

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur 3 ème Cycle

Spécialité : SPECTRONOMIE

par

Eliane KOENIG

Laboratoire : AIME COTTON C. N. R. S.

SUJET de la THESE : Détermination théorique de probabilités de transition
et de durées de vie dans le spectre de Ne I.

Soutenue le 1970 devant la commission d'examen

M. P. JACQUINOT..... ..Président

MM. A. OMONT..... }
S. FENEUILLE..... } Examineurs

PARIS 1970

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
ETUDE DU SPECTRE ENERGETIQUE DU NEON I.....	3
I. <u>LES DIFFERENTES METHODES D'ETUDE.</u>	
A) <u>METHODES VARIATIONNELLES.</u>	
1) Principe des méthodes variationnelles.....	4
2) Inconvénients de cette méthode pour notre étude....	5
B) <u>METHODES BASEES SUR L'HYPOTHESE DU CHAMP CENTRAL</u>	
1) Principe de la méthode du champ central.....	7
2) Etude de $H_0 + H_1$	8
3) Ordres de perturbation supérieurs ou égaux à deux..	10
II. <u>TRAITEMENT PARAMETRIQUE.</u>	
A) <u>ETUDE DU COUPLAGE DANS LE SPECTRE DU NEON.</u>	
1) Etude du spectre énergétique.....	12
2) Les différentes conditions de couplage pur.....	12
3) Conclusion.....	13
B) <u>DESCRIPTION DE LA METHODE PARAMETRIQUE. ; ; ;</u>	
1) Méthode de calcul.....	14
2) Détermination de l'opérateur Ω	15
C) <u>ETUDE A L'ORDRE UN SANS INTERACTION DE CONFIGURATION....</u>	
1) Configurations impaires.....	17
2) Configurations paires.....	18
D) <u>INTERACTION DE CONFIGURATION LOINTAINE SUR LES CONFIGURATIONS $2p^5 np$.</u>	
1) Introduction des paramètres α et β	19

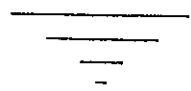
2) Etude du paramètre α	20
E) <u>TRAITEMENT EXPLICITE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS</u> ...	22
III. <u>METHODE DU POTENTIEL PARAMETRIQUE</u>	23
A) <u>METHODE DE DETERMINATION DU POTENTIEL U(r)</u> .	
1) Méthode de calcul.....	24
2) Choix du potentiel $U(\theta^0, r)$	25
B) <u>ETUDE A L'ORDRE UN</u> .	
1) Choix des niveaux intervenant dans le critère d'ordre un.....	26
2) Etude du critère S.C.....	27
3) Etude du critère H.F.G.S.....	28
C) <u>ETUDE A L'ORDRE UN GENERALISE</u>	29
IV. <u>COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES DEUX METHODES</u>	30
A) <u>ETUDE DU PARAMETRE</u>	
1) Formule théorique donnant le paramètre α	31
2) Etude de $\alpha(2p^5 3p)$	32
3) Contribution des excitations $2p^5(3p+4p+5p)$ à $\alpha(3p)$, $\alpha(4p)$, $\alpha(5p)$	33
B) <u>ETUDE DU PARAMETRE $G^0(2p, 3p)$</u> .	
1) Formule théorique donnant le paramètre $G^0(2p, 3p)$	35
2) Calcul de la contribution $\Delta G^0(2p, 3p)$	35
C) <u>CONCLUSION</u>	37

CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION DANS LE SPECTRE DE NEON I.

I. DEFINITION DES GRANDEURS FONDAMENTALES.

A) <u>RAPPEL SUR LES RELATIONS D'EINSTEIN</u>	38
B) <u>PERTURBATION APPOREE A UN ATOME PAR UNE ONDE ELECTROMA- GNETIQUE</u> .	
1) Calcul de l'hamiltonien perturbateur H_R^1	40

2) Perturbations dépendant du temps.....	41
3) Autres définitions.....	44
4) Etude théorique des forces de raie; ; ;.....	45
II. <u>TRAITEMENT AU PREMIER ORDRE SANS INTERACTION DE CONFIGURATION.</u>	46
A) <u>TRAITEMENT DE LA PARTIE ANGULAIRE.</u>	
1) Méthode de calcul.....	47
2) Résultats.....	49
B) <u>TRAITEMENT DE LA PARTIE RADIALE.</u>	49
C) <u>RESULTATS.</u>	51
III. <u>ETUDE EXPLICITE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATION.</u>	54
IV. <u>EFFET DU SECOND ORDRE SUR LES FORCES DE RAIE.</u>	56
A) <u>TRAITEMENT EFFECTIF AU SECOND ORDRE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATION LOINTAINE.</u>	57
1) Formalisme de la seconde quantification.....	59
2) Calcul explicite de l'opérateur Ω^1	65
B) <u>ETUDE A L'ORDRE DEUX DES TRANSITIONS $3p \rightarrow 3s$ ET $4p \rightarrow 4s$.</u>	
1) Expression de l'opérateur Ω^1	70
2) Traitement de la partie radiale.....	71
3) Résultats des calculs à l'ordre deux.....	73
CONCLUSION.....	77



INTRODUCTION.

Le but de cette étude est la détermination théorique des probabilités de transition dans le spectre du Néon I. En effet, une parfaite connaissance de celles-ci pourrait présenter un grand intérêt dans des domaines aussi divers que l'astrophysique, la physique des plasmas et celle des lasers. C'est pourquoi les probabilités des transitions visibles et infra-rouges des spectres des gaz rares ont déjà donné lieu à de nombreuses déterminations théoriques ; mais, jusqu'à présent, ces calculs, bien que menés parfois en couplage intermédiaire, négligeaient tous les interactions de configuration et déterminaient les intégrales radiales, permettant d'atteindre les forces de raies, au moyen de l'approximation de Coulomb. Ces approximations étaient tout à fait justifiées, car les résultats expérimentaux dont on disposait jusqu'à ces dernières années, étaient assez imprécis. Mais aujourd'hui, de nouvelles études expérimentales, utilisant les techniques du pompage optique et de la beam foil spectroscopy, ont conduit à des mesures très précises de durées de vie qui, pour les niveaux de faible énergie du spectre du Néon, sont liées à un petit nombre de probabilités de transition.

Nous avons pu, grâce aux progrès récents réalisés dans la théorie des spectres atomiques, tenir compte d'effets qui, jusqu'à présent,

avaient été négligés, et ceci, sans trop compliquer le traitement utilisé. Une étude particulière des transitions $3p \rightarrow 3s$ et $4p \rightarrow 4s$, pour lesquelles on dispose d'un nombre important de résultats expérimentaux, permet de mettre en évidence l'amélioration apportée à la détermination théorique des probabilités de transition.

La qualité des forces de raie calculées dépend essentiellement de celle du couplage intermédiaire des configurations considérées, et, ce dernier peut être apprécié à l'aide de l'écart quadratique moyen entre les énergies calculées et observées. La première partie de notre étude portera donc sur le spectre énergétique de Néon I ; nous verrons que les méthodes adaptées à ce problème, sont celles basées sur l'hypothèse du champ central. La méthode paramétrique classique nous montrera l'importance des interactions de configurations lointaines et le rôle de la correction effective $\alpha_L(L+1)$.

Pour calculer la valeur des intégrales radiales intervenant dans ce problème, nous utiliserons la méthode du potentiel paramétrique, basée essentiellement sur la théorie du champ central, grâce à laquelle nous pourrons atteindre les fonctions radiales $R_{nl}(r)$ attachées aux différentes orbitales atomiques.

La deuxième partie sera consacrée à la détermination théorique des durées de vie. Les deux méthodes ci-dessus, nous permettront d'améliorer le simple traitement du premier ordre monoconfigurationnel ; nous étudierons enfin les corrections du deuxième ordre, dans le formalisme des opérateurs effectifs.

ETUDE DU SPECTRE ENERGETIQUE DU NEON I.

Pour pouvoir calculer les forces d'oscillateur des raies du Néon, il faut connaître les fonctions d'onde d'un certain nombre de niveaux du spectre énergétique de cet atome. Les fonctions d'onde comportant deux parties distinctes -une partie radiale et une partie angulaire- cette étude peut se faire en deux étapes distinctes. En premier lieu un traitement purement angulaire, permet de déterminer le couplage de ces niveaux, c'est-à-dire de décomposer les fonctions d'onde correspondantes sur une base connue. En second lieu l'étude de la partie radiale de ces fonctions d'onde, conduit à l'évaluation d'un certain nombre d'intégrales radiales. C'est l'exploitation des informations contenues dans le spectre énergétique du Néon, qui, dans cette étude, nous a permis d'atteindre les fonctions d'onde des différents niveaux d'énergie ; nous commencerons donc, par une étude du spectre énergétique du Néon, mais cette étude ne sera qu'une étape du calcul des forces d'oscillateur, et sera, par conséquent, orientée vers l'obtention des fonctions d'onde, sous la forme la plus appropriée au calcul de ces forces d'oscillateur.

Dans un tel problème, nous considérerons un modèle simplifié, dans lequel le noyau ponctuel possède une masse infinie, et dans lequel

la vitesse des électrons est faible; ceci revient à négliger des effets, tels le déplacement isotopique, les interactions magnétiques ou la structure hyperfine. Pour un système à N électrons, l'hamiltonien s'écrit alors:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = T + V_n + \Lambda + G$$

I. LES DIFFERENTES METHODES D'ETUDE.

Les différentes méthodes d'étude du spectre énergétique d'un atome se divisent en deux catégories; la première est basée sur le principe variationnel, la seconde sur la théorie des perturbations. Nous envisagerons successivement ces deux types de méthodes, et nous verrons que seul le deuxième est adapté à notre problème.

A) METHODES VARIATIONNELLES.

Il existe différentes méthodes reposant sur le principe variationnel. La méthode la plus souvent utilisée est celle de HARTREE-FOCK ⁽¹⁾, que seule nous envisagerons ici.

1) Principe des Méthodes Variationnelles.

La base de ces méthodes est le "Principe Variationnel" : la condition nécessaire et suffisante pour que la fonction Ψ soit fonction propre de l'hamiltonien H, est que la quantité $E = \frac{(\Psi | H | \Psi)}{(\Psi | \Psi)}$ soit station-

naire pour tout accroissement $\Delta \psi$ de ψ ; (ψ et $\Delta \psi$ étant des fonctions continues deux fois dérivables, et de carré sommable) ; E est alors la valeur propre de H , associée à la fonction propre ψ .

Dans la pratique, on restreint l'espace des fonctions à un sous-espace choisi à priori. En général, ψ est une fonction "monoconfigurationnelle", combinaison linéaire de déterminants de Slater ⁽²⁾⁽³⁾, construits sur les fonctions monoélectroniques $R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \delta(\sigma, m_s)$ les différents nombres quantiques n et l caractérisant une même configuration. L'énergie E s'exprime alors en fonction d'intégrales de Slater F_K, G_K, I , si l'on prend comme hamiltonien $H = T + V_n + G$.

2) Inconvénients de cette méthode pour notre étude.

Les transitions optiques faisant intervenir les électrons les plus externes d'un atome, il est nécessaire pour cette étude, de déterminer les fonctions radiales R_{nl} , correspondant à ces électrons de façon aussi exacte que possible. La contribution des électrons périphériques à l'énergie totale E d'un niveau est faible ; par conséquent, la détermination, par la méthode de HARTREE-FOCK, de ces fonctions radiales comporte une grande incertitude.

Le traitement du spectre se fait niveau par niveau, ce qui nécessite un grand nombre de calculs pour atteindre l'ensemble du spectre énergétique. Les fonctions radiales de chaque niveau sont obtenues de façon

indépendante, par conséquent elles ne sont pas orthogonales, et sont différentes pour chacun des termes d'une même configuration. Cette méthode est par là même incompatible avec l'hypothèse d'un champ central.

L'interaction spin-orbite n'étant pas introduite dans l'hamiltonien, donc dans la minimisation de E , ces calculs supposent, soit que le couplage Russel-Saunders est un bon couplage, soit que les fonctions R_{nl} varient peu pour les différents niveaux d'une même configuration. Or, dans le cas du Néon, il est impossible de négliger l'interaction spin-orbite, et des calculs effectués pour la configuration $2p^5 3p$, ont conduit à des fonctions radiales très différentes, suivant les termes considérés.

Pour toutes ces raisons, nous n'avons pas utilisé la méthode de HARTREE-FOCK dans la détermination des fonctions radiales du Néon, car elle est mal adaptée au calcul des forces d'oscillateur.

B) METHODES BASEES SUR L'HYPOTHESE DU CHAMP CENTRAL.

Le second groupe de méthodes utilisées en Spectroscopie Atomique, est basé sur l'hypothèse du Champ Central (2) et la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode des perturbations.

1) Principe de la méthode du Champ Central.

Dans l'hypothèse du Champ Central, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right),$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left(-U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} + \zeta_i(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{I}_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \text{ soit } H_1 = V + \Lambda + G.$$

A l'ordre zéro, H_0 est la somme d'hamiltoniens monoélectroniques

$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i$, correspondant chacun à un potentiel central ne dépendant que de r_i . La résolution de l'équation aux valeurs propres $h_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ conduit alors à la séparation des variables angulaires et radiales de chaque électron. φ_i et ϵ_i sont de la forme :

$$\varphi_i = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta_i, \varphi_i) \delta(\sigma_i, m_{s_i}) \quad \epsilon_{n_i l_i} \text{ ne dépend que de } n_i \text{ et } l_i.$$

L'équation d'ordre zéro $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$, admet pour fonction propre $\Psi_0 = A \prod_{i=1}^N \varphi_i$, (A étant l'opérateur antisymétriseur), et pour valeur propre

correspondante $E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i l_i}$; E_0 ne dépend que des nombres quantiques

n_i, l_i caractérisant les différents électrons. Tous les états propres du système correspondant à la même énergie d'ordre zéro, forment une "configuration"; une configuration est déterminée par la donnée de $\prod_{\eta=1}^N n_{\eta} l_{\eta}$ des différents électrons. Le potentiel central $U(r)$ est choisi de façon telle

que l'approximation d'ordre zéro soit la meilleure possible.

L'ordre un, est traité par la théorie des perturbations; on obtient les fonctions d'onde adaptées à la perturbation H_1 , et les corrections d'énergie correspondantes en diagonalisant la matrice de $H_0 + H_1$, construite sur une base limitée de fonctions propres $|X\rangle$ de H_0 . Dans la plupart des cas, ces états $|X\rangle$ sont ceux qui correspondent à une même configuration, mais il est possible d'envisager un modèle "multiconfigurationnel", dans lequel les états $|X\rangle$ appartiennent à un ensemble de configurations.

L'ordre un lève partiellement la dégénérescence et l'énergie à l'ordre un peut s'écrire :

$$E_{\alpha J} = E_0 + \epsilon_{\alpha J} .$$

2) Etude de $H_0 + H_1$.

On choisit, comme états d'ordre zéro, une base, qui peut soit être aussi voisine que possible des fonctions d'onde adaptées à la perturbation H_1 , soit donner lieu à des calculs particulièrement simples. Les éléments de matrice de $H_0 + H_1$ se mettent alors sous la forme : $H_{ij} = \sum_k a_{ij}^k P_k$ où les a_{ij}^k sont des coefficients angulaires calculables par les méthodes de Racah⁽⁴⁾, et les P_k des intégrales radiales de Slater ou d'interaction spin-orbite. Pour déterminer ces dernières, on peut, soit calculer le potentiel $U(r)$, en utilisant la méthode mise au point récemment par M. KLAPISCH⁽⁵⁾, soit utiliser la Méthode Paramétrique classique.

En ce qui concerne la Méthode Paramétrique, nous nous contenterons ici, d'en rappeler brièvement le principe, qui a été exposé en détail par

Y. BORDARIER et A. CARLIER (6). La Méthode Paramétrique considère les grandeurs radiales comme des paramètres, qui seront ajustés, pour permettre d'interpréter le spectre énergétique de l'atome étudié. Il est ensuite possible de calculer la partie angulaire des éléments de matrice d'opérateurs, autres que ceux intervenant dans l'expression de l'énergie, ces éléments étant pris entre les fonctions propres, appartenant aux configurations simultanément étudiées. Mais, comme on n'a obtenu aucune information sur les fonctions radiales elles-mêmes, il est impossible de déterminer les valeurs des intégrales radiales, n'intervenant pas explicitement dans le calcul des niveaux d'énergie. Dans notre cas, par exemple, la détermination des grandeurs radiales du type $(n\mathbb{I}r | n' 1')$ est impossible. De plus, dans l'étude des interactions de configurations, le nombre de paramètres devient rapidement supérieur au nombre de niveaux expérimentaux, ce qui rend difficile, voire impossible, tout traitement paramétrique.

Par contre, une fois déterminé, le potentiel $U(r)$ permet de calculer, - de façon aussi précise qu'on le désire, au moins en principe, grâce à la théorie des perturbations - les énergies et les fonctions d'onde des différents électrons. Le potentiel $U(r)$ est exprimé sous forme d'une fonction analytique, dépendant d'un petit nombre de paramètres à déterminer; pour un jeu de valeurs de ces paramètres, il est possible de calculer les énergies et les fonctions d'onde à l'ordre p , et, par conséquent, de juger ces résultats selon certains "critères", comme par exemple, la comparaison des énergies calculées et des énergies expérimentales, ou bien, la minimisation d'une grandeur du type $E = \frac{(\Psi | H_0 | \Psi)}{(\Psi | \Psi)}$.

Il sera donc possible, pour chaque critère choisi, de déterminer un potentiel; une fois déterminé, ce potentiel permet de calculer la fonction radiale de n'importe quel électron, donc de prévoir la valeur de toutes les intégrales radiales intervenant dans un problème.

3) Ordres de perturbation supérieurs ou égaux à deux.

Au second ordre de perturbation, - s'il n'y a aucune levée de la dégénérescence qui subsiste à l'ordre un -, l'influence des états excités $| Y \rangle$, d'une configuration d'énergie d'ordre zéro E_Y^0 , sur les niveaux $| X \rangle$ étudiés, appartenant à une configuration d'énergie d'ordre zéro E^0 , conduit à la correction d'énergie :

$$e_X^2 = \sum_Y \frac{1}{E_Y^0 - E^0} (X | H_1 | Y) (Y | H_1 | X)$$

ce qui peut s'écrire $(X | \Omega | X)$, Ω étant un opérateur effectif, n'agissant que sur les niveaux $| X \rangle$ étudiés, et ayant pour éléments de matrice diagonaux, les valeurs e_X^2 de la correction d'énergie d'ordre deux.

De la même façon, les ordres de perturbation supérieurs faisant intervenir des quantités telles que $\sum_Y | Y \rangle \langle Y |$, peuvent être traités en remplaçant H_1 par l'opérateur effectif $H_1 + \Omega$, n'agissant que sur les niveaux $| X \rangle$.

Le problème à résoudre est alors de déterminer Ω . Pour cela, on commence par se limiter à un certain ordre de perturbation; dans le cas où l'étude à un ordre donné est complexe, on pourra se borner à ne considérer que certains opérateurs, parmi tous ceux pouvant intervenir. La théorie de

la Seconde Quantification, et la méthode des Graphes de FEYNMAN (7), permettent alors d'écrire Ω sous la forme :

$$\Omega = \sum_k \theta_k \cdot P^k$$

θ_k opérateurs angulaires
 P^k grandeurs radiales

L'hamiltonien H_0 ayant la symétrie sphérique, les états $|X\rangle$ sont les bases d'une représentation du groupe R_3 ; les opérateurs θ_k sont les opérateurs tensoriels définis par RACAHA (4), et ayant des propriétés de symétrie déterminées dans le groupe R^3 . L'algèbre de RACAHA (4) permet de déterminer les éléments de matrice des opérateurs θ_k .

La dernière étape est le calcul des grandeurs radiales P^k , calcul tout à fait identique à celui du traitement à l'ordre un; la méthode paramétrique est alors un test de la forme angulaire trouvée pour l'opérateur .

La méthode paramétrique et la méthode du potentiel paramétrique nous permettent d'utiliser les informations contenues dans le spectre énergétique du Néon, de les mettre sous une forme mieux adaptée à notre problème, - la connaissance du couplage des différents niveaux d'énergie, est plus facilement exploitable que celle des valeurs de ces énergies -. On peut, de plus, prévoir les valeurs d'intégrales radiales qui n'ont aucun rapport avec les énergies, comme par exemple, les valeurs moyennes de l'opérateur r entre différentes configurations.

Après avoir vu que les méthodes basées sur l'hypothèse du champ central sont particulièrement bien adaptées à notre étude, nous allons revenir plus en détail sur ces méthodes.

II. TRAITEMENT PARAMETRIQUE.

La méthode paramétrique permet de déterminer le couplage des différents niveaux d'énergies du Néon. Nous commencerons par une étude rapide du spectre du Néon, avant d'examiner les résultats obtenus dans différentes approximations.

A) ETUDE DU COUPLAGE DANS LE SPECTRE DU NEON.

1) Etude du spectre énergétique.

On connaît expérimentalement plus de 250 niveaux d'énergie du spectre du Néon. I⁽⁸⁾. Une étude rapide de ce spectre présenté dans le tableau I, conduit aux conclusions suivantes : les niveaux d'une configuration excitée, se partagent en deux groupes, le premier correspondant au niveau $^2P_{3/2}$ de l'ion parent, le second au niveau $^2P_{1/2}$, l'écart du doublet étant égal à l'écart de structure fine de l'ion parent. Le couplage est donc voisin du couplage $j - 1$ ⁽⁹⁾. Pour les configurations d'énergie moyennement élevée, l'interaction de configuration doit être importante, car des niveaux de configurations de même parité ont des énergies voisines. Les configurations de faible énergie ($2p^5 3s, 2p^5 3p, 2p^5 4s, 2p^5 4p$) paraissent pratiquement isolées, mais le couplage y est intermédiaire, sauf pour la configuration $2p^5 3s$, où il est voisin du couplage Russell-Saunders.

2) Les différentes conditions de couplage pur.

Les différentes configurations du Néon sont du type $2p^5 n\lambda$. L'interaction spin-orbite Λ_{2p} de l'ion parent est pratiquement constante tout le

long du spectre; l'interaction spin-orbite Λ_{nl} de l'électron nl est proportionnelle à : (3)

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{n^3 l(l+1)(2l+1)}, \text{ donc décroît quand } n \text{ croît. L'interaction élec-}$$

trostatique Q_{i-e} entre l'ion et l'électron décroît quand n croît. Le couplage est fonction des importances relatives de ces trois termes, et les conditions de couplage extrême sont:

$$Q_{i-e} \gg \Lambda_{2p} + \Lambda_{nl} \quad \text{couplage S - L}$$

$$\Lambda_{2p} \gg Q_{i-e} \gg \Lambda_{nl} \quad \text{couplage j - l}$$

$$\Lambda_{2p} \text{ et } \Lambda_{nl} \gg Q_{i-e} \quad \text{couplage j - j}$$

3) Conclusion.

Nous verrons que les forces d'oscillateur sont des grandeurs très sensibles au couplage. Le cadre de notre étude portant sur les configurations de faible énergie du spectre du Néon, il n'y a dans ce cas aucun couplage pur, d'où la nécessité d'étudier le couplage intermédiaire, en traitant simultanément les perturbations $\Lambda + Q$. Cependant, pour les niveaux pour lesquels le couplage $j - l$ est une bonne approximation, cette étude est inutile.

B) DESCRIPTION DE LA METHODE PARAMETRIQUE.

Ayant déjà vu le principe de la méthode paramétrique, et l'intérêt que présente cette méthode pour notre étude, nous allons revenir plus particulièrement sur le mode de calcul des grandeurs radiales et sur la détermination de l'opérateur effectif.

1) Méthode de calcul.

Après avoir choisi les états d'ordre zéro $|X\rangle$, d'un certain nombre de configurations, et après avoir déterminé l'opérateur Ω , on construit dans un couplage extrême quelconque, - ici le couplage Russell-Saunders -, la matrice de l'opérateur $H_1 + \Omega$ sur la base des états $|X\rangle$. Nous avons vu que ces éléments de matrice s'écrivent : $H_{ij} = \sum_k a_{ij}^k P_k$, où les grandeurs radiales P_k sont inconnues.

Si on fixe à priori des valeurs initiales P_k^0 aux paramètres P_k , il est possible de diagonaliser la matrice, ce qui conduit à des fonctions propres f_γ , et à des valeurs propres e_γ dépendant des valeurs P_k^0 .

Par comparaison entre les énergies calculées e_γ , et les énergies expérimentales E^{exp} , on cherche les valeurs P_k^1 des paramètres P_k , rendant minimum l'écart quadratique moyen $\overline{\Delta E}$, défini par :

$$\overline{\Delta E} = \left[\frac{\sum_{\gamma=1}^{\mathcal{N}} (E^{\text{exp}} - e_\gamma)^2}{\mathcal{N} - p} \right]^{1/2}$$

\mathcal{N} nombre de niveaux
p nombre de paramètres pouvant varier

Les valeurs P_k^1 ainsi obtenues permettent d'effectuer une nouvelle diagonalisation, suivie d'un calcul de "moindres carrés". On poursuit ces itérations, jusqu'à ce que $P_k^{m+1} \simeq P_k^m$ pour tout k.

On obtient finalement les valeurs propres E^{cal} et les fonctions propres correspondantes $|\Psi\rangle$, associées au jeu d'intégrales radiales P_k^m déterminées.

2) Détermination de l'opérateur Ω .

Pour définir l'opérateur Ω , il faut fixer l'ordre de perturbation et, éventuellement, se limiter dans l'expression de Ω , à un certain type d'opérateurs.

a) Forme angulaire de l'opérateur Ω .

Les configurations étudiées, étant du type $2p^5nl$, sont constituées d'un "trou" et d'une "particule". A cause de l'Equivalence Trou-Particule, seuls les opérateurs à deux particules donneront une contribution à l'énergie variant avec les différents niveaux d'une même configuration. Si on se borne à l'étude des opérateurs n'agissant que sur l'orbite, - ce qui est justifié par le fait que, sauf pour les électrons $2p$, les intégrales spin-orbite $\zeta(nl)$ sont faibles -, le nombre de ces opérateurs est limité.

Pour les configurations $2p^5n^1p$, à l'ordre un interviennent les trois opérateurs : (3,4)

$$\sum_{i \neq j} U_i^{(2)}(p,p) \cdot U_j^{(2)}(p',p'), \sum_{i \neq j} U_i^{(0)}(p,p') \cdot U_j^{(0)}(p',p), \sum_{i \neq j} U_i^{(2)}(p,p') \cdot U_j^{(2)}(p',p)$$

associés aux intégrales de Slater : $F_2(p,p')$, $G_0(p,p')$, $G_2(p,p')$.

Pour les ordres supérieurs ou égaux à deux apparaissent deux autres opérateurs ⁽¹⁰⁾: $\sum_{i \neq j} U_i^{(1)}(p,p) \cdot U_j^{(1)}(p',p')$ et $\sum_{i \neq j} U_i^{(1)}(p,p') \cdot U_j^{(1)}(p',p)$

auxquels on pourrait faire correspondre des "intégrales" du type :

" $F_1(p,p')$ " et " $G_1(p,p')$ ".

Pour les configurations $2p^5ns$, il n'y a qu'un seul opérateur, quel que soit l'ordre de perturbation choisi : $G_1(p,s)$.

Enfin, pour les configurations $2p^5nd$, à l'ordre un interviennent les opérateurs $F_2(p,d)$, $G_1(p,d)$, $G_3(p,d)$, et aux ordres supérieurs $F_1(p,d)$, $F_3(p,d)$, $G_2(p,d)$.

Dans notre étude l'opérateur Ω qui ne comprend qu'un nombre restreint d'opérateurs à deux particules, est particulièrement simple.

b) Choix de l'ensemble de configurations.

Nous avons étudié les configurations les plus basses du spectre du Néon, c'est à dire les configurations $2p^5nl$, avec $nl = 3s, 4s, 3d, 3p, 4p$ ou $5p$. Nous avons vu que certaines de ces configurations paraissent isolées, en première approximation, ce qui permet d'effectuer cette étude en différentes étapes successives.

Nous considérerons, tout d'abord, un traitement monoconfigurationnel à l'ordre un, en se limitant à l'hamiltonien $H_1 = G + V + \Lambda$, dans la configuration étudiée. Nous regarderons ensuite l'influence des interactions de configurations lointaines, en introduisant l'opérateur Ω . Enfin, nous traiterons explicitement les interactions de configuration, c'est à dire que nous étudierons simultanément les configurations $2p^5(3p+4p+5p)$ et $2p^5(4s+3d)$; ces configurations sont alors considérées comme "proches".

Les calculs ont été effectués sur l'Univac 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay, à l'aide des programmes de diagonalisation DIAGAC⁽¹¹⁾ et de moindres carrés GRAMAC⁽¹²⁾, réalisés et mis au point par Y. BORDARIER. Les matrices de coefficients sont, pour les configurations $p^5(s+d)$ celle établie par G. RACAH⁽¹³⁾, et pour les configurations $p^5(p'+p''+p''')$, celle construite par S. LIBERMAN⁽¹⁴⁾,

C) ETUDE A L'ORDRE UN SANS INTERACTION DE CONFIGURATION.

1) Configurations Impaires.

Les résultats sont présentés dans le tableau II.

a) Configurations $2p^5ns$.

Les quatre niveaux de ces configurations sont interprétés, à l'aide des trois paramètres $A, G_1(s,p)$ et $\zeta(2p)$. La configuration $2p^53s$ qui s'étend sur 1850 cm^{-1} , est calculée avec un écart quadratique moyen inférieur à $0,5 \text{ cm}^{-1}$; pour la configuration $2p^54s$, d'étendue 930 cm^{-1} , cet écart est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des facteurs de Landé coïncident à 1% près avec les valeurs observées. L'accord obtenu peut donc être considéré comme excellent; mais il n'y a là rien d'étonnant, le rapport :

$\frac{\text{nombre de paramètres}}{\text{nombre de niveaux}} = \frac{3}{4}$ étant voisin de l'unité. Les valeurs des intégrales

$\zeta(2p)$, sont à peu près les mêmes dans les différentes diagonalisations, ce qui est en accord avec l'hypothèse du champ central.

b) Configuration $2p^5 3d$.

Les cinq paramètres $A, F_2(2p, 3d), G_1(2p, 3d), G_3(2p, 3d)$ et $\zeta(2p)$ permettent d'interpréter les douze niveaux de la configuration $2p^5 3d$, avec un écart quadratique de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Le paramètre $\zeta(3d)$ est fixé à zéro, car au cours du calcul, il apparaît trop faible pour avoir une signification.

2) Configurations Paires.

Les résultats sont présentés dans le tableau III.

Les configurations $2p^5 np$ comportent dix niveaux, et sont étudiées à l'aide des six paramètres $A, F_2(p, p'), G_0(p, p'), G_2(p, p'), \zeta(2p)$ et $\zeta(np)$. Les résultats obtenus sont médiocres, en particulier pour la configuration $2p^5 3p$, pour laquelle $\overline{\Delta E} = 58,8 \text{ cm}^{-1}$; le paramètre $\zeta(3p)$ prend une valeur négative (-9 cm^{-1}), mais n'a pas de sens, l'écart quadratique étant de 47 cm^{-1} ; le paramètre $\zeta(2p)$ vaut 378 cm^{-1} , soit une valeur nettement inférieure à celle (520 cm^{-1}), trouvée dans l'étude des configurations impaires. Pour les configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$, l'écart quadratique est encore important, - respectivement $18,1$ et $9,9 \text{ cm}^{-1}$, les paramètres $\zeta(4p)$ et $\zeta(5p)$ n'ont pas de signification, mais par contre, la valeur du paramètre $\zeta(2p)$ correspond à celle trouvée pour les configurations impaires.

Le modèle monoconfigurationnel, au premier ordre permet donc d'interpréter de façon très satisfaisante les niveaux d'énergie des configurations impaires ($3s, 4s, 3d$), mais est insuffisant pour l'étude des configurations paires ($3p, 4p, 5p$), en particulier pour celles de faible énergie. Ce mauvais accord est dû aux interactions de configuration; pour améliorer ces résultats; il est possible de traiter ces interactions de configuration, comme

des interactions faibles, ce désaccord n'étant pas trop important.

D) INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS LOINTAINES SUR LES CONFIGURATIONS $2p^5 n^p$.

1) Introduction des paramètres α et β .

Pour les configurations $2p^5 n^p$, l'étude des ordres de perturbation, supérieurs ou égaux à deux, conduit à l'introduction des deux opérateurs :

$$\sum_{i \neq j} U_i^{(1)}(p, p) \cdot U_j^{(1)}(p', p') \quad \text{et} \quad \sum_{i \neq j} U_i^{(1)}(p, p') \cdot U_j^{(1)}(p', p).$$

On montre de façon générale ⁽¹⁰⁾, qu'en couplage Russell-Saunders, la dépendance angulaire du premier opérateur est : $(L(L+1) + C^{te})$; l'introduction de cet opérateur est donc équivalente à l'introduction d'un paramètre α correspondant à une partie angulaire $\delta(S, S') \cdot \delta(L, L') \cdot L(L+1)$.

D'autre part, en utilisant une formule générale démontrée par S. FENEUILLE ⁽¹⁵⁾, on obtient :

$$\sum_K [K]^{1/2} \sum_{i \neq j} \{w_i^{(0,K)}(l, p) \cdot w_j^{(0,K)}(p, l)\}^{(0,0)} = (-)^l \frac{1}{2} [p, l]^{1/2} \times$$

$$\left[\sum_{i \neq j} \{w_i^{(0,0)}(l, l) \cdot w_j^{(0,0)}(p, p)\}^{(0,0)} - \sqrt{3} \sum_{i \neq j} \{w_i^{(1,0)}(l, l) \cdot w_j^{(1,0)}(p, p)\}^{(0,0)} \right]$$

Dans le cas où $l = 1$, les valeurs possible pour K sont : $K = 0, 1$ ou 2 ; or les valeurs $K = 0$ et $K = 2$ correspondent à des opérateurs ayant

la même dépendance angulaire que ceux correspondant aux paramètres $G_0(p, p')$ et $G_2(p, p')$. L'introduction du second opérateur, - correspondant à l'intégrale " $G_1(p, p')$ " -, est donc équivalente à celle de l'opérateur :

$$\sum_{i \neq j} \{w_i^{(1,0)}(p, p) \cdot w_j^{(1,0)}(p, p')\}^{(0,0)}$$

A ce dernier opérateur de dépendance angulaire ($S(S+1) + C^{te}$), peut être associé un nouveau paramètre β .

2) Etude de l'introduction du paramètre α .

a) Configuration $2p^5 3p$.

L'introduction du paramètre α dans le traitement paramétrique est tout à fait spectaculaire, puisque l'écart quadratique moyen est réduit à $\overline{\Delta E} = 1,6 \text{ cm}^{-1}$. Ceci avait déjà été observé par S. LIBERMAN ⁽¹⁶⁾, dans l'étude du Xénon. Le paramètre $\xi(2p)$ reprend alors une valeur en accord avec l'hypothèse du champ central; quand au paramètre $\xi(3p)$, il se fixe à une valeur positive; les autres paramètres restent à peu près inchangés, mais sont mieux fixés, (ce qui n'a rien de surprenant, l'écart type étant lié à l'écart quadratique moyen); le paramètre α se fixe à la valeur :

$\alpha = 31,7 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux d'énergie étant mieux interprétés, et les facteurs de Landé s'approchant davantage des valeurs expérimentales

($(\sum_i \Delta g_i^2)^{1/2} = 0,019$ au lieu de 0,23), il est possible de penser que le couplage ainsi obtenu est meilleur, que celui obtenu dans le traitement au premier ordre.

b) Configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$.

Les résultats sont améliorés par rapport à ceux de l'étude précédente, mais le gain n'est pas aussi important que celui observé dans la configuration $2p^5 3p$. Pour la configuration $2p^5 4p$ $\overline{\Delta E} = 4,7 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha = 7,6 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$; pour $2p^5 5p$ $\overline{\Delta E} = 6,8 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha = 3,4 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$, mais dans ces deux cas, le paramètre $\zeta(n'p)$ n'a pas de sens, sa valeur étant très faible.

c) Conclusion.

L'introduction du paramètre α diminue l'écart quadratique moyen, particulièrement dans le cas de la configuration $2p^5 3p$. Nous pouvons a priori penser que la qualité du couplage intermédiaire obtenu dans ce dernier calcul est meilleure, car ce couplage nous permet de mieux interpréter les valeurs des énergies et celles des facteurs de Landé.

A ce stade du calcul, l'introduction du paramètre β devient inutile, les écarts quadratiques moyens étant trop faibles, pour qu'une correction puisse être significative. Il est toutefois possible de se demander, si le fait d'introduire un seul paramètre supplémentaire par rapport à l'ordre un, - α ou β -, ne suffit pas pour faire chuter l'écart quadratique moyen, et si l'introduction du seul paramètre β n'aurait pas conduit à un résultat analogue. Pour répondre à cette question, nous avons déterminé les coefficients des paramètres α et β , dans l'expression de l'énergie des différents niveaux de la configuration $2p^5 3p$, à l'aide des fonctions d'onde obtenues à l'ordre un; ces deux séries de coefficients n'ayant aucun rapport, les paramètres α et β ne sont pas corrélés; c'est ce que

montre le tableau IV. L'introduction du paramètre β n'aurait donc pas eu un effet aussi spectaculaire, que celle du paramètre α .

E) TRAITEMENT EXPLICITE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATION

Les interactions de configuration $2p^5(3p + 4p + 5p)$, ont été étudiées explicitement par S. LIBERMAN ⁽¹⁴⁾, en introduisant pour chacune des configurations considérées un paramètre α . Il y a alors pour 30 niveaux expérimentaux, 36 paramètres se classant en deux groupes :

- les paramètres intervenant dans chacune des trois configurations, soit : 7×3 paramètres.
- les paramètres d'interaction entre ces configurations : 5×3 .

Pour réduire le nombre de ces paramètres, les paramètres d'interaction $R_0(2p, np; 2p, n'p)$ ont été fixés à zéro, car au second ordre de perturbation, l'effet de ces paramètres est de déplacer l'ensemble des niveaux d'une configuration, par rapport à ceux d'une autre, effet qui est pris en charge par les paramètres A et S. D'autre part, le fait que les fonctions radiales des électrons nl et $(n + 1)l$ soient affines près du noyau sur leurs $(n - 1 - l)$ premières "bosses" ⁽³⁾, permet de fixer les rapports d'intégrales radiales pour lesquelles le domaine des faibles valeurs de r est prépondérant; c'est ainsi qu'ont été fixés les rapports des intégrales $\zeta(n'p, n''p)$ avec l'intégrale $\zeta(2p)$; ceux des intégrales $R_0(2p, n'p; n''p, 2p)$ et $G_2(2p, 5p)$ avec l'intégrale $G_2(2p, 4p)$. Les autres paramètres prennent alors des valeurs bien déterminées, et le calcul conduit à un écart quadratique moyen de $2,9 \text{ cm}^{-1}$, pour l'interprétation d'un ensemble de niveaux s'étendant sur près de 20000 cm^{-1} , soit une erreur relative de $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Nous avons fait une autre étude, en fixant tous les paramètres d'interaction à la valeur déterminée par la méthode du potentiel paramétrique. Les résultats sont médiocres, l'écart quadratique étant de 30 cm^{-1} , et le paramètre $G_0(2p,5p)$ devenant négatif. Nous avons dans ce cas observé une grande variation du couplage correspondant aux niveaux $J = 0$.

En conclusion, nous insisterons sur la difficulté de traiter explicitement les interactions de configuration, à cause du choix délicat des valeurs des intégrales d'interaction. D'autre part les coefficients du

type
$$\frac{(p^5 n' p \text{ SLJM} | G + V | p^5 n'' p \text{ SLJM})}{E(p^5 n'' p) - E(p^5 n' p)}$$
 sont inférieurs à $2 \cdot 10^{-2}$, sauf

pour les niveaux $J = 0$; les interactions de configuration proche sont donc négligeables pour les niveaux $J \neq 0$, et leur étude n'apporte pas une grande amélioration à l'interprétation des niveaux d'énergie. Pour les niveaux $J = 0$, il subsiste une grande indétermination due au fait que les paramètres $G_0(2p, np)$ et $R_0(2p, n'p; n''p, 2p)$ n'interviennent que dans la matrice $J = 0$ et sont donc mal connus. De plus l'influence de la configuration $2p^6$, se manifeste uniquement sur ces niveaux.

Un tel traitement ne serait valable que dans le cas d'interaction de configuration proche importante, sans doute pour les configurations $2p^5(5p + 6p)$.

III. METHODE DU POTENTIEL PARAMETRIQUE.

Nous avons vu que la détermination du potentiel central $U(r)$, permet de connaître n'importe quelle fonction radiale $R_{nl}(r)$, et par là, de calculer toutes les intégrales radiales nécessaires à l'étude des forces d'oscillateur, par exemple. Nous allons revenir plus en détail sur la

méthode utilisée pour calculer le potentiel $U(r)$, avant d'exposer les résultats obtenus par cette méthode.

A) METHODE DE DETERMINATION DU POTENTIEL $U(r)$.

Nous exposerons brièvement le principe de cette méthode mise au point par M. KLAPISCH, et présentée dans sa thèse (5).

1) Méthode de calcul.

Le potentiel $U(r)$, intervenant dans l'hamiltonien d'ordre zéro, n'est qu'un artifice de calcul, rendant possible l'application de la théorie des perturbations. Pour déterminer ce potentiel, on peut choisir a priori une fonction analytique $U(\underline{\theta}, r)$, dépendant de quelques paramètres $\underline{\theta}$, qui seront ajustés selon un certain critère C_p , en disant que le potentiel optimum, suivant le critère C_p , correspond à la minimisation de la fonctionnelle associée $S_p(\underline{\theta})$. Nous donnerons plus loin, deux exemples de critères utilisés dans notre étude. Ayant choisi a priori un jeu initial de paramètres $\underline{\theta}^0$, il est possible de calculer numériquement le potentiel $U(\underline{\theta}^0, r)$. On effectue alors une série d'itérations, selon le schéma suivant, écrit pour le $k^{\text{ème}}$ jeu $\underline{\theta}^k$.

1. Calcul de $U(\underline{\theta}^k, r)$

2. Résolution des équations radiales aux valeurs propres:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + U(r) \right) R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r)$$

3; Calcul des intégrales radiales F_K, G_K, ζ , nécessaires au calcul de $S_p(\underline{\theta}^k)$.

4. Calcul de $S_p(\underline{\theta}^k)$.

5. Etude de $S_p(\underline{\theta}^k)$. Si $S_p(\underline{\theta}^k)$ est minimum, le calcul est terminé, et le potentiel final est $U(\underline{\theta}^k, r)$. Sinon, estimation d'une valeur $\underline{\Delta\theta}^k$ telle que $S_p(\underline{\Delta\theta}^k + \underline{\theta}^k) < S_p(\underline{\theta}^k)$, et nouvelle itération, avec: $\underline{\theta}^{k+1} = \underline{\theta}^k + \underline{\Delta\theta}^k$.

Les critères que nous avons utilisés dans notre étude sont :

- Le Critère Spectroscopique, SC, qui consiste à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales des énergies des niveaux, et celles théoriques, calculées à l'ordre p :

$$S_p(\underline{\theta}) = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N \left[(C + E_{\gamma}^{\text{exp}} - E_{\gamma}^{\text{p cal}})^2 \right]^{1/2}$$

- Le Critère Variationnel, ou "Hartree-Fock généralisé à un spectre", HFGS, minimisant l'énergie totale moyenne, à l'ordre un, d'un certain

nombre de niveaux : $S_p(\underline{\theta}) = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N (E_{\gamma}^1 \text{ cal})$.

2) Choix du potentiel $U(\underline{\theta}^0, r)$.

La densité électronique, correspondant à q_k électrons décrits par la fonction radiale $\frac{1}{r} \cdot R_{nl}(r) = A \cdot r^l \cdot e^{-(\theta/2)r}$, produit un potentiel de la forme (5) :

$$\frac{1}{r} \cdot q_k \cdot e^{-\theta r} \cdot \sum_{j=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{j}{p+1}\right) \cdot \frac{(\theta r)^j}{j!}$$

Dans le cas du Néon, le potentiel central est créée par les trois groupes d'électrons : ($1s^2$), ($2s^2$) et ($2p^5$), et les électrons de chacun

de ces groupes peuvent être décrits par une fonction radiale du type :

$$\frac{1}{r} \cdot R_{nl} = A \cdot r^l \cdot e^{-(Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}})r}$$

La forme choisie pour le potentiel

$U(r)$, est une somme de trois "monômes" du type ci-dessus, les paramètres θ étant à déterminer. Les valeurs initiales de ces paramètres peuvent être estimées de la façon suivante, où $\theta_0 = 2 \frac{Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}$

	q_k	l	n_{eff}	Z_{eff}	θ_0
1s	2	0	1	9.7	19.4
2s	2	0	2	7.9	7.9
2p	5	1	2	4.9	4.9

La détermination du potentiel $U(r)$ a été faite, grâce au programme écrit et mis au point pour l'Univac II08, par M. KLAPISCH ⁽¹⁷⁾; deux critères ont été envisagés successivement : les critères SC et HFGS, et pour le premier, les calculs d'énergies ont été faits à l'ordre un et à l'ordre un généralisé, en couplage intermédiaire, avec interaction de configuration.

B) ETUDE A L'ORDRE UN.

Dans cette étude la perturbation d'ordre un considérée est :

$$H_1 = G + V + \Lambda$$

1) Choix des niveaux intervenant dans le critère d'ordre un.

Dans un calcul à l'ordre un, les interactions de configuration sont supposées négligeables, et les énergies à l'ordre un, sont les valeurs propres des matrices de l'opérateur $H_0 + H_1$, construites sur les

états $|X\rangle$ d'une même configuration. En pratique, il est possible de se contenter de calculer l'énergie des niveaux dont le couplage est parfaitement déterminé, c'est à dire des niveaux de J unique dans une configuration donnée; la matrice correspondante étant alors une matrice 1x1, l'énergie de ces niveaux "purs", s'exprime simplement sous forme de combinaison linéaire d'intégrales de Slater et d'intégrales Spin-Orbite.

Nous avons choisi les niveaux "purs" des configurations les plus basses du spectre du Néon, et nous avons déterminé les potentiels $U(r)$, correspondant aux critères SC et HFGS.

2) Etude du critère SC.

Le potentiel $U(r)$ a été déterminé à l'aide de 17 niveaux expérimentaux, s'étendant, sur $170\ 000\text{cm}^{-1}$; il permet d'interpréter ces niveaux avec un écart quadratique moyen de 62cm^{-1} . Le caractère prévisionnel de ce potentiel a été vérifié, en calculant à priori les énergies des niveaux "purs" de configurations plus excitées. Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau V.

Nous avons obtenu, au cours de nos calculs, deux potentiels $U(r)$ de forme analytique différente, conduisant à peu près, au même écart quadratique moyen; en fait cette similitude de résultats n'a rien de surprenant, les deux potentiels différant peu, dans leurs valeurs point par point.

	θ_{1s}	θ_{2s}	θ_{2p}	EQM (cm^{-1})
$U_I(r)$	9.828	9.675	3.570	61.1
$U_{II}(r)$	13.057	7.210	3.678	62.2

Pour améliorer ce potentiel, nous avons essayé de remplacer la formule classique de l'intégrale Spin-Orbite :

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} dr ,$$

par la formule de BLUME et WATSON (ici α représente la constante de structure fine; nous avons aussi introduit les corrections relativistes au premier ordre à l'énergie cinétique, - termes en p^4 et termes de contact -, mais ceci n'a conduit à aucune amélioration, ces corrections étant faibles pour un atome léger; ceci est possible grâce à certaines options du programme mis au point par M. KLAPISCH.

C) Etude du critère HFGS.

Nous avons effectué une détermination du potentiel $U(r)$, à l'aide du critère HFGS. Le potentiel obtenu s'exprime au moyen des trois paramètres : $\theta_{1s} = 10.45$, $\theta_{2s} = 6.924$ et $\theta_{2p} = 3.625$ et conduit à une valeur de l'énergie pour le niveau fondamental : $E_0 = -128.421$ u.a., alors que la valeur donnée par un calcul Hartree-Fock est : $E_{H-F} = -128.547$ u.a. . Mais la valeur, trouvée par la méthode de Hartree-Fock, est nécessairement inférieure à celle obtenue par la méthode du champ central, car d'une part le potentiel $U(r)$ n'est pas "auto-cohérent", d'autre part, nous avons effectué la minimisation de l'énergie moyenne d'un ensemble de niveaux, et non pas celle de l'énergie du seul niveau fondamental.

Le potentiel obtenu par le critère HFGS diffère peu de celui obtenu par le critère SC; les intégrales radiales ont donc pratiquement la même valeur dans les deux cas (l'écart relatif est de l'ordre de 5% environ).

C) ETUDE DE L'ORDRE UN GENERALISE.

Nous avons voulu étudier de façon plus précise le couplage intermédiaire et l'interaction de configuration, à l'aide de la méthode du potentiel central. Pour cela, nous avons construit les matrices correspondant aux configurations

$2p^5(3p + 4p + 5p + 6p) + 2p^6$ et $2p^5(3s + 4s + 5s + 6s + 3d + 4d)$, dans la base $j - 1$, voisine du couplage réel. Dans cette base, les éléments de matrice des opérateurs Λ , G et V ont pour expressions, celles données dans le tableau VI.

Dans ce calcul, une partie des ordres supérieurs ou égaux à deux, est rigoureusement traitée; il s'agit, en quelque sorte d'un traitement généralisé à l'ordre un, dans lequel les énergies des différentes configurations seraient "identiques à l'ordre zéro". Un des avantages de cette méthode par rapport à la méthode paramétrique, est d'étudier simultanément les deux parties du spectre de parité différente; cet avantage est particulièrement important, quand on étudie des probabilités de transition.

Les 80 niveaux des configurations considérées, sont interprétés avec un écart quadratique moyen de 614 cm^{-1} , et le potentiel obtenu diffère peu de celui calculé à l'ordre un. Les niveaux $J = 0$ des configurations $2p^5 np$, sont particulièrement mal interprétés : en effet l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des énergies de ces niveaux, atteint la valeur de 2000 cm^{-1} , alors que pour les autres niveaux, cet écart vaut en moyenne 100 cm^{-1} . D'autre part l'examen du

couplage obtenu, montre que, si le couplage $j - 1$ est en général une bonne approximation du couplage réel, ceci n'est pas valable pour la configuration $2p^5 3p$; si l'on tient à donner aux niveaux un nom correspondant au couplage $j - 1$, on est conduit à intervertir les noms des niveaux $J = 0$ des configurations $2p^5 np$, par rapport à ceux donnés par C.E. MOORE⁽⁸⁾; ce fait avait déjà été constaté par C. Y. SHE⁽¹⁸⁾ pour la configuration $2p^5 3p$.

Nous avons refait un calcul, en tenant compte de cette modification, mais le résultat n'est pas nettement meilleur. Le problème de l'interprétation des niveaux $J = 0$, des configurations paires du spectre du Néon I, reste donc posé. Nous avons pensé que une partie de la correction à l'énergie d'ordre deux, pouvait avoir la même dépendance angulaire que celle des opérateurs associés aux paramètres $G^0(2p, np)$, et donc être "cachée" dans la valeur paramétrique de ces intégrales; ceci pourrait expliquer qu'il existe un facteur deux, entre les valeurs de ces intégrales déterminées par la méthode paramétrique et celle du potentiel central.

Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

IV. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES DEUX METHODES PRECEDENTES.

Les deux méthodes précédentes, méthode paramétrique et méthode du potentiel central, nous ont permis d'atteindre les valeurs d'un certain nombre d'intégrales radiales. La comparaison de ces deux séries de résultats permet d'apprécier la qualité du potentiel obtenu; cette comparaison est effectuée dans le tableau VII, pour les configurations $2p^5 3p, 2p^5 4p, 2p^5 3s$ et $2p^5 4s$. Nous constatons que pour la majorité de ces intégrales,

Les résultats sont voisins, en particulier dans le cas des intégrales directes. L'accord est moins bon, dans le cas des intégrales d'échange; et, en particulier, il existe un facteur deux pour la valeur des intégrales $G^0(2p,np)$. Mais la connaissance du potentiel $U(r)$, permet de calculer n'importe qu'elle grandeur radiale, et par conséquent, de séparer les contributions d'ordres de perturbation différents, ayant même dépendance angulaire. Nous nous proposons maintenant, d'une part de calculer la contribution de l'ordre deux au paramètre α , d'autre part d'étudier si la différence sur les valeurs des intégrales $G^0(2p,np)$, ne peut pas être expliquée par des interactions de configurations lointaines.

A) ETUDE DU PARAMETRE α .

1) Formule théorique donnant la valeur du paramètre α .

Nous avons vu, (II,D,1) que, dans une configuration $2p^5nl$, le paramètre $\alpha(2p^5nl)$ correspond à l'opérateur à deux particules :

$\theta = \sum_{i \neq j} U_i^{(1)}(p,p) \cdot U_j^{(1)}(l,l)$. Dans la seconde partie de cette étude, nous rappellerons le formalisme général de la Seconde Quantification, et les Diagrammes de FEYNMAN (7), dans leur application à la Spectroscopie Atomique; nous verrons que dans ce schéma, l'opérateur à deux particules θ , peut être représenté par un graphe, et que, par exemple, la contribution à α des excitations $2p^5l_1$ peut être traitée à l'aide de l'ensemble des graphes présentés dans la figure (2). D'autre part, il est facile de démontrer la relation :

$$(p^5 1 \text{ SLJM} \mid \sum_{i \neq j} U_i^{(K)}(p,p) \cdot U_j^{(K)}(1,1) \mid p^5 1 \text{ SLJM}) =$$

$$(-1)^{K+L+1+1} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & L \\ 1 & 1 & K \end{matrix} \right\} (6.\delta(K,0) - 1)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur θ , ont donc pour valeur :

$$\left\{ \frac{L(L+1)}{2 \cdot (6L(L+1) (2L+1))^{1/2}} + C^{te} \right\} .$$

Nous indiquons dans le tableau IX

l'expression de la contribution à α des excitations du type : $2p^5 1_1$ et $2p^4 1_1 1_2$; nous remarquerons, à ce sujet, que les excitations faisant intervenir des électrons appartenant aux couches complètes $1s^2 2s^2$ n'apportent aucune contribution à $\alpha(2p^5 n'p)$, à l'exception des excitations $1_2^{-1} 2p^6 n_1 s$ et $1_2^{-1} 1_2'^{-1} 2p^6 p'^2$, - avec 1_2 et $1_2' = 1s$ ou $2s$ -, mais cette contribution doit être négligeable, les intégrales correspondantes étant faibles; c'est pour cette raison que nous n'avons pas étudié explicitement l'influence de ces configurations.

2) Etude de $\alpha(2p^5 3p)$.

Nous avons appliqué les résultats précédents au calcul de $\alpha(2p^5 3p)$. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

La contribution la plus importante est due aux interactions $2p^5 n'p$; la valeur calculée de α est : $\alpha(2p^5 3p) = 11.315 \text{ cm}^{-1}$; valeur qui est nettement inférieure à la valeur paramétrique $\alpha_p = 31.663 \pm 0.426 \text{ cm}^{-1}$. Le calcul de α fait intervenir deux sommations infinies; la première porte sur les ordres de perturbations, la seconde sur les configurations parturbatrices.

Or, nous avons dans notre calcul négligé les ordres de perturbation supérieurs à deux, et nous avons limité la série des configurations perturbatrices, en particulier nous n'avons pas tenu compte des états du continuum; c'est pour cela que notre calcul ne nous permet que de trouver un ordre de grandeur du paramètre $\alpha(2p^5 3p)$.

type d'excitation	contribution à α	configurations étudiées
$2p^5 n' p$	-9.370	$4 \leq n' \leq 15$
$2p^5 n' f$	0.107	$4 \leq n' \leq 7$
$2p^4 n' p n'' p$	0.167	$3 \leq n' \leq 6$ $3 \leq n'' \leq 6$
$2p^4 n' p n'' f$	-0.004	$3 \leq n' \leq 4$ $4 \leq n'' \leq 6$
$2p^4 n' s n'' s$	2.522	$3 \leq n' \leq 5$ $3 \leq n'' \leq 5$
$2p^4 n' s n'' d$	-0.889	$3 \leq n' \leq 5$ $3 \leq n'' \leq 4$
$2p^4 n' d n'' d$	0.042	$3 \leq n' \leq 4$ $3 \leq n'' \leq 4$

C) Contribution des excitations $2p^5(3p+4p+5p)$ à $\alpha(3p), \alpha(4p), \alpha(5p)$.

Nos calculs ne permettant pas de rendre compte de la valeur du paramètre α , nous avons voulu voir si, au moins, l'influence des excitations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$ était bien traitée. En effet, lorsque nous avons traité explicitement les interactions de configurations $2p^5(3p+4p+5p)$, nous avons tenu compte à tous les ordres de perturbation, des effets des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$, sur les niveaux d'énergie de la configuration $2p^5 3p$; ces deux configurations n'ont donc aucune contribution, à la valeur α_2 du paramètre $\alpha(2p^5 3p)$ obtenue dans la diagonalisation $2p^5(3p+4p+5p)$. La contribution $\Delta \alpha$ à $\alpha(2p^5 3p)$, due aux configurations

$2p^5 4p$ et $2p^5 5p$ devrait donc être égale à : $(\alpha_1 - \alpha_2)$, α_1 étant la valeur du paramètre $\alpha(2p^5 3p)$ obtenue dans la diagonalisation de $2p^5 3p$.

Nous avons obtenu les résultats suivants, en prenant pour intégrales radiales, celles déterminées par les deux critères SC et HFCS :

n	$\alpha_1(2p^5 np)$	$\alpha_2(2p^5 np)$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\Delta\alpha(SC)$	$\Delta\alpha(HFCS)$
3	31.6 ± 0.4	25.00 ± 0.7	6.6	7.1	6.7
4	7.6 ± 1.3	8.9 ± 0.6	-1.3	-3.3	
5	3.4 ± 1.3	9.1 ± 0.5	-6.8	-3.8	

Ce calcul rend bien compte de la contribution des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$ au paramètre $\alpha(2p^5 3p)$. Les ordres de perturbation supérieurs à deux n'ont donc pas une grande influence sur la valeur de ce paramètre; la différence entre la valeur calculée du paramètre $\alpha(2p^5 3p)$ et celle obtenue par la méthode paramétrique provient donc essentiellement du fait que nous avons limité la série des configurations perturbatrices, et, en particulier, que nous n'avons pas tenu compte des états du continuum.

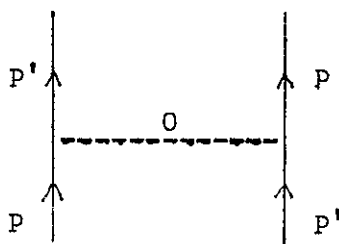
Nous avons aussi calculé, l'ordre de grandeur du paramètre $\alpha(2p^5 3p)$; la valeur obtenue, $\alpha(2p^5 3d) \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$, montre que l'influence de ce paramètre est peu importante dans l'étude de la configuration $2p^5 3d$, et explique le fait que le traitement à l'ordre un, soit suffisant.

B) ETUDE DU PARAMETRE $G^0(2p,3p)$.

Nous avons essayé de voir, s'il était possible d'expliquer la différence entre les valeurs "paramétriques" et "champ central" du paramètre $G^0(2p,3p)$; pour cela, nous avons étudié l'influence à l'ordre deux, des interactions de configurations lointaines sur ce paramètre.

1) Formule théorique donnant la valeur du paramètre $G^0(2p,3p)$.

L'opérateur $\theta' = \sum_{i \neq j} U_i^{(0)}(p,p') \cdot U_j^{(0)}(p',p)$ peut être représenté par le graphe :



L'interaction coulombienne, ayant pour expression :

$$G = \frac{1}{2} \sum_k e^2 \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} \sum_{i \neq j} c_i^k \cdot c_j^k$$

le facteur de l'intégrale $G^0(2p,3p)$, dans l'expression de l'énergie, est l'opérateur $(p \parallel C^0 \parallel p)^2 \cdot \theta' = 3 \cdot \theta'$. Nous avons obtenu, comme contribution au paramètre $G^0(2P,3p)$, l'expression mentionnée dans le tableau X.

B) Calcul de la contribution $\Delta G^0(2p,3p)$;

En prenant comme valeur du potentiel central, celle calculée par le critère SC, nous obtenons les résultats suivants :

type d'excitation	contribution à $G^0(2p,3p)$	configurations étudiées
$2p^5n'p$	-492.7	$4 \leq n' \leq 9$
$2p^5n'f$	négligeable	$4 \leq n' \leq 7$
$2p^43pn'p$	11.7	$4 \leq n' \leq 6$
$2p^43pn'f$	-0.1	$n' = 4$
$2p^4n'pn''p$	négligeable	$n' = 4 \quad n'' = 5$
$2p^4n'sn''s$	-3.0	$3 \leq n' \leq 5 \quad 3 \leq n'' \leq 5$
$2p^4n'fn''p$	négligeable	$n' = 4 \quad n'' = 5$
$2p^4n'sn''d$	-1.9	$3 \leq n' \leq 4 \quad 3 \leq n'' \leq 4$
$1_2^{-1}2p^5n's$	-0.5	$1_2 = 1s, 2s \quad 3 \leq n' \leq 4$
$2p^6$	négligeable	

La contribution des interactions de configurations lointaines, à l'intégrale $G^0(2p,3p)$ est donc : $\Delta G_{cal}^0 = -486.4 \text{ cm}^{-1}$.

La valeur paramétrique de l'intégrale $G^0(2p,3p)$ est : $G_p^0 = 766.3 \text{ cm}^{-1}$
 la valeur calculée à l'aide du potentiel central est : $G_{cc}^0 = 1458.1 \text{ cm}^{-1}$
 la contribution des interactions de configuration lointaine, n'est pas égale à : $G_p^0 - G_{cc}^0 = -691.8 \text{ cm}^{-1}$, mais traduit bien, en grandeur et en signe, la différence observée sur les valeurs de l'intégrale $G^0(2p,3p)$.
 Comme dans l'étude du paramètre $\alpha(2p^53p)$, nous avons dans ce calcul limité d'une part la série des ordres de perturbation, d'autre part celle des configurations perturbatrices; mais nous sommes incapables ici de juger de l'importance relative de ces deux types de contributions.

C) CONCLUSION.

En conclusion à l'étude du spectre énergétique du Néon I, étude qui, rappelons-le, était orientée vers le calcul des forces d'oscillateur, nous ferons deux remarques qui permettront de justifier les calculs effectués dans la seconde partie.

La qualité du couplage intermédiaire des configurations considérées, pouvant être appréciée à l'aide de l'écart quadratique moyen correspondant, nous utiliserons les résultats obtenus par la méthode paramétrique, ceux-ci étant "meilleurs" que ceux calculés à l'ordre un généralisé, du potentiel paramétrique. L'introduction du paramètre α introduit une correction non négligeable à ce couplage, alors que le traitement explicite des interactions de configuration proche, n'apporte pas de modifications sensibles.

Les grandeurs radiales seront calculées par la méthode du potentiel paramétrique. Les calculs de $\alpha(2p^5 3p)$ et de $G^0(2p, 3p)$ permettent de penser qu'il sera possible d'apprécier l'ordre de grandeur des corrections d'ordre deux, sur les forces d'oscillateur, mais sans plus, car jusqu'ici, nous n'avons pas pu tenir compte du continuum dans nos calculs.

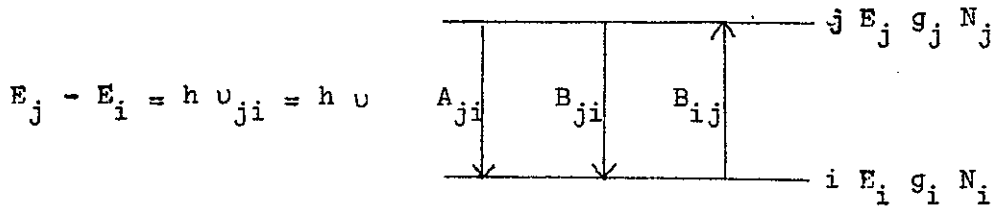
CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION DANS LE SPECTRE DU NEON I.

I. DEFINITION DES GRANDEURS FONDAMENTALES.

Dans une première partie, nous rappelons la définition des coefficients d'émission spontanée et d'émission induite, ainsi que les relations existant entre ces différents coefficients. Une étude semi-classique de la perturbation apportée à un atome par une onde électromagnétique, conduit à l'expression des coefficients d'absorption et d'émission induite, et à la définition d'autres grandeurs, telles les forces d'oscillateur et les durées de vie. Nous terminerons ce paragraphe, par un bref exposé de la méthode que nous avons utilisée, pour calculer les forces de raie.

A) RAPPEL CONCERNANT LES RELATIONS D'EINSTEIN.

Soit à étudier l'équilibre thermique, à une température T donnée, entre des atomes et un rayonnement contenus dans une enceinte; le rayonnement incident forme un spectre continu, que l'on peut caractériser par sa densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$. On se limite à l'étude d'une transition entre deux niveaux i et j du spectre de l'atome; l'état excité j est caractérisé par son énergie E_j , sa dégénérescence g_j et par le nombre d'atome N_j , se trouvant dans cet état; l'état fondamental i est, de même, caractérisé par les grandeurs E_i, g_i et N_i .



Pour exprimer la condition d'équilibre thermique, on est conduit à introduire, suivant une théorie classique, les coefficients d'EINSTEIN: A_{ji} , B_{ji} et B_{ij} , représentant respectivement l'émission spontanée, l'émission induite et l'absorption.

Les relations (1), caractérisent l'équilibre thermodynamique à la température T, entre les atomes et le rayonnement.

$$(1) \begin{cases} \Delta N_i = (-N_i B_{ij} \rho(\nu) + N_j B_{ji} \rho(\nu) + N_j A_{ji}) \cdot \Delta t = 0 & \text{Nombre d'atomes constant.} \\ \rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{(h\nu/kT)} - 1} & \text{Loi de PLANCK.} \\ \frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \cdot e^{(h\nu/kT)} & \text{Loi de BOLTZMANN.} \end{cases}$$

De ces relations découlent les relations d'EINSTEIN (2) :

$$(2) \begin{cases} A_{ji} = B_{ji} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \\ g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \end{cases}$$

On peut remarquer, que l'influence relative de l'émission induite et de l'émission spontanée dépend du domaine de fréquence :

$\frac{\Delta n_i}{\Delta n_s} = \frac{1}{e^{(h\nu/kT)} - 1}$ Δn_i et Δn_s représentant respectivement le nombre d'atomes retournant à l'état fondamental i par émission induite et par émission spontanée pendant le même intervalle de temps Δt . Dans le domaine optique, ($\lambda \approx 0.5\mu$) $\frac{\Delta n_i}{\Delta n_s} \approx e^{-(h\nu/kT)}$, l'émission induite est négligeable devant l'émission spontanée; par contre, dans le domaine hertzien, ($\lambda \approx 1\text{cm}$), l'émission induite est prépondérante :

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta n_s} \approx \frac{kT}{h\nu} .$$

B) ETUDE DE LA PERTURBATION APPORTEE PAR UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE A UN ATOME.

La perturbation apportée à un atome par un champ électromagnétique extérieur peut, dans une première approximation, être traitée en introduisant dans l'hamiltonien un terme supplémentaire H'_R fonction du temps, si on néglige le terme de couplage entre le champ et l'atome. L'équation d'évolution est alors :

$$(H + H'_R) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

1) Calcul de l'hamiltonien perturbateur H'_R .

A la limite non relativiste, la fonction de Lagrange d'un électron dans un champ électromagnétique caractérisé par les potentiels vecteur et scalaire \vec{A} et ϕ , est :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m v^2 + e(\vec{v} \cdot \vec{A} - \phi) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \text{ masse de l'électron} \\ e \text{ charge de l'électron } (e < 0) \\ v \text{ vitesse de l'électron} \end{array} \right.$$

La fonction d'Hamilton correspondante est :

$$\mathcal{H} = \sum_{x,y,z} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \dot{x} - \mathcal{L} = \sum_{x,y,z} \frac{1}{2m} (p_x - e A_x)^2 + e \varphi$$

ce qui conduit à l'expression de l'hamiltonien total :

$$H + H'_R = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e \varphi - \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{P} + \frac{e^2}{2m} \vec{A} \cdot \vec{A} - \frac{e\hbar}{2im} \text{div} \vec{A}$$

$$\text{avec } \vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \overrightarrow{\text{grad}}$$

La condition de Lorentz permet de poser : $\text{div} \vec{A} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$

or, le potentiel φ est dû aux charges du noyau et des électrons, d'où :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0, \text{ et } -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e \varphi = H. \text{ D'où, la valeur de } H'_R:$$

$$H'_R = -\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{P} + \frac{e^2}{2m} \vec{A} \cdot \vec{A}.$$

Dans notre cas \vec{A} est dû à l'onde électromagnétique, - il n'y a pas de champ statique -, ; en général, $|\vec{A}| \ll |e\vec{P}|$, le second terme est alors négligeable; nous garderons donc, pour expression :

$$H'_R = \sum_{\text{électrons}} -\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{P} = \sum_{\text{électrons}} i\hbar \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}$$

2) Perturbations dépendant du temps.

Pour une onde plane de fréquence ν , \vec{A} est de la forme :

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \cdot e^{i(2\pi\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \text{ où } \vec{k} = \frac{2\pi\nu}{c}.$$

Dans le domaine optique, les dimensions de l'atome étant très inférieures aux longueurs d'onde, il n'y a, pour ainsi dire, aucune variation de la phase $\vec{k} \cdot \vec{r}$ dans la région de l'espace occupée par l'atome; d'où : $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \simeq 1$.

Si ψ_{i,m_i} et ψ_{j,m_j} sont les fonctions propres de l'hamiltonien H, correspondant aux valeurs propres E_i et E_j , les éléments de matrice des opérateurs \vec{r} et \vec{v} sont liés par :

$$(\psi_{i,m_i} | \vec{v} | \psi_{j,m_j}) = -\frac{m}{\hbar^2} (E_i - E_j) (\psi_{i,m_i} | \vec{r} | \psi_{j,m_j}) .$$

L'application de la théorie des perturbations dépendant du temps, conduit au résultat suivant : si l'atome, placé dans un champ électromagnétique de densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$, est initialement dans l'état $|i,m_i\rangle$, la probabilité de la trouver à l'instant t , dans l'état $|j,m_j\rangle$

$$\text{est : } |c_{j,m_j}(t)|^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m^2 2\pi\nu^2} \rho(\nu) \cdot t \cdot |(j,m_j | \text{élec. } \vec{\nabla}_{\vec{A}} | i,m_i)|^2$$

La probabilité d'absorption B_{ij} est définie par :

$$\sum_{m_j} |c_{j,m_j}(t)|^2 = B_{ij} \cdot \rho(\nu) \cdot t \quad \text{d'où, en supposant une répartition isotrope des atomes par rapport à la direction de } \vec{A}_0 :$$

$$B_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2\pi m^2 \nu^2} \sum_{m_j} |(j,m_j | \sum_{\text{élec.}} \vec{\nabla}_{\vec{A}} | i,m_i)|^2$$

$$\text{soit : } B_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8e^2 \pi^3}{3h^2} \left(\frac{\nu_{ji}}{\nu}\right)^2 \sum_{m_j} |(j,m_j | \sum_{\text{élec.}} z_j | i,m_i)|^2$$

On définit la force de raie S_{ij} par :

$$S_{ij} = \sum_{m_i, m_j} |(j,m_j | \sum_{\text{élec.}} e \vec{r} | i,m_i)|^2$$

ce qui conduit à l'expression de B_{ij} :

$$B_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{ij} \frac{1}{g_i}$$

soit : Dans ce traitement semi-classique, la probabilité d'émission spontanée A_{ji} n'apparaît pas. Pour l'introduire, il faut faire appel à la quantification du champ électromagnétique; celle-ci fait correspondre à chaque mode normal de vibration du champ classique un oscillateur quantique de même fréquence. Pour un système de particules en interaction avec un champ, l'hamiltonien total est la somme de trois termes: les deux premiers sont ceux qui gouverneraient l'évolution des particules et du champ, s'ils étaient complètement découplés; le dernier correspond à l'interaction champ-particules, et couple entre eux, des niveaux d'énergie de l'ensemble champ-particule, dont le nombre de photons diffère d'une unité. Ceci rend la plupart des états liés de l'atome instable et susceptibles d'effectuer des transitions radiatives, vers des états d'énergie plus basse, avec émission d'un photon.

Un calcul conduit à la valeur du coefficient A_{ji} , trouvée classiquement :

$$A_{ji} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \frac{1}{g_j} S_{ij}$$

Remarque : Nous avons vu que les éléments de matrice des opérateurs \vec{r} et $\vec{\nabla}$ étaient liés par la relation :

$$(\psi_{i,m_i} | \vec{\nabla} | \psi_{j,m_j}) = -\frac{m}{\hbar^2} (E_i - E_j) (\psi_{i,m_i} | \vec{r} | \psi_{j,m_j})$$

où $|\psi_{i,m_i}\rangle$ et $|\psi_{j,m_j}\rangle$ sont fonctions propres de l'hamiltonien H. Lorsque les fonctions $|\psi_{i,m_i}\rangle$ et $|\psi_{j,m_j}\rangle$ sont des solutions approchées de l'équation

$H \Psi = E \Psi$, l'expression de S'_{ij} définie ci-dessous n'est pas équivalente

à celle de S_{ij} :
$$S'_{ij} = \sum_{m_i, m_j} |(j, m_j) | \sum_{\text{élec.}} e \vec{V} | i, m_i \rangle^2 \frac{\hbar^4}{m^2} \frac{1}{(E_i - E_j)^2} .$$

Si $|i, m_i\rangle$ et $|j, m_j\rangle$ sont fonctions propres d'un hamiltonien H_0 , on a d'ailleurs $S'_{ij} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^2 S_{ij}$, v_0 étant liée à la différence des énergies des configurations étudiées et v à la différence des énergies des niveaux i et j .

3) Autres définitions.

a) Force d'oscillateur.

Dans un traitement classique de l'atome de Lorentz, la puissance totale cédée à l'oscillateur de fréquence ν_{ij} par l'onde de densité spectrale $\rho(\nu)$, a pour expression :

$$\bar{P} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \pi}{m} \rho(\nu)$$

et conduit à l'expression du coefficient classique d'absorption :

$$B_{ij}^c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi e^2}{m \nu_{ji} h} \quad ; \quad \text{soit :} \quad \bar{P} = B_{ij}^c h \nu_{ji} \rho(\nu)$$

La force d'oscillateur, correspondant à la transition $i \rightarrow j$ est

définie par : $f_{ji} = \frac{B_{ij} \cdot x_{gi}}{B_{ij}^c} = \frac{8\pi^2 m}{3h^2 e^2} \cdot \nu_{ji} \cdot S_{ij}$; f_{ji} est une grandeur

sans dimension, vérifiant la relation de THOMAS-KUHN⁽²¹⁾ : $\sum_j f_{ji} = 1$.

Les valeurs des rapport des coefficients f_{ji} peuvent être déterminées expérimentalement, soit par des études profils d'absorption, soit par l'étude de la dispersion anormale.

b) Durée de vie.

Le nombre dN_j d'atomes du niveau supérieur j , retombant pendant le temps dt , par émission spontanée, sur tous les niveaux inférieurs est :

$$dN_j = N_j \sum_i A_{ji} dt \quad \text{avec} \quad E_i < E_j$$

La durée de vie du niveau j est définie par : $\sum_i A_{ji} = \frac{1}{\tau_j}$

la mesure de la durée de vie τ_j conduit donc à la détermination, d'une somme de probabilités d'émission spontanée A_{ji} .

4) Etude théorique des forces de raie.

Les fonctions d'onde des niveaux i et j étant de la forme :

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i J_i M_i\rangle \quad \text{et} \quad |\Psi_j\rangle = |\Phi_j J_j M_j\rangle, \quad \text{la force de raie correspondant à}$$

la transition $i \rightarrow j$ a pour expression :

$$S_{ij} = \sum_{m_i, m_j} \left| \langle \Psi_j | \sum_k e \vec{r}_k | \Psi_i \rangle \right|^2 = 3 \sum_{m_i, m_j} \left| \langle \Psi_j | \sum_k e z_k | \Psi_i \rangle \right|^2$$

Or, l'opérateur $\vec{r} = \sum_k \vec{r}_k$, est un vecteur agissant sur l'espace d'orbite, donc est proportionnel à l'opérateur tensoriel $C_q^{(1)}$, défini par la relation $C_q^{(K)} = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} Y_q^K$, où Y_q^K est une harmonique sphérique. D'où $r C_0^{(1)} = \sum_k z_k$. D'après le théorème de WIGNER-ECKART :

$$\langle \Phi_j J_j M_j | r C_0^{(1)} | \Phi_i J_i M_i \rangle = (-1)^{J_j - M_j} \begin{pmatrix} J_j & 1 & J_i \\ -M_j & 0 & M_i \end{pmatrix} \langle \Phi_j J_j || r C^{(1)} || \Phi_i J_i \rangle$$

$$\begin{aligned}
 \text{D'où : } S_{ij} &= 3 \sum_{M_i, M_j} \begin{pmatrix} J_j & 1 & J_i \\ -M_j & 0 & M_i \end{pmatrix}^2 (\Phi_{j J_j} || \text{er } C^{(1)} || \Phi_{i J_i})^2 = \\
 &= (\Phi_{j J_j} || \text{er } C^{(1)} || \Phi_{i J_i})^2
 \end{aligned}$$

Cette expression, conduit à la règle de sélection sur J : $\Delta J = 0 \pm 1$
 $J = 0 \not\rightarrow J = 0$

Pour calculer les forces de raie S_{ij} , il faut donc connaître les fonctions d'onde $|\Phi_{i J_i M_i}\rangle$ et $|\Phi_{j J_j M_j}\rangle$, et pour cela, il y a différents stades d'approximation possibles, suivant l'ordre de perturbation choisi, pour calculer ces fonctions d'onde. Dans l'hypothèse du champ central,

$$S_{ij} = \sum_k P^k (\Phi_{j J_j} || \theta^k || \Phi_{i J_i}) \quad \begin{array}{l} \theta^k \text{ opérateur angulaire} \\ P^k \text{ grandeur radiale ne dépendant que} \\ \text{des configurations considérées.} \end{array}$$

Nous envisagerons plusieurs approximations :

- traitement à l'ordre un, sans interaction de configuration.
- traitement à l'ordre deux des interactions de configurations lointaines.
- traitement complet des interactions de configurations proches.

II. TRAITEMENT AU PREMIER ORDRE SANS INTERACTION DE CONFIGURATION.

Dans un traitement au premier ordre, sans interaction de configuration, l'expression des forces de raie, pour les transitions s'effectuant entre les différents niveaux des deux configurations $2p^5 n l$ et $2p^5 n' l'$, se réduit à :

$$S_{ij} = (nl | er | n'l')^2 \cdot (\psi_j J_j | C^{(1)}(1,1') | \psi_i J_i)^2$$

↑
↑
 intégrale radiale indé- partie purement angulaire.
 pendante des transitions.

Ce traitement peut se faire, en deux étapes successives :

- la connaissance du couplage des différents niveaux des deux configurations. permet de calculer les valeurs relatives des forces de raie.

- l'évaluation des intégrales radiales, permet d'atteindre les valeurs absolues des forces de raie.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus, pour les probabilités de transition $3p \rightarrow 3s$, avec les valeurs expérimentales correspondantes, permet d'apprécier la validité du traitement adopté.

A) TRAITEMENT DE LA PARTIE ANGULAIRE.

1) Méthode de calcul.

Nous connaissons, à partir des résultats de la méthode paramétrique, la décomposition sur une base $\{SLJM_J\}$. de la partie angulaire des fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ de différents niveaux d'énergie :

$$|2p^5 n l \psi\rangle = \sum_{S,L,J} a_{SLJ} |2p^5 n l SLJ\rangle$$

Il nous suffit donc, de calculer les éléments de matrice réduits:

$$(2p^5 n l SLJ || C^1(1,1') || 2p^5 n' l' S' L' J')$$

un calcul de couplage intermédiaire conduit alors à l'expression :

$$\begin{aligned} (2p^5 n l \psi || C^{(1)}(1,1') || 2p^5 n' l' \psi') = \\ = \sum_{\substack{SLJ \\ S'L'J'}} a_{SLJ} a'_{S'L'J'} (2p^5 n l SLJ || C^{(1)}(1,1') || 2p^5 n' l' S' L' J') \end{aligned}$$

Pour effectuer ce calcul, nous avons construit, à l'aide des programmes AGENAC et ASSAC ⁽²²⁾, une matrice regroupant les configurations paires, $p^5(p+p'+p'')$ et les configurations impaires $p^5(s+d)$; dans cette matrice, les paramètres de l'énergie ont des coefficients non nuls, entre configurations de même parité, alors que les paramètres $(l | r | l')$, correspondant aux opérateurs $C^{(1)}(l, l')$, ont des coefficients non nuls, entre configurations de parité différente.

	$p^5(p+p'+p'')$	$p^5(s+d)$
$p^5(p+p'+p'')$	configurations paires opérateurs de l'énergie	$C^1(l, l')$
$p^5(s+d)$	$C^1(l, l')$	configurations impaires opérateurs de l'énergie

Pour obtenir les fonctions d'onde des différents niveaux, il suffit de donner aux paramètres de l'énergie, les valeurs obtenues à la fin du calcul paramétrique, et une valeur nulle aux paramètres $(l | r | l')$; connaissant ces fonctions d'onde, il est alors possible de calculer les éléments de matrice réduits des opérateurs $C^{(1)}(l, l')$, en couplage intermédiaire.

Une modification du programme DIAGAC ⁽⁶⁾, effectuée par P. DAGOURY, nous a permis de calculer les éléments non diagonaux de la matrice, ainsi construite.

5) Résultats.

Nous avons calculé les éléments de matrice réduits correspondant aux transitions $3p \rightarrow 3s$ et $4p \rightarrow 4s$, en considérant, d'une part le traitement paramétrique à l'ordre un, d'autre part, le traitement paramétrique tenant compte, par l'intermédiaire du paramètre α , de l'influence des interactions de configuration lointaine. Les résultats sont indiqués dans le tableau XI; nous avons utilisé la notation de PASCHFEN ⁽⁸⁾ pour désigner les différents niveaux d'énergie.

L'introduction de la correction effective $\alpha L(L+1)$ modifie de façon non négligeable les éléments de matrice réduits de la transition ; $3p \rightarrow 3s$. Pour ceux de ces éléments qui ont une faible valeur, la modification est souvent importante - facteur 3 pour $2p_6 \rightarrow 1s_4$, facteur 2 pour $2p_4 \rightarrow 1s_2$, par exemple - mais des éléments de valeur plus importante sont aussi nettement changés - $2p_6 \rightarrow 1s_2$, $2p_4 \rightarrow 1s_5$ - ; pour la transition $4p \rightarrow 4s$, les modifications sont moins importantes (quelques pour cent), sauf, par exemple, pour $3p_8 \rightarrow 2s_2$ ou $3p_5 \rightarrow 2s_4$.

Nous avons déjà remarqué que l'introduction du paramètre α conduit à une diminution notable de l'écart quadratique moyen de la configuration $2p^5 3p$, et que cette diminution est moins importante quand n croît dans les configurations $2p^5 np$; nous voyons, de plus, que la modification apportée aux forces de raie par ce paramètre α , est loin d'être négligeable.

B) TRAITEMENT DE LA PARTIE RADIALE.

Pour déterminer les valeurs absolues des probabilités de transition, il est nécessaire d'évaluer de façon aussi précise que possible les

grandeurs purement radiales $(nl | r | n'l')^2$, ou plutôt les intégrales σ^2 , définies par BATES et DAMGAARD (23) de la façon suivante :

$$\sigma^2 = \frac{1}{4l_{>}^2 - 1} (nl | r | n'l')^2 \quad \text{ou} \quad l_{>} = \sup(l, l').$$

Une méthode généralement utilisée pour évaluer ces intégrales σ^2 est l'approximation de COULOMB : la principale contribution des fonctions radiales $R_{nl}(r)$ à la valeur de σ^2 , correspondant au domaine où r est grand, il est possible d'introduire un nombre n^* effectif et un facteur d'écran p^* tenant compte de l'influence des autres électrons de l'atome sur l'électron (nl) considéré; les fonctions radiales ont alors une forme analytique simple dépendant de n^*, l, p^* . Mais cette méthode ne conduit qu'à une évaluation assez imprécise, a priori, de ces intégrales.

La méthode, la plus fréquemment utilisée en spectroscopie atomique, pour calculer des intégrales radiales est la méthode de HARTREE-FOCK; mais nous avons vu dans la première partie de notre étude que cette méthode n'était pas adaptée au calcul des probabilités de transition dans le spectre du Néon, car, d'une part le couplage y est très différent du couplage Russel-Saunders, et, d'autre part, les fonctions radiales obtenues par cette méthode, pour les différents niveaux d'une même configuration, sont très différentes.

C'est donc par la méthode du potentiel paramétrique que nous avons calculé les intégrales radiales σ_{pp}^2 . Nous donnons dans le tableau XII les valeurs obtenues par cette méthode et les valeurs correspondantes σ_{AC}^2 trouvées dans l'approximation de Coulomb par W. MURPHY. La différence entre ces deux résultats est généralement faible, sauf pour les transitions $2p^5 np - 2p^5 n'd$, correspondant à des valeurs de n et n' élevées.

C) RESULTATS.

Le tableau XIII rassemble les résultats obtenus par un traitement à l'ordre un, pour les probabilités de transition entre les configurations 3p et 3s du Néon. Nous y donnons successivement, les valeurs des probabilités de transition calculées sans tenir compte des interactions de configuration, puis celles obtenues après introduction du paramètre α , tenant compte de l'influence des interactions de configurations lointaines, sur les énergies et le couplage; la troisième colonne du tableau permet d'étudier l'influence au premier ordre de perturbation, de la forme choisie comme expression des forces de raie. Nous donnons enfin, la valeur des résultats expérimentaux correspondants.

Nous donnons dans le tableau XIV, les valeurs des durées de vie des niveaux de la configuration $2p^5 3p$, dans les mêmes approximations, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes.

En effet, un grand nombre d'expériences ⁽¹⁹⁾ a été effectué sur les transitions $3p \rightarrow 3s$ du spectre du Néon I. Les résultats expérimentaux se classent en deux groupes, car il est possible d'atteindre expérimentalement :

- soit les probabilités de transitions issues d'un même niveau supérieur, - par des mesures en émission -

- soit celles issues d'un même niveau inférieur - par des mesures en absorption - ; mais ces mesures comportent une grande incertitude.

- soit les durées de vie des niveaux d'une configuration donnée. Les durées de vie sont expérimentalement mieux connues que les probabilités de transition, mais font intervenir un nombre plus ou moins élevé de

transitions; dans le cas de la configuration $2p^5 3p$, ce nombre est réduit. De plus, pour cette configuration, différentes techniques nouvelles ont permis, depuis peu, d'améliorer très sensiblement la précision des mesures directes de durées de vie.

En combinant, dans un processus de moindres carrés, les résultats partiels que différents auteurs ont obtenus, pour les valeurs relatives des probabilités de transition, et en utilisant les mesures directes effectuées par KLOSE ⁽²⁴⁾ sur les durées de vie des niveaux de la configuration $2p^5 3p$, WIESE et ses collaborateurs ⁽²⁵⁾ ont donné une liste des probabilités de transition $3p - 3s^*$. C'est cette liste, que nous avons reproduite, mais l'incertitude y est en moyenne de 20% : la valeur quadratique moyenne expérimentale est :

$$\bar{A} = (25.6 \pm 5.1) 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Pour étudier l'importance des modifications apportées au calcul des probabilités de transition, d'une part par l'introduction du paramètre α , d'autre part par le choix de l'opérateur \vec{r} ou $\vec{\nabla}$, nous avons calculé les écarts quadratiques moyens ΔA , entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales correspondantes; on obtient respectivement :

$$\Delta A_{\vec{r}\alpha} \equiv 5.06 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ et } \Delta A_{\vec{\nabla}\alpha} = 5.14 10^6 \text{ s}^{-1}, \text{ alors que pour l'ordre un } \Delta A_{\vec{r}} = 7.3 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Le traitement des effets des interactions de configurations lointaines sur les énergies et le couplage, introduit une amélioration certaine des résultats théoriques par rapport aux résultats expérimentaux; la modification apportée au calcul des probabilités de transition à l'ordre un par le paramètre α est donc incontestable. A ce stade du calcul,

la précision des résultats expérimentaux est du même ordre de grandeur que l'écart quadratique moyen sur les valeurs théoriques. Les deux expressions des forces de raie S_{ij} et S'_{ij} conduisent à un écart quadratique moyen voisin de l'écart quadratique expérimental; ces deux formes sont donc équivalentes dans ce cas.

En ce qui concerne les durées de vie, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est satisfaisant; mais les durées de vie faisant intervenir plusieurs transitions, il apparaît un effet de moyenne, qui fait que les durées de vie sont peu sensibles au couplage intermédiaire utilisé; et que, par conséquent, ces grandeurs ne nous permettent pas d'apprécier le gain réalisé par l'introduction du paramètre α dans la configuration $2p^5 3p$.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les valeurs des forces d'oscillateur des raies de résonance du Néon, pour lesquelles on dispose de mesures précises (33). La première série de valeurs correspond à l'expression S_{ij} des forces de raie, la seconde à l'expression S'_{ij} .

	f_{ij}	f'_{ij}	f_{ij}^{exp}
$1s_4$	0.00763	0.01039	0.0078 ± 0.0004
$1s_2$	0.0987	0.1316	0.130 ± 0.013

Nous constatons, que les deux formes S_{ij} et S'_{ij} conduisent à des résultats voisins et en assez bon accord avec les valeurs expérimentales.

III. ETUDE EXPLICITE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS.

Avant d'étudier l'influence des corrections d'ordre deux, sur les forces de raies, et pour juger de la validité des approximations qui seront faites dans ce traitement, il est essentiel de regarder si la théorie des perturbations est applicable, ou bien, s'il est nécessaire de tenir compte explicitement des interactions de configuration.

La matrice associée à l'hamiltonien H étant une matrice infinie, il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger. On est conduit à restreindre l'espace vectoriel \mathcal{E} des fonctions propres de l'opérateur H , à un sous espace \mathcal{F} . (- comprenant généralement un nombre limité de configurations -) et à substituer à l'opérateur H , un "opérateur effectif" $H + \Omega$. Les fonctions d'onde à l'ordre zéro, ψ_i^0 , sont alors les fonctions propres de la matrice de l'opérateur $H + \Omega$, construite sur une base limitée du sous espace \mathcal{F} ; après un calcul de perturbation à l'ordre un, les fonctions d'onde deviennent $\psi_i^1 = \psi_i^0 + \delta \psi_i$ $\delta \psi_i$ appartenant au complémentaire par rapport à \mathcal{E} de l'espace \mathcal{F} . Deux problèmes se posent alors : d'abord le choix du sous-espace \mathcal{F} , ensuite la forme de l'opérateur $H + \Omega$.

Pour un sous-espace \mathcal{F} choisi, les fonctions ψ_i^0 et $\delta \psi_i$ dépendent de l'opérateur Ω , mais la correction $\delta \psi_i$ est liée essentiellement à celle de ψ_i^0 , et varie peu; dans l'étude de l'introduction du paramètre α nous avons mis en évidence l'importance de l'influence de la forme de l'opérateur $H + \Omega$, sur les fonctions ψ_i^0 .

Pour discuter du choix fait pour le sous-espace \mathcal{J} , nous avons fait intervenir l'interaction de configurations proches $2p^5(3p+4p+5p)$, dans le calcul des forces de raie correspondant aux transitions $3p \rightarrow 3s$; les résultats obtenus ont été comparés à ceux donnant les valeurs des forces de raie au premier ordre, et à ceux tenant compte des corrections du second ordre, dues aux seules configurations $2p^54p$ et $2p^55p$. Mais cette comparaison n'a pas été très concluante, pour différentes raisons :

D'une part, le couplage intermédiaire obtenu dans le traitement simultané des configurations $2p^5(3p+4p+5p)$ dépend, comme nous l'avons vu dans la première partie (II,F), des valeurs choisies pour les intégrales d'interaction $R^0(2p,np;n'p,2p)$. Pour effectuer une comparaison avec le traitement effectif de l'ordre deux, il faudrait fixer ces intégrales, aux valeurs déterminées par la méthode du potentiel paramétrique (pour étudier le même opérateur $H + \Omega$); mais le couplage ainsi obtenu, conduit à un écart quadratique moyen élevé, donc à une incertitude importante sur les forces de raie calculées.

D'autre part, comme nous le verrons plus loin, les corrections du second ordre ont une faible valeur; et les comparaisons effectuées sur les valeurs de ces corrections n'ont pas grand sens, car la précision des calculs est insuffisante.

Enfin, un calcul complet des interactions de configurations lointaines, sur une base assez étendue, correspondant aux interactions de configurations proches, est beaucoup plus compliqué dans sa réalisation pratique, car il fait intervenir un nombre élevé d'opérateurs effectifs.

Comme actuellement nous ne savons qu'évaluer l'ordre de grandeur des corrections d'ordre deux, - corrections qui sont assez faibles -, le

traitement explicite des interactions de configurations complique le calcul, mais ne permet pas d'obtenir des résultats plus précis; de plus, la comparaison des corrections effectuées, avec les résultats expérimentaux, n'a pas grand sens, étant donnée la précision des mesures, dont on dispose actuellement. Ce traitement ne présente donc pas un grand intérêt dans notre cas, les interactions de configurations étant suffisamment faibles.

On pourrait se demander si l'introduction d'un opérateur effectif $H + \Omega$, est justifiée; mais chaque fois que l'on effectue un traitement paramétrique, même si l'on n'introduit que l'opérateur H on détermine la partie radiale de cet opérateur en minimisant l'écart quadratique moyen, entre les valeurs théoriques et expérimentales des énergies; et la partie de Ω qui a même dépendance angulaire que H s'introduit donc automatiquement.

Si on s'intéresse à un opérateur autre que l'hamiltonien H - par exemple l'opérateur associé aux forces de raie - il sera possible d'associer à l'opérateur d'ordre zéro - ici l'opérateur dipolaire électrique - un opérateur effectif \mathcal{N} agissant sur le sous-espace \mathcal{J} et tenant compte du développement à l'ordre un des fonctions d'onde sur le sous-espace $(\mathcal{E} - \mathcal{J})$.

IV. EFFETS DU SECOND ORDRE SUR LES FORCES DE RAIE.

L'importance de l'introduction du paramètre α , dans l'étude du spectre énergétique du Néon, et la qualité du traitement paramétrique ainsi réalisé, permettent de penser que les interactions de configurations sont des interactions faibles, susceptibles d'être traitées au second ordre,

de façon effective. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans cette dernière partie. Nous montrerons tout d'abord, comment le formalisme de la Seconde Quantification ⁽⁷⁾ permet de déterminer l'opérateur effectif intervenant dans ce problème; nous appliquerons les résultats obtenus, à l'étude des transitions $3p \rightarrow 3s$ et $4p \rightarrow 4s$.

A) TRAITEMENT EFFECTIF AU SECOND ORDRE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS LOINTAINES.

Nous avons vu dans la première partie, (I,B,1), que l'hypothèse du champ central, permettait d'écrire l'hamiltonien du système sous la forme : $H = H_0 + H_1$. Dans le cas d'un modèle monoconfigurationnel, les fonctions d'onde adaptées à la perturbation H_1 , $|p^5 n' l' X' \rangle$, sont obtenues, en diagonalisant la matrice de l'opérateur H_1 , construite sur une base limitée aux niveaux, appartenant à une même configuration, d'énergie d'ordre zéro $E_{n',l'}^0$. Au premier ordre de perturbation, la fonction d'onde

$|p^5 n' l' X' \rangle$ peut s'écrire, en tenant compte de l'influence des états $|p^5 n'_1 l'_1 Y' \rangle$ de la configuration $p^5 n'_1 l'_1$ qui a pour énergie d'ordre zéro $E_{n'_1 l'_1}^0$:

$$|p^5 n' l' X' \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \left\{ |p^5 n' l' X' \rangle - \sum_{n'_1 l'_1 Y'} \frac{\langle p^5 n'_1 l'_1 Y' | H_1 | p^5 n' l' X' \rangle}{E_{n'_1 l'_1}^0 - E_{n',l'}^0} |p^5 n'_1 l'_1 Y' \rangle \right\}$$

\mathcal{N} constante de normalisation, telle que : $(p^5 n' l' X' | p^5 n' l' X') = 1$.

Pour pouvoir écrire ce développement, il faut être dans le domaine de convergence des séries intervenant dans la théorie des perturbations; c'est à dire que :

$$\left| \frac{\langle p^5_{l_1} Y' | H_1 | p^5_{l_1} X' \rangle}{E_{n_1 l_1}^0 - E_{n' l'}^0} \right|^2 \ll 1$$

La constante de normalisation \mathcal{N}' est alors peu différente de 1 .

De même, le bra correspondant à un état $| p^5_{nl} X \rangle$ d'une configuration, dont l'énergie à l'ordre zéro est E_{nl}^0 , peut se mettre sous la forme :

$$\langle p^5_{nl} X | = \frac{1}{\mathcal{N}} \left\{ \langle p^5_{nl} X | - \sum_{n_1 l_1 Y} \frac{\langle p^5_{nl} X | H_1 | p^5_{n_1 l_1} Y \rangle}{E_{n_1 l_1}^0 - E_{nl}^0} \langle p^5_{n_1 l_1} Y | \right\}$$

L'opérateur correspondant aux transitions dipolaires électriques, est l'opérateur : $r C_q^{(1)} = \sum_i r_i C_{i,q}^{(1)}$.

Les éléments de matrice de cet opérateur, pris entre les fonctions d'onde d'ordre un, sont égaux aux éléments de matrice d'un opérateur effectif $\frac{1}{\mathcal{N}\mathcal{N}'} \Omega_q^{(1)}$, pris entre les fonctions d'onde d'ordre zéro correspondantes :

$$\langle p^5_{nl} X | r C_q^{(1)} | p^5_{n'l'} X' \rangle = \langle p^5_{nl} X | \Omega_q^{(1)} | p^5_{n'l'} X' \rangle \frac{1}{\mathcal{N}\mathcal{N}'}$$

ce qui conduit à :

$$\Omega_q^1 = - \sum_Y \frac{H_1 | Y \rangle \langle Y | r C_q^{(1)}}{E_X^0 - E_Y^0} - \sum_{Y'} \frac{r C_q^1 | Y' \rangle \langle Y' | H_1}{E_{X'}^0 - E_{Y'}^0}$$

en notant par exemple $| Y \rangle$ pour l'ensemble $| p^5_{n_1 l_1} Y \rangle$.

Nous nous proposons, tout d'abord, de rappeler comment le formalisme de la Seconde Quantification, et les graphes de FEYNMAN ⁽⁷⁾, permettent de déterminer l'opérateur effectif Ω^1 .

1) Formalisme de la Seconde Quantification.

Le formalisme de la Seconde Quantification, initialement introduit par DIRAC, dans le cadre de la théorie quantique des champs, a été adapté récemment par JUDD aux problèmes particuliers de la Spectroscopie Atomique ⁽⁷⁾; ce travail, exposé dans le livre "Second Quantization and Atomic Spectroscopy", concerne essentiellement les configurations d'électrons équivalents; et il a été généralisé par S. FENEUILLE ⁽³⁴⁾ aux configurations mélangées.

L'opérateur effectif, $\Omega^{(1)}$, rend compte à l'intérieur d'une configuration donnée, - ou d'un ensemble de configurations -, des effets d'un ordre de perturbation donné, dus à d'autres configurations; la détermination de cet opérateur est simplifiée, car il est inutile de préciser les propriétés angulaires des états perturbateurs. C'est là, un des principaux intérêts de cette méthode.

Nous allons rappeler, brièvement, le formalisme général de la Seconde Quantification.

a) Définition des opérateurs annihilation-création.

Dans les problèmes de Mécanique Quantique, il existe deux types d'êtres distincts, les opérateurs et les états. Les méthodes de RACAH ⁽⁴⁾ consistent à transférer aux opérateurs, les propriétés des états; en effet, les états ayant une symétrie bien déterminée dans le groupe R_3 , on introduit des opérateurs tensoriels ayant des propriétés bien définies dans ce même groupe R_3 , ce qui permet d'utiliser les résultats de la Théorie des Groupes.

La Seconde Quantification, au contraire, exprime les états sous forme d'opérateurs; pour cela on introduit les opérateurs annihilation a_σ et les opérateurs création a_μ^+ de la façon suivante :

$$a_\sigma a_\beta \dots a_\nu |0\rangle = \{ \alpha \beta \dots \nu \}$$

$$\langle 0 | a_\nu \dots a_\beta a_\sigma = \{ \alpha \beta \dots \nu \}^*$$

où - une lettre grecque définit un état monoélectronique (n, l, s, m_l, m_s) ou (n, s, l, j, m_j)

- $\{ \alpha \beta \dots \nu \}$ désigne l'état déterminantal construit sur les états monoélectroniques $\alpha, \beta \dots \nu$.

- $|0\rangle$ représente l'état vide $\langle 0 | 0 \rangle = 1$

Le principe de PAULI, conduit à l'antisymétrie des états déterminaux, et aux relations d'anticommuation :

$$[a_\alpha^+ , a_\beta^+]^+ = [a_\alpha , a_\beta]^+ = 0$$

Les états déterminaux étant orthonormés :

$$[a_\alpha , a_\beta^+]^+ = \delta(\alpha, \beta) \text{ et } a_\alpha |0\rangle = 0$$

Il est alors possible d'écrire n'importe quel état, en ne faisant intervenir que les opérateurs annihilation-crédation.

Un opérateur à une particule $F = \sum_i f_i$ s'écrit: $F = \sum_{\alpha, \beta} a_\alpha^+ a_\beta (\alpha | F | \beta)$

pour l'opérateur à deux particules $G = \sum_{i \neq j} g_{ij}$:

$$G = \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\delta a_\gamma (\alpha_1 \beta_2 | g_{12} | \nu_1 \delta_2)$$

et un opérateur à n particules :

$$\sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ \beta_1 \dots \beta_n}} a_{\alpha_1}^+ \dots a_{\alpha_n}^+ a_{\beta_1} \dots a_{\beta_n} C(\alpha_1 \dots \alpha_n; \beta_1 \dots \beta_n)$$

b) Application au calcul de l'opérateur effectif $\Omega^{(1)}$.

L'opérateur $\Omega^{(1)}$ est égal à la somme de deux termes du type :

$$(2) \quad - \sum_Y \frac{H_1 |Y\rangle \langle Y| r C^1}{E_X^0 - E_Y^0}$$

où Y désigne les niveaux de différentes configurations telles que $\langle X | H_1 | Y \rangle$ soit non nul. L'opérateur H_1 est de la forme $H_1 = G + \Lambda + V$; les seuls états donnant une contribution non nulle à la correction du second ordre, sont, pour l'opérateur G, ceux correspondant à des configurations de même parité que la configuration p^5_{nl} , d'énergie E_X^0 , et pour les opérateurs Λ et V, ceux correspondant aux configurations $p^5_{n_1 l_1, n_1 \neq n}$. Mais il est toujours possible d'ajouter dans la sommation, tous les niveaux ayant une contribution nulle : la somme s'étend alors, à tous les niveaux Y_n , de toutes les configurations, notées $n_1 l_1$, d'énergie d'ordre zéro $E_{n_1 l_1}^0$; d'où :

$$(2) \quad = + \sum_{n_1 l_1} \frac{1}{\Delta E_{n_1 l_1}} \sum_{Y_m} H_1 |Y_m\rangle \langle Y_m| r C^1 \quad \text{avec: } \Delta E_{n_1 l_1} = E_{n_1 l_1}^0 - E_X^0$$

Les états $|p^5_{n_1 l_1} Y_m\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace des états, et l'opérateur :

$$\mathcal{P}_{n_1 l_1} = \sum_{Y_m} |p^5_{n_1 l_1} Y_m\rangle \langle p^5_{n_1 l_1} Y_m| = \sum_{Y_m} |Y_m\rangle \langle Y_m|$$

est le projecteur correspondant au sous-espace $\mathcal{E}_{n_1 l_1}$ des fonctions propres d'énergies d'ordre zéro $E_{n_1 l_1}^0$. D'après sa définition, cet opérateur est tel que :

$$(3) \quad \begin{cases} |u\rangle \in \mathcal{E}_{n_1 l_1} \Rightarrow \mathcal{P}_{n_1 l_1} |u\rangle = |u\rangle \\ |u\rangle \notin \mathcal{E}_{n_1 l_1} \Rightarrow \mathcal{P}_{n_1 l_1} |u\rangle = |0\rangle \end{cases}$$

En écrivant le ket $|u\rangle$, selon le formalisme de la Seconde Quantification : $\mathcal{P}_{n_1 l_1} |u\rangle = \mathcal{P}_{n_1 l_1} b_\alpha^+ \dots b_\gamma^+ |0\rangle$.

Les relations (3), montrent que si les opérateurs $b_\alpha^+ \dots b_\gamma^+$ sont les opérateurs création d'un état de l'espace $\mathcal{E}_{n_1 l_1}$, l'opérateur $\mathcal{P}_{n_1 l_1} b_\alpha^+ \dots b_\gamma^+$ est identique à l'opérateur $b_\alpha^+ \dots b_\gamma^+$, sinon cet opérateur est nul.

La quantité $\langle u' | \mathcal{P}_{n_1 l_1} |u\rangle$ n'est différente de zéro, que si $|u\rangle$ et $|u'\rangle$ appartiennent à $\mathcal{E}_{n_1 l_1}$, et si les opérateurs $a_\alpha \dots a_\gamma$ correspondent à l'annihilation d'un état de l'espace $\mathcal{E}_{n_1 l_1}$: $\langle u' | = \langle 0 | a_\alpha \dots a_\gamma$.

En écrivant les opérateurs H_1 et $r C^{(1)}$, selon le formalisme de la Seconde Quantification :

$$H_1 = \sum_{\alpha \dots \beta} (\alpha \dots | H_1 | \beta \dots) \alpha^+ \dots \beta \dots$$

$$r C^1 = \sum_{\gamma \dots \delta} (\gamma \dots | r C^1 | \delta \dots) \gamma^+ \dots \delta \dots$$

l'expression (2) devient alors :

$$(2) = \sum_{n_1 l_1} \sum_{\substack{\alpha \dots \beta \\ \nu \dots \delta}} \frac{(\alpha \dots | H_1 | \beta \dots)(\gamma \dots | rC^1 | \delta \dots)}{\Delta E_{n_1 l_1}} \alpha^+ \dots \beta \dots \mathcal{P}_{n_1 l_1} \gamma^+ \dots$$

D'après ce qui précède, les termes non nuls de cette somme, sont tels que $(\beta \dots)$ et $(\gamma^+ \dots)$ correspondent respectivement à l'annihilation et à la création d'un état de $\mathcal{E}_{n_1 l_1}^{\mathcal{E}}$ et $\beta \dots \mathcal{P}_{n_1 l_1} \gamma^+ \dots \equiv \beta \dots \gamma^+ \dots$.

D'autre part, d'après sa définition, l'opérateur Ω^1 n'a d'éléments de matrice non nuls, qu'entre les états $\langle X |$ et $| X' \rangle$ appartenant respectivement aux configurations $p^5 l$ et $p^5 l'$. L'expression (2) se réduit à :

$$(2) = \sum_{n_1 l_1} \frac{(\alpha_1 \dots | H_1 | \dots \beta_1 \dots)(\dots \gamma_1 \dots | rC^1 | \dots \delta_1 \dots)}{\Delta E_{n_1 l_1}} \alpha_1^+ \dots \beta_1 \dots \gamma_1^+ \dots \delta_1 \dots$$

En utilisant les relations d'anticommuation, il est possible d'éliminer les opérateurs annihilation et création β_1 et γ_1^+ d'électrons n'apparaissant pas dans les états $\langle X |$ et $| X' \rangle$. Le produit d'opérateurs annihilation et création peut alors se mettre sous la forme : $a^+ \dots b \dots$ ou $(a^+ \dots)$ et $(b \dots)$ correspondent respectivement à la création d'un état $p^5 l$, et à l'annihilation d'un état $p^5 l'$.

L'opérateur Ω^1 apparaît alors sous la forme suivante :

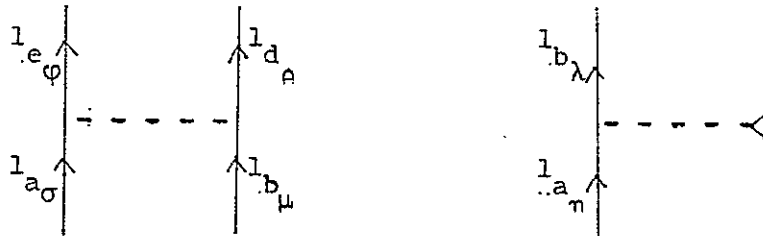
$$\Omega^1 = a^+ \dots b \dots \sum_{n_1 l_1} \frac{(p^5 l | H_1 | p^5 l_1)(p^5 l_1 | rC^1 | p^5 l')}{\Delta E_{n_1 l_1}} + a^+ \dots b' \dots \sum_{n_1 l_1} \frac{(p^5 l | rC^1 | p^5 l'_1)(p^5 l'_1 | H_1 | p^5 l')}{\Delta E_{n_1 l'_1}}$$

expression dans laquelle les états perturbateurs n'apparaissent que dans des grandeurs radiales.

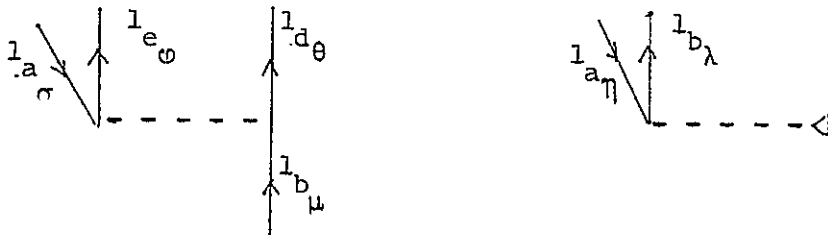
c) Graphes de FEYNMAN.

La réalisation des calculs précédents est particulièrement simple, si on utilise une méthode graphique. En effet, tous les résultats peuvent être obtenus par l'application des règles suivantes :

- aux opérateurs $a_{\sigma}^+ b_{\mu}^+ d_{\theta} e_{\varphi} (l_{a_{\sigma_1}} l_{b_{\mu_2}} | g_{12} | l_{e_{\varphi_1}} l_{d_{\theta_2}})$ et $a_{\eta}^+ b_{\lambda} (l_{a_{\eta}} | f | l_{b_{\lambda}})$ on associe les graphes suivants, si aucun des électrons considérés n'appartient à une couche complète :



Dans le cas, où, par exemple, l'électron l_a appartient à une couche complète, ces graphes ont la forme :



- l'opérateur $\sum_Y F | Y \rangle \langle Y | G$ où F et G sont deux opérateurs, consiste à relier toutes branches correspondant à un même électron n'apparaissant pas dans $| X \rangle$ et, éventuellement, celles d'électrons apparaissant dans $| X \rangle$ et $| Y \rangle$. Si le graphe obtenu présente $2p$ branches, il représente un opérateur à p particules, à un facteur de phase $(-1)^{m+n}$ près; m est le nombre de trous apparaissant dans le graphe, n le nombre de circuits fermés contenant des trous.

- l'écriture d'un opérateur, dans le formalisme de la Seconde Quantification comprend deux parties distinctes : des opérateurs annihilation-création et un élément de matrice pouvant être représenté par un graphe de YUTSIS ⁽³⁵⁾. Or, ce graphe est topologiquement identique au graphe de FEYNMAN représentant les opérateurs; il est donc possible de ne conserver qu'un des deux graphes et d'utiliser les règles de YUTSIS ⁽³⁵⁾, donnant l'équivalence entre graphes, pour aboutir à un diagramme représentant effectivement un opérateur à p particules.

- Remarque. Le spin n'a pas été introduit explicitement dans les graphes ci dessus; ces diagrammes permettent donc de traiter les opérateurs n'agissant que sur l'espace d'orbite, c'est à dire dans notre cas, tous les opérateurs à l'exclusion de l'opérateur spin-orbite Λ . Toutefois, S. FENEUILLE ⁽³⁴⁾ à trouvé une équivalence entre graphes de FEYNMAN et graphes de YUTSIS, permettant d'introduire explicitement le spin. Nous ne le ferons pas ici, les intégrales du type $\int_0^\infty R_{n_1 l}(r) \frac{1}{r} \frac{U}{r} R_{n_2 l}(r) dr$ étant très petites ($< 1 \text{cm}^{-1}$) les corrections du second ordre introduites par l'opérateur Λ sont négligeables, et nous nous bornerons à l'opérateur d'ordre un $H_1^1 = G + V$.

2) Calcul explicite de l'opérateur Ω^1 .

Nous avons vu que l'opérateur Ω^1 , est de la forme :

$$\Omega_q^1 = - \sum_Y \frac{H_1^1 |Y\rangle \langle Y| r C_q^{(1)}}{E_X^0 - E_Y^0} - \sum_{Y'} \frac{r C_q^{(1)} |Y'\rangle \langle Y'| H_1^1}{E_X^0 - E_{Y'}^0}$$

où $|Y\rangle$ et $|Y'\rangle$ désignent les états de configurations excitées quelconques. Nous nous limiterons à l'étude des excitations du type :

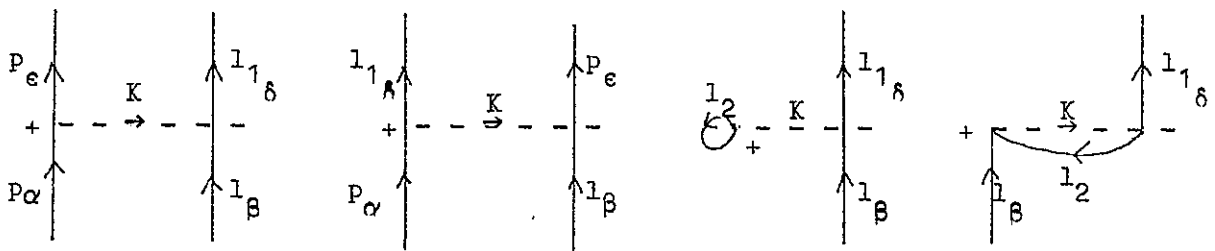
$1s^2 2s^2 2p^5 n_1 l_1$ dont les écarts d'énergie avec les configurations $2p^5 n l$ et

$2p^5 n^1 l^1$ sont relativement peu importants. Nous expliciterons le calcul du terme $-\sum_Y \frac{1}{E_Y} G | Y \rangle \langle Y | rC_q^{(1)}$, et nous donnerons l'expression générale de l'opérateur $\Omega_q^{(1)}$.

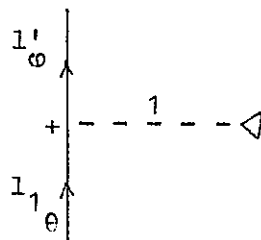
a) Calcul de la contribution d'un terme à Ω^1 .

Notation : $p = 2p$ $a = n l$ $b = n^1 l^1$ $c = n_1 l_1$ $d = l_2 = 1s$ ou $2s$.

L'opérateur G est représenté par les quatre graphes :



et l'opérateur C_0^1 par le graphe :



Le calcul de la contribution à Ω^1 , comporte donc quatre termes :

- (a) $\sum_{\alpha\beta\delta\epsilon\theta\omega} p_\alpha^+ a_\beta^+ c_\delta p_\epsilon c_\theta^+ b_\omega (p_{\alpha_1} p_{\beta_2} | g_{12} | p_{\epsilon_1} l_{1\delta_2}) (l_{1\theta} | rC_0^{(1)} | l'_\omega)$
- (b) $\sum_{\alpha\beta\delta\epsilon\theta\omega} p_\alpha^+ a_\beta^+ p_\epsilon c_\delta c_\theta^+ b_\omega (p_{\alpha_1} l_{\beta_2} | g_{12} | l_{1\delta_1} p_{\epsilon_2}) (l_{1\theta} | rC_0^{(1)} | l'_\omega)$
- (c) $\sum_{\alpha\beta\delta\epsilon\theta\omega} e_\alpha^+ a_\beta^+ c_\delta e_\epsilon c_\theta^+ b_\omega (l_{2\alpha_1} l_{\beta_2} | g_{12} | l_{2\epsilon_1} l_{1\delta_2}) (l_{1\theta} | rC_0^{(1)} | l'_\omega)$
- (d) $\sum_{\alpha\beta\delta\epsilon\theta\omega} e_\alpha^+ a_\beta^+ e_\epsilon c_\delta c_\theta^+ b_\omega (l_{2\alpha_1} l_{\beta_2} | g_{12} | l_{1\delta_1} l_{2\epsilon_2}) (l_{1\theta} | rC_0^{(1)} | l'_\omega)$

Le calcul du terme (a) est effectué dans le tableau XV . Nous donnons les graphes correspondants aux termes (b), (c), (d) dans le tableau XII; on remarquera dans le graphe (c) l'introduction du facteur 2 correspondant pour une interaction indépendante du spin, aux deux valeurs possible de m_s , dans la boucle fermée trou+particule; dans le graphe (d), l'introduction du signe - correspond au circuit fermé contenant le trou l_2 .

b) Contribution à $\Omega^{(1)}$ des excitations $p^5 l_1$.

Pour les transitions $p^5 n l \rightarrow p^5 n' l'$, on obtient les résultats suivants : $\Omega^{(1)} = \langle r_e \rangle C^{(1)}(l, l')$

$$\begin{aligned}
 & - 3^{-1/2} \sum_{K, l_1} \{ (p \| C^{(K)} \| p) (l \| C^{(K)} \| l_1) (l_1 \| C^{(1)} \| l') x_K(l_1) x^K(l_1) + \\
 & \quad (l \| C^{(K)} \| p) (p \| C^{(K)} \| l_1) (l_1 \| C^{(1)} \| l') y_K(l_1) y^K(l_1) \} \\
 & - 3^{-1/2} \sum_{K, l'_1} \{ (p \| C^{(K)} \| p) (l \| C^{(1)} \| l'_1) (l'_1 \| C^{(K)} \| l') x_K(l'_1) x^K(l'_1) + \\
 & \quad (l \| C^{(1)} \| l'_1) (l'_1 \| C^{(K)} \| p) (p \| C^{(K)} \| l') y_K(l'_1) y^K(l'_1) \}
 \end{aligned}$$

expression dans laquelle les grandeurs radiales $\langle r_e \rangle$, x_K et y_K sont définies par :

$$\begin{aligned}
 \langle r_e \rangle = (nl | r | n'l') & - \sum_{n_1 \neq n} \frac{(n_1 l | r | n'l')}{E_{n_1 l} - E_{nl}} U^{(1)}(nl, n_1 l) - \\
 & - \sum_{n'_1 \neq n'} \frac{(nl | r | n'_1 l')}{E_{n'_1 l'} - E_{n'l'}} U^{(1)}(n'_1 l', n'l')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{où : } U^{(1)}(nl, n'l) & = (nl | V | n'l) + 2 \sum_{l_2} [l_2] R^0(l_2, nl; l_2, n'l) - \\
 & - \sum_{l_2 K} [l]^{-1} R^K(l_2, nl; n'l, l_2)
 \end{aligned}$$

l_2 désignant un électron appartenant aux couches complètes.

$$x_K(l_1) = \sum_{n_1} \frac{(n_1 l_1 | r | n' l')}{E_{n_1 l_1} - E_{n l}} R^K(p, n l; p, n_1 l_1)$$

$$y_K(l_1) = \sum_{n_1} \frac{(n_1 l_1 | r | n' l')}{E_{n_1 l_1} - E_{n l}} R^K(p, n l; n_1 l_1, p)$$

$$x_K(l'_1) = \sum_{n'_1} \frac{(n l | r | n'_1 l'_1)}{E_{n'_1 l'_1} - E_{n' l'}} R^K(p, n' l'; p, n'_1 l'_1)$$

$$y_K(l'_1) = \sum_{n'_1} \frac{(n l | r | n'_1 l'_1)}{E_{n'_1 l'_1} - E_{n' l'}} R^K(p, n' l'; n'_1 l'_1, p)$$

Les opérateurs X^K et Y^K sont définis par :

$$X^K(l_1) = \sum_{t=0}^K [t] \begin{Bmatrix} K & t & 1 \\ l_1 & l_1 & 1 \end{Bmatrix} \sum_{i \neq j} \{U_i^{(K)}(p, p) \cdot U_j^{(t)}(l, l')\}^1$$

$$Y^K(l_1) = \sum_{t=0}^K [t] \begin{Bmatrix} K & t & 1 \\ l_1 & l_1 & 1 \end{Bmatrix} (-1)^{K+1+t+1} \sum_{i \neq j} \{U_i^{(K)}(p, l') \cdot U_j^{(t)}(l, p')\}^1$$

$$X^K(l'_1) = \sum_{t=0}^K [t] \begin{Bmatrix} K & t & 1 \\ l_1 & l'_1 & 1 \end{Bmatrix} (-1)^{K+1+t} \sum_{i \neq j} \{U_i^{(K)}(p, p) \cdot U_j^{(t)}(l, l')\}^1$$

$$Y^K(l'_1) = \sum_{t=0}^K [t] \begin{Bmatrix} K & t & 1 \\ l_1 & l'_1 & 1 \end{Bmatrix} (-1)^{K+1+t+1} \sum_{i \neq j} \{U_i^{(K)}(p, l') \cdot U_j^{(t)}(l, p)\}^1$$

La contribution du second ordre de perturbation comporte deux parties distinctes :

- la première introduit un terme $\langle r_e \rangle C^{(1)}(l, l')$, modifiant l'intégrale radiale $(n l | r | n' l')$ intervenant dans l'opérateur du premier ordre.

- la seconde introduit des opérateurs à deux particules dont la dépendance angulaire est différente de celle de l'opérateur dipolaire électrique $C^{(1)}(1,1')$, et qui modifient donc les valeurs relatives des forces de raie, par rapport à l'approximation du premier ordre.

c) Contribution à $\Omega^{(1)}$ des autres excitations.

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'influence des configurations du type $2p^5 n_1 l_1$. Mais, il existe d'autres configurations donnant une contribution non nulle à l'étude du second ordre; c'est ce que nous allons étudier maintenant.

- La configuration $2p^6$, ne comporte qu'un seul niveau (1S_0) et par conséquent ne peut agir que sur les niveaux $J = 0$ des configurations $2p^5 np$. Pour les transitions $2p^5 np \rightarrow 2p^5 n's$ le calcul peut s'effectuer directement. en effet, la contribution au second ordre peut s'écrire :

$$-\frac{1}{E(p^6) - E(p^5 np)} (p^5 np \ ^1S_0 | G | p^6 \ ^1S_0) (p^6 \ ^1S_0 || r C^{(1)}(2p, n's) || 2p^5 n's \ ^1P_1)$$

soit une contribution effective à l'opérateur Ω^1 , du type aA , où

$$a = \frac{(2p | r | n's)}{E(p^5 np) - E(p^6)} \{ 2 \sqrt{3} U^{(1)}(2p, np) + \frac{2}{\sqrt{3}} [15 R^0(2p, 2p; 2p, np) - \frac{6}{5} R^2(2p, 2p; 2p, np)] \}$$

et où la partie angulaire A vaut :

$$(p^5 np \ SLJ || A || p^5 n's \ S'L'J') = \delta(S, S') \cdot \delta(S, 0) \cdot \delta(L, 0)$$

- Les autres configurations, donnant une contribution à $\Omega^{(1)}$ non nulle, sont du type $l_2^{-1} p^5 l_1 l'$ ou $p^4 l_1 l'$; il correspond à ces excitations des opérateurs effectifs à une, deux ou même trois particules. Le calcul, à l'aide du potentiel paramétrique, des grandeurs radiales associées, conduit, dans le cas des transitions $3p \rightarrow 3s$ et $4p \rightarrow 4s$, à des valeurs

inférieures à $0,01 \text{ ua}^1$; la contribution de ces excitations est donc négligeable, et nous n'en avons pas tenu compte dans nos calculs.

B) ETUDE A L'ORDRE DEUX DES TRANSITIONS $3p \rightarrow 3s$ ET $4p \rightarrow 4s$.

Nous avons spécialement étudié l'influence des corrections du second ordre, sur les forces de raie des transitions $3p \rightarrow 3s$, et sur les durées de vie des niveaux de la configuration $2p^5 3p$, car on dispose d'un grand nombre de résultats expérimentaux. Nous avons aussi étudié les transitions $4p \rightarrow 4s$, pour étudier l'évolution des corrections du second ordre, dans le spectre du Néon I. Dans ce paragraphe, nous donnerons tout d'abord, la forme particulière de l'opérateur Ω^1 pour les transitions $np \rightarrow n's$; nous évaluerons ensuite les grandeurs radiales intervenant dans notre problème, et enfin, nous donnerons les résultats du traitement à l'ordre deux.

1) Expression de l'opérateur Ω^1 .

En tenant compte de l'influence des excitations p^6 et $p^5 1_1$, nous obtenons l'opérateur Ω^1 , sous forme de combinaison linéaire de différents opérateurs.

$$\begin{aligned} \Omega^1 = & [\langle r_e \rangle - 5x_0(s) - 5x_0(p) + y_0(p) + \frac{2}{5}y_2(p) + y_1(s)] C^{(1)}(p,s) \\ & - \frac{2}{5} [x_2(p) + x_2(d)] X^2(p) - 6y_0(p) Y'^0(p) - \frac{12}{25} y_2(p) Y'^2(p) \\ & + \frac{2}{3} y_1(s) Y'^1(s) + \frac{4}{3} y_1(d) Y'^1(d) + aA \end{aligned}$$

en regroupant dans le premier terme, la partie des opérateurs $Y^K(1_1)$ qui a même dépendance angulaire que l'opérateur $C^1(p,s)$, et en désignant par $Y'^K(1_1)$ la partie complémentaire,

Pour justifier l'application de la théorie des perturbations, au calcul des probabilités de transition, nous avons calculé l'ordre de grandeur des coefficients

$$\frac{(p^5 1\alpha | G+V | p^5 1_1 \alpha_1)}{E_{p^5 1} - E_{p^5 1_1}},$$

en prenant pour intégrales radiales

celles obtenues par la méthode du potentiel paramétrique. Nous avons obtenu pour les poids des différents niveaux des configurations $2p^5 np$, dans le développement sur une base $|SLJ\rangle$ des fonctions d'onde de la configuration $2p^5 3p$ les résultats suivants :

$$|2p^5 3p \ ^1s_0\rangle : 0.003 |p^6 \ ^1s_0\rangle + 0.079 |p^5 4p \ ^1s_0\rangle + 0.019 |p^5 5p \ ^1s_0\rangle + \dots$$

$$|2p^5 3p \ SLJ\rangle : \quad + 0.00016 |p^5 4p \ SLJ\rangle + 0.00004 |p^5 5p \ SLJ\rangle + \dots$$

Les mélanges entre niveaux de configurations différentes, sont peu importants, sauf peut-être, pour les niveaux $J = 0$ de la configuration $2p^5 3p$. Nous retrouvons là, le problème rencontré dans l'étude du spectre énergétique du Néon; dans le cas de l'étude paramétrique, les mélanges de configurations ne dépassaient pas 2% .

Nous concluons de ces résultats, que pour l'étude de la transition $3p \rightarrow 3s$, il est possible de traiter les interactions de configuration, de façon effective. Nous avons obtenu des résultats analogues pour la transition $4p \rightarrow 4s$.

2) Traitement de la partie radiale.

Les intégrales radiales $\langle r_e \rangle$; y_K et x_K , intervenant dans l'expression de l'opérateur Ω^1 , font intervenir des sommes infinies de rapports

du type :
$$R_{n_1}^K = \frac{R^K (|r|)}{\Delta E}$$
 ne différent entre eux, que par le nombre

quantique n_1 d'un électron. Le potentiel paramétrique, obtenu dans la première partie de notre étude, nous permet de calculer un certain nombre de rapports, correspondant à $n_1 \leq n_{1,0}$, et d'étudier leur décroissance en fonction de n_1 ; ceci permet de déterminer le reste de la série $\sum_{n_1} R_{n_1}$.

En effet, à partir d'un certain rang, ces rapports ont une décroissance en $\frac{1}{n_1^a}$; le paramètre a est tel que $\frac{7}{2} < a < \frac{9}{2}$; il est alors possible de

majorer le reste de la série, de la façon suivante :

$$\sum_{n=n_{1,0}}^{\infty} \frac{1}{n_1^a} \leq \int_{n_{1,0}}^{+\infty} \frac{dx}{x^a} = \frac{1}{a-1} (-1+n_{1,0})^{-a+1}$$

Les grandeurs radiales ainsi calculées sont en général petites devant l'intégrale $(nl|r|n'l')$ intervenant dans l'approximation d'ordre un. (Le rapport est en général de quelques pour cent); En nous référant au calcul du paramètre $G^0(2p,3p)$, nous pouvons penser que notre traitement sous-estime l'importance des corrections, et surtout néglige la contribution du continuum; ce calcul ne nous fournira qu'un ordre de grandeur des corrections d'ordre deux.

Une partie des corrections d'ordre deux, consiste à remplacer l'opérateur $(nl|r|n'l') C^{(1)}$, intervenant à l'ordre un, par l'opérateur $\langle r_e \rangle C^{(1)}$. Pour juger de l'ordre de grandeur de cette correction, nous pouvons comparer la valeur de l'intégrale $\sigma_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{3} \langle r_e \rangle$, à la valeur de l'intégrale σ^2 obtenue dans un traitement à l'ordre un. Nous pouvons aussi définir une intégrale σ^{*2} , tenant compte de toutes les corrections d'ordre deux en effet, pour une transition $np \rightarrow n's$, la règle des sommes :

$$\sum_{J,J'} (J||C^1||J')^2 = 12 \text{ permet de définir l'intégrale } \sigma^{*2} \text{ par :}$$

$$\sigma_{\neq 2}^2 = \frac{1}{3} \frac{\sum_{J, J'} (J \parallel \Omega^{(1)} \parallel J')^2}{\sum_{J, J'} (J \parallel C^{(1)} \parallel J')^2} = \frac{1}{36} \sum_{J, J'} (J \parallel \Omega^1 \parallel J')^2$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues dans l'étude des transitions 3p → 3s et 4p → 4s ; pour la transition 3p → 3s la valeur "expérimentale" est $\sigma_{\text{exp}}^2 = 6.22$, avec une incertitude de l'ordre de 10%. Le traitement à l'ordre deux des variables radiales apporte donc une modification sensible aux intégrales radiales σ^2 ; nous constatons que le sens de cette correction est de rapprocher les valeurs de ces intégrales de celle calculées dans l'approximation de Coulomb.

	σ_{AC}^2	σ_{eff}^2	$\sigma_{\neq 2}^2$	σ^2
3p - 3s	6.60	6.94	7.07	7.44
4p - 4s	37.5	37.47	37.73	39.11

3) Résultats des calculs à l'ordre deux.

a) Mode de calcul.

Nous avons introduit dans la matrice décrite dans la seconde partie, (II,A,1), les éléments de matrice des opérateurs à deux particules $X^K(1)$ et $Y^K(1)$; nous pouvons ainsi calculer les éléments de matrice réduits de ces opérateurs en couplage intermédiaire; et, si nous affectons à chacun de ces opérateurs un coefficient égal à la valeur de l'intégrale radiale x_K ou y_K correspondante, la combinaison linéaire résultante nous donne les éléments de matrice réduits de l'opérateur Ω^1 , en couplage intermédiaire. Le calcul de cette combinaison linéaire est effectué facilement, grâce à une option particulière du programme DIAGAC⁽⁶⁾.

Nous ferons ici une remarque : la différence entre les résultats des calculs effectués à l'ordre deux, pour des traitements paramétriques différents, est due uniquement à la modification du couplage intermédiaire, à l'intérieur de la configuration considérée; nous avons vu précédemment, quelle était l'importance du paramètre α , aussi bien dans l'interprétation des niveaux d'énergie, que dans le calcul à l'ordre un, des probabilités de transition; nous utiliserons donc, dans notre étude à l'ordre deux, les résultats obtenus après introduction du paramètre α dans le traitement paramétrique des configurations $2p^5np$.

b) Résultats.

Nous avons vu, dans l'étude à l'ordre un, que l'on disposait de deux types de résultats expérimentaux, concernant principalement l'étude des transitions $3p \rightarrow 3s$, - d'une part des mesures peu précises de probabilités de transition relative, d'autre part, des mesures directes de durée de vie, beaucoup mieux connues -.

Nous donnons dans la dernière colonne du tableau XIII, les valeurs des probabilités de transition $3p \rightarrow 3s$, obtenues par le traitement effectif à l'ordre deux. Nous constatons que les corrections du second ordre ont une influence moindre que celles apportées par l'introduction du paramètre α , mais que ces corrections ne sont pas négligeables. Les interactions de configurations lointaines, ont donc des effets cumulatifs relativement importants, et ces effets sont sans doute sous-estimés dans notre calcul, car nous n'avons pas été en mesure de tenir compte de la contribution du continuum. Apparemment, le traitement au second ordre apporte une amélioration, par rapport aux résultats expérimentaux de WIESE (25); mais il ne faut pas oublier, qu'une telle confrontation n'est pas très significative,

l'écart quadratique moyen sur les valeurs théoriques étant inférieur à la précision des résultats expérimentaux.

La dernière colonne du tableau XIV donne les valeurs, calculées à l'ordre deux, des durées de vie des niveaux de la configuration $2p^5 3p$. Les corrections apportées par l'ordre deux, au calcul des durées de vie, sont plus importantes que celles apportées par le paramètre α , - pour ces dernières, il apparaît un effet de moyenne, qui fait que les durées de vie sont peu sensibles au couplage utilisé -, L'accord est en général satisfaisant, compte tenu de la dispersion des valeurs expérimentales, et les corrections du second ordre rapprochent les résultats théoriques des résultats expérimentaux. Nous attachons une importance particulière, à la durée de vie du niveau $2p_9$, (niveau $|2p^5 3p \ 3D_3\rangle$); en effet, cette durée de vie n'est liée qu'à une seule probabilité de transition, celle reliant ce niveau au niveau $1s_5$, ($|2p^5 3s \ 3P_2\rangle$); cette durée de vie nous permet de juger de la qualité du traitement du second ordre. Le traitement du second ordre, apporte une correction non négligeable, les résultats des mesures très précises effectuées par CARRINGTON et CORNEY (31), sont intermédiaires entre ceux de nos calculs à l'ordre un et à l'ordre deux.

	ordre 1	ordre 2	expérience
$2p_9$	$17.42 \cdot 10^{-9} s$	$18.52 \cdot 10^{-9} s$	$(18.05 \pm 0.30) \cdot 10^{-9} s$

Nous rendons compte de façon assez satisfaisante de la valeur observée, de façon indépendante par ces mêmes auteurs et par DECOMPS (32), pour le niveau $2p_4$. Ceci montre la validité du traitement des grandeurs radiales et des corrections effectuées au second ordre.

Bien que les valeurs des intégrales radiales y_K et x_K , intervenant dans l'étude des transitions $4p \rightarrow 4s$, soient plus grandes que les valeurs correspondantes, pour les transitions $3p \rightarrow 3s$, - par exemple, l'intégrale $y_0(p)$ est de l'ordre du cinquième de l'intégrale $(4p|r|4s)$ -, l'ordre de grandeur des corrections du second ordre est à peu près le même, que celui des transitions $3p \rightarrow 3s$ (Tableau XVII). Cela est dû au fait, que la contribution des configurations paires $2p^5np$ est souvent du même ordre de grandeur, mais de signe différent, que celle des configurations impaires $2p^5(ns + n'd)$. D'autre part, il est impossible actuellement de juger de l'importance de ces corrections, car les résultats expérimentaux correspondants comportent une incertitude encore plus grande que celle des résultats concernant la transition $3p \rightarrow 3s$.

Avant de conclure, nous ferons la remarque suivante : l'importance relative des divers ordres de perturbation, est liée à la forme choisie pour l'expression des forces de raie. Nous avons vu que, pour le traitement au premier ordre des transitions $3p \rightarrow 3s$, les deux opérateurs \vec{r} et \vec{V} conduisent à des résultats à peu près analogues; mais il serait intéressant d'étudier la convergence des différents ordres de perturbation pour chacun de ces deux opérateurs, et de déterminer lequel de ces deux opérateurs est le mieux adapté à une telle étude; enfin, nous pouvons remarquer que l'importance relative des divers ordres de perturbation dépend aussi de la forme choisie pour le potentiel $U(r)$.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux méthodes basées sur l'hypothèse du champ central qui nous ont permis d'interpréter de façon assez satisfaisante le spectre du Néon I, mis à part les niveaux $J = 0$ des configurations paires. Nous avons vu, que le traitement strict du premier ordre monoconfigurationnel est insuffisant pour étudier les configurations de faible énergie du type $2p^5np$; il faut faire appel aux interactions de configurations lointaines, et, pour tenir compte de celles-ci, introduire la correction effective $\alpha_{L(L+1)}$.

La contribution à l'énergie et au couplage des ordres de perturbation supérieurs à deux, étant négligeable l'application de la méthode du potentiel paramétrique conduit, malgré la relative complexité du couplage $J - L$, à une interprétation satisfaisante du spectre énergétique du Néon. L'un des principaux intérêts de cette méthode est d'obtenir les fonctions radiales; par là, il est possible de séparer différents effets ayant même dépendance angulaire et de calculer les valeurs de n'importe quelle intégrale radiale. Cependant, nous n'avons pas été en mesure de tenir compte, dans nos calculs, des états du continuum.

Nous avons pu mettre en évidence, dans le cas particulier des transitions $3p \rightarrow 3s$ et $4p \rightarrow 4s$, l'amélioration apportée aux calculs des probabilités de transition par les progrès réalisés récemment dans la théorie générale des spectres atomiques. A côté de l'influence sur l'énergie et les fonctions d'onde, des opérateurs effectifs tenant compte des interactions

de configurations lointaines, nous avons pu étudier l'influence des corrections du deuxième ordre sur les forces de raie; pour les configurations les plus basses du spectre du Néon I, il n'est pas nécessaire de tenir compte explicitement des interactions de configurations proches, mais, par contre, les interactions de configurations lointaines ont des effets cumulatifs non négligeables. Ces effets sont de deux ordres : l'interaction de configuration lointaines apporte une contribution aux paramètres σ^2 intervenant dans l'approximation du premier ordre, ce qui modifie les valeurs absolues des forces de raie; de plus, elle introduit des opérateurs à deux particules modifiant les valeurs relatives des forces de raie.

Ce traitement, sans être excessivement complexe, conduit à des résultats en aussi bon accord que possible avec les valeurs expérimentales, étant donné la précision et la dispersion de celles-ci; il paraît donc bien adapté à la détermination des probabilités de transition dans les spectres simples. Son application à l'étude des autres gaz rares et à la série isoélectronique du Néon est déjà en cours.

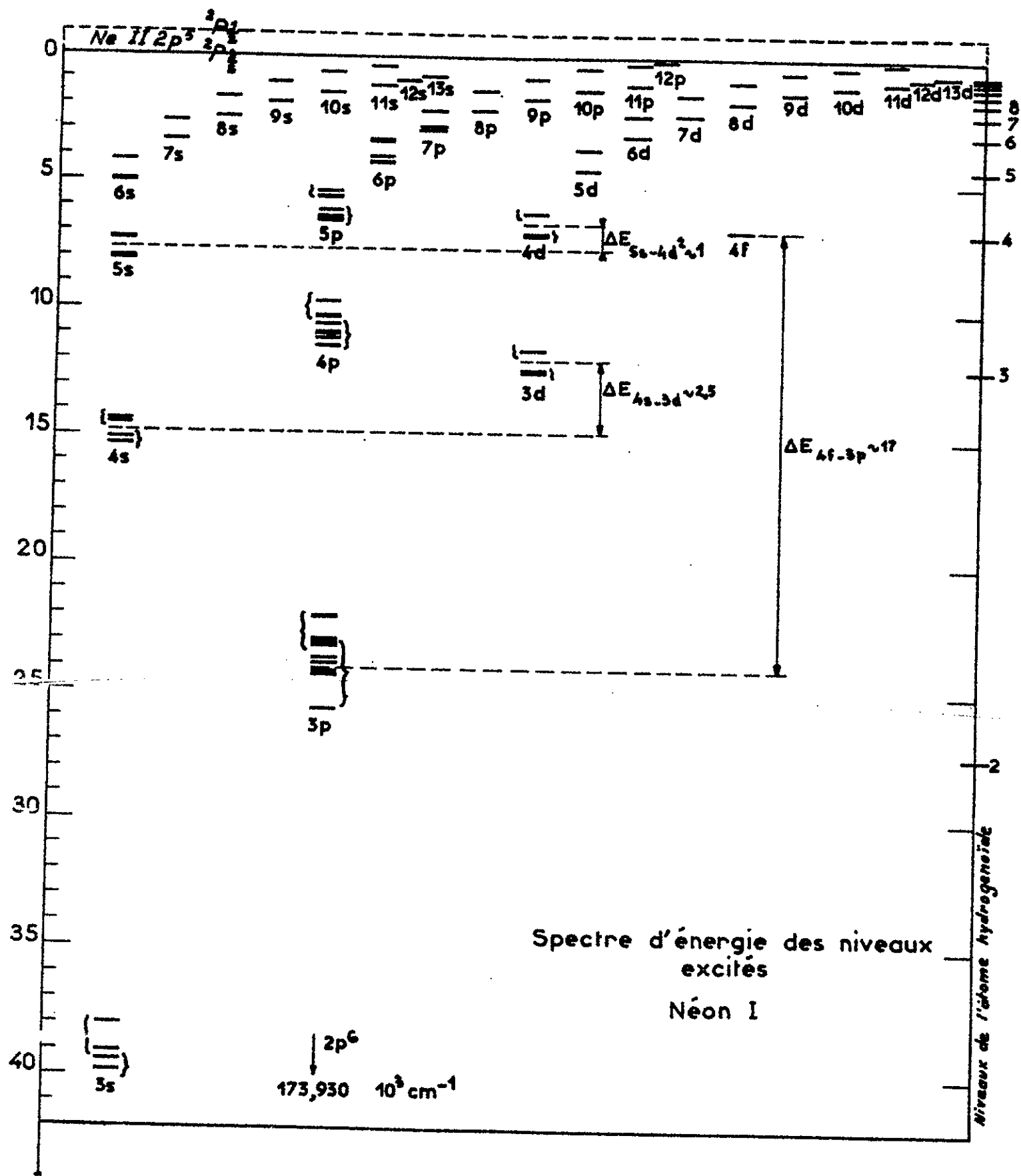


TABLEAU I.

10^3 cm^{-1}

TABLEAU II.

Etude paramétrique des configurations $2p^5 3s$ et $2p^5 4s$.

Paramètres (cm^{-1})	$2p^5 3s$	$2p^5 4s$
A	135046.35 ± 0.26	159037.51 ± 0.70
G_1	743.46 ± 0.26	174.68 ± 0.58
ζ_{2p}	517.82 ± 0.37	518.86 ± 0.41
ΔE	0.40	0.63
Δg	$0.3 \cdot 10^{-2}$	—

Etude paramétrique de la configuration $2p^5 3d$.

Paramètres (cm^{-1})	$2p^5 3d$
A	161885.65 ± 0.22
F_2	16.37 ± 0.05
G_1	2.99 ± 0.05
G_3	0.09 ± 0.03
ζ_{2p}	520.07 ± 0.26
ΔE	0.58
Δg	—

TABLEAU III.

Etude paramétrique des configurations $2p^5 3p$ et $2p^5 4p$.Influence de la correction $\alpha L(L+1)$.

Paramètres (cm^{-1})	$2p^5 3p$ sans α	$2p^5 3p$ avec α
A	149994.42 ± 24.36	149881.50 ± 1.62
F_2	166.79 ± 5.45	157.21 ± 0.20
G_0	767.70 ± 14.84	766.30 ± 0.43
G_2	40.15 ± 8.00	37.18 ± 0.31
ζ_{2p}	378.51 ± 73.56	517.98 ± 2.04
ζ_{np}	(-9.87 ± 46.92)	7.76 ± 1.22
α	-----	31.66 ± 0.43
$\overline{\Delta E}$	58.79	1.64
Δg	12.10^{-2}	11.10^{-3}
	$2p^5 4p$ sans α	$2p^5 4p$ avec α
A	163112.76 ± 36.0	163090.03 ± 4.50
F_2	45.41 ± 3.49	44.45 ± 0.58
G_0	238.61 ± 10.03	242.68 ± 1.77
G_2	15.01 ± 6.39	11.93 ± 1.16
ζ_{2p}	518.01 ± 18.69	517.75 ± 3.03
ζ_{np}	(2.00 ± 22.80)	(3.01 ± 3.88)
α	-----	7.59 ± 1.26
$\overline{\Delta E}$	18.10	4.73
Δg	11.10^{-3}	85.10^{-4}

TABLEAU IV

Absence de corrélation entre les paramètres α et β .

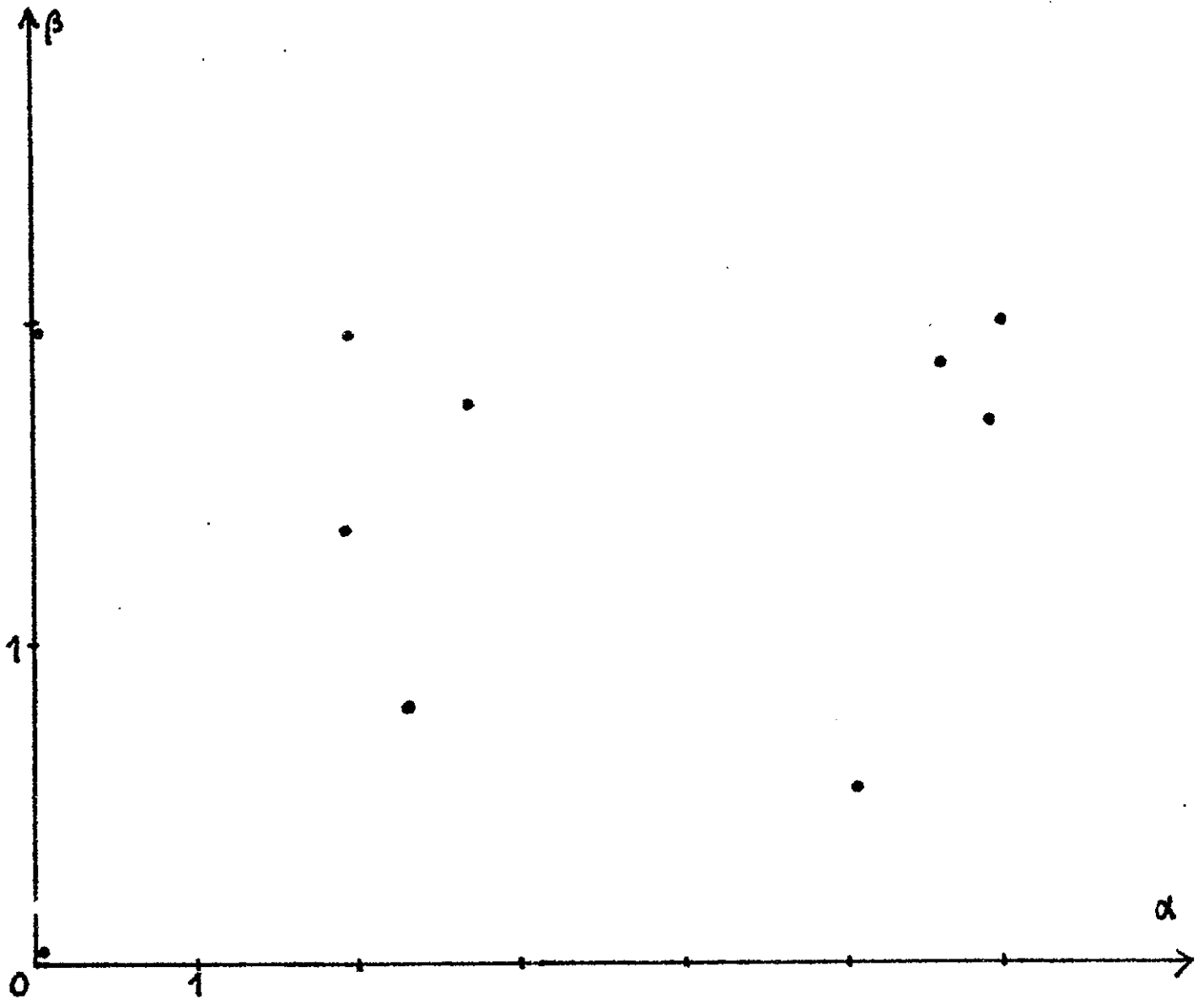


TABLEAU V
Neon - Critère Spectroscopique

Couplage LS pur

U(R) = 1 +

+ .20000+01A0 EXP(- 13.05676 R)
+ .20000+01A0 EXP(- 7.21039 R)
+ .50000+01A1 EXP(- 3.67782 R)

DERNIERS RESULTATS

Y=	62.418	X(I)=	13.06011	7.22655	3.67494
Y=	62.581	X(I)=	13.10182	7.16980	3.68292
Y=	62.272	X(I)=	13.05676	7.21039	3.67782
Y=	62.863	X(I)=	13.06341	7.18987	3.68117

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
2P6			
1S0	.000	.000	.000
2P5*3S			
3P2	134043.789	134090.250	-46.461
3P0	134820.592	134863.062	-42.471
2P5*3P			
3D3	149659.000	149443.469	215.531
2P5*4S			
3P2	158603.070	158600.125	2.945
3P0	159381.939	159372.937	9.002
2P5*3D			
3P0	161511.590	161562.687	-51.096
3F4	161592.309	161654.844	-62.535
2P5*4P			
3D3	162832.684	162755.375	77.309
2P5*5S			
3P2	165830.145	165833.531	-3.387
3P0	166608.309	166606.344	1.965
2P5*4D			
3P0	166969.639	166995.187	-25.549
3F4	167002.008	167034.531	-32.523
2P5*4F			
3G5	167062.500	167077.312	-14.812
2P5*5P			
3D3	167561.029	167531.094	29.936
2P5*6S			
3P2	168926.627	168933.094	-6.467
3P0	169707.898	169705.906	1.992

ECART QUADRATIQUE MOYEN =

62.259

TABLEAU VI

Eléments de matrice en couplage j-1

Eléments de matrice de Q :

$$\begin{aligned}
 & (p^5 j, l, k, 1/2, J | Q | p^5 j', l', k', 1/2, J') \\
 &= [j, j', k, k']^{1/2} \delta(j, j') \sum_{S, L} [S, L] \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ 1/2 & 1/2 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ 1/2 & 1/2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1 & j \\ 1 & k & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1 & j' \\ 1' & k' & L \end{matrix} \right\} \\
 & \times (p^5 1 S L | Q | p^5 1' S L)
 \end{aligned}$$

où $(p^5 1 S L | Q | p^5 1' S L)$

$$\begin{aligned}
 &= \delta(j, j') \delta(k, k') \delta(l, l') \delta(J, J') 5 R^0(p_l; p_{l'}) \\
 &+ \delta(k, k') \delta(J, J') (-)^{j+j'+1+k-1/2} [j, j']^{1/2} (6/5)^{1/2} (1 \| c^2 \| 1') \left\{ \begin{matrix} 2 & j & j' \\ 1/2 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 2 & j & j' \\ k & 1' & 1 \end{matrix} \right\} \\
 & \quad \times R^2(p_l; p_{l'}) \\
 &+ \delta(k, k') \delta(l, l') \delta(j, j') \delta(J, J') (-)^l [1]^{-1} \sum_K (-)^K (p \| c^K \| 1)^2 R^K(p_l; 1' p) \\
 &+ \delta(J, J') \delta(J, K) (-)^{k+k'+1} [J]^{-1} [j, j', k, k']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1 & j \\ 1 & k & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1 & j' \\ 1' & k' & J \end{matrix} \right\} \\
 & \quad \times R^K(p_l; 1' p) (p \| c^K \| 1') (1 \| c^K \| p) \\
 &+ \delta(l, l') \sum_{1_2} 2 [1_2] R^0(1_2 1; 1_2 1') - \sum_K [1]^{-1} (1_2 \| c^K \| 1)^2 R^K(1_2 1; 1' 1_2) \\
 & \quad (\text{appartenant à une couche complète})
 \end{aligned}$$

Eléments de matrice de Λ :

$$\begin{aligned}
 & (p^5 j, l, k, 1/2, J | \Lambda | p^5 j', l', k', 1/2, J') = \delta(J, J') \delta(j, j') \delta(l, l') \delta(k, k') (j | \Lambda_{2p} | j') \\
 &+ \zeta_{11'} \delta(J, J') \delta(l, l') \delta(j, j') (-)^{k+k'+j+J+1-1/2} [k, k']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} k' & 1 & k \\ 1/2 & J & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k' & 1 & k \\ 1 & j & 1 \end{matrix} \right\} \left[\frac{31(1+1)(21+1)}{2} \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

Eléments de matrice de V :

$$(p^5 j, l, k, 1/2, J | V | p^5 j', l', k', 1/2, J') = \delta(J, J') \delta(k, k') \delta(l, l') \delta(j, j') (1 | V | 1')$$

TABLEAU VII.

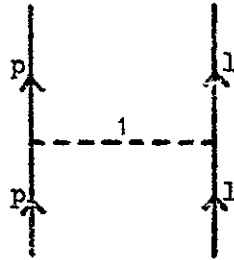
Comparaison des valeurs des intégrales.

Intégrale	Valeur paramétrique	Valeur champ central
$F_2(2p, 3p)$	157.2	150.9
$G_0(2p, 3p)$	766.3	1458.1
$G_2(2p, 3p)$	37.2	51.3
$\zeta_{2p}(2p^5 3p)$	518.0	515.2
ζ_{3p}	7.8	9.9
$F_2(2p, 4p)$	44.5	44.2
$G_0(2p, 4p)$	242.7	463.1
$G_2(2p, 4p)$	11.9	16.6
$\zeta_{2p}(2p^5 4p)$	517.7	515.2
ζ_{4p}	3.0	3.3
$G_1(2p, 3s)$	743.5	952.3
$\zeta_{2p}(2p^5 3s)$	517.8	515.2
$G_1(2p, 4s)$	174.7	220.5
$\zeta_{2p}(2p^5 4s)$	518.9	515.2
$F_2(2p, 3d)$	16.4	18.4
$G_1(2p, 3d)$	3.0	5.1
$G_3(2p, 3d)$	0.1	0.2
$\zeta_{2p}(2p^5 3d)$	520.1	515.2
ζ_{3d}	0.0	0.02

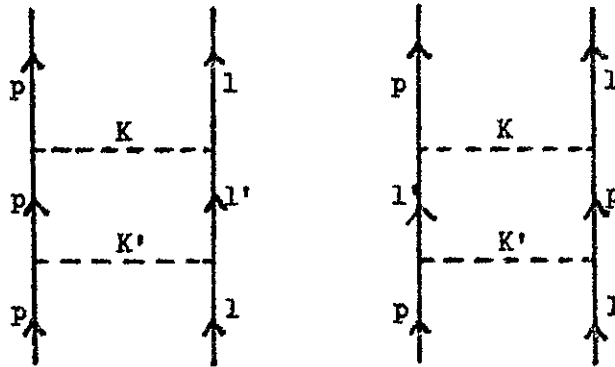
TABLEAU VIII

Etude du paramètre $\alpha(2p^5 n1)$

Diagramme représentant l'opérateur Θ :



Influence des excitations $2p^5 n'1'$:



Influence des excitations $2p^4 1_1 1_2$:

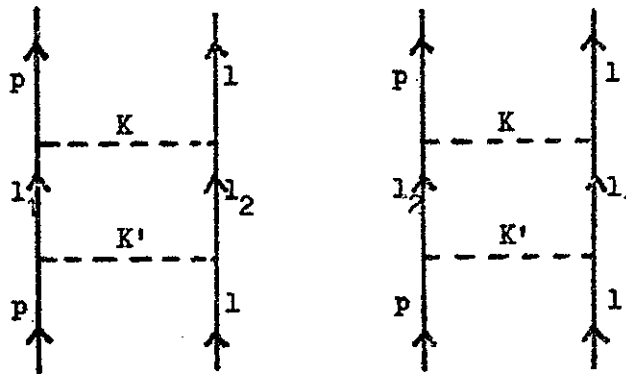


TABLEAU IX.

Calcul du paramètre α à l'ordre deux.

Excitations $2p^5 n^1 l'$:

$$\frac{1}{E(n^1 l') - E(nl)} \frac{3}{2} [6l(l+1)(2l+1)]^{-1/2} \times$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{KK'} R^K(p, l; p, l') R^{K'}(p l; p l') (p \| C^K \| p) (p \| C^{K'} \| p) (l \| C^K \| l') (l' \| C^{K'} \| l) \times \\ \left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ l \ l \ l' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ 1 \ 1 \ 1 \end{array} \right\} \\ \sum_{KK'} R^K(p l; l' p) R^{K'}(p l; l' p) (p \| C^K \| l') (l \| C^K \| p) (p \| C^{K'} \| l') (l \| C^{K'} \| p) \times \\ \left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ l \ l \ 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ 1 \ 1 \ 1 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

Excitations $2p^4 1_1 1_2$:

$$\frac{1}{E(1_1 1_2) - E(nl)} \frac{3}{2} [6l(l+1)(2l+1)]^{-1/2} \times$$

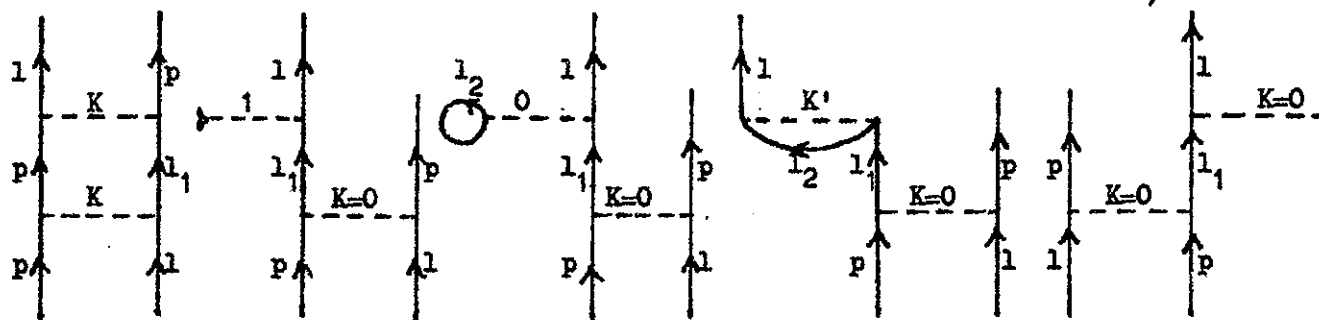
$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{KK'} R^K(p l; 1_1 1_2) R^{K'}(p l; 1_1 1_2) (p \| C^K \| 1_1) (l \| C^K \| 1_2) (p \| C^{K'} \| 1_1) (l \| C^{K'} \| 1_2) \times \\ \left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ l \ l \ 1_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ 1 \ 1 \ 1_1 \end{array} \right\} \\ \sum_{KK'} R^K(p l; 1_2 1_1) R^{K'}(p l; 1_2 1_1) (p \| C^K \| 1_2) (l \| C^K \| 1_1) (p \| C^{K'} \| 1_2) (l \| C^{K'} \| 1_1) \times \\ \left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ 1 \ 1 \ 1_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K \ K' \ 1 \\ l \ l \ 1_1 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

TABEAU X

Calcul de la contribution de l'ordre 2 au paramètre $G^0(2p, 3p)$

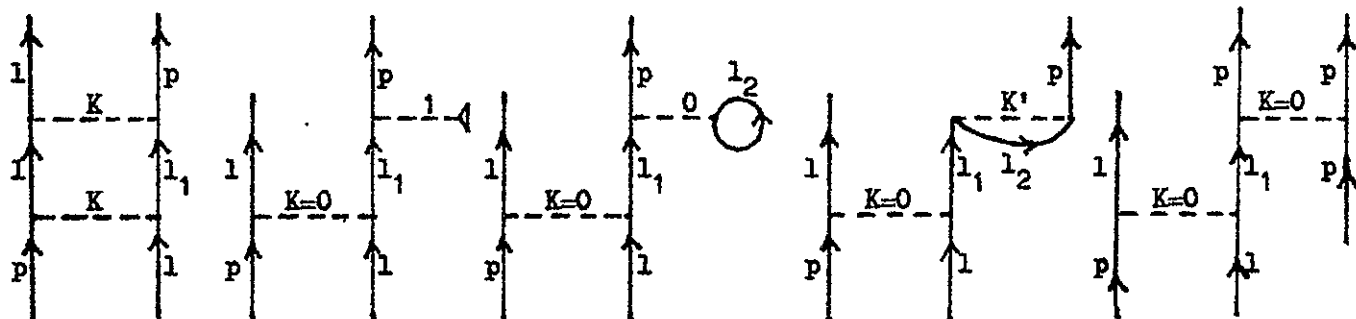
Excitations $p^5 1_1$:

$$-\frac{1}{E_{p^5 1_1} - E_{p^5 1}} \left\{ \sum_K \frac{1}{9[K]} R^K(p_1; p_1) R^K(p_1; 1_1 p) (p \| C^K \| p)^2 (1_1 \| C^K \| p)^2 + \delta(1_1, 1) R^0(p_1; 1_1 p) [(1_1 | U^1 | 1) + 4 R^0(p_1; p_1)] \right\}$$



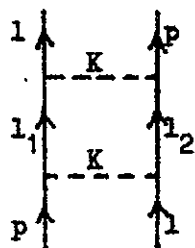
Excitations $p^4 1_1 1_1$:

$$-\frac{1}{E_{p^4 1_1 1_1} - E_{p^5 1}} \left\{ \sum_K \frac{1}{9[K]} R^K(p_1; 1_1 1_1) R^K(p_1; 1_1 1) (p \| C^K \| p)^2 (p \| C^K \| 1_1)^2 + \delta(1_1, 1) R^0(p_1; 1_1 1_1) [(p | U^1 | 1_1) + 4 R^0(pp; p_1)] \right\}$$



Excitations $p^4 1_1 1_2$:

$$-\frac{1}{E_{p^4 1_1 1_2} - E_{p^5 1}} \sum_K \frac{1}{9[K]} R^K(p_1; 1_1 1_2) R^K(1_1 1_2; 1 p) (p \| C^K \| 1_1)^2 (p \| C^K \| 1_2)^2$$



Excitations $1_2^{-1} p^5 1_1 1_1$:

$$-\frac{1}{E_{1_2^{-1} p^5 1_1 1_1} - E_{p^5 1}} \sum_K \frac{1}{9[K]} R^K(p_1 1_2; 1_1 p) R^K(p_1 1_1; 1_2 p) (p \| C^K \| 1_1)^2 (1_2 \| C^K \| p)^2$$

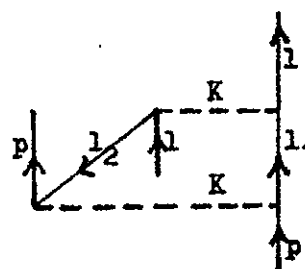


TABLEAU XI.

Influence de la correction $\alpha(L+1)L$ sur $(3p \parallel c^1 \parallel 3s)$ et $(4p \parallel c^1 \parallel 4s)$.

Transition	$3p \rightarrow 3s$		$4p \rightarrow 4s$	
	sans α	avec α	sans α	avec α
P ₉ - s ₅	1.5275	1.5275	1.5275	1.5275
P ₈ - s ₅	0.7045	0.7212	0.7407	0.7101
P ₈ - s ₄	1.0576	1.0088	1.0539	1.0714
P ₈ - s ₂	0.2276	0.3589	0.0849	0.1206
P ₆ - s ₅	0.6664	0.9138	1.0437	1.0679
P ₆ - s ₄	0.2103	0.3545	0.7121	0.6791
P ₆ - s ₂	1.0855	0.8402	0.2652	0.2549
P ₄ - s ₅	0.8522	0.5580	0.1696	0.1481
P ₄ - s ₄	0.7099	0.7234	0.2208	0.2400
P ₄ - s ₂	0.6607	0.9121	1.2606	1.2598
P ₁₀ - s ₅	0.7919	0.8101	0.8774	0.8779
P ₁₀ - s ₄	0.5324	0.5180	0.4313	0.4301
P ₁₀ - s ₂	0.0861	0.0647	0.1338	0.1343
P ₁₀ - s ₃	0.2864	0.2670	0.1619	0.1620
P ₇ - s ₅	0.2686	0.3361	0.4005	0.4009
P ₇ - s ₄	0.7390	0.7911	0.8996	0.9003
P ₇ - s ₂	0.0514	0.2183	0.1130	0.1276
P ₇ - s ₃	0.6157	0.4622	0.1329	0.1117
P ₅ - s ₅	0.3081	0.2292	0.0638	0.0501
P ₅ - s ₄	0.2864	0.1008	0.0148	0.0091
P ₅ - s ₂	0.7297	0.6993	0.5968	0.6035
P ₅ - s ₃	0.5390	0.6695	0.7997	0.7957
P ₂ - s ₅	0.4536	0.4223	0.2564	0.2569
P ₂ - s ₄	0.2974	0.3094	0.0674	0.0666
P ₂ - s ₂	0.6763	0.6776	0.7830	0.7755
P ₂ - s ₃	0.4984	0.5166	0.5627	0.5728
P ₃ - s ₄	0.5726	0.5751	0.5614	0.5597
P ₃ - s ₂	0.0742	0.0514	0.1349	0.1416
P ₁ - s ₄	0.0742	0.0514	0.1349	0.1416
P ₁ - s ₂	0.5726	0.5751	0.5614	0.5597

TABLEAU XII.

Valeurs des intégrales radiales σ^2 .

Transition	σ_{pp}^2	σ_{AC}^2
3s - 3p	7.44	6.60
4s - 3p	6.69	6.05
4s - 4p	39.11	37.5
5s - 4p	35.73	33.8
5s - 5p	122.84	121.1
6s - 5p	112.18	106.
6s - 5p	296.68	295.
7s - 6p	270.21	275.
3p - 3d	2.66	2.39
4p - 3d	5.63	6.01
4p - 4d	8.63	7.47
5p - 4d	24.47	26.5
5p - 5d	20.87	16.5
6p - 5d	67.69	84.1
6p - 6d	42.58	29.5

TABLEAU XIII.

Probabilités de transition $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)

Transition	Calculées			Ordre 2	Observées ⁽²⁵⁾
	Sans α	Avec α	S'_{ij}		
$2p_9 - 1s_5$	57.39	57.39	50.71	53.99	43.3
$2p_8 - 1s_5$	17.64	18.49	16.00	17.80	13.6
$2p_8 - 1s_4$	36.68	33.38	30.46	31.96	23.2
$2p_8 - 1s_2$	1.27	3.15	3.49	3.35	3.65
$2p_6 - 1s_5$	17.31	32.55	26.48	29.38	21.6
$2p_6 - 1s_4$	1.59	4.53	3.88	4.24	5.07
$2p_6 - 1s_2$	31.99	19.16	19.84	19.66	19.0
$2p_4 - 1s_5$	31.23	13.39	10.20	11.67	10.5
$2p_4 - 1s_4$	20.10	20.87	16.72	18.62	16.9
$2p_4 - 1s_2$	13.10	24.96	24.00	24.67	23.8
$2p_{10} - 1s_5$	27.16	28.42	30.30	28.51	19.2
$2p_{10} - 1s_4$	11.24	10.64	12.04	10.91	9.77
$2p_{10} - 1s_2$	0.21	0.12	0.17	0.13	-----
$2p_{10} - 1s_3$	3.00	2.61	3.11	2.72	2.92
$2p_7 - 1s_5$	4.52	7.08	5.90	6.46	7.77
$2p_7 - 1s_4$	31.64	36.25	31.85	34.04	27.9
$2p_7 - 1s_2$	0.11	2.07	2.20	2.15	-----
$2p_7 - 1s_3$	20.48	11.54	10.18	11.06	12.8
$2p_5 - 1s_5$	6.70	3.71	2.85	3.25	4.33
$2p_5 - 1s_4$	5.48	0.68	0.55	0.62	3.27
$2p_5 - 1s_2$	26.47	24.31	23.64	24.12	23.4
$2p_5 - 1s_3$	17.78	27.43	23.22	25.25	22.3
$2p_2 - 1s_5$	15.23	13.20	9.84	11.43	12.8
$2p_2 - 1s_4$	6.07	6.58	5.15	5.75	6.27
$2p_2 - 1s_2$	23.93	24.02	22.55	23.41	25.1
$2p_2 - 1s_3$	15.98	17.17	14.06	15.52	16.0
$2p_3 - 1s_4$	66.02	66.59	52.97	59.74	61.7
$2p_3 - 1s_2$	0.84	0.40	0.38	0.30	-----
$2p_1 - 1s_4$	1.57	0.75	0.47	0.87	-----
$2p_1 - 1s_2$	73.82	74.45	54.98	72.40	71.9

TABLEAU XIV.

Durées de vie des niveaux $2p^5 3p$ ($\times 10^{-9}$ s)

Niveaux	Sans α	Ordre 1		Ordre 2
		Avec α	S'_{ij}	
$2p_1$	13.26	13.30	18.04	13.65
$2p_2$	16.34	16.40	19.38	17.82
$2p_3$	14.96	14.93	18.74	16.66
$2p_4$	15.52	16.89	19.64	18.19
$2p_5$	17.72	17.81	19.89	18.78
$2p_6$	19.65	17.78	19.92	18.77
$2p_7$	17.62	17.56	19.95	18.62
$2p_8$	17.99	18.18	20.02	19.05
$2p_9$	17.42	17.42	19.72	18.52
$2p_{10}$	24.04	23.93	21.92	23.65

Niveaux	Valeurs observées					
	24	27	28	29	30	31 32
$2p_1$	14.7 ± 0.5	14.4 ± 0.3	$14. \pm 1.$	14.8 ± 0.15	14.45	
$2p_2$	16.8 ± 1.4	18.8 ± 0.3	$20. \pm 1.6$	-----	19.75	
$2p_3$	23.3 ± 4.8	17.6 ± 0.2	$18. \pm 1.3$	28.2 ± 0.85	25.4	
$2p_4$	22.4 ± 4.4	19.1 ± 0.3	$24. \pm 1.5$	-----	26.25	17.05 ± 0.45
$2p_5$	18.9 ± 1.7	19.9 ± 0.4	$23. \pm 1.5$	-----	18.7	
$2p_6$	22.0 ± 1.9	19.7 ± 0.2	$21. \pm 1.4$	22.0 ± 0.6	28.9	
$2p_7$	20.3 ± 1.6	19.9 ± 0.4	$22. \pm 1.3$	-----	20.2	
$2p_8$	24.3 ± 2.0	19.8 ± 0.2	$25. \pm 1.4$	28.4 ± 1.2	27.8	
$2p_9$	22.5 ± 1.9	19.4 ± 0.6	$24. \pm 1.5$	19.5 ± 1.6	30.5	18.05 ± 0.30
$2p_{10}$	27.4 ± 2.9	24.8 ± 0.4	$26. \pm 1.5$	-----	43.	

TABEAU XV

Calcul du terme (a)

$$(a) = \sum_{\alpha\beta\delta\varepsilon\theta\varphi} p_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} c_{\delta}^{+} p_{\varepsilon}^{+} c_{\theta}^{+} b_{\varphi} (p_{\alpha 1} \ 1_{\beta 2} | \varepsilon_{12} | p_{\varepsilon 1} \ 1_{\delta 2}) (1_{10} | r \ c_0^1 | 1'_{\varphi})$$

$$= \sum_{\alpha\beta\delta\varepsilon\theta\varphi} \sum_K R^K(p1; p1_1) (p || C^K || p) (1 || C^K || 1_1) (1_1 || r \ C^1 || 1')$$

$$\times (-)^{K+1+1+1_1-\theta-\delta-\varepsilon}$$

Or : $(-)^{1_1-\theta}$

$$= \delta(\delta, \theta)$$

$$= \delta(\delta, \theta) \sum_t [t] \left\{ \begin{matrix} K & 1 & 1_1 \\ 1 & 1 & t \end{matrix} \right\}$$

De plus : $\sum_{\alpha\beta\varepsilon\varphi} (-)^{1+1-\varphi-\varepsilon}$

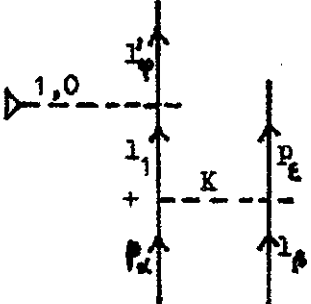
$$= 3^{-1/2} \sum_{i \neq j} \left\{ U_i^{(K)}(pp) \cdot U_j^{(t)}(11') \right\}_0^{(1)}$$

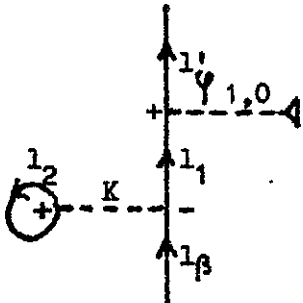
$$(a) = 3^{-1/2} \sum_K (p || C^K || p) (1 || C^K || 1_1) (1_1 || C^1 || 1') R^K(p1; p1_1) (1_1 | r | 1')$$

$$\times \sum_t [t] \left\{ \begin{matrix} 1 & K & t \\ 1 & 1 & 1_1 \end{matrix} \right\} \sum_{i \neq j} \left\{ U_i^{(K)}(pp) \cdot U_j^{(t)}(1_1 1') \right\}_0^{(1)}$$

TABLEAU XVI

Graphes correspondant aux termes (b),(c),(d).

(b)  = $\sum_t [t] \begin{Bmatrix} 1 & 1' & 1 \\ 1 & K & t \end{Bmatrix} \begin{array}{c} l_1' \\ \uparrow \\ p_a \\ \uparrow \\ l_1 \end{array} - t + \frac{K}{1' \cdot 0} \begin{array}{c} \uparrow \\ p_b \\ \uparrow \\ l_2 \end{array} \rightarrow \left\{ U^{(t)}(p_1') \cdot U^{(K)}(l_p) \right\}_0^{(1)}$

(c)  = $2 \delta(K,0) \delta(1,1_1) [1_2]^{1/2} [1]^{-1/2} \begin{array}{c} l_1' \\ \uparrow \\ 1,0 \\ \leftarrow \\ l_2 \end{array} \rightarrow U_0^{(1)}(11')$

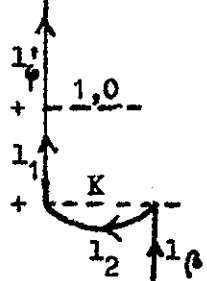
(d)  = $-\delta(1,1_1) [1]^{-1} \begin{array}{c} l_1' \\ \uparrow \\ 1,0 \\ \leftarrow \\ l_2 \end{array} \rightarrow U_0^{(1)}(11')$

TABLEAU XVII

Probabilités de transition $2p^5 4p \rightarrow 2p^5 4s$ ($\times 10^5 \text{ s}^{-1}$)

Transition	Ordre 1			Ordre 2
	Sans α	Avec α	S'_{ij}	
$3p_9 - 2s_5$	59.95	59.95	56.60	57.72
$3p_8 - 2s_5$	20.71	19.03	17.40	18.16
$3p_8 - 2s_4$	36.31	37.53	37.65	37.35
$3p_8 - 2s_2$	0.13	0.26	0.39	0.33
$3p_6 - 2s_5$	45.24	47.37	40.63	44.45
$3p_6 - 2s_4$	18.41	16.74	15.71	16.48
$3p_6 - 2s_2$	1.44	1.33	1.83	1.49
$3p_4 - 2s_5$	1.82	1.39	0.90	1.20
$3p_4 - 2s_4$	2.75	3.25	2.27	2.63
$3p_4 - 2s_2$	55.05	54.99	53.30	54.24
$3p_{10} - 2s_5$	36.65	36.69	40.40	36.35
$3p_{10} - 2s_4$	7.60	7.56	9.22	7.71
$3p_{10} - 2s_2$	0.38	0.38	0.72	0.40
$3p_{10} - 2s_3$	0.64	0.62	1.07	0.67
$3p_7 - 2s_5$	10.91	10.93	9.49	10.29
$3p_7 - 2s_4$	47.74	47.81	45.41	46.70
$3p_7 - 2s_2$	0.43	0.54	0.76	0.63
$3p_7 - 2s_3$	0.67	0.47	0.61	0.49
$3p_5 - 2s_5$	0.42	0.26	0.17	0.22
$3p_5 - 2s_4$	0.02	0.01	0.01	0.00
$3p_5 - 2s_2$	19.77	20.21	20.09	19.99
$3p_5 - 2s_3$	39.65	39.26	36.24	37.56
$3p_2 - 2s_5$	6.94	6.96	4.51	6.07
$3p_2 - 2s_4$	0.43	0.42	0.29	0.31
$3p_2 - 2s_2$	35.27	34.60	33.55	33.92
$3p_2 - 2s_3$	20.34	21.07	19.00	20.00
$3p_3 - 2s_4$	73.18	72.74	57.92	63.15
$3p_3 - 2s_2$	2.50	2.76	3.12	3.50
$3p_1 - 2s_4$	7.16	7.91	6.30	4.05
$3p_1 - 2s_2$	80.36	79.87	90.22	63.22

BIBLIOGRAPHIE

- 1) D.H. Hartree, Calculation of Atomic Structure, J. Wyley New-York(1957).
- 2) J.C. Slater, Phys. Rev. 34 1293 (1929).
- 3) E.U. Condon & F. Shortley, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge (1935).
- 4) Voir par exemple : B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Mc Graw Hill, New-York (1963).
- 5) M. Klapisch, Thèse Paris (1969).
- 6) Y. Bordarier, Thèse de spécialité, Paris (1964).
A. Carlier, Thèse de spécialité, Paris (1967).
- 7) B.R. Judd, Second Quantization and Atomic Spectroscopy, The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967).
- 8) C.E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Wasbington D.C. (1949).
- 9) G. Racah, Phys. Rev. 61, 537 (1942).
- 10) S. Feneuille, J. Physique 30, 31 (1969).
- 11) Y. Bordarier & P. Dagoury, Programme DIAGAC, Diagonalisation et Calcul des dérivées des énergies et des facteurs de Landé, Brochure disponible, Laboratoire Aimé Cotton.
- 12) Y. Bordarier, Programme GRAMAC, Optimisation des paramètres par Moindres Carrés, Brochure en préparation, Laboratoire Aimé Cotton.
- 13) G. Racah, communication personnelle.
- 14) S. Liberman, communication personnelle.
- 15) S. Feneuille, J. Physique 30, 325 (1969).
- 16) S. Liberman, J. Physique 30, 53 (1969).
- 17) M. Klapisch, Programme MAPPAC, Brochure disponible. Laboratoire Aimé Cotton (1969).

- 18) C.Y. She, J. appl. Phys. 39, 1964 (1968).
- 19) Voir par exemple : B.M. Glennon & W.L. Wiese, Bibliography on Atomic Transition Probabilities, National Bureau of Standards Washington D.C. (1968).
- 20) P.W. Murphy, Technical Note BN-523, The Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, University of Maryland (1967).
- 21) F. Reiche & W. Thomas, Naturwiss. 13, 627 (1925).
W. Kuhn, Z. Phys. 33, 408 (1925).
- 22) Y. Bordarier et A. Carlier, Programme AGENAC, Calcul des formules suivant l'algèbre de Racah, Brochure en préparation, Laboratoire Aimé Cotton.
Y. Bordarier, Programme ASSAC, Regroupement des résultats d'Agenac, Brochure en préparation, Laboratoire Aimé Cotton.
- 23) D.R. Bates et A. Damgaard, Phil. Trans. A 240, 101 (1949).
- 24) J.Z. Kłosę, Phys. Rev. 141, 181 (1966).
- 25) W.L. Wiese, M.W. Smith & B.M. Glennon, NSRDS-NBS 4, National Bureau of Standards, Washington D.C. (1966).
- 27) W.R. Bennet & P.J. Kindlmann, Phys. Rev. 149, 38 (1966).
- 28) A.L. Oshirovich & Ya. F. Verolainem, Optics & Spectrosc. 22, 181 (1967).
- 29) J. Bakos & J. Szigeti, Optics & Spectr. 22, 181 (1967).
- 30) A. Denis, J. Desesquelles & M. Dufay, CR Acad. Sci. 266, 1016 (1968).
- 31) C.G. Carrington & A. Corney, Opt. Communications 1, 115 (1969).
- 32) B. Decoms, Thèse, Paris (1969).
- 33) E.L. Lewis, Proc. Phys. Soc. 92, 817 (1967).
- 34) S. Feneuille, Thèse, Paris (1967).
- 35) A. Jucys, J. Levinsonas & V. Vanagas, Mathematical Apparatus of Angular Momentum, Vilna (1960).

Ce travail a été effectué au Laboratoire Aimé Cotton; je prie Messieurs les Professeurs P. Jacquinet et R. Chabbal d'accepter l'expression de mes remerciements, pour l'accueil qu'ils m'y ont réservé.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à S. Feneuille qui m'a initiée à la Spectroscopie Théorique et qui m'a proposé d'entreprendre ce travail. C'est grâce à lui que j'ai pu mener à bien cette thèse, et tout au long j'ai bénéficié de l'impulsion constante de ses suggestions, de ses critiques et de ses encouragements.

Je remercie très sincèrement S. Liberman, qui m'a permis de me familiariser avec la Méthode Paramétrique et qui a réalisé la plus grande part de ces calculs; qu'il veuille trouver ici l'assurance de toute ma reconnaissance.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à M. Klapisch, car c'est sous sa conduite et avec ses conseils que j'ai appris à utiliser le programme du Champ Central, et c'est lui qui a guidé les différentes étapes du calcul du spectre du Néon.

En présentant cette thèse, je voudrais y associer tous mes camarades du Laboratoire, en qui j'ai trouvé des interlocuteurs attentifs, compétents et sans cesse disponibles; je suis heureuse de pouvoir les remercier de m'avoir initiée à la recherche avec tant d'enthousiasme. En particulier je voudrais remercier Y. Bordarier et A. Carlier qui m'ont aidée à résoudre tous les problèmes techniques de calcul et qui ont mis au point une méthode permettant de calculer les forces de raie en couplage intermédiaire. C'est J. Bauche qui le premier m'a permis de m'orienter vers ce laboratoire; il n'a cessé de m'encourager et il m'a initiée aux techniques de Hartree Fock; je lui en suis profondément reconnaissante.

