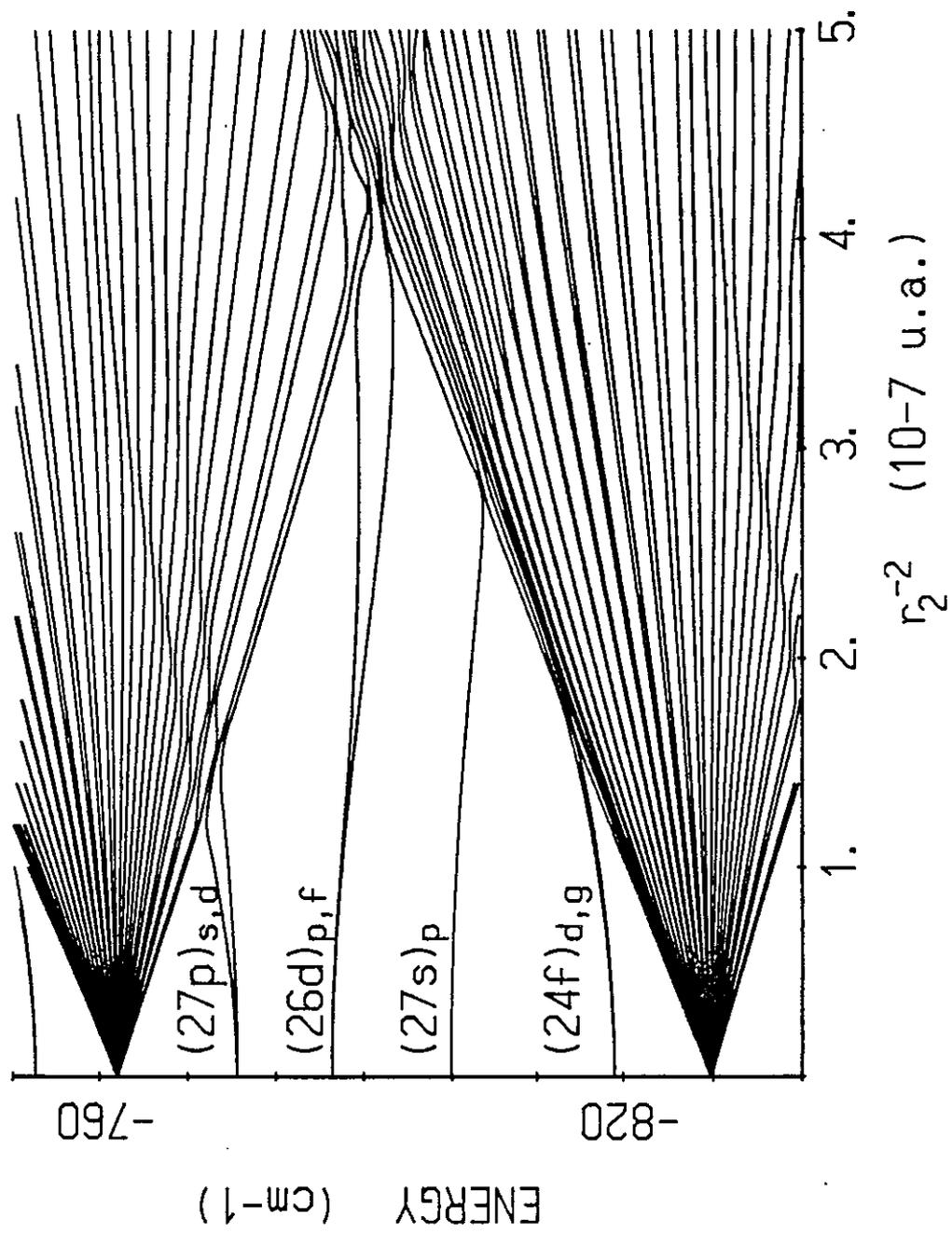


Figure III.14 : Diagramme d'énergie de la cible Ba⁺ en fonction de r_2^{-2} au voisinage des multiplicités N=23 et 24. Le moment angulaire total L vaut 1. Les spins des électrons ne sont pas pris en compte.

états de chaque multiplet. Il y a alors entre ces différents états des interactions résiduelles qui sont en général faibles.

Hors des multiplets on peut écrire les énergies propres sous la forme :

$$\varepsilon_k(r_2) = \frac{l_{2k}(l_{2k}+1)}{2r_2^2} + \varepsilon'_k(r_2).$$

où l_k est la valeur de l_2 pour la cible k .

A très grande distance ($r_2 \geq 3000$ u.a.) on peut calculer $\varepsilon'_k(r_2)$ par une théorie des perturbations : par exemple pour $k=(27s)p$, $\varepsilon'_k(r_2)=B/r_2^4$ avec $B \sim 2.9 \cdot 10^8$ u.a., et l'énergie varie de façon quadratique. De façon générale le terme dipolaire est dominant entre les états appartenant à des multiplicités différentes et le terme quadrupolaire est très important à l'intérieur de chaque multiplicité. Pour des distances plus faibles ($r_2 \sim 2000$ u.a.) la théorie des perturbations n'est plus valable : les termes dipolaires qui sont du même ordre de grandeur que l'écart entre les niveaux restent néanmoins prépondérants.

Pour ce qui concerne les multiplets on constate aisément l'influence du couplage dipolaire. Pour un atome d'hélium où il n'y a pas d'états situés hors des multiplets, Herrick [28] a procédé en utilisant la théorie des groupes à l'étude de la diagonalisation du couplage dipolaire pour un multiplet de N donné. C'est cette étude qui lui a permis de montrer que les états doublement excités de l'hélium présentaient des corrélations angulaires très importantes. Il a introduit deux nombres quantiques K et T (à la place des moments angulaires l_1 et l_2) pour représenter correctement ces corrélations angulaires (voir chap. I). Chaque énergie $\varepsilon_k(r_2)$ varie grossièrement comme :

$$\left\{ -\frac{3N}{Z} K + L(L+1) \right\} \frac{1}{2r_2^2}$$

où K varie de $-(N-1)$ à $+(N-1)$. Deux multiplicités consécutives se croisent donc pour :

$$\frac{1}{r_2^2} \sim \frac{Z^3}{3N^5} \text{ (u.a.)}$$

Quand deux multiplicités se croisent les états sont très mélangés, on ne peut plus distinguer les états hors des multiplets des états des multiplets et les interactions résiduelles deviennent très importantes, aussi par la suite nous prendrons comme limite inférieure de r_2 celle introduite par l'égalité ($r_2=R$) avec :

$$R = \sqrt{\frac{3}{Z^3} N^5}$$

et on se placera toujours dans la condition $r_2 \gg R$. Nous discuterons à la fin de ce chapitre les implications de cette condition.

2.3. APPROXIMATION ADIABATIQUE

2.3.1. Position du problème

La fonction d'onde totale Ψ du système satisfait l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ où $H = H_1 + H_2$ avec :

$$H_2 = -\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_2}$$

On peut développer Ψ sur la base des états polarisés de la cible:

$$\Psi = \sum_k \tilde{\chi}_k(\Omega, r_2) \frac{F_k(r_2)}{r_2}$$

où les fonctions radiales F_k sont solutions de l'ensemble des équations différentielles couplées :

$$\frac{d^2}{dr_2^2} F_k + 2(\epsilon_k(r_2) - E_k - E) F_k - \frac{2}{r_2} \cdot F_k = -2 \sum_j \left[\left\langle \tilde{\chi}_k \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial r_2} \right\rangle_{\Omega} \frac{dF_j}{dr_2} + \left\langle \tilde{\chi}_k \left| \frac{\partial^2 \tilde{\chi}_j}{\partial r_2^2} \right\rangle_{\Omega} F_j \right] \quad (\text{III.7})$$

où $\langle \cdot | \cdot \rangle_{\Omega}$ est l'intégrale de recouvrement sur les variables Ω et avec :

$$\left\langle \tilde{\chi}_k \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial r_2} \right\rangle_{\Omega} = \sum_i u_{ki}^*(r_2) \frac{du_{ji}(r_2)}{dr_2} \quad (\text{III.8a})$$

$$\left\langle \tilde{\chi}_k \left| \frac{\partial^2 \tilde{\chi}_j}{\partial r_2^2} \right\rangle_{\Omega} = \sum_i u_{ki}^*(r_2) \frac{d^2 u_{ji}(r_2)}{dr_2^2} \quad (\text{III.8b})$$

En général les variations de $u_{jk}(r_2)$ en fonction de r_2 sont faibles et le deuxième terme de

l'égalité (III.7) joue un rôle plus faible que le premier. Celui-ci est un terme de "couplage radial". Dans le cas où on peut négliger ces deux termes, on est dans l'approximation adiabatique ou de Born Oppenheimer et pour chaque valeur de k on a une équation découplée :

$$\frac{d^2}{dr_2^2} F_k + 2 \left[\epsilon_k(r_2) + E_k - E \right] F_k - \frac{2}{r_2} F_k = 0 \quad (\text{III.9})$$

qui est l'équation de Schrödinger radiale d'un électron soumis à un potentiel non coulombien.

Nous en concluons qu'à chaque état de la cible polarisée $\chi_k(\Omega, r_2)$ on fait correspondre une voie k , dans laquelle l'électron 2 est soumis au potentiel effectif $2(-1/r_2 + \epsilon_k(r_2))$ qui correspond au potentiel de polarisation non coulombien $-1/r_2 + \epsilon_k'(r_2)$ qui décrit l'interaction de l'électron "externe" avec la cible polarisée. Pour les voies "hors des multiplets" chaque voie k est définie comme au paragraphe 2.1 par suite des conditions aux limites (III.5) et le potentiel que "voit" l'électron "externe" s'écrit sous la forme $-1/r + \epsilon_k'(r)$ qui est le potentiel coulombien perturbé par un terme dû à la polarisation de la cible.

2.3.2. Validité de l'approximation adiabatique

Examinons la limite de validité de l'approximation adiabatique. Au paragraphe 2.2 la polarisation de la cible est calculée à r_2 fixée. Si, maintenant, on suppose que l'électron externe se déplace dans une voie i comme une particule classique en fonction du temps, avec la vitesse classique (dans les unités atomiques):

$$v_{cl\ i} = \sqrt{\frac{2}{r_2} - \frac{l_{2i}(l_{2i}+1)}{r_2^2} - \frac{1}{2v_i^2}} \quad \text{quand } r_2 \geq 2v_{2i}^2$$

les fonctions d'onde polarisées dépendront du temps par l'intermédiaire de $r_2(t)$. La condition pour que l'approximation adiabatique soit satisfaite [29, p.645] peut être écrite sous la forme :

$$\alpha_i = \frac{1}{N_i} \sum_j \left| \frac{\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial t} \right. \right\rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right|^2 \ll 1$$

où N_i est le nombre de voies j couplées à i . Cette condition exprime que les déformations des fonctions d'ondes responsables des transitions entre voies sont beaucoup plus lentes que les fréquences de Bohr correspondant à ces transitions. On peut alors écrire :

$$\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial t} \right\rangle_{\Omega} = v_{cl_j} \cdot \left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial r_2} \right\rangle_{\Omega}$$

et évaluer

$$\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_i}{\partial r_2} \right\rangle_{\Omega}$$

en remarquant que $\tilde{\chi}_i$ est fonction propre de l'hamiltonien H_1 d'où [29, p. 651) :

$$\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial r_2} \right\rangle_{\Omega} = \frac{\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial H_1}{\partial r_2} \right| \tilde{\chi}_j \right\rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (\text{III.10})$$

Le calcul numérique de α_i est effectué en même temps que la diagonalisation décrite précédemment. Pour une voie hors du multiplet, et la diagonalisation étant réalisée sur ces voies uniquement, ce coefficient est inférieur à $2,5 \cdot 10^{-2}$ pour la voie (26d)p par exemple (pour $r \leq R$ et $v \sim 45$). La valeur de R déterminée auparavant apparaît alors comme une limite supérieure de validité de notre approximation.

La forme de l'expression (III.10) montre que pour des croisements faiblement évités l'approximation adiabatique ne sera plus localement valable (par exemple au croisement de la voie (27p)f avec le premier niveau de la multiplicité quand on réalise une diagonalisation complète le terme :

$$\left| \frac{\left\langle \tilde{\chi}_i \left| \frac{\partial \tilde{\chi}_j}{\partial t} \right\rangle_{\Omega}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right|^2$$

peut atteindre $6 \cdot 10^6$) et la particule classique suit une voie "adiabatique" qui "croise" les autres voies. On peut considérer que tous les premiers anti-croisements sont ainsi passés "diabatiqument". Les voies définies par diagonalisation sur les seuls états hors des multiplets correspondent en première approximation à ces voies "diabatiques". C'est une très bonne approximation pour les voies (27s)p, (26d)p et (26d)f auxquelles on s'intéresse plus particulièrement par la suite. Une étude complète nécessiterait néanmoins de prendre en compte les couplages résiduels avec les états des multiplets adjacents, au moins quand ces couplages

deviennent importants. Dans ce cas il faudrait résoudre un ensemble d'équations couplées issues des systèmes (III.7) et (III.8).

2.4. FONCTION D'ONDE TOTALE DU SYSTEME : LIEN AVEC LA MQDT

Dans le cadre de l'approximation discutée au paragraphe précédent le système peut être décrit comme si les particules étaient indépendantes. Le premier électron est représenté par la fonction d'onde polarisée qui définit la voie k et l'électron interne se déplace classiquement dans un potentiel et sa fonction d'onde radiale est une combinaison linéaire de deux solutions linéairement indépendantes de l'équation de Schrödinger (III.9).

Quand la voie k est fermée, le mouvement de l'électron est décrit comme au paragraphe 2.1 par le nombre quantique effectif ν_{2k} ($E-E_k = -1/2\nu_{2k}^2$). On choisit comme fonctions radiales $F_{k\nu_{2l_2}}(r_2)$ et $G_{k\nu_{2l_2}}(r_2)$ qui coïncident avec les fonctions de Coulomb régulière et irrégulière $f_{k\nu_{2l_2}}(r_2)$ et $g_{k\nu_{2l_2}}(r_2)$ quand $r_2 \rightarrow \infty$. La fonction définie par :

$$P_{k\nu_{2l_2}}(r_2) = F_{k\nu_{2l_2}}(r_2) \cdot \cos \pi\nu_{2k} + G_{k\nu_{2l_2}}(r_2) \cdot \sin \pi(\nu_{2k})$$

a donc le même comportement asymptotique que la fonction $f_k \cos \pi\nu_{2k} + g_k \sin \pi\nu_{2k}$ et décroît donc comme celle-ci exponentiellement à l'infini [30].

Pourvu que l'on ait défini une matrice de réaction dans la zone $r_2 > R$ les équations de la MQDT appliquées au système polarisé auront donc la même forme que les équations usuelles (voir chap. II) et on pourra écrire le développement de la fonction d'onde totale sous la forme :

$$\Psi = \sum_k A_k(\nu_2) \cdot \frac{1}{r_2} \cdot P_{k\nu_{2l_2}}(r_2) \cdot \tilde{\chi}_k(\Omega, r_2) \quad (\text{III.16})$$

où $A_k(\nu_2)$ est l'amplitude de la voie k et qui dépend de la matrice de réaction calculée dans le système polarisé.

2.5. L'APPROXIMATION BKW

Le formalisme de l'approximation BKW, que l'on trouvera dans les références [29, 31] n'est pas rappelé ici. Il permet une approche analytique et une formulation du déphasage de la fonction d'onde de l'électron externe responsable du déplacement des structures. Ce formalisme est très bien adapté dès que r_2 est supérieur à la "taille du cœur" à l'exception de la zone du point tournant ($r_2 \sim 2\nu_2^2$).

Dans le cadre de l'approximation BKW les fonctions d'onde de Coulomb régulière et

irrégulière sont données par :

$$f_{vl}^{BKW}(r) = \left[\frac{2}{\pi} \cdot q(r) \right]^{1/2} \cdot \sin \left[\int_r^{r_{\max}} q(\rho) d\rho + \frac{\pi}{4} - \beta \right] \quad (\text{III.17})$$

$$g_{vl}^{BKW}(r) = \left[\frac{2}{\pi} \cdot q(r) \right]^{-1/2} \cdot \cos \left[\int_r^{r_{\max}} q(\rho) d\rho + \frac{\pi}{4} - \beta \right] \quad (\text{III.18})$$

où

$$q(r) = \left(\frac{2}{r} - \frac{1}{v^2} - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

et correspond à l'impulsion radiale, $\beta = v - l$ et r_{\max} est la distance au point tournant soit :

$$r_{\max} = v^2 + v \left(v^2 - l(l+1) \right)^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

et est de l'ordre de $2v^2$ puisque l est faible.

On remarque que : $f^{BKW} \cos \beta + g^{BKW} \sin \beta = (-1)^l (f^{BKW} \cos \pi v + g^{BKW} \cos \pi v)$

s'écrit sous la forme :

$$-\left[\frac{\pi}{2} q(r) \right]^{-1/2} \sin \left(\int_r^{r_{\max}} q(\rho) d\rho + \frac{\pi}{4} \right) \text{ pour } r \ll r_{\max}$$

et pour $r \gg r_{\max}$ cette fonction se raccorde à une fonction exponentiellement décroissante.

Lorsque le potentiel $-1/r$ est perturbé, dans notre cas par le terme $\epsilon'(r_2)$, on définit deux nouvelles fonctions BKW, F_{vl}^{BKW} et G_{vl}^{BKW} en changeant l'expression de l'impulsion dans les expressions (III.16) et (III.17) et en la remplaçant par l'impulsion radiale $Q(r)$ définie par :

$$Q(r) = \left(\frac{2}{r} - \frac{1}{v^2} - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} + 2\epsilon'(r) \right)^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

Si la perturbation est faible $Q(r)$ s'écrit :

$$Q(r) \sim q(r) + \frac{\varepsilon'(r)}{q(r)} \quad (\text{III.22})$$

La perturbation apportée à l'action radiale coulombienne s'écrit sous la forme :

$$\delta(r) = \int_r^{2v^2} \frac{\varepsilon'(\rho)}{q(\rho)} d\rho \quad (\text{III.23})$$

en posant $dt = -dr/q(r)$ où t est le temps compté sur la trajectoire classique elliptique de l'électron d'énergie $1/2v^2$ à partir du point le plus éloigné ($\sim v^2$) on a :

$$\delta(r) = - \int_0^{t(r)} \varepsilon'_j(\tau) d\tau$$

et on peut écrire à partir des définitions de F_{vl}^{BKW} et G_{vl}^{BKW} :

$$F_{vl}^{\text{BKW}}(r) = \left[f_{vl}^{\text{BKW}}(r) \cos \delta(r) + g_{vl}^{\text{BKW}}(r) \sin \delta(r) \right] \left[1 - \frac{\varepsilon'(r)}{2q(r)} \right] \quad (\text{III.24})$$

et

$$G_{vl}^{\text{BKW}}(r) = \left[-f_{vl}^{\text{BKW}}(r) \sin \delta(r) + g_{vl}^{\text{BKW}}(r) \cos \delta(r) \right] \left[1 - \frac{\varepsilon'(r)}{2q(r)} \right] \quad (\text{III.25})$$

Si on néglige le terme $\varepsilon'(r)/2q(r)$ qui intervient dans le second crochet, on voit que $\delta(r)$ apparaît comme un déphasage introduit par rapport aux fonctions de Coulomb initiales. On peut enfin remarquer que la fonction radiale décroissant à l'infini $P_{vl}(r)$ s'écrit simplement pour $r < 2v^2$:

$$P_{vl}(r) \sim \left[\frac{\pi}{2} q(r) \right]^{-1/2} \sin \left[\int_r^{2v^2} q(\rho) d\rho + \delta(r) + \frac{\pi}{4} \right] \quad (\text{III.26})$$

On a vérifié par intégration numérique que l'expression BKW est une bonne approximation.

2.6. AMPLITUDES DE TRANSITION

Puisque nous avons défini la fonction d'onde de l'état final Ψ_f nous pouvons calculer la forme du spectre théorique donné par le carré de l'élément de matrice :

$$\langle \Psi_i | T^{(2)} | \Psi_f \rangle$$

où $T^{(2)}$ est l'opérateur de transition dipolaire à deux photons qui concerne l'électron interne, Ψ_i et Ψ_f les fonctions d'onde initiale et finale.

L'état initial est un état de Rydberg de l'atome. Dans l'état initial l'électron interne est très délocalisé. On peut donc écrire la fonction d'onde de cet état sous la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \chi_0(\Omega) \frac{1}{r_2} P_{v_0 l_0}(r_2) \quad (\text{III.27})$$

où $P_{v_0 l_0}(r_2)$ est la fonction radiale qui décroît exponentiellement à l'infini dans la voie définie par $\chi_0(\Omega)$ (par exemple 6s pour le Ba⁺ avec $l_0=2$ et $v_0 \sim 40$).

2.6.1. Approximation du cœur isolé : rappel

Dans le cas où l'état final correspond à un cœur faiblement excité et à un électron externe dans un état de Rydberg, on ne garde dans l'expression (III.16) que les formes asymptotiques (hors du cœur) des fonctions d'onde initiale et finale et l'opérateur $T^{(2)}$ n'opère que sur les états de la cible. Ceci correspond à l'approximation du cœur isolé. Analytiquement cela revient à intégrer sur toutes les valeurs de Ω et sur les valeurs de r_2 plus grandes que le "rayon de la cible". On néglige donc toute l'excitation qui se produit à l'intérieur de la cible d'une part, d'autre part on a montré qu'avec une bonne approximation on peut alors négliger l'excitation des voies ouvertes (voir. chap. II).

L'amplitude de transition s'écrit donc à l'aide de l'égalité (III.16) :

$$\langle \Psi_i | T^{(2)} | \Psi_f \rangle = \sum_{j=\text{voies fermées}} A_j(v_2) \langle \chi_0(\Omega) | T^{(2)} | \chi_j(\Omega) \rangle \int_{r_c}^{\infty} P_{v_0 l_0}(r_2) \cdot P_{j v_2 l_2}(r_2) \cdot dr_2 \quad (\text{III.28})$$

On a nécessairement $l_2=l_0$. Le dernier terme est une intégrale de recouvrement entre fonctions d'onde radiale initiale et finale, on la notera par la suite $I(v_2, v_0)$. r_c est le rayon de la cible. En général ce rayon est de quelques u.a. est $r_c \ll 2v_0^2$ ou $2v_2^2$ et l'intégrale de recouvrement

en première approximation de la forme :

$$\frac{\sin \pi (v_2 - v_0)}{\pi (v_2 - v_0)}$$

2.6.2. Influence du rayon de la cible sur l'intégrale de recouvrement

On peut donner une expression approchée de $I(v_2, v_0)$ en remplaçant les fonctions radiales par leurs expressions BKW et en prenant comme limite supérieure de l'intégrale $2v_0^2 \sim 2v_2^2$ si $v_2 - v_0 \sim 1$. En éliminant le terme :

$$\sin \left(\int_r^{2v_0^2} (q(\rho) + q_0(\rho)) d\rho + \frac{\pi}{2} \right)$$

qui oscille très rapidement, et donc qui contribue peu à l'intégrale, on obtient :

$$I(v, v_0) \approx \int_{r_c}^{2v_0^2} \frac{1}{\pi v_0^{3/2}} \frac{\cos \int_r^{2v_0^2} (q(\rho) - q_0(\rho)) d\rho}{q_0(r)} dr \quad (\text{III.29})$$

Le terme $v_0^{-3/2}$ provient de la normalisation à 1 de la fonction d'onde initiale.

On peut écrire :

$$q(r) - q_0(r) \sim \frac{q^2(r) - q_0^2(r)}{2q_0(r)} \sim \frac{1/v_0^2 - 1/v_2^2}{2q_0(r)} \quad (\text{III.30})$$

et définir un paramètre temporel $t_0(r)$ sur la trajectoire classique de l'électron hors de la cible, à partir du maximum $r=2v_0^2$: on a $dt_0 = -dr/q_0(r)$ et

$$I(v_2, v_0) = \int_0^{t_0} \frac{1}{\pi v_0^{3/2}} \cos \left\{ \frac{1}{2} \cdot \left(1/v_0^2 - 1/v_2^2 \right) \cdot t \right\} dt \quad (\text{III.31})$$

où t_0 est la date à laquelle arrive l'électron dans la position $r=r_c$. On peut écrire celle-ci sous la forme :

$$t_0 = v_0^2 (\zeta + e \sin \zeta)$$

où $e \sim \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{2v_0^2}\right) \sim 1$ est l'excentricité de l'ellipse.

La grandeur ζ est reliée à r par :

$$r = v^2 (1 + e \cos \zeta) \sim 2v^2 \cos^2 \zeta/2.$$

L'intégrale de recouvrement s'écrit alors :

$$I(v_2 v_0) = \frac{1}{\pi v_0^{3/2}} \frac{\sin \left[\left(\frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_2^2} \right) \cdot \frac{t_0}{2} \right]}{\frac{1}{2} \left[\frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_2^2} \right]} \quad (\text{III.32})$$

et si on fait l'approximation $\frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_2^2} = 2\Delta v/v_0^3$, la forme limite est :

$$I(v_1 v_0) \sim \frac{\sin \left[\Delta v \cdot \frac{t_0}{3} \right]}{\pi \Delta v} \cdot v_0^{3/2} \quad (\text{III.33})$$

quand $r_0 \rightarrow 0$, $\zeta \rightarrow 0$, et $t_0(r_c) \rightarrow \pi v_0^3$. On retrouve ainsi l'expression de l'intégrale de recouvrement donnée au chapitre II. Quand r_c a une valeur finie on constate que $I(v_2 v_0)$ a toujours la structure d'une fonction sinus cardinal mais l'écart entre les zéros s'élargit et le maximum de la courbe diminue.

Tant que $v_0 \gg 1$ et que r_c vaut quelques u.a. la fonction de recouvrement en dépend pas de la valeur de r_c choisie et on peut la représentée par la fonction donnée par l'équation (III.33) avec $t_0/v_0^3 = \pi$.

On a reproduit sur la figure (III.15) le lobe principal au moins des courbes $I(v, v_0)$ obtenues par un calcul numérique complet où on a calculé pour chaque valeur de v les fonctions d'onde $P_{v_1}(r)$ par une intégration suivant la méthode de Numerov [34]. Les courbes obtenues par l'expression BKW (III.33) sont de très bonnes approximations. La différence avec les courbes calculées est de l'ordre du pour cent.

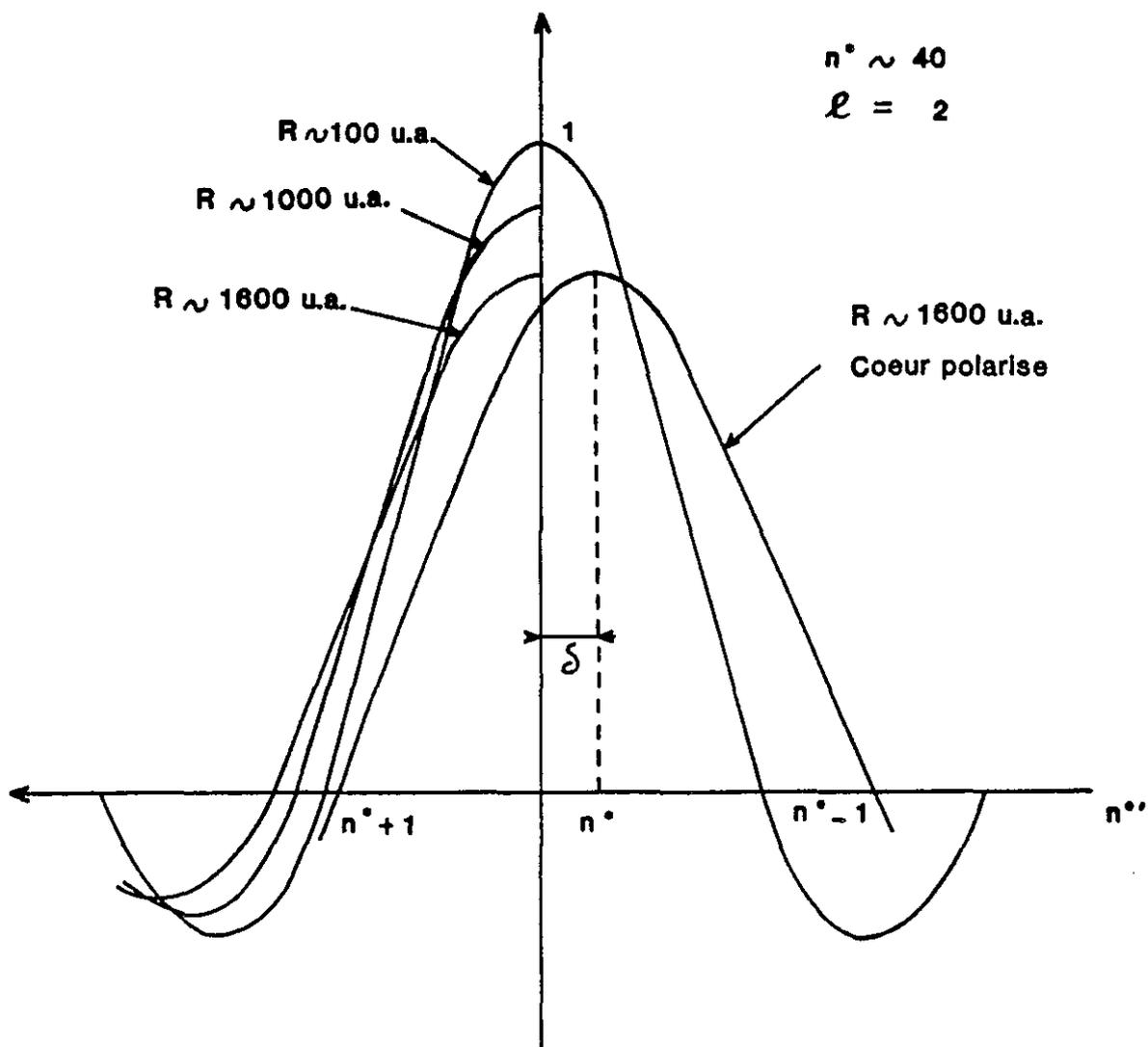


Figure III.15 : Intégrales de recouvrement entre les orbitales de Rydberg initiale et finale de l'électron externe calculé pour différentes tailles du cœur polarisé ou non.

2.6.3. Calcul des amplitudes de transition dans le cas où la polarisation est prise en compte

Dans le cas où la polarisation est prise en compte, la limitation la plus importante de notre calcul provient de la limite inférieure de la distance radiale de l'électron externe. Dans la suite on supposera que $v_0^2 > R$.

Ce calcul nous permet d'apprécier l'influence de r_c quand le cœur est très étendu. Pour v_0 donné, quand r_c augmente le maximum de la courbe est abaissé. Quand $r_c \approx v_0^2/5$ (avec $v_0 \sim 50$ $r_c \sim 500$ u.a.!) le maximum de la courbe donnée par (III.33) est abaissée de 1.4% seulement par rapport à la fonction traditionnellement donnée, en $\sin x/x$, de même la position des zéros est elle modifiée de la même quantité. Quand r_c augmente l'écart augmente mais assez lentement. Pour $r_c = v_0^2$ le maximum est abaissé de 20% et la courbe s'élargit de la même quantité. Cependant dans un spectre la fonction de recouvrement apparaît par son carré et l'intensité décroît donc de près de 1/2. Ceci apparaît donc comme la limite de l'utilisation de l'approximation du cœur isolé quand le cœur est très étendu. Dans ce cas on doit tenir compte de l'excitation directe du cœur : en général on ne connaît pas la forme des fonctions d'onde dans le cœur et on atteint là la limite de possibilité du calcul de l'excitation. On peut calculer la partie de l'amplitude de transition pour laquelle $r_2 \geq R$ à l'aide des expressions (III.27) et (III.28) :

$$\langle \Psi_i | T^{(2)} | \Psi_f \rangle = \sum_k A_k(v_2) \int_R^\infty \langle \chi_0(\Omega) | T^{(2)} | \chi_k(\Omega, r_2) \rangle P_{v_0 l_0}(r_2) P_{kv_2 l_2}(r_2) dr_2 \quad (III.34)$$

ou encore :

$$\langle \Psi_i | T^{(2)} | \Psi_f \rangle = \sum_k A_k(v_2) \sum_j \langle \chi_0(\Omega) | T^{(2)} | \chi_j(\Omega) \rangle \int_R^\infty u_{jk}(r_2) \cdot P_{v_0 l_0}(r_2) \cdot P_{kv_2 l_2}(r_2) \cdot dr_2 \quad (III.35)$$

l'intégrale sur r_2 peut être écrite en première approximation comme :

$$\langle u_{jk}(r_2) \rangle \int_R^\infty P_{v_0 l_0}(r_2) P_{kv_2 l_2}(r_2) dr_2$$

où $\langle \rangle$ représente une valeur moyenne. On reviendra sur l'importance de ce terme au paragraphe suivant.

L'intégrale de recouvrement tient compte du phénomène de polarisation. On peut calculer

sa valeur dans l'approximation BKW comme au paragraphe 1 en prenant pour $P_{v_2j}(r_2)$ l'expression (III.26). On obtient alors :

$$I(v_2, v_0) \sim \int_0^{t_0(R)} \frac{1}{\pi v_0^{3/2}} \cos \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_2^2} \right) t + \delta(t) \right] dt \quad (\text{III.36})$$

où $\delta(t)$ représente le déphasage à chaque instant associé à $\delta(r)$ donné par l'expression (III.23). Il n'y a pas d'expression analytique simple de l'intégrale de recouvrement. Les courbes tracées sur la figure (III.15) réalisées numériquement ou à l'aide de l'expression BKW montrent que le terme de déphasage produit un déplacement du maximum et des zéros de la fonction de recouvrement. Un développement limité de l'ordre de $\delta(t) \approx \delta(0).t$ avec $\delta(0) \sim \epsilon'_k(2v_0^2)$ conduit à l'expression simple de $I(v_2, v_0)$:

$$I(v_2, v_0) \sim \frac{\sin \left[\frac{v_2 - v_0 + \delta(0)}{v_0} t \right]}{\pi \left[v_2 - v_0 + \delta(0) \right]} \cdot v_0^{3/2}$$

tout se passe comme si le maximum était déplacé de $v=v_0$, en $v_0 - \delta(0)$.

Nous verrons au paragraphe suivant que c'est effectivement ce que l'on observe. Cependant le développement limité au premier ordre est une bien mauvaise approximation et on doit aller jusqu'au cinquième ordre pour justifier ce résultat. La fonction de recouvrement devient alors très dissymétrique dans les lobes secondaires.

2.6.4. Comparaison avec les spectres expérimentaux

2.6.4.1. Déplacement des structures de résonances

Les variations en énergie des spectres expérimentaux dépendent de deux termes : $|A_k(v_2)|^2$ qui décrit les résonances correspondant aux niveaux excités $(Nl_1)l_2$. Ces résonances sont dues à l'interaction interélectronique à très courte portée localisée à l'intérieur de la cible. Pour des états de moment angulaire petit on constate que ces résonances sont très larges. Le deuxième terme est la fonction de recouvrement dans l'approximation du cœur isolé. C'est ce terme qui est en général responsable de l'apparition d'un petit nombre seulement de résonances. Quand les résonances sont très larges on peut considérer que la forme du spectre est essentiellement due au carré de la fonction de recouvrement. On a vu au paragraphe précédent que la fonction de recouvrement dépendait surtout de l'interaction à très longue portée

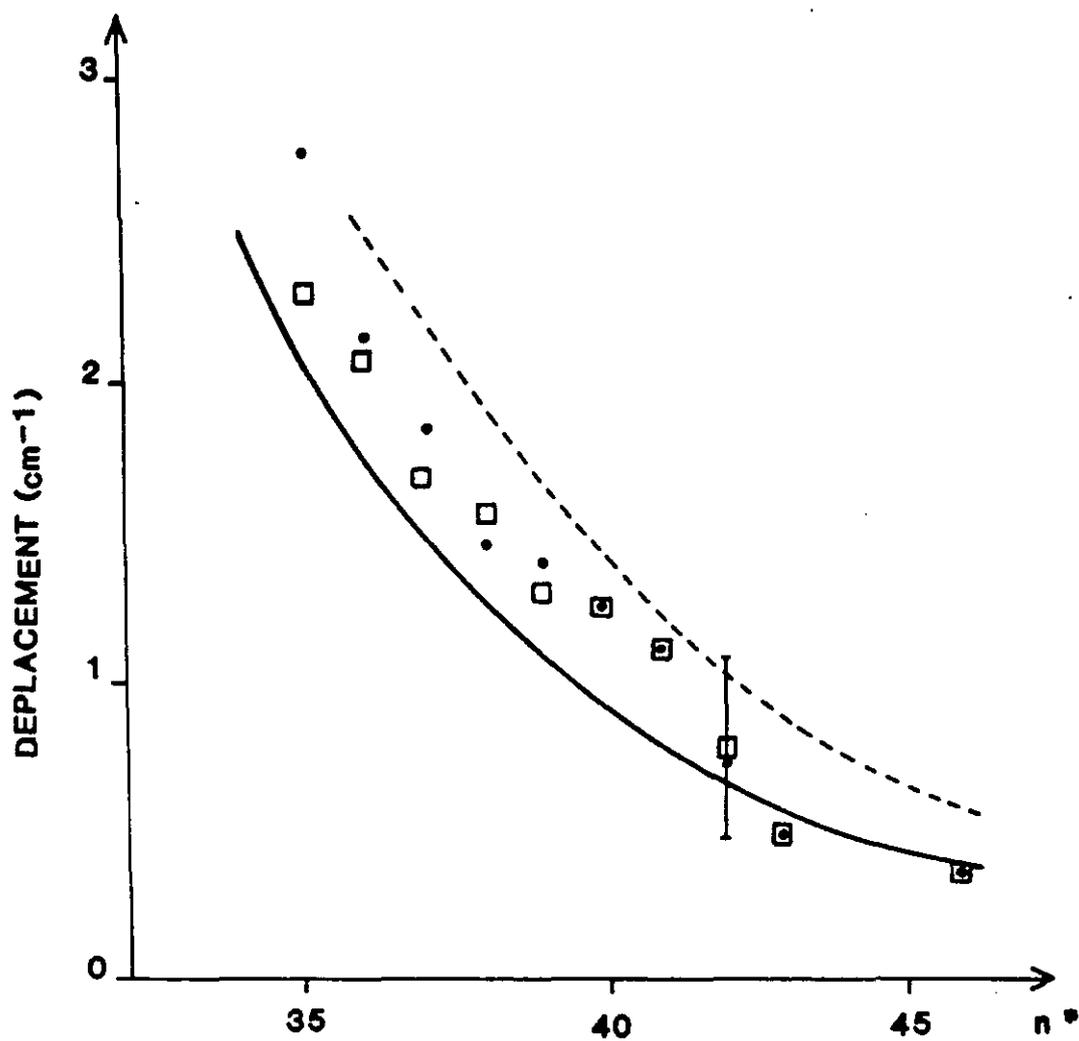


Figure III.16 : Comparaison des déplacements expérimentaux des centres de gravité des enveloppes des résonances à deux photons $6snp \rightarrow 27sn'p$ (traits pleins) et $26dn'p$ ($n=39-50$) (courbe en pointillés) avec les déplacements calculés.

de l'électron externe sur la cible. L'interaction diélectronique apparaît pour que la cible soit polarisée : ceci se traduit par un déplacement du maximum de la fonction de recouvrement (fig.III.15). En général dans un spectre expérimental on obtient en $\nu=\nu_0$ la position d'une raie ionique (correspondant à l'excitation directe de l'état $6s \rightarrow N1_1$). Pour des spectres d'états double-Rydberg où le cœur est faiblement excité (chapitre II) le maximum de la fonction de recouvrement est confondu avec la position de la raie ionique. Pour les niveaux appartenant aux voies $(27s)p$ et $(26d)p$ excités à partir des états $(6snp)$ du baryum, on a calculé les déplacements et on a comparé aux valeurs expérimentales. Nous voyons sur la figure (III.16) que, compte tenu, des barres d'erreur expérimentale nos calculs reproduisent convenablement les expériences. On a également constaté aussi que les déplacements calculés varient assez peu avec la limite R choisie, quand $\nu_0^2 > R$.

2.6.4.2. Excitation d'un cœur p ou f

Revenons, maintenant, à l'expression (III.34) de l'amplitude de transition. Le terme $u_{jk}(r_2)$ rend possible l'excitation des niveaux autres que ceux appartenant aux voies $((N+1)s)p$ et $(N)d$ directement excités. Ce terme de mélange des voies à l'extérieur de la cible et qui traduit la polarisation à longue distance de la cible, mélange en particulier avec les voies excitées directement $(N+1p)s, d$ ou $(N-2f)d, g$ ou $(N)d$ f normalement interdites dans l'excitation à deux photons utilisées normalement. Le mélange des voies varie avec r_2 : Si r_2 est très grand il varie comme $1/r_2^2$ (dans un calcul de perturbation au premier ordre) puis la croissance est plus lente, dûe au mélange de plus en plus important avec toutes les voies.

Expérimentalement l'excitation des voies $((N+1)p)s$, $((N+1)p)d$, $(N-2)f)d$ et $(N-2)f)g$ apparaît clairement. Nous avons réalisé un calcul pour $\nu_0 \sim 45$ qui met en évidence l'excitation des voies $(N+1)p)s$ et $(N+1)p)d$. On a supposé pour ce calcul que les fonctions $A_j(\nu_2)$ étaient les mêmes pour toutes les voies considérées et que l'excitation du cœur dans l'état $(N+1)s$ est du même ordre de grandeur que celle du cœur dans l'état $(N)d$. On a reporté sur la figure (III.17) le terme déduit de l'expression (III.34) qui s'écrit sous la forme :

$$\sum_j \left| \sum_k \int_R^\infty u_{jk} P_{\nu_0 l_0}(r_2) P_{k \nu_2 l_2}(r_2) dr_2 \right|^2$$

avec

$j = ((N+1)s)p$ et $((N)d)p$ et k désigne les voies polarisées $(N+1s)p$, $((N)d)p$ ou f , $((N+1)p)s$ ou d et $((N-2)f)d$ ou f

En fait le résultat obtenu dépend de R. On a pris $R \sim 1600$ u.a. pour lequel l'approximation adiabatique reste valable pour les voies $((N)d)p$ ou f . Pour $r_2 \sim R$, néanmoins,

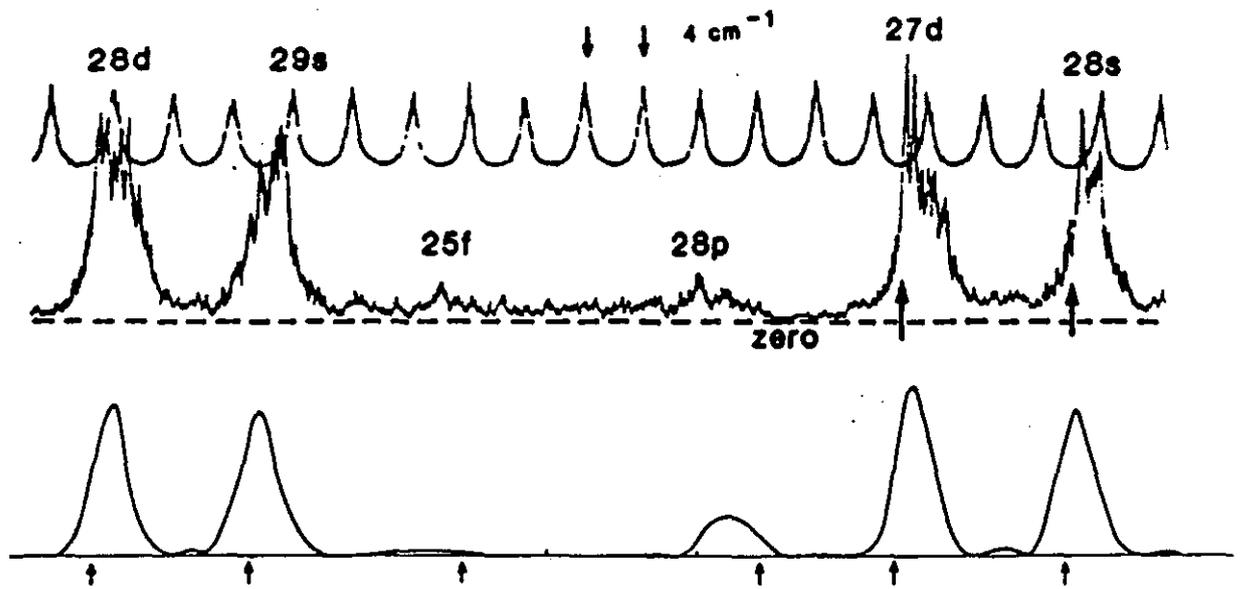


Figure III.17 : Comparaison du spectre expérimental et du spectre théorique :
 $6s45p \rightarrow Nl_1 n'1/2$.

l'approximation adiabatique n'est certainement plus valable pour les voies $((N+1)p)$ s ou d. Il faudrait tenir compte du couplage dynamique avec les états du multiplet $((N-2)l_1)l_2$ avec $l_1 > 4$, ce qui aurait pour effet de diminuer l'intensité du spectre calculé.

2.6.4.3. Limite de validité de l'approximation du cœur isolé :

On voit apparaître ici la limitation de notre calcul due à la taille R en deça de laquelle l'approximation adiabatique n'est plus valable. Quand $R \geq v_0^2$ la fonction de recouvrement s'élargit beaucoup, son amplitude décroît de telle façon qu'il n'est plus possible de négliger l'excitation directe de la cible, enfin le mélange concerne toutes les voies ; on a atteint la limite de validité du calcul de l'excitation par l'approximation du cœur isolé. On constate sur les spectres expérimentaux que l'intensité du spectre devient quasi uniforme avec l'énergie quand N augmente, donc quand R augmente à v_0 fixé. On retrouve ici la limite de l'approximation de l'excitation du cœur isolé donné au paragraphe I de ce chapitre et traduit par l'inégalité :

$$\frac{1}{n^4} < \frac{8}{3N^5}.$$



CONCLUSION

En conclusion, les résultats exposés dans ce chapitre mettent clairement en évidence l'évolution d'une situation où les états double-Rydberg $Nl_1n'l_2$ ne sont pas corrélés ($N \ll n$) vers une situation où ils présentent des caractéristiques liées à la corrélation électronique ($N^* > 0,5n^*$). Les effets liés à cette corrélation s'interprètent comme un effet de polarisation du système "coeur Ba^{++} + électron interne Nl_1 " par le champ créé par l'électron externe $n'l_2$. Ces résultats doivent être rapprochés de ceux obtenus pour l'atome d'hélium par Madden et Colding [35]. Dans ces expériences ils observent que le spectre des séries de l'hélium $2snp$ et $2pns$ montrent une série de faible intensité et une de forte intensité. Cooper, Fano et Prats [36] nomment + et - ces séries (voir chap.I). Elles peuvent être interprétées comme un effet de champ électrique sur le niveau $n=2$ de He^+ où les états ont leur moment dipolaire orientés vers le haut et vers le bas. Plus récemment Molmer et Taulbjerg [37] ont donné une interprétation géométrique utilisant des fonctions d'onde d'état Stark. Dans le cas du baryum cet effet n'est pas observé pour des états "peu excités" du fait que les états du coeur Ba^+ ont des défauts quantiques importants. Si l'on considère les spectres $6snd \rightarrow 9dn'd$ présentés au chapitre II, on observe une faible augmentation du défaut quantique lorsque n décroît. Cette variation se rattache peut-être à un effet de polarisation du coeur Ba^+ . Il n'est cependant pas possible de la distinguer clairement de celle qui est due à la taille du coeur Ba^{++} . On touche ici l'intérêt de l'étude des états double-Rydberg très excités qui permettent de négliger l'effet de taille du coeur Ba^{++} et de se rapprocher d'un peu plus près d'un problème à trois corps.

Ces résultats et ceux du chapitre II nous ont permis de comprendre l'essentiel des propriétés des spectres des états double-Rydberg de petit moment angulaire $l_2 \leq 4$. Dans le cas des atomes double-Rydberg très excités, du fait de largeur d'autoionisation très importante des états considérés dans notre travail et aussi dans la référence [38], on a essentiellement accès dans nos spectres à la fonction "intégrale de recouvrement" (donnée par l'équation III. 33) qui caractérise le processus d'excitation du coeur isolé. Cette fonction dépend surtout des propriétés de la fonction d'onde de l'électron externe à grande distance. Les effets de corrélation observés correspondent donc à des effets de corrélation électronique essentiellement dipolaire à grande distance [39].

Finalement les forts taux d'autoionisation limitent ici le développement de ces expériences. On ne peut pas par exemple espérer observer dans ces conditions des effets de résonances entre les fréquences de Bohr de deux électrons similaires à certains effets stroboscopiques entre mouvement électronique et nucléaire observés en physique moléculaire [40]. Pour ces raisons l'étude des états double-Rydberg s'est orientée vers des états de grand moment angulaire l_2 qui peuvent présenter de faibles taux d'ionisation et dont les premiers résultats vont être exposés dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] P. Camus, T. F. Gallagher, J.-M. Lecomte, P. Pillet, L. Pruvost et J. Boulmer ; Phys. Rev. Lett. 63, 2365 (1989).
- [2] J. Boulmer, P. Camus, J.-M. Gagné et P. Pillet ; J. Phys. B : At. Mol. Phys. 20, L143 (1987).
- [3] F. Babin, P. Camus, J.-M. Gagné, P. Pillet et J. Boulmer ; Opt. Lett. 12, 468 (1987).
- [4] C. E. Moore ; Atomic Energy Levels, Vol. III, National Standard Reference Data System, édition 1971.
- [5] J. E. Bayfield et P. M. Koch ; Phys. Rev. Lett. 33, 258 (1974).
- [6] P. M. Koch ; Electronic and Atomic Collisions, édité par H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. H. Read et A. C. H. Smith, Elsevier Science Publishers B.V. p. 501 (1988) ainsi que les références citées dans cet article.
- [7] P. Pillet, W.W. Smith, R. Kachru, N. H. Tran et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. Lett. 50, 1042 (1983).
- [8] P. Pillet, H. B. Van Linden Van den Heuvell, W. W. Smith, R. Kachru, N. H. Tran et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 30, 280 (1984).
- [9] T. F. Gallagher, C. Mahon, P. Pillet, Pauming Fu et J. B. Newman ; Phys. Rev. A 39, 4545 (1989).
- [10] D. R. Mariani, W. van de Water, P. M. Koch et T. Bergeman ; Phys. Rev. Lett. 50, 1261 (1988).
- [11] T. H. Jeys, G. W. Foltz, K. A. Smith, E. J. Beiting, F. G. Kellert, F. B. Dunning et R. F. Stebbings ; Phys. Rev. Lett. 44, 3901 (1980).
- [12] R. F. Stebbings, C. J. Latimer, W. P. West, F. B. Dunning and T. B. Cook ; Phys. Rev. A 12, 1453 (1975).
- [13] T. W. Ducas, M. G. Littman, R. R. Freeman and D. Kleppner ; Phys. Rev. Lett. 35,

- 366 (1975).
- [14] T. F. Gallagher, L. M. Humphrey, R. M. Hill and S. A. Edelstein ; Phys. Rev. Lett. 37, 1465 (1976).
- [15] S. Liberman and J. Pinard ; Phys. Rev. A 20, 507 (1979).
- [16] M. G. Littman, M. M. Kash and D. Kleppner ; Phys. Rev. Lett. 41, 103 (1978).
- [17] J. L. Vialle and H. T. Duong ; J. Phys. B 12, 1407 (1979).
- [18] C. H. Townes et A. L. Schawlow ; Microwave Spectroscopy (Mc Graw-Hill, New York 1955).
- [19] J. Boulmer, P. Camus et P. Pillet ; J. Opt. Soc. Am. B 4, 805 (1987).
- [20] J. Boulmer, P. Camus, J.-M. Lecomte et P. Pillet ; J. Opt. Soc. Am. B 5, 2199 (1988).
- [21] J. Boulmer, P. Camus et P. Pillet ; Electronic and Atomic Collisions, édité par H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. H. Read et A. C. H. Smith, Elsevier Science Publishers B.V. p.759 (1988).
- [22] J. Boulmer, P. Camus, J.-M. Lecomte et P. Pillet ; Atomic Physics 11, édité par S. Haroche, J.-C. Gay et G. Grynberg, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.) page 403 (1989).
- [23] P. Camus, J.-M. Lecomte et P. Pillet , L. Pruvost et J. Boulmer ; Laser Spectroscopy IX, édité par M. S. Feld, J. E. Thomas et A. Moorachian, (Academic Press, INC) page 348 (1989).
- [24] P. Camus, J.-M. Lecomte, P. Pillet et L. Pruvost ; a paraître dans le J. Physique - Colloque (Comptes rendus de la conférence COLOQ 1, Villetaneuse 11-13 septembre 1989).
- [25] G. Hertzberg ; Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, (van Nostand Reinhold Company Inc.) (seconde édition 1950).
- [26] B. R. Judd ; Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, (Mc Graw-Hill Book

- Company, Inc. 1963).
- [27] M. L. Zimmerman, M. G. Littman, M. M. Kash and D. Kleppner ; Phys. Rev. A 20, 2251 (1979).
- [28] D. R. Herrick et O. Sinanoglu ; Phys. Rev. A 11, 97 (1975) , D. R. Herrick et M. E. Kellman ; Phys. Rev. A 21, 418 (1980).
- [29] A. Messiah ; Mécanique Quantique tome I et II, (Dunod - Paris 1969).
- [30] M. J. Seaton ; Rep. Prog. Phys. 36, 167 (1983).
- [31] H. A. Bethe et E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of one and two-electrons atoms, (Plenum Publishing Corporation, New York 1977).
- [32] P. M. Morse et H. Feshbach ; Methods of Theoretical Physics, Part I (Mc Graw Hill Book Company, INC, 1953).
- [33] C. H. Greene, A. R. P. Rau et U. Fano ; Phys. Rev. A 26, 2441 (1982).
- [34] C. Froese ; Can. J. Phys. 41, 1895 (1963).
- [35] R. P. Madden and K. Codling ; Phys. Rev. Lett. 10, 516 (1963).
- [36] J. W. Cooper, U. Fano and F. Prats ; Phys. Rev. Lett. 10, 518 (1963).
- [37] K. Molmer and K. Taulberg ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, 1739 (1988).
- [38] U. Eichman, V. Lange et W. Sandner ; Phys. Rev. Lett. 64, 274 (1990).
- [39] D. R. Herrick ; Phys. Rev. A 12, 413 (1975).
- [40] P. Labastie, M. C. Bordas, B. Triboulet et M. Broyer ; Phys. Rev. Lett. 52, 1681 (1984).

CHAPITRE IV

Etude des séries autoionisantes $6p_{jnl}$ et $6d_{jnl}$ de grand moment angulaire

| | |
|---|-------|
| Introduction | p.179 |
| 1. Etude expérimentale | p.185 |
| 1.1. Principe de l'expérience: utilisation de la méthode de débranchement adiabatique du champ électrique | p.185 |
| 1.2. Le montage expérimental | p.190 |
| 1.2.1. La méthode de débranchement adiabatique du champ | p.191 |
| 1.2.1.1. L'impulsion de champ électrique | p.191 |
| 1.2.1.2. La condition d'adiabaticité | p.191 |
| 1.2.2. Les excitations optiques | p.193 |
| 1.2.2.1. Les sources laser | p.193 |
| 1.2.2.2. Sélection du niveau Stark $6s_{nk}$ | p.195 |
| 1.2.2.3. Etalonnage du laser d'excitation du cœur | p.195 |
| 1.2.3. Le dispositif de détection | p.195 |
| 1.3. Résultats expérimentaux | p.199 |
| 1.3.1. Résultats concernant les séries $6p_{1/2nl}$ ($n=13, l=5$ à $n-1$) | p.199 |
| 1.3.2. Résultats concernant les séries $6p_{3/2nl}$ ($n=10$ à $15, l=5$ à $n-1$) | p.200 |
| 1.3.3. Résultats concernant les séries $6d_{jnl}$ ($j=3/2$ et $5/2, n=10$ à $14, l=5$ à $n-1$) | p.207 |
| 2. Interprétation des résultats | p.215 |
| 2.1. Ordre zéro: les états autoionisants décrits dans un modèle à électrons indépendants | p.215 |
| 2.2. Analyse du terme d'interaction entre les deux électrons | p.217 |
| 2.3. Correction d'énergie au premier ordre | p.218 |
| 2.3.1. Généralités | p.218 |
| 2.3.2. Evaluation de l'intégrale d'échange K^e | p.220 |
| 2.3.3. Calcul de l'intégrale de Coulomb J^d | p.221 |
| 2.3.4. L'énergie au premier ordre: résultats | p.224 |

| | |
|--|-------|
| 2.4. Correction d'énergie au deuxième ordre | p.225 |
| 2.4.1. Généralités | p.225 |
| 2.4.2. Terme dipolaire | p.233 |
| 2.4.3. Terme quadrupolaire | p.235 |
| 2.4.4. L'énergie au deuxième ordre | p.239 |
| 2.5. Défauts quantiques théoriques et expérimentaux | p.239 |
| Conclusion | p.253 |
| Annexe A: Probabilité d'autoionisation de l'état $N_1 l_1 n l$ vers l'ion $N_0 l_0$ avec éjection d'un électron d'énergie ε et de moment angulaire l' | p.255 |
| Annexe B: Critère adiabatique | p.259 |
| Annexe C: Analyse des coefficients angulaires A^q et B^q | p.261 |
| 1. Résultats essentiels de l'algèbre de Racah | p.261 |
| 2. Expressions des coefficients A^q et B^q intervenant au premier ordre | p.262 |
| 3. cas de non nullité de ces coefficients | p.262 |
| 4. Expressions des coefficients A^1 et A^2 intervenant au deuxième ordre | p.263 |
| Références | p.265 |

INTRODUCTION

Nous abordons maintenant l'étude des états doublement excités $Nl_1n'l_2$ pour lesquels l'électron le plus externe $n'l_2$ possède un grand moment angulaire ; l_2 varie de 5 à $n-1$. Nous verrons au cours de ce chapitre qu'il n'est plus utile de garder n' puisque $n'=n$.

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés à des séries autoionisantes et double-Rydberg très excitées $Nl_1n'l_2$ pour lesquelles le moment orbital de l'électron externe reste faible ($l_2 \leq 2$). Tous ces états sont fortement autoionisants. Ces études ont permis de montrer que des effets liés à la corrélation entre les deux électrons apparaissent lorsque N^* atteint la valeur de $0,5 n^*$. Ces effets sont dûs à la polarisation du cœur $Ba^+(Nl_1)$ par le champ créé par l'électron le plus externe $n'l_2$. Ils ont pu être observés si N^* reste inférieur à $0,65 n^*$. Au delà de cette limite, l'approximation du cœur isolé n'est plus valable et les états de cœur ionique de moments angulaires différents sont complètement mélangés. C'est pourquoi l'ensemble des spectres apparaît comme une structure large, semblable à un quasi-continuum. L'origine de ce continuum est non seulement le mélange des fonctions d'onde du cœur de symétries différentes, mais aussi le fort taux d'autoionisation de tous ces états. Cette dernière remarque nous a conduit à nous intéresser à des états de grand moment angulaire pour l'électron extérieur qui possèdent un taux d'autoionisation a priori plus faible.

Lorsque l'électron est soumis à un potentiel purement coulombien en $-1/r$, la forme de sa trajectoire dépend de son moment cinétique orbital l . Pour une même valeur du nombre quantique n , un électron de faible moment orbital s'approche plus du centre attractif qu'un électron de grand moment orbital. La probabilité de présence à courte distance d'un tel électron est quasi nulle. Pour un atome alcalino-terreux doublement excité, la taille du cœur ionique devient grande et il ne peut plus être considéré comme ponctuel. Dans le cas d'un électron externe de faible moment cinétique orbital (cas de la fig. IV.1a) l'électron pénètre fortement dans le cœur, contrairement au cas d'un électron de grand moment orbital qui, lui, reste toujours très éloigné du cœur (fig. IV.1b). C'est cette pénétration dans le cœur et l'interaction avec l'autre électron excité qui est responsable du fort taux d'autoionisation. Au contraire on s'attend dans le cas d'un électron de grand moment orbital à une probabilité d'autoionisation beaucoup plus faible dépendant principalement de l'interaction à grande distance.

Sur la figure (IV.2) nous avons représenté les probabilités de présence à une distance r du cœur de l'électron de Rydberg $n=11$ de l'hydrogène pour des moments orbitaux l égaux à 4, 7 et 10. Ces figures mettent en évidence la variation rapide avec l de la distance au delà de laquelle la probabilité de présence est importante. Bien que la valeur moyenne de r diminue au fur et à mesure que l augmente, les maximums secondaires proches du cœur disparaissent et la fonction d'onde de l'électron externe est localisée loin du cœur. Pour pouvoir comparer la probabilité de présence de l'électron externe et la taille du cœur, dans le cas de l'atome de baryum que nous étudions, nous avons représenté sur les figures (IV.3a) et (IV.3b) et (IV.3c)

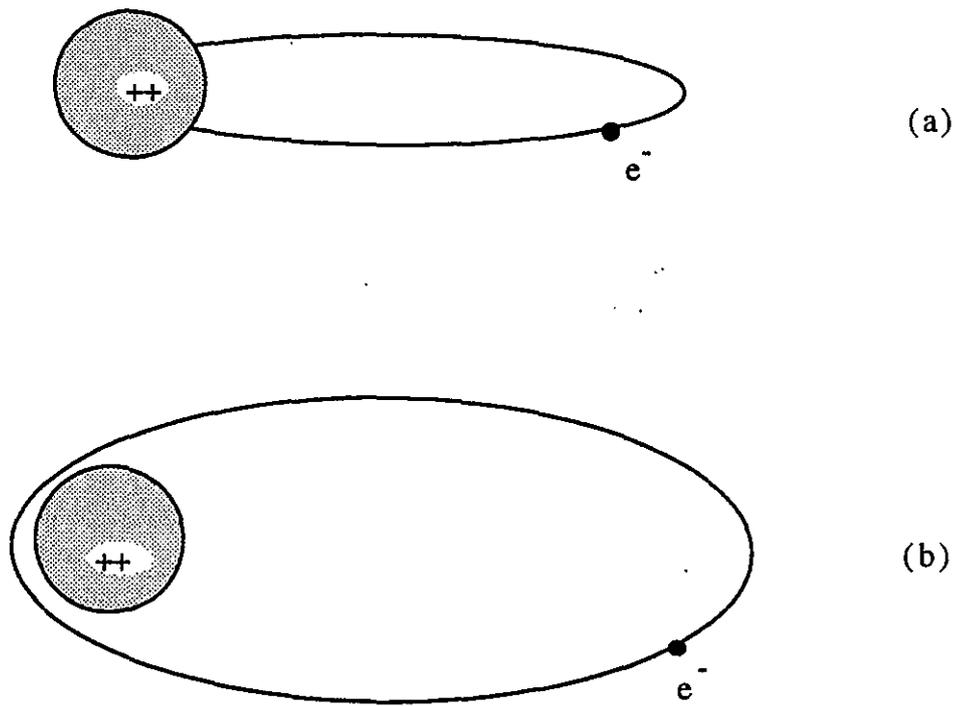


Figure IV.1 : Trajectoires classiques d'un électron de Rydberg de faible moment angulaire (a) et de grand moment angulaire (b). La figure (a), non réaliste, ne tient pas compte des fortes perturbations près du cœur.

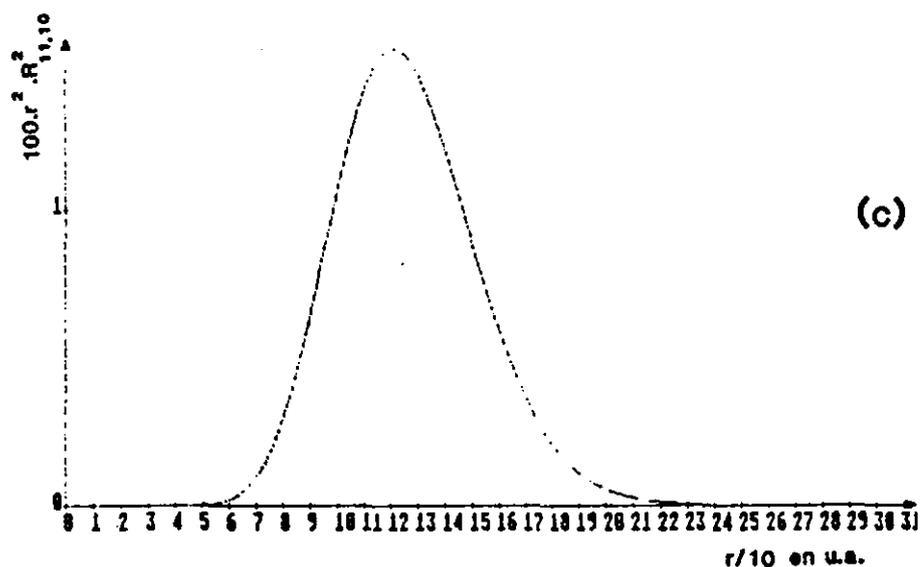
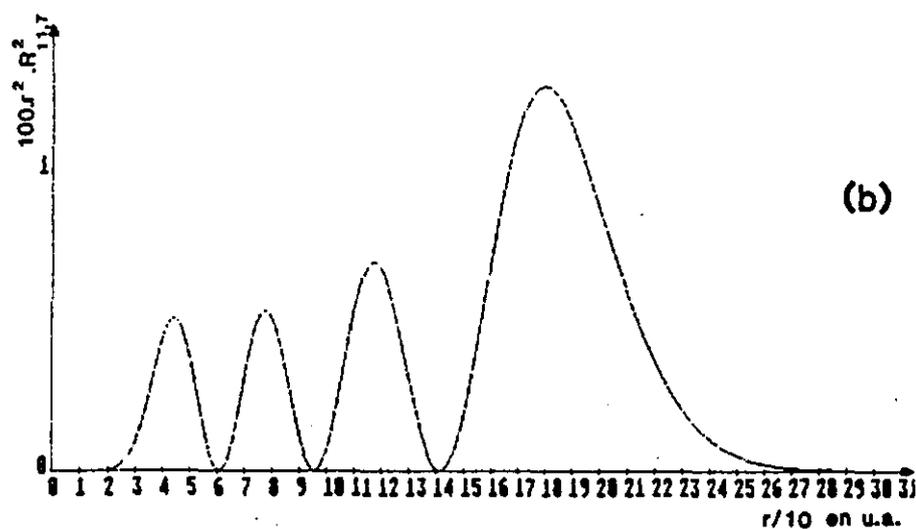
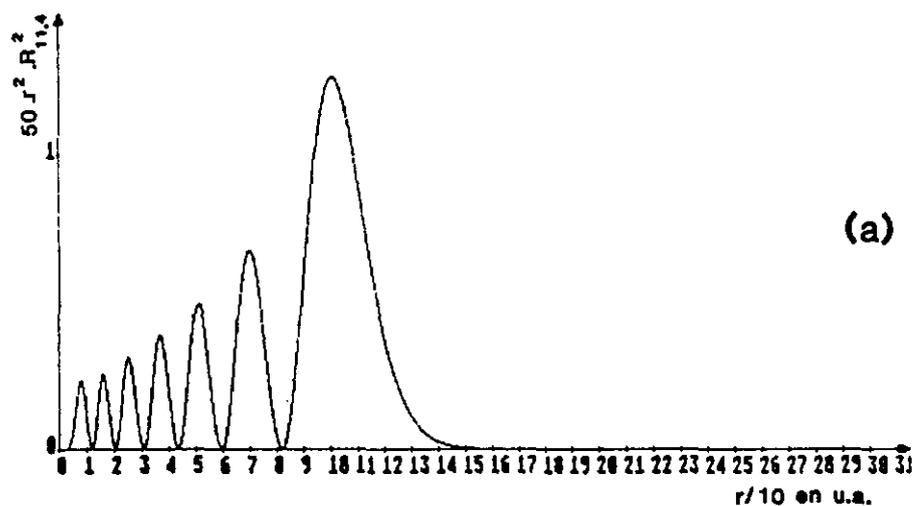


Figure IV.2 : Probabilité de présence à la distance r de l'électron de l'hydrogène atomique de nombre quantique principal $n=11$, pour des moments cinétiques orbitaux valant $l=4, 7$ et 10 .

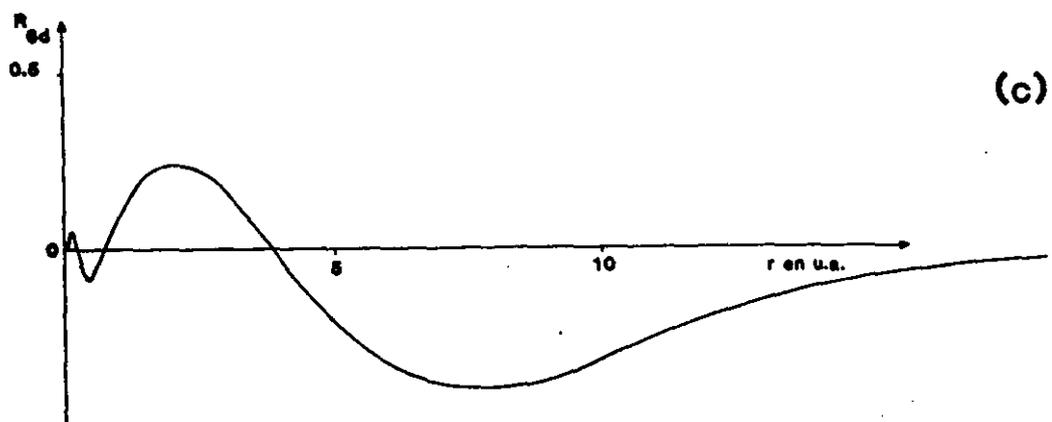
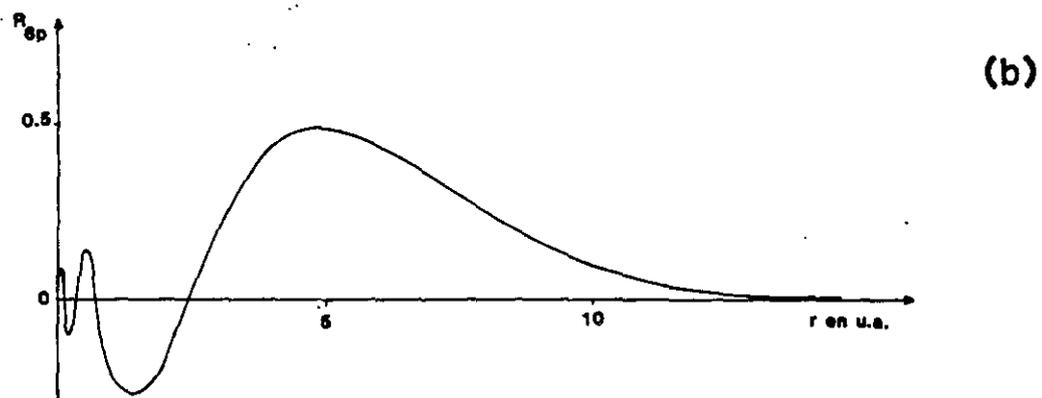
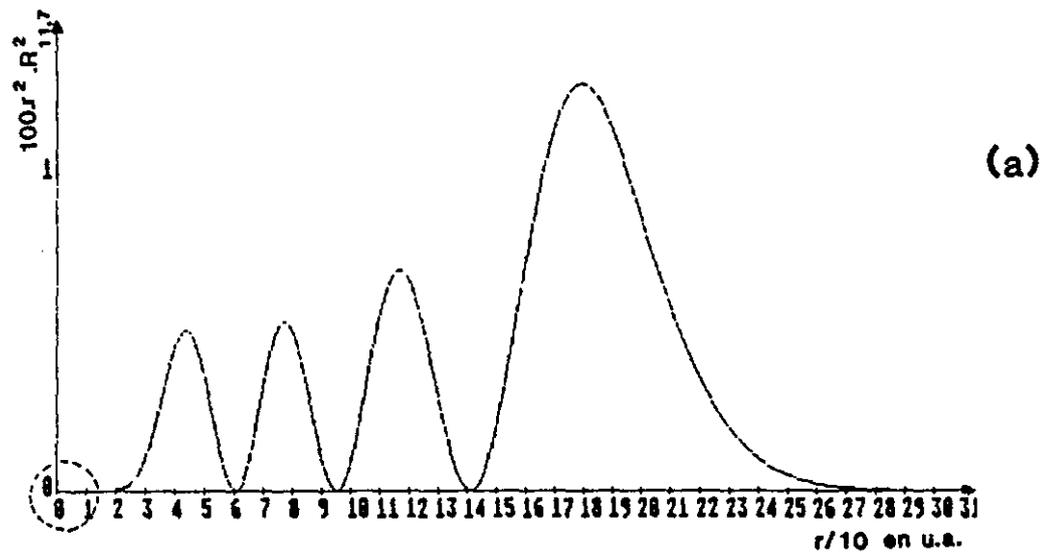


Figure IV.3 : Probabilité de présence d'un électron de Rydberg $n=11$, $l=7$ (a), et fonctions d'onde radiales de l'ion Ba^+ dans les états $6p$ (b) ou $6d$ (c). Les échelles des abscisses sont très différentes.

la fonction d'onde atomique radiale d'un électron externe $n=11$, $l=7$ et celles de l'état $6p$ ou $6d$ de l'ion Ba^+ . La taille du cœur peut être estimée à 10 u.a..

Les calculs théoriques de Nikitin et Ostrovsky [1], de Poirier [2] et de Jones et Gallagher [3] montrent que, pour les états où l'électron a un grand moment orbital, la probabilité d'autoionisation décroît très rapidement avec l . Cette décroissance est extrêmement rapide et dépend du système que l'on considère. Par exemple dans le cas des séries $6p_{1/2}nl$ étudiées par Jones et Gallagher [3], le taux d'autoionisation commence par décroître d'un ordre de grandeur à chaque fois que l augmente d'une unité et se stabilise aux environs de $l=8$. Dans l'annexe A de ce chapitre on donne les expressions de la probabilité d'autoionisation de l'état Nl_1nl_2 vers un état N_0l_0 de l'ion Ba^+ avec l'éjection d'un électron d'énergie cinétique ϵ et de moment orbital l' .

Le faible recouvrement entre les fonctions d'onde de chaque électron nous a conduit, pour l'interprétation des résultats expérimentaux à considérer une approche théorique dans laquelle l'électron externe est décrit comme un électron nl de l'atome d'hydrogène. En plus des propriétés particulières vis à vis de l'autoionisation on s'attend à une très faible valeur de la partie du défaut quantique δ_c dû à la pénétration de l'électron nl dans le cœur. Ce défaut quantique est alors essentiellement dû à la polarisation du cœur ionique par l'électron externe. L'effet de la polarisation dépend non seulement de la distance qui sépare les électrons mais aussi des valeurs respectives de leur moment angulaire. Ce défaut quantique de polarisation a deux contributions δ_π et δ_A . Le défaut quantique δ_π correspond à l'intégrale directe qui traduit l'effet de l'électron externe sur le cœur. Le défaut quantique δ_A est lié à l'échange des deux électrons possible (principe de Pauli) dans l'interaction. Il est en général très faible.

Les expériences que nous avons réalisées étudient les séries $6p_jnl$ ($j=1/2, 3/2$) et $6d_jnl$ ($j=3/2, 5/2$) du baryum pour des valeurs de n allant de 11 à 15 et de l de 5 à $n-1$. Pour toutes ces séries l'électron interne est porté dans les premiers états excités du cœur. On ne peut plus ici parler à proprement dit d'états double-Rydberg mais les propriétés de ces états di-excités constituent une première étape pour la compréhension de la physique des états double-Rydberg de grand moment angulaire.

Pour ces séries nous montrons que le modèle à électrons indépendants n'est déjà plus habilité à rendre compte des effets dûs à la corrélation entre les deux électrons, observables grâce aux faibles largeurs d'autoionisation des états considérés.

Dans une première partie nous décrivons le principe de l'expérience et les éléments nouveaux apportés au montage de base, puis nous donnons les résultats observés.

Dans la seconde partie nous présentons un modèle permettant d'interpréter les résultats expérimentaux des séries $6p_jnl$ et $6d_jnl$. Ce modèle est un modèle à électrons indépendants, où l'interaction entre les deux électrons est traitée par la théorie des perturbations. Il permet de rendre compte du couplage de type $j-l$ entre l'électron interne et l'électron externe. Le modèle permet aussi de donner les valeurs des défauts quantiques essentiellement dûs ici à la

polarisation du cœur pour les séries $6s_{1/2}nl$, $6p_jnl$ ($j=1/2, 3/2$) et $6d_jnl$ ($j=3/2, 5/2$) et de les comparer aux grandeurs déduites de l'expérience.

1. ETUDE EXPERIMENTALE

1.1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE : UTILISATION DE LA METHODE DE DEBRANCHEMENT ADIABATIQUE DU CHAMP ELECTRIQUE

Les expériences sont basées sur le principe de l'excitation du cœur isolé c'est-à-dire une excitation séquentielle en deux étapes.

La première étape de l'excitation consiste à porter l'atome de son état fondamental $6s^2$ dans un état de Rydberg $6snl$ de grand moment orbital. L'idée la plus simple pour obtenir de tels états est d'utiliser une excitation en plusieurs échelons sur des transitions dipolaires électriques [4]. Cette méthode qui exige la mise en oeuvre de plusieurs longueurs d'onde, autant que d'échelons à gravir, est rapidement prohibitive pour des valeurs de l élevées ($l \geq 5$). D'autres processus ont été envisagés dans lesquels on contourne les règles de sélection habituelles pour une transition dipolaire électrique. Il s'agit d'une excitation en présence de champs externes, électriques [5,6], magnétiques [7], micro-ondes [8] ou "collisionnels" [9]. Le rôle du champ est ici de mélanger les états de Rydberg de l'électron externe de nombre quantique principal n donné et de moments orbitaux l différents. Ces méthodes ne sont pas sélectives en moment orbital. L'état de Rydberg obtenu est en fait une superposition d'états de Rydberg de même nombre quantique principal n et de moments angulaires différents. Ces méthodes peu sélectives ont tout de même été utilisées pour étudier les états $6pnl$ du baryum en présence d'un champ statique [5,6], d'un champ micro-onde [8] ou d'un gaz tampon de xénon [9].

Il est cependant possible de proposer un certain nombre de méthodes sélectives utilisant des champs externes. L'une est connue comme la méthode de "Stark switching" ou débranchement adiabatique du champ. Elle a été proposée par Freeman et Kleppner en 1976 [10] puis utilisée pour la première fois en 1978 par Cooke et al. pour étudier la série $5pnl$ du strontium [11] et plus récemment par Jones et Gallagher pour étudier la série $6p_{1/2}nl$ du baryum [3]. C'est cette méthode que nous avons utilisée et que nous allons décrire en détail maintenant. Auparavant on peut mentionner les techniques utilisées pour obtenir des atomes circulaires ($l=m_l=n-1$). Elles utilisent soit une succession de transitions micro-onde en champ électrique [12,13], soit des champs électrique et magnétique croisés [14 à 16].

La méthode du débranchement adiabatique du champ électrique consiste à exciter d'abord sélectivement un niveau $6snk$ de la multiplicité Stark du niveau n en présence d'un champ électrique (fig. IV.4). Le champ est choisi de manière à ouvrir l'éventail des niveaux de la multiplicité du baryum nl ($l \geq 4$) sans croiser les niveaux nl ($l \leq 3$) qui possèdent un défaut quantique important. A cette valeur de champ le diagramme est similaire à celui de l'atome

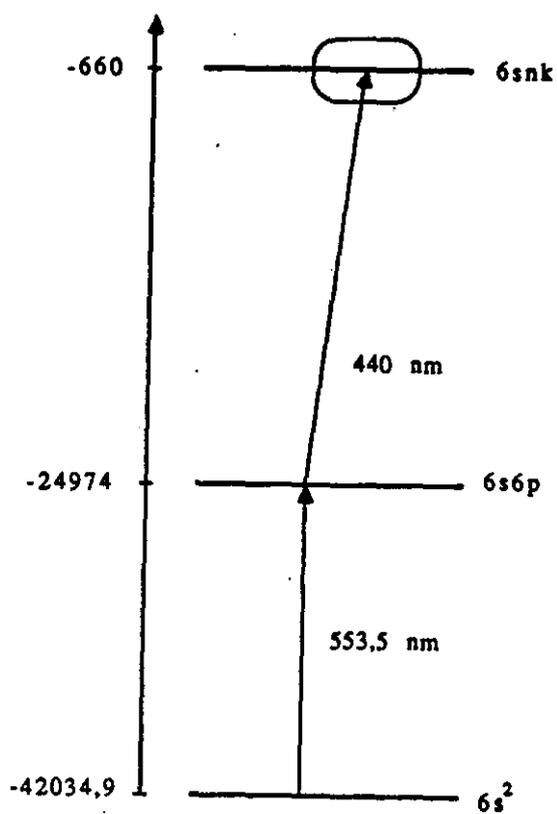
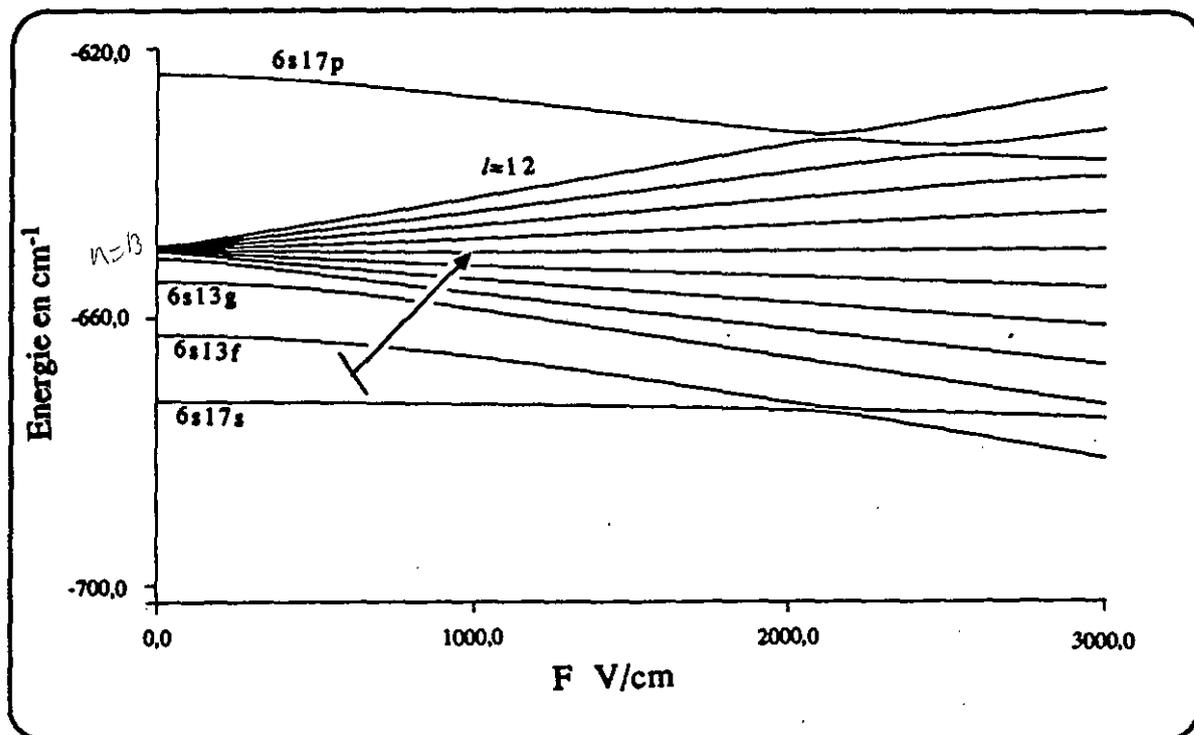
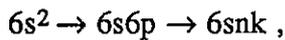
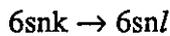


Figure IV.4 : Excitation en échelon des niveaux $6snk$ de la multiplicité Stark $n=13$ via le niveau $6s6p$. La zone encadrée est agrandie en haut du schéma.

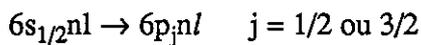
d'hydrogène si l'on fait abstraction de la présence du cœur de l'atome. On ramène ensuite lentement le champ électrique à zéro de manière à suivre adiabatiquement les niveaux du diagramme Stark. Puisque l'on travaille sur un atome alcalino-terreux (le baryum), et non sur l'atome d'hydrogène, les états de Rydberg de même nombre quantique principal n et de moment orbital l différents, ne sont pas complètement dégénérés en champ nul (fig. IV.5). Leurs défauts quantiques sont très petits et les écarts d'énergie entre ces états pour $n=13$ par exemple s'étalent sur 1 cm^{-1} , comme le montre la figure (IV.5). Si le champ électrique est ramené à zéro suffisamment lentement, et ceci constitue le point crucial de l'expérience, on passe de manière adiabatique d'un niveau Stark $6s_{nk}$ en champ non nul à un état $6s_{nl}$ de moment angulaire bien défini en champ nul. Dans le cas du niveau Stark $6s_{nk}$ d'énergie la plus basse, l'état final obtenu est l'état $6s_{ng}$ (fig.IV.4). Au contraire dans le cas du niveau Stark $6s_{nk}$ d'énergie la plus grande, l'état final obtenu sera l'état $6s_{nl}$ de moment orbital maximum $l=n-1$ (fig.IV.4). D'une manière générale en excitant sélectivement un niveau Stark $6s_{nk}$, on choisit un état $6s_{nl}$ donné. A partir de l'état intermédiaire $6s6p^1P_1$ il est facile d'exciter sélectivement le niveau Stark $6s_{nk}$ en présence d'un champ électrique. La probabilité d'excitation à un photon est alors proportionnelle au caractère s et d du niveau sélectionné et est suffisante pour peupler tous les états de l'éventail comme le montre la figure (IV.6), l'écart entre chaque niveau de l'éventail étant plus grand que la résolution instrumentale laser. En résumé, on excite un niveau Stark du baryum :



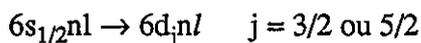
puis on débranche adiabatiquement le champ électrique :



La deuxième étape de l'excitation consiste à exciter l'électron $6s$. Quatre transitions ont été considérées. Les unes correspondent à une excitation à un photon :



les autres à une excitation à deux photons :



L'expérience consiste à étudier leur probabilité d'excitation.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous allons présenter les éléments

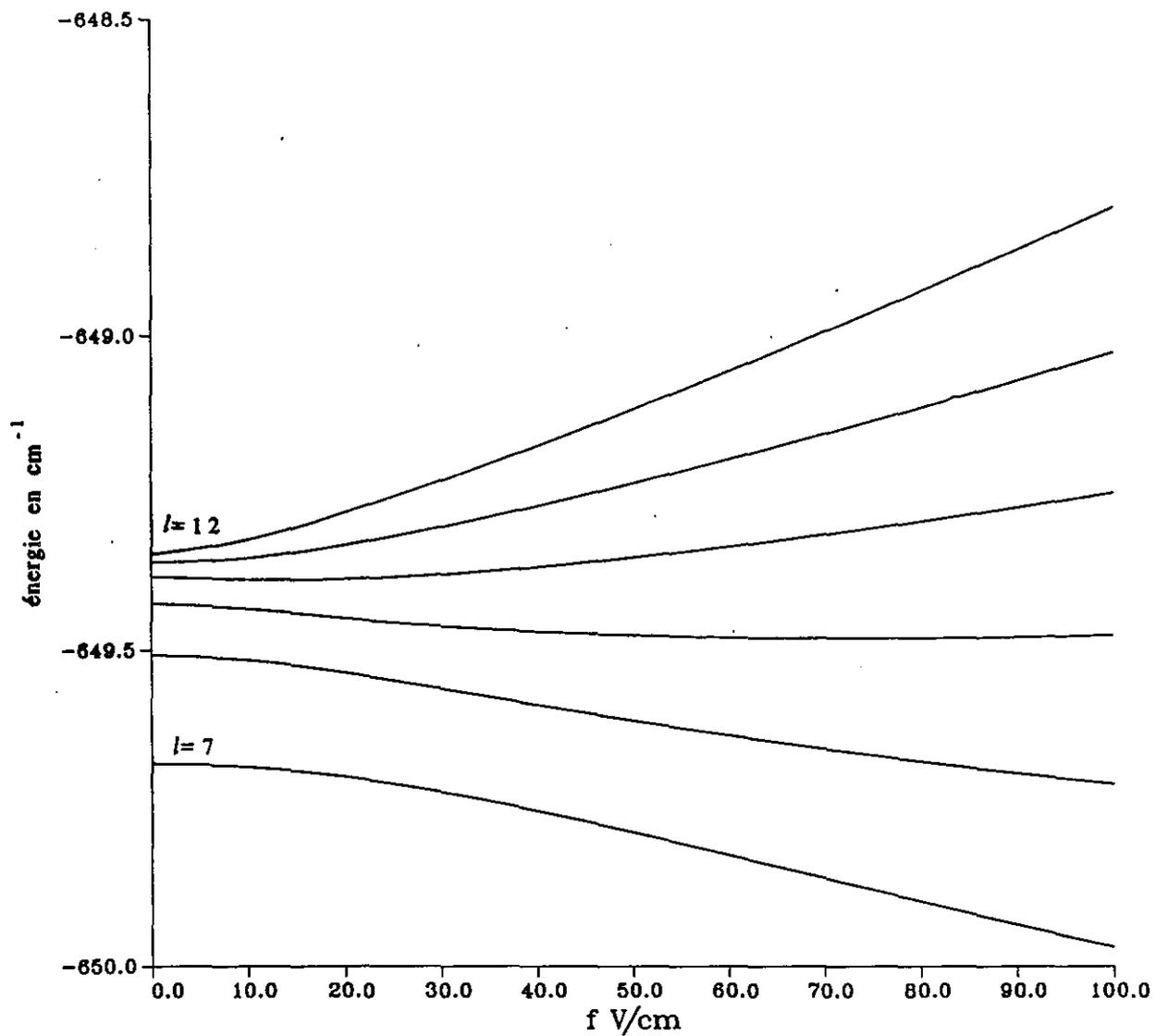


Figure IV.5 : diagramme d'énergie, Stark, en champ faible du baryum au voisinage de la multiplicité $n=13$.

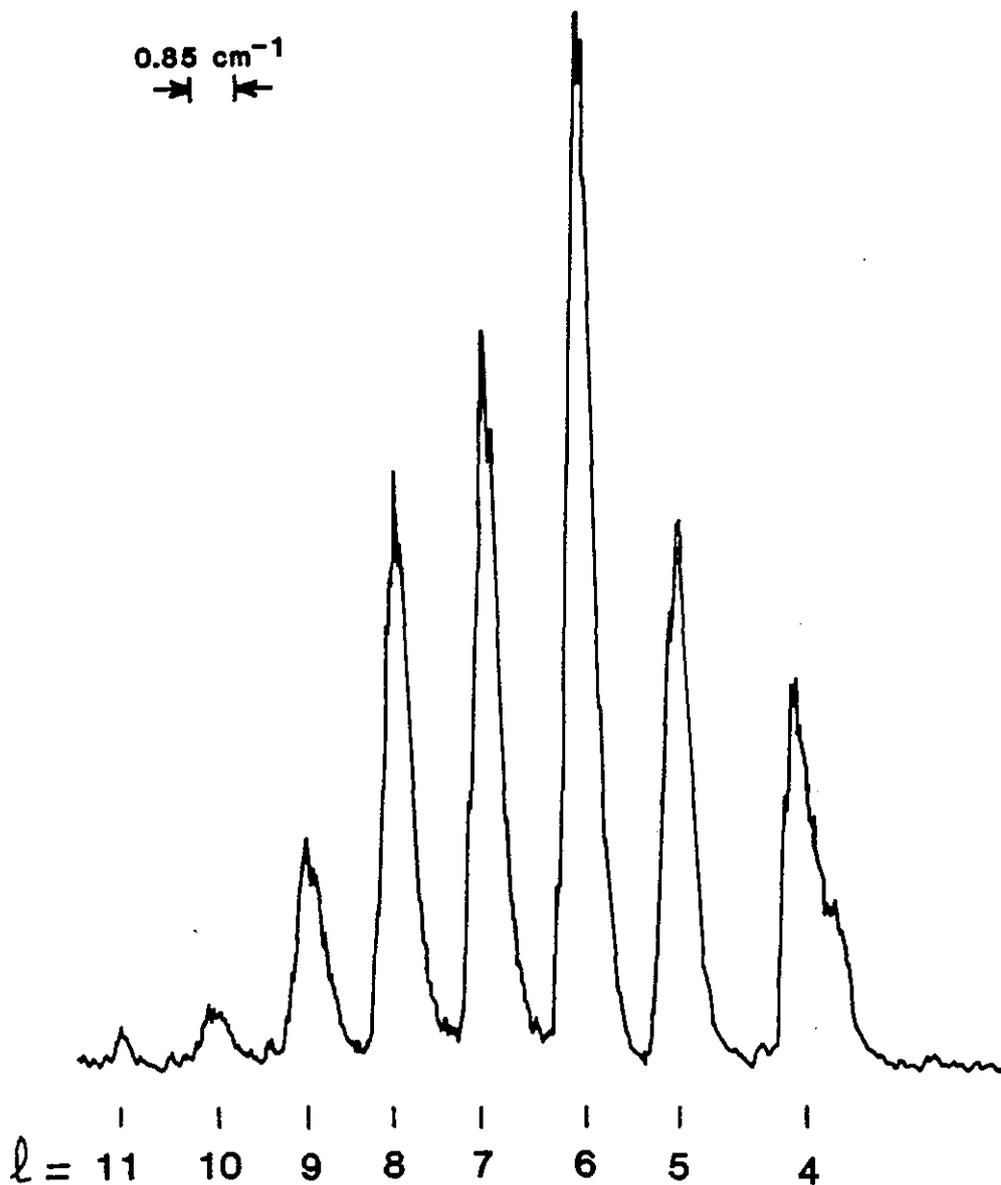


Figure IV.6 : Spectre d'excitation du baryum $6s6p \rightarrow 6snk$ obtenu en présence d'un champ de 1000 Vcm^{-1} au voisinage de la multiplicité $n=12$. La détection est réalisée en excitant les états $6p_{1/2}nk$ autoionisants et en analysant les ions qu'ils donnent. La numérotation des résonances correspond aux valeurs de l obtenues après le débranchement du champ.

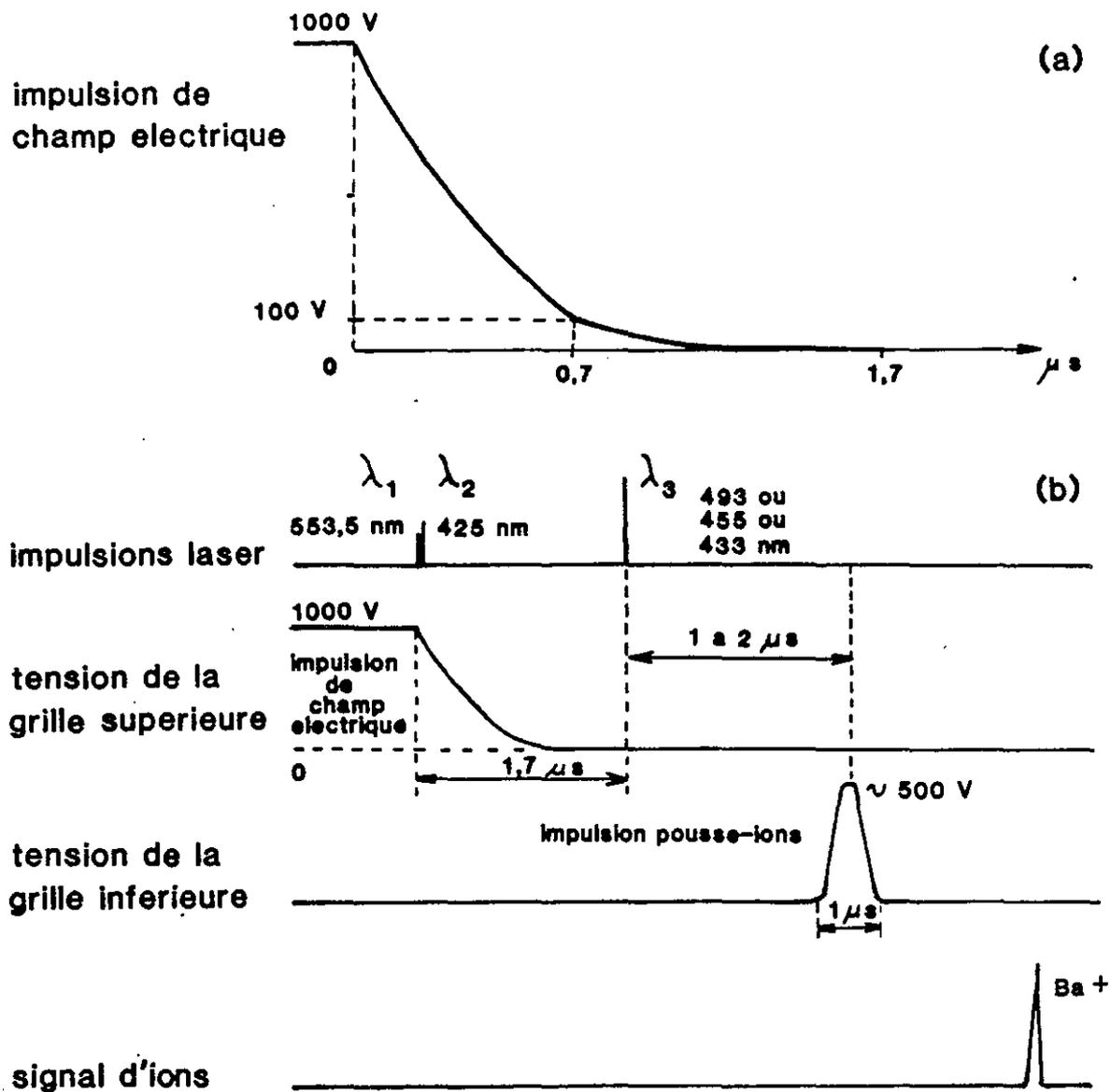


Figure IV.7 : Profil temporel de l'impulsion de champ électrique (a) et séquence temporelle des impulsions laser et de champ électrique (b).

nouveaux du montage.

1.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

L'ensemble du montage, four, enceinte et spectromètre de masse par mesure de temps de vol est le même que celui décrit au chapitre II. Nous décrivons ici l'impulsion de champ électrique utilisée pour réaliser l'excitation des niveaux Stark. Nous donnons ensuite les caractéristiques des lasers à colorants utilisés et finalement nous précisons la méthode de détection choisie dans cette expérience.

1.2.1. La méthode de débranchement adiabatique du champ

1.2.1.1. *L'impulsion de champ électrique*

Ses caractéristiques temporelles doivent être bien choisies ainsi que les instants où sont tirées les différentes impulsions laser. La figure (IV.7a) montre l'allure de l'impulsion de champ électrique. Sa valeur maximale est choisie entre 1000 et 2000 Vcm^{-1} selon la valeur n que l'on considère. En environ 600 ns cette valeur est diminuée de 90%, puis en $\sim 1\mu\text{s}$ supplémentaire on atteint la valeur zéro. Nous verrons dans le paragraphe suivant que l'on remplit ainsi les conditions d'adiabaticité. L'impulsion est positive et est appliquée sur la grille supérieure de la zone d'interaction (fig.II.11). Le générateur d'impulsion qui a été fabriqué au laboratoire est un dispositif utilisant des transistors à avalanche.

1.2.1.2. *La condition d'adiabaticité*

La difficulté expérimentale de la méthode réside dans la mise en oeuvre d'une impulsion de champ électrique dont la décroissance doit être suffisamment lente pour vérifier la condition d'adiabaticité tout au long du diagramme Stark.

La résolution spectrale des sources laser que nous utilisons est de l'ordre $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Pour exciter de façon sélective un niveau du diagramme Stark et un seul, le champ électrique doit atteindre la valeur de 300 Vcm^{-1} au moins (fig. IV.4). Pour que les fonctions d'onde des niveaux $6s_{nk}$ soient suffisamment "contaminées" par les états s ou d , on a utilisé un champ électrique toujours supérieur à 1000 Vcm^{-1} . C'est cette valeur que l'on choisira dans les calculs d'ordres de grandeur.

Le problème consiste à réduire ce champ électrique suffisamment lentement pour que l'état de l'atome évolue adiabatiquement en fonction du champ et en un temps inférieur à la durée de vie du niveau Stark de départ ($\sim 10\mu\text{s}$). Nous allons établir cette condition, sur le

champ électrique F , plus précisément sur son évolution temporelle caractérisée par dF/dt .

Appelons $H(t)$, la partie du hamiltonien du système à un électron dépendant du temps, par l'évolution du champ électrique $F(t)$. $H(t)$ s'écrit dans ce cas :

$$H(t) = -ez F(t)$$

où z est la projection du vecteur position de l'électron sur l'axe du champ électrique. La perturbation induite par le terme $H(t)$ que l'on supposera assez faible est caractérisée par le coefficient α_{ij} défini par :

$$\alpha_{ij} = \frac{\langle j | \frac{dH}{dt} | i \rangle}{h\omega_{ij}} \quad (IV.1)$$

où $|i\rangle$ et $|j\rangle$ sont les fonctions d'ondes perturbées de deux états proches i et j . $h\omega_{ij}$ est l'énergie qui sépare les deux états. Le coefficient α_{ij} est une fréquence qui caractérise l'évolution du système sous l'effet de la variation du champ. L'évolution libre du système, c'est-à-dire sans champ, est caractérisé par la fréquence ω_{ij} . Il nous reste à écrire que le système évolue plus lentement sous l'effet de la perturbation dH/dt que naturellement [17] soit :

$$|\alpha_{ij}| \ll \omega_{ij} \quad (IV.2)$$

La condition sur la dérivée temporelle du champ électrique F s'écrit :

$$\left| \langle i | e z \cdot \frac{dF}{dt} | j \rangle \right| \ll h\omega_{ij}^2 \quad (IV.3)$$

Dans l'annexe B on trouvera une démonstration de cette inégalité. Cette condition doit être vérifiée à tout instant, tout au long de la décroissance du champ. Pour fixer un ordre de grandeur de dF/dt nous allons calculer cette grandeur lorsque les états i et j sont très proches en énergie c'est à dire en champ quasi-nul. Leur énergie est donnée par une loi de Rydberg $-R/(n-\delta)^2$ où δ est leur défaut quantique qui est faible. Leurs fonctions d'onde sont en première approximation les fonctions d'onde de l'hydrogène atomique de même nombre quantique principal n et moment orbital l . Considérons le cas de deux états de Rydberg consécutifs n, l et $n, l+1$, ce qui correspond à la plus petite différence d'énergie.

Une bonne approximation de l'élément de matrice $\langle n, l | e z \cdot dF/dt | n, l+1 \rangle$ est donnée par :

$$\left| \langle n, l | e z \frac{dF}{dt} | n, l+1 \rangle \right| \sim \left| e \left(\frac{dF}{dt} \right)_{F=0} \cdot \langle n, l | z | n, l+1 \rangle \right| \quad (IV.4)$$

Puisque $\langle n, l | z | n, l+1 \rangle = 3/2 n^2 a_0$ pour l'hydrogène on peut écrire :

$$\left| \langle n, l | e z \frac{dF}{dt} | n, l+1 \rangle \right| \sim \left| e \left(\frac{dF}{dt} \right)_{F=0} \right| \cdot \frac{3}{2} n^2 \cdot a_0 \quad (IV.5)$$

où a_0 est le rayon de Bohr.

L'écart d'énergie $h\omega_{ij}$ vaut dans ce cas :

$$h\omega_{ij} = - \frac{R}{(n - \delta_{l+1})^2} + \frac{R}{(n - \delta_l)^2} = \frac{2R}{n^3} (\delta_l - \delta_{l+1}) \quad (IV.6)$$

et puisque δ_l et $\delta_{l+1} \ll n$ la condition (IV.5) se traduit sur (dF/dt) par :

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{F=0} \ll \frac{8}{3} \frac{R^2}{h e a_0} \frac{1}{n^8} (\delta_l - \delta_{l+1})^2 \quad (IV.7)$$

Au voisinage du multiplet $n=10$, lorsque l est supérieur à 7, l'écart des défauts quantiques $\delta_{l+1} - \delta_l$ est estimé à quelques 10^{-4} [3], ce qui donne une décroissance temporelle du champ de :

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{F=0} \ll 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ u.a.} \quad (IV.8)$$

c'est-à-dire une décroissance de 100 Vcm^{-1} par microseconde. La condition que nous venons d'établir est draconienne puisque l'on a considéré la zone du diagramme Stark où les états sont les plus proches en énergie. Expérimentalement il suffit qu'elle soit vérifiée dans la zone où le champ est presque nul.

Nous allons maintenant décrire les excitations laser dont la séquence des tirs est montrée sur la figure (IV.7b).

1.2.2. Les excitations optiques

1.2.2.1. Les sources laser

L'expérience fait intervenir trois excitations successives utilisant à chaque fois un faisceau laser à colorant. La première correspond à la transition $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$ à $\lambda_1=553,5$ nm. La seconde excitation permet d'exciter l'atome depuis l'état $6s6p \ ^1P_1$ vers un

niveau $6s_{nk}$ du diagramme Stark. La longueur d'onde de la transition $6s6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s_{nk}$ aux environs de 428 nm est fournie par un laser à colorant de résolution 2,5 GHz. Les lasers ont été décrits en détail au chapitre II. On rappelle qu'un retard optique permet de séparer temporellement les deux impulsions laser de ~ 10 ns. Environ 30 ns après le tir de la seconde impulsion laser, le champ électrique commence à décroître. Une fois le champ électrique débranché adiabatiquement, une troisième impulsion laser (λ_3) permet d'exciter le cœur $6s$ de l'état $6s_{nl}$ vers les niveaux $6p$ ou $6d$. Nous avons d'abord étudié les excitations à un photon :

$$6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_jnl \quad j=1/2, 3/2$$

en balayant le laser de la troisième excitation au voisinage des transitions ioniques à un photon de Ba^+ :

$$6s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2} \quad \text{à } \lambda_3 \sim 493 \text{ nm}$$

et

$$6s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2} \quad \text{à } \lambda_3 \sim 455 \text{ nm.}$$

Nous avons ensuite étudié les excitations :

$$6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_jnl \quad (j=3/2, 5/2)$$

au voisinage des transitions ioniques à deux photons :

$$6s_{1/2} \rightarrow 6d_{3/2} \quad \text{à } \lambda_3 \sim 436 \text{ nm}$$

et

$$6s_{1/2} \rightarrow 6d_{5/2} \quad \text{à } \lambda_3 \sim 433 \text{ nm.}$$

Le faisceau laser (λ_3) utilisé est fourni par un oscillateur à colorant réalisé au laboratoire identique à celui qui est décrit au chapitre II (fig.II.8). Il est pompé par un laser à excimère $XeCl^*$ commercial (Questek modèle 2240) de longueur d'onde 308 nm et d'intensité 150 mJ par impulsion à 10 Hz. Les colorants que nous avons utilisés sont la coumarine 500 pour le faisceau de longueur d'onde ~ 493 nm, la coumarine 460 pour le faisceau de longueur d'onde ~ 455 nm, et la coumarine 440 pour les faisceaux de longueur d'onde ~ 436 ou ~ 433 nm. L'oscillateur est suivi d'un étage d'amplification qui permet d'obtenir une énergie de ~ 2 mJ par impulsion. La durée de l'impulsion est de 15 ns, sa largeur spectrale de 2,5 GHz. Une énergie d'environ 50 à 100 μ J dans le cas des séries $6p_{nl}$ et de 200 à 500 μ J pour les séries $6d_{nl}$ est suffisante et ne sature pas les transitions.

1.2.2.2. Sélection du niveau Stark $6snk$

Pour accorder la longueur d'onde laser sur la transition $6s6p \rightarrow 6snk$ on regarde lors d'une expérience préliminaire le signal Ba^+ d'autoionisation obtenu à partir de l'excitation $6s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ du cœur. On dispose pour cela d'un quatrième laser à colorant à ~ 493 nm, pompé par le laser à excimère dont la cavité est de type Littman. Cette impulsion est tirée 10 ns après l'impulsion laser (λ_2) peuplant le niveau $6snk$. Le spectre obtenu dans ces conditions est montré sur la figure (IV.6).

1.2.2.3. Etalonnage du laser d'excitation du cœur

La calibration en longueur d'onde est donnée par le signal de transmission d'un interféromètre de type Fabry-Pérot de 1 cm^{-1} d'intervalle spectral comme dans les expériences précédentes. La mesure de la longueur d'onde utilise des raies de référence de l'atome de baryum qui sont enregistrées simultanément sur le spectre. Pour la série $6p_{1/2}nl$ il s'agit de la transition à deux photons $6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 11d 1D_2$ dont l'énergie vaut $40483,579 \text{ cm}^{-1}$ [18]. La raie est fine et se situe à une dizaine de cm^{-1} de la zone étudiée. Cette raie est enregistrée en l'absence des deux premiers faisceaux laser (553,5 ou 428 nm) et en l'absence du champ électrique, dans le domaine de longueur d'onde correspondant.

Pour la série $6p_{3/2}nl$, on utilise la transition à un photon $6s6p 1P_1 \rightarrow 6s 10d 1D_2$ dont l'énergie vaut $21938,075 \text{ cm}^{-1}$ [18,19]. La raie est obtenue en l'absence du second faisceau laser à 428 nm et en absence du champ électrique et se situe à une dizaine de cm^{-1} de la zone étudiée.

Les séries $6d_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$ ont été étudiées simultanément. La raie de référence correspond à la transition à un photon $6s^2 1S_0 \rightarrow 5d^2 1D_2$, d'énergie $23062,06 \text{ cm}^{-1}$ [20]. la raie est enregistrée en absence des deux premiers faisceaux laser (553 et 428 nm) et en absence du champ électrique.

1.2.3. Dispositif de détection

La détection des états doublement excités de grand moment angulaire consiste à enregistrer le signal d'ions Ba^+ d'autoionisation. Deux processus en compétition régissent la durée de vie des états de grand moment angulaire : l'autoionisation et la déexcitation radiative.

L'autoionisation produit des électrons et des ions Ba^+ dans des états excités. Les schémas a des figures (IV.8) et (IV.9) indiquent les différentes voies d'autoionisation possibles pour chacune des séries étudiées. Il s'agit des premiers états excités de l'ion Ba^+ .

La désexcitation radiative permet à l'atome de perdre son énergie en émettant des photons principalement par des transitions mettant en jeu l'électron le plus interne. Les schémas b des

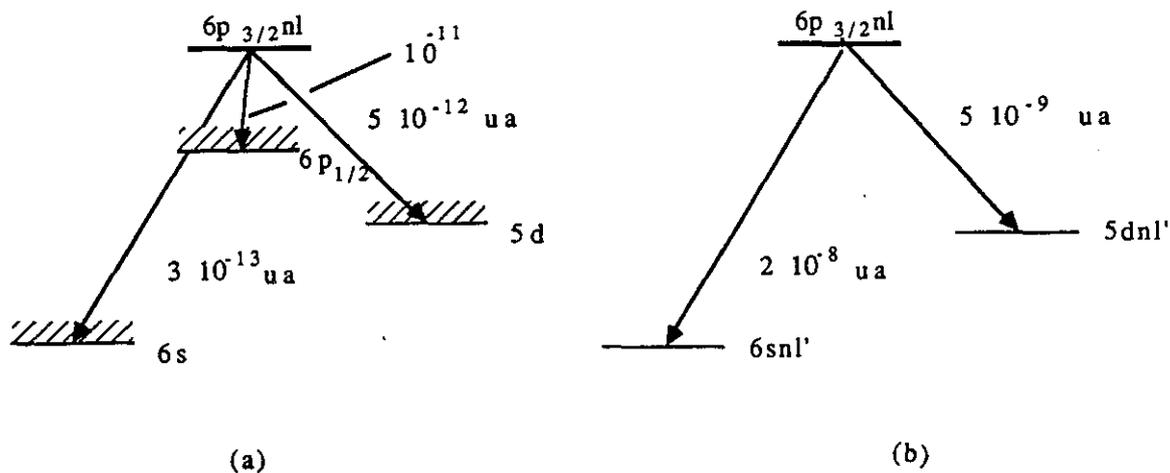


Figure IV.8 : Taux d'autoionisation (a) et de déexcitation radiative (b) pour un état $6p_{3/2}nl$, $n=10, l=7$.

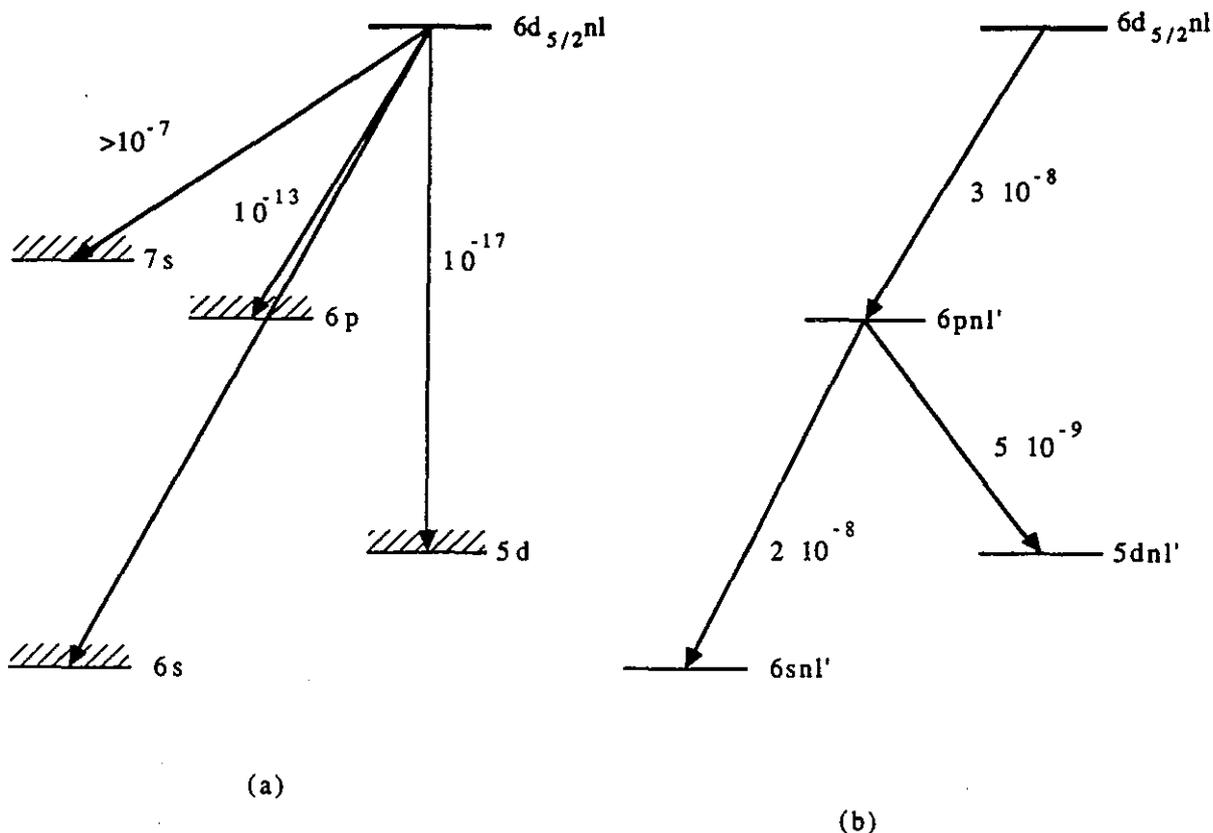


Figure IV.9 : Taux d'autoionisation (a) et de déexcitation radiative (b) pour un état $6d_{5/2}nl$, $n=10, l=7$.

figures (IV.8) et (IV.9) montrent les voies possibles de désexcitation de l'état initial, et les probabilités correspondantes. Ces cascades successives aboutissent aux états finaux de l'atome $6s_{1/2}nl$ mais aussi aux états $5d_{3/2}nl$ et $5d_{5/2}nl$ qui sont "métastables" vis à vis de l'émission spontanée. Les atomes dans l'état $5d_{5/2}nl$ finissent par s'autoioniser.

Les deux processus sont en compétition. Lorsque le moment orbital l augmente la probabilité d'autoionisation diminue et le processus de désexcitation par cascades radiatives devient prépondérant [1][21]. Néanmoins une partie des états obtenus par désexcitation radiative s'autoionisent finalement et dans les expériences nous obtenons toujours un signal d'ions Ba^+ , signature du processus d'excitation :

$$6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_jnl \quad j=1/2 \text{ ou } 3/2$$

ou

$$6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_jnl \quad j=3/2 \text{ ou } 5/2$$

Remarque : On peut estimer en utilisant les calculs de taux d'autoionisation (annexe A) que les processus de désexcitation radiative l'emportent sur les processus d'autoionisation lorsque $l \geq 7$ pour les séries $6pnl$ et $l \geq 9$ pour les séries $6dnl$. La présence du niveau $7s$ tout près du niveau $6d$ dans le spectre d'ions Ba^+ explique le taux d'autoionisation plus important des séries $6dnl$.

L'analyse du signal d'ions Ba^+ offre une bonne détection de l'excitation puisqu'aucun autre signal d'ions Ba^+ parasite n'apparaît (signal sur fond noir). Ceci est dû au fait que le champ électrique présent au moment de l'excitation $6s6p \rightarrow 6snk$ a aussi pour effet de chasser tous les ions présents dans la zone d'interaction, avant la troisième excitation.

Les ions Ba^+ sont poussés vers le détecteur à travers le spectromètre de masse par mesure de temps de vol grâce à une impulsion de champ positive appliquée sur la grille inférieure (fig.II.11). Le détecteur utilisé, ainsi que le mode d'accumulation des données sont les mêmes que ceux que nous avons présentés dans le chapitre II.

Les spectres sont obtenus en enregistrant la variation du signal Ba^+ en fonction de la longueur d'onde de la troisième source laser (λ_3) que l'on fait varier continument. Simultanément, le signal de transmission de l'interféromètre de type Fabry-Pérot est enregistré.

Remarque: Vue l'intensité du troisième laser aucun signal de résonance Ba^{++} n'est observé pour les transitions ioniques $6s \rightarrow 6p$ ou $6s \rightarrow 6d$ ce qui nous a conduit à utiliser les raies de référence mentionnées plus haut.

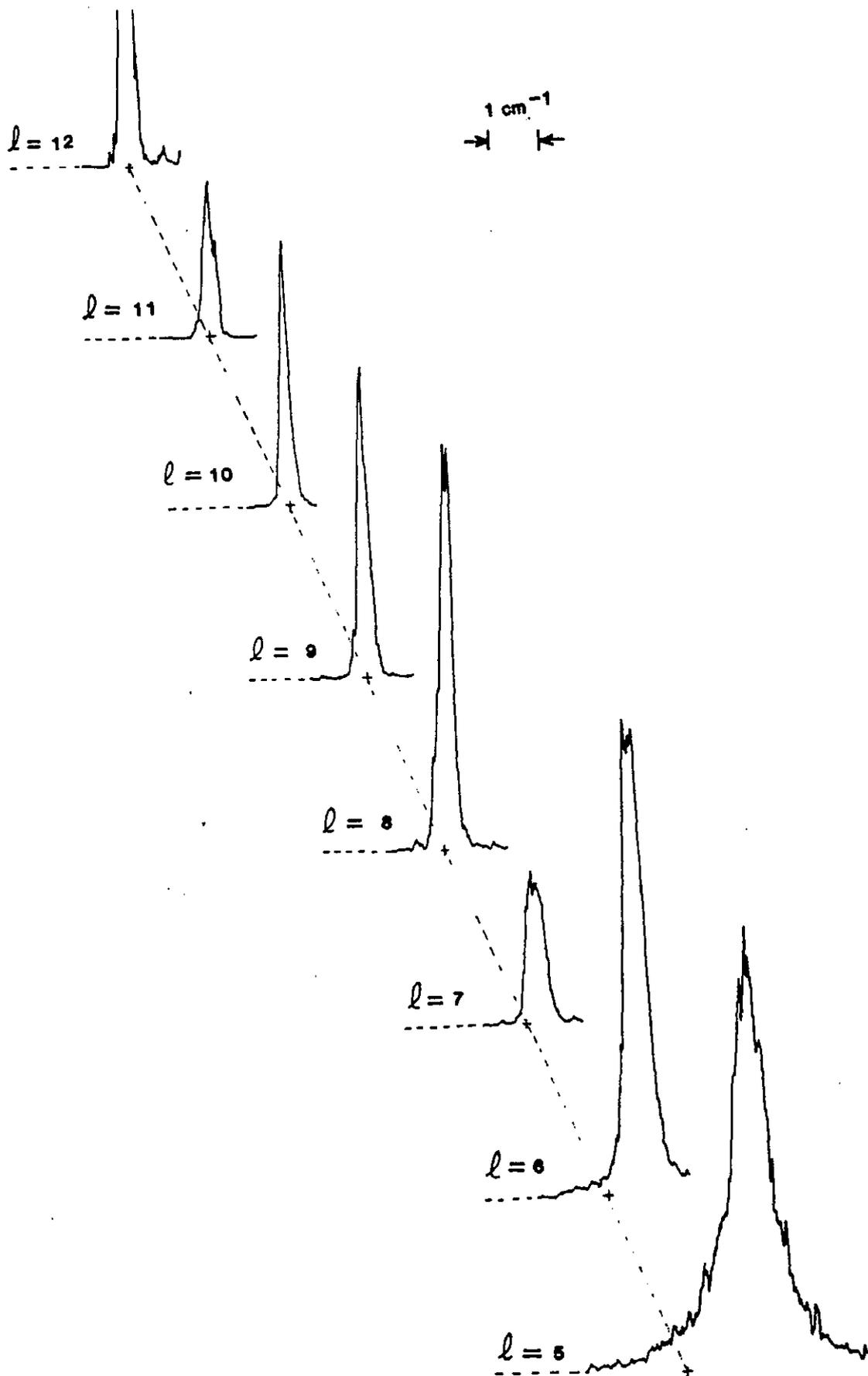


Figure IV.10 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{1/2}nl$ du baryum pour $n=13$ et $l=5, 6, \dots, 12$.
 La ligne en pointillés indique la position de la raie ionique $6s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$.

1.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce paragraphe est consacré à la description des résultats expérimentaux et à la présentation des spectres obtenus pour les séries $6p_{1/2}nl$, $6p_{3/2}nl$, $6d_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$ lorsque n varie de 10 à 15 et l de 5 à $n-1$. Nous discutons brièvement de leurs propriétés. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'un développement théorique permet d'interpréter quantitativement l'ensemble des résultats observés.

1.3.1. Résultats expérimentaux concernant les séries $6p_{1/2}nl$ ($n=13$ et $5 \leq l \leq n-1$).

Un travail très complet de Jones et Gallagher [3] a été effectué sur cette série. Les enregistrements que nous présentons pour $n=13$ permettent de comparer nos résultats aux leurs et de vérifier l'efficacité de notre système pour produire des états de grand moment angulaire l par débranchement adiabatique du champ. Les spectres présentent une seule résonance de quelques 0.1 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur, qui se déplace vers le rouge lorsque le moment orbital l augmente. La position de la résonance tend vers la position de la raie ionique, qui est indiquée sur la figure (IV.10) par la ligne en pointillés.

L'énergie du photon absorbée $h\nu$ est égale à la différence d'énergie de l'état final et de l'état initial. On a :

$$h\nu = E(6p_{1/2}nl) - E(6s_{1/2}nl) \quad (\text{IV.9})$$

Chaque état, initial et final, appartient à une série de Rydberg convergeant vers l'état de l'ion d'énergie $E(6s_{1/2})$ ou $E(6p_{1/2})$. Leurs énergies s'écrivent :

$$E(6s_{1/2}nl) = E(6s_{1/2}) - \frac{1}{2(n-\delta_l)^2} \quad (\text{IV.10})$$

et

$$E(6p_{1/2}nl) = E(6p_{1/2}) - \frac{1}{2(n-\delta'_l)^2} \quad (\text{IV.11})$$

Les spectres expérimentaux confirment que les défauts quantiques δ_l et δ'_l des deux séries sont très faibles. La quantité $h\nu$ peut donc s'écrire facilement en fonction de δ_l et δ'_l :

$$h\nu = E(6p_{1/2}) - E(6s_{1/2}) - \frac{(\delta'_l - \delta_l)}{n^3} \quad (\text{IV.12})$$

Les données expérimentales donnent accès à la quantité $\delta'_l - \delta_l$ qui est reportée sur la figure (IV.28). Cette quantité est négative ce qui implique que : $\delta'_l < \delta_l$. Le défaut quantique diminue ici avec la taille du cœur, ce qui confirme qu'il n'est pas dû à la pénétration de l'électron externe dans le cœur mais à la polarisation du cœur par cet électron.

L'ensemble des spectres expérimentaux montrent que la largeur spectrale des niveaux excités décroît avec le moment orbital de $l=5$ à 8 et que la largeur observée pour $l \geq 8$ est limitée par la résolution instrumentale. L'étude des largeurs d'autoionisation menée par Jones et Gallagher par une méthode d'élargissement par saturation a permis de mesurer cette décroissance jusque $l=10$.

Remarque : Une des difficultés de l'expérience est de bien ramener à une valeur nulle le champ électrique, ceci pour exciter de manière bien sélective un seul état $6s_{nl}$. Notre dispositif de générateur d'impulsions nous permet d'ajuster cette valeur nulle. Un des critères utilisés est l'obtention d'un pic de résonance unique lors de la prise des spectres $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{1/2}nl$.

1.3.2. Résultats expérimentaux concernant la série $6p_{3/2}nl$ ($11 \leq n \leq 15$ et $l=5$ à $n-1$)

L'ensemble des spectres qui ont été réalisés pour des valeurs de n variant de 11 à 15 et de l variant de 6 à $n-1$ est présenté sur les figures (IV.11 à 15). Ils ont été obtenus en faisant varier continuellement la longueur d'onde du laser à ~ 455 nm sur un domaine d'environ 30 cm^{-1} .

Les spectres expérimentaux $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ présentent une structure à quatre pics résolus lorsque le moment angulaire l est inférieur à 7 . La structure évolue progressivement vers une structure à deux composantes ($l=7$ à 9) puis à une seule ($l \sim 10$) non résolue.

Sur chaque spectre on a indiqué la position qu'aurait la raie ionique $\text{Ba}^+ 6s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ par une ligne pointillée. On observe donc que les structures observées sont situées de part et d'autre de cette position. Au fur et à mesure que le moment orbital l augmente les résonances se rapprochent de la position de la raie ionique. La largeur des pics est ~ 1 cm^{-1} lorsque l vaut 6 et diminue rapidement pour atteindre la résolution du laser (0.1 cm^{-1}) lorsque l est égal à 10 . La position des résonances en fonction du nombre quantique principal n est illustrée sur la figure (IV.16) pour $l=7$. On est ici à la limite de la résolution de la structure à quatre pics que l'on observe encore pour $n=11$.

L'évolution des spectres (fig. IV.11 à 15) est similaire à celle des spectres des séries $6p_{1/2}nl$, quant aux largeurs des raies et aux écarts à la position de la raie ionique. On observe cependant quatre composantes, au lieu d'une seule pour le cas de la série $6p_{1/2}nl$.

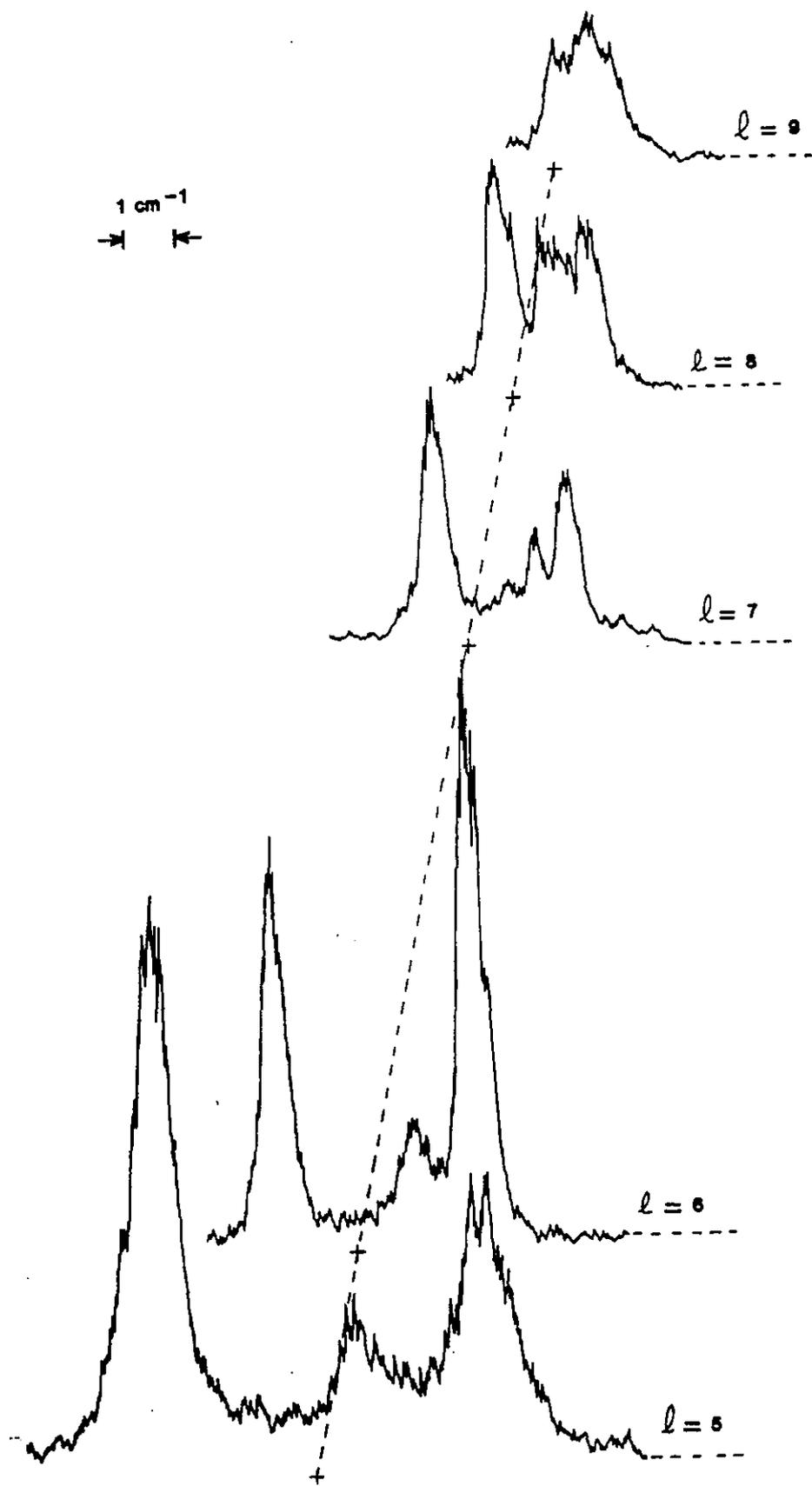


Figure IV.11 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ du baryum pour $n=11$ et $l=5, 6, \dots, 9$.
 La raie ionique $6s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ est indiquée en pointillés.

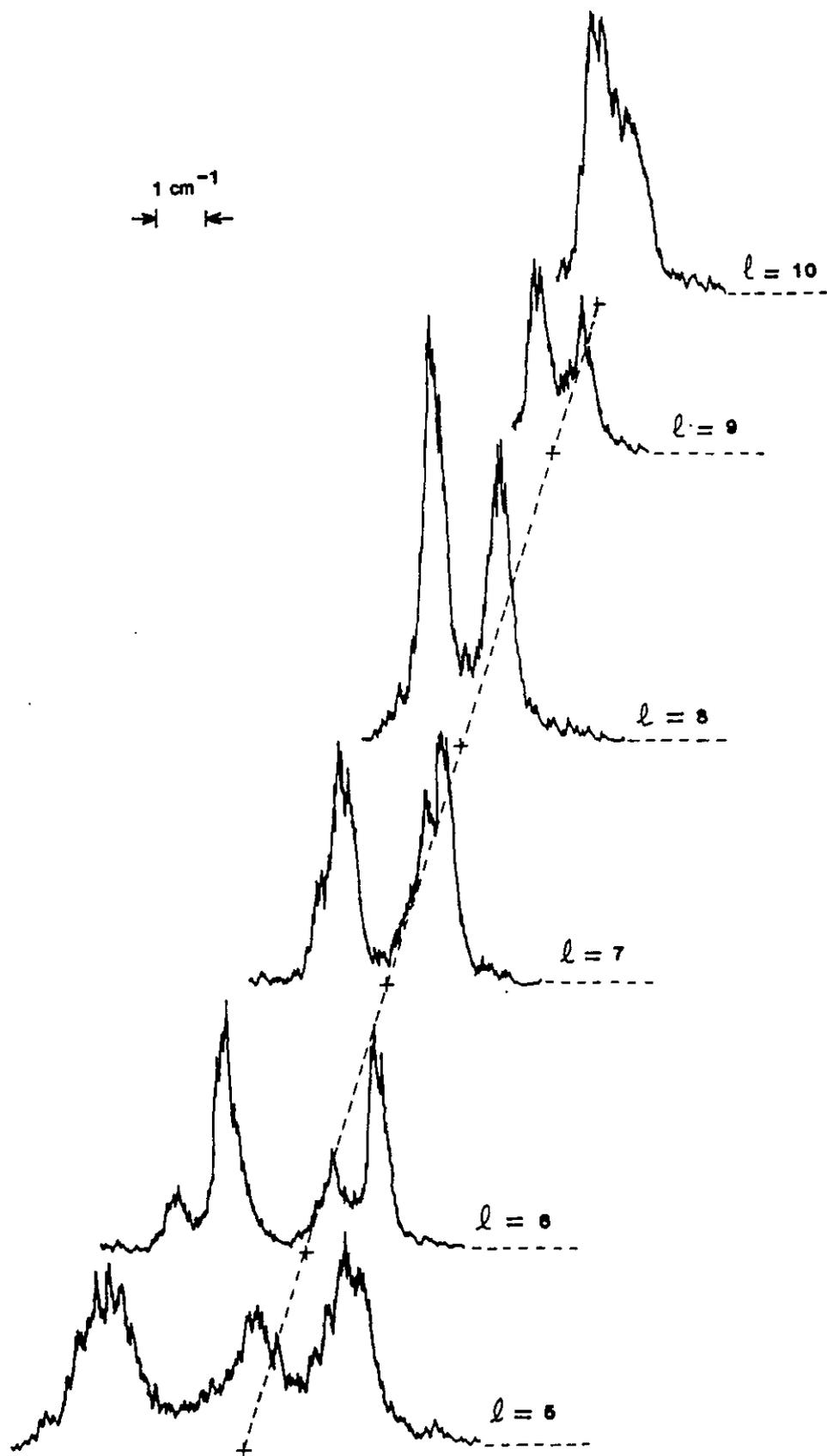


Figure IV.12 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ pour $n=12$ et $l=5, 6, \dots, 10$.

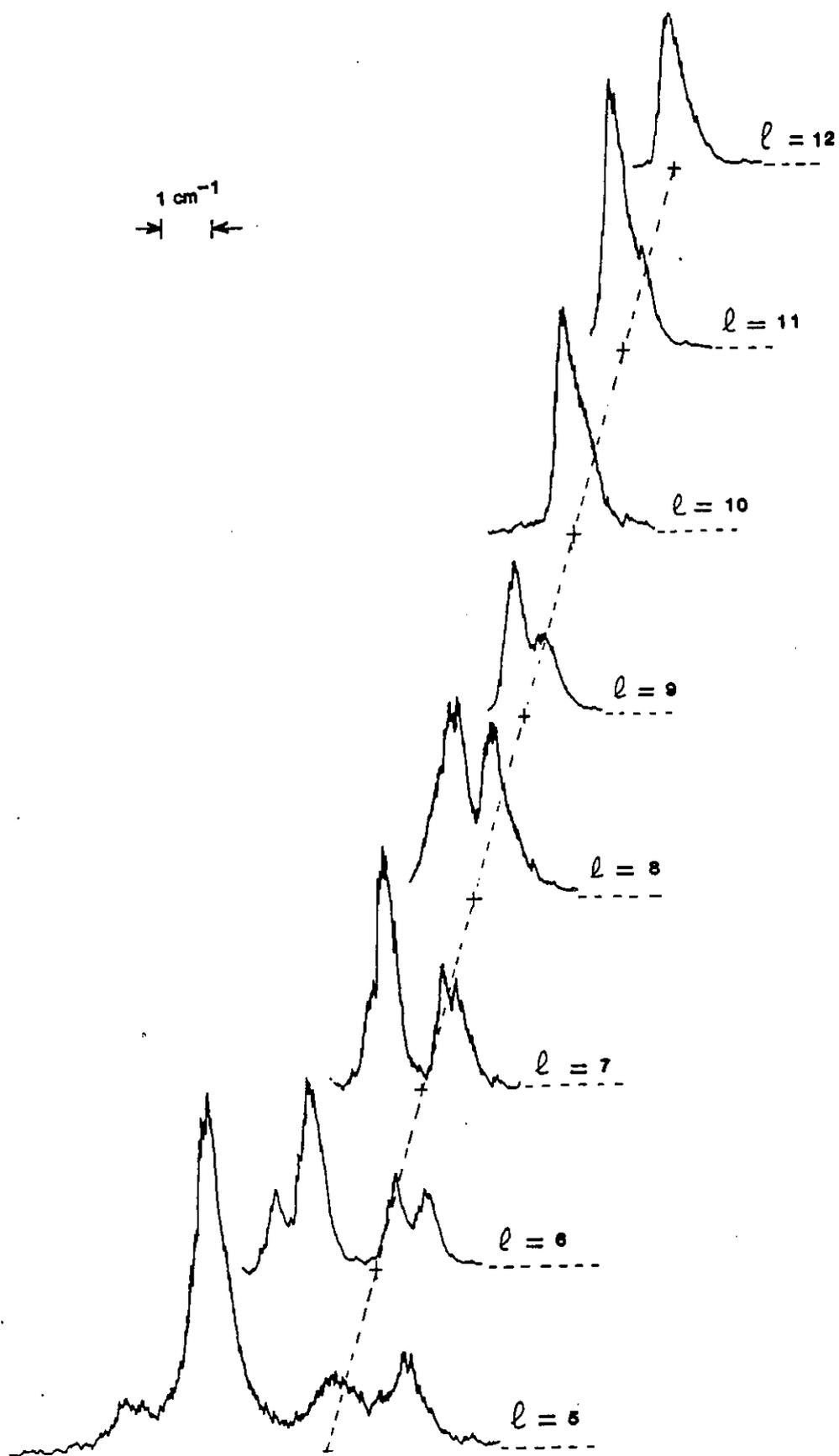


Figure IV.13 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ pour $n=13$ et $l=5, 6, \dots, 12$.

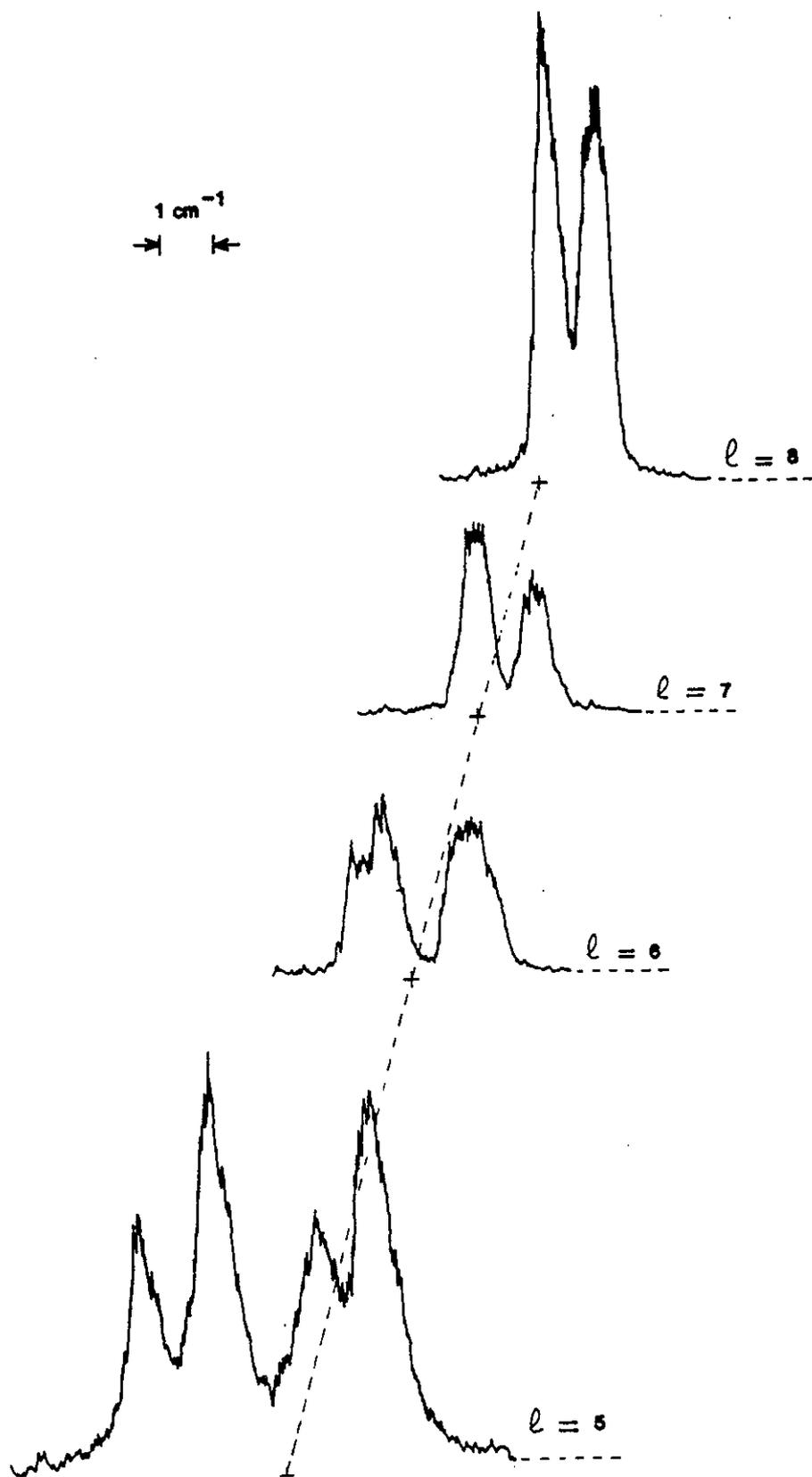


Figure IV.14 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ pour $n=14$ et $l=5, 6, \dots, 8$.

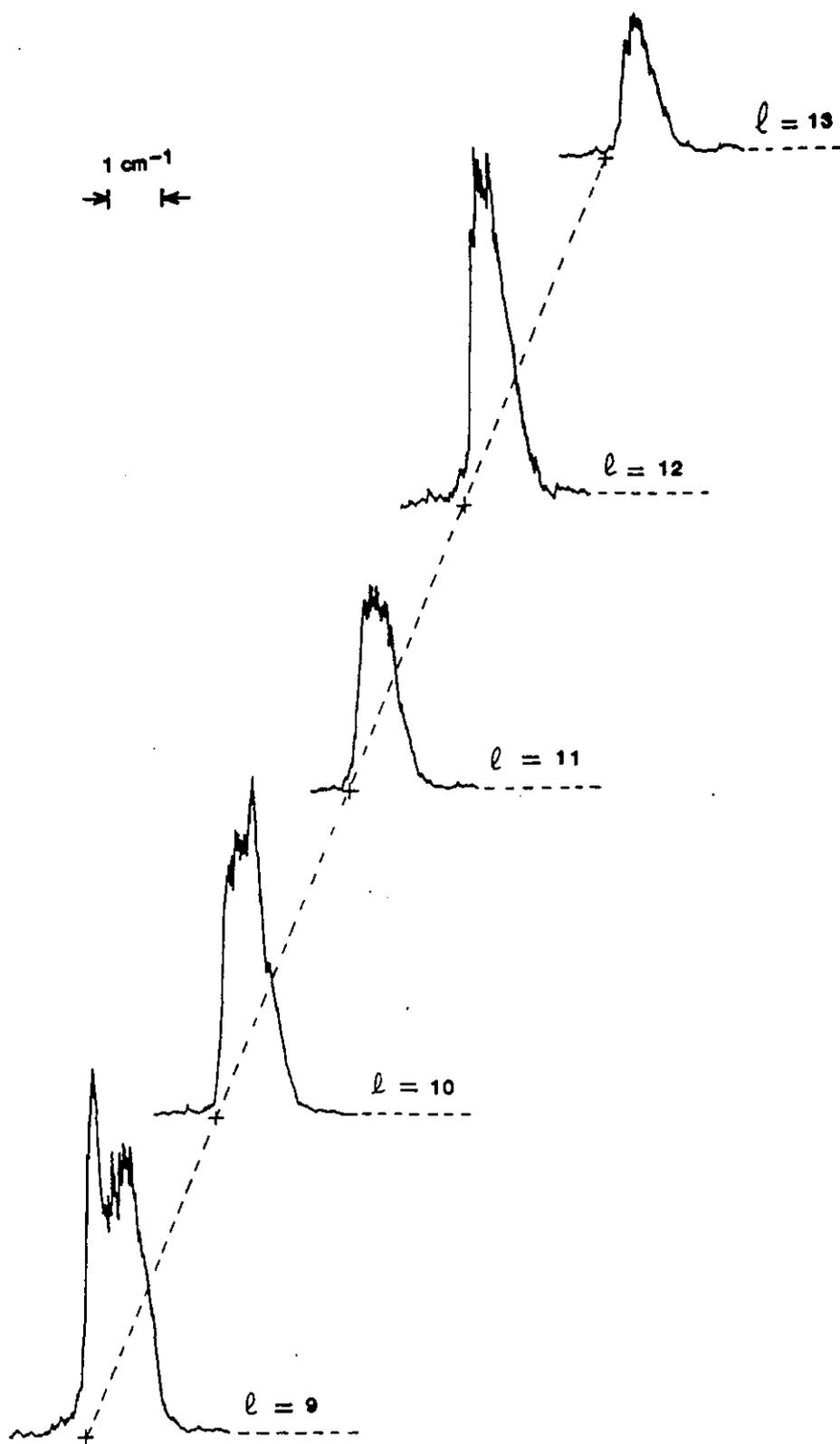


Figure IV.14 suite : spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ pour $n=13$ et $l=9, 10, \dots, 13$.

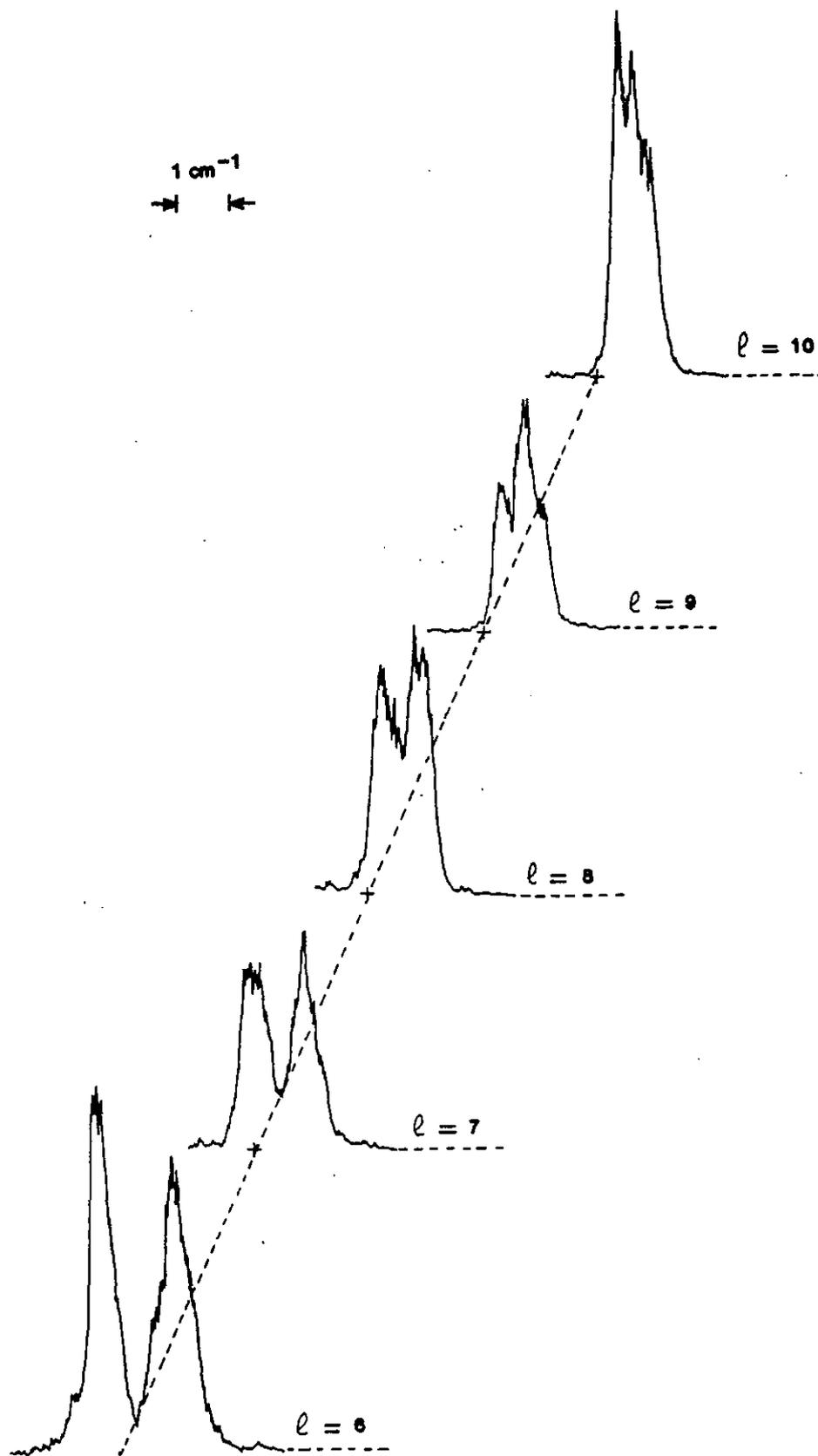


Figure IV.15 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}n'l \rightarrow 6p_{3/2}n'l$ pour $n=15$ et $l=6, \dots, 10$.

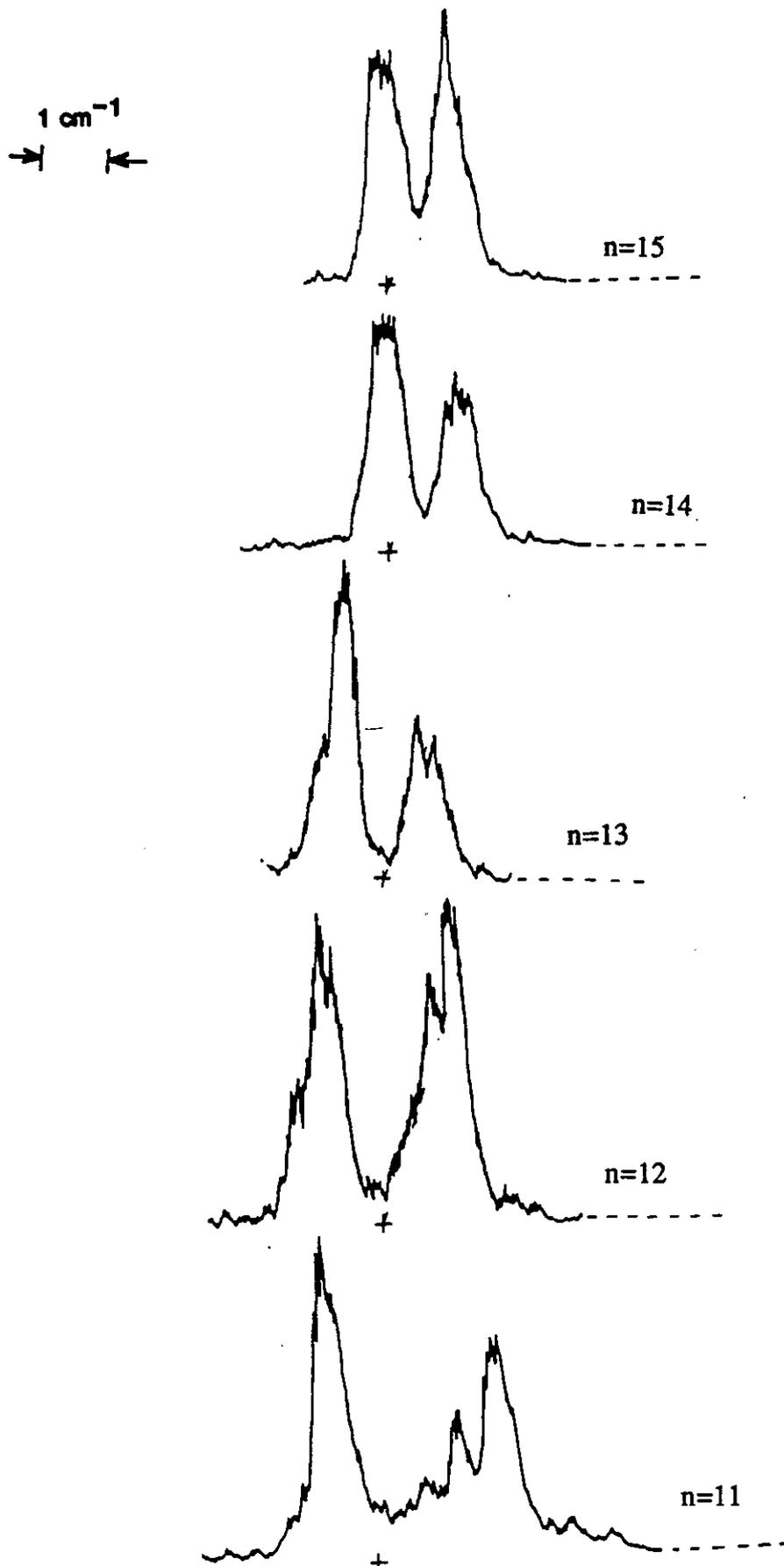


Figure IV.16 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6p_{3/2}nl$ pour $n=11$ à 15 et $l=7$.

Cet effet est dû au couplage des moments j_1 de l'électron interne et l de l'électron externe qui conduit à $2j_1 + 1$ résonances. Nous verrons dans la partie 2 que les niveaux de la série $6p_{1/2}nl$ restent dégénérés.

1.3.4. Résultats concernant les séries $6d_jnl$ ($j=3/2, 5/2$ et $11 \leq n \leq 14$ et $5 \leq l \leq n-1$)

Les résultats expérimentaux qui concernent les séries $6d_jnl$ ($j=3/2, 5/2$) sont présentés sur les figures (IV.17 à 21). Nous nous sommes essentiellement polarisés sur l'étude de la série $6d_{5/2}nl$ dont les spectres présentent en général un bien meilleur rapport signal sur bruit. Nous avons aussi enregistré un petit nombre de spectres de la série $6d_{3/2}nl$ (fig. IV.21) qui présentent beaucoup d'analogies avec ceux de la série $6d_{5/2}nl$.

Dans la suite de ce paragraphe nous allons présenter l'ensemble des résultats concernant les séries $6d_{5/2}nl$ que nous avons étudiées. Le nombre des structures que nous observons varie de un à cinq. Pour les faibles valeurs de n et de l ($n=11$ et $l=5$ ou 6) nous observons cinq résonances assez larges. Lorsque le moment orbital l de l'électron externe augmente, on n'observe plus que deux pics de 0.5cm^{-1} de largeur, qui s'approchent de la position qu'aurait la raie ionique $6s_{1/2} \rightarrow 6d_{5/2}$. Cette position est signalée par une ligne en traits pointillés sur les figures. Chaque pic a une largeur supérieure à la résolution expérimentale qui est de $\sim 0,15\text{ cm}^{-1}$. Nous verrons au paragraphe 2 que chaque pic contient alors plusieurs résonances qui se recouvrent et que l'expérience ne permet pas de résoudre. La largeur spectrale de chaque résonance décroît au fur et à mesure que le moment orbital l augmente.

Dans ces expériences, comme dans celles des séries $6p_{3/2}nl$, nous observons l'effet du couplage j_1-l entre les deux électrons. Pour la série $6d_{5/2}nl$ nous devrions observer $2j_1+1=6$ résonances. Nous observons cinq résonances au maximum ce qui laisser supposer que deux composantes dues au couplage ne sont pas résolues, ou que l'une des composantes n'est pas excitée.

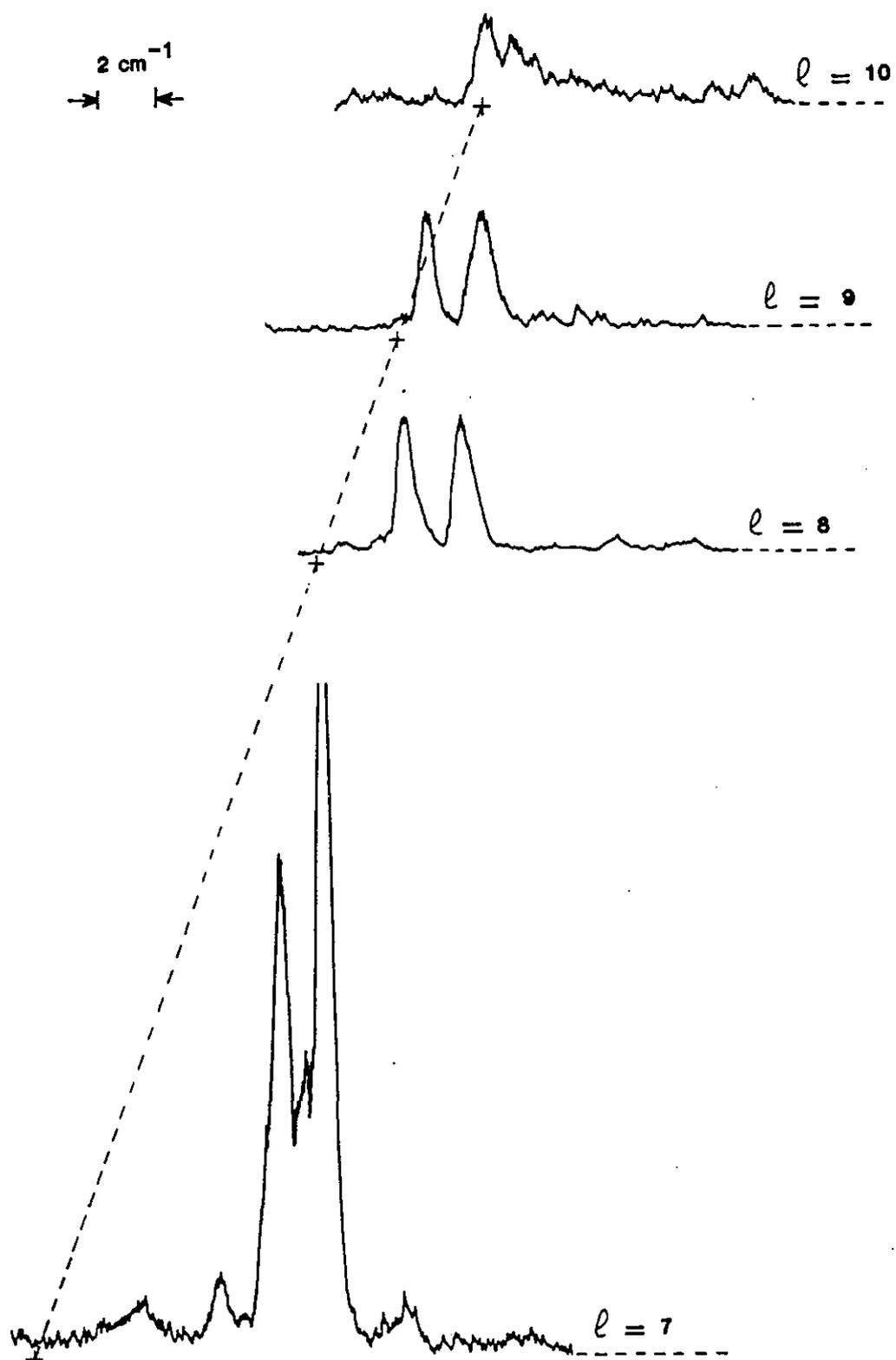


Figure IV.17 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ du baryum pour $n=11$ et $l=7, \dots, 10$.
 La raie ionique $6s_{1/2} \rightarrow 6d_{5/2}$ est indiquée en pointillés.

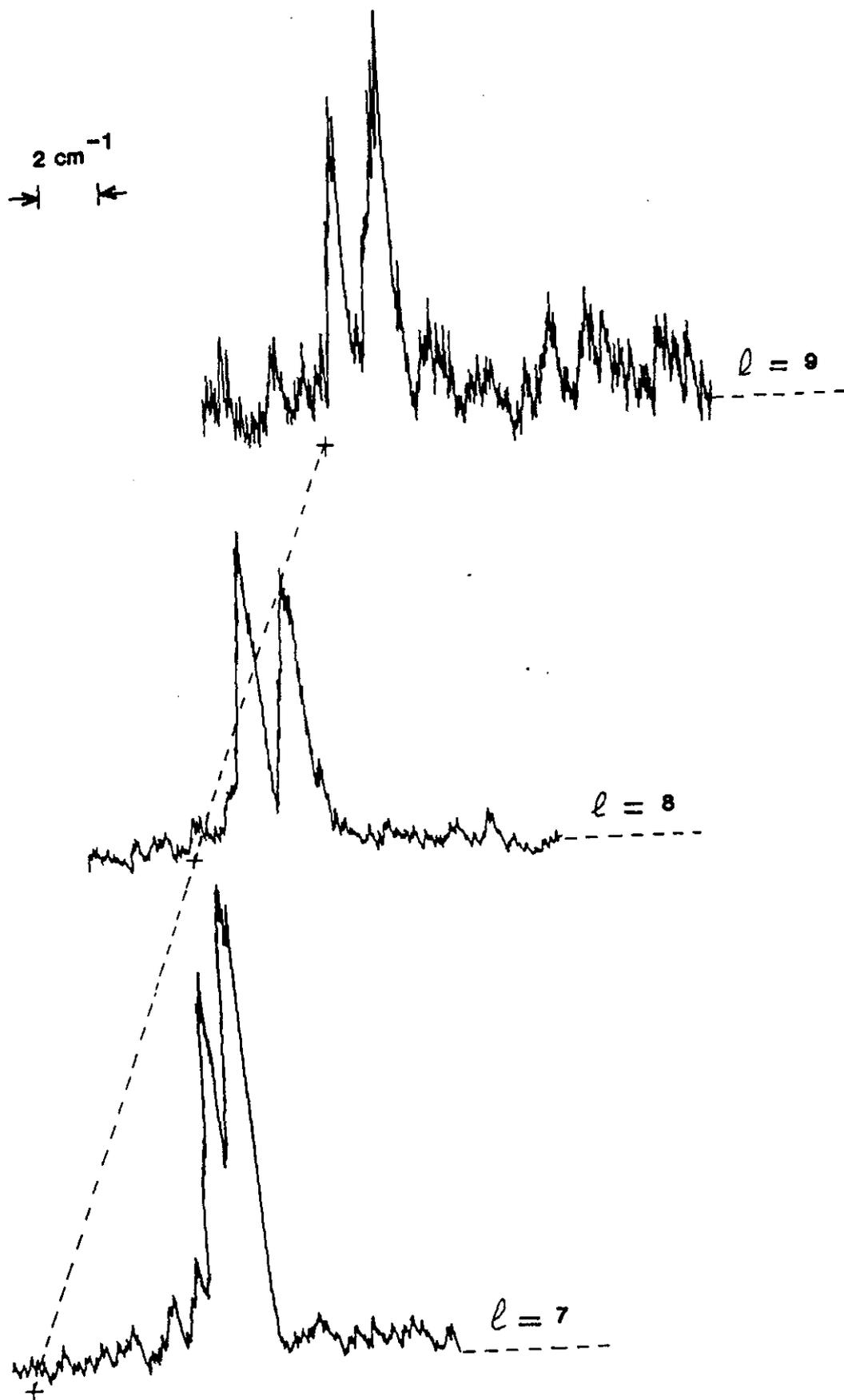


Figure IV.18 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ pour $n=12$ et $l=7, \dots, 9$.

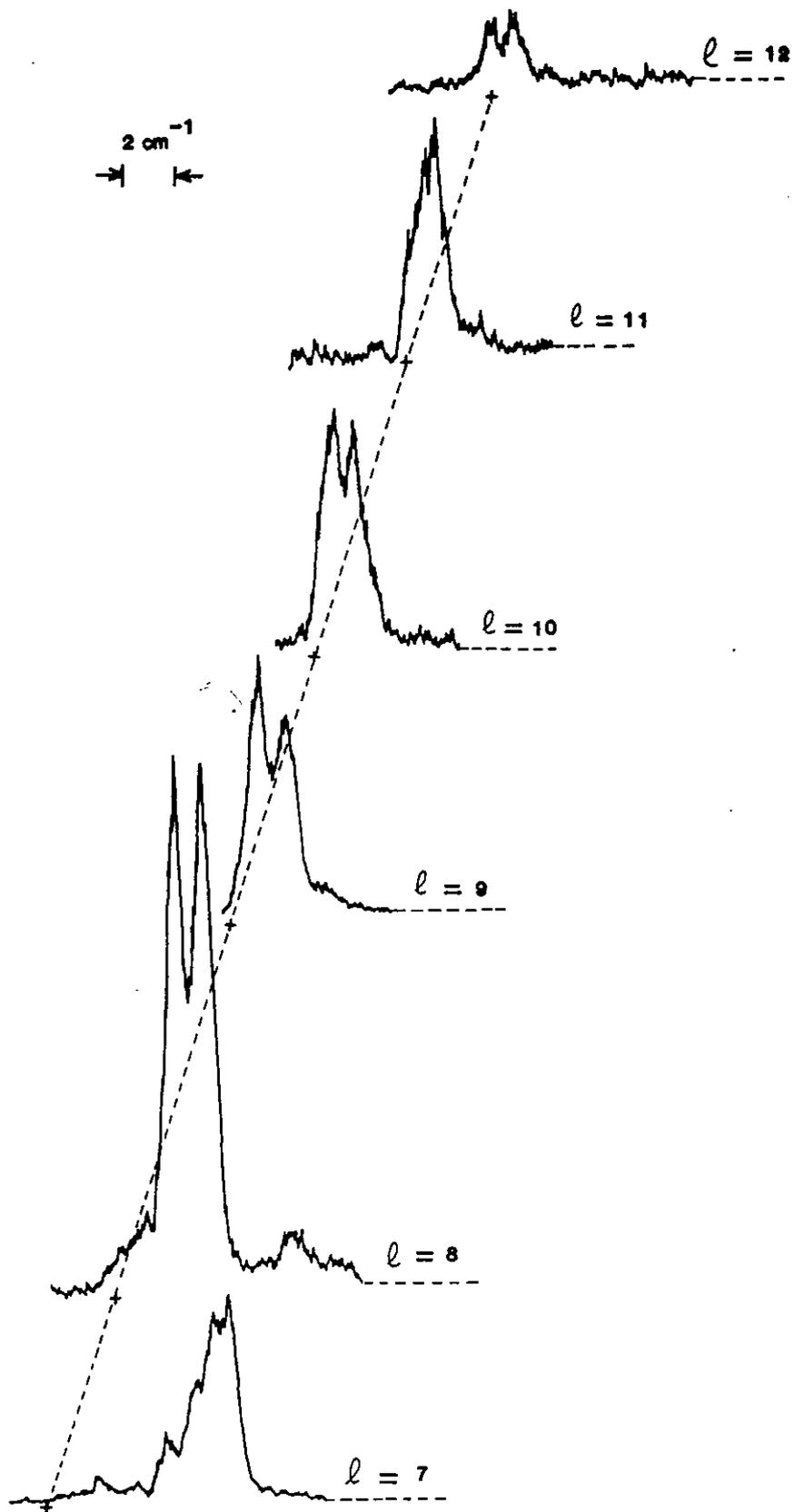


Figure IV.19 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ pour $n=13$ et $l=7, \dots, 12$.

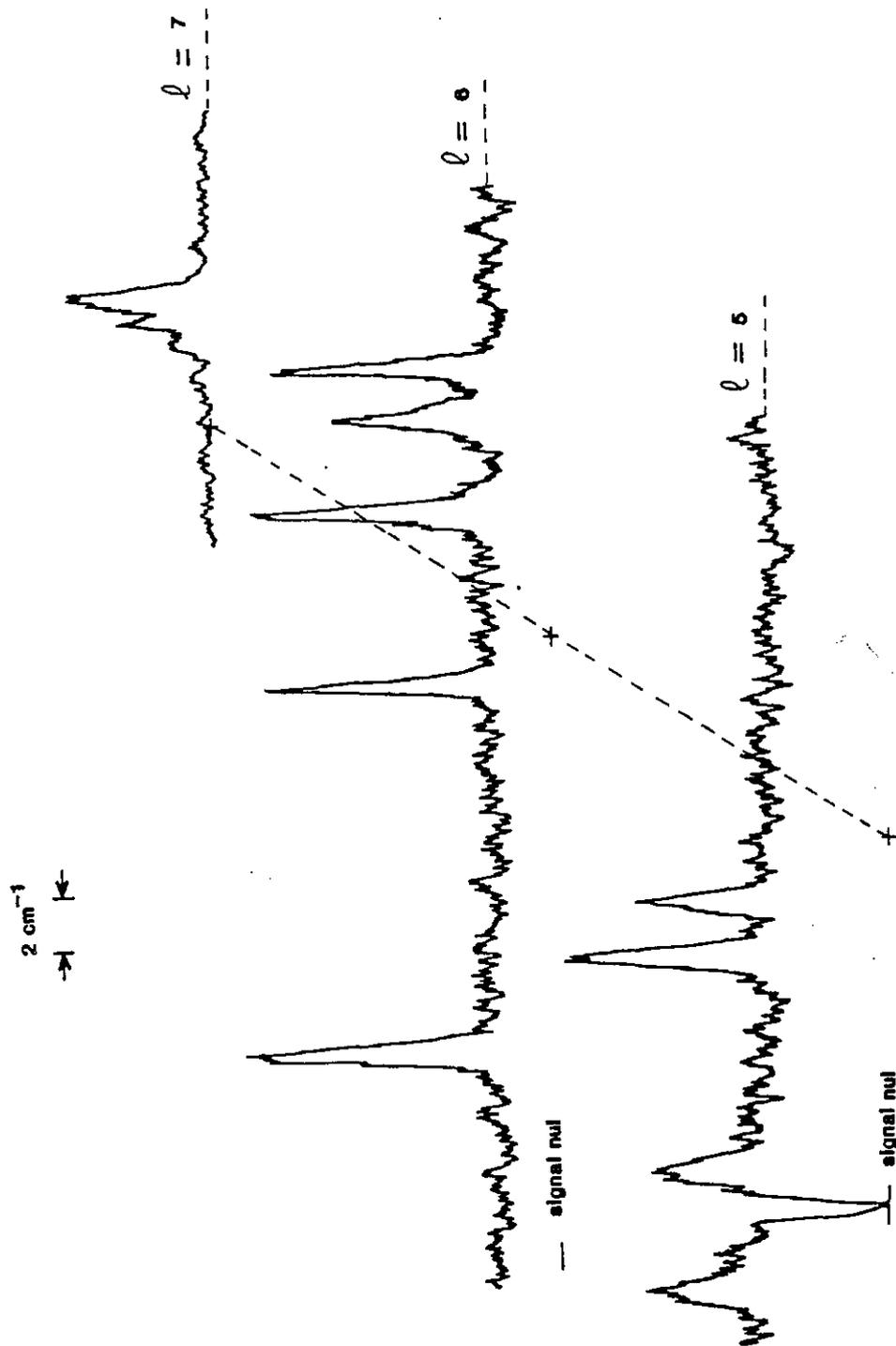


Figure IV.20 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ pour $n=14$ et $l=5, \dots, 7$.

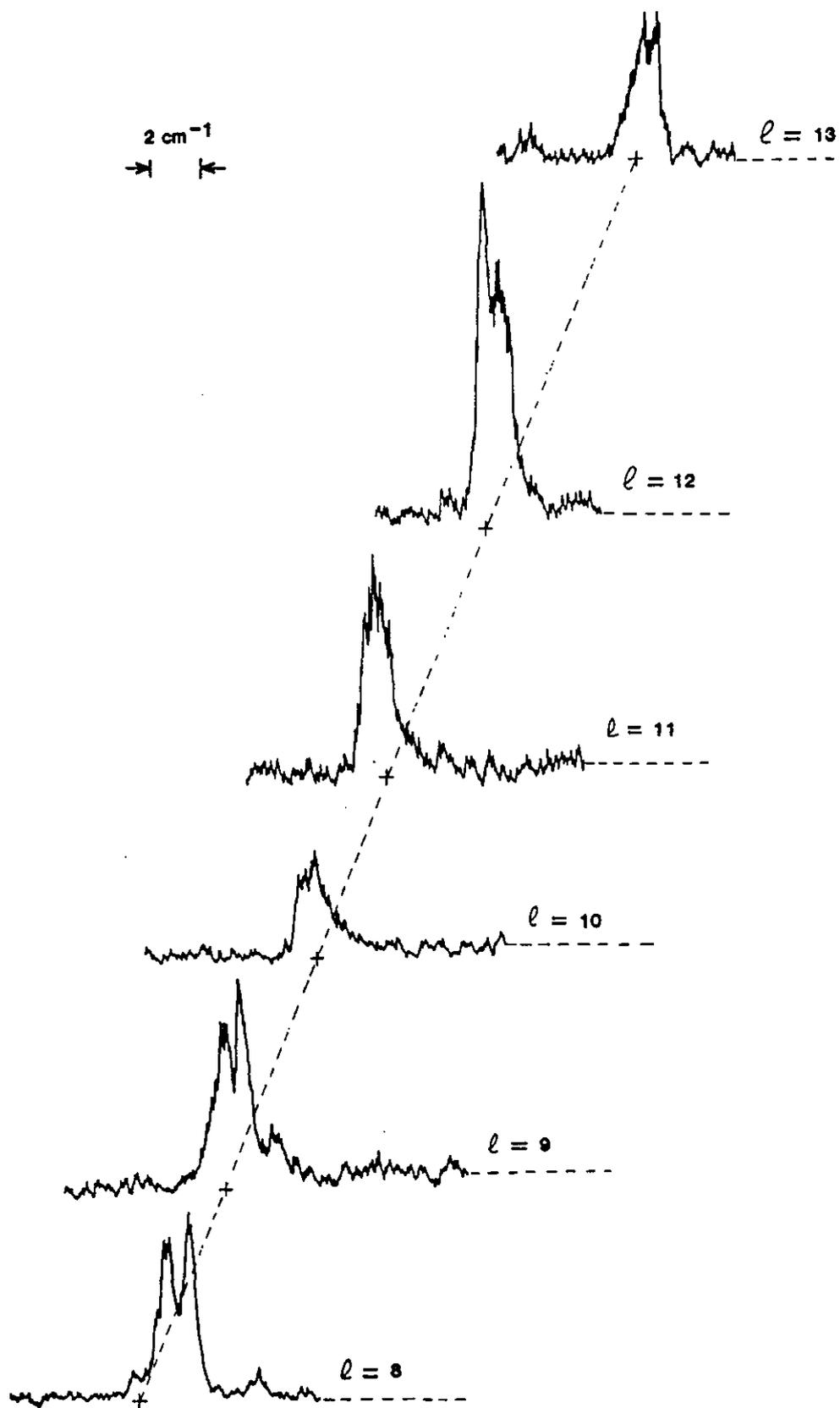


Figure IV.20 suite : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ pour $n=14$ et $l=8, \dots, 13$.

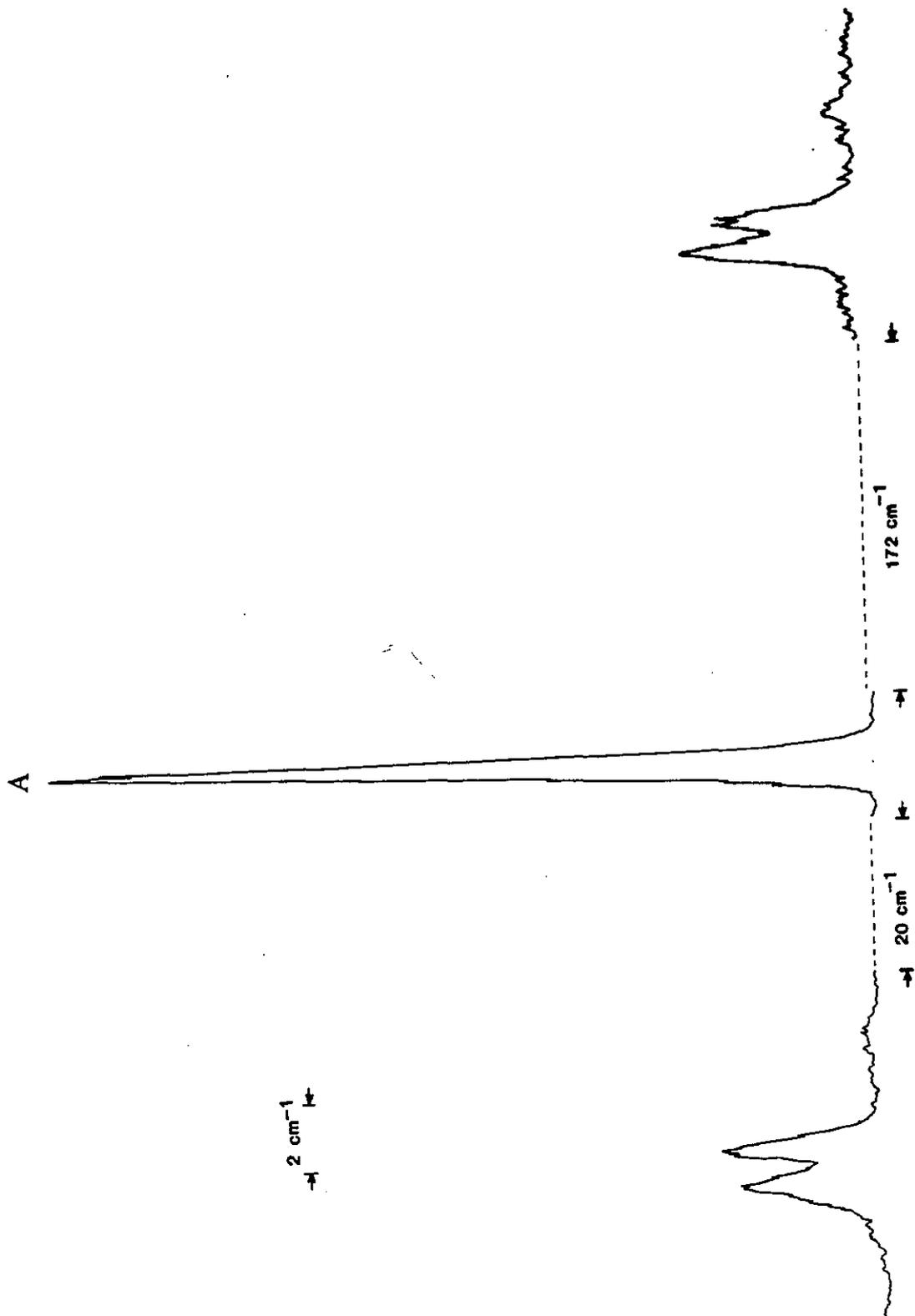


Figure IV.21 : Spectres d'excitation $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{3/2}nl$ et $6s_{1/2}nl \rightarrow 6d_{5/2}nl$ pour $n=13$ et $l=8$. A est la raie de référence $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 5d^2 \ ^1D_2$.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS

En résumé l'ensemble de ces expériences fait apparaître des effets qui traduisent une corrélation électronique correspondant à l'effet de polarisation du cœur. Elle se solde par trois caractéristiques importantes :

- un déplacement des niveaux par rapport à la position de la raie ionique qui diminue avec n et l .
- une largeur spectrale des états qui diminue lorsque le moment angulaire l augmente.
- l'apparition de plusieurs pics de résonance.

Tous ces effets sont dûs au couplage j_1-l entre les deux électrons excités.

Dans cette partie, nous développons un traitement de type perturbatif qui nous permet d'interpréter les positions des résonances observées. Nous partons d'un modèle où les électrons sont indépendants. L'état de départ est décrit par le produit d'un état de ion Ba^+ ($6s$, $6p$ ou $6d$) par un état de Rydberg de l'hydrogène $n l$. La corrélation entre les deux électrons est traitée par une méthode perturbative, prenant en compte les termes multipolaires d'interaction, inspirée de celle dite de Heisenberg [22,23].

Les notations suivantes que nous adoptons dans ce paragraphe sont les suivantes: tout ce qui est relatif à l'électron le plus interne sera indiqué par le chiffre 1, $n_1, l_1, j_1...$ L'électron externe sera indiqué par le chiffre 2, $n_2, l_2, j_2...$ Cette notation est celle utilisée dans les références [24 à 27].

2.1. ORDRE ZERO : ETATS AUTOIONISANTS DE GRAND MOMENT ANGULAIRE DECRITS DANS UN MODELE A ELECTRONS INDEPENDANTS

Le hamiltonien à deux électrons décrivant le système donné au chapitre II par l'équation (II.7) contient trois termes :

$$H_1 = - \Delta_1/2 + V(r_1) + A \cdot I_1 \cdot s_1 \quad (IV.13)$$

qui décrit l'électron le moins excité soumis au potentiel $V(r_1)$ caractérisant l'interaction entre le cœur doublement chargé et l'électron,

$$H_2 = - \Delta_2/2 + \mathcal{V}(r_2) \quad (IV.14)$$

où $\mathcal{V}(r_2) = V(r_2) + 1/r_2$ est la partie du hamiltonien traitant l'électron le plus excité soumis à un potentiel central $\mathcal{V}(r_2)$ qui contient les effets attractifs du cœur doublement chargé, auquel on enlève le potentiel créé par une charge ponctuelle. A grande distance $\mathcal{V}(r_2)$ prend la forme en

$-1/r_2$. En effet le cœur chargé Ba^+ apparaît alors comme une charge ponctuelle. Le dernier terme est:

$$H_c = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \quad (IV.15)$$

qui permet de prendre en compte l'interaction coulombienne répulsive des deux électrons excités.

Dès que les rayons moyens $\langle r_1 \rangle$ et $\langle r_2 \rangle$ sont très différents ($\langle r_1 \rangle \ll \langle r_2 \rangle$) H_c perturbe peu le système à deux particules indépendantes décrit par H_1+H_2 et peut être traité comme une perturbation de H_1+H_2 . Nous rappelons ici l'énergie et les fonctions d'onde du système séparable décrit par H_1+H_2 . Le paragraphe suivant donne les propriétés du terme perturbatif H_c . Après quoi on peut calculer les corrections à l'énergie au premier et au deuxième ordre.

L'énergie à l'ordre zéro $E^{(0)}$ des deux électrons décrits par $n_1 l_1 j_1$ et $n_2 l_2$ est la somme de $E_1(n_1, l_1, j_1)$, énergie de l'électron interne, et de $E_2(n_2, l_2)$, l'énergie de l'électron externe. La fonction d'onde correspondante Ψ est le produit des fonctions d'onde individuelles $\phi_1(n_1, l_1, j_1, m_1)$ et $\phi_2(n_2, l_2, m_2)$. Le caractère central des potentiels $V(r_1)$ et $\mathcal{V}(r_2)$ permet de séparer les parties radiale et angulaire et ϕ_1 et ϕ_2 s'écrivent :

$$\phi_1 = R_{n_1 l_1}(r_1) \cdot \zeta_{l_1 j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) \quad (IV.16)$$

et

$$\phi_2 = R_{n_2 l_2}(r_2) \cdot Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (IV.17)$$

avec $R_{n_1 l_1}(r_1)$ et $R_{n_2 l_2}(r_2)$ les parties radiales des électrons, $\zeta_{l_1 j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1)$ la partie angulaire et de spin de l'électron 1 et $Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$ une harmonique sphérique pour la partie angulaire de l'électron 2.

E_1 et ϕ_1 caractérisent l'état de l'ion Ba^+ (n_1, l_1, j_1, m_1). Pour le baryum les énergies sont connues expérimentalement [19] et les fonctions d'onde ont été calculées numériquement par une méthode de potentiel paramétrique [27].

E_2 et ϕ_2 décrivent l'électron de Rydberg n_2, l_2, m_2 . L'écart du potentiel purement coulombien en $-1/r_2$ du potentiel $\mathcal{V}(r_2)$ introduit un écart d'énergie à l'énergie de l'hydrogène atomique et un déphasage à la fonction d'onde correspondante caractérisés par le paramètre δ_c appelé défaut quantique de pénétration. Comme nous l'avons rappelé au paragraphe 1, le paramètre δ_c est très faible lorsque le moment angulaire orbital de l'électron de Rydberg est grand. La différence d'énergie qu'il introduit est négligeable devant les observations expérimentales. Nous ferons l'hypothèse que δ_c est nul. L'énergie et la fonction d'onde de l'électron externe

sont alors celles de l'hydrogène atomique dont les formes analytiques simples sont connues [24 page 15] :

$$E_2 = -\frac{1}{2n_2} \text{ (u.a)} \quad (\text{IV.18})$$

$$R_{n_2 l_2}(r_2) = \frac{1}{(2l_2+1)!} \sqrt{\frac{(n_2+l_2)!}{(n_2-l_2)! 2n_2}} \cdot \left(\frac{2}{n_2}\right)^{3/2} \cdot e^{-r/n_2} \cdot \left(\frac{2r}{n_2}\right)^{l_2} \cdot F(l_2+1-n_2, 2l_2+2, 2r/n_2) \quad (\text{IV.19})$$

avec F la fonction hypergéométrique dégénérée [22]. Cette approximation permet des calculs analytiques, compte tenu des nombreuses propriétés établies pour les harmoniques sphériques et les fonctions $R_{nl}(r)$ de l'hydrogène (voir par exemple [24, 30, 31]).

Pour simplifier l'écriture des fonctions d'onde, on désigne ϕ_1 et ϕ_2 par $|n_1 l_1 j_1 m_1\rangle$ et $|n_2 l_2 m_2\rangle$ puis leurs parties radiale et angulaire respectives par $|n_1 l_1\rangle$ et $|l_1 j_1 m_1\rangle$, et $|n_2 l_2\rangle$ et $|l_2 m_2\rangle$.

2.2. ANALYSE DU TERME D'INTERACTION ENTRE LES DEUX ELECTRONS

Pour traiter H_c à l'aide de la théorie des perturbations on est amené à diagonaliser la perturbation H_c dans chaque sous espace $\{|n_1 l_1 j_1 m_1, n_2 l_2 m_2\rangle\}$ des configurations dégénérées. L'expression de H_c est particulièrement simple lorsque la base choisie est adaptée aux symétries de H_c . Dans ce cas la perturbation est diagonale dans chaque sous-espace. Le choix de la base est guidé par les relations de commutation des différents opérateurs, hamiltoniens et moment angulaires. l_1 et l_2 sont les opérateurs de moment cinétique associés à chaque électron, j_1 est le moment angulaire total de l'électron 1. Les relations de commutation qu'ils vérifient sont: $[H_1, j_1] = 0$, $[H_2, l_2] = 0$, $[H_1, l_2] = 0$ et $[H_2, j_1] = 0$ puisque l'ensemble H_1+H_2 décrit les électrons indépendants. Il est facile de montrer que H_c ne commute ni avec l_1 , ni avec l_2 , ni avec j_1 [32]. Cependant il commute avec $L=l_1+l_2$ et avec les opérateurs de spin en particulier s_1 . Il apparaît clairement que l'opérateur de moment angulaire de couplage intermédiaire défini par $K=j_1+l_2$ commute simultanément avec les trois opérateurs H_1 , H_2 et H_c . Le choix de la base $|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM\rangle$ est tout indiqué car la perturbation H_c y est diagonale. M est le moment magnétique associé à K. On peut donc exprimer directement la correction à l'énergie du premier et du second ordre puisque la fonction d'onde n'est pas perturbée au premier ordre.

Compte tenu du fait que les fonctions d'onde du système à deux électrons sont des combinaisons symétriques et antisymétriques des fonctions $\phi_1(r_1) \cdot \phi_2(r_2)$ et $\phi_1(r_2) \phi_2(r_1)$ (principe de Pauli), pour traiter cet échange on doit, en toute rigueur, partir d'une base

complète $|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM_J\rangle$. La correction à l'énergie au premier ordre s'écrit alors :

$$E^{(1)} = J^d \pm K^e \quad (IV.20)$$

où J^d et K^e sont les intégrales de Coulomb directe et d'échange. Elles s'écrivent :

$$J^d = \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM_J | H_c | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM_J \rangle \quad (IV.21)$$

et

$$K^e = \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM_J | 1/r_{12} | n_2 l_2 j_2 n_1 l_1 j_1 JM_J \rangle \quad (IV.22)$$

On montrera ci-dessous que pour $n_2 > n_1$ et $l_2 > l_1$ l'intégrale d'échange K^e est très faible et négligeable. On peut alors traiter le problème sans avoir à tenir compte du principe de Pauli et en se limitant au couplage $(j_1 l_2)K$. Dans ce cas la perturbation au deuxième ordre à l'énergie $E^{(2)}$ est donnée par :

$$E^{(2)} = \sum_{\Psi_e} \frac{|\langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM | H_c | \Psi_e \rangle|^2}{E^{(0)}(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2) - E^{(0)}(\Psi_e)} \quad (IV.23)$$

où Ψ_e désigne tout état n'appartenant pas au sous espace $\{|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM\rangle\}$.

Pour expliciter $E^{(1)}$ et $E^{(2)}$ on utilisera le développement en opérateurs tensoriels de $1/r_{12}$:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} C^q(\theta_1, \varphi_1) \cdot C^q(\theta_2, \varphi_2) \quad (IV.24)$$

où $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ et $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ et $C^q(\theta_i, \varphi_i)$ est l'opérateur tensoriel de rang q associé aux harmoniques sphériques. Cet opérateur n'agit que sur les parties angulaires des fonctions d'onde. Les détails des calculs concernant les parties angulaires, qui utilisent l'algèbre de Racah sont donnés dans l'annexe C.

2.3. CORRECTION D'ENERGIE AU PREMIER ORDRE

2.3.1. Généralités

On a à calculer les deux intégrales J^d et K^e . En utilisant le développement de $1/r_{12}$

précédent, J^d et K^e s'écrivent dans la base couplée $(j_1 j_2) J$:

$$J^d = \sum_{q=0}^{\infty} \langle n_1 l_1 n_2 l_2 | \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} | n_1 l_1 n_2 l_2 \rangle \cdot A^q(l_1 j_1 l_2 j_2 JM) - \langle n_2 l_2 | \frac{1}{r_2} | n_2 l_2 \rangle \quad (IV.25)$$

et

$$K^e = \sum_{q=0}^{\infty} \langle n_1 l_1 n_2 l_2 | \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} | n_2 l_2 n_1 l_1 \rangle \cdot B^q(l_1 j_1 l_2 j_2 JM) \quad (IV.26)$$

A^q et B^q sont indépendants de M projection du moment J et la dégénérescence en M subsiste. La partie angulaire A^q peut être exprimée en couplage $j-l$ (voir annexe C). Les deux calculs ont été menés simultanément et la différence introduite reste le plus souvent faible.

Les règles de non nullité des coefficients 3-j et 6-j qui figure dans les expressions de A^q et B^q imposent à q un nombre fini de valeurs et réduisent ainsi le nombre de termes de chacune des sommes intervenant dans J^d et K^e . Dans chacun des cinq cas $6s_{1/2}nl$, $6p_{1/2}nl$, $6p_{3/2}nl$, $6d_{3/2}nl$, et $6d_{5/2}nl$ l'étude de la nullité des coefficients 3-j et 6-j de A^q (discutée dans l'appendice C), montre que q ne peut prendre que la valeur 0 pour les deux premières séries, les valeurs 0 et 2 pour les deux suivantes et 0, 2 et 4 pour la série $6d_{5/2}nl$. L'intégrale de Coulomb s'écrit pour chacun des cas :

$$6s_{1/2}nl \quad J^d = A^0.F^0 - \langle n_2 l_2 | 1/r | n_2 l_2 \rangle \quad (IV.27a)$$

$$6p_{1/2}nl \quad J^d = A^0.F^0 - \langle n_2 l_2 | 1/r | n_2 l_2 \rangle \quad (IV.27b)$$

$$6p_{3/2}nl \quad J^d = A^0.F^0 - \langle n_2 l_2 | 1/r | n_2 l_2 \rangle + A^2.F^2 \quad (IV.27c)$$

$$6d_{3/2}nl \quad J^d = A^0.F^0 - \langle n_2 l_2 | 1/r | n_2 l_2 \rangle + A^2.F^2 \quad (IV.27d)$$

$$6d_{5/2}nl \quad J^d = A^0.F^0 - \langle n_2 l_2 | 1/r | n_2 l_2 \rangle + A^2.F^2 + A^4.F^4 \quad (IV.27e)$$

où F^q sont les intégrales directes de Slater définies par :

$$F^q = \int_0^{\infty} R_{n_2 l_2}^2(r_2) \cdot r_2^2 \cdot dr_2 \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} \cdot R_{n_1 l_1}^2(r_1) \cdot r_1^2 \cdot dr_1 \quad (IV.28)$$

Pour le facteur angulaire B^q , l'analyse de la nullité des coefficients 3-j et 6-j (voir annexe C)

montre que q prend la valeur de l_2 pour la série $6s_{1/2}nl$, l_2-1 et l_2+1 pour les séries $6p_{j}nl$ et l_2-2 , l_2 et l_2+2 pour la série $6d_{5/2}nl$. L'intégrale d'échange K^e vaut pour chaque cas :

$$6s_{1/2}nl \quad K^e = B^{l_2} \cdot G^{l_2} \quad (\text{IV.29a})$$

$$6p_{j}nl \quad (j=1/2,3/2) \quad K^e = B^{l_2-1} \cdot G^{l_2-1} + B^{l_2+1} \cdot G^{l_2-1} \quad (\text{IV.29b})$$

$$6d_{j}nl \quad (j=3/2,5/2) \quad K^e = B^{l_2-2} \cdot G^{l_2-2} + B^{l_2} \cdot G^{l_2} + B^{l_2+2} \cdot G^{l_2+2} \quad (\text{IV.29c})$$

où G^q sont les intégrales d'échange de Slater définies par :

$$G^q = \int_0^\infty R_{n_1 l_1}(r_2) \cdot R_{n_2 l_2}(r_2) \cdot r_2^2 dr_2 \int_0^\infty \frac{r_1^q}{r_1^{q+1}} \cdot R_{n_1 l_1}(r_1) \cdot R_{n_2 l_2}(r_1) r_1^2 \cdot dr_1 \quad (\text{IV.30})$$

Le calcul numérique de ces intégrales de Slater utilise des approximations que nous présentons plus loin mais auparavant nous allons montrer que l'intégrale d'échange K^e est négligeable lorsque l'excitation des deux électrons est très différente.

2.3.2. Evaluation de l'intégrale d'échange K^e

Il est facile de comprendre pourquoi l'intégrale d'échange devient très faible lorsque l'excitation des deux électrons est très différente. Les probabilités de présence des deux électrons à une distance r du cœur doublement chargé sont mesurées par les fonctions $r_1^2 \cdot R_{n_1 l_1}^2(r_1)$ et $r_2^2 \cdot R_{n_2 l_2}^2(r_2)$. Les figures (IV.2) et (IV.3) montrent que l'échange est peu probable puisque le recouvrement des fonctions d'onde radiales est très faible. Dans l'expression K^e donnée ci-dessus le produit $R_{n_1 l_1}(r_1) \cdot R_{n_2 l_2}(r_2)$ gouverne l'intégrand, et la très faible valeur de ce produit est responsable de la grandeur négligeable de l'intégrale d'échange K^e .

Les intégrales F^q et G^q sont calculables analytiquement pour des fonctions d'ondes hydrogénoïdes. Pour illustrer la différence entre les deux termes directs et d'échange nous allons prendre pour la fonction d'onde radiale de l'électron interne par une forme hydrogénoïde $R_{n_1 l_1}(r)$:

$$R_{n_1 l_1}(r) = \frac{1}{(2l_1+1)!} \sqrt{\frac{(n_1+l_1)!}{(n_1-l_1-1)! 2n_1}} \cdot \left(\frac{2Z}{n_1}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/n_1} \cdot \left(\frac{2Zr}{n_1}\right)^{l_1} \cdot F(l_1+1-n_1, 2l_1+2, 2Zr/n_1) \quad (\text{IV.31})$$

où $Z=4$.

Ce choix est une approximation grossière, mais induite par la comparaison avec la fonction d'onde réelle donnée par la figure (IV.3).

Pour le détail du calcul de F^q et G^q on peut se reporter à l'article de Butler, Minchin et Wybourne [33].

Les tableaux (IV.22) donnent les valeurs de F^0 , F^2 , G^{l-1} et G^{l+1} concernant les états $6p10l$ pour l variant de 5 à 9. Remarquons que $A^0=1$ et $\langle nl | 1/r_2 | nl \rangle = 1/n^2$, c'est pourquoi le terme $A^0.F^0$ est compensé par $\langle nl | 1/r_2 | nl \rangle$. On a donc à comparer $A^2.F^2$, égal à J^d et $A^{l_2-1}G^{l_2-1} + A^{l_2+1}G^{l_2+1}$ égal à K^e . Pour chaque valeur de l_2 on a calculé la quantité $\log |J^d/K^e|$. Comme le montre la figure (IV.24) pour $l \geq 7$ il y a toujours au moins un facteur 100 entre ces deux grandeurs. C'est pourquoi nous avons négligé le terme d'échange K^e dans la suite du traitement.

2.3.3. Calcul de l'intégrale de Coulomb J^d

Puisque l'intégrale d'échange est très faible, nous sommes autorisés à utiliser le couplage intermédiaire $j+l = K$ et $E^{(1)} = J^d$. Pour calculer cette intégrale nous avons supposé que l'état du système était le produit d'un état de l'ion Ba^+ ($6p$ ou $6d$) et d'un état de Rydberg n_2l_2 de l'hydrogène. Dans la mesure où l_2 est grand, et $n_2 \gg n_1$, on peut supposer que r_2 est toujours plus grand que r_1 , ce qui revient à considérer que $r_< = r_1$ et $r_> = r_2$ dans tout le domaine d'intégration. Dans cette approximation la différence $A^0F^0 - \langle n_2l_2 | 1/r_2 | n_2l_2 \rangle$ est nulle, et les intégrales F^2 et F^4 s'écrivent :

$$F^2 = \left\langle n_1l_1 \left| r_1^2 \right| n_1l_1 \right\rangle \cdot \left\langle n_2l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2l_2 \right\rangle \quad (IV.32)$$

et

$$F^4 = \left\langle n_1l_1 \left| r_1^4 \right| n_1l_1 \right\rangle \cdot \left\langle n_2l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2l_2 \right\rangle \quad (IV.33)$$

avec

$$\left\langle nl \left| r^k \right| nl \right\rangle = \int_0^\infty r^{k+2} \cdot R_{nl}^2(r) \cdot dr \quad (IV.34)$$

Les calculs de Gallagher et al. ont montré que la différence entre les calculs exacts et cette approximation était inférieure à 5% [34]. Dans ces hypothèses la correction à l'énergie au premier ordre est pour chaque série :

$$6s_{1/2}nl \quad E^{(1)} = 0 \quad (IV.35a)$$

| l_2 | F^0 | F^2 | G^{l_2-1} | G^{l_2+1} |
|-------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | $0,955 \cdot 10^{-2}$ | $0,18 \cdot 10^{-2}$ | $0,276 \cdot 10^{-3}$ | $0,273 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | $0,984 \cdot 10^{-2}$ | $0,20 \cdot 10^{-2}$ | $0,807 \cdot 10^{-3}$ | $0,666 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | $0,997 \cdot 10^{-2}$ | $0,17 \cdot 10^{-2}$ | $0,325 \cdot 10^{-3}$ | $0,266 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | $0,999 \cdot 10^{-2}$ | $0,13 \cdot 10^{-2}$ | $0,362 \cdot 10^{-4}$ | $0,299 \cdot 10^{-4}$ |
| 9 | $0,999 \cdot 10^{-2}$ | $0,93 \cdot 10^{-3}$ | $0,114 \cdot 10^{-5}$ | $0,957 \cdot 10^{-6}$ |

Tableau IV.1 : valeurs de F^0 , F^2 , G^{l_2-1} et G^{l_2+1} pour les états $6p10l$ pour l variant de 5 à 9 données en unités atomiques.

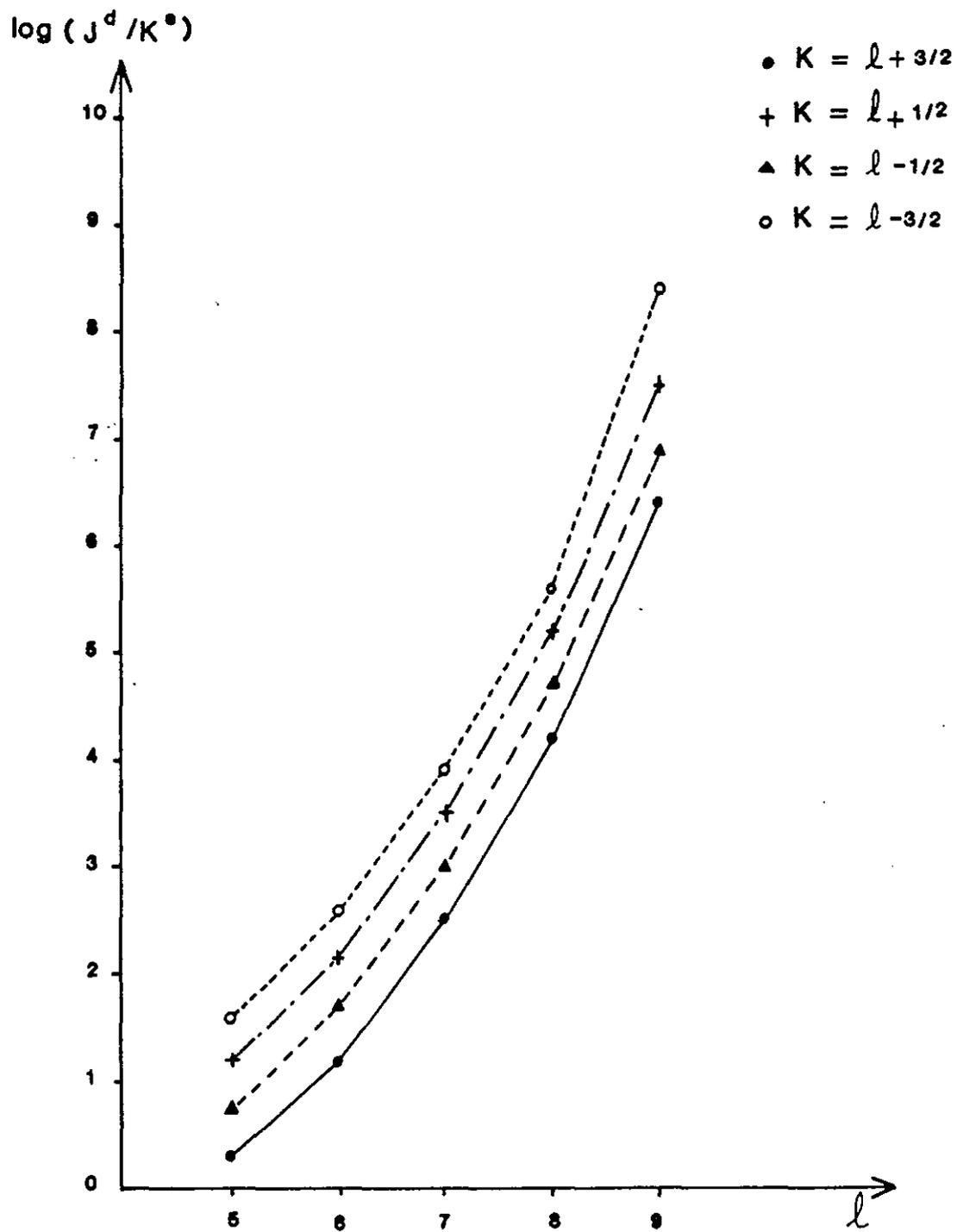


Figure IV.22 : $\log |J^d/K^e|$ pour les états $6p_{3/2}10l$ pour $l=5$ à 9.

$$6p_{1/2}nl \quad E^{(1)} = 0 \quad (\text{IV.35b})$$

$$6p_{3/2}nl \quad E^{(1)} = A^2 \langle 6d | r_1^2 | 6d \rangle \langle n_2 l_2 | 1/r_2^3 | n_2 l_2 \rangle \quad (\text{IV.35c})$$

$$6d_{5/2}nl \quad E^{(1)} = A^2 \langle 6d | r_1^2 | 6d \rangle \langle n_2 l_2 | 1/r_2^3 | n_2 l_2 \rangle + A^4 \langle 6d | r_1^4 | 6d \rangle \langle n_2 l_2 | 1/r_2^5 | n_2 l_2 \rangle \quad (\text{IV.35d})$$

Les éléments de matrice $\langle n_2 l_2 | 1/r_2^3 | n_2 l_2 \rangle$ et $\langle n_2 l_2 | 1/r_2^5 | n_2 l_2 \rangle$ sont données analytiquement pour les fonctions d'onde de l'hydrogène atomique par [34,35] :

$$\left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2^3} \right| n_2 l_2 \right\rangle = \frac{1}{n_2^3 (l_2) (l_2 + 1/2) (l_2 + 1)} \quad (\text{u.a.}) \quad (\text{IV.36})$$

$$\left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2^5} \right| n_2 l_2 \right\rangle \text{ est donné dans la référence [35]}$$

Les éléments $\langle n_1 l_1 | r_1^q | n_1 l_1 \rangle$ ($q=2$ ou 4) sont calculés numériquement en utilisant les fonctions d'onde radiales calculées pour l'ion Ba^+ [3,34,36]. L'élément $\langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle$ varie de 30 à 34 u.a. selon les potentiels modèles utilisés. On utilisera la valeur donnée par Gallagher et al. [3]:

$$\langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle = 30,44 \text{ u.a.}$$

L'élément de matrice $\langle 6d | r_1^2 | 6d \rangle$ vaut 85 u.a. d'après les calculs de Aymar.

Une évaluation grossière de $\langle 6d | r_1^4 | 6d \rangle$ donne 25000 u.a.. On peut alors estimer le terme octopolaire F^4 à $25 \cdot 10^{-7}$ u.a., alors que le terme quadrupolaire F^2 est de l'ordre de 10^{-4} u.a., c'est-à-dire environ quarante fois plus grand au moins. On négligera donc la faible contribution à l'énergie du terme octopolaire.

2.3.4. L'énergie au premier ordre

La correction à l'énergie au premier ordre est donnée directement (la matrice est diagonale) et vaut pour les séries $6p_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$, en ne considérant que le terme quadrupolaire :

$$E^{(1)} = A^2 \cdot F^2 \quad (\text{IV.37})$$

soit:

$$E^{(1)} = A^2 \cdot \langle n_1 l_1 | r_1^2 | n_1 l_1 \rangle \cdot \langle n_2 l_2 | 1/r_2^3 | n_2 l_2 \rangle \quad (\text{IV.38})$$

Cette correction est nulle pour les séries $6s_{1/2}nl$ et $6p_{1/2}nl$.

Le terme angulaire A^2 de l'expression de $E^{(1)}$ ne dépend pas du nombre quantique n_2 et dépend peu du moment angulaire l_2 . $E^{(1)}$ dépend de n_2 et l_2 via le troisième facteur qui varie comme $1/(n_2^3 \cdot l_2^3)$ aux grandes valeurs de n_2 et l_2 .

Les valeurs de $E^{(1)}$ pour les deux séries concernées sont données dans les tableaux (IV.2) et (IV.3).

Remarque: En calculant explicitement la partie angulaire de $E^{(1)}$ on obtient pour les états de la série $6p_{3/2}nl$ les formes analytiques suivantes :

$$E^{(1)}(6p_{3/2} n_2 l_2, K = l - 3/2, M) = \langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle \cdot \frac{1}{n_2^3 \cdot (l_2 + 1) \cdot \left(l_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot l_2} \cdot \frac{(l_2 + 1)}{5|2l_2 - 1|} \quad (\text{IV.39a})$$

$$E^{(1)}(6p_{3/2} n_2 l_2, K = l - 1/2, M) = \langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle \cdot \frac{1}{n_2^3 \cdot (l_2 + 1) \cdot \left(l_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot l_2} \cdot \frac{-(l_2 - 2)}{5|2l_2 - 1|} \quad (\text{IV.39b})$$

$$E^{(1)}(6p_{3/2} n_2 l_2, K = l + 1/2, M) = \langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle \cdot \frac{1}{n_2^3 \cdot (l_2 + 1) \cdot \left(l_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot l_2} \cdot \frac{-(l_2 + 3)}{5|2l_2 + 3|} \quad (\text{IV.39c})$$

$$E^{(1)}(6p_{3/2} n_2 l_2, K = l + 3/2, M) = \langle 6p | r_1^2 | 6p \rangle \cdot \frac{1}{n_2^3 \cdot (l_2 + 1) \cdot \left(l_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot l_2} \cdot \frac{l_2}{5|2l_2 + 3|} \quad (\text{IV.39d})$$

ce qui correspond à la structure des niveaux de la figure (IV.23a)

Pour les états $6d_{5/2}nl$, la structure des niveaux est présentée sur la figure (IV.23b).

2.4. CORRECTION D'ENERGIE AU DEUXIEME ORDRE

2.4.1. Généralités

Dans la base du couplage intermédiaire $j_1 - l$ la perturbation au premier ordre est diagonale. Les vecteurs propres ne sont pas perturbés au premier ordre et la correction d'énergie au deuxième ordre est donnée par l'expression (IV.23). Dans ce traitement nous ne considérons que les termes dipolaires et quadrupolaires dans le développement de H_c .

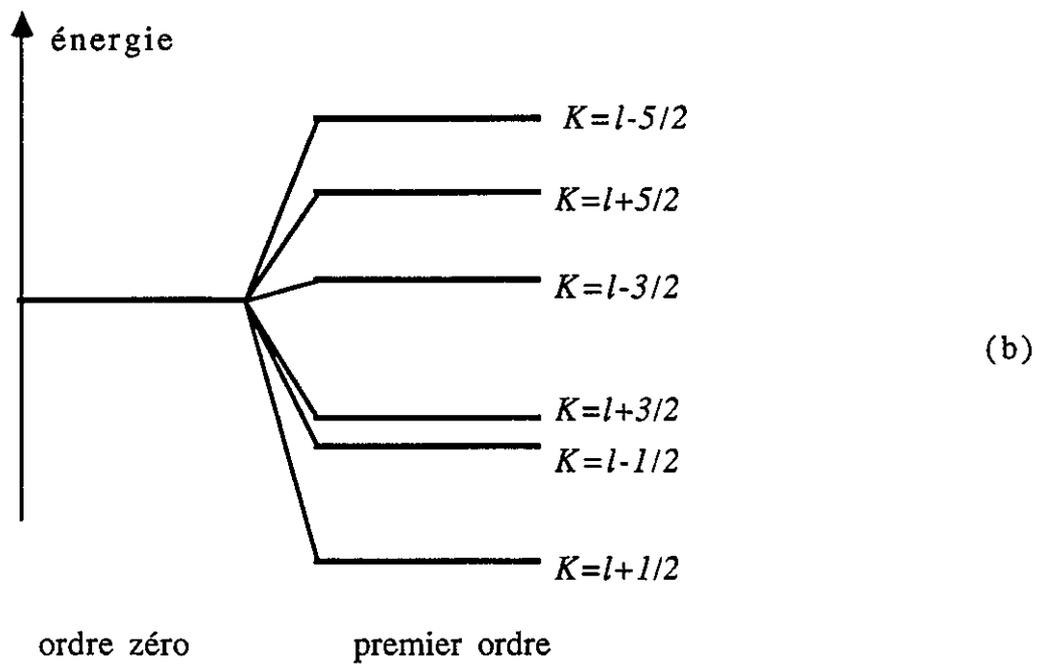
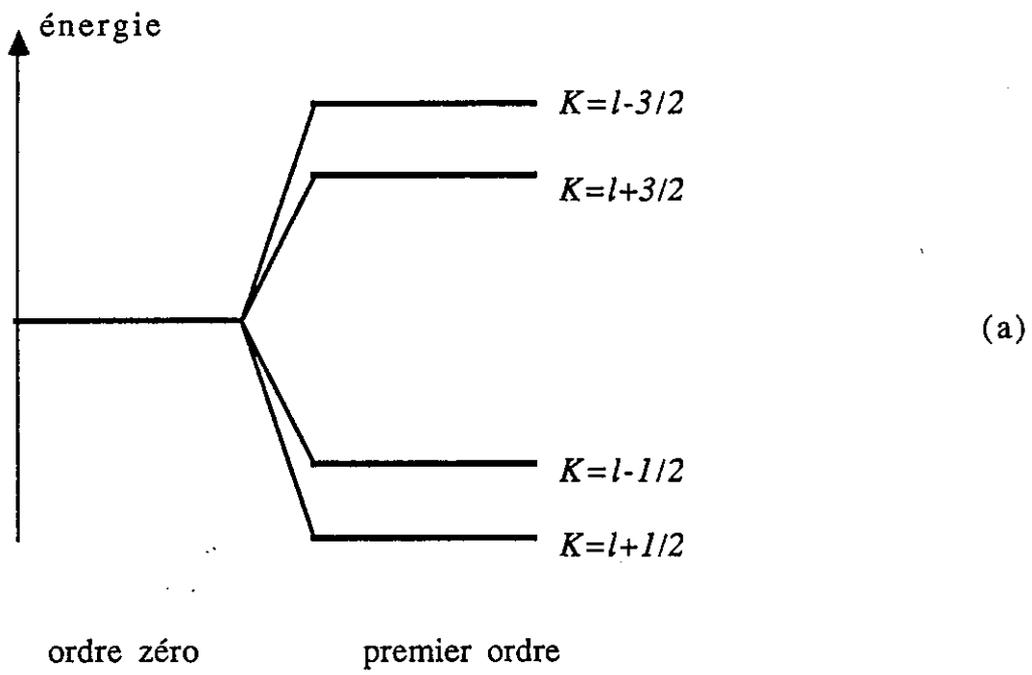


Figure IV.23 : structure des états $6p_{3/2}nl$ K (a) et des états $6d_{5/2}nl$ K (b).

| l | K | n=11 | n=12 | n=13 | n=14 | n=15 |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | 7/2 | 4,06 | 3,12 | 2,46 | 1,97 | 1,60 |
| | 9/2 | -2,03 | -1,56 | -1,23 | -0,98 | -0,80 |
| | 11/2 | -3,74 | -2,88 | -2,27 | -1,82 | -1,48 |
| | 13/2 | 2,34 | 1,80 | 1,42 | 1,14 | 0,92 |
| 6 | 9/2 | 2,34 | 1,80 | 1,42 | 1,14 | 0,92 |
| | 11/2 | -1,34 | -1,03 | -0,81 | -0,65 | -0,53 |
| | 13/2 | -2,21 | -1,70 | -1,34 | -1,07 | -0,87 |
| | 15/2 | 1,47 | 1,13 | 0,89 | 0,71 | 0,58 |
| 7 | 11/2 | 1,47 | 1,13 | 0,89 | 0,71 | 0,58 |
| | 13/2 | -0,92 | -0,71 | -0,56 | -0,45 | -0,36 |
| | 15/2 | -1,41 | -1,08 | -0,85 | -0,68 | -0,55 |
| | 17/2 | 0,98 | 0,76 | 0,60 | 0,48 | 0,39 |
| 8 | 13/2 | 0,98 | 0,76 | 0,60 | 0,48 | 0,39 |
| | 15/2 | -0,66 | -0,51 | -0,40 | -0,32 | -0,26 |
| | 17/2 | -0,95 | -0,73 | -0,58 | -0,46 | -0,37 |
| | 19/2 | 0,69 | 0,53 | 0,42 | 0,33 | 0,27 |
| 9 | 15/2 | 0,69 | 0,53 | 0,42 | 0,33 | 0,27 |
| | 17/2 | -0,48 | -0,37 | -0,29 | -0,23 | -0,19 |
| | 19/2 | -0,67 | -0,52 | -0,41 | -0,33 | -0,26 |
| | 21/2 | 0,50 | 0,39 | 0,30 | 0,24 | 0,20 |
| 10 | 17/2 | 0,50 | 0,39 | 0,30 | 0,24 | 0,20 |
| | 19/2 | 0,50 | 0,39 | 0,30 | 0,24 | 0,20 |
| | 21/2 | -0,37 | -0,28 | -0,22 | -0,18 | -0,14 |
| | 23/2 | 0,38 | 0,28 | 0,23 | 0,18 | 0,15 |
| 11 | 19/2 | | 0,28 | 0,23 | 0,18 | 0,15 |
| | 21/2 | | -0,22 | -0,17 | -0,14 | -0,11 |
| | 23/2 | | -0,29 | -0,22 | -0,18 | -0,15 |
| | 25/2 | | 0,22 | 0,18 | 0,14 | 0,11 |
| 12 | 21/2 | | | 0,18 | 0,14 | 0,11 |
| | 23/2 | | | -0,14 | -0,11 | -0,09 |
| | 25/2 | | | -0,17 | -0,14 | -0,11 |
| | 27/2 | | | 0,14 | 0,11 | 0,09 |
| 13 | 23/2 | | | | 0,11 | 0,09 |
| | 25/2 | | | | -0,09 | -0,07 |
| | 27/2 | | | | -0,11 | -0,09 |
| | 29/2 | | | | 0,09 | 0,07 |
| 14 | 25/2 | | | | | 0,07 |
| | 27/2 | | | | | -0,06 |
| | 29/2 | | | | | -0,07 |
| | 31/2 | | | | | 0,06 |

Tableau IV.2 : correction à l'énergie au premier ordre des états $6p_{3/2}nl$ K pour n=11 à 15 et $l=5$ à n-1 donnée en cm^{-1} .

| l | K | n=11 | n=12 | n=13 | n=14 |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 6 | 7/2 | 9,33 | 7,19 | 5,66 | 4,53 |
| | 9/2 | 2,13 | 1,64 | 1,29 | 1,03 |
| | 11/2 | -3,73 | -2,88 | -2,26 | -1,81 |
| | 13/2 | -6,51 | -5,01 | -3,94 | -3,16 |
| | 15/2 | 4,11 | -3,16 | -2,49 | -1,99 |
| | 17/2 | 5,87 | 4,52 | 3,55 | 2,85 |
| 7 | 9/2 | 5,87 | 4,52 | 3,55 | 2,85 |
| | 11/2 | 1,03 | 0,79 | 0,62 | 0,50 |
| | 13/2 | -2,67 | -2,06 | -1,62 | -1,30 |
| | 15/2 | -4,23 | -3,26 | -2,56 | -2,05 |
| | 17/2 | -2,47 | -1,90 | -1,49 | -1,20 |
| | 19/2 | 3,93 | 3,02 | 2,38 | 1,90 |
| 8 | 11/2 | 3,93 | 3,02 | 2,38 | 1,90 |
| | 13/2 | 0,52 | 0,40 | 0,32 | 0,25 |
| | 15/2 | -1,96 | -1,51 | -1,18 | -0,95 |
| | 17/2 | -2,89 | -2,23 | -1,75 | -1,40 |
| | 19/2 | -1,58 | -1,02 | -0,96 | -0,77 |
| | 21/2 | 2,75 | 2,12 | 1,67 | 1,34 |
| 9 | 13/2 | 2,75 | 2,12 | 1,67 | 1,34 |
| | 15/2 | 0,28 | 0,21 | 0,17 | 0,13 |
| | 17/2 | -1,46 | -1,13 | -0,89 | -0,71 |
| | 19/2 | -2,06 | -1,59 | -1,25 | -1,00 |
| | 21/2 | -1,07 | -0,82 | -0,65 | -0,52 |
| | 23/2 | 2,01 | 1,55 | 1,22 | 0,97 |
| 10 | 15/2 | 2,01 | 1,55 | 1,22 | 0,97 |
| | 17/2 | 0,15 | 0,11 | 0,09 | 0,07 |
| | 19/2 | -1,12 | -0,86 | -0,68 | -0,54 |
| | 21/2 | -1,52 | -1,17 | -0,92 | -0,74 |
| | 23/2 | -0,75 | -0,58 | -0,46 | -0,37 |
| | 25/2 | 1,51 | 1,16 | 0,91 | 0,73 |
| 11 | 17/2 | | 1,16 | 0,91 | 0,73 |
| | 19/2 | | 0,06 | 0,05 | 0,04 |
| | 21/2 | | -0,67 | -0,53 | -0,42 |
| | 23/2 | | -0,89 | -0,70 | -0,56 |
| | 25/2 | | -0,42 | -0,33 | -0,27 |
| | 27/2 | | 0,89 | 0,70 | 0,56 |

Tableau IV.3 : correction à l'énergie au premier ordre des états $6d_{5/2}nl$ K pour n=11 à 14 et $l=5$ à 11.

| l | K | n=11 | n=12 | n=13 | n=14 |
|-----|------|------|------|-------|-------|
| 12 | 19/2 | | | 0,70 | 0,56 |
| | 21/2 | | | 0,02 | 0,02 |
| | 23/2 | | | -0,42 | -0,34 |
| | 25/2 | | | -0,54 | -0,43 |
| | 27/2 | | | -0,25 | -0,20 |
| | 29/2 | | | 0,55 | 0,44 |
| 13 | 21/2 | | | | 0,44 |
| | 23/2 | | | | 0,06 |
| | 25/2 | | | | -0,27 |
| | 27/2 | | | | -0,34 |
| | 29/2 | | | | -0,15 |
| | 31/2 | | | | 0,35 |

Tableau IV.3 (suite) : correction à l'énergie au premier ordre des états $6d_{5/2}nl$ K pour $n=11$ à 14 et $l=12$ à 13.

Les niveaux $|\Psi_e\rangle$ qui perturbent les états $|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2\rangle$ appartiennent à des séries de Rydberg proches. Ce sont des états liés ou des états du continuum des séries. Ils peuvent s'écrire :

$$|\Psi_e\rangle = |n'_1 l'_1 j'_1 n'_2 l'_2 K' M'\rangle \quad (\text{IV.40})$$

(si l'état est libre n'_2 est imaginaire).

Les schémas des figures (IV.24) et (IV.25) montrent les principales séries perturbantes des séries $6p_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$. Comme pour le calcul du premier ordre le terme $\langle \Psi_e | H_c | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM \rangle$ qui intervient dans $E^{(2)}$ est une somme de produits d'une partie angulaire A^q et radiale F^q . Comme on ne considère que les termes dipolaire et quadrupolaire A^1, F^1, A^2 et F^2 s'écrivent :

$$A^1 = \left\langle l'_1 j'_1 l'_2 K' M' \left| C^1(1) \cdot C^1(2) \right| l_1 j_1 l_2 KM \right\rangle \quad (\text{IV.41})$$

$$A^2 = \left\langle l'_1 j'_1 l'_2 K' M' \left| C^2(1) C^2(2) \right| l_1 j_1 l_2 KM \right\rangle \quad (\text{IV.42})$$

$$F^1 = \left\langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 \left| \begin{array}{c} r < \\ r > \end{array} \right| n_1 l_1 n_2 l_2 \right\rangle \quad (\text{IV.43})$$

et

$$F^2 = \left\langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 \left| \begin{array}{c} r <^2 \\ r >^3 \end{array} \right| n_1 l_1 n_2 l_2 \right\rangle \quad (\text{IV.44})$$

Les parties angulaires sont données explicitement dans l'appendice C. L'analyse des coefficients 3-j et 6-j qui les composent montre que $K' = K$ et $M' = M$.

Pour le terme dipolaire ($q=1$) les nombres quantiques angulaires de $|\Psi_e\rangle$ vérifient :

$$j'_1 = j_1 - 1 \text{ ou } j_1 \text{ ou } j_1 + 1,$$

$$l'_1 = l_1 - 1 \text{ ou } l_1 + 1,$$

$$\text{et } l'_2 = l_2 - 1 \text{ ou } l_2 + 1$$

Pour le terme quadrupolaire ($q=2$) ils vérifient :

$$j'_1 = j_1 - 2, j_1 - 1, j_1, j_1 + 1 \text{ ou } j_1 + 2,$$

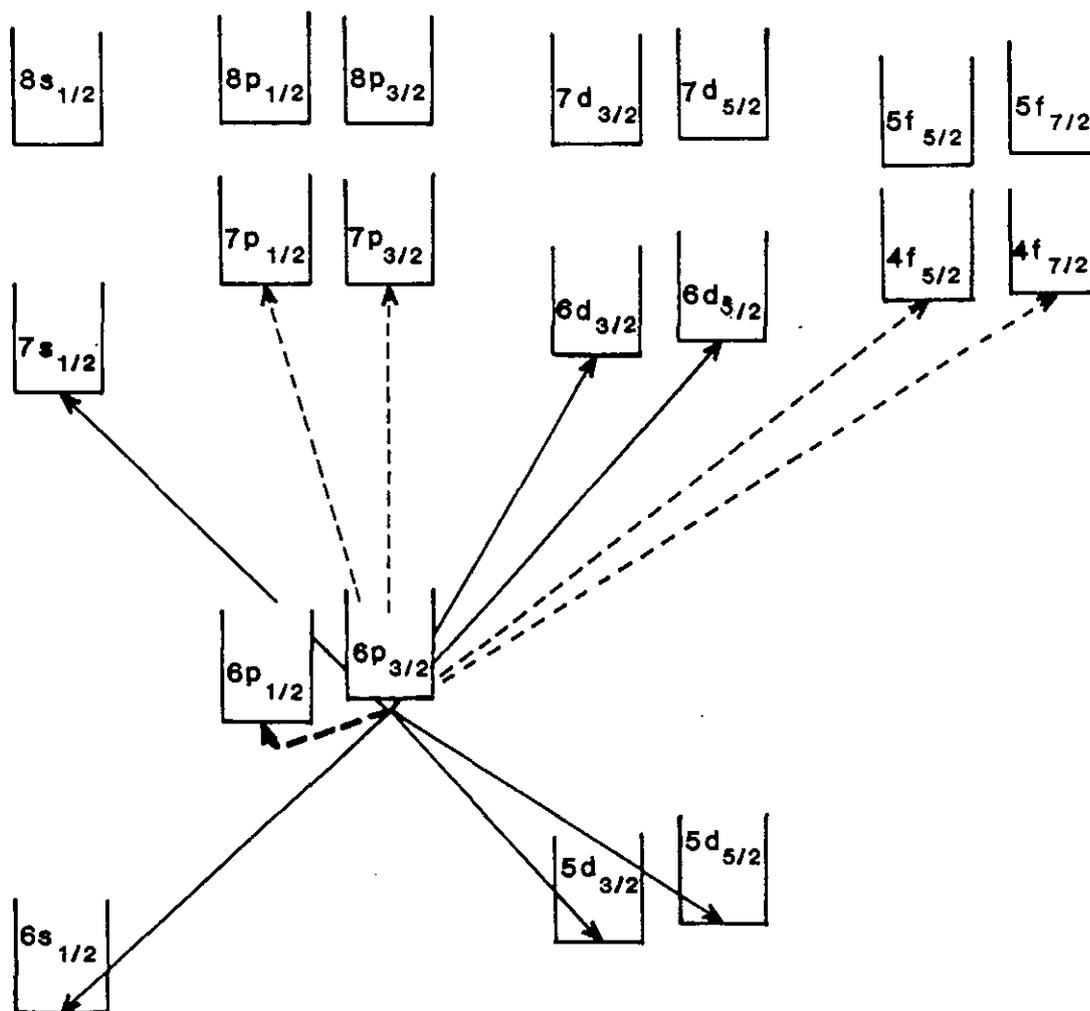


Figure IV.24 : Sériés qui perturbent la série $6p_{1/2}nl$ ou $6p_{3/2}nl$ par une interaction dipolaire (traits pleins) ou quadrupolaire (traits pointillés).

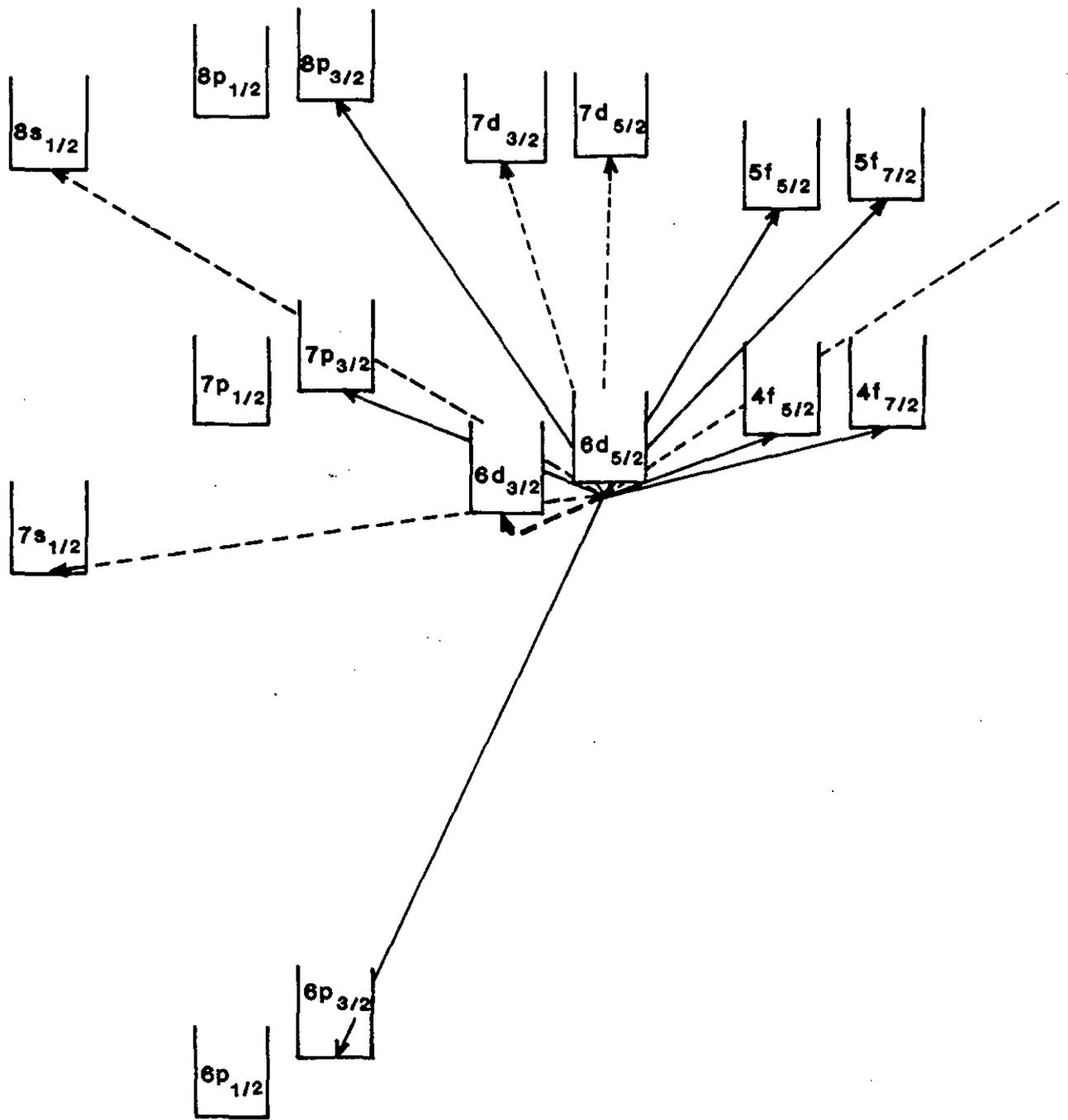


Figure IV.25 : Sériés qui perturbent la série $6d_{5/2}nl$ par une interaction dipolaire (traits pleins) ou quadrupolaire (traits pointillés).

$$l'_1 = l_1 - 2, l_1 \text{ ou } l_1 + 2,$$

$$\text{et } l'_2 = l_2 - 2, l_2 \text{ ou } l_2 + 2$$

Nous allons analyser successivement le terme dipolaire et quadrupolaire.

2.4.2. Terme dipolaire

Il s'exprime par :

$$E^{(2\text{dipole})} = \sum_{\substack{j'_1 l'_1 l'_2 \\ n'_1 n'_2}} \frac{(A^1 \cdot F^1)^2}{E^{(0)}(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM) - E^{(0)}(\Psi_e)} \quad (\text{IV.45})$$

compte tenu des conditions précédentes.

L'expression de A^1 est donnée en annexe. $E^{(0)}(\Psi_e)$ est l'énergie à l'ordre zéro de l'état Ψ_e .

Les séries perturbant de la série $6s_{1/2}nl'$ qui contribuent au terme dipolaire sont du type : $n'_1 p_{1/2} n'_2 l'_2$ avec $n'_1 = 6, 7, \dots$

Les séries perturbant de la série $6p_{1/2}nl'$ sont du type :

$$n'_1 s_{1/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 6, 7, 8 \dots$$

$$n'_1 d_{3/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 5, 6, 7 \dots$$

Pour la série $6p_{3/2}nl'$ il s'agit des séries du type :

$$n'_1 s_{1/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 6, 7, 8 \dots \text{ et}$$

$$n'_1 d_{3/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 5, 6, 7 \dots$$

$$n'_1 d_{5/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 5, 6, 7 \dots$$

Et pour la série $6d_{5/2}nl'$ les séries les perturbant sont :

$$n'_1 p_{3/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 6, 7, 8 \dots$$

$$n'_1 f_{5/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 4, 5, 6 \dots$$

$$n'_1 f_{7/2} n'_2 l'_2 \text{ avec } n'_1 = 4, 5, 6, \dots$$

Le calcul de $E^{(2\text{dipole})}$ repose sur plusieurs approximations.

On a supposé dès le départ que $|n_2 l_2\rangle$ est une fonction d'onde de l'hydrogène. On fait la même hypothèse pour $|n'_2 l'_2\rangle$.

De même pour le calcul des intégrales radiales F^1 on suppose toujours que $r_2 > r_1$ dans tout le

domaine d'intégration. F^1 s'écrit donc :

$$F^1 = \langle n'_1 l'_1 | r_1 | n_1 l_1 \rangle \cdot \left\langle n'_2 l'_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \quad (\text{IV.46})$$

Finalement on suppose que l'écart d'énergie $E^{(0)}(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2) - E^{(0)}(\Psi_e)$ reste toujours proche de $E(n_1 l_1 j_1) - E(n'_1 l'_1 j'_1)$ qui est l'écart des niveaux $n_1 l_1 j_1$ et $n'_1 l'_1 j'_1$ de l'ion. Ceci revient à négliger l'énergie de liaison des électrons de Rydberg [34]. Les hypothèses ci-dessus permettent d'écrire la correction au deuxième ordre comme :

$$E^{(2\text{dipole})} = \sum_{\substack{l'_1 j'_1 \\ n'_1}} \frac{|\langle n'_1 l'_1 | r_1 | n_1 l_1 \rangle|^2}{E(n_1 l_1 j_1) - E(n'_1 l'_1 j'_1)} \cdot \sum_{l'_2 \neq l_2 - 1} (A^1)^2 \sum_{n'_2} \left| \left\langle n'_2 l'_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \right|^2 \quad (\text{IV.47})$$

En utilisant alors la propriété démontrée par Van Vleck [37] :

$$\sum_{n'_2} \left| \left\langle n'_2 l'_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \right|^2 = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \quad (\text{IV.48})$$

$E^{(2\text{dipole})}$ s'écrit :

$$E^{(2\text{dipole})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \cdot \sum_{\substack{l'_1 j'_1 \\ n'_1}} \frac{|\langle n'_1 l'_1 | r_1 | n_1 l_1 \rangle|^2}{E(n_1 l_1 j_1) - E(n'_1 l'_1 j'_1)} \cdot \sum_{l'_2} (A^1)^2 \quad (\text{IV.49})$$

Pour les fonctions radiales de l'hydrogène, on a l'identité suivante:

$$\left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle = \frac{3n_2^2 - l_2(l_2+1)}{2n_2^5 \cdot (l_2-1/2) \cdot l_2 \cdot (l_2+1/2) \cdot (l_2+1) \cdot (l_2+3/2)} \quad (\text{IV.50})$$

Puisque A^1 ne dépend pas de n'_1 , pour chaque série $E^{(2\text{dipole})}$ prend une forme simplifiée que l'on donne pour chaque cas :

Pour la série $6s_{1/2}nl$:

$$E^{(2\text{dipole})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \left[W_{p1/2} \cdot \sum_{l'_2 \neq 2+1, l_2-1} (A_{p1/2}^1)^2 + W_{p3/2} \cdot \sum_{l'_2 \neq 2+1, l_2-1} (A_{p3/2}^1)^2 \right] \quad (\text{IV.51})$$

avec

$$W_{p1/2} = \frac{|\langle 6s|r|6p\rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(6p_{1/2})} + \frac{|\langle 6s|r|7p\rangle|^2}{E(6s_{5/2}) - E(7p_{1/2})} + \dots$$

$$W_{p3/2} = \frac{|\langle 6s|r|6p\rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(6p_{3/2})} + \frac{|\langle 6s|r|7p\rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(7p_{3/2})} + \dots$$

$A^1_{p1/2}$ et $A^1_{p3/2}$ sont les valeurs de A^1 obtenus lorsque $l'_1=1$ et $j'_1=1/2$ et respectivement $3/2$.

Avec des notations analogues pour la série $6p_{1/2}nl$ on a :

$$E^{(2\text{dipole})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \left[W_{s1/2} \cdot \sum_{l'_2=l_2+1, l_2-1} (A^1_{s1/2})^2 + W_{d3/2} \cdot \sum_{l'_2=l_2+1, l_2-1} (A^1_{d3/2})^2 \right] \quad (\text{IV.52})$$

Pour la série $6p_{3/2}nl$, $E^{(2\text{dipole})}$ s'écrit :

$$E^{(2\text{dipole})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \left[W_{s1/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{s1/2})^2 + W_{d3/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{d3/2})^2 + W_{d5/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{d5/2})^2 \right] \quad (\text{IV.53})$$

et pour la série $6d_{5/2}nl$:

$$E^{(2\text{dipole})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| n_2 l_2 \right\rangle \left[W_{p3/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{p3/2})^2 + W_{f5/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{f5/2})^2 + W_{f7/2} \cdot \sum_{l'_2} (A^1_{f7/2})^2 \right] \quad (\text{IV.54})$$

Les éléments de matrice qui ont été utilisés du type $\langle n'_1 l'_1 | r | n_1 l_1 \rangle$ sont donnés sur le tableau (IV.4) [3,28,38].

Pour toutes ces séries à grande valeur de n_2 et l_2 la correction à l'énergie $E^{(2\text{dipole})}$ varie comme $1/(n_2^3 \cdot l_2^5)$.

2.4.3. Terme quadrupolaire

La correction à l'énergie introduite par le terme quadrupolaire est en général beaucoup plus faible que la contribution dipolaire, puisque l'élément de matrice du type $\langle nl | 1/r^6 | nl \rangle$

| | |
|---|---|
| $\langle 6s r 6p\rangle = 4,18 \text{ à } 4,33$ | $\langle 6p r^2 6p\rangle = 33,95$ |
| $\langle 6s r 7p\rangle = 0,299$ | $\langle 6p r^2 7p\rangle = -20,09$ |
| $\langle 6s r 8p\rangle < 0,1$ | $\langle 6p r^2 9p\rangle = -3,55$ |
| $\langle 6p r 7s\rangle = 3,05$ | $\langle 6p r^2 4f\rangle \sim 10$ |
| $\langle 6p r 8s\rangle = 0,79$ | $\langle 6p r^2 5f\rangle = -7,66$ |
| $\langle 6p r 9s\rangle = 0,42$ | $\langle 6p r^2 6f\rangle = -10,59$ |
| | $\langle 6p r^2 7f\rangle = -4,91$ |
| $\langle 6p r 5d\rangle = 2,45 \text{ à } 2,49$ | |
| $\langle 6p r 6d\rangle = -4,31 \text{ à } -4,35$ | $\langle 6d r^2 6d\rangle = 84,59 \text{ à } 86,43$ |
| $\langle 6p r 7d\rangle = 1,23$ | |
| $\langle 6p r 8d\rangle = 0,66$ | $\langle 6s r^2 5d\rangle = 19,59$ |
| $\langle 6p r 9d\rangle = 0,44$ | $\langle 6s r^2 6d\rangle = 17,75$ |
| | $\langle 6s r^2 7d\rangle = 6,91$ |
| $\langle 6d r 7p\rangle = 1,23$ | |
| $\langle 6d r 8p\rangle = 0,3$ | |
| $\langle 6d r 4f\rangle = 5,3 \text{ à } 7,05$ | |
| $\langle 6d r 5f\rangle = 7,61$ | |
| $\langle 6d r 6f\rangle = 0,8$ | |

Tableau IV.4 : Valeurs des éléments de matrices $\langle n'_1 l'_1 | r | n_1 l_1 \rangle$ et $\langle n'_1 l'_1 | r^2 | n_1 l_1 \rangle$ de l'ion Ba^+ exprimés en unités atomiques.

devient très petit. Cependant lorsque le dénominateur d'énergie $E^{(0)} - E^{(0)}(\Psi_e)$ est faible, la contribution est alors importante, ce qui produit pour les séries $6p_{1/2}nl$ et $6p_{3/2}nl$ d'une part et les séries $6d_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$ d'autre part (voir les figures (IV.27) et (IV.28)).

En faisant les mêmes hypothèses que pour le terme dipolaire dans le calcul on obtient les corrections au deuxième ordre quadrupolaire:

Pour la série $6s_{1/2}nl$:

$$E^{(2\text{quad})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2^6} \right| n_2 l_2 \right\rangle \cdot \left[W_{d3/2} \cdot \sum_{l_2} (A_{d3/2}^2)^2 + W_{d5/2} \cdot \sum_{l_2} (A_{d5/2}^2)^2 \right] \quad (\text{IV.55})$$

avec

$$W_{d3/2} = \frac{|\langle 6s | r^2 | 5d \rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(5d_{3/2})} + \frac{|\langle 6s | r^2 | 6d \rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(6d_{5/2})} + \dots$$

$$W_{d5/2} = \frac{|\langle 6s | r^2 | 5d \rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(5d_{3/2})} + \frac{|\langle 6s | r^2 | 6d \rangle|^2}{E(6s_{1/2}) - E(6d_{5/2})} + \dots$$

Pour la série $6p_{1/2}nl$:

$$E^{(2\text{quad})} = \left\langle n_2 l_2 \left| \frac{1}{r_2^6} \right| n_2 l_2 \right\rangle \cdot \left[W_0 \cdot \sum_{l_2} (A_{p3/2}^2)^2 + W_{p1/2} \cdot \sum_{l_2} (A_{p1/2}^2)^2 + W_{p3/2} \cdot \sum_{l_2} (A_{p3/2}^2)^2 \right. \\ \left. + W_{f5/2} \cdot \sum_{l_2} (A_{f5/2}^2)^2 \right] \quad (\text{IV.56})$$

avec

$$W_0 = \frac{|\langle 6p | r^2 | 6p \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(6p_{3/2})}$$

$$W_{p1/2} = \frac{|\langle 6p | r^2 | 7p \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(7p_{1/2})} + \frac{|\langle 6p | r^2 | 8p \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(8p_{1/2})} + \dots$$

$$W_{p3/2} = \frac{|\langle 6p | r^2 | 7p \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(7p_{1/2})} + \frac{|\langle 6p | r^2 | 8p \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(8p_{1/2})} + \dots$$

$$W_{f5/2} = \frac{|\langle 6p | r^2 | 4f \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(4f_{5/2})} + \frac{|\langle 6p | r^2 | 5f \rangle|^2}{E(6p_{1/2}) - E(5f_{5/2})} + \dots$$

Seul, le premier terme a une contribution importante d'où:

$$E^{(2\text{quad})} = \langle n_l | r^{-6} | n_l \rangle W_0 \sum_{l_2} (A_{p3/2})^2 \quad (\text{IV.57})$$

Pour la série $6p_{3/2}nl$:

La perturbation des séries p et f, a une faible contribution par rapport à celle apportée par la série $6p_{1/2}nl$ d'où :

$$E^{(2\text{quad})} = \langle n_2 l_2 | r^{-6} | n_2 l_2 \rangle \cdot W_0 \cdot \sum_{l_2} (A_{p1/2}^2)^2 \quad (\text{IV.58})$$

avec

$$W_0 = \frac{|\langle 6p | r^2 | 6p \rangle|^2}{E(6p_{3/2}) - E(6p_{1/2})}$$

Pour la série $6d_{5/2}nl$

Les séries s et d et g ont des contributions à l'énergie très faible. La perturbation de la série par les états $6d_{3/2}nl$ donne la majeure partie de $E^{(2\text{quad})}$ et :

$$E^{(2\text{quad})} = \langle n_2 l_2 | r^{-6} | n_2 l_2 \rangle \cdot W_0 \cdot \sum_{l_2} (A_{d3/2}^2)^2 \quad (\text{IV.59})$$

avec

$$W_0 = \frac{|\langle 6d | r^2 | 6d \rangle|^2}{E(6d_{5/2}) - E(6d_{3/2})}$$

Les variations de $E^{(2\text{quad})}$ aux grandes valeurs de n_2 et de l_2 sont données par l'élément de matrice $\langle n_2 l_2 | r^{-6} | n_2 l_2 \rangle$ qui varie comme $1/(n_2^3 \cdot l_2^9)$.

Les valeurs des éléments de matrice qui ont été utilisés sont données par le tableau (IV.4)
 Pour tous ces calculs on utilise la formule :

$$\langle n'l | r^{-6} | n'l \rangle = \frac{35 n^4 - 5 n^2 (6l(l+1) - 5) + 3(l-1) l (l+1) (l+2)}{8n^7 (l-3/2) (l-1) (l-1/2) (l) (l+1/2) (l+1) (l+3/2) (l+2) (l+5/2)} \quad (\text{IV.60})$$

2.4.4. L'énergie au deuxième ordre

La correction d'énergie au deuxième ordre est obtenue en sommant les deux contributions, dipolaire et quadrupolaire.

Les tableaux (IV.5 à 8) donne les valeurs obtenues dans ce cadre pour les séries $6s_{1/2}nl$, $6p_{1/2}nl$, $6p_{3/2}nl$, et $6d_{5/2}nl$.

2.5. DEFAUTS QUANTIQUES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

La méthode perturbative présentée dans les paragraphes précédents nous donne les valeurs des corrections à l'énergie au premier et au deuxième ordre. On rappelle que l'on a négligé l'intégrale d'échange K^e et que le calcul des intégrales de Slater repose sur plusieurs approximations. Le calcul au deuxième ordre utilise le développement de H_c jusqu'au terme quadrupolaire. Les contributions d'ordre supérieur sont négligeables.

Nous avons montré que les énergies $E^{(1)}$ et $E^{(2)}$ variaient avec le nombre quantique principal n comme $1/n^3$. On peut donc écrire l'énergie totale de l'état $|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 KM\rangle$ sous la forme:

$$E = E_1(n_1 l_1 j_1) - \frac{1}{2n_2^2} - \frac{\delta}{n_2^3} \quad (\text{IV.61})$$

en posant :

$$\delta = -n_2^3 \cdot (E^1 + E^2).$$

La quantité $-\delta/n_2^3$ mesure l'écart du modèle par rapport à celui de l'hydrogène atomique. Dans tous les cas étudiés, δ est petit devant n_2 et on peut écrire l'équation précédente sous la forme:

$$E = E_1(n_1 l_1 j_1) - \frac{1}{2(n_2 - \delta)^2}$$

| l | K | n=11 | | | n=12 | | | n=13 | | |
|-----|------|------------------|--------|-------|------------------|--------|-------|------------------|--------|-------|
| | | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. |
| 5 | 9/2 | -3,41 | -2,74 | -0,67 | -2,68 | -2,14 | -0,54 | -2,14 | -1,70 | -0,44 |
| | 11/2 | -3,39 | -2,74 | -0,65 | -2,66 | -2,14 | -0,52 | -2,12 | -1,70 | -0,42 |
| 6 | 11/2 | -1,25 | -1,13 | -0,12 | -0,99 | -0,89 | -0,10 | -0,79 | -0,71 | -0,08 |
| | 13/2 | -1,25 | -1,13 | -0,12 | | | | | | |
| 7 | 13/2 | -0,55 | -0,53 | -0,02 | -0,44 | -0,41 | -0,03 | -0,35 | -0,33 | -0,02 |
| | 15/2 | | | | | | | | | |
| 8 | 15/2 | -0,27 | -0,26 | -0,01 | -0,22 | -0,21 | -0,01 | -0,18 | -0,17 | -0,01 |
| | 17/2 | | | | | | | | | |
| 9 | 17/2 | -0,14 | -0,14 | -0,00 | -0,12 | -0,12 | -0,00 | -0,10 | -0,09 | -0,01 |
| | 19/2 | | | | | | | | | |
| 10 | 19/2 | -0,08 | -0,08 | -0,00 | -0,07 | -0,07 | -0,00 | -0,05 | -0,05 | -0,00 |
| | 21/2 | | | | | | | | | |
| 11 | 21/2 | | | | -0,04 | | | -0,03 | | |
| | 23/2 | | | | | | | | | |
| 12 | 23/2 | | | | | | | -0,02 | | |
| | 25/2 | | | | | | | | | |

Tableau IV.5 : correction à l'énergie au deuxième ordre des états $6s_{1/2}nl$ K pour n=11 à 13 et $l=5$ à n-1.

| <i>l</i> | K | n=14 | | | n=15 | | |
|----------|------|------------------|--------|-------|------------------|--------|-------|
| | | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. |
| 5 | 9/2 | -1,73 | -1,38 | -0,35 | -1,42 | -1,13 | -0,29 |
| | 11/2 | -1,72 | -1,38 | -0,34 | -1,41 | -1,13 | -0,28 |
| 6 | 11/2 | -0,64 | -0,58 | -0,06 | -0,53 | -0,47 | -0,06 |
| | 13/2 | | | | | | |
| 7 | 13/2 | -0,29 | -0,27 | -0,02 | -0,24 | -0,22 | -0,02 |
| | 15/2 | | | | | | |
| 8 | 15/2 | -0,15 | -0,14 | -0,01 | -0,12 | -0,11 | -0,01 |
| | 17/2 | | | | | | |
| 9 | 15/2 | -0,08 | -0,08 | -0,00 | -0,07 | -0,07 | -0,00 |
| | 19/2 | | | | | | |
| 10 | 19/2 | -0,05 | | | -0,04 | | |
| | 21/2 | | | | | | |
| 11 | 21/2 | -0,03 | | | -0,023 | | |
| | 23/2 | | | | | | |
| 12 | 23/2 | -0,02 | | | -0,014 | | |
| | 25/2 | | | | | | |
| 13 | 25/2 | -0,01 | | | -0,009 | | |
| | 27/2 | | | | | | |
| 14 | 27/2 | | | | -0,06 | | |
| | 29/2 | | | | | | |

Tableau IV.5 (suite) : correction à l'énergie au deuxième ordre des états $6s_{1/2}nl$ K pour n=14 à 15 et l=5 à n-1 exprimée en cm⁻¹.

| l | K | n=13 |
|-----|------|---------|
| 5 | 9/2 | 1,431 |
| | 11/2 | 1,425 |
| 6 | 11/2 | 0,370 |
| | 13/2 | 0,370 |
| 7 | 13/2 | 0,129 |
| | 15/2 | 0,129 |
| 8 | 15/2 | 0,0558 |
| | 17/2 | |
| 9 | 17/2 | 0,0271 |
| | 19/2 | |
| 10 | 19/2 | 0,0148 |
| | 21/2 | |
| 11 | 21/2 | 0,0085 |
| | 23/2 | |
| 12 | 23/2 | 0,00511 |
| | 25/2 | |

Tableau IV.6 : correction à l'énergie au deuxième ordre des états $6p_{1/2}nl$ K pour $n=13$ et $l=5$ à $n-1$.

| l | K | n=11 | | | n=12 | n=13 | n=14 | n=15 |
|----|------|------------------|--------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | E ⁽²⁾ | dipol. | quad. | E ⁽²⁾ | E ⁽²⁾ | E ⁽²⁾ | E ⁽²⁾ |
| 5 | 7/2 | 0,80 | -0,6 | 1,3 | 0,65 | 0,51 | 0,42 | 0,35 |
| | 9/2 | -0,25 | -0,76 | 0,52 | -0,18 | -0,15 | -0,12 | -0,10 |
| | 11/2 | -0,53 | -0,83 | 0,30 | -0,41 | -0,34 | -0,27 | -0,22 |
| | 13/2 | 0,51 | -0,57 | 1,08 | 0,41 | 0,33 | 0,27 | 0,22 |
| 6 | 9/2 | 0,03 | -0,21 | 0,24 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| | 11/2 | -0,23 | | | -0,20 | -0,14 | -0,12 | -0,10 |
| | 13/2 | -0,29 | | | -0,22 | -0,18 | -0,14 | -0,12 |
| | 15/2 | -0,03 | | | -0,02 | -0,02 | -0,01 | -0,01 |
| 7 | 11/2 | -0,05 | | | -0,03 | -0,03 | -0,02 | -0,02 |
| | 13/2 | -0,13 | | | -0,11 | -0,08 | -0,07 | -0,05 |
| | 15/2 | -0,15 | | | -0,12 | -0,09 | -0,08 | -0,06 |
| | 17/2 | -0,06 | | | -0,04 | -0,03 | -0,03 | -0,03 |
| 8 | 13/2 | -0,04 | | | | | | |
| | 15/2 | -0,07 | | | -0,06 | -0,05 | -0,04 | -0,03 |
| | 17/2 | -0,07 | | | -0,06 | -0,05 | -0,04 | -0,03 |
| | 19/2 | -0,04 | | | -0,03 | -0,02 | -0,02 | -0,02 |
| 9 | 15/2 | -0,02 | | | -0,02 | -0,02 | -0,01 | -0,01 |
| | 17/2 | -0,04 | | | -0,03 | -0,02 | -0,02 | -0,02 |
| | 19/2 | -0,04 | | | -0,03 | -0,02 | -0,02 | -0,02 |
| | 21/2 | -0,02 | | | -0,02 | -0,01 | -0,01 | -0,01 |
| 10 | 17/2 | -0,01 | | | -0,01 | -0,01 | | |
| | 19/2 | -0,02 | | | -0,02 | -0,02 | ~0 | ~0 |
| | 21/2 | -0,02 | | | -0,01 | -0,01 | | |
| | 23/2 | -0,00 | | | -0,01 | -0,01 | | |
| 11 | | | | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | |
| 12 | | | | | ~0 | ~0 | ~0 | |
| 13 | | | | | | ~0 | ~0 | |
| 14 | | | | | | | ~0 | |

Tableau IV.7 : correction à l'énergie au deuxième ordre des états $6p_{3/2}nl$ K pour n=11 à 15 et l=5 à n-1 exprimée en cm^{-1} .

| l | K | n=11 | | n=12 | n=13 | n=14 | |
|----|------|------------------|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | E ⁽²⁾ | quad. | E ⁽²⁾ | E ⁽²⁾ | E ⁽²⁾ | |
| 6 | 7/2 | -30,30 | 2,10 | -21,96 | -17,51 | -14,17 | |
| | 9/2 | -22,40 | 4,00 | -15,93 | -12,65 | -10,21 | |
| | 11/2 | -19,55 | 2,01 | -13,90 | -11,06 | -8,95 | |
| | 13/2 | -18,82 | 0,45 | -13,45 | -10,74 | -8,69 | |
| | 15/2 | -18,33 | 2,92 | -12,83 | -10,27 | -8,29 | |
| | 17/2 | -26,95 | 2,59 | -19,50 | -15,45 | -12,50 | |
| 7 | 9/2 | -14,42 | 0,50 | -10,57 | -8,48 | -6,90 | |
| | 11/2 | -11,15 | 0,91 | -8,07 | -6,45 | -5,24 | |
| | 13/2 | -9,44 | 0,42 | -6,80 | -5,45 | -4,443 | |
| | 15/2 | -8,82 | 0,11 | -6,38 | -5,09 | -4,16 | |
| | 17/2 | -9,29 | 0,69 | -6,68 | -5,35 | -4,34 | |
| | 19/2 | -13,18 | 0,59 | -9,62 | -7,71 | -6,74 | |
| 8 | 11/2 | -7,35 | 0,14 | -5,44 | -4,41 | -3,60 | |
| | 13/2 | -5,75 | 0,24 | -4,22 | -3,41 | -2,78 | |
| | 15/2 | -4,01 | 0,10 | -3,52 | -2,85 | -2,32 | |
| | 17/2 | -4,48 | 0,03 | -3,27 | -6,65 | -2,17 | |
| | 19/2 | -4,90 | 0,18 | -3,57 | -2,88 | -2,35 | |
| | 21/2 | -6,81 | 0,16 | -5,04 | -4,07 | -3,33 | |
| 9 | 13/2 | -3,95 | 0,04 | -2,95 | -2,43 | -2,00 | |
| | 15/2 | -3,02 | 0,07 | -2,32 | -1,89 | -1,55 | |
| | 17/2 | -2,59 | 0,03 | -1,92 | -1,56 | -2,29 | |
| | 19/2 | -2,41 | 0,01 | -1,78 | -1,45 | -1,20 | |
| | 21/2 | -2,69 | 0,05 | -2,00 | -1,6 | -1,34 | |
| | 23/2 | -3,71 | 0,04 | -2,77 | -2,26 | -1,86 | |
| 10 | 15/2 | -2,21 | 0,01 | -1,70 | -1,40 | -1,16 | |
| | 17/2 | -1,75 | 0,02 | -1,32 | -1,09 | -0,91 | |
| | 19/2 | -1,45 | 0,01 | -1,09 | -0,90 | -0,75 | |
| | 21/2 | -1,33 | 0,00 | -1,02 | -0,84 | -0,70 | |
| | 23/2 | -1,75 | 0,02 | -1,15 | -0,95 | -0,79 | |
| | 25/2 | -2,08 | 0,01 | -1,59 | -1,31 | -1,09 | |
| 11 | 17/2 | | | -1,00 | -0,83 | -0,70 | |
| | 19/2 | | | -0,78 | -0,66 | -0,55 | |
| | 21/2 | | | -0,63 | -0,54 | -0,45 | |
| | 23/2 | | | -0,60 | -0,50 | -0,42 | |
| | 25/2 | | | -0,69 | -0,57 | -0,48 | |
| | 27/2 | | | -0,94 | -0,79 | -0,66 | |
| 12 | 19/2 | | | | -0,51 | -0,43 | -0,28 |
| | 21/2 | | | | -0,40 | -0,34 | -0,22 |
| | 23/2 | | | | -0,27 | -0,28 | <i>l=13</i> -0,18 |
| | 25/2 | | | | -0,31 | -0,27 | -0,17 |
| | 27/2 | | | | -0,36 | -0,30 | -0,20 |
| | 29/2 | | | | -0,49 | -0,41 | -0,43 |

Tableau IV.8 : Correction à l'énergie au deuxième ordre des états $6d_{5/2}nl$ K pour $n=11$ à 14 et $l=5$ à $n-1$.

avec δ le défaut quantique de polarisation, qui ici, on le rappelle n'est pas dû à la pénétration de l'électron n_2l_2 dans le cœur comme c'était le cas au chapitre II. Les tableaux (IV.9 à 12) donnent les valeurs des défauts quantiques calculés par cette méthode perturbative.

Afin de comparer ces données aux données expérimentales nous avons calculé les différences $\delta(6s_{1/2}nl) - \delta(6p_{1/2}nl)$, $\delta(6s_{1/2}nl) - \delta(6p_{3/2}nl)$ et $\delta(6s_{1/2}nl) - \delta(6d_{5/2}nl)$ pour chaque état des séries $6p_{1/2}nl$, $6p_{3/2}nl$ et $6d_{5/2}nl$. Les valeurs sont portées sur les graphes des figures (IV.26 à 28) pour chaque valeur du moment angulaire l .

Comme nous l'avons dit dans la partie 1 de ce chapitre, les données expérimentales donnent accès à la différence d'énergie $E(n_1l_1j_1n_2l_2) - E(6s_{1/2}n_2l_2)$, ce qui nous permet de donner la valeur expérimentale de $\delta(6s_{1/2}nl) - \delta(n_1l_1j_1n_2l_2)$ puisque :

$$E(n_1l_1j_1n_2l_2) - E(6s_{1/2}n_2l_2) = E(n_1l_1j_1) - E(6s_{1/2}) + 1/n_2^3 (\delta(6s_{1/2}n_2l_2) - \delta(n_1l_1j_1n_2l_2)).$$

Les quantités $\delta(6s_{1/2}n_2l_2) - \delta(n_1l_1j_1n_2l_2)$ déduites de l'expérience sont portées sur les graphes précédents pour chaque série.

Pour les valeurs de $l_2 \geq 7$ il y a un très bon accord entre les résultats théoriques et l'expérience. L'écart plus important pour $l_2 \leq 6$ est dû aux divers termes négligés dans ce traitement, en particulier l'intégrale d'échange K^e .

Remarques: Dans le cas de la série $6p_{1/2}nl$ les calculs de Jones et Gallagher [3] donnent des résultats comparables avec des valeurs de la différence des défauts quantiques légèrement plus petites.

Pour la série $6p_{3/2}nl$ un calcul du défaut quantique des états $6p_{3/2}nl$ $J=3$ et $J=4$ a été publié par Bente et Hogervorst [39]. Notre calcul est en accord avec leurs résultats si l'on calcule le défaut quantique des états de $l=4$.

Pour la série $6d_{5/2}nl$ l'accord semble moins bon. Dans ce cas il faut tenir compte du fait que les éléments de matrice concernant l'ion Ba^+ sont beaucoup moins bien connus et calculés. Le calcul des éléments de matrice englobant la fonction d'onde de l'état $4f$ de l'ion Ba^+ dépend de façon critique du potentiel modèle.

| l ($K=l=1/2$ ou $l-1/2$) | défaut quantique |
|------------------------------|------------------|
| 5 | 0,0214 |
| 6 | 0,0079 |
| 7 | 0,0035 |
| 8 | 0,00177 |
| 9 | 0,000959 |
| 10 | 0,000549 |
| 11 | 0,000327 |
| 12 | 0,000200 |

Tableau IV.9 : Défauts quantiques calculés des états $6s_{1/2}n'l$ K pour $l=5$ à $n-1$.

| l ($K=l=1/2$ ou $l-1/2$) | défaut quantique |
|------------------------------|------------------|
| 5 | 0,0143 |
| 6 | 0,00370 |
| 7 | 0,00129 |
| 8 | 0,000558 |
| 9 | 0,000271 |
| 10 | 0,000148 |
| 11 | 0,000085 |
| 12 | 0,0000511 |

Tableau IV.10 : Défauts quantiques calculés des états $6p_{1/2}n'l$ K pour $l=5$ à $n-1$.

| l | K | défaut quantique |
|-----|------|------------------|
| 5 | 7/2 | -0,02972 |
| | 9/2 | +0,01378 |
| | 11/2 | +0,02601 |
| | 13/2 | -0,0174 |
| 6 | 9/2 | -0,0144 |
| | 11/2 | +0,00952 |
| | 13/2 | +0,01517 |
| | 15/2 | -0,00875 |
| 7 | 11/2 | -0,00866 |
| | 13/2 | +0,00638 |
| | 15/2 | +0,00945 |
| | 17/2 | -0,00559 |
| 8 | 13/2 | -0,00574 |
| | 15/2 | +0,00443 |
| | 17/2 | +0,00625 |
| | 19/2 | -0,00392 |
| 9 | 15/2 | -0,00404 |
| | 17/2 | +0,00319 |
| | 19/2 | +0,00435 |
| | 21/2 | -0,00288 |
| 10 | 17/2 | -0,00295 |
| | 19/2 | +0,00237 |
| | 21/2 | +0,00314 |
| | 23/2 | -0,00219 |
| 11 | 19/2 | -0,00223 |
| | 21/2 | +0,00181 |
| | 23/2 | +0,00234 |
| | 25/2 | -0,00170 |

Tableau IV.11: Défauts quantiques calculés des états $6p_{3/2}n/l$ K pour $l=5$ à $n-1$.

| l | K | défaut quantique |
|-----|------|------------------|
| 6 | 7/2 | 0,1185 |
| | 9/2 | 0,1135 |
| | 11/2 | 0,1333 |
| | 13/2 | 0,1468 |
| | 15/2 | 0,1276 |
| | 17/2 | 0,1190 |
| 7 | 9/2 | 0,0493 |
| | 11/2 | 0,0583 |
| | 13/2 | 0,0708 |
| | 15/2 | 0,0768 |
| | 17/2 | 0,0684 |
| | 19/2 | 0,0534 |
| 8 | 11/2 | 0,0203 |
| | 13/2 | 0,0309 |
| | 15/2 | 0,0428 |
| | 17/2 | 0,0440 |
| | 19/2 | 0,0384 |
| | 21/2 | 0,0241 |
| 9 | 13/2 | 0,0076 |
| | 15/2 | 0,0172 |
| | 17/2 | 0,0245 |
| | 19/2 | 0,0270 |
| | 21/2 | 0,0227 |
| | 23/2 | 0,0105 |
| 10 | 15/2 | 0,0018 |
| | 17/2 | 0,0100 |
| | 19/2 | 0,0158 |
| | 21/2 | 0,0176 |
| | 23/2 | 0,0141 |
| | 25/2 | 0,0040 |
| 11 | 17/2 | 0,0008 |
| | 19/2 | 0,0061 |
| | 21/2 | 0,0107 |
| | 23/2 | 0,0120 |
| | 25/2 | 0,0091 |
| | 27/2 | 0,0009 |
| 12 | 19/2 | 0,0019 |
| | 21/2 | 0,0038 |
| | 23/2 | 0,0075 |
| | 25/2 | 0,0085 |
| | 27/2 | 0,0061 |
| | 29/2 | 0,0006 |

Tableau IV.12 : Défauts quantiques calculés des états $6d_{5/2}n/l$ K pour $l=5$ à $n-1$.

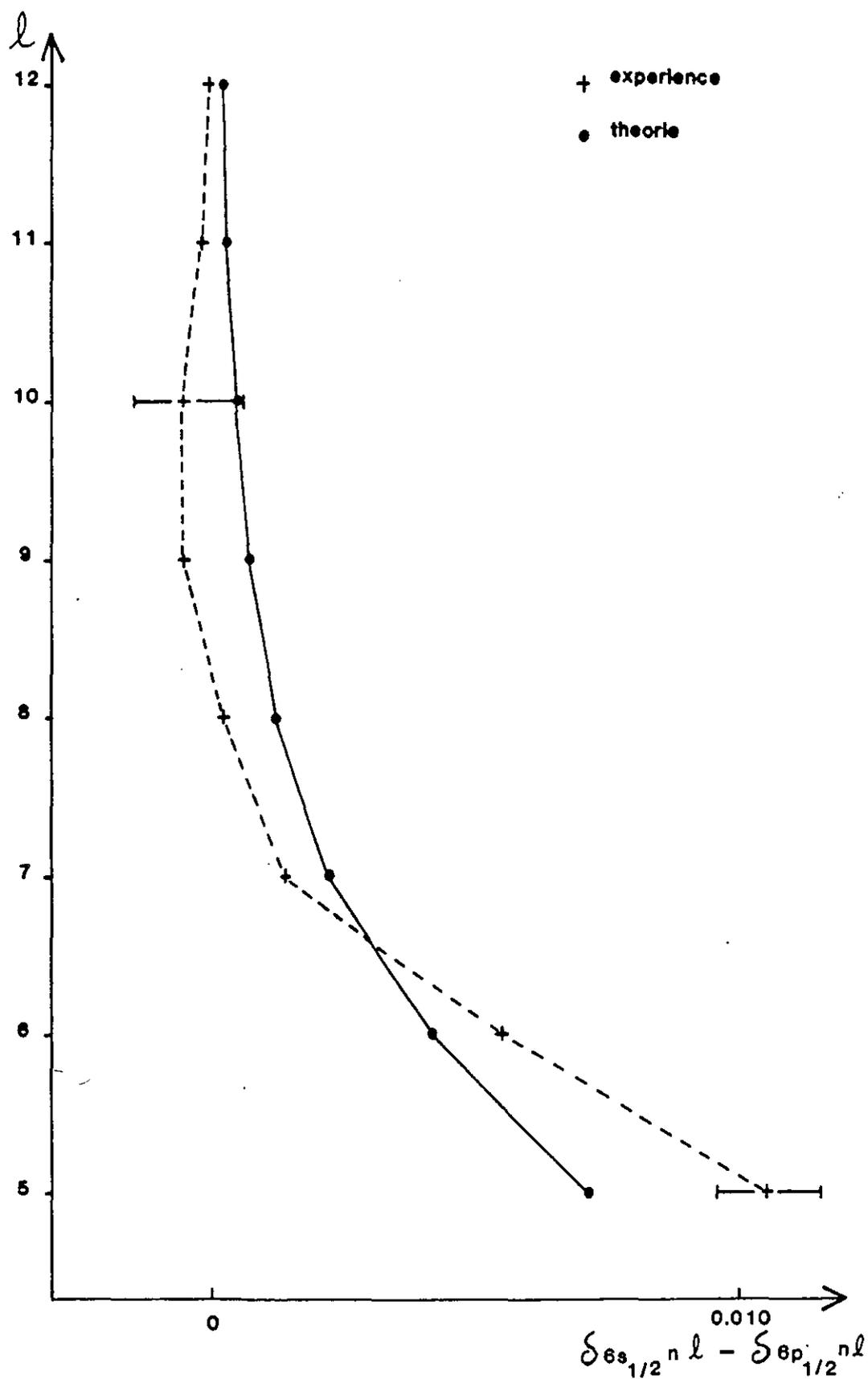


Figure IV.26 : Différence des défauts quantiques pour les états $6p_{1/2}nl$ K pour $l=5$ à $n-1$, calculée (trait plein) et mesurée (traits pointillés).

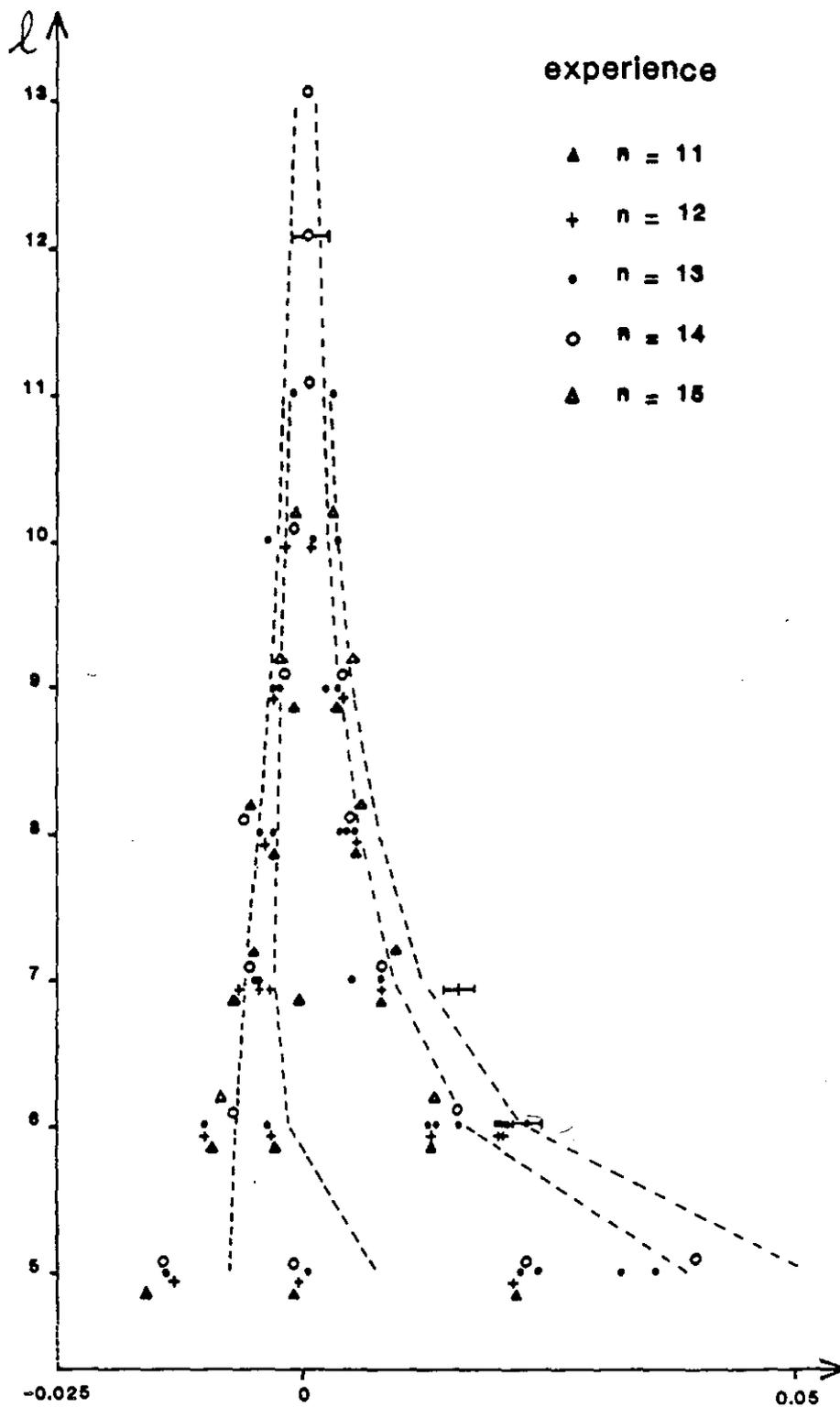


Figure IV.27 : Différence des défauts quantiques pour les états $6p_{3/2}nI$ K pour $l=5$ à $n-1$, calculée (en pointillés) et mesurée.

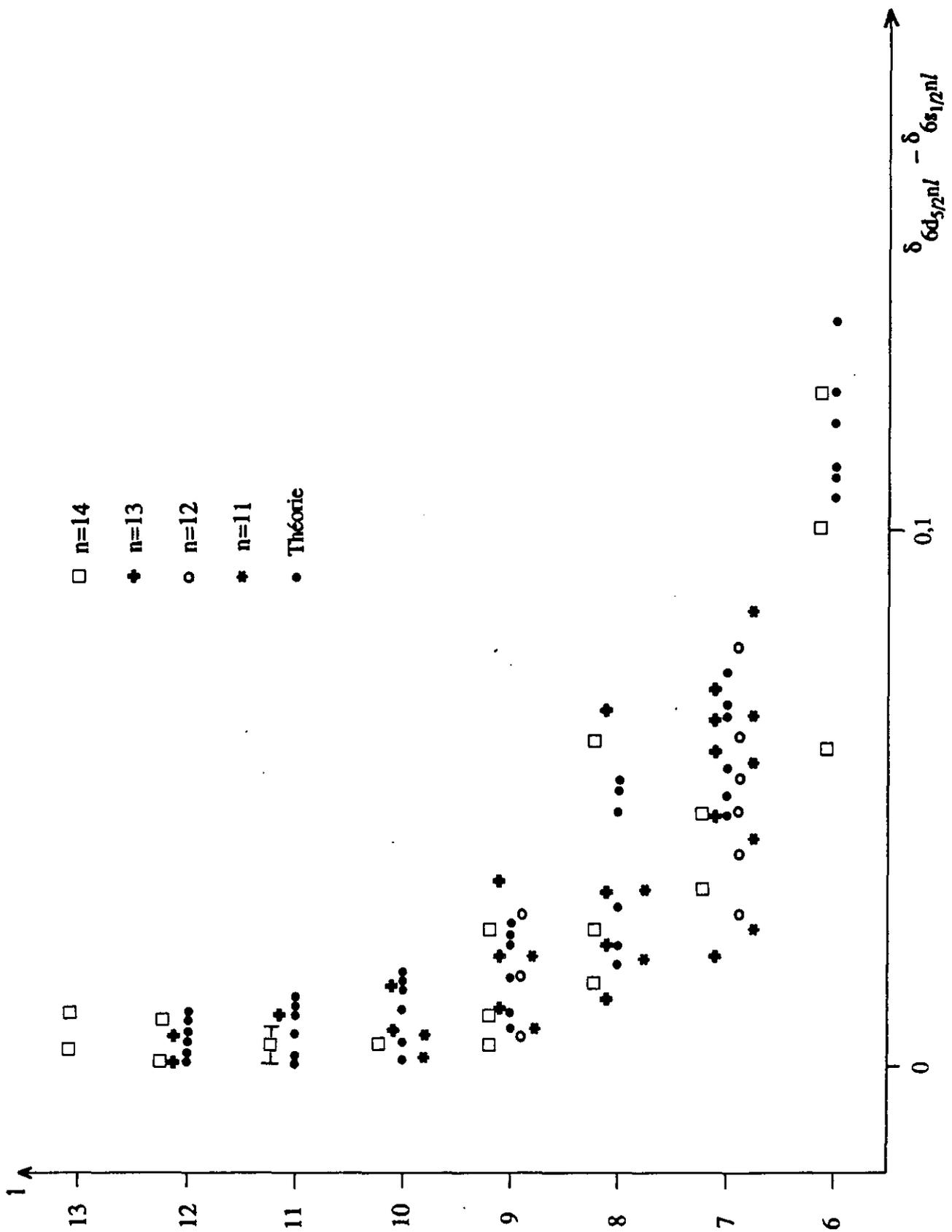


Figure IV.28 : Différence des défauts quantiques pour les états $6d_{5/2}n/l$ K pour $l=5$ à $n-1$, calculée (en pointillés) et mesurée.



CONCLUSION

Les expériences et leurs résultats, qui ont été présentés dans ce chapitre ont permis d'étudier l'effet de la polarisation du cœur ionique Ba^+ en s'affranchissant de la pénétration de l'électron externe dans le cœur. La grande valeur du moment angulaire de l'électron externe est responsable de la valeur négligeable du défaut quantique δ_c dont l'origine est la pénétration de l'électron externe dans le cœur. Les résultats expérimentaux permettent de mesurer le défaut quantique δ_π dont l'origine est le couplage $j-l$ entre les deux électrons excités.

L'interprétation théorique que nous proposons, basée sur une approche perturbative d'un système constitué d'un ion Ba^+ et d'un électron de Rydberg de l'hydrogène atomique de grand moment angulaire donne les valeurs du défaut quantique de polarisation δ_π . Cette méthode donne des résultats en accord avec l'expérience dès que le moment angulaire de l'électron interne l est supérieur à 7. Pour les valeurs $l \leq 6$ le désaccord devient plus important et les approximations utilisées pour ce calcul sont à remettre en question, en particulier celle qui consiste à négliger l'intégrale d'échange. Les calculs que nous avons menés donnent une valeur théorique de la position des résonances. Ils ne sont ni de type MQDT, ni paramétriques. Aucun ajustement de paramètre n'a été fait ici.

Ce type de calcul peut s'étendre à la détermination des largeurs spectrales des résonances [3]. On pourrait alors donner théoriquement le profil du spectre théorique. Nous n'avons pas développé ce calcul étant donnée la résolution expérimentale de l'expérience qui reste insuffisante pour l'étude des largeurs.

Remarque: La méthode de saturation utilisée pour l'étude des largeurs de la série $6p_{1/2}nl$ [3] ne peut convenir pour l'étude des séries $6p_{3/2}nl$ ou $6d_{5/2}nl$. Elle ne permet pas de distinguer les différentes composantes.

Au delà de ce travail notre étude s'oriente maintenant vers les états double-Rydberg de grand moment angulaire total L . En augmentant l'excitation et le moment angulaire du cœur ionique on espère alors observer des effets très importants dûs à la corrélation électronique.

ANNEXE A: Probabilité d'autoionisation de l'état Nl_1nl vers l'ion N_0l_0 avec éjection d'un électron d'énergie ε et de moment angulaire l'

(Tiré des articles de Nikitin et Ostrovsky [1] et Poirier [2])

Le taux d'ionisation s'écrit :

$$\Gamma = 2\pi |A^d + (-1)^S A^e|^2 \text{ (u.a.)} \quad (\text{A.1})$$

où A^d est l'amplitude directe et vaut :

$$A_d = \langle Nl_1nl | \mathcal{V} | N_0l_0\varepsilon l' \rangle, \quad (\text{A.2})$$

A^e l'amplitude d'échange et vaut :

$$A^e = \langle Nl_1nl | \mathcal{V} | \varepsilon l' N_0l_0 \rangle \quad (\text{A.3})$$

et S le spin total de l'état Nl_1nl .

Dans ces expressions \mathcal{V} traduit l'interaction électrostatique entre les deux électrons, responsable de l'autoionisation et vaut :

$$\mathcal{V} = + 1/r_{12} \text{ (u.a.)} \quad (\text{A.4})$$

où r_{12} est la distance qui sépare les deux électrons.

Le calcul de A^d et A^e est à rapprocher des calculs développés dans la partie 2 du chapitre. La perturbation est développée en termes multipolaires. On calcule ensuite les parties angulaires et radiales. Les parties angulaires sont calculées à l'aide de l'algèbre de Racah. Les parties radiales sont calculées après quelques hypothèses, entre autres, que l'électron nl ou $\varepsilon l'$ est toujours externe.

A^d et A^e s'écrivent donc :

$$A^d = \sum_0^{\infty} A^{dq} \cdot \langle Nl_1 | r^q | N_0l_0 \rangle \langle nl | r^{-q-1} | \varepsilon l' \rangle \quad (\text{A.5})$$

et

$$A^e = \sum_{q=0}^{\infty} A^{eq} \cdot \langle N_0 l_0 | r^q | \epsilon l' \rangle \langle n l | r^{-q-1} | N_1 l_1 \rangle \quad (\text{A.6})$$

A^{dq} et A^{eq} sont les parties angulaires pour l'ordre q du développement multipolaire (voir l'annexe B).

$\langle i | r^q | j \rangle$ désigne une intégrale radiale:

$$\langle i | r^q | j \rangle = \int_0^{\infty} r^q \varphi_i(r) \varphi_j(r) r^2 dr$$

où φ_i et φ_j sont les fonctions d'onde associées aux états i et j .

Pour des états de grand moment angulaire l tels que $n \gg N_1$, l'amplitude d'échange A^e est négligeable.

Les éléments de matrice $\langle N_1 l_1 | r^q | N_0 l_0 \rangle$ sont calculés pour les états du cœur ionique. Dans notre cas il s'agit de Ba^+ . Le comportement de la probabilité d'autoionisation avec le moment angulaire l est donné par les termes $\langle n l | r^{-q-1} | \epsilon l' \rangle$.

Nikitin et Ostrovsky ont mené le calcul analytique lorsque l'électron $n l$ ou $\epsilon l'$ est soumis au potentiel coulombien en $-1/r$.

En posant :

$$\alpha = 1/n \quad \text{et} \quad p = \sqrt{2\epsilon}$$

(A.7)

$\langle n l | r^{-q-1} | l' \rangle$ se calcule analytiquement et vaut :

$$\langle n l | r^{-q-1} | \epsilon l' \rangle = \frac{C_{p l'}}{\Gamma(2l'+2)} \cdot \frac{(2\alpha)^{l+3/2}}{\sqrt{\Gamma(2l+3)}} \cdot (2p)^{l'} \cdot \Gamma(l+l'-q+2) \cdot (\alpha+ip)^{-l-l'+q-2} \cdot F(l'+1+i/p, l+l'-q+2, 2l'+2, 2ip/(\alpha+ip)) \quad (\text{A.8})$$

avec

$$C_{p l'} = \sqrt{\frac{2p}{\pi}} \cdot \left| \Gamma(l'+1-i/p) \right| \cdot e^{\pi/2p} \quad (\text{A.9})$$

F la fonction hypergéométrique et Γ la fonction gamma.

L'expression (A.8) prend une forme simple dans chacun des trois cas suivants :

(i) $l\alpha^2/p^2 \ll 1$: le cas le plus rencontré. L'électron est éjecté avec une grande énergie cinétique et on a :

$$\langle n'l | r^{-q-1} | \epsilon l' \rangle = \pi^{1/4} \frac{\epsilon^{-\pi/2p} 2^{l-q+1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}(l'-l+q+1)\right)} p^k \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{l/2+3/4} l^{(l-2l-q-3)/2} \quad (\text{A.10})$$

(i.i) $l\alpha^2/p^2 = c^2 \sim 1$

A^d est le plus important lorsque $l'-l+q=0$ et on a :

$$\langle n'l | r^{-q-1} | \epsilon l' \rangle = \pi^{-1/4} e^{-\pi/2p} 2^{l'+1} \left(1 + \frac{\alpha^2}{p^2}\right)^{-l'-1} \alpha^{l-l'} c^{l'+3/2} l^{l/2-l-3/2} \quad (\text{A.11})$$

(i.i.i) $l\alpha^2/p^2 \gg 1$

$$\langle n'l | r^{-q-1} | \epsilon l' \rangle = \pi^{-1/4} \left(1 + \frac{1}{p^2 l'^2}\right)^{l'/2} \cdot \left(\frac{2\alpha^2 l}{\alpha + p^2}\right)^{l-q+1} \cdot p^q \cdot \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{\frac{q-l}{2} - \frac{1}{4}} \cdot l^{(l-2l-q-3)/2} \cdot \exp\left[\frac{1}{p} \left(\pi/2 - \tan^{-1}(1/pl') - 2\tan^{-1}(p/\alpha)\right)\right] \quad (\text{A.12})$$

Les valeurs maximales des éléments de matrices sont en général obtenues lorsque $q=1$ et $l'=l+1$. (sauf dans le cas ii où $l'=l-1$).

Pour $q=1$: les expressions sont simplifiées:

(i) si $l'=l+1$:

$$\langle n'l | r^{-2} | \epsilon l+1 \rangle = \pi^{-1/4} \frac{e^{-\pi/2p} 2^l}{\Gamma(3/2)} p \cdot \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{l/2+3/4} l^{l-3/2} \quad (\text{A.13})$$

La probabilité d'autoionisation varie selon l selon la loi :

$$\frac{2^{2l}}{l^{l+3}} \cdot \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{l+3/2}$$

qui décroît rapidement avec l puisque $l\alpha^2/p^2 \ll 1$.

(i.i) si $l' = l-1$:

$$\langle nl | r^{-2} | \epsilon l-1 \rangle = \pi^{-1/4} \cdot e^{-\pi/2p} 2^l \left(1 + \frac{\alpha^2}{p^2}\right)^{-l} \cdot \alpha \cdot c^{l+1/2} l^{-l/2-2} \quad (\text{A.14})$$

Dans ce cas la probabilité décroît avec l selon une loi en

$$\frac{2^{2l}}{l^{l+4}} \left(1 + \frac{\alpha^2}{p^2}\right)^{-2l} c^{(2l+1)}$$

(i.i.i) si $l' = l+1$:

$$\begin{aligned} \langle nl | r^{-2} | l+1 \rangle = & \pi^{-1/4} \cdot \left(1 - \frac{1}{p^2(l+1)^2}\right)^{\frac{l+1}{2}} \cdot \left(\frac{2\alpha^2 l}{\alpha^2 + p^2}\right)^l \cdot p \cdot \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{-\frac{2l+1}{4}} \cdot l^{-\frac{l-3}{2}} \\ & \cdot \exp\left[\frac{1}{p} \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{1}{p(l+1)}\right)\right) - 2 \tan^{-1}\left(\frac{p}{\alpha}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

La probabilité d'autoionisation décroît avec l selon :

$$\left(1 + \frac{1}{p^2(l+1)^2}\right)^{l+1} \cdot \left(\frac{2\alpha^2 p}{\alpha^2 + p^2}\right)^{2l} \left(\frac{l\alpha^2}{p^2}\right)^{-\frac{2l+1}{2}} l^{-l-3} \exp\left[\frac{-1}{p} \tan^{-1}\left(\frac{1}{p(l+1)}\right)\right].$$

et la variation est alors essentiellement donnée par

$$\left(\frac{p^2}{l\alpha^2}\right)^{l-1/2} \cdot \frac{1}{l^{l+3}}$$

qui décroît avec l puisque $l\alpha^2 \gg p^2$.

ANNEXE B : Critère d'adiabaticité

Soit $H = H_0 + H(t)$ le hamiltonien du système. $|\phi\rangle$ est la fonction d'onde solution exprimée dans la base en champ nul $|l\rangle$, soit :

$$\phi_l = \sum_l \alpha_l |l\rangle$$

$|\phi_k\rangle$ est la fonction d'onde exprimée dans la base en champ non nul $|k\rangle$:

$$\phi_k = \sum_k \beta_k |k\rangle$$

H_l est le hamiltonien exprimé dans la base $|l\rangle$ (donc diagonal).

L'évolution du système est régit par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi\rangle = H_l |\phi\rangle \quad (\text{B.1})$$

Si P est la matrice de changement de base $|l\rangle \rightarrow |k\rangle$ on a

$$|\phi_l\rangle = P^{-1} |\phi_k\rangle \text{ ou } |\phi_k\rangle = P |\phi_l\rangle.$$

P est unitaire c'est à dire $P_{kl} = P^{-1}_{lk}$ l'équation (B.1) s'écrit donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} (P^{-1} |\phi_k\rangle) = H P^{-1} |\phi_k\rangle$$

soit :

$$i\hbar P^{-1} \cdot \frac{d|\phi_k\rangle}{dt} = - i\hbar \frac{dP^{-1}}{dt} \cdot |\phi_k\rangle + H P^{-1} |\phi_k\rangle$$

ou encore en multipliant par P :

$$i\hbar \frac{d|\phi_k\rangle}{dt} = - i\hbar P \frac{dP^{-1}}{dt} |\phi_k\rangle + P H P^{-1} |\phi_k\rangle$$

Puisque H_l est diagonale et P unitaire, $P H P^{-1}$ est diagonal dans la base $|k\rangle$. On obtient l'évolution de β_k en projetant sur $|k\rangle$:

$$i\hbar \frac{d\beta_k}{dt} = - i\hbar \langle k | P \frac{dP^{-1}}{dt} | \phi_k \rangle + \beta_k \langle k | H_k | k \rangle$$

en introduisant une relation de fermeture on obtient :

$$i\hbar \frac{d\beta_k}{dt} = -i\hbar \sum_h \langle k | P \frac{dP^{-1}}{dt} | h \rangle \beta_k + \beta_k \langle k | H_k | k \rangle$$

L'évolution est adiabatique si l'évolution du système "ne croise" pas les axes propres, c'est-à-dire les éléments de la base. L'évolution reste alors dans le même sous espace $|k\rangle$. On a :

$$\hbar \left| \langle k | P \frac{dP^{-1}}{dt} | h \rangle \right| \ll \left| \langle k | H_k | k \rangle - \langle h | H_k | h \rangle \right|$$

terme qui croise terme d'évolution
les sous espaces diagonale

En champ faible, $H(t)$ est traité comme une perturbation et

$$|k\rangle \sim |l\rangle + \sum_{l' \neq l} \frac{\langle l' | H(t) | l \rangle}{E_l - E_{l'}} |l'\rangle$$

où E_l et $E_{l'}$ sont les énergies des états non perturbés et P s'écrit :

$$P = \mathbb{1} + E$$

où $\mathbb{1}$ est la matrice identité

et E une matrice symétrique de termes diagonaux nuls telle que :

$$E_{ll'} = \frac{\langle l' | H(t) | l \rangle}{E_l - E_{l'}}$$

On peut écrire :

$$P \frac{dP^{-1}}{dt} \sim - \frac{dE}{dt}$$

et au premier ordre la condition d'adiabacité s'écrit :

$$\left| \frac{\langle l' | \frac{dH}{dt} | l \rangle}{E_l - E_{l'}} \right| \ll \frac{|E_l - E_{l'}|}{\hbar}$$

ANNEXE C : Analyse des coefficients angulaires A^q et B^q.

1. Résultats essentiels de l'algèbre de Racah.

Ces résultats sont tirés des ouvrages des références [26] et [27]. Le développement de H_c fait intervenir le produit de deux opérateurs C^q agissant respectivement sur les fonctions d'onde angulaires de chaque électron. Le produit $C^q(1) \cdot C^q(2)$ est un opérateur tensoriel scalaire qui possède des propriétés bien particulières (voir [26] page 72). La principale est le découplage possible des parties concernant chaque électron. Si J est le moment couplé de j_1 et j_2 et J' celui de j'_1 et j'_2 , M et M' les projections associées, on a :

$$\langle j_1 j_2 JM | C^q(1) C^q(2) | j'_1 j'_2 J' M' \rangle = \delta(J, J') \cdot \delta(M, M') \cdot (-1)^{j_1 + j_2 + J + q} \cdot \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & J \\ j_2 & j_1 & q \end{matrix} \right\} \\ \cdot (j_1 || C^q(1) || j'_1) \cdot (j_2 || C^q(2) || j'_2)$$

où $(j_1 || C^q(1) || j'_1)$ et $(j_2 || C^q(2) || j'_2)$ sont les éléments réduits de l'opérateur C^q .

Dans notre cas C^q qui est l'opérateur associé à l'harmonique sphérique Y_q^0 permet un calcul exact de $(j_1 || C^q || j'_1)$. En découplant le moment orbital l_1 et de spin s_1 (respectivement l'_1 et s'_1) on obtient pour deux électrons de spin 1/2 :

$$(l_1 s_1 j_1 || C^q || l'_1 s'_1 j'_1) = (-1)^{l_1 + 1/2 + j'_1 + q} \cdot \{[j_1] \cdot [j'_1]\}^{1/2} \cdot \left\{ \begin{matrix} j_1 & q & j'_1 \\ l'_1 & 1/2 & l_1 \end{matrix} \right\} \cdot (l_1 || C^q || l'_1)$$

où l'élément réduit $(l_1 || C^q || l'_1)$ est obtenu en utilisant les propriétés des polynômes de Legendre et vaut :

$$(l_1 || C^q || l'_1) = (-1)^{l_1} \cdot \{[l_1] \cdot [l'_1]\}^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & q & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Remarque: La notation $[l]$ signifie : $[l] = 2l+1$

Les notations $\{ \}$ et $()$ désignent les coefficients 6-j et 3-j.

2. Expressions des coefficients A^q et B^q intervenant dans le calcul au premier ordre.

En couplage $j-j$ les coefficients A^q et B^q s'écrivent :

$$A^q = \left\langle l_1 j_1 l_2 j_2 JM \left| C^q(1) \cdot C^q(2) \right| l_1 j_1 l_2 j_2 JM \right\rangle$$

soit:

$$A^q = (-1)^{K+1/2} [l_1][l_2][j_1] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & K \\ j_2 & j_1 & q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & q & j_1 \\ l_1 & 1/2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et

$$B^q = \left\langle l_1 j_1 l_2 j_2 JM \left| C^q(1) \cdot C^q(2) \right| l_2 j_2 l_1 j_1 JM \right\rangle$$

soit:

$$B^q = (-1)^{J+1+q} [l_1][l_2][j_1][j_2] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_1 & j_2 & q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & q & j_2 \\ l_2 & 1/2 & l_1 \end{Bmatrix}^2 \begin{pmatrix} l_1 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

En couplage $j-l$ A^q prend une forme plus simple :

$$A^q = (-1)^{K+1/2} [l_1][l_2][j_1] \begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ l_2 & j_1 & q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & q & j_1 \\ l_1 & 1/2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3. Cas de non nullité des coefficients A^q et B^q

Dans l'expression de A^q il intervient le 3-j suivant :

$$\begin{pmatrix} l_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

qui est non nul si et seulement si q est pair et $0 \leq q \leq 2l_1$.

Cette condition limite les valeurs de q à 0 pour la série $6s_{1/2}nl$, 0 et 2 pour les séries $6pnl$ et 0,2,4 pour les séries $6dnl$.

Par ailleurs, le coefficient 6-j :

$$\begin{pmatrix} j_1 & q & j_1 \\ l_1 & 1/2 & l_1 \end{pmatrix}$$

est nul si j_1 , q et j_1 ne sont pas en relation triangulaire ce qui impose $0 \leq q \leq 2j_1$ et réduit q à une seule valeur pour la série $6p_{1/2}nl$: $q=0$ et à deux valeurs pour la série $6d_{3/2}nl$: $q=0$ et $q=2$.
D'où:

- pour la série $6s_{1/2}nl$ $q=0$
- pour la série $6p_{1/2}nl$ $q=0$
- pour la série $6p_{3/2}nl$ $q=0$ ou 2
- pour la série $6d_{3/2}nl$ $q=0$ ou 2
- pour la série $6d_{5/2}nl$ $q=0, 2$ ou 4 .

Dans l'expression de B^q le coefficient 3-j :

$$\begin{pmatrix} j l_1 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

est non nul si et seulement si $l_1 + l_2 + q$ est pair et $|l_1 - l_2| \leq q \leq l_1 + l_2$. Sous ces conditions q prend la valeur l_2 pour la série $6s_{1/2}nl$, les valeurs $l_2 - 1$ et $l_2 + 1$ pour les séries $6pnl$ et l_2 et $l_2 + 2$ pour les séries $6dnl$.

4. Expressions des coefficients A^1 et A^2 intervenant dans le calcul au deuxième ordre.

A^q s'écrit en couplage j-1 sous la forme :

$$A^q = (-1)^\alpha \delta(K, K') \delta(M, M') \{ [l_1][l_2][j_1][l'_1][l'_2][j'_1] \}^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & K \\ l'_2 & j'_1 & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & q & j'_1 \\ l'_1 & 1/2 & l_1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} l_1 & q & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & q & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où α est un exposant qui dépend des moments angulaires, que l'on n'explicitera pas puisque l'on utilise le carré de A^q .

Les états $|\Psi_e\rangle$ d'état angulaire $|l'_1 j'_1 l'_2 K' M'\rangle$ doivent vérifier les conditions suivantes pour que les coefficients A^1 et A^2 soient non nuls :

$K' = K$ et $M' = M$ dans tous les cas,

$$\begin{aligned} \text{si } q = 1 \quad & j'_1 = j_1 - 1, j_1 \text{ ou } j_1 + 1, \\ & l'_1 = l_1 - 1, \text{ ou } l_1 + 1, \\ & \text{et } l'_2 = l_2 - 1, \text{ ou } l_2 + 1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{si } q = 2 \quad & j'_1 = j_1 - 2, j_1 - 1, j_1, j_1 + 1 \text{ ou } j_1 + 2, \\ & l'_1 = l_1 - 2, l_1 \text{ ou } l_1 + 2, \\ & \text{et } l'_2 = l_2 - 2, l_2 \text{ ou } l_2 + 2 \end{aligned}$$

On restreint ainsi le nombre d'états $|n'_1 l'_1 j'_1 n'_2 l'_2 K' M'\rangle$ perturbent le système au deuxième ordre.

REFERENCES

- [1] S. I. Nikitin et V. N. Ostrovsky ; J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 13, 1961 (1980).
- [2] M. Poirier ; Phys. Rev. A 38, 3484 (1988).
- [3] R. R. Jones et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 38, 2846 (1988).
- [4] S. M. Jaffe, R. Kachru, H. B. Linden Van Heuvell et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 32, 1480 (1985).
- [5] S. M. Jaffe, R. Kachru, N. H. Tran, H. B. Linden Van Heuvell et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 30, 1828 (1984).
- [6] D. E. Kelleher et E. B. Saloman ; Phys. Rev. A 35, 3327 (1987)
- [7] W. R. S. Garton et F. S. Tomkins ; Astrophys. J. 158 , 839 (1969).
J. Neukammer, H. Rinneberg, K. Vietzke, A. König, H. Hieronymus, M. Kohl et H. J.Grabka, Phys. Rev. Lett. 59, 2947 (1987).
- [8] R. R. Jones et T. F. Gallagher ; Phys. Rev. A 39, 4583 (1989).
- [9] F. Roussel, P. Breger, F. Gounand et G. Spiess ; Europhys. Lett. 5, 309 (1988).
- [10] R. R. Freeman et D. Kleppner ; Phys. Rev. A 20, 2251 (1976).
- [11] W. E. Cooke, T. F. Gallagher, S. A. Edelstein et R.M. Hill ; Phys. Rev. Lett. 40, 178 (1978).
- [12] R. G. Hulet et D. Kleppner ; Phys. Rev. Lett. 51, 1430 (1983).
- [13] J. Liang, M. Gross, P. Goy and S. Haroche ; Phys. Rev. A 33, 4437 (1986).
- [14] D. Delande et J. C. Gay ; Europhys. Lett. 5, 303 (1988).
- [15] J. Hare, M. Gross and P. Goy ; Phys. Rev. Lett. 61, 1938 (1988).
- [16] M. Cheret, F. Roussel, T. Bolzinger, G. Spiess, J. Hare, M. Gross ; Europhys. Lett.

- 9, 231 (1989).
- [17] A. Messiah, Mécanique quantique, tome 2, page 145, Dunod, Paris (1964).
- [18] J. R. Rubbmark, S. A. Borgström et K. Bockasten ; J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 10, 421 (1977).
- [19] C. E. Moore ; Atomic Energy Levels Vol. III, NSRDS-NBS 35 (1971).
- [20] M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin et C. Morillon ; Phys. Rev. A 18, 2173 (1978).
- [21] E. Luc-Koenig et J. Bauche (soumis à J. Phys. B).
- [22] W. Heisenberg ; Z. Phys. 39, 499 (1926).
- [23] R. R. Freeman et D. Kleppner ; Phys. Rev. A 14, 1614 (1976).
- [24] H. A. Bethe et Salpeter ; Quantum mechanics of one-and-two-electron atoms, Springer Verlag Berlin-Göttinger-Heidelberg (1957).
- [25] I. Lindgren et J. Morrison ; Atomic Many-Body Theory, vol 3, Springer Verlag (1986).
- [26] R. Judd ; Operator techniques in atomic spectroscopy, Mc Graw Hill (1963).
- [27] R. Edmonds ; Angular momentum in quantum mechanics, Princeton University Press (1960).
- [28] M. Klappish ; Comput. Phys. Comm. 2, 239 (1971).
- [29] M. Abramovitz et I. A. Stegun ; Handbook of Mathematical functions, Dover publications, New York (1965).
- [30] L. L. Armstrong ; Journal Phys., colloque C4, 31, 17 (1970).
- [31] S. Pasternack et R. M. Sternheimer ; J. Math. Phys; 3, 1280 (1962).

- [32] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë ; Mécanique quantique, tome 2, chap. XIV, Hermann (1973).
- [33] P. H. Butler, P. E. H. Minchin et P. G. Wybourne ; Atomic Data 3, 154 (1971).
- [34] T. F. Gallagher, R. Kachru et N. H. Tran ; Phys. Rev. A 26, 2611 (1982).
- [35] J. H. Van Vleck ; Proc. Roy. Soc. A 143, 679 (1934).
- [36] A. Lindgard et S. E. Nielsen ; At. Data and Nucl. Data Tables 19, 533 (1977).
- [37] J. H. Van Vleck ; Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 757 (1929).
- [38] E. A. J. M. Bente et W. Hogervorst ; J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. 22, 2679 (1989).



Conclusion générale

Dans cet ouvrage, nous avons présenté trois séries d'expériences concernant des états doublement excités ou double-Rydberg du baryum tels que l'excitation des deux électrons reste différente. Pour chacune de ces expériences nous avons utilisé la méthode de l'excitation du cœur isolé et nous nous sommes attachés à cerner les propriétés physiques reliées à l'interaction des électrons ou leur corrélation. Cette méthode est très bien adaptée à des techniques de spectroscopie laser sur jet atomique utilisant des lasers en régime impulsionnel pour lesquels on peut ajuster la séquence temporelle des impulsions successives. La détection consiste à détecter les ions produits par l'autoionisation des atomes double-Rydberg. Nous avons développé pour plusieurs expériences une technique utilisant une méthode sélective d'ionisation par champ micro-onde. Elle a permis d'analyser les séries double-Rydberg très excitées pour lesquelles la corrélation électronique est apparue clairement.

Les séries de faible moment angulaire, autoionisantes comme les séries $7pn'd$ ou comme les séries double-Rydberg $9dn'l$ ($l=s, p, d$) présentent des propriétés bien décrites par un modèle à électrons indépendants. Tous les résultats expérimentaux ont été interprétés en utilisant la théorie du défaut quantique (à deux ou plusieurs voies) dans le cadre de l'approximation du cœur isolé. Cette approche ne prend en compte que la fonction d'onde à grande distance de l'électron externe et permet de considérer les électrons comme indépendants. L'excellent accord entre la théorie et l'expérience montre qu'il n'y a pas de corrélation entre les électrons à grande distance. Pour une série donnée, deux paramètres, le défaut quantique et le facteur d'échelle d'autoionisation, permettent d'interpréter l'essentiel des caractéristiques des spectres obtenus. Un traitement plus exact contenant les couplages entre les différentes séries double-Rydberg permet un ajustement plus fin des paramètres et s'avère indispensable pour rendre compte de certains phénomènes comme ceux de stabilisation partielle ou l'existence de résonances secondaires. Dans le cas de la série $7p_{3/2}n'd$ nous avons également mis en évidence l'ouverture d'une voie d'autoionisation supplémentaire pour les états situés au delà du seuil d'ionisation $7p_{1/2}$ de l'ion Ba^+ .

Pour les séries $9dn'l$, on atteint les limites de possibilités de l'excitation du cœur isolé lorsque le nombre quantique effectif de l'état final n^* est de l'ordre de 11. On observe alors la disparition des résonances de états double-Rydberg, le signal, cependant, ne devenant pas nul. La méthode d'excitation du cœur isolé est fondée sur le "caractère indépendant" des électrons. Elle suppose que chaque électron est excité séparément et séquentiellement, l'autre restant spectateur. Cette hypothèse n'est manifestement plus vraie dans ce cas et le système ne peut plus être décrit dans un modèle à électrons indépendants. Très clairement, l'interaction entre les

deux électrons ne peut plus être négligée et les effets de corrélation sont à considérer. Il est cependant difficile pour ces expériences de distinguer dans les spectres la part due au caractère non coulombien du potentiel créé par le cœur Ba^{++} à courte distance de celle due à la corrélation électronique.

Les expériences concernant les séries double-Rydberg très excitées comme les séries $Nsn'p$ et $Ndn'p$ ($N \sim 25$ et $n' \sim 40$) permettent de minimiser l'effet du cœur Ba^{++} et de mieux cerner les effets dus à la corrélation électronique à grande distance. Les résultats expérimentaux montrent que lorsque $N^* < 0,5n'^*$ les états excités peuvent être décrits comme précédemment en utilisant l'approximation du cœur isolé et la théorie du défaut quantique. Lorsque N^* atteint la valeur $0,5n'^*$ des effets liés à la corrélation apparaissent. Les spectres présentent des similitudes avec ceux obtenus dans le cas d'un effet Stark classique de l'ion $Ba^+(Nl_1)$ et sont compris en considérant l'effet du champ créé par l'électron externe sur le système formé par le cœur Ba^{++} et l'autre électron excité Nl_1 . Cette approche très qualitative s'avère cependant très prédictive pour l'allure des spectres. Nous avons aussi développé un traitement plus quantitatif qui généralise le traitement MQDT précédent en tenant compte de la polarisation du cœur $Ba^+(Nl_1)$ par l'électron externe. Son principe est basé sur une approximation adiabatique de type Born-Oppenheimer dans laquelle on suppose fixe la position de l'électron externe. On calcule ainsi la polarisation du cœur puis sa réaction sur l'électron externe. L'accord entre la théorie développée et les résultats expérimentaux obtenus nous a permis de comprendre les caractéristiques spectrales observées et le mécanisme d'apparition de la corrélation électronique dans ces états double-Rydberg. Nous avons pu montrer que la limite de validité de l'excitation du cœur isolé, dans ce cas, était atteinte lorsque $1/n'^*4 \sim 8/(5N^*5)$.

Dans une troisième série d'expériences nous avons étudié les états doublement excités de grand moment angulaire $6pnl$ et $6dnl$ ($n \sim 10$ $l=5$ à $n-1$). Ils ont un faible taux d'autoionisation, ce qui a permis expérimentalement de mettre en évidence l'effet relativement petit du couplage j_1-l_2 entre les deux électrons excités. La position des résonances a été étudiée par une méthode perturbative qui est applicable ici, vu les très faibles effets de couplage.

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que les premiers effets de corrélation électronique se traduisent par une polarisation du cœur Ba^+ par le champ créé par l'électron le plus externe. Les fortes largeurs d'autoionisation des états double-Rydberg de faible moment angulaire rendent difficile l'analyse complète des effets liés à la corrélation. Les états de grand moment angulaire permettent d'éviter cet obstacle. Les expériences que nous avons réalisées dans le cas des états de grand moment angulaire sont une première étape vers des expériences où l'excitation des deux électrons doit devenir comparable ($N^* \sim n'^*$). Dans une étape intermédiaire il sera particulièrement intéressant de tester la zone où

$1/n^4 \sim 8/(5N^5)$ qui correspond à la limite de validité du cœur isolé. On verra alors si le traitement développé au chapitre III peut être applicable aux états double-Rydberg de grand moment angulaire qui fournissent des bons exemples de système à trois corps en physique atomique dans le cas d'un atome lourd comme le baryum.



RESUME DE LA THESE

L'étude porte sur les états double-Rydberg $Nl_1 n'l_2$ du baryum tels que l'un des électrons est beaucoup plus excité que l'autre. La production de tels états se fait à l'aide d'une excitation laser séquentielle dite du coeur isolé via le niveau relai $6s nl_2$ ($n \sim n'$). La détection consiste à analyser les ions Ba^+ excités, produits d'autoionisation des états $Nl_1 n'l_2$, soit directement, soit après ionisation sélective en Ba^{++} (photoionisation ou ionisation par champ micro-onde). Les ions sont analysés par une technique de spectrométrie par mesure de temps de vol.

Dans une première partie, on étudie les séries autoionisantes $7p_{1/2}n'd$ et $7p_{3/2}n'd$ et les séries double-Rydberg $9dn'l$ ($l=s, p, d$) dont on interprète les propriétés avec un modèle à électrons indépendants basé sur la théorie du défaut quantique et l'approximation du coeur isolé.

Dans une seconde partie l'étude des séries double-Rydberg très excitées $Nl_1 n'l_2$ avec $N \sim 25$ ($n' \sim 40$ et $l_2 = p$ ou d) montre l'évolution depuis des situations qui ne présentent pas d'effet de corrélation vers celles où la corrélation est clairement mise en évidence ($N \geq 0.5n'$). Les effets s'interprètent en prenant en compte la polarisation du coeur excité Nl_1 par le champ que crée l'électron externe $n'l_2$. Le modèle théorique est basé sur une approche de type Born-Oppenheimer qui généralise l'approximation du coeur isolé. Cette étude permet d'analyser la limite de l'excitation du coeur isolé fixée par: $N \leq (3n'^4/8)^{1/5}$.

Dans la dernière partie on étudie les états doublement excités de grand moment cinétique orbital $6p_j n'l$ ($j=1/2, 3/2$) et $6d_j n'l$ ($j=3/2, 5/2$) où $l=n-1, n-2, \dots$. Leur faible taux d'autoionisation, a permis de mettre en évidence l'effet du couplage de type $j_1 l_2$ entre les deux électrons. Les résultats expérimentaux sont interprétés à partir du modèle à électrons indépendants perturbé par l'interaction coulombienne des deux électrons.

MOTS CLES

Double-Rydberg, excitation du coeur isolé, laser, autoionisation, corrélation électronique, théorie du défaut quantique, approximation du coeur isolé, approximation de Born-Oppenheimer, grand moment cinétique orbital, Stark switching.