

ORSAY
n° d'ordre:

THESE
DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

PAR

MADAME ABDEL HAKIM FARRAG AZZA

LABORATOIRE AIME COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

FORCES d'OSCILLATEUR DIPOLAIRE ELECTRIQUE
dans les SEQUENCES ISOELECTRONIQUES
de l'ALUMINIUM et du BORE.
EFFETS RELATIVISTES et CORRELATIONS.

SOUTENUE LE 8 juillet 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. S. FENEUILLE

Président

R.-J. CHAMPEAU

J.-P. DESCLAUX

M. DUFAY

Mme E. LUC-KOENIG

DOCTORAT ÈS SCIENCES

PHYSIQUE

19

Mme FARRAG Azza

MEMBRES DU JURY

MM. FENEUILLE S.

DESCLAUX J.-P.

DUFAY M.

CHAMPEAU R.-J.

Mme LUC-KOENIG E.

24/02
UNIVERSITÉ PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

RAPPORT

sur la Thèse de Madame ABDEL HAKIM FARRAG Azza

La thèse présentée par madame Farrag est consacrée à l'étude de l'évolution des forces d'oscillateur le long de deux séquences isoélectroniques. Ce travail s'inscrit parfaitement dans les préoccupations actuelles des calculs en physique atomique puisqu'il prend en compte à la fois les contributions des effets relativistes et celles des effets de corrélation. La méthode utilisée pour cette étude est celle du potentiel effectif, à savoir que l'on se fixe à priori une forme analytique pour le potentiel central auquel sont soumis les électrons. Cette forme analytique dépend d'un certain nombre de paramètres que l'on ajuste pour optimiser le potentiel. On a pris ici comme critère le minimum de l'énergie totale du système, un choix qui me paraît tout à fait justifié quand on ne dispose pas, comme c'est le cas pour la grande majorité des ions considérés, de données expérimentales. Une fois le potentiel central déterminé, les différentes propriétés intéressantes sont calculées dans le cadre de la théorie des perturbations du premier ordre.

Cette méthode est déjà bien connue et ne constitue donc pas l'originalité de ce travail qui pourtant n'en manque pas. La qualité

essentielle de l'étude présentée dans ce mémoire est l'analyse très détaillée de l'évolution des forces d'oscillateur le long des deux séquences choisies. De plus le choix de ces deux séquences est très perspicace car elles représentent des exemples non triviaux qui mettent en évidence les divers phénomènes physiques susceptibles d'intervenir tout en possédant une structure électronique encore assez "simple" pour permettre de mener à bien des calculs élaborés.

Les deux séquences étudiées ont en commun la propriété de posséder trois électrons dans les couches de valence mais leur ressemblance s'arrête là. Pour la séquence du bore seules deux couches (2s et 2p) appartiennent au complexe fondamental, ce qui permet à l'auteur d'énoncer des lois simples pour décrire l'évolution des diverses grandeurs en fonction du numéro atomique. Il ne faut néanmoins pas mésestimer l'importance de ce résultat car, si d'autres calculs ont déjà été faits pour un certain nombre de séries isoélectroniques, peu de personnes s'étaient attachées à une étude aussi détaillée et étaient parvenues à une vision aussi synthétique des résultats. La séquence de l'aluminium qui est étudiée avec autant de soin que celle du bore est quant à elle beaucoup plus complexe en raison non seulement de l'existence de trois orbitales de valence, mais aussi de la présence de configurations quasi dégénérées appartenant au complexe fondamental. Cette plus grande complexité explique d'une part pourquoi il n'a pas été possible d'établir des lois d'évolution simples comme pour la séquence du bore et d'autre part l'aspect tourmenté des courbes donnant les forces d'oscillateur en fonction du numéro atomique. Là encore l'auteur analyse en profondeur les divers mécanismes (croisements et antic croisements de niveaux, variation des coefficients angulaires des fonctions d'onde ou des intégrales radiales) qui permettent d'expliquer les résultats. Cette analyse montre combien il serait dangereux, pour des systèmes quelque peu complexes, d'extrapoler les résultats connus pour les faibles degrés d'ionisation à des ions fortement chargés en supposant une variation monotone des diverses grandeurs. Les résultats obtenus ici pour les forces d'oscillateurs étant sans aucun doute transférables à d'autres grandeurs physiques. Un autre mérite de ce travail est de mettre clairement en évidence la nécessité de traiter d'une manière symétrique les effets relati-

vistes et les effets de corrélation. Si l'on pense encore parfois que la contribution des premiers peut être prise en compte d'une manière satisfaisante dans le cadre de l'approximation de Pauli et donc être éliminée de la phase de détermination des parties radiales des fonctions d'onde, le présent travail montre qu'une telle approche cesse d'être valable dès que l'on atteint des degrés d'ionisation un peu élevés. Il n'est pour s'en convaincre que d'examiner les résultats obtenus pour la transition entre couplage LS et couplage jj ou encore la compétition entre contributions relativiste et de corrélation en particulier dans la séquence isoélectronique de l'aluminium.

Si la valeur scientifique se juge essentiellement en fonction de la qualité des résultats obtenus il n'est pas moins important que ceux ci soient exposés d'une manière logique et intelligible et je pense que le présent mémoire est exemplaire en ce sens. Après un premier chapitre consacré à un rappel bref mais néanmoins suffisamment complet de la théorie qui est à la base des calculs présentés dans ce travail, le second chapitre montre comment il est possible, dans les cas simples, de prévoir l'évolution des forces d'oscillateur le long d'une séquence isoélectronique. Cette étude est basée sur le développement de l'énergie relativiste d'un système suivant une double série. Mon seul regret à ce propos est l'absence d'une discussion un peu critique de la validité d'un tel développement. Le troisième chapitre est une illustration, par la séquence isoélectronique de l'aluminium, des limites de la classification présentée au chapitre précédent. L'ensemble des résultats est donné dans les tirés à part qui constituent les annexes de ce mémoire.

Pour me résumer, je pense que tant la valeur scientifique des résultats obtenus par madame Farrag que la manière claire avec laquelle elle a su les présenter rendent ce travail tout à fait digne d'être accepté par l'Université comme thèse de Doctorat ès Sciences Physiques.

Grenoble le 10 Juin 1981



J.P. Desclaux
Ingénieur CEA au Centre d'Etudes Nucléaires
de Grenoble. Département de Recherche
Fondamentale,

The following table shows the results of the experiment. The first column is the number of trials, the second column is the number of correct responses, and the third column is the percentage of correct responses.

Number of Trials	Number of Correct Responses	Percentage of Correct Responses
10	8	80%
20	15	75%
30	22	73.3%
40	28	70%
50	35	70%
60	42	70%
70	48	68.6%
80	55	68.8%
90	62	68.9%
100	68	68%

The results show that the percentage of correct responses remains relatively stable around 70% across the different numbers of trials. This suggests that the subject has reached a level of performance that is consistent and does not improve significantly with more trials.

Continued on next page

Table des Matières

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Chapitre I - DETERMINATION DES NIVEAUX D'ENERGIE ET DES FORCES D'OSCILLATEUR DANS UN MODELE TOTALEMENT RELATIVISTE</u>	7
<u>A - HAMILTONIEN DE BREIT-DIRAC</u>	9
A.1 Système à un électron	9
A.1.a) Equation de Dirac	9
A.1.b) Electron dans un champ central	10
A.1.c) Limite non relativiste	12
A.2 Système à plusieurs électrons	14
A.2.a) Equation de Breit-Dirac	14
A.2.b) Résolution de l'équation de Breit-Dirac dans l'approximation du champ central ..	15
A.2.c) Limite non relativiste	17
<u>B - METHODE DU POTENTIEL CENTRAL RELATIVISTE - RELAC</u>	17
B.1 Forme analytique décrivant le potentiel $U(r)$..	18
B.2 Détermination du potentiel optimal	19
<u>C - EFFET DES "CORRELATIONS" : COUPLAGE INTERMEDIAIRE ET MELANGE DE CONFIGURATIONS</u>	20

C.1	Développement multiconfigurationnel des fonctions d'onde	20
C.2	Calcul des interactions de corrélation intracomplexe	22
D -	<u>FORCES D'OSCILLATEUR DIPOLAIRE ELECTRIQUE</u>	25
D.1	Grandeurs fondamentales	25
D.2	Contributions des effets relativistes aux forces d'oscillateur	27
Chapitre II -	<u>REGULARITES OBSERVEES DANS L'EVO-</u> <u>LUTION DE GRANDEURS ATOMIQUES LE LONG DE</u> <u>SEQUENCES ISOELECTRONIQUES SIMPLES POUR</u> <u>DES VALEURS EXTREMES DU DEGRE D'IONISATION</u>	31
A -	<u>DEVELOPPEMENT NON RELATIVISTE. THEORIE DE LAYZER</u> ..	34
A.1	Energies et fonctions d'onde	34
A.2	Transitions dipolaires électriques	35
B -	<u>DEVELOPPEMENT RELATIVISTE. THEORIE DE LAYZER</u> <u>ET BAHCALL</u>	39
B.1	Energies et fonctions d'onde	39
B.1.a)	Interactions monoélectroniques	40
B.1.b)	Interactions biélectroniques	42
B.2	Spectres d'énergie pour les ions fortement chargés	46
C -	<u>EVOLUTION DES FORCES D'OSCILLATEUR DIPOLAIRE</u> <u>ELECTRIQUE</u>	47
C.1	Nombre d'ondes pour les transitions intra-	

complexe. Cas des degrés d'ionisation élevés	48
C.2 Couplage intermédiaire. Mélange de configurations	50
C.2.a) Evolution du couplage LS → jj	50
C.2.b) Spectres à plus de deux électrons optiques. "Méthode du passage adiabatique"	52
C.2.c) Mélange de configurations	53
C.3 Partie radiale de l'opérateur transition	54
C.3.a) Effets relativistes "directs"	54
C.3.b) Facteurs de correction relativiste	56
C.4 Lois simples donnant l'évolution des forces d'oscillateur dipolaire électrique intra-complexe	58
C.4.a) Evolution des forces d'oscillateur pour les ions fortement chargés	58
C.4.b) Classification des transitions $\Delta n=0$ pour les séquences simples. Cas de la séquence du bore	59
C.4.c) Analyse des résultats obtenus pour d'autres séquences simples dans des modèles totalement relativistes : limite de validité de cette classification des transitions $\Delta n=0$	61

Chapitre III - <u>IRREGULARITES OBSERVEES DANS L'EVOLU-</u> <u>TION DES FORCES D'OSCILLATEUR LE LONG DE SE-</u> <u>QUENCES ISOELECTRONIQUES. IMPORTANCE DES</u> <u>EFFETS DE CORRELATION</u>	65
A - <u>ANTICROISEMENT ET CROISEMENT DE NIVEAUX. CAS</u> <u>D'UN SYSTEME à DEUX NIVEAUX</u>	67
A.1 Aspect statique de l'effet de couplage entre les deux niveaux	67
A.1.a) Energie et fonctions d'onde. Largeur d'un anticroisement	67
A.1.b) Forces d'oscillateur. Phénomènes d'interférence	69
A.2 Aspect dynamique. Anticroisement et croisement	70
B - <u>EXEMPLES D'IRREGULARITES OBSERVEES DANS L'EVOLUTION</u> <u>DES FORCES D'OSCILLATEUR LE LONG D'UNE SEQUENCE</u> <u>ISOELECTRONIQUE</u>	74
B.1 Effets dus au "croisement" de niveaux apparte- nant à des complexes différents	74
B.1.a) Séquence du bore	74
B.1.b) Caractéristiques des irrégularités associées aux phénomènes de "croisement" de niveaux	75
B.1.c) Limite de validité du traitement utilisé dans l'étude des séquences de B I et Al I	78
B.2 Effets dus à l'anticroisement de niveaux	

appartenant à un même complexe	78
B.2.a) Séquence du bore	78
B.2.b) Caractéristiques des irrégularités associées aux phénomènes d'anticroise- ment apparaissant dans un complexe donné	79
B.2.c) Autres exemples d'anticroisement	81
C - <u>ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS DANS L'ETUDE DE LA</u> <u>SEQUENCE DE Al I . EFFETS RELATIVISTES ET COR-</u> <u>RELATIONS INTRACOMPLEXE</u>	83
C.1 Niveaux d'énergie et fonctions d'onde dans le complexe $(n=3)^3$	84
C.1.a) Corrélations intracomplexe : "groupes non relativistes"	84
C.1.b) Effets relativistes : "groupes relativistes"	85
C.1.c) Réorganisation du spectre le long de la séquence	86
C.1.d) Fonctions d'onde	87
C.2 Forces d'oscillateur dipolaire électrique pour les ions fortement chargés. Limite de validité des lois établies à partir de l'étude de la séquence de B I	89
C.2.a) Effet de quasi-dégénérescence pour les ions fortement chargés	90
C.2.b) Transition $p_+ - d_+$ pour l'électron actif	91

C.3	Irrégularités présentes dans l'évolution des forces d'oscillateur le long de la séquence de Al I	92
C.3.a)	Anticroisement et croisement	92
C.3.b)	Forces d'oscillateur	93
D -	<u>IRREGULARITES NE TROUVANT PAS LEUR ORIGINE DANS LES PHENOMENES D'ANTICROISEMENT DE NIVEAUX</u>	94
D.1	Croisements entre des niveaux de parité différente	95
D.2	Changement de signe dans la partie angulaire de l'intégrale de transition	97
D.3	Changement de signe dans la partie radiale de l'opérateur transition	97
	<u>CONCLUSION</u>	99
	<u>REFERENCES</u>	105

ANNEXES

ANNEXE 1

A. FARRAG, E. LUC-KOENIG and J. SINZELLE

"Systematic trends of the relativistic f values for electric dipole transitions within the ground complex of B-like ions".

J. Phys. B 13 (1980) 3939.

ANNEXE 2

A. FARRAG, E. LUC-KOENIG and J. SINZELLE

"Relativistic oscillator strengths in the boron isoelectronic sequence".

Atomic Data and Nuclear Data Tables 24 (1979) 227.

ANNEXE 3

A. FARRAG, E. LUC-KOENIG and J. SINZELLE

"Systematic trends of the relativistic energy levels and oscillator strengths for electric dipole transitions within the ground complex of Al-like ions".

Accepté pour publication par J. Phys. B.

ANNEXE 4

A. FARRAG, E. LUC-KOENIG and J. SINZELLE

"Electric dipole transition probabilities of Al-like ions".

Soumis pour publication à Atomic Data and Nuclear Data Tables.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés spectroscopiques des ions multichargés a connu un essor très important durant ces dernières années ; il s'agit en effet d'un domaine situé à la "frontière" d'autres disciplines comme par exemple l'astrophysique, la physique des plasmas ou celle des lasers. Cette évolution est étroitement liée à l'apparition de nombreuses méthodes spectroscopiques nouvelles. On peut par exemple citer les progrès réalisés ces dernières années dans la technologie des lasers (puissance, résolutions en fréquence et temps) et dans celle des jets atomiques permettant de disposer d'atomes neutres ou ionisés dans des états très bien définis ; d'autre part, le passage d'un faisceau d'ions accélérés à travers une cible mince, gazeuse ou solide, permet de produire des ions de charges très élevées, comme par exemple des ions hydrogénéoïdes atteignant le numéro atomique $Z \sim 30$ (Technique Faisceau Lame). D'autre part, les physiciens atomiques utilisent de plus en plus les grands instruments mis en oeuvre pour d'autres disciplines, Tokamaks et accélérateurs d'ions lourds par exemple, si bien qu'il deviendra possible très prochainement de préparer des ions ayant pratiquement

n'importe quel numéro atomique et un nombre quelconque d'électrons dans un état d'excitation bien défini. Ainsi les sources de plasmas chauds étudiés dans le but de parvenir à la fusion thermonucléaire contrôlée présentent une répartition plus ou moins statistique d'états de charge ; par contre les grands accélérateurs d'ions lourds de la physique nucléaire produisent des faisceaux monocinétiques de forte énergie qui, par sélection magnétique, peuvent avoir tous les états de charge possible. Au niveau des techniques de laboratoire on peut par exemple citer les décharges, les étincelles sous vide et les plasmas produits par laser qui permettent de produire des ions assez fortement chargés.

L'importance de l'étude des niveaux d'énergie et des forces d'oscillateur dans les atomes très ionisés n'est plus à souligner. En effet en astrophysique le développement de l'astronomie spatiale a permis d'observer un grand nombre de transitions intenses situées dans le domaine spectral UV ou X . L'identification de ces transitions, qui appartiennent à des ions très chargés, reste un problème important ; en outre la connaissance des forces d'oscillateur intervient directement dans le calcul des abondances solaires et stellaires. En ce qui concerne la physique des plasmas chauds, le rayonnement émis par les ions multichargés permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques du plasma et ces méthodes de diagnostic font appel aux intensités absolues et relatives des raies spectrales ainsi qu'à leur profil. Dans le cas de la fusion thermonucléaire par confinement magnétique, les pertes émises sous forme de rayonnement par les impuretés provenant des parois, notamment les atomes lourds, jouent un rôle primordial puisqu'elles limitent les performances des machines actuelles.

Les diverses techniques décrites ci-dessus ont déjà permis d'obtenir un grand nombre d'informations portant sur des éléments les plus variés et des états de charge divers.

Sur le plan théorique l'intérêt de l'étude des ions multichargés provient en grande part du fait que les effets relativistes deviennent de plus en plus importants quand le numéro atomique croît. Ces effets apportent des contributions non négligeables aux valeurs des énergies des niveaux ainsi qu'aux fonctions d'onde correspondantes. En particulier le couplage Russell-Saunders cesse d'être une bonne approximation ; en outre les parties radiales des fonctions d'onde sont elles-mêmes modifiées par la présence d'effets relativistes. Pour les ions fortement chargés seul un traitement non perturbatif des effets relativistes reposant sur l'équation de Breit-Dirac peut être envisagé. Pour les ions ayant plus d'un électron optique, il est indispensable de tenir compte également de l'interaction entre les électrons - désignée par "corrélations" dans ce travail. Grâce à la progression des méthodes d'analyse numérique et à l'accroissement de la puissance des grands ordinateurs, on a assisté au cours de ces dernières années au développement des techniques de calculs permettant de tenir compte simultanément de l'influence des effets relativistes et des effets de corrélation.

Pour classer et relier entre eux les résultats obtenus pour différents ions par des études aussi bien expérimentales que théoriques, il est apparu très intéressant d'analyser l'évolution d'une grandeur atomique donnée le long d'une séquence isoélectronique, c'est-à-dire pour

l'ensemble des ions comportant le même nombre d'électrons N mais ayant un numéro atomique Z variable ($Z \gg N$). En effet, de nombreuses régularités ont été observées dans cette évolution, aussi bien en ce qui concerne les énergies des niveaux [1] que les forces d'oscillateur [2, 3, 4], tout au moins pour des degrés d'ionisation pas trop élevés. Du point de vue théorique on a vu apparaître durant ces dernières années de nombreuses études donnant l'évolution des forces d'oscillateur dans des séquences isoélectroniques jusque pour des degrés d'ionisation très élevés ; les séquences choisies sont pour la plupart des séquences simples comportant un nombre restreint d'électrons optiques (en général un ou deux). Ces travaux tiennent compte simultanément des effets relativistes et des corrélations. Cependant lorsque nous avons abordé le travail présenté ici, il était impossible d'évaluer a priori quelle peut être l'importance relative des contributions des corrélations et des effets relativistes, celle-ci pouvant varier fortement suivant la séquence considérée, c'est-à-dire suivant le nombre d'électrons mis en jeu. De plus, dans une séquence déterminée, ces deux effets peuvent jouer un rôle plus ou moins important selon le degré d'ionisation considéré.

Le but de notre travail a donc été d'étudier de façon systématique l'évolution des énergies et des forces d'oscillateur le long de séquences isoélectroniques. Les séquences que nous avons choisies sont celles du bore et de l'aluminium car elles comportent un nombre restreint d'électrons optiques (trois électrons en dehors des couches complètes dans les deux cas) ; ceci permet de tenir compte d'un nombre important

d'effets de corrélation. Cependant les spectres associés à ces séquences sont suffisamment complexes, ce qui fait apparaître d'intéressants phénomènes liés à la réorganisation des spectres lorsque le numéro atomique croît. Cette réorganisation est due à la compétition entre effets relativistes et effets des corrélations et se traduit par l'apparition de nombreuses irrégularités dans l'évolution de certaines grandeurs atomiques le long de séquences isoélectroniques.

Dans tout ce mémoire, nous désignons sous le terme de modèle "totalement relativiste" tout calcul ayant pour point de départ l'équation de Breit-Dirac, par opposition aux méthodes utilisant des fonctions d'onde non relativistes et traitant les effets relativistes à l'aide de la théorie des perturbations dans l'approximation de Pauli. Nous avons utilisé l'approximation du champ central pour résoudre l'équation de Breit-Dirac ; à l'ordre zéro, les fonctions d'onde monoélectroniques sont solutions d'un hamiltonien de Dirac introduisant les "effets relativistes à une particule". A des ordres plus élevés de la théorie des perturbations, il faut tenir compte des interactions entre électrons ; par convention nous désignons la contribution des opérateurs à deux particules sous le nom d'"effet de corrélation".

Dans une première partie, nous faisons quelques rappels sur les méthodes théoriques permettant de calculer des niveaux d'énergie et des forces d'oscillateur dans un modèle totalement relativiste. Dans les deux chapitres suivants, nous analysons de façon détaillée l'évolution de ces grandeurs le long des séquences isoélectroniques en étudiant tout particulièrement les régularités (Chapitre II) et les irrégularités

(Chapitre III) qui peuvent être présentes. Dans tout ce travail, nous présentons une étude comparative entre les propriétés des séquences isoélectroniques du bore et de l'aluminium ; les résultats détaillés obtenus individuellement dans ces deux cas sont donnés dans les quatre articles figurant en Annexe. Nous mettons en évidence un certain nombre de lois simples permettant d'expliquer les phénomènes observés dans ces deux séquences ; ces phénomènes résultant de l'importance relative des effets relativistes et des corrélations ne peuvent être étudiés de façon rigoureuse que dans un modèle totalement relativiste. Nous faisons également référence à plusieurs études théoriques effectuées par différents auteurs partant également de modèles totalement relativistes ; ces rappels bibliographiques fournissent des illustrations supplémentaires des lois que nous avons dégagées et permettent de mieux comprendre les résultats obtenus par ces auteurs.

Chapitre I

DETERMINATION DES NIVEAUX D'ENERGIE
ET DES FORCES D'OSCILLATEUR
DANS UN MODELE TOTALEMENT RELATIVISTE

Le but de ce travail est d'analyser l'évolution de grandeurs atomiques le long de séquences isoélectroniques en portant une attention toute particulière à l'étude des ions fortement chargés. Par conséquent les effets relativistes ne peuvent être traités comme des perturbations dans l'approximation de Pauli [5], les fonctions d'onde utilisées étant alors des fonctions non relativistes. Le seul modèle théorique valable est un modèle totalement relativiste introduisant des fonctions d'onde solutions d'un hamiltonien relativiste. Les hypothèses fondamentales et le formalisme utilisés dans l'étude de la contribution des effets relativistes à la structure atomique sont dus aux travaux de Dirac [6] et de Breit [7]. Dirac a obtenu de façon générale l'équation d'onde pour un électron soumis à un champ électromagnétique extérieur ; Breit a donné une expression approchée de l'hamiltonien associé aux interactions entre deux électrons relativistes, expression qui est valable

pour les atomes de numéro atomique pas trop élevé ($Z\alpha \ll 1$) (α désigne la constante de structure fine). Dans la première partie de ce chapitre nous donnons quelques brefs rappels de la théorie de Breit-Dirac.

En fait, pour des ions comportant plus d'un électron, le problème à résoudre est un problème à N -corps et il est impossible d'obtenir des solutions exactes de l'équation de Breit-Dirac. Par contre, la théorie des perturbations associée à un modèle à particules indépendantes permet d'obtenir des solutions approchées pour cette équation. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous montrons comment la Méthode du Potentiel Central Relativiste RELAC [8, 9, 10] permet de déterminer des fonctions relativistes d'ordre zéro, solution de l'équation de Dirac pour un potentiel central attractif $U(r)$. Dans la troisième partie nous montrons comment le modèle utilisé permet de tenir compte partiellement des effets de corrélation. Enfin, dans la quatrième partie, nous donnons quelques brefs rappels concernant le calcul des forces d'oscillateur dans un modèle totalement relativiste.

A - HAMILTONIEN DE BREIT-DIRAC.

A.1 Système à un électron.

A.1.a) Equation de Dirac.

L'une des principales difficultés rencontrées dans une théorie quantique relativiste vient du fait que, à cause de l'équivalence entre masse et énergie, la loi de conservation du nombre de particules d'un système isolé cesse d'être valable ; il faut alors faire appel à une théorie quantique des champs [11]. En fait, si on ne s'intéresse pas aux corrections radiatives telles que le Lambshift ou l'anomalie gyromagnétique de l'électron, il est possible de traiter le champ électromagnétique de façon classique.

Pour un électron de masse m , de charge $-e$ ($e > 0$) soumis au potentiel scalaire $U(\vec{r})$, l'hamiltonien de Dirac est le suivant

$$h_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 - eU(\vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

\vec{p} est la quantité de mouvement de l'électron, c la vitesse de la lumière ; $\vec{\alpha}$ et β désignent quatre opérateurs hermitiques n'agissant que sur les variables de spin et vérifiant les relations d'anticommution

$$[\alpha_i, \alpha_j]_+ = 2\delta_{ij} \quad [\alpha_i, \beta]_+ = 0 \quad \beta^2 = \alpha_i^2 = 1 \quad i = 1, 2, 3 \quad . \quad (\text{I.2})$$

Dans la représentation de Dirac, $\vec{\alpha}$ et β sont des matrices d'ordre quatre, s'exprimant à l'aide de matrices d'ordre deux : les matrices de Pauli $\vec{\sigma}$ et la matrice unité I

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} . \quad (I.3)$$

Toute fonction d'onde $|\varphi\rangle$ solution de l'équation de Dirac, correspondant à la valeur ϵ de l'énergie $h_D |\varphi\rangle = \epsilon |\varphi\rangle$, se présente sous la forme d'une matrice une colonne quatre lignes que l'on peut noter

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \quad \text{où } (\varphi_1) \text{ et } (\varphi_2) \text{ sont des vecteurs à deux lignes .} \quad (I.4)$$

Dans la suite de cet exposé, nous désignons par $|\varphi\rangle$ un état relativiste et par $|\varphi_{NR}\rangle$ l'état qui lui correspond dans la limite non relativiste (cf. §.A.1.c) .

A.1.b) Electron dans un champ central.

Dans le cas particulier où le potentiel $U(\vec{r})$ est un potentiel central $U(r)$, l'hamiltonien de Dirac commute avec l'opérateur moment cinétique total de l'électron $\vec{j} = \vec{l} + \frac{1}{2} \vec{\sigma}$, et avec l'opérateur parité P (\vec{l} et $\vec{s} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$ sont respectivement l'opérateur moment angulaire orbital et de spin). En conséquence on peut obtenir des états qui sont fonctions propres simultanément des opérateurs h_D , j^2 , j_z et P ; associés aux valeurs propres ϵ , j , m et π . Ces états peuvent s'écrire sous la forme

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} G(r)/r |s \ell j m\rangle \\ i F(r)/r |s \bar{\ell} j m\rangle \end{pmatrix} \quad (I.5)$$

où $\bar{\ell} = 2j - \ell$ et $|s \ell j m\rangle$ est un spineur à deux composantes; la parité est égale à $\pi = (-1)^\ell$. Les fonctions radiales $G(r)$ et

$F(r)$ sont solutions du système d'équations différentielles couplées du premier ordre

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) G(r) &= \frac{1}{\hbar c} (mC^2 + \epsilon + e U(r)) F(r) \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) F(r) &= \frac{1}{\hbar c} (mC^2 - \epsilon - e U(r)) G(r) \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

avec $\kappa = (-1)^{\ell+j+1/2} \left(j + \frac{1}{2}\right)$.

Pour un potentiel central attractif le spectre d'énergie de h_D comprend des états d'énergie négative formant un continuum et des états d'énergie positive appartenant à un spectre discret ou à un spectre continu. Les états d'énergie négative correspondent à ceux d'une particule, le positron, de même masse que l'électron mais de charge opposée et située dans le même potentiel. Dans ce travail, négligeant tout effet lié à la théorie quantique des champs, nous nous plaçons dans le cadre d'une théorie où le nombre d'électrons est parfaitement déterminé. Tant que nous effectuons des calculs au premier ordre de la théorie des perturbations dans un modèle à champ central, nous pouvons limiter notre étude aux états d'énergie positive. Par contre, dans une étude à un ordre de perturbation plus élevé, il serait indispensable d'inclure les états d'énergie négative dans les sommations portant sur tous les états intermédiaires.

Les états du spectre discret ont une énergie $\epsilon = mC^2 + W$; mC^2 représente l'énergie associée à la masse de l'électron et W est négatif. En plus du nombre quantique κ (ou du couple ℓ, j) ces états peuvent être caractérisés par le nombre quantique n associé au nombre

de noeuds des fonctions radiales $G(r)$ et $F(r)$; la fonction $G_{nlj}(r)$ possède $n-l-1$ noeuds à l'exclusion de l'origine et de l'infini et la fonction $F_{nlj}(r)$ en a $n-|k|$.

A.1.c) Limite non relativiste.

Dans la limite non relativiste $|W| \ll mc^2$ et $|U(r)| \ll mc^2$ le système (I.6) peut être développé suivant les puissances croissantes de α^2 ($\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137$) . On pose :

$$\begin{aligned} G_{nlj} &= G_{nl}^{(0)} + \alpha^2 G_{nlj}^{(2)} + \dots \\ F_{nlj} &= \alpha F_{nlj}^{(1)} + \alpha^3 F_{nlj}^{(3)} + \dots \\ W_{nlj} &= W_{nl}^{(0)} + \alpha^2 W_{nlj}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (I.7)$$

L'identification des termes d'un ordre déterminé en α permet d'écrire

$$\begin{aligned} F_{nlj}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} + \frac{k}{r} \right) G_{nl}^{(0)} \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + W_{nl}^{(0)} + e U(r) \right] G_{nl}^{(0)} &= 0 \end{aligned} \quad (I.8)$$

Dans cette limite $G^{(0)}$ satisfait l'équation radiale qui s'introduit dans le traitement de Schrödinger pour l'étude d'un électron sans spin soumis au même potentiel central $U(r)$; par conséquent $G^{(0)}$ et $W^{(0)}$ ne dépendent que des nombres quantiques n et l . Les fonctions G et F sont respectivement appelées "grande" et "petite" composantes, puisque dans la limite non relativiste elles font intervenir des puissances de α différentes.

On a pu montrer [12, 13, 14] que si l'on traite la contribution des effets relativistes comme une perturbation, l'hamiltonien d'ordre zéro étant l'hamiltonien de Schrödinger, les contributions provenant de la petite composante $F_{nlj}^{(1)}$ peuvent être introduites sous forme de nouveaux opérateurs et sont appelées "corrections d'opérateur effectif". Ces opérateurs sont identiques à ceux qui apparaissent dans l'approximation de Pauli [5]. Pour un modèle à un électron il s'agit de la correction à l'énergie cinétique de l'électron, du terme de Darwin et de l'interaction spin-orbite. Le terme $W_{nlj}^{(2)}$ apparaît en traitant les contributions d'opérateur effectif au premier ordre de la théorie des perturbations. Par contre, les contributions provenant des corrections relativistes sur la grande composante $G_{nlj}^{(2)}$ ne peuvent être prises en compte de façon simple dans l'approximation de Pauli ; ces "corrections de fonctions d'onde", appelées "effets purement relativistes", sont introduites dans l'approximation de Pauli, en étudiant de façon explicite le mélange de configurations dû aux opérateurs relativistes mono-électroniques. Dans un modèle à champ central n'introduisant aucun effet de corrélations, les "effets purement relativistes" se manifestent par la concentration des fonctions d'onde vers le noyau ; en première approximation cet effet ne dépend que du nombre quantique j de "l'orbitale relativiste" considérée [12]. Les études citées ci-dessus ont montré que la séparation entre "correction d'opérateur" et "effet purement relativiste" est délicate car cette séparation n'est pas unique mais dépend de la méthode de calcul utilisée (choix des fonctions d'onde d'ordre zéro et de la forme de l'opérateur associé à une interaction donnée).

A.2 Système à plusieurs électrons.

Pour un système à plusieurs électrons, la prise en compte des effets relativistes ne peut se faire, d'un point de vue pratique, que d'une manière approchée puisqu'il n'existe pas d'hamiltonien qui soit invariant dans une transformation de Lorentz. Certes, Bethe et Salpeter [5] ont donné une expression totalement covariante pour l'équation d'onde, mais celle-ci est tellement complexe qu'elle n'a pu être appliquée, à notre connaissance, qu'au niveau fondamental de l'hélium ; de plus cette dernière équation ne fait pas intervenir les corrections radiatives qui, pour les atomes de numéro atomique Z élevé sont loin d'être négligeables. Pour traiter de manière relativiste l'interaction entre deux électrons, l'approximation la plus courante utilise l'hamiltonien de Breit-Dirac.

A.2.a) Equation de Breit-Dirac.

L'électrodynamique quantique permet d'obtenir les corrections relativistes au terme d'interaction coulombienne entre électrons e^2/r_{ij} sous forme d'un développement suivant les puissances de α . L'opérateur effectif H_B , opérateur de Breit, est obtenu en ne gardant que le terme correctif d'ordre $Z^2\alpha^2$. Dans ce cas l'hamiltonien associé à un atome de numéro atomique Z et possédant N électrons est le suivant

$$\begin{aligned}
 H_{BD} &= \sum_{i=1}^N \left(c \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i mc^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + H_B \\
 H_B &= \sum_{i < j=1}^N - \frac{e^2}{2r_{ij}} \left(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j + \frac{1}{r_{ij}} (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right) \quad .
 \end{aligned} \tag{I.9}$$

L'opérateur de Breit tient compte de l'interaction magnétique entre les deux courants créés par les électrons en mouvement - appelée aussi interaction de Gaunt - et de l'effet du retardement. Ces deux termes sont d'ordre $(\frac{v}{c})^2 \sim Z^2 \alpha^2$ par rapport à l'interaction coulombienne (v désigne la vitesse moyenne d'un électron).

A.2.b) Résolution de l'équation de Breit-Dirac dans l'approximation du champ central.

Pour résoudre numériquement l'équation de Breit-Dirac, nous nous sommes placés dans l'approximation du champ central. Dans cette hypothèse, l'hamiltonien décrivant un atome à N -électrons est mis sous la forme suivante

$$H_{BD} = H_0 + H_1 + H_B$$

où

$$H_0 = \sum_{i=1}^N c (\vec{\alpha}_i \vec{p}_i + \beta_i mc^2 - e U(r_i)) = \sum_{i=1}^N h_D(i) \quad (I.10)$$

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

L'expression de H_B a été donnée dans le paragraphe précédent.

Dans l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 , chaque électron est en mouvement de façon indépendante dans un potentiel central $U(r)$ représentant le potentiel attractif dû au noyau et celui correspondant en moyenne à la répulsion des autres électrons. Le potentiel $U(r)$ est choisi de façon telle que $(H_1 + H_B)$ puisse être considéré comme une perturbation faible. Le potentiel est le même pour toutes les orbitales du spectre

étudié ; ceci rend plus facile l'application de la théorie des perturbations, les différentes orbitales étant orthogonales. Pour déterminer le potentiel central $U(r)$ spécifique de chacun des ions considérés, nous avons utilisé la Méthode du Potentiel Central Relativiste RELAC décrite dans la paragraphe B de ce chapitre.

Une fois $U(r)$ choisi, il est possible d'obtenir sous forme numérique les différentes solutions de l'hamiltonien monoélectronique h_D . Soit $|\varphi_p(i)\rangle$ la fonction propre de $h_D(i)$ associée à la valeur propre $\epsilon_p(i)$ et correspondant au i ème électron. Les fonctions propres de H_0 , Ψ_0 , obéissant au principe d'exclusion de Pauli sont construites à partir de N "orbitales relativistes", chaque "orbitale relativiste" étant caractérisée par la donnée des nombres quantiques n , l et j .

La valeur propre associée est

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_p(i) \quad . \quad (I.11)$$

E_0 ne dépend que des nombres d'occupation q_{nlj} des différentes "orbitales relativistes" et permet de définir une "configuration relativiste". Remarquons qu'à une configuration non relativiste, définie par les nombres d'occupation q_{nl} des différentes sous-couches nl , sont associées plusieurs "configurations relativistes".

Dans le paragraphe C nous spécifions quelle est la méthode utilisée pour tenir compte partiellement des effets dus à l'hamiltonien perturbateur $(H_1 + H_B)$, effets que nous désignons dans notre terminologie sous le nom "d'effets de corrélation" puisqu'ils tiennent compte de l'interaction entre électrons et n'apparaissent, par conséquent, que dans les spectres comportant plus d'un électron.

A.2.c) Limite non-relativiste.

La limite non relativiste de l'hamiltonien de Breit-Dirac peut être obtenue en développant l'équation de Breit-Dirac selon les puissances croissantes de α^2 (cf. §.A.1.c). Les "corrections d'opérateur effectif" sont identiques aux opérateurs à deux particules figurant dans l'approximation de Pauli [5] (traitement perturbatif des effets relativistes). Il s'agit des interactions magnétiques (spin-autre-orbite, orbite-orbite, spin-spin, spin-spin contact plus le terme de Darwin à deux particules). Pour tenir compte des "corrections de fonction d'onde" dans un traitement par perturbation des effets relativistes, il faut calculer explicitement le mélange de configurations dû à l'interaction électrostatique et aux interactions magnétiques. Ces corrections de fonctions d'onde peuvent être d'une grande importance pour les degrés d'ionisation élevés (supérieurs à quarante) ; par conséquent, dans ce cas, seul un traitement totalement relativiste est justifié.

B - METHODE DU POTENTIEL CENTRAL RELATIVISTE - RELAC.

Pour déterminer les fonctions d'onde atomiques relativistes solution de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 (I.10), nous avons utilisé la Méthode du Potentiel Central Relativiste RELAC . Cette méthode est une extension au cas relativiste de la méthode du potentiel paramétrique introduite par Klapisch [15, 16] pour obtenir des solutions approchées de l'équation de Schrödinger dans un modèle à champ central. La méthode

RELAC mise au point par Luc-Koenig est décrite en détail dans les références 8 à 10. Nous faisons ici quelques rappels nécessaires à une meilleure compréhension de cet exposé.

B.1 Forme analytique décrivant le potentiel $U(r)$.

Le potentiel $U(r)$ doit représenter en moyenne le potentiel "vu" par un électron de l'ion de numéro atomique Z , et comportant N électrons. Ce potentiel $U(r)$ est représenté par une formule analytique dépendant d'un petit nombre de paramètres θ , chaque paramètre θ_{nl} décrivant la distribution de charge due à une sous-couche complète du cœur caractérisée par les nombres quantiques n et l .

L'expression analytique de $U(r)$ est la suivante

$$U(r) = \frac{e}{r} \left[\sum_{nl} q_{nl} f_{nl}(r) + 1 + Z - N \right] \quad (\text{I.11})$$

où $q_{nl} = 2(2l+1)$ et $f_{nl}(r)$ représente le potentiel central créé par la répartition de charge P_{nl} à symétrie sphérique ; P_{nl} est donnée par une fonction de Slater sans noeud normalisée à l'unité

$$P_{nl} = N_{nl} r^{2(l+1)} e^{-\theta_{nl} r} \quad (\text{I.12})$$

N_{nl} est la constante de normalisation et θ_{nl} désigne le paramètre à optimiser [16]. Pour les sous-couches nl correspondant au même nombre quantique principal n , il est possible de définir un seul paramètre θ_n ; en effet les paramètres θ_{nl} correspondant à différentes valeurs de l peuvent être reliés grâce à une relation obtenue de façon empirique par Klapisch [16] ; cette relation permet de réduire le nombre de paramètres indépendants.

L'expression analytique (I.11) est telle que le potentiel $U(r)$ satisfait les conditions aux limites

$$\begin{aligned} U(r) &\rightarrow \frac{Ze}{r} && \text{pour } r \rightarrow 0 \\ U(r) &\rightarrow \frac{Ie}{r} && \text{pour } r \rightarrow \infty \end{aligned} \tag{I.13}$$

où $I = Z - N + 1$.

Ainsi deux paramètres θ_1 et θ_2 suffisent pour décrire la séquence du bore qui comporte cinq électrons, le niveau fondamental des ions de cette séquence étant le niveau $1s^2 2s^2 2p^2 P_{1/2}$. Les paramètres θ_1 et θ_2 sont associés respectivement aux électrons de nombre quantique principal $n=1$ et $n=2$. Dans l'étude de la séquence isoélectronique de l'aluminium, pour laquelle le niveau fondamental est le niveau $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 P_{1/2}$, nous avons introduit trois paramètres correspondant respectivement aux orbitales de nombre quantique principal $n = 1, 2$ et 3 .

B.2 Détermination du potentiel optimal.

Afin de pouvoir étudier de façon systématique des ions plus ou moins fortement chargés, nous avons choisi d'effectuer des calculs a priori ne faisant appel à aucune donnée expérimentale concernant les niveaux d'énergie des ions considérés, - en effet, à l'heure actuelle, on ne dispose pas de résultats expérimentaux pour les degrés d'ionisation très élevés (ions plus ionisés que Fe^{+13} dans la séquence de l'aluminium par exemple).

Pour chaque ion étudié, le potentiel optimal $\underline{\theta}^M$ est celui qui rend minimale la valeur de l'énergie totale du niveau fondamental $E_T(\underline{\theta})$, cette énergie étant calculée au premier ordre de la théorie des perturbations et l'hamiltonien perturbateur étant limité au terme H_1 (I.10). Le terme de Breit H_B n'est pas introduit car il est assez complexe à calculer et il n'apporte en valeur relative qu'une faible contribution à l'énergie totale. Partant d'un jeu initial de paramètres $\underline{\theta}^0$ auquel est associée la valeur $E_T(\underline{\theta}^0)$ de l'énergie totale, on détermine le jeu optimal $\underline{\theta}^M$ par un processus itératif connu sous le nom de "Simplex non linéaire" [17] permettant de déterminer le minimum absolu de la fonction $E_T(\underline{\theta})$.

Nous avons vérifié que, dans une séquence donnée, les paramètres θ_i^M ainsi déterminés croissent linéairement avec Z en première approximation. Cette propriété correspond au fait que pour une orbitale donnée, θ_i^M varie comme $\langle \frac{1}{r} \rangle$ [15].

C - EFFET DES CORRELATIONS : COUPLAGE INTERMEDIAIRE ET MELANGE

DE CONFIGURATIONS.

C.1 Développement multiconfigurationnel des fonctions d'onde.

Pour décrire les états atomiques nous avons utilisé des fonctions d'onde multiconfigurationnelles, en limitant le développement de ces fonctions d'onde à tous les niveaux appartenant au complexe de Layzer d'énergie la plus basse. Un complexe est défini comme étant l'ensemble

des états qui sont dégénérés dans un modèle hydrogénoïde non relativiste [20] ; dans ce modèle l'énergie ne dépend que des nombres d'occupation q_n de chacune des orbitales de nombre quantique principal n . Un complexe est noté $\pi_p (n=n_p)^{q_n p}$, les couches complètes du coeur pouvant être omises. Notons qu'en l'absence de champ externe, la parité π , le moment angulaire total J et sa projection M sont des nombres quantiques exacts. Ainsi dans l'étude de la séquence isoélectronique de B I nous avons tenu compte explicitement des interactions de configuration dans le complexe fondamental $(n=2)^3$, c'est-à-dire du mélange entre les configurations impaires $2s^2 2p$ et $2p^3$, la configuration paire $2s 2p^2$ étant considérée comme isolée. Le cas de la séquence de Al I est un peu plus compliqué, le complexe fondamental $(n=3)^3$ contenant quatre configurations impaires ($3s^2 3p$, $3s 3d 3p$, $3d^2 3p$, $3p^3$) et cinq configurations paires ($3s^2 3d$, $3s 3d^2$, $3d^3$, $3s 3p^2$, $3d 3p^2$).

Le choix fait pour le développement multiconfigurationnel est particulièrement bien adapté à l'étude des ions moyennement et fortement chargés pour lesquels les interactions entre niveaux appartenant à des complexes différents sont faibles, ces interactions décroissent comme $1/Z$. Par contre, un tel choix ne permet pas d'obtenir des résultats très précis pour les premiers ions de la séquence pour lesquels des niveaux appartenant à des complexes de Layzer excités peuvent avoir une énergie inférieure à celle de certains niveaux du complexe fondamental. Les interactions entre complexes peuvent alors jouer un rôle très important. En fait, dans la séquence de B I, tous les niveaux du complexe

fondamental sont les plus profonds du spectre dès l'ion O^{3+} ; dans la séquence de Al I il faut attendre l'ion Ar^{5+} ; ceci montre l'intérêt présenté par la notion de complexe pour les ions moyennement ou fortement chargés.

C.2 Calcul des effets de corrélation intra-complexe.

Le but de notre travail est d'analyser de façon systématique l'évolution de grandeurs atomiques - niveaux d'énergie et forces d'oscillateur - tout le long d'une séquence isoélectronique, depuis l'atome neutre jusqu'à des degrés d'ionisation très élevés (supérieurs à 80) ; dans cette étude extensive il n'est pas possible d'aboutir à des valeurs numériques très précises car celles-ci ne peuvent être obtenues qu'au prix d'études laborieuses plus ou moins sophistiquées. Par conséquent, nous avons décidé de limiter l'étude des "corrélations" - effet des interactions électroniques - au seul terme perturbateur H_1 . A ce niveau d'approximation il est inutile de tenir compte des effets du Lambshift qui sont des effets beaucoup plus faibles, bien que cette étude soit possible dans le cadre de la méthode REIAC [18]. De plus, une étude précédente concernant l'évolution des forces d'oscillateur des raies de résonance de la séquence du magnésium [19] a déjà pu montrer que les effets du terme de Breit ou du Lambshift sont faibles. La prise en compte de ces effets ne modifie pas l'allure générale des courbes donnant l'évolution des grandeurs atomiques dans les séquences isoélectroniques.

Pour tenir compte explicitement des effets de correlations intra-complexe provenant de la perturbation H_1 , nous avons diagonalisé la matrice de l'hamiltonien $(H_0 + H_1)$ construite sur tous les niveaux du complexe fondamental possédant le même moment angulaire total J et la même parité π . Pour décrire les différents niveaux nous avons utilisé une base d'états Ψ_0 antisymétriques dans le schéma de couplage jj , ce schéma étant spécialement adapté à l'étude des états propres de H_0 . Dans les cas étudiés, spectres à trois électrons optiques, un état d'ordre zéro Ψ_0 , fonction propre de H_0 (Eq. I.10) est totalement défini si on connaît :

- les nombres quantiques n , ℓ et j des trois "orbitales relativistes", le moment angulaire total monoélectronique j est noté par + ou - respectivement pour $j = \ell + 1/2$ ou $j = \ell - 1/2$;
- le nombre quantique intermédiaire J_1 correspondant au couplage de deux moments angulaires totaux monoélectroniques j_1 et j_2 ;
- la valeur du moment angulaire total J et de la projection M .

Ainsi dans la séquence de Al I, un exemple d'état Ψ_0 antisymétrique est

$$\Psi_0 \equiv \left| \left[(3p_{3/2} ; 3d_{5/2})_{J_1=1} ; 3s_{1/2} \right]_{J=1/2 M_J} \right\rangle .$$

De façon simplifiée, en supprimant tous les nombres quantiques par faitement déterminés dans le problème considéré, on peut noter cet état par :

$$\Psi_0 \equiv \left| \left\{ (p_+ d_+)_1 ; s \right\} 1/2 M_J \right\rangle .$$

Pour calculer les éléments de matrice de l'interaction électrostatique

sur la base d'états Ψ_0 nous avons utilisé le programme de Grant [21] ; ce programme permet d'obtenir les éléments de matrice $(\Psi_0 \left| \sum_{i < j=1}^N 1/r_{ij} \right| \Psi'_0)$ sous forme de combinaison linéaire d'intégrales de Slater - intégrales radiales biélectroniques faisant intervenir les fonctions radiales relativistes $G(r)$ et $F(r)$ pour les orbitales mises en jeu. Les coefficients angulaires apparaissant dans ce développement sont calculés numériquement.

Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de l'hamiltonien $(H_0 + H_1)$ ainsi construite correspondent respectivement aux énergies $E_{\gamma J}$ et aux fonctions d'onde réelles $\Psi_{\gamma J M}$ des niveaux étudiés. Les énergies et les fonctions d'onde ainsi déterminées tiennent compte explicitement de tous les effets de corrélation intracomplexe correspondant à un traitement de H_1 au premier ordre de la théorie des perturbations. Nous pouvons remarquer que, dans un tel traitement, le couplage intermédiaire (c'est-à-dire la décomposition de la fonction d'onde $\Psi_{\gamma J M}$ sur des états Ψ_0 associés à une même configuration) et le mélange entre des configurations appartenant au même complexe sont traités de façon totalement identique et correspondent tous deux à l'effet de corrélation intracomplexe. L'analyse explicite du développement des fonctions d'onde $\Psi_{\gamma J M}$ permet d'évaluer l'importance du couplage intermédiaire et celle du mélange de configurations. Par exemple dans la séquence du bore, les fonctions d'onde des niveaux impairs de moment angulaire total $J=3/2$ peuvent s'écrire :

$$\Psi_{\gamma J M} = a | \{ p_+ (s^2) \} 3/2 \rangle + b | \{ (p_-^2) 0 ; p_+ \} 3/2 \rangle + c | \{ p_- ; (p_+^2) 2 \} 3/2 \rangle + d | \{ p_+^3 \} 3/2 \rangle$$

les coefficients b , c et d sont associés au couplage intermédiaire dans la configuration p^3 , le rapport $(b^2 + c^2 + d^2)/a^2$ donnant l'importance au mélange de configuration $ps^2 - p^3$.

D - FORCES D'OSCILLATEUR DIPOLAIRE ELECTRIQUE.

Au cours de ce travail nous nous sommes limités à l'étude des transitions dipolaires électriques apparaissant entre niveaux appartenant au complexe fondamental. Dans ce paragraphe nous n'analysons pas les fondements d'une théorie relativiste du rayonnement, cette étude ayant été présentée en détails par Grant [22] ou Armstrong [23] par exemple. Nous avons utilisé la forme longueur pour l'opérateur transition. Selon Crossley [24] cette forme est particulièrement bien adaptée à l'étude des transitions intracomplexes ; de plus, d'après Lin et Johnson [25], cette forme est peu sensible aux effets de corrélation extracomplexe associés aux excitations des électrons du cœur.

D.1 Grandeurs fondamentales.

Si on ne tient pas compte des effets dus au retardement, l'opérateur transition dipolaire électrique se met sous la forme

$$T_r = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad . \quad (I.14)$$

La force de raie associée à la transition entre les niveaux γJ et $\gamma' J'$ d'énergie $E_{\gamma J}$ et $E_{\gamma' J'}$ ($E_{\gamma J} < E_{\gamma' J'}$) est définie par

$$S_r = \sum_{MM'} C \Psi_{\gamma JM} | \vec{T}_r | \Psi_{\gamma' J' M'})^2 = (\Psi_{\gamma J} || \vec{T}_r || \Psi_{\gamma' J'})^2 \quad (I.15)$$

La force d'oscillateur en absorption à partir du niveau γJ vers le niveau $\gamma' J'$ est donnée par

$$f_{\gamma J \rightarrow \gamma' J'} = 3.0375 \cdot 10^{-6} \frac{\sigma}{g} S_r \quad (I.16)$$

où S_r est exprimée en unité atomique et $g = 2J+1$ représente le poids statistique du niveau inférieur γJ .

σ exprimé en cm^{-1} est le nombre d'ondes de la transition étudiée ; cette valeur est calculée à partir des valeurs théoriques obtenues pour les énergies des deux niveaux

$$\sigma = E_{\gamma' J'} - E_{\gamma J} \quad .$$

Dans le calcul de la force de raie S_r , nous tenons compte explicitement du couplage intermédiaire et du mélange de configurations intracomplexes, puisque S_r fait intervenir les fonctions d'onde réelles $\Psi_{\gamma JM}$ et $\Psi_{\gamma' J' M'}$ et non pas les états de base.

Pour calculer les éléments de matrice de l'opérateur transition T_r entre états Ψ_0 antisymétriques en couplage jj nous avons utilisé le programme de Chang [26] ; ce programme permet d'obtenir sous forme numérique les valeurs des coefficients apparaissant dans le développement de l'élément de matrice $(\Psi_0 | T_r | \Psi'_0)$. Ce développement se met sous la forme d'une combinaison linéaire d'intégrales radiales relativistes monoélectroniques données par :

$$(n\ell j | r | n'\ell' j') = \int_0^\infty r [G_{n\ell j}(r) G_{n'\ell' j'}(r) + F_{n\ell j}(r) F_{n'\ell' j'}(r)] dr \quad (I.17)$$

D.2 Contribution des effets relativistes aux forces d'oscillateur.

L'expression utilisée pour calculer une force d'oscillateur dipolaire électrique (Eq. I.15, I.16) dans un modèle totalement relativiste est formellement identique à celle apparaissant dans un schéma non relativiste. Il faut cependant noter que les fonctions d'onde $\Psi_{\gamma JM}$ figurant dans l'expression de la force de raie S_r sont des fonctions d'onde relativistes, et non pas des solutions plus ou moins exactes de l'équation de Schrödinger. Les effets relativistes apparaissent aussi bien dans les parties angulaires que dans les parties radiales de ces fonctions d'onde. De plus, puisque nous effectuons un calcul a priori ne faisant pas appel aux valeurs expérimentales, le nombre d'ondes de la transition σ figurant dans l'Eq. I.16 est obtenu en calculant de façon totalement relativiste les énergies des niveaux γJ et $\gamma' J'$ intervenant dans la transition. Par conséquent, dans un calcul relativiste des forces d'oscillateur, on peut distinguer trois types différents de contribution :

- effets sur les énergies des niveaux, donc sur le nombre d'onde de la transition ;
- effets sur la partie angulaire des fonctions d'onde associés à une modification du couplage intermédiaire et de l'interaction de configuration ;
- effets sur la partie radiale de l'opérateur transition, modifiant les intégrales radiales $(n\ell j | r | n'\ell' j')$.

Dans la limite non relativiste (cf. A.1.c) on peut écrire :

$$\langle n\ell j | r | n'\ell' j' \rangle = \langle n\ell | r | n'\ell' \rangle + \alpha^2 \Delta r(n\ell j ; n'\ell' j') \dots \quad (\text{I.18})$$

où $\langle n\ell | r | n'\ell' \rangle = \int_0^\infty r R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}(r) dr$.

A l'ordre zéro en α , l'intégrale $\langle n\ell j | r | n'\ell' j' \rangle$ est égale à l'intégrale $\langle n\ell | r | n'\ell' \rangle$ obtenue dans un modèle non relativiste en calculant les fonctions d'onde radiales $R_{n\ell}$ pour le même potentiel central $U(r)$. La correction d'ordre α^2 , Δr dépend des deux "orbitales relativistes" $n\ell j$ et $n'\ell' j'$ considérées, et peut s'écrire comme somme de deux intégrales. La première $\int_0^\infty r F_{n\ell j}^{(1)}(r) F_{n'\ell' j'}^{(1)}(r) dr$ correspond aux "corrections d'opérateur" qui font intervenir les petites composantes $F^{(1)}$; la seconde $\int_0^\infty r [G_{n\ell j}^{(0)}(r) G_{n'\ell' j'}^{(2)}(r) + G_{n\ell j}^{(2)}(r) G_{n'\ell' j'}^{(0)}(r)] dr$ fait apparaître les "effets purement relativistes" associés aux corrections relativistes sur les grandes composantes $G^{(2)}$.

La seconde intégrale joue un rôle prédominant dans la contribution Δr des effets relativistes à l'intégrale radiale de transition. En effet, en analysant de façon détaillée la contribution des effets relativistes aux forces de raies dans la séquence de l'hydrogène, Younger et Weiss [39] ont montré que même pour des ions très fortement chargés les contributions provenant des petites composantes sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles liées aux grandes composantes, ces dernières pouvant différer notablement de la valeur obtenue dans la limite non relativiste (terme $\langle n\ell | r | n'\ell' \rangle$). De plus, Drake [27], étudiant dans l'approximation de Pauli l'importance de la contribution des corrections d'opérateur aux forces de raie des transitions dipolaire électrique d'intercombinaison (transitions $\Delta S \neq 0$), a montré que ces corrections d'opérateur n'apportent aucune contribution dans un calcul

au premier ordre si on utilise l'expression longueur du dipôle pour l'opérateur transition. Un tel traitement perturbatif des effets relativistes néglige totalement les "corrections relativistes" sur la partie radiale des fonctions d'onde, ces corrections pouvant être particulièrement importantes dans l'étude des atomes fortement ionisés. Il est donc possible de penser que les contributions relativistes à l'intégrale radiale de transition sont associées essentiellement aux "corrections de fonction d'onde" et sont par conséquent des corrections dues aux "effets purement relativistes" (cf. §.A.1.c et Réf. 12). L'importance des "effets purement relativistes" limite le domaine d'utilisation de l'approximation de Pauli à l'étude des ions pas trop fortement chargés ($Z \leq 40$).

Chapitre II

REGULARITES OBSERVEES
DANS L'EVOLUTION DE GRANDEURS ATOMIQUES
LE LONG DE SEQUENCES ISOELECTRONIQUES SIMPLES
POUR DES VALEURS EXTREMES DU DEGRE D'IONISATION.

L'intérêt présenté par l'étude systématique de l'évolution des grandeurs atomiques le long de séquences isoélectroniques a été souligné par Edlén [1]. Ce travail, portant essentiellement sur l'analyse des niveaux d'énergie et des longueurs d'onde pour des ions relativement peu chargés, a permis de montrer que ces grandeurs varient très régulièrement en fonction du paramètre $Z^* = Z - s$; Z^* est la charge "effective" du noyau (de charge réelle Z) et s représente l'effet d'écran créé par les électrons des couches internes. Plus récemment Wiese et Weiss [2], dépouillant de très nombreux résultats aussi bien expérimentaux que théoriques concernant les forces d'oscillateur dipolaire électrique pour des atomes légers ($Z \leq 20$) [3, 4], ont montré qu'il existait un certain nombre de régularités dans l'évolution des forces d'oscillateur, au moins pour des degrés d'ionisation pas trop

élevés $I = Z - N + 1 < 15$. Compte tenu de ces régularités il est possible d'obtenir des formules semi-empiriques simples donnant la loi de variation de la force d'oscillateur sous la forme d'un développement suivant les puissances entières de Z . On peut alors apprécier la qualité d'une valeur obtenue pour un ion particulier de la séquence, en étudiant l'écart entre cette valeur et celle prévue par application de la formule semi-empirique. De plus cette formule permet, par interpolation ou extrapolation, d'obtenir des résultats pour des ions non encore étudiés. Pour des ions légers, on peut expliquer l'existence de ces régularités en effectuant un développement en fonction de Z^{-1} selon la méthode introduite par Layzer [28]. Cette méthode, qui traite les corrélations comme une perturbation par rapport à l'interaction électrostatique noyau-électrons est décrite dans le premier paragraphe de ce présent chapitre. Pour des ions lourds ou fortement chargés, les effets relativistes ne peuvent être négligés. Layzer et Bahcall [29] ont montré qu'il est possible de tenir compte simultanément des effets relativistes et des effets de corrélation ; le développement introduit par ces auteurs est présenté dans le deuxième paragraphe. Ce développement peut servir de point de départ à l'analyse de l'évolution des grandeurs atomiques dans les séquences isoélectroniques ; de plus, l'étude des différents termes du développement permet de comparer l'importance respective des effets relativistes et des effets de corrélation. Dans ce chapitre, nous nous limitons à l'étude des séquences "simples" définies par opposition aux séquences "complexes", ces dernières contenant des orbitales de nombre quantique principal supérieur ou égal à trois et au moins deux électrons de valence (ou deux trous

dans une couche complète). L'analyse des phénomènes en apparence anormaux observés dans les séquences "complexes" sera présentée au chapitre suivant. La séquence isoélectronique du bore, complexe fondamental $(n=2)^3$, est un exemple de séquence isoélectronique simple ; par contre la séquence de Al I fait partie des séquences "complexes". Notre travail (cf. Annexe I et III) a permis de montrer que, pour des degrés d'ionisation élevés, les effets relativistes sont prédominants dans les séquences simples mais que effets relativistes et effets des corrélations peuvent être d'une importance comparable dans les séquences complexes.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous montrons comment il est possible d'établir a priori des lois donnant la variation en fonction de Z des forces d'oscillateur dans les deux régions extrêmes de la séquence (charges faibles et charges élevées). Ces critères simples permettent de classer toutes les transitions dipolaires électriques apparaissant entre les niveaux du complexe en différentes catégories correspondant chacune à une évolution bien définie de la force d'oscillateur.

A - DEVELOPPEMENT NON RELATIVISTE. THEORIE DE LAYZER.

A.1 Energies et fonctions d'onde.

La théorie de Layzer [28] permet d'étudier tous les ions appartenant à une séquence isoélectronique comme une entité, plutôt que d'étudier un seul spectre de façon spécifique, mais cette théorie néglige tout effet relativiste y compris l'interaction spin-orbite. L'hamiltonien caractérisant un ion de charge nucléaire Z possédant N électrons s'écrit, en unité atomique, en introduisant les coordonnées réduites $\rho_i = Z r_i$

$$\begin{aligned}
 H(N,Z) &= Z^2 \left[\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta \rho_i^2 - \frac{1}{\rho_i} \right] + Z \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{\rho_{ij}} \quad (\text{II.1}) \\
 &= Z^2 \left\{ H_0(N) + \frac{1}{Z} H_1(N) \right\} .
 \end{aligned}$$

H_0 et H_1 ne dépendant pas de Z sont les mêmes quel que soit l'ion étudié dans une séquence donnée (N fixé). Les fonctions propres de l'hamiltonien $H(N,Z)$ sont obtenues par la théorie des perturbations, en prenant l'hamiltonien hydrogénoïde $H_0(N)$ comme hamiltonien d'ordre zéro. L'interaction coulombienne entre électrons est traitée comme une perturbation, perturbation d'ordre Z^{-1} par rapport à l'hamiltonien d'ordre zéro. Les fonctions propres $\Psi(\gamma)$ et les énergies $E(\gamma)$ sont obtenues sous forme d'un développement suivant les puissances décroissantes de Z

$$\begin{aligned}
 \Psi(\gamma) &= \sum_{p=0}^{\infty} Z^{-p} \Psi_p(\gamma) \quad (\text{II.2}) \\
 E(\gamma) &= Z^2 \left[\sum_{p=0}^{\infty} Z^{-p} E_p(\gamma) \right] = Z^2 [E_0(\gamma) + Z^{-1} E_1(\gamma) + \dots]
 \end{aligned}$$

$$\text{A l'ordre zéro, } E_0(\gamma) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{n_i^2} \quad (\text{II.3})$$

est égal à la valeur de l'énergie dans l'approximation hydrogénoïde et $\Psi_0(\gamma)$ peut être représenté par une combinaison antisymétrisée d'états hydrogénoïdes. $E_0(\gamma)$ ne dépend que du nombre d'occupation q_n de chaque couche de nombre quantique principal n .

Layzer a donné le nom de "complexe" à l'ensemble des états correspondant à un ensemble donné de valeurs des nombres quantiques principaux. Tous les états d'un même complexe sont dégénérés à l'ordre zéro. La notion de "complexe" généralise la notion de configuration introduite dans un traitement conventionnel. Puisqu'aucun effet relativiste n'est inclus dans $H(N,Z)$ les états propres sont des états S L purs dans le schéma de couplage Russell-Saunders.

Au premier ordre de la théorie des perturbations $E_1(\gamma)$ et $\Psi_1(\gamma)$ sont obtenus en diagonalisant la matrice de $H_1(N)$ construite sur tous les états d'un complexe donné. E_1 représente donc l'effet des corrélations intra-complexe (entre tous les états du complexe considéré).

Au second ordre de la théorie des perturbations $E_2(\gamma)$ et $\Psi_2(\gamma)$ tiennent compte explicitement des interactions entre états appartenant à des complexes différents (corrélations extra-complexe).

A.2 Transitions dipolaires électriques.

Le nombre d'ondes d'une transition dipolaire électrique s'effectuant entre les niveaux $\Psi(\gamma)$ et $\Psi(\gamma')$ d'énergie $E(\gamma)$ et $E(\gamma')$

$$(E(\gamma) > E(\gamma')) \text{ est donné par } \sigma = E(\gamma) - E(\gamma') = Z^2 \left[\sum_{p=0}^{\infty} \Delta E_p Z^{-p} \right]$$

où $\Delta E_p = E_p(\gamma) - E_p(\gamma')$ (II.4)

Lorsque les interactions entre états appartenant à des complexes différents sont faibles, on peut définir une variation du nombre quantique principal Δn pour l'électron "actif" dans la transition. La dépendance en fonction de Z du nombre d'ondes de la transition étudiée n'est pas la même pour une transition intracomplexe ou extracomplexe

$$\begin{aligned} \sigma &= \Delta E_1 Z + \Delta E_2 + \Delta E_3 Z^{-1} + \dots \text{ pour } \Delta n=0 : \text{ transition intracomplexe} \\ \sigma &= \Delta E_0 Z^2 + \Delta E_1 Z + \Delta E_2 + \dots \text{ pour } \Delta n \neq 0 : \text{ transition extracomplexe} \end{aligned}$$

(II.5)

Les positions relatives des différents niveaux appartenant au même complexe dépendent essentiellement de l'ordre de grandeur des effets de corrélation intracomplexe.

Pour une transition dipolaire électrique s'effectuant entre deux termes $\gamma S L$ et $\gamma' S' L'$ de même multiplicité ($S=S'$) la force de raie peut s'écrire (cf. Eq. I.15)

$$S_r = \langle \Psi_{(\gamma S L)} || \vec{r} || \Psi_{(\gamma' S' L')} \rangle^2 = S_0 Z^{-2} + S_1 Z^{-3} + \dots \text{ pour } \Delta S=0$$

(II.6)

si bien que la force d'oscillateur (cf. Eq. I.16) varie comme

$$\begin{aligned} f &= f_1 Z^{-1} + f_2 Z^{-2} + \dots \text{ si } \Delta n=0 \text{ et } \Delta s=0 \\ f &= f_0 + f_1 Z^{-1} + f_2 Z^{-2} + \dots \text{ si } \Delta n \neq 0 \text{ et } \Delta s=0 \end{aligned}$$

(II.7)

Dans un modèle non relativiste une transition dipolaire électrique intracomplexe s'effectuant sans changement du nombre quantique n ,

$\Delta n=0$, tend vers zéro comme $1/Z$ pour les ions très chargés de la séquence ; par contre pour une transition extracomplexe $\Delta n \neq 0$, f tend vers une valeur limite. Les équations (II.7) constituent le fondement de toute analyse - en particulier sous forme graphique - étudiant de façon systématique l'évolution des forces d'oscillateur des transitions dipolaire électrique dans les séquences isoélectroniques.

Il faut noter que, en réalité, le modèle de Layzer ne permet pas d'étudier des ions lourds ou fortement chargés car les effets relativistes sont totalement négligés ; pour de tels ions en particulier le couplage IS cesse d'être valable et des raies d'intercombinaison apparaissent. Si on traite l'interaction spin-orbite comme une perturbation (variant comme Z^4 [5]) par rapport à l'interaction électrostatique (proportionnelle à Z) - c'est-à-dire comme une perturbation couplant deux niveaux de même moment angulaire total J , mais correspondant à des termes IS différents - on peut écrire

$$S_r = S_0 Z^4 + S_1 Z^3 + \dots \quad \text{pour } \Delta S \neq 0 \quad (\text{II.8})$$

si bien qu'en première approximation

$$\begin{aligned} f &\approx f_1 Z^5 && \text{pour } \Delta n=0 \text{ et } \Delta S \neq 0 \\ f &\approx f_0 Z^6 && \text{pour } \Delta n \neq 0 \text{ et } \Delta S \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Le développement de Layzer décrit ci-dessus permet d'obtenir simplement des informations qualitatives portant sur la structure des spectres et l'évolution le long d'une séquence donnée. Ainsi l'étude des niveaux d'énergie appartenant au complexe $(n=2)^3$ de la séquence du bore fait apparaître, au moins pour de faibles valeurs du numéro atomique,

un groupement des niveaux suivant les trois configurations non relativistes : $2s^2 2p$, $2s 2p^2$ et $2p^3$. Dans chacune des configurations, la structure en multiplet LS est parfaitement visible (cf. Annexe I - Fig. 1). Ce développement permet également de prévoir la dépendance en fonction de Z du nombre d'ondes des transitions dipolaire électrique intracomplexe ($\sigma \propto Z$) et des forces d'oscillateur correspondantes ($f \propto Z^{-1}$ pour une transition s'effectuant entre termes appartenant à une même multiplicité et $f \propto Z^5$ pour une transition d'intercombinaison). Les hypothèses sur lesquelles se base l'établissement de la théorie de Layzer, limitent le domaine de validité de ces lois simples. D'une part, puisqu'il s'agit d'un modèle non relativiste, ces lois ne permettent d'étudier que des ions faiblement chargés, c'est-à-dire le début d'une séquence isoélectronique donnée. D'autre part, au premier ordre, seuls les effets de corrélations intracomplexe sont introduits ; or, pour des atomes neutres ou des ions très faiblement chargés, les effets de corrélation extracomplexe (terme $E_2(\gamma)$) peuvent être très importants, des termes Russell-Saunders de même nom mais appartenant à des complexes différents pouvant avoir des énergies très voisines. Nous reviendrons sur ces phénomènes dans la suite de notre exposé (cf. Chapitre III).

B - DEVELOPPEMENT RELATIVISTE. THEORIE DE LAYZER ET BAHCALL.

B.1 Energies et fonctions d'onde.

Pour tenir compte explicitement de l'influence des effets relativistes dans une séquence isoélectronique, Layzer et Bahcall [29] ont généralisé au cas relativiste la méthode précédente. L'hamiltonien considéré est non plus l'hamiltonien de Schrödinger, mais celui de Breit-Dirac H_{BD} (Eq. I.9). Une telle théorie permet d'évaluer la contribution des effets relativistes pour des atomes à plusieurs électrons et des atomes fortement ionisés et permet d'inclure des contributions faibles, d'un ordre de grandeur comparable au Lambshift. Les solutions de l'équation de Breit-Dirac sont obtenues par la méthode des perturbations en prenant comme hamiltonien d'ordre zéro H_0 une somme de N hamiltoniens de Dirac hydrogénoïdes (cf. Eq. I.10 pour laquelle $U(r_i) \equiv \frac{Ze}{r_i}$). Dans ce cas H_1 se réduit au seul terme d'interaction coulombienne entre électrons. H_B désigne l'interaction de Breit

$$H_{BD} = H_0 + H_1 + H_B \quad . \quad (II.10)$$

Pour étudier l'influence des effets relativistes il est nécessaire d'étudier la dépendance de H_{BD} en fonction des puissances successives de α la constante de structure fine. D'autre part, pour analyser l'évolution des effets de corrélation le long d'une séquence isoélectronique, il faut étudier la dépendance de H_{BD} en fonction des puissances de Z ; une analyse détaillée du développement relativiste suivant les puissances de Z est donnée par Doyle [30].

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la limite non relativiste de l'équation de Dirac dans le cas d'un potentiel central $U(r)$ quelconque (§.A.1.c) ; nous avons pu montrer que cette équation peut être développée suivant les puissances croissantes de α^2 . Dans le cas particulier d'un potentiel hydrogénoïde, nous devons étudier la dépendance en Z de l'hamiltonien de Dirac.

B.1.a Interactions monoélectroniques.

Dans le cas d'un potentiel central hydrogénoïde, l'équation de Dirac $h_D |\varphi\rangle = \epsilon |\varphi\rangle$ est équivalente au système suivant (cf. Eqs. I.1 à I.4)

$$\begin{aligned} \alpha^{-1} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \varphi_2 + \left(\alpha^{-2} - \epsilon - \frac{Z}{r} \right) \varphi_1 &= 0 \\ \alpha^{-1} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \varphi_1 + \left(\alpha^{-2} + \epsilon - \frac{Z}{r} \right) \varphi_2 &= 0 \end{aligned} \quad . \quad (II.11)$$

Ici nous utilisons les unités atomiques et la vitesse de la lumière C est reliée à la constante de structure fine α par la relation $\alpha C \equiv 1$. Nous limitons notre étude aux états d'énergie positive.

En utilisant les coordonnées réduites $r = Z^{-1} \rho$, $\vec{p} = Z \vec{\pi}$, $\epsilon = \alpha^{-2} \bar{\epsilon}$ et en posant respectivement pour les grandes et petites composantes $\varphi_1 = \bar{\varphi}_1$, $\varphi_2 = Z\alpha \bar{\varphi}_2$ on obtient le système suivant

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \bar{\varphi}_2 + \left[(1 - \bar{\epsilon}) - \frac{Z^2 \alpha^2}{\rho} \right] \bar{\varphi}_1 &= 0 \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \bar{\varphi}_1 + \left[(1 + \bar{\epsilon}) - \frac{Z^2 \alpha^2}{\rho} \right] \bar{\varphi}_2 &= 0 \end{aligned} \quad . \quad (II.12)$$

La dépendance en Z de l'équation de Dirac apparaît uniquement dans la combinaison $(Z\alpha)^2$. Les fonctions propres $\bar{\varphi}_1$ et $\bar{\varphi}_2$ et

l'énergie $\bar{\varepsilon}$ peuvent être obtenues sous forme d'un développement suivant les puissances croissantes de $(Z\alpha)^2$, les coefficients de ce développement $(\bar{\varphi}_i^{(p)})$ et $\varepsilon^{(p)}$ étant indépendants de $Z\alpha$

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varphi}_i &= \sum_{p=0}^{\infty} (Z\alpha)^{2p} \bar{\varphi}_i^{(p)} & \text{où } i = 1, 2 \\ \bar{\varepsilon} &= \sum_{p=0}^{\infty} (Z\alpha)^{2p} \varepsilon^{(p)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.13})$$

Dans le cas d'un potentiel hydrogénoïde, pour les états du spectre discret, l'énergie $\bar{\varepsilon}$ ne dépend que de la valeur du nombre quantique principal n et du moment angulaire total j ; $\bar{\varepsilon}$ est donnée par la formule de Sommerfeld :

$$\bar{\varepsilon}_{nk} = \left[1 + (Z\alpha)^2 / (n - k + \sqrt{k^2 - Z^2\alpha^2})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

où $k = |\kappa| = j + 1/2$.

Les premiers termes du développement de l'énergie monoélectronique $\bar{\varepsilon}$ en fonction de $(Z\alpha)^2$ sont les suivants :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{nk}^{(0)} &= 1 && \text{énergie de masse de l'électron ;} \\ \varepsilon_{nk}^{(1)} &= -\frac{1}{2n^2} && \text{énergie hydrogénoïde non relativiste ;} \\ \varepsilon_{nk}^{(2)} &= -\frac{1}{2n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) && \text{contribution de l'interaction spin-orbite,} \\ &&& \text{des termes de Darwin et de masse.} \end{aligned}$$

Dans ce qui suit nous ne tiendrons pas compte de l'énergie de masse des électrons, ce terme étant constant pour tous les niveaux d'énergie de tous les ions appartenant à une séquence isoélectronique donnée.

Les valeurs propres de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 sont, en

unité atomique, égales à

$$E_0 = \alpha^{-2} \sum_{i=1}^N \bar{\epsilon}_{n_i k_i} \quad (\text{II.15})$$

E_0 ne dépend que des nombres d'occupation q_{nj} des "orbitales relativistes" définies par les nombres quantiques n et j , notées (n, j) . Remarquons que, à cause de la dégénérescence de l'énergie $\bar{\epsilon}_{nk}$ vis-à-vis du nombre quantique l , $q_{nj} \leq 2(2j+1)$ pour $j \leq n - \frac{3}{2}$ et $q_{nj} \leq (2j+1)$ pour $j = n - \frac{1}{2}$. Nous notons par $\pi_p(n_p, j_p)^{q_{n_p j_p}}$ l'ensemble des états dégénérés à l'ordre zéro ; ces états constituent un "complexe relativiste" ce dernier étant un sous-ensemble du complexe de Layzer. La parité π , le moment angulaire total J et sa projection M sont des nombres quantiques exacts car associés à des opérateurs commutant avec H_{BD} .

B.1.b) Interactions biélectroniques.

Dans le modèle étudié $(H_1 + H_B)$ est traité comme une perturbation par rapport à H_0 . En utilisant les mêmes coordonnées réduites que celles utilisées précédemment on peut écrire [30]

$$(H_1 + H_B) = Z^{-1} \bar{H}_1 \times (Z\alpha)^2 \quad (\text{II.16})$$

où \bar{H}_1 ne dépend de Z que par l'intermédiaire de la quantité $(Z\alpha)^2$, et Z^{-1} apparaît comme le paramètre naturel dans un développement donnant les ordres successifs de perturbation. Remarquons que H_B est d'ordre $(Z\alpha)^2$ par rapport à H_1 . Au premier ordre les fonctions propres et les énergies sont obtenues en diagonalisant la matrice de $(H_1 + H_B)$ construite sur tous les états appartenant à un même "complexe relativiste". Puisque Z apparaît dans chaque élément de cette matrice

avec des puissances différentes, il n'est pas possible de mettre au préalable Z en facteur ; il est alors nécessaire de diagonaliser la matrice explicitement pour chaque ion de la séquence.

Dans un calcul au second ordre il faut tenir compte des corrélations entre "complexes relativistes" différents ; remarquons que des "complexes relativistes" distincts peuvent correspondre au même complexe au sens habituel du terme.

Dans la pratique l'utilisation de la méthode de Layzer et Bahcall n'est applicable que dans le cas des séquences comportant un nombre restreint d'électrons ($N \leq 10$). Doyle [30] a donné l'expression des éléments de matrice de l'opérateur H_{BD} pour les ions ayant au plus dix électrons répartis dans les couches $n=1$ et $n=2$; le développement de ces éléments de matrice contient uniquement les termes Z^2 , Z , $(Z\alpha)^2 Z^2$ et $(Z\alpha)^2 Z$. Pour des séquences très simples (He, Li et Be), il est possible de calculer explicitement les corrections relativistes à des ordres de perturbation plus élevés [31]. Un complexe ne comportant que quelques électrons optiques dans une couche n ($q_n \ll 2n^2$) correspond à un grand nombre d'états ; dans un tel cas l'utilisation de la méthode de Layzer et Bahcall conduit à des calculs très sophistiqués. Ainsi, par exemple, dans le complexe fondamental de la séquence de Al I, complexe $(n=3)^3$, il y a 22 états impairs de moment angulaire total $J=3/2$.

Cependant l'utilisation de la méthode introduite par Layzer et Bahcall permet d'analyser de façon qualitative comment se réorganise le

spectre des niveaux d'énergie dans une séquence donnée. En effet, l'énergie d'un niveau γJ peut être écrite sous la forme d'un double développement suivant les puissances de Z^{-1} et $(Z\alpha)^2$ associées respectivement aux effets de corrélation et aux effets relativistes.

$$E(\gamma J) = Z^2 \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} A_{qp}(\gamma J) (Z\alpha)^{2q} Z^{-p} \quad . \quad (\text{II.17})$$

Dans ce développement, l'énergie de masse $N m c^2$ est exclue. Les coefficients A_{qp} varient lentement avec Z . Pour $q=0$ les coefficients A_{0p} sont identiques aux coefficients $E_p(\gamma)$ (Eq. II.2) obtenus dans un traitement non relativiste ; ils peuvent être identifiés de la façon suivante

- A_{00} énergie hydrogénoïde du complexe considéré,
- A_{01} interaction électrostatique entre états de ce complexe,
- A_{02} interaction électrostatique avec des états appartenant à un autre complexe.

Pour $p=0$ et $q \gg 1$ les coefficients A_{q0} correspondent aux contributions des opérateurs relativistes monoélectroniques (Eq. II.15), en particulier A_{10} traduit les effets de l'interaction spin-orbite, du terme de Darwin et de la correction de masse.

Les coefficients A_{qp} , pour q et p non nuls, introduisent simultanément les effets relativistes et les corrélations. Ainsi A_{11} tient compte de la contribution des interactions magnétiques à deux particules - interactions spin-spin, spin-autre-orbite, orbite-orbite - calculée au premier ordre de la théorie des perturbations en tenant compte de tous les états appartenant au complexe considéré.

L'importance relative des différents termes apparaissant dans le développement (II.17) dépend de l'ordre de grandeur de la valeur de Z étudiée. Pour les premiers ions d'une séquence donnée, $Z^2 \alpha^2 \ll 1$; par conséquent les termes A_{0p} (et éventuellement A_{10}) sont prédominants : c'est le cas du couplage Russell-Saunders pur (et éventuellement du couplage intermédiaire) en présence d'interactions de configuration intra- et extracomplexe. Pour les ions fortement chargés, les effets relativistes (termes A_{q0}) peuvent devenir d'un ordre de grandeur comparable, voire supérieur, aux contributions A_{00} et A_{01} ; on est en présence d'un couplage jj , faisant interagir fortement des états appartenant au même complexe relativiste (cf. §.III.C.1). Ainsi on peut grossièrement distinguer trois zones différentes dans l'étude de l'évolution d'une grandeur atomique dans une séquence isoélectronique. Le paramètre considéré comme variable est le degré d'ionisation $I = Z - N + 1$:

pour $I \lesssim I_0$ les effets des corrélations dominant,

pour $I \gtrsim I_1$ les effets relativistes sont les plus importants.

Dans la zone intermédiaire, les deux effets apparaissent de façon compétitive. Pour des séquences simples, comme la séquence de BI , on peut estimer que I_0 est voisin de 10 et que $I_1 - I_0$ est du même ordre de grandeur. En fait, nous verrons dans le Chapitre III que pour des séquences plus complexes, comme dans le cas de la séquence de AlI , effets relativistes et effets de corrélation peuvent rester d'une importance comparable même pour des degrés d'ionisation très élevés ($I \sim 80$).

B.2 Spectres d'énergie pour les ions fortement chargés.

Pour des degrés d'ionisation suffisamment élevés, les niveaux d'énergie appartenant au complexe fondamental se regroupent, le terme A_{00} devenant prédominant. Pour les séquences isoélectroniques possédant un petit nombre d'électrons, ce regroupement se produit pour des degrés d'ionisation peu élevés ($I=4$ dans la séquence de B I et $I=6$ dans la séquence de Al I). Pour des séquences isoélectroniques associées à des atomes lourds ce groupement a lieu pour des degrés d'ionisation beaucoup plus élevés ; ceci est dû à la faible valeur de la différence $[\bar{n}^2 - (n+1)^{-2}]$ entre les énergies de deux couches voisines, pour des couches de nombre quantique principal n grand. Ainsi dans la séquence de Ag I ($N=47$), la configuration $4d^{10}5s$ a une énergie inférieure à celle de la configuration $4d^9 4f^2$ pour des ions de charge nucléaire $Z \lesssim 85$ [32].

Pour les séquences isoélectroniques comportant un petit nombre d'électrons, les niveaux appartenant au complexe fondamental se groupent en "multiplets" pour des valeurs du degré d'ionisation supérieures à quarante environ. En effet, on assiste à l'apparition de la structure du "complexe relativiste" (§.II.B.1.a) le terme A_{10} correspondant aux opérateurs monoélectroniques relativistes devenant important. Cette restructuration apparaît de façon évidente dans l'étude de la séquence de B I (Annexe I, Fig. 1) où l'on voit apparaître quatre groupes de niveaux équidistants associés aux "complexes relativistes" $(2,1/2)^3$, $(2,1/2)^2(2,3/2)$, $(2,1/2)(2,3/2)^2$ et $(2,3/2)^3$. Une telle structure

avait déjà été signalée dans l'étude des niveaux les plus profonds de la séquence de Mg I (complexe $(n=3)^2$). Dans ce travail, effectué par Cheng et Johnson [33], on voit apparaître une levée de dégénérescence entre les niveaux appartenant aux quatre "complexes relativistes" $(3,1/2)^2$ et $(3,1/2)(3,3/2)$, $(3,1/2)(3,5/2)$ et $(3,3/2)^2$.

Les états appartenant à un même "complexe relativiste" sont dégénérés dans le modèle hydrogénoïde relativiste qui ne tient compte que des seules interactions monoélectroniques. La levée de la dégénérescence entre les niveaux appartenant à un même "complexe relativiste" est due aux interactions biélectroniques qui couplent différents états du "complexe relativiste" (essentiellement l'interaction électrostatique - terme A_{01} - et les interactions magnétiques - terme A_{11} -).

C - EVOLUTION DES FORCES D'OSCILLATEUR DIPOLAIRE ELECTRIQUE.

Les effets relativistes peuvent apporter trois types différents de contribution aux forces d'oscillateur dipolaire électrique (énergie, parties angulaire et radiale des fonctions d'onde) (cf. §.I.D.2).

Dans ce paragraphe nous allons montrer qu'en étudiant successivement ces trois types de contribution, il est possible de prévoir de façon qualitative comment varient en fonction de Z les forces d'oscillateur pour les ions très chargés. Nous limitons notre étude à l'analyse des transitions intracomplexes, c'est-à-dire aux transitions que nous avons étudiées pour les séquences de B I et de Al I.

C.1 Nombre d'ondes pour les transitions intracomplexe.

Cas des degrés d'ionisation élevés.

Nous considérons une transition dipolaire électrique s'effectuant entre deux niveaux γJ et $\gamma'J'$, d'énergie $E(\gamma J)$ et $E(\gamma'J')$ ($E(\gamma J) > E(\gamma'J')$) appartenant au même complexe. Le nombre d'ondes de la transition σ s'écrit, en utilisant le développement de Layzer et Bahcall (§.I.B.1.b)

$$\sigma = E(\gamma J) - E(\gamma'J') = Z^2 \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \Delta A_{qp} (Z\alpha)^{2q} Z^{-p} \quad (\text{II.18})$$

où $\Delta A_{qp} = A_{qp}(\gamma J) - A_{qp}(\gamma'J')$.

Pour une transition intracomplexe $\Delta A_{00} = 0$; la compétition entre effets relativistes et corrélations est particulièrement importante. Lorsque le mélange entre états appartenant à des configurations différentes (mais appartenant au même complexe) est faible, et lorsque le couplage jj est une bonne approximation, on peut définir des nombres quantiques j individuellement pour chacune des orbitales associées aux deux niveaux γJ et $\gamma'J'$. Dans ce cas on peut considérer l'électron "actif" au cours de la transition et définir pour cet électron le changement Δj du moment angulaire total. Le comportement du nombre d'ondes σ (ordre de grandeur et variation en fonction de Z) est fondamentalement différent pour des transitions $\Delta j = 0$ et $|\Delta j| = 1$, au moins pour des valeurs de Z suffisamment élevées. En effet pour des transitions intracomplexe de type $\Delta j = 0$ les termes ΔA_{q0} $q > 1$ s'annulent, l'énergie relativiste monoélectronique ne dépendant dans l'approximation hydrogénoïde que de la valeur des nombres quantiques n

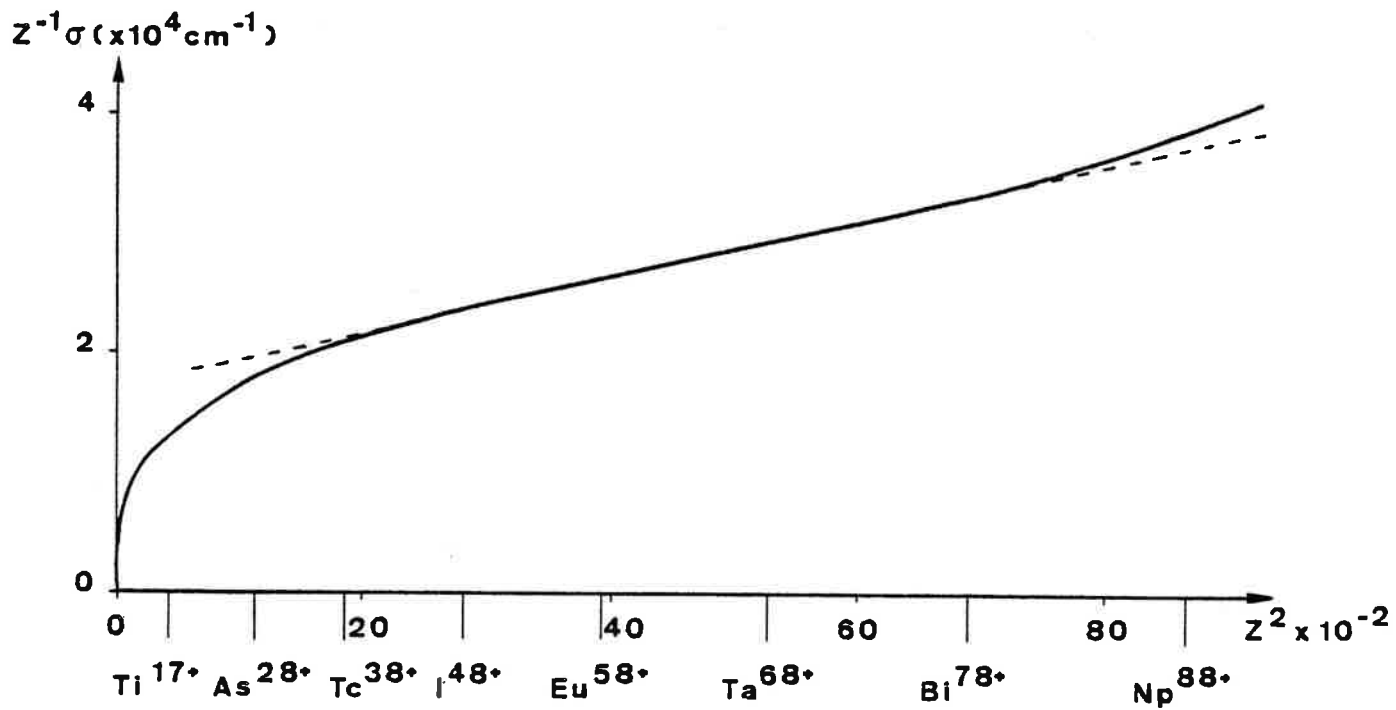


Figure 1 : Nombre d'ondes de la transition $\Delta j=0$
 $\{(p_{-}^2)_0; s\} 4P_{1/2} - \{p_{-}; (s^2)\} 2P_{1/2}$ dans la séquence du bore.

et j . Dans la mesure où les corrélations extracomplexe sont faibles on peut écrire pour une transition apparaissant dans un complexe relativiste :

$$\sigma \simeq \Delta A_{01} Z + \Delta A_{11} \alpha^2 Z^3 + \dots \quad \Delta n=0 \text{ et } \Delta j=0 \quad . \quad (\text{II.19})$$

La Figure 1 présente la variation le long de la séquence de B I du nombre d'ondes de la transition apparaissant entre les niveaux $\{(p_-^2)_0; s\} 4P_{1/2}$ et $\{p_-; (s)^2\} 2P_{1/2}$. Nous renvoyons à l'Annexe I pour ce qui concerne la notation des niveaux étudiés. Pour cette transition nous donnons la variation de σZ^{-1} en fonction de Z^2 . Pour des degrés d'ionisation compris entre 50 et 80, σ varie linéairement en fonction de Z^3 : les interactions magnétiques jouent donc un rôle prédominant dans cette zone. Remarquons que les calculs effectués dans notre travail utilisent la méthode RELAC ; les fonctions d'onde d'ordre zéro ne sont pas des fonctions d'onde hydrogénoïdes mais correspondent à un potentiel central $U(r)$ non hydrogénoïde. Ce potentiel introduit de façon implicite [8] certains effets de corrélation - en particulier des effets de corrélation extracomplexe non introduits dans le schéma de Layzer et Bahcall - par un simple calcul au premier ordre. Ces effets de corrélations apparaissent de façon significative pour les premiers ions de la séquence où la courbe calculée s'écarte fortement de la courbe "semi-empirique" donnée par l'équation II.19 ; cet écart provient essentiellement du terme ΔA_{02} . Pour des degrés d'ionisation très élevés $I > 80$, σ croît plus vite que Z^3 ; en fait, les fonctions d'onde d'ordre zéro n'étant pas hydrogénoïdes, il apparaît une contribution variant en Z^4 associée aux interactions relativistes monoélectroniques (terme ΔA_{10}).

Pour des transitions s'effectuant entre "complexes relativistes" différents, la variation du nombre d'onde σ est beaucoup plus compliquée du fait de la présence simultanée des contributions relativistes correspondant aux opérateurs mono- et bi-électroniques ; pour des degrés d'ionisation moyennement élevés, ces deux types d'interactions peuvent apporter des contributions d'un ordre de grandeur comparable :

$$\sigma \simeq \Delta A_{01} Z + \Delta A_{11} \alpha^2 Z^3 + \Delta A_{10} \alpha^2 Z^4 + \dots \quad \Delta n=0 \text{ et } |\Delta j|=1 \quad . \quad (\text{II.20})$$

La Figure 2 présente la variation le long de la séquence de B I du nombre d'ondes de la transition $\{p_-(s^2)\}^2 P_{1/2} - \{(p_+p_-)1; s\}^2 S_{1/2}$; nous donnons la variation de σZ^{-1} en fonction de Z^3 . Pour des degrés d'ionisation élevés σ croît très rapidement, comme Z^4 ; de plus les nombres d'ondes des transitions $|\Delta j|=1$ sont beaucoup plus grands que ceux des transitions $\Delta j=0$. Pour les deux transitions présentées dans les Figures 1 et 2, il existe un facteur dix entre les ordres de grandeur des nombres d'ondes.

C.2 Couplage intermédiaire. Mélange de configurations.

C.2.a) Evolution du couplage LS \rightarrow jj .

Dans la mesure où la notion de configuration a un sens - c'est-à-dire pour des ions pas trop fortement chargés - le couplage pour les niveaux d'une configuration donnée évolue progressivement du schéma de couplage LS vers le schéma de couplage jj . En effet, lorsque Z croît, l'interaction spin-orbite, qui varie comme $\alpha^2 Z^4$, devient plus

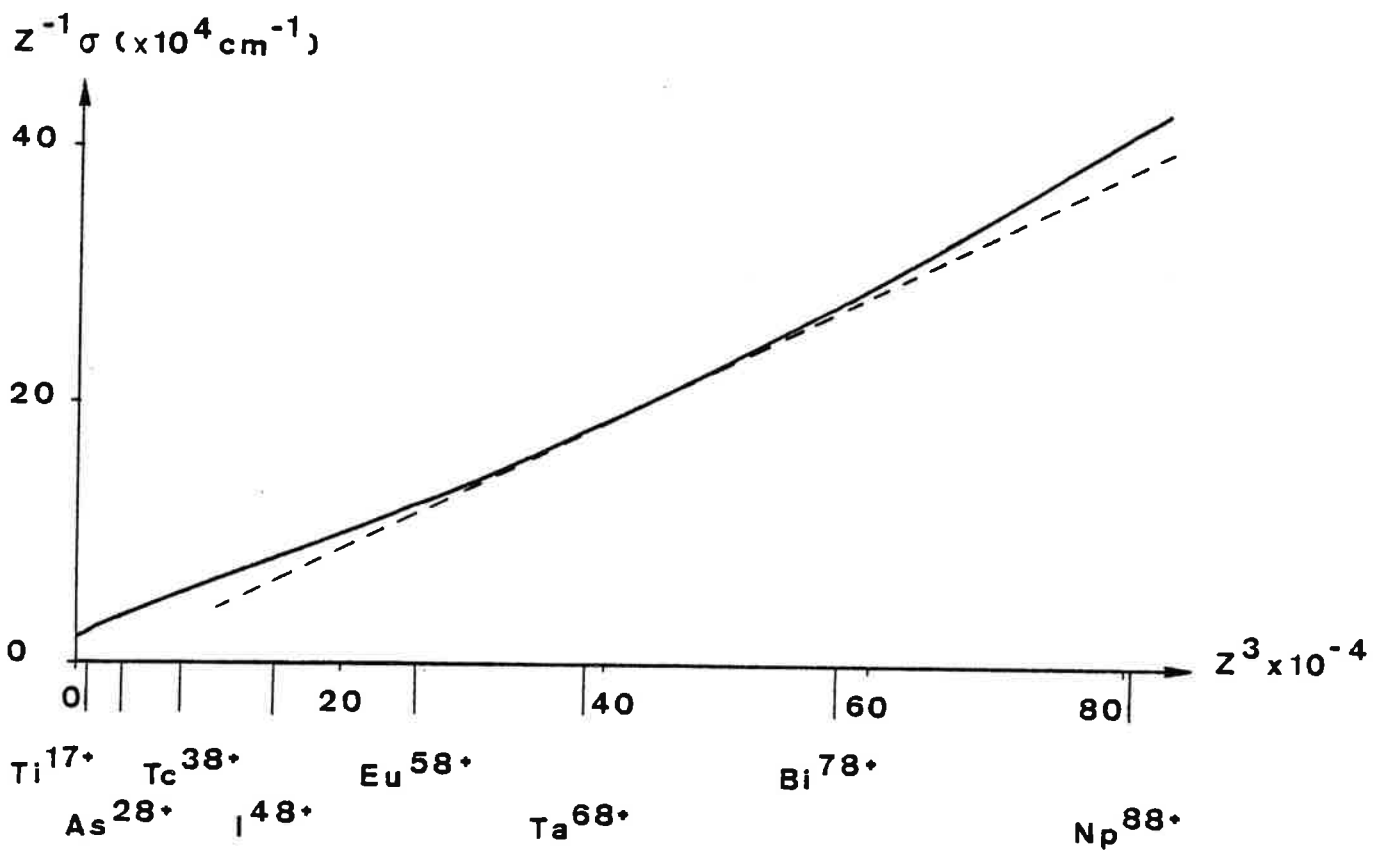


Figure 2 : Nombre d'ondes de la transition $|\Delta j|=1$
 $\{p_-(s^2)\} 2P_{1/2} - \{(p_+p_-)1; s\} 2S_{1/2}$ dans la séquence du bore.

importante que l'interaction électrostatique qui ne croît que comme Z . Ainsi le schéma de couplage Russell-Saunders permet de caractériser les niveaux des ions faiblement chargés, au moins pour des séquences isoélectroniques associées à des atomes pas trop lourds.

En fait, le long d'une séquence isoélectronique donnée, le changement de schéma de couplage peut varier plus ou moins rapidement selon la configuration considérée. Lin, Fielder et Armstrong [34] ont analysé en détail l'évolution du couplage intermédiaire dans les configurations excitées de la séquence de l'argon [34] ; ces configurations sont bien isolées tout le long de la séquence et leur étude est équivalente à celle d'un système à deux électrons. Ainsi, pour la configuration $3p^5 3d$, le schéma de couplage LS est bien adapté à l'étude des premiers ions de la séquence et on observe un passage lent vers le schéma de couplage jj quand le degré d'ionisation croît. Par contre, pour la configuration $3p^5 4d$, le schéma de couplage jj est atteint très rapidement dès l'ion V^{5+} . La différence dans le comportement de ces deux configurations provient essentiellement du fait que les orbitales apparaissant dans la configuration $3p^5 3d$ possèdent le même nombre quantique principal $n=3$, ce qui n'est pas le cas pour la configuration $3p^5 4d$. Dans cette dernière configuration le recouvrement entre les orbitales 3p et 4d est très faible, si bien que l'interaction électrostatique est négligeable devant l'interaction spin-orbite.

C.2.b) Spectres à plus de deux électrons optiques.

"Méthode du passage adiabatique".

Avant de discuter de l'évolution de grandeurs atomiques le long d'une séquence isoélectronique, il faut être en mesure de suivre sans ambiguïté et de façon continue un niveau donné tout au long de la séquence. Pour les spectres à un ou deux électrons optiques ceci peut se faire facilement lorsque le mélange de configurations est négligeable ; dans ce cas il suffit d'étudier l'état de couplage intermédiaire présent dans chacune des configurations étudiées, les schémas de couplage (LS et jj) étant parfaitement définis. On peut alors affecter un nom LS (ou bien jj) au niveau concerné, ce nom correspondant à l'état LS (ou jj) ayant le poids maximum dans le développement de la fonction d'onde réelle.

Dans le cas des spectres ayant plus de deux électrons optiques, une telle méthode d'identification n'est plus possible. En effet la définition d'un schéma de couplage LS (ou jj) n'est pas unique et il faut effectuer un choix, en général arbitraire, quant à la façon de coupler entre eux les différents moments angulaires permettant de parvenir à un état où les nombres quantiques L S J M (ou J M) sont parfaitement définis.

La seule façon de suivre sans ambiguïté un niveau tout au long de la séquence est la "méthode de passage adiabatique" présentée dans l'Annexe I (§.3.3) ; nous en rappelons ici brièvement le principe. Pour un ion donné, tous les niveaux associés à des mêmes valeurs de la parité

π et du moment angulaire total J , sont classés par ordre d'énergie croissant. Le i ème niveau correspondant à un couple (π, J) donné est parfaitement déterminé pour n'importe quel ion de la séquence et peut par conséquent être suivi tout au long de la séquence. Si pour ce i ème niveau on analyse l'état de couplage correspondant d'une part au cas de l'atome neutre, d'autre part à celui de l'ion le plus fortement chargé étudié, on peut, en utilisant respectivement des schémas de couplage LS et jj, donner deux noms permettant de caractériser ce niveau. Le premier nom (LS) est adapté au cas des ions peu chargés, le second (jj) au cas des atomes très ionisés. Ces deux noms n'ont en général aucun sens pour des valeurs intermédiaires du degré d'ionisation, puisque dans ce cas l'état de couplage réel est un état de couplage intermédiaire.

C.2.c) Mélange de configurations.

Pour les spectres correspondant à une valeur intermédiaire du degré d'ionisation, effets relativistes et effets de corrélation sont d'un ordre de grandeur comparable, si bien que la notion de configuration disparaît totalement et que seule subsiste la notion de complexe. Ainsi, pour les éléments de la première ligne du tableau périodique (lithium au fluor) le complexe fondamental est du type $(n=2)^{q_2}$, avec $2 \leq q_2 \leq 6$; dans ce complexe les configurations $2s^2 2p^k$ et $2p^{k+2}$ se mélangent fortement et doivent être considérées comme une seule entité. Pour ces séquences, niveaux d'énergie et forces d'oscillateur dipolaire électrique, dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique ont été calculés de façon systématique par Cheng, Kim et

Desclaux [35] en utilisant la méthode Dirac-Hartree-Fock multiconfigurationnelle et en traitant simultanément toutes les interactions entre les configurations $2s^n 2p^m$.

Pour les spectres fortement ionisés les mélanges de configurations restent particulièrement importants pour des configurations appartenant au même "complexe relativiste". Ainsi dans l'étude de la séquence de Be I, complexe $(n=2)^2$, Kim et Desclaux [36] ont montré que le mélange entre les "configurations relativistes" $(2s_{1/2})^2$ et $(2p_{1/2})^2$ restait important (~15%) et à peu près constant tout au long de la séquence ; par contre le mélange $(2s_{1/2})^2 - (2p_{3/2})^2$ diminue très rapidement dans la séquence. Une propriété analogue a été observée dans l'étude du complexe $(n=3)^2$ de la séquence de Mg I [19 et 33].

C.3 Partie radiale de l'opérateur transition.

C.3.a) Effets relativistes "directs".

Le calcul de la force de raie utilisant l'expression longueur du dipole fait intervenir des intégrales radiales du type $(nlj|r|n'l'j')$ (cf. §.I.D.1). Les fonctions d'onde radiales étant calculées dans un schéma totalement relativiste, on peut écrire le développement suivant, du type développement de Layzer et Bahcall

$$(nlj|r|n'l'j') = \frac{1}{Z} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} R_{qp} (Z\alpha)^{2q} Z^{-p} \quad . \quad (\text{II.21})$$

Remarquons que, lorsque les orbitales relativistes sont obtenues dans un modèle hydrogénoïde, les coefficients R_{qp} pour $p > 1$ s'annulent,

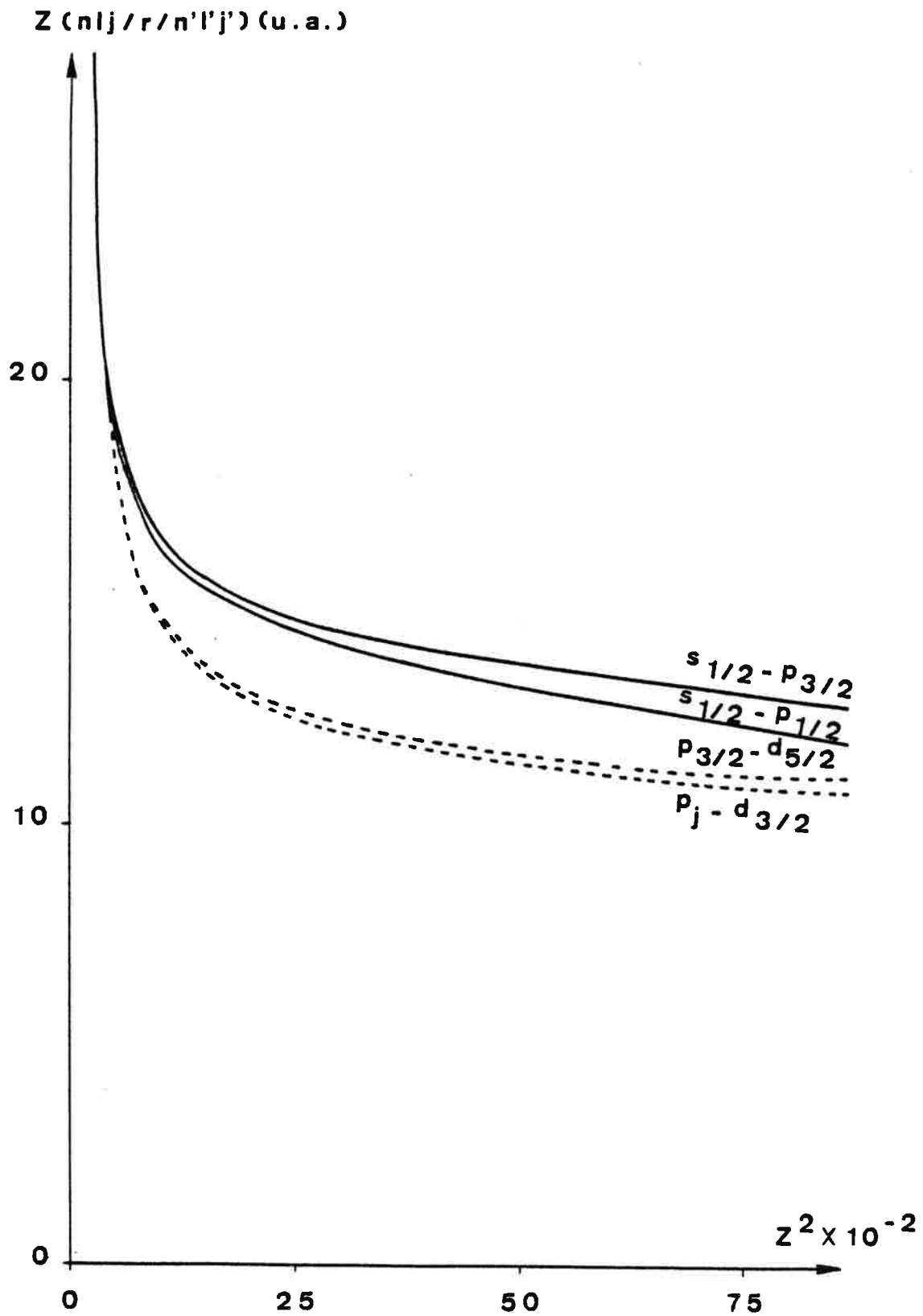


Figure 3 : Intégrales radiales $(l_j|r|l'_j)$ dans la séquence de l'aluminium $n = n' = 3$ (notées $l_j - l'_j$).

Z n'apparaissant dans le développement des fonctions d'onde radiales que dans la quantité $(Z\alpha)^2$ (cf. §.II.B.1.a). Dans notre travail, utilisant la méthode RELAC, nous introduisons de façon effective certains effets de corrélation, si bien que les coefficients R_{qp} $p \geq 1$ du développement (II.21) ne sont pas identiquement nuls.

La Figure 3 présente la variation en fonction de Z^2 de la quantité $Z \cdot (n\ell j | r | n'\ell'j')$ pour les intégrales radiales associées aux transitions intracomplexe dans la séquence de Al I ($n=n'=3$). En absence d'effets relativistes et de corrélation cette quantité devrait être constante. Pour les premiers ions de la séquence, le produit $Z (n\ell j | r | n'\ell'j')$ décroît rapidement, ce qui est dû à l'importance des effets de corrélation (proportionnels à $1/Z$ en première approximation). Pour des degrés d'ionisation élevés ($I \geq 40$), la courbe a l'allure d'une droite ; ceci montre que les effets relativistes apportent des contributions proportionnelles à Z^2 (terme R_{10}). Ce phénomène est lié à la concentration des fonctions d'onde vers le noyau quand Z croît ; c'est l'effet relativiste "direct" qui apparaît lorsqu'on effectue un calcul relativiste au premier ordre dans un modèle à champ central. Il existe également un effet relativiste "indirect" [37] qui n'est pas pris en compte dans la méthode que nous avons utilisée, cet effet n'apparaissant que dans les méthodes relativistes auto-cohérentes (introduisant simultanément corrélation et effets relativistes dans la détermination de la partie radiale des fonctions d'onde). Ce second effet est dû à un accroissement de l'effet d'écran créé par les électrons du coeur, la probabilité de présence de ces derniers augmentant près du noyau ;

l'électron optique voit alors une charge effective plus faible et a tendance à s'éloigner du noyau.

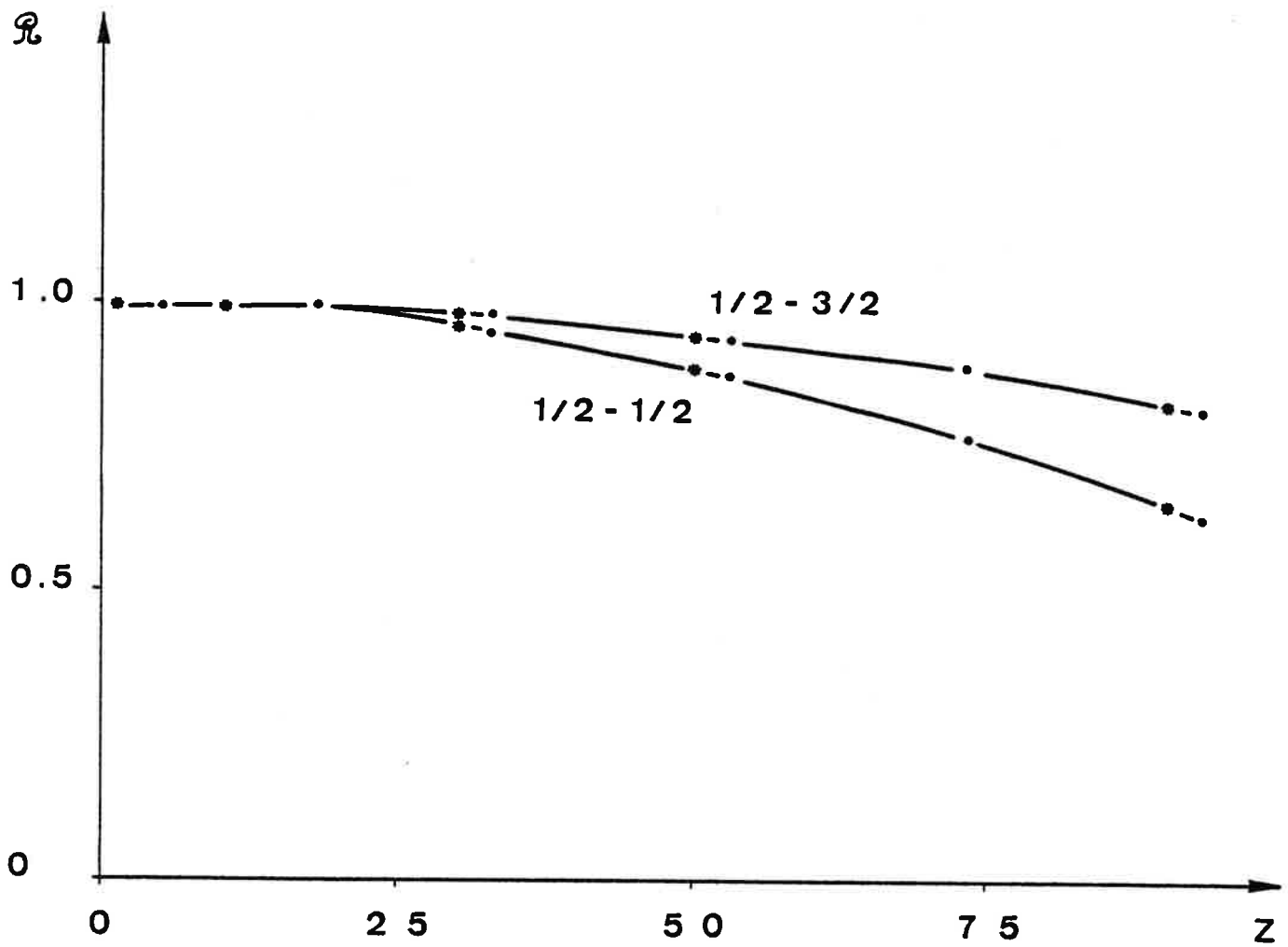
L'effet relativiste "direct" provient essentiellement des "effets purement relativistes" (§.I.D.2) associés aux corrections relativistes portant sur les grandes composantes des fonctions d'onde relativistes ; cet effet est en général associé à une diminution de l'intégrale de transition. Ce phénomène a été observé par exemple dans l'étude des séquences de Mg I [19], Li I et Be I [38], Ar I [34], H I [39]. Lorsqu'il existe d'importants phénomènes d'annulation dans le calcul de l'intégrale de transition, la valeur de cette intégrale est très sensible à toute modification, même faible, des fonctions radiales ; les effets relativistes jouent alors un rôle très important, si bien que seul un traitement totalement relativiste est valable. Ainsi le rapport entre la valeur de l'intégrale $(3s_{1/2}|r|2p_{3/2})$ et la valeur non relativiste correspondante $\langle 3s|r|2p \rangle$ est voisin de 2.5 pour $Z \sim 70$ [39].

C.3.b) Facteurs de correction relativiste.

Younger et Weiss [39] analysant en détail la séquence de l'hydrogène ont introduit un facteur de correction relativiste

$$\mathcal{R}_H = [(\langle nlj|r|n'l'j' \rangle) / \langle nl|r|n'l' \rangle]^2 \quad (\text{cf. Eq. I.18}) \quad (\text{II.22})$$

Ce facteur est calculé en utilisant des fonctions d'onde hydrogénoïdes relativistes $|nlj\rangle$ et non relativistes $|nl\rangle$; \mathcal{R}_H dépend de la transition $nl, n'l'$ étudiée. Ces auteurs ont suggéré d'utiliser ces facteurs de correction relativiste pour étudier des séquences



- Relac
- * Younger et Weiss [ref.39]

Figure 4 : Facteurs de correction relativiste dans la séquence du bore pour les transitions $2s_j - 2p_{j'}$, notées $j - j'$.

isoélectroniques autres que celle de l'hydrogène dans le cadre d'un traitement perturbatif des effets relativistes (approximation de Pauli). Cette méthode a été utilisée par Weiss [40] pour étudier les transitions intracomplexe des séquences de Li I, Na I et Cu I. Si on compare les valeurs obtenues pour R_X pour plusieurs transitions appartenant à diverses séquences isoélectroniques X, aux valeurs hydrogénoïdes R_H tabulées dans la référence 39, on observe un bon accord dans le cas des transitions 2s-2p, 2s-3p, 2p-3d de la séquence de Li I et dans le cas des transitions $2s^2-2s2p$ de la séquence de Be I [38]. Il en est de même pour les transitions 3s-3p et 3s-4p de la séquence de Na I [41]. Par contre, dans la séquence de Ar I [34], R_{Ar}/R_H diffère peu de l'unité dans le cas de la transition $3p^6-3p^53d$, mais il n'en est pas de même pour les transitions $3p^6-3p^54s$ et $3p^6-3p^54d$, celles-ci faisant apparaître d'importants phénomènes d'annulation. La Figure 4 montre que pour les transitions intracomplexe de la séquence de B I (transitions 2s-2p), les valeurs R_B et R_H sont en parfait accord.

En fait il faut faire quelques réserves quant à la possibilité d'utiliser les facteurs de correction relativiste. Cette méthode n'est en aucun cas valable lorsque d'importants phénomènes d'annulation apparaissent dans le calcul de la force de raie (calculée en couplage intermédiaire et en introduisant les mélanges de configurations). De plus cette méthode ne peut être appliquée à l'étude des degrés d'ionisation trop élevés ($I \geq 40$) pour lesquels les "effets purement relativistes" provenant des corrections sur les grandes composantes sont prédominants (cf. §.I.A.c).

C.4 Lois simples donnant l'évolution des forces d'oscillateur dipolaire électrique intracomplexe.

Nous montrons dans ce paragraphe que, pour des séquences simples, il est possible de classer les transitions intracomplexe en tenant compte de leur dépendance en fonction de Z dans les deux domaines extrêmes (Z petits et Z grands). Dans cette analyse, les deux niveaux correspondant à une transition donnée sont suivis de façon adiabatique (§.II.C.2.b), ce qui permet de relier les deux domaines extrêmes de la séquence et d'associer deux noms (en couplage LS et jj) à chaque transition. Nous avons déjà vu que, pour les transitions dipolaire électrique intracomplexe correspondant à des ions faiblement chargés (§.II.A.2), la force d'oscillateur décroît comme $1/Z$ pour les transitions permises en couplage Russell-Saunders, mais croît comme Z^5 pour les raies d'intercombinaison ($\Delta S \neq 0$), celles-ci ayant une très faible intensité au début de la séquence.

C.4.a) Evolution des forces d'oscillateur pour les ions fortement chargés.

Dans ce paragraphe nous étudions des ions suffisamment chargés pour lesquels le schéma de couplage extrême jj est une très bonne approximation ; les effets de couplage intermédiaire n'interviennent donc pas dans l'étude de la dépendance des forces d'oscillateur en fonction de Z . Celle-ci est due uniquement à la contribution des effets relativistes, d'une part au nombre d'ondes de la transition (§.II.C.1), d'autre part à la partie radiale de l'opérateur transition

(§.II.C.3). Il faut distinguer trois types de transition :

- les transitions interdites en couplage jj , car associées au saut de plus de deux électrons actifs (par exemple la transition $\{p_+^3\} 2P_{3/2} - \{(p_-p_+)1; s\} 4P_{3/2}$ de la séquence du bore) ou correspondant à un changement de l'état de couplage des électrons inactifs (par exemple la transition $\{p_-; (p_+^2)0\} 2P_{1/2} - \{(p_+^2)2; s\} 2P_{3/2}$ de la séquence du bore) . Les forces d'oscillateur f de ces transitions tendent très vite vers zéro quand Z croît ;
- les transitions permises en couplage jj , pour lesquelles l'électron actif est caractérisé par $\Delta j=0$. Les opérateurs relativistes mono-électroniques n'apportent qu'une faible contribution au nombre d'ondes σ de ces transitions ; l'effet des contributions relativistes sur la partie radiale de l'opérateur transition l'emporte alors et f décroît doucement ;
- les transitions permises en couplage jj pour lequel l'électron actif est caractérisé par $|\Delta j|=1$. Pour ces transitions les opérateurs relativistes apportent une contribution prédominante au nombre d'ondes de la transition ($\sigma \propto Z^4 \alpha^2$ terme ΔA_{10}), si bien que f croît avec la charge nucléaire Z .

C.4.b) Classification des transitions $\Delta n=0$ pour les séquences simples. Cas de la séquence du bore.

Dans le cas d'une séquence isoélectronique "simple", les transitions dipolaire électrique s'effectuant à l'intérieur du complexe fondamental peuvent être classées suivant six types différents comme cela

est montré dans les Annexes I et II. L'analyse des quarante cinq transitions apparaissant dans le complexe $(n=2)^3$ de la séquence de B I montre que toutes ces transitions suivent les lois simples résumées dans la Table I de l'Annexe II. Dans l'Annexe I, les Figures 2 et 3 présentent la variation en fonction de Z des forces d'oscillateur pour six transitions de la séquence isoélectronique du bore, chacun des exemples choisis correspondant à un type de transition.

Nous pouvons cependant faire une remarque limitant, dans le cas des degrés d'ionisation faibles, le domaine de validité de la classification ci-dessus. Les valeurs calculées correspondent à un traitement au premier ordre de la théorie des perturbations ne tenant compte que des effets de corrélation intracomplexe ; ces valeurs négligent par conséquent tout effet dû aux configurations appartenant à un autre complexe. Pour les ions faiblement chargés ces effets peuvent parfois être très importants et modifier radicalement la dépendance des forces d'oscillateur le long de la séquence, en introduisant d'importantes irrégularités apparaissant sur un intervalle relativement étroit de degrés d'ionisation. Nous reparlerons dans le Chapitre III de ces anomalies, liées aux phénomènes de croisements ou d'anticroisements de niveaux associés à la réorganisation des niveaux d'énergie quand la charge nucléaire croît.

C.4.c) Analyse des résultats obtenus pour d'autres séquences
simples dans des modèles totalement relativistes : limite
de validité de la classification des transitions $\Delta n=0$.

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'il est impossible d'extrapoler rapidement aux ions fortement chargés ($1/Z \rightarrow 0$) les résultats obtenus dans l'étude des premiers ions de la séquence. En effet il est impossible de ne considérer que les contributions provenant des corrélations (développement selon les puissances de Z^{-p}), mais il est indispensable d'introduire les effets relativistes (développement suivant les puissances de $(Z\alpha)^{2q}$) associés à des contributions qui deviennent prépondérantes pour des degrés d'ionisation élevés. Utilisant la méthode Dirac-Hartree-Fock multiconfigurationnelle, Kim et Desclaux [36] ont observé les premiers un comportement en apparence anormal dans l'étude du complexe $(n=2)^2$ de la séquence du beryllium : la transition "permise" $\{(2s_+)^2\}^1S_0 - \{2s_+2p_+\}^1P_1$ ($|\Delta j|=1$) croît rapidement pour $Z \gtrsim 30$, alors que la transition "interdite" $\{2s_+^2\}^1S_0 - \{2s_+2p_-\}^3P_1$ ($\Delta j=0$) décroît lentement pour $Z \gtrsim 60$. Un comportement analogue a été obtenu puis interprété en termes d'effets relativistes dans l'analyse des raies de résonance $s \rightarrow p$ du complexe $(n=3)^2$ de la séquence du magnésium [19]. Le calcul totalement relativiste des forces d'oscillateur pour les transitions intracomplexe de la séquence du lithium [36, 38] ou du sodium [41] montre que la force d'oscillateur de la transition $ns_{1/2} - np_{1/2}$ est peu différente de la valeur non relativiste et décroît doucement, mais qu'il n'en est pas de même pour la force d'oscillateur de la transition

ns_{1/2} - np_{3/2}, celle-ci augmentant rapidement quand Z croît pour des degrés d'ionisation suffisamment élevés.

Nous pouvons remarquer que les lois donnant le comportement en fonction de Z des forces d'oscillateur dipolaire électrique intra-complexe pour les ions fortement chargés - lois que nous avons pu déduire de l'analyse du complexe (n=2)³ de la séquence du bore - ne sont pas généralisables à l'étude des transitions $\Delta n=0$ pour des valeurs élevées de n, même pour des spectres comportant un seul électron optique. En effet, la contribution à l'énergie des opérateurs relativistes monoélectroniques décroît très vite avec n (comme $1/n^3$ [5]) et devient vite négligeable devant la contribution des effets relativistes à l'intégrale radiale de transition. Un calcul Dirac-Fock portant sur la séquence isoélectronique de l'argent [32] permet d'illustrer la remarque faite ci-dessus ; en effet les forces d'oscillateur des transitions $4d^{10}5f_j - 4d^{10}5g_{j'}$ décroissent pour des valeurs élevées de Z quelle que soit la valeur de $|\Delta j| = |j-j'|$, l'effet relativiste associé à la concentration des orbitales 5f et 5g vers le noyau étant alors prépondérant.

De plus les lois présentées ci-dessus ne s'appliquent pas à l'étude des transitions $\Delta n \neq 0$ apparaissant entre complexes différents. En effet, dans ce dernier cas, la contribution prédominante au nombre d'onde de la transition est associée au terme ΔA_{00} variant comme Z^2 ; par rapport à ce terme les corrections relativistes (termes ΔA_{10} et ΔA_{11}) sont d'une importance faible en valeur relative. Pour de telles transitions la contribution des "effets purement relativistes" à

l'intégrale radiale de l'opérateur transition est le plus souvent prédominante. Rappelons que les "effets purement relativistes" dépendent essentiellement du moment angulaire total j de l'orbitale considérée (§.I.A.1.c) et jouent par conséquent un rôle beaucoup plus important pour une transition $|\Delta j| = 1$ que pour une transition $\Delta j = 0$, les deux orbitales subissant, dans ce dernier cas, des déformations à peu près équivalentes. Ainsi, pour les transitions $\Delta n \neq 0$, $\Delta j = 0$, les valeurs des forces d'oscillateur calculées dans un modèle totalement relativiste sont à peu près égales à celles obtenues dans un traitement non relativiste ; ceci est confirmé par l'analyse des transitions

$2s_{1/2} - 3p_{1/2}$ [36, 38] ou $2p_{3/2} - 3d_{3/2}$ [38] de la séquence de Li I.

Pour les transitions $\Delta n \neq 0$, $|\Delta j| = 1$, la force d'oscillateur calculée dans un traitement totalement relativiste décroît en général beaucoup plus rapidement, quand Z croît, que celle issue d'un calcul non relativiste. Ainsi un calcul Dirac-Fock multiconfigurationnel [38] montre que, pour une valeur de Z suffisamment élevée, les forces d'oscillateur des transitions $2s_{1/2} - 3p_{3/2}$, $2p_{1/2} - 3d_{3/2}$ et $2p_{3/2} - 3d_{5/2}$ de la séquence de Li I décroissent. Le même phénomène est observé dans la séquence du magnésium où un calcul totalement relativiste effectué avec la méthode de la phase aléatoire [42] montre que pour des degrés d'ionisation supérieurs à 40, les forces d'oscillateur f des transitions $\{(3s_+)^2\}^1S_0 - \{3s_+np_+\}^1P_1$ décroissent quand Z croît pour $n = 4$ et 5 ; par contre, pour $n=3$, f devient une fonction croissante de Z pour les degrés d'ionisation élevés. Ces mêmes auteurs ont obtenu des résultats analogues dans l'étude des transitions $\{(4s_+)^2\}^1S_0 - \{4s_+np_+\}^1P_1$, $n = 4, 5, 6$ pour la séquence isoélectronique du zinc [43].

Enfin les lois décrites dans la Table I de l'Annexe I ne donnent aucune information sur le comportement en fonction de Z des forces d'oscillateur pour les ions moyennement chargés. De plus, ces lois ne sont pas toujours valables dans le cas de séquences isoélectroniques plus complexes, comme par exemple la séquence de Al I. Ces deux dernières remarques sont discutées en détail dans le dernier chapitre de cette thèse.

Chapitre III

IRREGULARITES OBSERVEES
DANS L'EVOLUTION DES FORCES D'OSCILLATEUR
LE LONG DE SEQUENCES ISOELECTRONIQUES.
IMPORTANCE DES EFFETS DE CORRELATION.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment il est possible d'analyser dans une séquence isoélectronique l'évolution systématique d'une grandeur atomique donnée en fonction du numéro atomique de l'ion considéré et de comparer cette évolution avec les prédictions provenant de développement suivant les puissances entières de la charge (développement de Layzer pour les ions faiblement chargés, développement de Layzer et Bahcall pour les degrés d'ionisation très élevés). Pour ces deux régions extrêmes de charge, pour déterminer a priori le comportement des forces d'oscillateur, on suppose que le couplage angulaire des fonctions d'onde réelles $\Psi_{\gamma JM}$ est parfaitement déterminé (couplages LS et jj suivant les deux zones considérées) et on néglige tout mélange entre niveaux appartenant à des complexes différents. Dans ce chapitre nous montrons comment les effets de corrélation, c'est-à-dire

rappelons-le les effets dus aux interactions biélectroniques, peuvent jouer un rôle très important dans l'étude des séquences isoélectroniques, et ceci pour n'importe quelle valeur du numéro atomique ; en particulier, de façon surprenante, les corrélations peuvent apporter des contributions aussi importantes que celles provenant des effets relativistes dans le cas des ions fortement chargés appartenant à des séquences complexes. En effet la variation des forces d'oscillateur en fonction du numéro atomique peut présenter un certain nombre d'irrégularités plus ou moins prononcées, affectant un domaine de charge nucléaire plus ou moins large. Ces irrégularités sont attribuées à l'existence d'importants phénomènes de corrélation, perturbant les niveaux intervenant dans la transition considérée. Dans la première partie de ce chapitre nous montrons comment les phénomènes d'anticroisement ou de croisement de niveaux peuvent être la source d'anomalies dans l'évolution de forces d'oscillateur le long d'une séquence isoélectronique. Dans la seconde partie, nous donnons quelques exemples issus essentiellement de l'étude de la séquence du bore montrant l'existence de quelques anomalies dans l'évolution des forces d'oscillateur aussi bien pour de faibles valeurs du degré d'ionisation (interactions extracomplexe) que pour des valeurs intermédiaires de la charge (interactions intracomplexe apparaissant même dans le cas des séquences simples). Dans la troisième partie, étudiant la séquence de Al I, nous montrons que, dans le cas d'une séquence complexe, il n'existe plus en général aucune régularité dans l'évolution des forces d'oscillateur ; il n'est même plus possible de classer les différents types de transition suivant le schéma décrit dans

le chapitre précédent (cf. §.II-C.4.b). Enfin, dans une dernière partie, nous décrivons deux autres types d'anomalies que nous avons observées dans l'étude des séquences de B I et A I I ; ces anomalies, qui ne trouvent pas leur origine dans l'anticroisement des niveaux d'énergie, ont pu être interprétées.

A - ANTICROISEMENT ET CROISEMENT DE NIVEAUX. CAS D'UN SYSTEME

A DEUX NIVEAUX.

A.1 Aspect statique de l'effet de couplage entre les deux niveaux.

A.1.a) Energie et fonctions d'onde. Largeur d'un anticroisement.

L'étude générale d'un système à deux niveaux couplés par une interaction est discutée en détail dans des ouvrages classiques de mécanique quantique [44] . Dans l'Appendice de l'Annexe I nous présentons les résultats concernant l'aspect statique d'un tel problème ; ces résultats sont résumés dans la Figure 5.

En absence de couplage, les deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ont respectivement pour énergie $+\Delta$ et $-\Delta$ (Δ est considéré comme une variable dans le cas présent) ; les droites en trait pointillé représentant les énergies de ces deux niveaux se croisent à l'origine. Lorsque ces deux niveaux sont couplés par une perturbation W , d'amplitude supposée constante et positive, les fonctions d'onde réelles Ψ_+ et Ψ_- associées aux valeurs propres E_+ et E_- ($E_- < 0 < E_+$),

différent des fonctions $|1\rangle$ et $|2\rangle$. En couplage intermédiaire on peut écrire

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= a |1\rangle + b |2\rangle \\ \Psi_- &= -b |1\rangle + a |2\rangle \\ a^2 + b^2 &= 1\end{aligned}\tag{III.1}$$

La variation en fonction de Δ des énergies E_{\pm} représentant les deux niveaux réels est présentée par les droites en trait plein. Sous l'effet du couplage les deux niveaux perturbés se repoussent et on obtient un anticroisement. Lorsque Δ varie, les phases relatives des deux composantes $|1\rangle$ et $|2\rangle$ dans les fonctions d'onde Ψ_+ et Ψ_- restent inchangées ; suivant la convention choisie ($W > 0$) le produit $a \times b$ reste positif quel que soit Δ . Lorsque Δ croît, le coefficient a varie régulièrement de $a=0$, pour $\Delta \rightarrow -\infty$, à la valeur $a=1$, pour $\Delta \rightarrow +\infty$, en passant par la valeur intermédiaire $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$ pour $\Delta=0$.

Dans l'Annexe I nous avons pu définir une largeur Γ pour l'anticroisement, Γ étant reliée à l'intensité W du couplage ($\Gamma=2W$). En effet pour $\Delta=W$ (ou $\Delta=-W$), les deux états propres Ψ_+ et Ψ_- sont des états presque purs puisque b^2/a^2 (ou a^2/b^2) est alors égal à 0.172. Ainsi lorsque Δ passe de la valeur $-W$ à la valeur $+W$, la fonction d'onde Ψ_+ passe de celle d'un niveau $|2\rangle$ presque pur à celle d'un niveau $|1\rangle$ presque pur, l'inverse étant observé pour Ψ_- .

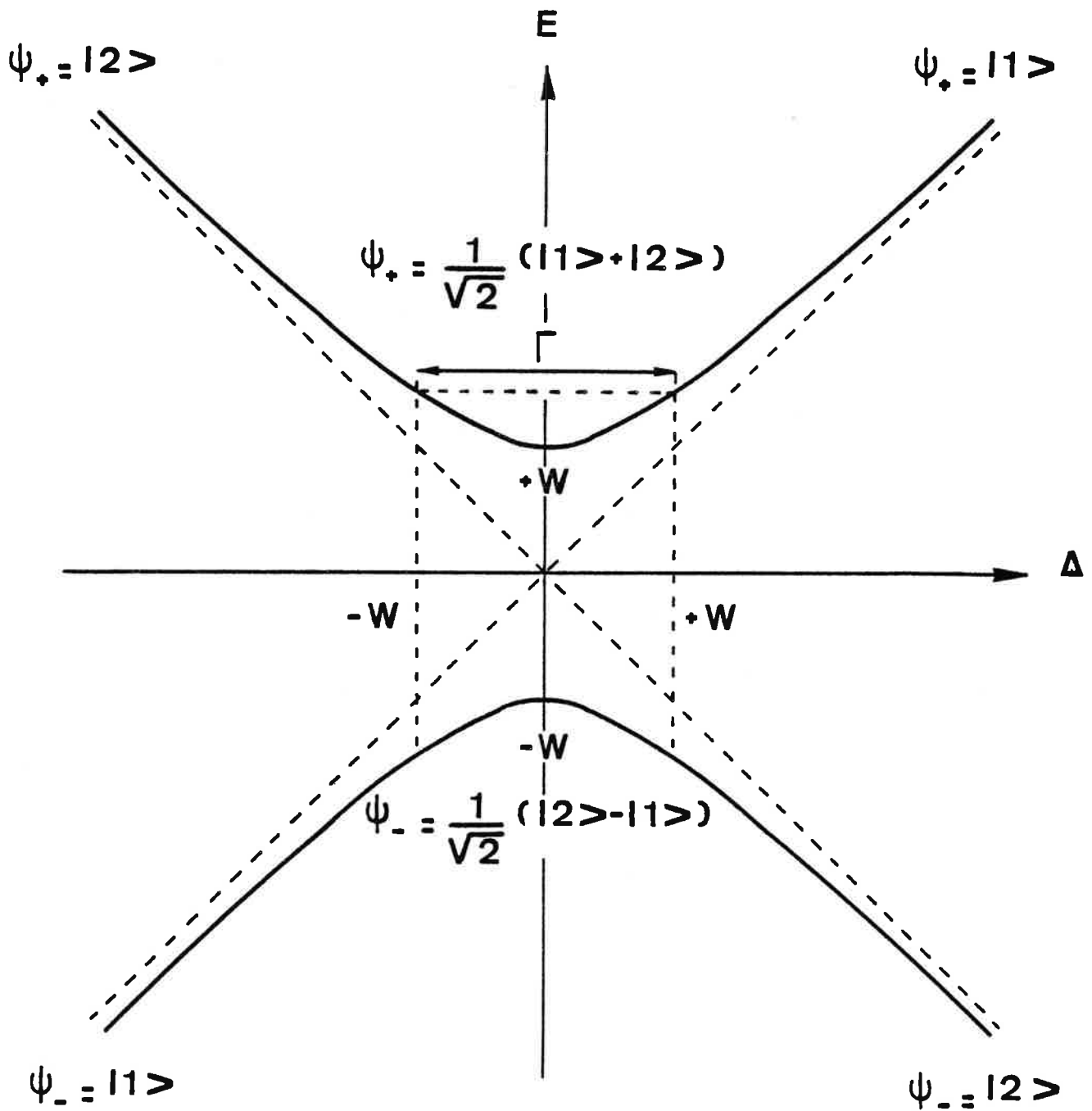


Figure 5 : Variation de l'énergie E_+ et E_- (courbes —) des niveaux perturbés Ψ_+ et Ψ_- en fonction de la différence d'énergie 2Δ entre les deux niveaux non perturbés $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'énergie $+\Delta$ et $-\Delta$ (courbe - - -). Les deux niveaux sont couplés par une perturbation constante égale à $W > 0$. Γ désigne la "largeur" de l'anticroisement.

A.1.b) Forces d'oscillateur. Phénomènes d'interférences.

Si l'on considère un troisième niveau $|0\rangle$ n'interagissant pas avec les niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$, la force de raie S_r (Eq. I.15) de la transition dipolaire électrique apparaissant entre le niveau $|0\rangle$ et le niveau réel Ψ_+ est modifiée par la présence du couplage W ; cette force de raie est donnée par

$$\sqrt{S_{r_+}} = \langle 0 || \vec{r} || \Psi_+ \rangle = a \langle 0 || \vec{r} || 1 \rangle + b \langle 0 || \vec{r} || 2 \rangle \quad . \quad (\text{III.2})$$

Une équation analogue peut être écrite pour $\sqrt{S_{r_-}}$ associé au niveau réel Ψ_- . Des phénomènes d'interférence plus ou moins importants peuvent apparaître dans le calcul de $\sqrt{S_{r_{\pm}}}$; notons que $\langle 0 || \vec{r} || 1 \rangle$ et $\langle 0 || \vec{r} || 2 \rangle$ sont considérés comme des constantes dans le modèle choisi. Les phénomènes d'interférence apparaissent de façon simultanée (c'est-à-dire pour une même valeur de Δ) dans l'étude des deux transitions et lorsqu'on observe des interférences constructives pour une des transitions; l'autre transition est le siège d'interférences destructives. L'ampleur du phénomène d'interférence dépend du rapport

$|\langle 0 || \vec{r} || 1 \rangle / \langle 0 || \vec{r} || 2 \rangle|$, le phénomène étant le plus marqué quand ce rapport est égal à l'unité. En effet, si l'on suppose que les deux éléments de matrice réduits sont égaux ($\langle 0 || \vec{r} || 1 \rangle = \langle 0 || \vec{r} || 2 \rangle$), la force de raie S_{r_-} s'annule totalement pour $\Delta=0$ et simultanément la force de raie S_{r_+} , captant la totalité de l'intensité des deux transitions vers les états purs $|1\rangle$ et $|2\rangle$ atteint un maximum égal à $S_{r_+} = 2\langle 0 || \vec{r} || 1 \rangle^2$. Par contre, si par exemple $\langle 0 || \vec{r} || 2 \rangle$ est nul, S_{r_+} croît (et simultanément S_{r_-} décroît) de façon monotone quand

Δ varie ; les deux valeurs extrêmes étant égales respectivement à zéro et à $\langle 0 \| \vec{r} \| 1 \rangle^2$ [45].

A.2 Aspect dynamique. Anticroisement et croisement.

Quand on étudie l'évolution des forces d'oscillateur le long des séquences isoélectroniques dans un modèle à deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$, les valeurs de l'écart d'énergie 2Δ entre ces deux niveaux (supposés non couplés) et de l'intensité du couplage W tiennent compte simultanément des effets relativistes et des corrélations. Les deux grandeurs Δ et W sont alors des fonctions implicites de Z le numéro atomique de l'ion considéré. La position de l'anticroisement Z^* est déterminée par la condition $\Delta(Z^*) = 0$, cette condition ne correspondant pas nécessairement à une valeur entière de Z^* . On peut définir une largeur δZ^* pour l'anticroisement en étudiant les variations de $W(Z)$ et de $\Delta(Z)$ en fonction de Z au voisinage de $Z = Z^*$. Par définition (cf. §.III.A.1) la largeur δZ^* est telle que pour $Z = Z^* \pm \frac{1}{2} \delta Z^*$, les deux quantités $W(Z)$ et $\Delta(Z)$ sont égales entre elles au moins de façon approchée.

Notons que dans l'étude d'une séquence isoélectronique seules les valeurs entières de Z ont un sens physique. Certes les méthodes comme la méthode RELAC utilisée dans le présent travail ou la méthode Dirac-Hartree-Fock multiconfigurationnelle pourraient être étendues sans problème majeur au cas des valeurs de Z non entières, ce qui permettrait le cas échéant d'analyser en détail les phénomènes d'anticroisement. Cependant pour éviter des calculs prohibitifs on effectue

habituellement des études pour des valeurs entières de Z et on relie ensuite les valeurs numériques obtenues par une courbe aussi régulière que possible. Un tel procédé ne permet pas toujours de décrire de façon correcte l'évolution des forces d'oscillateur dans des zones où apparaissent des anticroisements, en particulier lorsque ces anticroisements sont très étroits et très localisés ($\delta Z^* \ll 1$). En effet, dans le cas d'un anticroisement très étroit, si, pour deux valeurs successives du numéro atomique on suit un niveau donné de façon adiabatique (cf. §.I.C.2.b) - c'est-à-dire en suivant le niveau ayant l'énergie la plus élevée par exemple - , on voit apparaître une modification radicale dans le développement de la fonction d'onde de ce niveau pour les deux ions considérés. Par exemple, on peut identifier la fonction d'onde du niveau supérieur au niveau $|1\rangle$ dans le cas de l'ion de charge Z_1 et au niveau $|2\rangle$ dans le cas de l'ion (Z_1+1) (avec $Z_1 \leq Z^* \leq Z_1+1$) ; l'identification inverse est valable pour le niveau inférieur. Ainsi pour $\delta Z^* \ll 1$ le phénomène d'anticroisement ne se présente pas comme un croisement évité mais ressemble davantage à un "croisement". Remarquons qu'au sens strict le terme de croisement ne devrait s'appliquer qu'au cas de deux niveaux n'interagissant absolument pas compte tenu de règles de sélection exactes, comme par exemple celles portant sur la parité ou le moment angulaire total. Cependant la terminologie "croisement" peut être introduite de façon un peu abusive quand il est possible d'identifier sans aucune ambiguïté un même niveau quasiment pur dans des spectres correspondant à des valeurs successives du numéro atomique Z_1 et (Z_1+1) ; ce nom a été utilisé par de nombreux auteurs, comme Weiss [46] ou Froese-Fischer [47] par exemple.

La notion de passage adiabatique ou diabatique apparaît habituellement dans le cas de phénomènes dépendant du temps, lorsqu'on étudie l'évolution d'un système sous l'effet du branchement d'une perturbation extérieure. La constante de temps τ_c caractéristique d'un tel problème est donnée par $\tau_c \propto \frac{1}{W}$; pour les phénomènes s'établissant dans un temps très court $\tau \ll \tau_c$ (ou très long $\tau \gg \tau_c$) on observe le passage diabatique (ou adiabatique) à travers l'anticroisement : un système initialement dans l'état $|1\rangle$ reste dans l'état $|1\rangle$ (ou se retrouve dans l'état $|2\rangle$) après l'établissement de la perturbation. Dans le cas de l'étude de l'évolution d'une grandeur atomique le long d'une séquence isoélectronique, δZ^* est la constante permettant de caractériser l'évolution du phénomène ; δZ^* est liée à la rapidité plus ou moins grande de la variation des grandeurs $W(Z)$ et $\Delta(Z)$, lorsque Z varie. Quand δZ^* est très supérieur à l'unité, il s'agit véritablement d'un phénomène d'anticroisement de niveaux, les deux niveaux considérés interagissant fortement sur un grand intervalle de charge Z . Par contre, si δZ^* est très petit ou voisin de l'unité, on peut parler de "croisement" de niveaux, les deux niveaux se perturbant de façon notable que pour quelques ions bien particuliers dans la séquence. Lorsque en plus, dans ce dernier cas, les phénomènes d'interférence sont peu importants, la présence du "croisement" de niveaux peut passer totalement inaperçue dans l'étude de l'évolution des forces d'oscillateur, à condition de suivre les niveaux de façon diabatique [45].

Dans l'Annexe I nous avons montré que lorsque deux niveaux appartenant à des complexes différents interagissent, du fait de l'interaction

électrostatique la réorganisation des niveaux d'énergie le long de la séquence fait intervenir un nombre restreint de degrés d'ionisation, si bien que le phénomène est du type "croisement de niveaux" ($\delta Z^* < 1$). Par contre, s'il s'agit de deux niveaux appartenant au même complexe de Layzer mais associés à des nombres d'occupation q_{nj} différents pour les "orbitales relativistes" n_j (cf. II.A.1), ces deux niveaux étant couplés par les effets de corrélation intracomplexe, la largeur du phénomène peut être très grande ($\delta Z^* \sim 50$), si bien que les phénomènes liés à l'existence de l'anticroisement apparaissent pour un grand nombre d'ions appartenant à la séquence considérée. Nous reviendrons sur ces deux types d'anticroisement dans le paragraphe suivant.

Remarquons que dans l'étude des séquences "complexes" on ne rencontre que très rarement le cas idéal pouvant être schématisé par un système à deux niveaux. Dans ce cas, le développement de la fonction d'onde réelle fait intervenir un nombre plus ou moins important de niveaux purs, ce qui atténue l'ampleur des phénomènes d'interférence pouvant apparaître dans le calcul de la force de raies S_r .

B - EXEMPLES D'IRREGULARITES OBSERVEES DANS L'EVOLUTION DES FORCES
D'OSCILLATEUR LE LONG D'UNE SEQUENCE ISOELECTRONIQUE.

B.1 Effets dus au "croisement" de niveaux appartenant à des
complexes différents.

B.1.a) Séquence du bore.

Depuis une dizaine d'années on a pu mettre en évidence un certain nombre d'irrégularités dans les courbes représentant l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur dipolaire électrique, ces anomalies ayant tout d'abord été observées pour de faibles valeurs du degré d'ionisation. Le premier exemple d'irrégularité analysé en détail concerne la transition $2s^2 2p^2 P - 2s^2 3s^2 S$ ($\Delta n \neq 0$) de la séquence du bore [46] ; dans cet exemple la valeur de la force d'oscillateur de l'ion C^+ est beaucoup plus faible que celles correspondant aux spectres B I et N^{2+} . Weiss a pu rendre compte de ce phénomène en étudiant explicitement l'interaction entre les niveaux $^2S_{1/2}$ appartenant aux deux configurations $2s^2 3s$ et $2s 2p^2$, ces configurations ne faisant pas partie du même complexe de Layzer et se perturbant par l'intermédiaire de l'interaction électrostatique. Dans l'Annexe I nous avons étudié en détail la transition $\{p_s^2\}^2P_{1/2} - \{(p_{p_+})1; s\}^2S_{1/2}$ de la séquence de B I ; le niveau supérieur de cette transition $2p^2 2s^2 S_{1/2}$ apparaît dans le phénomène de "croisement" de niveaux signalé ci-dessus. Nous avons montré que pour de faibles valeurs du degré d'ionisation, si on ne prend en compte que les seuls effets de

corrélation apparaissant dans le complexe $(n=2)^3$ la force d'oscillateur de cette transition est une fonction qui décroît lentement lorsque Z croît. Par contre, si on introduit explicitement des effets de corrélation extracomplexe, en particulier l'effet de la configuration $2s^2 3s$, on observe pour l'ion C^+ un phénomène d'interférence constructive associé à un accroissement significatif de la force d'oscillateur pour la transition considérée. Les phénomènes d'interférence observés dans l'étude des deux transitions $2s^2 2p \ ^2P_{1/2} - 2s^2 3s \ ^2S_{1/2}$ et $2s^2 2p \ ^2P_{1/2} - 2s 2p^2 \ ^2S_{1/2}$ sont bien de type complémentaire (destructif dans le premier cas, constructif dans le second), comme le laissait prévoir le modèle simple à deux niveaux décrit ci-dessus (§.III.A.1.b).

Le travail présenté dans l'Annexe I montre qu'il est en principe possible d'utiliser la méthode RELAC pour tenir compte au premier ordre de la théorie des perturbations d'un nombre plus ou moins important de mélange de configurations pouvant appartenir à des complexes différents. En fait de tels calculs deviennent rapidement prohibitifs et sont limités par la dimension de la matrice associée à la perturbation H_1 (Eq. I.10).

B.1.b) Caractéristiques des irrégularités associées aux phénomènes de "croisement" de niveaux.

Les phénomènes de "croisement" de niveaux sont liés à la restructuration des spectres le long de la séquence isoélectronique. En effet pour l'atome neutre certains niveaux appartenant au complexe fondamental sont des niveaux très excités, parfois même autoionisés. De plus, pour les

séquences comportant un nombre élevé d'électrons N , la configuration fondamentale de l'atome neutre obtenue en utilisant la règle de Madelung [47] peut ne pas appartenir au complexe fondamental ; ainsi, la configuration fondamentale de l'argent ($N=47$) est la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$ qui n'appartient pas au complexe fondamental ($n=4$)¹⁹. Il s'en suit que lorsque le degré d'ionisation croît, les niveaux appartenant au complexe fondamental se regroupent pour devenir les plus profonds du spectre ; au cours de cette réorganisation, un niveau donné du complexe fondamental $\Psi_{\gamma JM}^{\pi}$ peut "couper" un certain nombre de niveaux $\Psi_{\gamma' J' M'}^{\pi'}$ appartenant à des complexes excités. Si ces niveaux sont caractérisés par des mêmes valeurs des nombres quantiques exacts ($\pi=\pi'$, $J=J'$, $M=M'$) on observe dans l'évolution des forces d'oscillateur des irrégularités qui sont en général très localisées et de forte amplitude. Ces phénomènes que l'on peut appeler "croisement" de niveaux apparaissent le plus souvent pour des valeurs relativement peu élevées du degré d'ionisation ($I < 15$), au moins pour des valeurs pas trop élevées du nombre total d'électrons N . (Pour des valeurs élevées de N le regroupement des niveaux du complexe fondamental peut n'apparaître que pour des degrés d'ionisation élevés, §.II.B.2). L'approximation de Pauli permet d'étudier de façon très satisfaisante les phénomènes de "croisement" de niveaux apparaissant pour des ions faiblement ionisés à condition de tenir compte explicitement des effets dus aux mélanges de configurations. En effet ces "croisements" proviennent essentiellement de la compétition existant entre les effets de corrélation intra- et extracomplexes liés à l'interaction coulombienne entre électrons ; par contre la contribution

des effets relativistes est en général peu importante sauf, bien entendu, lorsqu'il existe d'importants phénomènes d'interférence destructive dans le calcul de la force de raie S_r . De nombreux travaux reposant sur des études Hartree-Fock multiconfigurationnelles ont mis en évidence l'existence d'un certain nombre de "croisements" de niveaux et ont étudié l'effet de ces "croisements" sur l'évolution des forces d'oscillateur. On peut citer par exemple dans la séquence de Mg I le "croisement" des niveaux $(3s4p) ^1P_1$ et $(3p3d) ^1P_1$ apparaissant au voisinage de l'ion Cl^{+5} [48] ou le croisement de niveaux $(3p3d) ^3F_J$ et $(3s4f) ^3F_J$ apparaissant au début de la séquence (ion Si^{2+}) [49]. Les nombreux "croisements" apparaissant entre les niveaux $3s^2 4s ^2S_{1/2}$ et $3s^2 4p ^2P_J$, d'une part, et les différents niveaux du complexe $(n=3)^3$, d'autre part, dans la séquence de Al I ont été étudiés de façon détaillée [48, 50].

B.1.c) Limite de validité du traitement utilisé dans l'étude des séquences de B I et Al I.

Les calculs réalisés au cours de ce travail correspondent à un modèle totalement relativiste prenant en compte intégralement au premier ordre de la théorie des perturbations, tous les effets de corrélation "intracomplexe" apparaissant dans un modèle hydrogénoïde non relativiste (§.I.C). Une telle méthode n'introduisant explicitement aucun effet de corrélation extracomplexe ne peut conduire à des résultats fiables que dans le cas des ions moyennement et fortement chargés pour lesquels les effets de corrélation intracomplexe sont prépondérants.

B.2 Effets dus à l'anticroisement de niveaux appartenant à un même complexe.

B.2.a) Séquence du bore.

L'étude du complexe $(n=2)^3$ de la séquence du bore présentée dans les Annexes I et II, montre que trois phénomènes d'anticroisement se manifestent dans la région des charges intermédiaires. L'identification des deux niveaux concernés par le phénomène ainsi que le numéro atomique de l'ion intervenant au centre de l'anticroisement sont indiqués dans la Figure 1 et la Table 3 de l'Annexe I. Il faut noter que dans le cas présent les deux niveaux concernés appartiennent à la même configuration. L'existence de ces anticroisements a pu être prouvée par deux analyses différentes. La première consiste à étudier l'évolution le long de la séquence de l'écart d'énergie δE entre les deux niveaux impliqués dans le phénomène d'anticroisement, la quantité $\delta E/(Z-2)$ étant alors minimale (cf. Appendice de l'Annexe I) ($(Z-2)$ représente la charge effective vue par les électrons optiques compte tenu de l'effet d'écran dû aux deux électrons $1s$ du coeur). L'analyse de l'évolution le long de la séquence du couplage intermédiaire dans les configurations concernées $2p^3$, d'une part, et $2p^2 2s$, d'autre part, montre que les deux états de base en couplage jj figurant dans l'identification des deux niveaux concernés, apparaissent avec des poids égaux dans la zone de l'anticroisement (cf. Table 2 de l'Appendice I).

Si on considère deux niveaux Ψ_1 et Ψ_2 impliqués dans le même phénomène d'anticroisement de niveaux, l'évolution des forces

d'oscillateur dipolaire électrique pour les deux transitions mettant en jeu les niveaux Ψ_1 et Ψ_2 et un troisième niveau commun Ψ_0 (transitions $\Psi_1 - \Psi_0$ et $\Psi_2 - \Psi_0$) peut présenter des irrégularités s'étendant sur un large domaine de charge nucléaire δZ : on observe pour l'une des transitions une augmentation passagère de la force d'oscillateur ; simultanément (c'est-à-dire dans la même zone de valeur de Z) l'autre transition présente un minimum plus ou moins prononcé, les phénomènes d'interférence destructive pouvant diminuer la valeur de la force d'oscillateur de plusieurs ordres de grandeur (voir les Figures 4 et 5 de l'Annexe I). L'étude des phénomènes d'anticroisement de niveaux nous a permis d'interpréter presque toutes les anomalies observées dans l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur des transitions apparaissant dans le complexe $(n=2)^3$ de la séquence du bore. Nous montrons dans le paragraphe D du présent chapitre, qu'il est possible de trouver une explication permettant d'interpréter l'existence d'irrégularités ne provenant pas de phénomènes d'anticroisement de niveaux .

B.2.b) Caractéristiques des irrégularités associées aux phénomènes d'anticroisement apparaissant dans un complexe donné.

Pour des niveaux appartenant à un même complexe, l'évolution le long de la séquence du couplage réel des différents niveaux dépend étroitement de la compétition entre effets de corrélation (interaction électrostatique entre électrons) et effets relativistes (interactions monoélectroniques comme par exemple le couplage spin-orbite, et interactions magnétiques biélectroniques). Les phénomènes d'anticroisement

de niveaux apparaissent en général pour des degrés d'ionisation relativement élevés. La notion de configuration, associée à un groupe de niveaux quasiment isolés n'a plus de sens, mais la seule notion demeurant alors valable est celle de complexe. Par conséquent il n'existe a priori aucune différence entre les effets d'anticroisement de deux niveaux appartenant soit à la même configuration, soit à deux configurations différentes mais faisant partie du même complexe de Layzer.

Dans le cas de la séquence du bore seuls apparaissent des anticroisements faisant intervenir des niveaux appartenant à la même configuration. Il en est de même pour toutes les séquences isoélectroniques associées aux éléments de la première ligne (Li à F) les énergies des configurations $2s^2 2p^k$ et $2p^{k+2}$ $0 \leq k \leq 4$ étant trop différentes pour que des anticroisements puissent apparaître. Dans l'étude des séquences isoélectroniques associées au complexe fondamental $(n=3)^{q_n}$ il apparaît de nombreux phénomènes d'anticroisement ; dans un grand nombre de cas ces anticroisements mettent en jeu des niveaux appartenant à des configurations différentes, les groupes d'orbitales $3s3d$ et $3p^2$ interagissant fortement. Jusqu'à présent les irrégularités dues aux phénomènes d'anticroisement de niveaux ont été beaucoup moins étudiées que celles correspondant à des "croisements" de niveaux (§.III. B.1). Les anomalies associées aux phénomènes d'anticroisement couvrent en général un large domaine de numéros atomiques, domaine qui peut s'étendre sur plus d'une dizaine de degrés d'ionisation successifs et qui peut correspondre à des ions de charge relativement élevée. Pour pouvoir rendre compte d'une manière aussi exacte que possible des irrégularités associées aux phénomènes d'anticroisement, il est nécessaire

de tenir compte de façon aussi rigoureuse que possible des effets relativistes et des corrélations. Compte tenu de la charge portée par les ions étudiés, l'approximation de Pauli ne permet pas bien souvent d'étudier la contribution des effets relativistes, et ceci d'autant plus que cette méthode néglige totalement tout "effet purement relativiste" associé à une importante modification de l'intégrale radiale de transition (§.I.D.2). En ce qui concerne les effets de corrélation, il est en général suffisant de tenir compte des interactions biélectroniques agissant dans le complexe fondamental.

B.2.c) Autres exemples d'anticroisement.

Le premier exemple d'effet d'anticroisement concernant des niveaux appartenant à une même configuration a été signalé par Weiss dans l'étude de la séquence de Be I [48]. Il s'agit des deux niveaux $J=2$ de la configuration $2p^2$ (complexe $(n=2)^2$) ; les niveaux $\{(2p_+)^2\} \ ^3P_2$ et $\{2p_-2p_+\} \ ^1D_2$ s'anticroisent au voisinage de l'ion Kr^{+32} , le niveau $\ ^3P_2$ étant un niveau moins excité que le niveau $\ ^1D_2$ dans le cas des ions peu chargés, l'inverse se produisant pour les atomes très ionisés ; en effet le terme de Hund, terme le plus bas de la configuration p^2 , est le terme $\ ^3P$ [47] et le complexe relativiste $(2,3/2)^2$ a une énergie plus grande que celle du "complexe relativiste" $(2,1/2)(2,3/2)$. Très récemment, une étude a priori de la séquence de Ni I ($N=28$) utilisant la méthode RELAC a montré que des phénomènes d'anticroisement de niveaux appartenant à une même configuration peuvent apparaître même lorsque la configuration considérée n'appartient pas au complexe fondamental [51]. Il s'agit de deux niveaux $J=1$ de la

configuration $3d^9 4p$: les niveaux $[(3d_-)^4; (3d_+)^5] J_1=5/2; 4p_+] ^1P_1$ et $[(3d_-)^3; (3d_+)^6] J_1=3/2; 4p_-] ^3P_1$; ce phénomène d'anticroisement permet de rendre compte de la valeur anormalement faible de la force d'oscillateur de la transition $3d^{10} ^1S_0 - 3d^9 4p ^3P_1$ obtenue pour les ions Nb^{13+} et Mo^{14+} .

Les exemples d'anticroisement concernant des niveaux appartenant à des configurations différentes mais associées au même complexe sont plus nombreux. On peut citer l'étude de la séquence de Mg I par la méthode Dirac-Hartree-Fock multiconfigurationnelle [33], celle-ci montrant l'effet des anticroisements apparaissant entre le niveau $\{(3p_+)^2\} ^3P_2$ et les deux autres niveaux $\{3s_+ 3d_-\} ^3D_2$ et $\{3s_+ 3d_+\} ^1D_2$; ces anticroisements sont localisés respectivement au voisinage des ions Rh^{33+} et Xe^{42+} . Dans cette même séquence, l'anticroisement entre les niveaux $\{3p_- 3p_+\} ^1D_2$ et $\{3s_+ 3d_-\} ^1D_2$ a également été étudié ; cet anticroisement apparaît pour un spectre très peu ionisé Si^{2+} [49]. Dans le cas de la séquence de Zn I, un phénomène d'anticroisement analogue est observé pour l'ion Ga^+ (anticroisement entre les niveaux $\{4p_- 4p_+\} ^1D_2$ et $\{4s_+ 4d_-\} ^1D_2$) [52]. Dans ces deux derniers exemples concernant des ions très peu chargés (Si^{2+} et Ga^+), les effets relativistes apportent des contributions presque négligeables et, par conséquent, l'approximation Hartree-Fock multiconfigurationnelle est suffisante. En appliquant la méthode relativiste de la phase aléatoire à l'étude de la séquence de Ne I [53], Shorer a montré que l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur des raies de résonance présente d'importantes anomalies, celles-ci pouvant être interprétées en étudiant les anticroi-

sements correspondant aux niveaux impairs $J=1$ appartenant aux configurations $2s^2 2p^5 3s$, $2s^2 2p^5 3d$ et $2s 2p^6 3p$. Ces anticroisements apparaissent pour des ions lourds (Z variant de 50 à 80) et font intervenir le complexe excité $(n=2)^7 (n=3)^1$. L'existence d'anticroisements dans le complexe $(n=3)^3$ de la séquence de Al I était bien connue depuis plusieurs années [54, 55], cependant ces études antérieures ont été effectuées dans le cadre d'un modèle multiconfigurationnel non relativiste et les résultats obtenus n'ont pas été analysés. Les Annexes III et IV de ce mémoire présentent les résultats que nous avons obtenus en étudiant de façon systématique les niveaux d'énergie et les forces d'oscillateur dipolaire électrique pour les transitions apparaissant dans le complexe fondamental $(n=3)^3$ de la séquence de Al I. Dans le paragraphe suivant nous résumons les principales caractéristiques que nous avons pu dégager au cours de notre travail.

C - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS DANS L'ETUDE DE LA SEQUENCE DE AL I .

EFFETS RELATIVISTES ET CORRELATIONS INTRACOMPLEXE.

Bien que les deux séquences isoélectroniques étudiées au cours de ce travail - séquences du bore et de l'aluminium - fassent toutes deux intervenir trois électrons optiques, la première fait partie des séquences dites simples et la seconde des séquences complexes. En effet, dans le premier cas les trois électrons optiques peuvent occuper deux orbitales $2s$ ou $2p$, mais dans le second cas il y a trois possibilités

différentes pour les orbitales $3s$, $3p$ et $3d$. Il en résulte que pour la séquence de Al I le nombre de configurations mises en jeu est assez élevé (cinq configurations paires $3s^2 3d$, $3s 3d^2$, $3d^3$, $3s 3p^2$, $3d 3p^2$ et quatre configurations impaires $3s^2 3p$, $3p^3$, $3s 3d 3p$, $3d^2 3p$) ; pour les différents ions de cette séquence les spectres ont un aspect relativement compliqué. Pour que notre étude puisse garder une taille raisonnable, nous avons analysé en détail les transitions apparaissant entre les niveaux impairs $J=1/2$ et les niveaux pairs $J=3/2$; les résultats sont présentés dans l'Annexe III. Les conclusions obtenues dans cette étude peuvent s'appliquer sans aucun problème à l'analyse de toutes les transitions apparaissant dans le complexe $(n=3)^3$ comme le montre l'examen des résultats figurant dans l'Annexe IV et concernant 624 transitions.

C.1 Niveaux d'énergie et fonctions d'onde dans le complexe $(n=3)^3$.

C.1.a) Corrélations intracomplexe : "groupes non relativistes".

Pour une valeur donnée de n , les orbitales $n\ell$ deviennent moins pénétrantes quand la valeur de ℓ croît ; en d'autres termes, le facteur d'écran associé à l'orbitale $n\ell$ décroît. Il en résulte que dans la séquence de l'aluminium les configurations du type $3p^2 3\ell$ et $3s 3d 3\ell$ sont quasi-dégénérées, dans la mesure où seule l'interaction électrostatique entre électrons est prise en compte. Pour tous les niveaux appartenant à ces deux configurations, les coefficients A_{01} apparaissant dans le développement de Layzer et Bahcall (Eq. II.17) sont égaux, au moins en première approximation. Les configurations considérées ayant

des énergies très voisines peuvent interagir fortement, et ceci pour un ion quelconque dans la séquence. Les configurations de chaque parité peuvent être séparées en trois "groupes non relativistes", ceux-ci pouvant être classés suivant l'ordre croissant de l'énergie ; chaque "groupe non relativiste" contient au plus deux configurations différentes. Les résultats de cette classification figurent dans le Tableau I de l'Annexe III.

C.1.b) Effets relativistes : "groupes relativistes".

Lorsque l'effet des opérateurs relativistes à une particule est prédominant, les niveaux du complexe $(n=3)^3$ se regroupent suivant les différents "complexes relativistes" (§.II.B.1.a). Pour tous les niveaux appartenant au même "complexe relativiste" les coefficients A_{10} sont approximativement égaux ; la valeur de A_{10} est obtenue en sommant la quantité $\varepsilon_{n,k}^{(2)}$ (Eq. II.14) sur toutes les "orbitales relativistes" (n,j) présentes dans le "complexe relativiste". La dépendance en fonction de n et de j de la quantité $\varepsilon_{n,k}^{(2)}$ est donnée essentiellement par le facteur $1/(n^3 \times (2j+1))$, facteur qui décroît rapidement quand j croît. Il en résulte que les valeurs relatives des énergies des différents "complexes relativistes" dépendent essentiellement de $q_{1/2}$, le nombre d'"orbitales relativistes" de moment angulaire total $j=1/2$ présentes dans le "complexe relativiste" considéré. Ainsi, dans la mesure où seules les interactions relativistes à une particule peuvent être prises en compte, les différents "complexes relativistes" se regroupent suivant quatre "groupes relativistes" distincts que l'on peut classer par ordre d'énergie croissant. Les niveaux

appartenant à un même "groupe relativiste" sont quasi-dégénérés et peuvent par conséquent interagir fortement. Les résultats de cette classification sont présentés dans le Tableau II de l'Annexe III.

C.1.c) Réorganisation du spectre le long de la séquence.

La Figure I de l'Annexe III présente l'évolution systématique le long de la séquence de Al I des énergies des niveaux impairs $J=1/2$ et des niveaux pairs $J=3/2$. Pour les premiers ions de la séquence, le regroupement des niveaux selon les différents "groupes non relativistes" apparaît clairement, les énergies des niveaux des configurations $(3d^2 3s$ et $3d 3p^2)$, d'une part, et $(3s 3d 3p$ et $3p^3)$, d'autre part, étant très voisines. De même pour les degrés d'ionisation élevés, on voit apparaître la structure en "groupes relativistes", les énergies des niveaux appartenant à un même "groupe relativiste" étant très voisines.

Dans la zone des valeurs intermédiaires, nous n'avons pas suivi les niveaux d'énergie de façon totalement adiabatique selon le procédé décrit dans le paragraphe II.C.2.b). Tout d'abord, nous avons suivi de façon diabatique tout au long de la séquence les niveaux $\{d_-(s^2)0\}^2 D_{3/2}$ et $\{p_-(p_+^2)0\}^2 P_{1/2}$; en effet ces niveaux peuvent être identifiés sans aucune ambiguïté quel que soit l'ion considéré car il n'existe qu'un seul niveau $J=3/2$ dans la configuration ds^2 et un seul niveau $J=1/2$ dans la configuration p^3 . Ces deux niveaux, qui sont représentés par des traits pointillés sur la Figure 1, peuvent "croiser" d'autres niveaux appartenant au même complexe. De plus, les mélanges entre états associés

à des "groupes non relativistes" différents sont très faibles (§.III. C.1.a) ; c'est pourquoi dans un premier temps nous avons, pour chaque ion étudié, classé les niveaux selon leur appartenance à un "groupe non relativiste" bien déterminé, puis à l'intérieur de chacun de ces groupes nous avons suivi les niveaux de façon adiabatique ; deux niveaux voisins peuvent éventuellement se perturber dans une zone large (ou étroite) de degrés d'ionisation et donner lieu à des phénomènes d'anticroisement (ou de croisement) de niveaux comme cela est analysé dans l'Annexe III. La méthode ainsi décrite permet d'expliquer, pour des degrés d'ionisation voisins de 63, l'existence du "croisement" entre les niveaux $\{(p_+^2)2; s\}^2P_{3/2}$ et $\{(p_-^2)0; d_-\}^2P_{3/2}$. Le premier niveau appartient au "groupe non relativiste" $(p^2s + ds^2)$ d'énergie inférieure à celle du groupe $(p^2d + d^2s)$ correspondant au second niveau cité ; par contre ce niveau est associé au "groupe relativiste" $(1/2)^1$ d'énergie supérieure à celle du "groupe relativiste" $(1/2)^2$ associé au second niveau.

C.1.d) Fonctions d'onde.

L'examen des fonctions d'onde réelles obtenues dans l'étude des ions faiblement chargés montre qu'on est dans le cas d'un couplage Russell-Saunders quasiment pur. Cependant il existe un important mélange de configurations pour des niveaux associés au même terme LS, mais à des configurations appartenant au même "groupe non relativiste" ; l'étude de ce mélange de configurations est présentée dans les Figures 1 à 5 de l'Annexe IV. Ainsi par exemple, dans le spectre de Al I, le quatrième niveau pair $J=1/2$ (classé par ordre croissant de l'énergie) est un niveau $^2P_{1/2}$ correspondant pour 57% à la configuration p^2d

et 43% à la configuration d^2s ; ceci montre que l'importance des mélanges de configurations intracomplexe peut être très grande, ce qui limite la validité de la notion de configuration.

Dans la Table III de l'Annexe III, nous classons les niveaux pairs $J=1/2$ et impairs $J=3/2$, en mettant ensemble les niveaux appartenant simultanément au même "groupe relativiste" et au même "groupe non relativiste". Tous les niveaux appartenant aux ensembles ainsi définis sont presque dégénérés, ceci quel que soit le numéro atomique de l'ion considéré. Ces niveaux appartiennent aux "configurations relativistes" $3d_+3s_+3l_j$ et $3p_+3p_-3l_j$. Les fonctions d'onde correspondant à ces niveaux sont fortement mélangées même pour des ions très fortement chargés comme par exemple l'ion Np^{80+} . Les Figures 1 à 5 de l'Annexe IV présentent les fonctions d'onde réelles obtenues dans l'étude de l'ion Np^{80+} . Ainsi, par exemple, le quatrième niveau impair $J=1/2$ correspond pour 37% à la "configuration relativiste" $(p_+d_-s_+)$ et pour 62% à la "configuration relativiste" $p_-(p_+)^2$, des deux configurations appartenant au même "groupe relativiste" et au même "groupe non relativiste". Notons qu'un tel phénomène de quasi-dégénérescence ne peut être observé dans les complexes $(n=2)^q$ ceux-ci ne faisant intervenir que deux types d'orbitales. Ainsi dans la séquence du bore les effets relativistes sont prédominants ; eux seuls permettent de rendre compte de l'évolution en fonction de Z des niveaux d'énergie et des forces d'oscillateur pour les ions relativement chargés. Par contre, dans le cas de la séquence de l'aluminium, la compétition entre effets relativistes et corrélations demeure importante tout au long de la séquence et il est nécessaire de tenir compte simultanément de ces deux effets

dans l'étude d'un ion quelconque de la séquence. Par conséquent, de façon un peu paradoxale, on peut dire que les effets relativistes jouent un rôle beaucoup plus important dans l'étude des séquences isoélectroniques associées à des atomes légers ; en fait, il ne faut pas oublier que la contribution des opérateurs relativistes à une particule varie comme $1/n^3$ et décroît par conséquent très vite quand le nombre quantique principal croît. Par contre, l'effet de l'interaction électrostatique entre électrons décroît beaucoup moins vite et, pour des orbitales de nombre quantique principal n , $1/r$ ne varie que comme $1/n^2$.

C.2 Forces d'oscillateur dipolaire électrique pour les ions fortement chargés. Limite de validité des lois établies à partir de l'étude de la séquence de B I.

L'analyse de l'évolution des forces d'oscillateur dipolaire électrique pour les ions fortement chargés appartenant à la séquence isoélectronique du bore nous a permis de dégager un certain nombre de lois simples permettant de prévoir l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur dipolaire électrique intracomplexe pour des degrés d'ionisation élevés. Les résultats présentés dans le paragraphe (II.C.4) sont résumés dans la Table 1 de l'Annexe II. Dans le cas de la séquence de l'aluminium, parmi les 24 transitions étudiées en détail, six ne suivent pas les lois simples décrites ci-dessus (les 24 transitions concernées apparaissent entre des niveaux profonds des spectres : il s'agit des six niveaux impairs $J=1/2$ et des quatre niveaux pairs $J=3/2$).

L'origine de ces phénomènes en apparence anormaux peut avoir deux sources différentes comme nous le montrons ci-dessous.

C.2.a) Effet de quasi-dégénérescence pour les ions fortement chargés.

Pour des degrés d'ionisation élevés, les "configurations relativistes" associées au même "groupe non-relativiste" et au même "groupe relativiste" - c'est-à-dire les niveaux des "configurations relativistes" $s_{+}d_{-}l_j$ et $p_{-}p_{+}l_j$ - se mélangeant fortement. Dans ce cas il n'est plus possible de décrire les états réels comme des états purs dans le schéma de couplage jj . Les états réels introduisant des effets dus au mélange de configurations et au couplage intermédiaire, il peut apparaître des phénomènes d'interférence dans le calcul de la force de raies S_r . Lorsque ces phénomènes sont très importants, ils peuvent modifier radicalement la variation de S_r le long de la séquence.

Deux exemples d'anomalie "apparente" sont discutés dans l'Annexe III. La Figure 2 montre que la force d'oscillateur de la transition $\{p_{-}; (s^2)0\}^2P_{1/2} - \{(p_{-}p_{+})^2; s\}^2D_{3/2}$ décroît rapidement quand Z est plus grand que 60, bien qu'il s'agisse d'une transition $s_{+} \rightarrow p_{+}$ du type $|\Delta j| = 1$. Nous avons pu interpréter ce phénomène en étudiant le mélange entre les états purs en couplage jj $\{(p_{-}p_{+})^2; s\}$ et $\{d_{-}; (s^2)0\}$; ce mélange est associé à l'existence de phénomènes d'annulation dans le calcul de la force de raie, phénomènes qui sont d'autant plus prononcés que le numéro atomique croît. Sur la Figure 3

on peut voir que la force d'oscillateur de la transition $\{(p_{-d})_1; s\} \ ^4P_{1/2} - \{(p_{-p})_2; s\} \ ^2D_{3/2}$ croît rapidement pour des degrés d'ionisation suffisamment élevés ; il s'agit ici d'une transition de type $\Delta j=0$ ($d_{-} \rightarrow p_{+}$) dont le comportement est totalement modifié du fait du mélange de configurations $p^2s - ds^2$.

C.2.b) Transition $p_{+} - d_{+}$ pour l'électron actif.

Les opérateurs relativistes monoélectroniques apportent une contribution à l'énergie proportionnelle à $1/(2j+1)$. L'écart entre les énergies des "orbitales relativistes" $n\ell j$ et $n\ell'(j+1)$ décroît très vite quand j croît. Pour des transitions $|\Delta j|=1$ où l'électron "actif" possède un moment angulaire total élevé, la contribution ΔA_{10} au nombre d'ondes σ de la transition (Eq. II.20) est faible par rapport à celles provenant des interactions biélectroniques intracomplexe (termes ΔA_{01} et ΔA_{11} associés respectivement à l'énergie électrostatique et aux interactions magnétiques). Dans ce cas σ croît lentement avec Z même pour des ions fortement chargés et cette croissance est insuffisamment rapide pour compenser la diminution importante de l'intégrale radiale de transition $(n\ell j|r|n'\ell'j')$, décroissance qui est due aux "effets purement relativistes" (§.I.D.2). En conséquence la force d'oscillateur associée à une telle transition n'augmente pas dans la région des degrés d'ionisation élevés où elle peut même décroître. Cette anomalie a déjà été mentionnée dans l'étude générale concernant les séquences simples (§.II.C.4.c) et a été observée pour les transitions $5\ell_{+} - 5(\ell+1)_{+}$ ($\ell = 1, 2, 3$) de la séquence de l'argent [32].

La Figure 3 de l'Annexe III montre qu'une telle anomalie est également présente dans la séquence isoélectronique de l'aluminium ; l'exemple cité concerne la transition $\{(p_{++}d_{++})1; s\}^2P_{1/2} - \{(p_{++}^2)2; s\}^2P_{3/2}$ qui est du type $p_{++} - d_{++}$.

C.3 Irrégularités présentées dans l'évolution des forces d'oscillateur le long de la séquence de Al I.

C.3.a) Anticroisement et croisement.

La compétition entre effets relativistes et corrélations intra-complexe demeure très importante tout au long de la séquence de Al I. Il en résulte que les phénomènes d'anticroisements de niveaux sont très nombreux, ceux-ci pouvant apparaître pour une valeur quelconque du degré d'ionisation. L'intensité du couplage apparaissant entre les deux niveaux concernés par un anticroisement peut être d'un ordre de grandeur très variable. Il en résulte que les anticroisements peuvent avoir des largeurs très différentes et avoir l'allure soit de véritable anticroisement, soit de "croisement". Dans l'étude systématique des niveaux impairs $J=1/2$ et pairs $J=3/2$ (Annexe III) nous avons pu déterminer le type de chacun des phénomènes d'anticroisement présents ; pour cela, pour chaque anticroisement, nous avons analysé en détail le couplage présenté par les fonctions d'onde réelles $\Psi_{\gamma JM}$ obtenues pour les deux niveaux mis en jeu et ceci pour les ions situés au voisinage immédiat de l'anticroisement. L'application de règles de sélection simples concernant les éléments de matrice de l'hamiltonien du système $(\Psi_{\gamma JM} | H | \Psi_{\gamma' JM})$ permet de prévoir si la valeur de cet élément de

matrice est importante ou au contraire pour ainsi dire nulle ; il est alors possible de désigner le phénomène par le terme "anticroisement" ou au contraire "croisement". Dans l'Annexe III nous présentons les résultats de cette analyse ; en particulier le caractère spécifique de chacun de ces phénomènes figure dans les Tables IV et V où le nom C (ou A) désigne un croisement (ou un anticroisement).

C.3.b) Forces d'oscillateur.

Les "croisements" et les anticroisements de niveaux sont si nombreux que presque toutes les transitions étudiées présentent des anomalies, dues à des phénomènes d'interférence dans le calcul de S_r . Quelques exemples d'anomalie particulièrement caractéristiques sont présentés dans les Figures 2 à 5 de l'Annexe III. L'examen de ces figures montre que les anomalies apparaissent pour des valeurs très différentes du degré d'ionisation, et même pour des valeurs élevées (voisines de 75 dans le cas de la Figure 5). De plus, dans de nombreux cas, on observe plusieurs anomalies pour une même transition. Les anomalies font intervenir des niveaux appartenant soit à la même configuration, comme dans le cas de la séquence de B I (par exemple C01, A04 et A06 dans la configuration pds), soit à des configurations différentes appartenant toutes deux au complexe $(n=3)^3$ (par exemple AE1, CE2, AE3 qui font intervenir les configurations ds^2 et p^2s). Ces exemples montrent clairement que les phénomènes associés à des interactions entre niveaux appartenant soit à des configurations différentes, soit à la même configuration, ont exactement le même type de comportement ; ils peuvent en effet se présenter aussi bien sous l'aspect

d'anticroisement que sous celui de "croisement". Dans l'étude d'une séquence isoélectronique complexe, comme par exemple la séquence de Al I , la notion de configuration n'a plus aucun sens.

Pour terminer cette analyse portant sur la séquence de Al I il faut remarquer que nous avons totalement négligé les interactions apparaissant entre complexes différents ; ces interactions, qui peuvent être particulièrement fortes pour les éléments faiblement ionisés de la séquence, introduisent certainement des irrégularités supplémentaires dans l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur pour les premiers ions de la séquence.

D - IRREGULARITES NE TROUVANT PAS LEUR ORIGINE DANS LES PHENOMENES
D'ANTICROISEMENT DE NIVEAUX.

Nous avons signalé lors de l'analyse des résultats obtenus pour la séquence de B I (§.III.B.2.a) qu'il existe des anomalies dans l'évolution en fonction de Z des forces d'oscillateur pour trois transitions, anomalies qui ne trouvent pas l'origine dans les phénomènes d'anticroisement de niveaux. Pour pouvoir interpréter les irrégularités associées à ces anomalies, il faut faire appel à d'autres types de phénomènes ; ceux-ci pouvant a priori être présents dans des séquences isoélectroniques quelconques, nous les signalons rapidement dans ce paragraphe.

D.1 Croisements entre des niveaux de parité différente.

Le long d'une séquence isoélectronique, on assiste à la réorganisation des spectres des différents ions ; pour les faibles valeurs du degré d'ionisation, les niveaux d'un complexe donné se groupent suivant les "groupes non relativistes", par contre la structure en "groupes relativistes" domine pour les spectres fortement ionisés. Au cours de cette réorganisation, des niveaux de parité différente peuvent se croiser. Il s'agit ici d'un véritable croisement, les niveaux considérés n'étant pas couplés entre eux puisque la parité est un nombre quantique exact au moins en l'absence de perturbation extérieure à l'ion étudié.

Dans l'Annexe I, les croisements de niveaux de parité différente apparaissent clairement dans la Figure 1. Des transitions dipolaires électriques apparaissent entre les niveaux de parité différente et de moment angulaire total J et J' différant au plus d'une unité. Dans le cas de la séquence du bore, l'effet des croisements de niveaux de parité différente se manifeste dans l'étude de la transition $\{(p_-^2)0; p_+\} 4S_{3/2} - \{(p_+^2)2; s\} 2P_{3/2}$. En effet, pour les ions faiblement chargés, la configuration p^3 a une énergie supérieure à celle de la configuration p^2s ; par contre le niveau de la configuration p^3 appartient au "groupe relativiste" $(2,1/2)^2 (2,3/2)$ qui est moins excité que le "groupe relativiste" $(2,1/2) (2,3/2)^2$ auquel est associé le niveau étudié dans la configuration p^2s . La variation le long de la séquence de la force d'oscillateur de la transition considérée est représentée dans la Figure 6 de l'Annexe I : cette force d'oscillateur

s'annule pour un numéro atomique voisin de 37 . En effet, si on utilise l'opérateur longueur du dipole, la force d'oscillateur est proportionnelle au nombre d'ondes de la transition (Eq. I.16) ce qui explique cette annulation. Le même phénomène apparaît pour la transition $\{(p_-^2)_0 ; p_+\} 4S_{3/2} - \{(p_+^2)_0 ; s\} 2P_{1/2}$ au voisinage de Z égal 50 . En fait il est particulièrement difficile de calculer avec précision les forces d'oscillateur dans la zone du croisement de niveaux car les valeurs sont très sensibles à toute perturbation - effet relativiste d'ordre supérieur ou corrélation - non introduite de façon rigoureuse dans la méthode de calcul.

Dans l'étude de la séquence Al I , les croisements entre niveaux de parité différente apparaissent clairement dans les Tables 1 à 5 de l'Annexe IV , les forces d'oscillateur ayant une valeur positive (négative) quand le niveau pair est plus (moins) profond que le niveau impair. Ainsi par exemple le second niveau impair $J=1/2$ - niveau $\{(p_-)_1 ; s\} 1/2$ - coupe le quatrième niveau pair $J=3/2$ - niveau $\{(p_+^2)_2 ; s\} 3/2$ - pour des degrés d'ionisation compris entre I^{40+} et Eu^{50+} .

De tels phénomènes de croisement de niveaux peuvent également apparaître lorsque les niveaux du complexe fondamental se regroupent quand le numéro atomique augmente. Ceci a été observé dans le cas de la séquence de Ag I : le niveau impair $4d^{10}4f$ coupe les niveaux pairs $4d^{10}5s$ et $4d^{10}5d$ pour $Z \sim 62$ et 52 respectivement [32].

D.2 Changement de signe dans la partie angulaire de l'intégrale de transition.

Lorsque l'on suit l'évolution en fonction de Z de l'élément de matrice de l'opérateur transition $(\Psi_{\gamma JM} | T_r | \Psi_{\gamma' J' M'})$ pour la transition $\{p_+; (s)^2\} 2P_{3/2} - \{p_- p_+; s\} 2D_{3/2}$ de la séquence de B I, cet élément de matrice s'annule pour $Z \sim 30$ bien qu'il n'y ait pas de phénomène d'anticroisement pour aucun des deux niveaux concernés ; de plus les intégrales radiales $(s|r|p_-)$ et $(s|r|p_+)$ varient doucement en gardant un signe constant dans le domaine de charge étudié. En fait, l'étude détaillée de la partie angulaire de cet élément de matrice montre que celle-ci, étant négative en couplage LS pur mais positive dans la limite du couplage jj pur, doit nécessairement s'annuler pour une valeur intermédiaire du degré d'ionisation. La force de raie s'annulant, l'évolution en fonction de Z de la force d'oscillateur passe par un minimum nul. Cette propriété est présentée dans la Figure 6 de l'Annexe I.

D.3 Changement de signe dans la partie radiale de l'opérateur transition.

L'élément de matrice de l'opérateur transition $(\Psi_{\gamma JM} | T_r | \Psi_{\gamma' J' M'})$ peut s'annuler lorsque la partie angulaire de cet élément de matrice passe par zéro mais également lorsque la partie radiale de cet élément de matrice s'annule en changeant de signe. Ce phénomène bien connu dans l'étude des sections efficaces de photoionisation sous le nom de

minimum de Cooper [56] n'apparaît pas dans notre travail ; en effet, quel que soit l'ion étudié dans les séquences de B I et Al I les intégrales radiales de l'opérateur transition sont toujours positives.

Cependant ce phénomène a pu être mis en évidence dans l'étude d'autres séquences et pour des ions très faiblement chargés (I de l'ordre de quelques unités). Citons par exemple la transition $3s-4p$ de la séquence du sodium pour laquelle le minimum a lieu pour l'ion Mg^+ [41] ou les transitions $5d-5f$ de la séquence de l'argent, le minimum apparaissant pour l'ion Sn^{+3} [32]. Enfin dans la séquence de l'argon, un minimum apparaît pour les transitions $3p^6-3p^54d$ au voisinage de l'ion Ti^{+4} [34].

En conclusion, le calcul a priori de la séquence de l'aluminium a montré que l'évolution en fonction du numéro atomique des forces d'oscillateur dipolaire électrique intracomplexe présente un très grand nombre d'irrégularités. Cependant, il est possible en analysant de façon détaillée l'évolution des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde pour les différents ions de la séquence de trouver une explication simple pour tous ces phénomènes à première vue anormaux.

CONCLUSION

Nous avons introduit une méthode théorique nouvelle permettant d'analyser l'importance respective des effets relativistes et des corrélations pour des espèces atomiques moyennement et fortement chargées. Nous nous sommes intéressés à l'étude du spectre d'énergie et des forces d'oscillateur dipolaire électrique en étudiant tout particulièrement l'évolution de ces grandeurs le long de séquences isoélectroniques - c'est-à-dire en fonction du numéro atomique Z de l'élément considéré, tous les ions ayant le même nombre d'électrons N . Le travail présenté dans ce mémoire porte sur les séquences isoélectroniques du bore et de l'aluminium, ces deux séquences comportant trois électrons optiques en dehors des couches complètes. Nous avons limité le domaine de notre étude aux états appartenant au complexe fondamental, c'est-à-dire à tous les états d'énergie minimale qui sont dégénérés dans un modèle hydrogénoïde non relativiste.

Le but de cette étude n'était pas d'obtenir des valeurs très précises pour les grandeurs considérées, car ceci ne peut être fait qu'au

prix de calculs plus ou moins sophistiqués. Il s'agissait plutôt d'analyser les résultats calculés de façon systématique pour toute une séquence isoélectronique et de dégager les principales caractéristiques concernant l'évolution des propriétés spectroscopiques, afin de parvenir à une meilleure compréhension de la structure et des forces d'oscillateur pour des ions multichargés. Ces ions jouent en effet un rôle particulièrement important en astrophysique, dans la physique des lasers et dans celle des plasmas, tout particulièrement pour les plasmas intervenant dans les études ayant pour but de parvenir à réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée.

Les calculs ont été réalisés dans un modèle totalement relativiste, c'est-à-dire que les effets relativistes ne sont pas traités comme des perturbations mais interviennent directement dans la détermination des fonctions d'onde d'ordre zéro. La méthode utilisée est celle du potentiel central paramétrique relativiste RELAC. Le potentiel central optimal apparaissant dans l'approximation d'ordre zéro est déterminé en minimisant l'énergie totale de l'état fondamental ; celle-ci est calculée au premier ordre de la théorie des perturbations appliquée à l'équation de Coulomb-Dirac. Ce critère a été choisi parce qu'il permet d'effectuer des calculs a priori sans se référer à aucune valeur expérimentale, celles-ci étant totalement inconnues pour les atomes fortement ionisés. Les effets de corrélation intracomplexe sont étudiés au premier ordre de la théorie des perturbations en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien construite sur tous les états appartenant au même complexe. Ainsi les valeurs calculées pour

l'énergie des niveaux tiennent compte explicitement des interactions entre tous les états d'un même complexe, et les fonctions d'onde sont obtenues en couplage intermédiaire et introduisent les mélanges de configurations appartenant au même complexe. Le terme de Breit et le Lambshift ne sont pas introduits dans les calculs. Les forces d'oscillateur des transitions dipolaires électriques apparaissant entre deux niveaux appartenant au complexe fondamental ont été calculées en utilisant l'approximation longueur du dipôle et en négligeant les effets dus au retardement.

Pour étudier l'évolution systématique avec le numéro atomique des niveaux d'énergie et des forces d'oscillateur nous avons comparé les résultats obtenus par notre méthode aux prédictions provenant du développement relativiste de Layzer et Bahcall ; il s'agit d'un double développement suivant les puissances croissantes de Z^{-p} et de $(Z\alpha)^{2q}$ associées respectivement aux effets de corrélation et aux effets relativistes. En ce qui concerne les niveaux d'énergie, l'étude de la séquence du bore s'est avérée conduire à des résultats simples ; pour des degrés d'ionisation faibles les niveaux appartenant aux différentes configurations se regroupent ; par contre pour des degrés d'ionisation élevés on voit apparaître une structure correspondant aux différents "complexes relativistes", ceux-ci étant caractérisés par les nombres d'occupation des "orbitales relativistes (n_j) ". L'étude de la séquence de l'aluminium nous a conduits à définir des "groupes non relativistes" représentant la structure des spectres pour les ions faiblement chargés et des "groupes relativistes" adaptés à

l'étude des ions fortement chargés. Les états appartenant simultanément au même "groupe relativiste" et au même "groupe non relativiste" interagissent fortement quel que soit le degré d'ionisation considéré, même pour des éléments très lourds comme par exemple l'ion Np^{80+} . Ceci provient du fait que les "configurations relativistes" $3p_- 3p_+ 3lj$ et $3s_+ 3d_- 3lj$, appartenant au même "complexe relativiste", sont quasi-dégénérées et se mélangent de façon importante. Nous avons choisi d'utiliser la méthode de passage adiabatique pour relier entre eux les niveaux d'énergie correspondant aux différents ions d'une même séquence, ce qui permet d'associer de façon biunivoque les niveaux appartenant respectivement aux ions faiblement et fortement chargés. Nous avons ainsi pu dégager les caractéristiques de la réorganisation des spectres des différents ions lorsque la charge du noyau croît. De plus nous avons pu mettre en évidence des effets de croisement et d'anticroisement de niveaux. Ceux-ci sont au nombre de trois dans la séquence du bore mais sont très nombreux dans la séquence de l'aluminium ; ces effets font intervenir non seulement des niveaux d'une même configuration, mais aussi des niveaux appartenant à des configurations différentes mais associées au même complexe.

Dans l'étude des forces d'oscillateur, nous avons montré que les "phénomènes d'origine purement relativiste" sont particulièrement importants dans le cas des ions fortement chargés ; en effet, ces phénomènes peuvent, en ce qui concerne l'évolution des forces d'oscillateur, conduire à des résultats en contradiction totale avec les prédictions obtenues à partir de modèles traitant les effets relativistes comme des

perturbations (approximation de Pauli). L'analyse des forces d'oscillateur de la séquence du bore nous a permis de classer les 45 transitions intracomplexes en six catégories différentes, chaque catégorie étant caractérisée par la dépendance des forces d'oscillateur en fonction de la charge dans les deux régions extrêmes (charges faibles et charges élevées). Dans la région de charge intermédiaire il apparaît de nombreuses irrégularités dans l'évolution des forces d'oscillateur. Nous avons pu expliquer l'origine de ces anomalies en étudiant en détail les effets liés aux croisements et anticroisements de niveaux.

L'étude de la séquence isoélectronique de l'aluminium nous a permis de montrer que les règles simples établies à partir de l'étude de la séquence du bore et permettant de classer les différentes transitions sont inutilisables pour l'étude de séquences un tant soit peu complexes. Cependant dans le cas des transitions entre niveaux pairs $J=3/2$ et impairs $J=1/2$ nous avons pu interpréter tous les écarts observés par rapport à ces lois simples : ceux-ci sont dus à la quasi-dégénérescence des niveaux existants des ions fortement chargés. De plus l'existence de nombreux phénomènes de croisement et d'anticroisement de niveaux se traduit par l'apparition de très nombreuses irrégularités dans les courbes donnant l'évolution des forces d'oscillateur le long des séquences isoélectroniques. Ces irrégularités sont, dans certains cas, très prononcées et n'apparaissent que dans un domaine de charge très limité. Par conséquent toute interpolation portant sur les forces d'oscillateur est particulièrement délicate et demande au préalable une analyse détaillée de l'évolution des spectres ioniques, ceci afin de

s'assurer qu'il n'y a pas de phénomènes de croisements ou d'anticroisements très importants dans la zone de charge concernée par l'interpolation.

En conclusion, dans le cas d'une séquence isoélectronique complexe, il apparaît très difficile d'obtenir des lois générales permettant de prévoir a priori l'évolution des forces d'oscillateur en fonction du numéro atomique. Pour pouvoir dégager de façon aussi exacte que possible les caractéristiques principales d'une telle évolution, il faut au préalable calculer les différents spectres ioniques puis analyser leur restructuration le long de la séquence. Cependant, pour les valeurs extrêmes de la charge (ions faiblement ou fortement chargés), il est toujours possible de définir des "groupes relativistes" et des "groupes non relativistes", ceci en partant de considérations physiques simples. Cette première analyse semi-qualitative permet de juger de la complexité du problème à étudier. Enfin, rappelons que les calculs effectués au cours de ce travail négligent les effets de corrélation extra-complexe. Il serait cependant possible de tenir compte des interactions prépondérantes entre niveaux appartenant à des complexes différents, ce qui améliorerait de façon notable l'analyse des spectres faiblement ionisés. De plus il serait possible d'étendre la méthode présentée dans ce travail à l'étude des transitions électriques ou magnétiques de rang multipolaire plus élevé. L'analyse systématique des probabilités de transition dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique mettant en jeu les niveaux les plus profonds des spectres s'avère être particulièrement intéressante car l'étude de ces transitions permet d'établir des diagnostics très intéressants sur l'état d'évolution des plasmas.

REFERENCES

- [1] Edlén B. in Handbuch der Physik (Editeur S. Flügge) Vol. 27, p. 80, Springer Verlag, Berlin (1964).
- [2] Wiese W.L. and Weiss A.W., Phys. Rev. 175, 50 (1968).
- [3] Wiese W.L., Smith M.W. and Glennon B.M., N S R D S - N B S 4, Vol. 1 (Washington DC) (1966).
- [4] Wiese W.L., Smith M.W. and Miles B.M., N S R D S - N B S 22, Vol. 2 (Washington DC) (1969).
- [5] Bethe H.A. et Salpeter E.E. (1957) "Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms", Springer-Verlag, Berlin.
- [6] Dirac P.A.M. (1928) Proc. Roy. Soc. (London) A 117, 610 et A 118, 351.
- [7] Breit G. (1929) Phys. Rev. 34, 353.
- [8] Luc-Koenig E. (1975) Thèse, Orsay.
- [9] Koenig E. (1972) Physica (Utr) 62, 393.
- [10] Luc-Koenig E. (1979) J. Phys. C 1, 115
- [11] Akhiezer A.I. et Berestetskii Y.B. (1965) "Quantum Electrodynamics" Wiley-Interscience, New York.
- [12] Luc-Koenig E. (1976) Phys. Rev. A 13, 2114.
- [13] Feneuille S. et Luc-Koenig E. (1977) Comments At. Mol. Phys. 6, 151.
- [14] Luc-Koenig E. (1980) J. de Physique 41, 1273.
- [15] Klapisch M. (1969) Thèse, Orsay.
- [16] Klapisch M. (1971) Comput. Phys. Comm. 2, 239.

- [17] Nelder J.A. et Mead R. (1965) *Comput. J.* 7, 308.
- [18] Klapisch M., Schwob J.L., Fraenkel B.S. et Oreg J. (1977) *J. Opt. Soc. Am.* 67, 148.
- [19] Aymar M. et Luc-Koenig E. (1977) *Phys. Rev. A* 15, 821.
- [20] Layzer D. (1959) *Ann. Phys.* 8, 271.
- [21] Grant I.P. (1973) *Comput. Phys. Commun.* 5, 263.
- [22] Grant I.P. (1974) *J. Phys. B* 7, 1458.
- [23] Armstrong L., Jr. (1978) in *Structure and Collisions of Ions and Atoms*, I. A. Sellin, Editor Springer Verlag, p. 71.
- [24] Crossley R.J.S. (1969) *Advances in Atomic and Molecular Physics* Vol. 5, Editor D R Bates et I. Estermann, New York, Academic Press, p. 237.
- [25] Lin C.D. et Johnson W.R. (1977) *Phys. Rev. A* 15, 1046.
- [26] Chang J.J. (1974) *Comput. Phys. Commun.* 7, 225.
- [27] Drake G.W.F. (1976) *J. Phys. B* 9, L169.
- [28] Layzer D. (1959) *Ann. Phys.* 8, 271.
- [29] Layzer D. et Bahcall J. (1962) *Ann. Phys.* 17, 177.
- [30] Doyle H.T. (1964) *Ad. Atom. Molec. Phys.* 5, 337.
- [31] Dietrich D.D., Leavitt J.A., Gould H. et Marrus R. (1980) *Phys. Rev. A* 22, 1109.
- [32] Cheng K.T. et Kim Y.K. (1979) *J. Opt. Soc. Am.* 69, 125.
- [33] Cheng K.T. et Johnson W.R. (1977) *Phys. Rev. A* 16, 263.
- [34] Lin D.D., Fielder W., Jr. et Armstrong L., Jr. (1977) *Phys. Rev. A* 16, 589.
- [35] Cheng K.T., Kim Y.K. et Desclaux J.P. (1979) *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 24, 111.

- [36] Kim Y.K. et Desclaux J.P. (1976) Phys. Rev. Lett. 36, 139.
- [37] Rose S.J., Grant I.P. et Pyper N.C. (1978) J. Phys. B 11, 1171.
- [38] Armstrong L., Jr., Fulder W.R. et Lin D.L. (1976) Phys. Rev. A 14, 1114.
- [39] Younger S.M. et Weiss A.W. (1975) J. Res. N B S A 79, 629.
- [40] Weiss A.W. (1977) J Q R S T 18, 481.
- [41] Kim Y.K. et Cheng K.T. (1978) J O S A 68 836.
- [42] Shorer P., Lin C.D. et Johnson W.R. (1977) Phys. Rev. A 16 1109.
- [43] Shorer P. et Dalgarno A. (1977) Phys. Rev. A 16 1502.
- [44] Cohen-Tannoudji C., Diu B. et Laloe F. (1973) Mécanique Quantique vol. 1 (Paris : Hermann).
- [45] Froese-Fischer C. (1980) Phys. Rev. A 22 551.
- [46] Weiss A.W. (1969) Phys. Rev. 188 113.
- [47] Sobel'man I.I. (1969) Introduction to the theory of atomic spectra. Pergamon Press, New York.
- [48] Weiss A.W. (1976) Beam Foil Spectroscopy Selin et Pegg (N. Y.).
- [49] Froese-Fischer C. (1979) J O S A 69 118.
- [50] Froese-Fischer C. (1978) Can. J. Phys. 56 983.
- [51] Schweitzer N., Klapisch M., Schwoob J.L., Finkenthal M., Bar-Shalom A., Mandelbaum P. et Fraenkel B.S. (1981) J O S A 71 219.
- [52] Froese-Fischer C. et Hansen (1979) Phys. Rev. A 19 1819.
- [53] Shorer P. (1979) Phys. Rev. A 20 642.
- [54] Froese-Fischer C. (1968) J Q S R T 8 755.
- [55] Froese-Fischer C. (1976) Can. J. Phys. 54 740.
- [56] Fano U. et Cooper J.W. (1968) Rev. Mod. Phys. 40 441.

Je prie Monsieur le Professeur S. FENEUILLE d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé au Laboratoire Aimé Cotton où j'ai pu bénéficier de conditions de travail très favorables.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur J.-P. DESCLAUX, à Monsieur M. DUFAY et à Monsieur R.-J. CHAMPEAU de l'intérêt qu'ils ont bien voulu manifester pour ce travail en acceptant de faire partie du Jury de soutenance.

Je voudrais réserver une place toute particulière dans ces remerciements à Eliane LUC qui m'a aidée à me familiariser à la méthode du potentiel central relativiste RELAC, de m'avoir guidée avec enthousiasme et compétence et de m'avoir encouragée tout au long de ce travail. C'est grâce à une collaboration quotidienne que nous avons pu mener à bien ce travail et interpréter les résultats ; j'espère que nous poursuivrons cette collaboration fructueuse et amicale dans l'avenir. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la rédaction du mémoire.

Je remercie sincèrement Jocelyne SINZELLE pour son aide efficace et son assistance très généreuse pour effectuer ces calculs.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame G. FONTAINE qui s'est chargée de la lourde tâche qui est la dactylographie de ce texte.

Enfin j'aimerais remercier, même s'il m'est impossible de tous les citer, tous ceux qui m'ont aidée, d'une manière ou d'une autre, au cours de ce travail.

ANNEXE I

Systematic trends of the relativistic f values for electric dipole transitions within the ground complex of B-like ions

A Farrag†, E Luc-Koenig and J Sinzelle

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

Received 15 February 1980, in final form 2 May 1980

Abstract. Oscillator strengths for the electric dipole transitions within the ground complex of the boron isoelectronic sequence have been calculated up to Np^{88+} from the relativistic parametric potential method. The electrostatic interaction between the states of the complex is explicitly introduced. The Z dependence of the f values for low and high stages of ionisation can be understood within the frame of the relativistic Z expansion method. For intermediate Z values, anticrossings appear between levels belonging to the same configuration; these anticrossings can give rise to striking irregularities in the trends of the f values. Finally the behaviour of the oscillator strengths throughout the sequence can be explained.

1. Introduction

Theoretical studies of the oscillator strengths for highly ionised atoms are of great interest because of recent advances in astrophysics (Dupree 1978), in beam-foil measurements (Berry 1977) and in the study of controlled thermonuclear reactions (Drawin 1979). Moreover it is convenient to classify and to evaluate spectroscopic data for highly stripped ions by studying systematic trends along isoelectronic sequences; indeed the oscillator strengths of transitions vary smoothly with the nuclear charge Z (Wiese and Weiss 1968). In order to obtain reliable calculated values the effects of the interelectron correlation must be taken into account, especially for low and moderate stages of ionisation; furthermore the relativistic effects become so important with increasing Z , that they must be included non perturbatively in the calculations.

Previous fully relativistic calculations of transition probabilities concern ions with closed shells (Ne, Ar) and those with one (Li, Na, Cu, Ag) or two (He, Be, Mg, Zn) valence electrons. (For references see Cheng and Kim 1979.) The boron sequence is discussed in the present paper. Ions with three valence electrons are sufficiently simple to take into account explicitly all the configuration interactions between the states of the ground complex ($n = 2$)³, i.e. between the states which are degenerate in the asymptotic high- Z limit (non-relativistic hydrogen approximation); these interactions are not negligible even for highly ionised spectra (Weiss 1969). Furthermore a three electron spectrum is still sufficiently complex to exhibit interesting anticrossing effects between levels belonging to the same configuration. The problem of level anticrossings and of their effects on the corresponding oscillator strengths is discussed in great detail in this paper.

† On leave of absence from the Physics Department, Faculty of Science, Cairo University, Egypt.

Using the relativistic parametric potential method, RELAC (Luc-Koenig 1979), we have calculated the oscillator strengths for all electric dipole transitions within the ground complex of the boron isoelectronic sequence, up to neptunium ($Z = 93$). The computational method used in the present work is very similar to the procedure already introduced by one of us to calculate oscillator strengths in the Mg sequence (Aymar and Luc-Koenig 1977); this method is briefly described in § 2. The general aspects of the spectra of the ions of the B sequence are presented in § 3. In § 4 we study the systematic trends of the oscillator strengths along the sequence: a classification of the transitions is presented and the anticrossing effects are analysed. In § 5 the influence of the neglected configuration interactions is discussed by comparing our values with previous theoretical results.

2. Computational method

In the RELAC method (Koenig 1972, Luc-Koenig 1979) approximate solutions of the Breit-Dirac Hamiltonian H_{BD} (Bethe and Salpeter 1957) are obtained by introducing a zero-order Hamiltonian H_0 which is the sum over one-electron Dirac operators corresponding to a central potential $U(r)$. This single potential is used to generate all the zero-order one-electron wavefunctions of the spectrum studied. Then $(H_{\text{BD}} - H_0)$ is treated as a perturbation. In the present study the Hamiltonian considered does not include the Breit interaction i.e. the relativistic correction to the electrostatic interaction between the electrons; indeed in the previous work on the Mg sequence it has been shown that this correction, which necessitates tedious calculations, is small and does not modify the systematic trends of the oscillator strengths along the sequence (Aymar and Luc-Koenig 1977). Furthermore, the present calculations are insufficiently accurate to justify the inclusion of the Lamb shift although this study is possible in the framework of the RELAC method (Klapisch *et al* 1977).

2.1. Determination of the central potential $U(r)$

The central potential is described by an analytic function $U(\theta, r)$ depending on a set of parameters θ which take into account the shell structure of the atom. In the present case two parameters θ_1 and θ_2 are introduced; for the ion of the boron sequence of nuclear charge Z the potential is the following

$$U(\theta_1, \theta_2, r) = -\frac{Z-4}{r} - \frac{2}{r} \sum_{i=1,2} (1 + \frac{1}{2}\theta_i r) \exp(-\theta_i r). \quad (1)$$

The optimal potential is determined by minimising the total energy of the ground level $1s^2 2s^2 2p J = \frac{1}{2}$ calculated by studying $(H_{\text{BD}} - H_0)$ to the first order of perturbation theory. Indeed throughout the sequence, this level remains the ground level and is never nearly degenerate with another level corresponding to the same parity and to the same total angular momentum. On the contrary the level $1s^2 2s^2 2p J = \frac{3}{2}$, which in the low- Z limit belongs to the lowest configuration, is in the high- Z limit nearly degenerate with the level $1s^2 \{(2p^-)0; 2p_+\} J = \frac{3}{2}$ (see § 3.2). In a first approximation θ_1 and θ_2 increase linearly with Z ; for example $\theta_1 = 12 \cdot 1$, $\theta_2 = 3 \cdot 93$ for Ne VI and $\theta_1 = 88 \cdot 6$, $\theta_2 = 34 \cdot 1$ for Eu LIX.

2.2. Intermediate coupling and configuration mixing

The angular part of the wavefunctions is obtained by diagonalising the matrix of the Hamiltonian, built on all levels of the complex $(n = 2)^3$ corresponding to the same parity and to the same total angular momentum J . Consequently all the intra-complex interactions are explicitly taken into account. The eigenvalues of the matrix are equal to the energies of the levels, and the eigenvectors correspond to the states Ψ_{JM} in intermediate coupling for the even configuration $2s2p^2$. Moreover for the odd configurations $2s^22p$ and $2p^3$, intermediate coupling and configuration mixing are taken into account.

The two-electron matrix elements of the electrostatic interaction are obtained from the program of Grant (1973) which calculates the coefficients of the Slater integrals in terms of which the matrix elements can be expressed. This program uses only antisymmetric states in jj coupling; they are defined by q_{nlj} the number of electrons in each occupied shell (nlj), intermediate angular momenta J_1 and the total angular momentum J . For a given set nl , the j value is noted by + or - for $j = l + \frac{1}{2}$ or $l - \frac{1}{2}$. Any state of the complex $(n = 2)^3$ in jj coupling, can be noted by

$$\Psi_{JM}^0 = \{[(2p_{-}^{q_{-}})J_{-}; (2p_{+}^{q_{+}})J_{+}]J_1; (2s^{q_s})J_s\}J, M \quad q_{-} + q_{+} + q_s = 3. \quad (2)$$

Unambiguous angular momenta are omitted.

2.3. Oscillator strengths

Retardation effects on the transition matrix element are neglected; consequently the transition matrix element T_r in the length form for electric dipole transitions is given by

$$T_r = \sum_i r_i \quad (3)$$

The absorption oscillator strengths for a transition from the state $|\Psi_{JM}\rangle$ to the state $|\Psi_{J'M'}\rangle$ in the length formulation is given by

$$f(\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}) = 3 \cdot 0375 \times 10^{-6} \frac{\sigma}{2J+1} D_r^2 \quad (4)$$

where D_r^2 the square of the transition matrix element expressed in atomic unit is defined by

$$D_r^2 = \sum_{MM'} |\langle \Psi_{JM} | T_r | \Psi_{J'M'} \rangle|^2.$$

The wavenumber of the transition σ (in cm^{-1}) is equal to the difference between the calculated values of the energy levels.

The angular parts of the matrix elements of T_r , between pure jj states Ψ_{JM}^0 are obtained from the program of Chang (1974).

In this paper the length formulation is used. Indeed we are concerned with intra-complex transitions, with no change in the principal quantum number of the jumping electron; for such transitions the length form is assumed to give more reliable results (Crossley 1969). Furthermore earlier studies (Lin and Johnson 1977) have shown that the correlations corresponding to the excitations of electrons of the closed

shell substantially alter the velocity results whereas the length results are only modified slightly; these correlations are not explicitly introduced in the present work, consequently the length results are expected to be more reliable.

The calculations have been performed for some ions in the sequence, and the results have been interpolated.

3. General aspect of the spectra in the B isoelectronic sequence

For the boron isoelectronic sequence, the ground complex ($n = 2$)³ consists of three configurations: $2s^2 2p$, $2s 2p^2$ and $2p^3$. At the neutral beginning of the sequence many levels belonging to the ground complex lie higher in energy than some levels of the configurations $2s^2 nl$ ($n \geq 3$) and in addition are above the first ionisation limit. For example, in B I the term $2s^2 3s^2 S$ is the third one in the order of increasing energy: it lies above the terms $2s^2 2p^2 P$ and $2s 2p^2^4 P$; furthermore the term $2s 2p^2^2 P$ and the configuration $2p^3$ lie above the ionisation limit. As Z increases in the sequence, the spectrum restructures itself so that the levels corresponding to the same complex lie very close to the one other; from O IV all levels of the complex ($n = 2$)³ have an energy smaller than the energy of the term $2s^2 3s^2 S$. In most of this paper, only the configuration interactions within the ground complex are included, since the correlations arising from inter-complex interactions become negligible for high stages of ionisation for which the relativistic effects become predominant.

3.1. Relativistic Z dependent theory

The systematic trends of the energy levels along a sequence can be explained qualitatively in the framework of the relativistic Z expansion method of Layzer and Bahcall (1962). The Z expansion analysis presented in this paper has already been used to interpret the Z dependence of the oscillator strengths for the resonance lines of the Mg I isoelectronic sequence (Aymar and Luc-Koenig 1977); in this paper we recall the main results of this previous analysis which can be applied to more complex sequences. The energy of a level γJ can be written as a double-power-series expansion in Z^{-1} (for correlation effects) and in $Z^2 \alpha^2$ (for relativistic effects)

$$E(\gamma J) = Z^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_{nm} (Z^2 \alpha^2)^n Z^{-m} \\ = A_{00} Z^2 + A_{01} Z + A_{02} + A_{10} Z^4 \alpha^2 + A_{11} Z^3 \alpha^2 + \dots \quad (5)$$

where the coefficients A_{nm} depend generally upon $Z^3 \alpha^2$. The terms $n = 0$, $m \neq 0$ correspond to the non-relativistic Z dependent theory (Layzer 1959). In the hydrogen-like approximation A_{00} is the same for all the states of a given complex; A_{01} represents the non-relativistic electrostatic interaction among states belonging to the same complex, and A_{02} can be obtained by a first-order calculation of the inter-complex configuration interaction arising from the electrostatic interaction. Terms $n \geq 1$, $m = 0$ introduce the relativistic corrections to the energy of a one-electron atom; in the hydrogen-like approximation they depend upon the n and j values (but not on l) for the different orbitals; so A_{10} corresponds to the relativistic one-electron operators (spin-orbit, Darwin and mass-correction terms). The term A_{11} takes into account the relativistic interelectron interactions (spin-spin, orbit-orbit, spin-other-orbit).

3.2. Systematic trends of the energy levels of the complex $(n = 2)^3$

In figure 1 the systematic trends of the energy levels in the ground complex of the B sequence are presented; the values ΔE of the energies relative to the ground level $2s^2 2p^2 J = \frac{1}{2}$ are divided by $Z_{\text{eff}}^2 = (Z - 2)^2$.

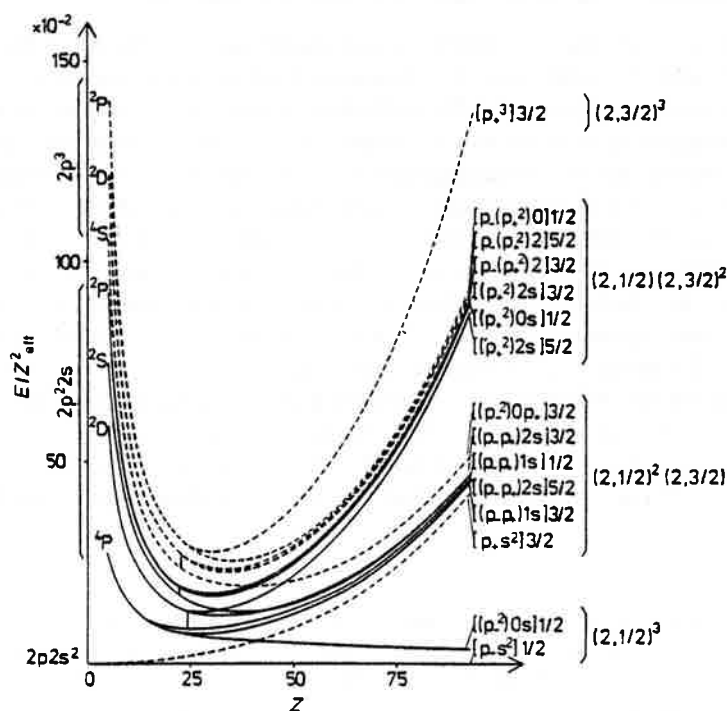


Figure 1. Systematic trends of the energy levels of the ground complex in the B isoelectronic sequence. E (cm^{-1}) is the excitation energy from the ground state $2s^2 2p^2 P_{1/2}$ and $Z_{\text{eff}} = Z - 2$. ----, odd levels; ———, even levels. A vertical line (|) indicates the levels involved in an anticrossing.

For low Z , the LS coupling scheme is valid: the levels belonging to the same non-relativistic configuration are regrouped; within a configuration, different terms with a negligible fine structure are observable. Except for the level $2s^2 2p^2 P_{3/2}$, the relative energy ΔE varies as Z in a first approximation (intracomplex electrostatic interaction); consequently the curves decrease as $1/Z$ in the low- Z region. For the level $2s^2 2p^2 P_{3/2}$, the curve increases as Z^2 , which corresponds to the spin-orbit interaction within the 2P term.

For high Z , the contribution ($\propto Z^4$) of the one-electron relativistic operators is predominant; consequently the jj coupling scheme is suitable and the relative positions of the energy levels can be studied in the hydrogen-like approximation. Orbitals with the same values for n and j are nearly degenerate since the Coulomb term $-Z/r$ is predominant, the remaining interactions present in $U(r)$ (equation (1)) remove this degeneracy slightly. Therefore the energy levels are arranged in four equidistant groups corresponding to different occupation numbers $q_{n,j}$ of the set of (n, j) (in the present case $(2, \frac{1}{2})$ and $(2, \frac{3}{2})$); these groups are the following: $(2, \frac{1}{2})^3$, $(2, \frac{1}{2})^2(2, \frac{3}{2})$, $(2, \frac{1}{2})(2, \frac{3}{2})^2$ and $(2, \frac{3}{2})^3$. Let us remark that owing to the approximate degeneracy with

respect to $l = 0$ and 1, the maximum value of $q_{2,1/2}$ is equal to 4. The curves $\Delta E/Z_{\text{eff}}^2$ increase as Z^2 in the high- Z region, except for the levels $(2, \frac{1}{2})^3$ where $\Delta E/Z_{\text{eff}}^2$ decreases slowly.

3.3. Correspondence between low and high stages of ionisation

In the intermediate- Z region, relativistic and correlation effects are of the same order of magnitude and the relativistic Z expansion method gives no information on the structure of the energy spectrum. Nevertheless to discuss the systematic trends of the oscillator strengths throughout the sequence, it is primarily necessary to be able to identify the energy levels unambiguously and continuously as Z varies—that is to correlate a given level in LS coupling (low- Z region) to a well defined level in jj coupling (high- Z region). We choose to follow a given level throughout the sequence according to its energy value (correspondence procedure A). For any ion, all the intermediate levels with the same parity π and with the same total angular momentum J are arranged in order of increasing energy; then for each set π, J the n th level is pursued throughout the sequence. By using this correspondence procedure, not only the energy value but also the wavefunction of a level vary regularly if Z varies throughout the sequence: in particular no change in the sign of the different components in the wavefunction is observed (see the appendix). Table 1 presents all the levels of the complex $(n = 2)^3$ in the jj coupling scheme (equation (2)) and the corresponding level in the LS coupling scheme.

Table 1. Levels of the complex $(n = 2)^3$ in the B sequence. Notation in the jj coupling scheme and corresponding levels in the LS coupling scheme. We note that the level $\{(p_{-}p_{+})1; s\} J = \frac{3}{2}$ lies below the level $\{(p_{-}p_{+})2; s\} J = \frac{3}{2}$.

J	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$	
	jj	LS	jj	LS	jj	LS
Even	$(p_{-}^2)0; s$	4P	$(p_{-}p_{+})1; s$	4P	$(p_{-}p_{+})2; s$	4P
	$(p_{-}p_{+})1; s$	2S	$(p_{-}p_{+})2; s$	2D	$(p_{+}^2)2; s$	2D
	$(p_{+}^2)0; s$	2P	$(p_{+}^2)2; s$	2P		
Odd	$p_{-}(s)^2$	2P	$p_{+}(s)^2$	2P		
	$p_{-}; (p_{+}^2)0$	2P	$(p_{-}^2)0; p_{+}$	4S	$p_{-}; (p_{+}^2)2$	2D
			$p_{-}; (p_{+}^2)2$	2D		
			p_{+}^3	2P		

Independently of the correspondence procedure (A) described above, it is possible to construct the matrix of the transformation factors from jj coupling to LS coupling for the configurations s^2p , sp^2 and p^3 . Then the LS term associated with the highest weight in the expansion of the wavefunction of a pure level in jj coupling can be used to assign a name in LS coupling to the jj level studied. This latter correspondence rule (B) is based upon the study of the angular part of the wavefunctions. In some cases the corresponding results do not agree with those reported in table 1; two levels belonging to the same configuration and denoted by $(jj)_1$ and $(jj)_2$ in the jj coupling notation are associated in the LS coupling notation with $(LS)_1$ and $(LS)_2$ respectively in the correspondence

procedure (A), but with $(LS)_2$ and $(LS)_1$ in the correspondence procedure (B). These two levels are associated with an anticrossing effect which is discussed below.

3.4. Anticrossing between levels of the complex $(n = 2)^3$

The simplest example of anticrossing is obtained by studying the levels $J = \frac{5}{2}$ of the configuration $2p^22s$. There are only two even levels $J = \frac{5}{2}$ in the complex $(n = 2)^3$: the levels $|1\rangle = \{(p^2_+)_2; s\} J = \frac{5}{2}$ and $|2\rangle = \{(p-p)_2; s\} J = \frac{5}{2}$ in the *jj* coupling scheme or the levels $\{p^2(^1D); s\}^2D_{5/2}$ and $\{p^2(^3P); s\}^4P_{5/2}$ in the *LS* coupling scheme.

In intermediate coupling a wavefunction for a level $J = \frac{5}{2}$ of the configuration p^2s can be written

$$\Psi = a|1\rangle + b|2\rangle. \tag{6}$$

For the pure *LS* level $^4P_{5/2}$, the coefficients are $a(^4P) = \sqrt{\frac{2}{3}}$ and $b(^4P) = 1/\sqrt{3}$, consequently by using the correspondence procedure (B), the level $\{p^2(^3P); s\}^4P_{5/2}$ is correlated to the level $\{(p^2_+)_2; s\} J = \frac{5}{2}$. The coefficients a_- and b_- obtained for Ψ_- , the lower level $J = \frac{5}{2}$ of the configuration p^2s in the boron sequence, are presented in table 2,

Table 2. Wavefunction of the lower even level with $J = \frac{5}{2}$ for some ions in the B I sequence $\Psi_- = a_- \{(p^2_+)_2; s\} J = \frac{5}{2} + b_- \{(p-p)_2; s\} J = \frac{5}{2}$ and energy difference δE (in cm^{-1}) between the two even levels with $J = \frac{5}{2}$.

Element	Z	a_-	b_-	$\delta E / (Z - 2) \times 10^{-4}$
B	5	0.8163	0.5776	0.9663
O	8	0.8147	0.5799	1.1082
Na	11	0.8102	0.5862	1.1145
Si	14	0.8009	0.5989	1.1054
S	16	0.7909	0.6119	1.0952
Ar	18	0.7770	0.6295	1.2383
Sc	21	0.7464	0.6655	1.0664
Ti	22	0.7333	0.6802	1.0625
V	23	0.7177	0.6964	1.0599
Cr	24	0.7004	0.7138	1.0598
Mn	25	0.6809	0.7324	1.0625
Fe	26	0.6592	0.7520	1.0688
Co	27	0.6354	0.7722	1.0804
Ni	28	0.6094	0.7929	1.0971
As	33	0.4596	0.8881	1.3003
Tc	43	0.2155	0.9765	2.5344
I	53	0.1067	0.9943	5.0657
Eu	63	0.0591	0.9983	9.2052
Ta	73	0.0354	0.9994	15.5014
Bi	83	0.0224	0.9998	24.7901
Np	93	0.0147	0.9999	38.3714

the quantity $\delta E / (Z - 2)$ is also reported (δE is equal to the energy difference between the two even levels $J = \frac{5}{2}$). As Z increases, a_- decreases regularly from 0.816 to 0.015 meanwhile b_- increases from 0.578 to 0.999; the product $a_- \times b_-$ always remains positive. In the low- Z region, Ψ_- corresponds to an almost pure $\{p^2(^3P); s\}^4P_{5/2}$ level ($a_- = a(^4P)$) but in the high- Z region it does not differ very much from the $\{(p-p)_2; s\}$

$J = \frac{5}{2}$ level. Consequently by using the correspondence procedure (A), the level $\{(p^2(^3P); s)^4P_{3/2}\}$ is correlated to the level $\{(p-p_+)2; s\} J = \frac{5}{2}$ contrary to the previous result. For intermediate Z values ($Z_A \sim 23.5$) a_- and b_- are of the same order of magnitude ($a_- \sim b_- \sim 1/\sqrt{2}$) and $\delta E/(Z-2)$ simultaneously passes through a minimum. In this region a_- and b_- vary very slowly, consequently the anticrossing is very flat and its half width is approximately equal to $\frac{1}{2}\delta Z_A \sim 21$ (see the appendix).

Two other anticrossings appear in the ground complex of the B sequence and they are indicated in table 3. The level anticrossing $2p^22s^2P_{1/2}-2p^22s^2S_{1/2}$ was observed

Table 3. Level anticrossings observed within the ground complex of the boron isoelectronic sequence.

Level 1	Level 2	Z value at the anticrossing
$\{(p-p_+)1; s\}^2S_{1/2}$	$\{(p^2_+)0; s\}^2P_{1/2}$	22
$\{(p-p_+)2; s\}^4P_{3/2}$	$\{(p^2_+)2; s\}^2D_{5/2}$	24
$\{(p^2_-)0; p_+\}^4S_{3/2}$	$\{p_-; (p^2_+)2\}^2D_{3/2}$	22

previously by Sinanoglù and Luken (1976) and Dankwort and Trefftz (1978), but it is called a level crossing by these authors. In fact as discussed below the denomination 'level anticrossing' is the best one. Level anticrossings appear when two levels with the same parity and with the same angular momentum are nearly degenerate for a given value Z_0 . In the examples discussed above the two levels considered belong to the same configuration; as shown in the appendix, the properties of the two levels vary very slowly when Z passes through the value Z_0 ; $|a/b|$ remains approximately equal to unity for $Z_0 - \frac{1}{2}\delta Z \leq Z \leq Z_0 + \frac{1}{2}\delta Z$, in these examples $\frac{1}{2}\delta Z \sim 20 \gg 1$; consequently in this Z range an important mixing appears in the wavefunctions Ψ_+ and Ψ_- , which cannot be named from the study of the eigenvector (procedure B). Level anticrossings can also be observed for levels belonging to different configurations, for example, the level anticrossing $2p^22s^2S_{1/2}-2s^23s^2S_{1/2}$ which appears between B I and C II has been described in great detail (Weiss 1969, Dankwort and Trefftz 1977). In this latter case, a rapid change in the properties of the upper level (or of the lower level) is observed when Z passes through the value Z_0 . For $Z \sim Z_0$ the upper level Ψ_+ is approximately the pure level $|1\rangle$, but for $Z = Z_0 + 1$ it is approximately the pure level $|2\rangle$ and the opposite is valid for the lower level Ψ_- . The level anticrossing is very sharp, in the present example its half width is approximately equal to $\frac{1}{2}\delta Z \sim 0.40$ (see the appendix). This behaviour differs strongly from the behaviour observed for levels belonging to the same configuration and explains the denomination 'level crossing' used by different authors (Weiss 1970). In fact, let us remark that the word 'crossing' is properly used when two levels with different parity or with different total angular momentum have accidentally the same energy value. Indeed in this case there is no interaction between the two levels which really cross. In the B I sequence several 'real' crossings are observed. For example the odd level $\{(p^2_-)0; p_+\}^4S_{3/2}$ crosses the even levels $\{(p^2_+)0; s\}^2P_{1/2}$, $\{(p^2_+)2; s\}^2P_{3/2}$ and $\{(p^2_+)2; s\}^2D_{5/2}$. Moreover two crossings between levels of the configuration $2p^22s$, but with different total angular momenta can be observed in figure 1: the level $\{(p-p_+)1; s\}^2S_{1/2}$ crosses the two levels $\{(p^2_+)2; s\}^2D_{5/2}$ and $\{(p-p_+)2; s\}^2D_{3/2}$.

4. Systematic trends of the oscillator strengths for transitions within the $(n = 2)^3$ complex

4.1. Classification of the transitions

As seen above, any energy level can be followed continuously throughout the B I isoelectronic sequence and can be characterised by two names: the first one in the *LS* coupling scheme, the second one in the *jj* coupling scheme. Exact selection rules for electric dipole transitions exist in the two coupling schemes; moreover by using the results obtained from the relativistic *Z* dependent theory, it is possible to predict the *Z* dependence of the *f* values either in the low-*Z* region, or in the high-*Z* region, where the extreme coupling schemes are approximately valid. The *Z* expansion analysis for the *f* value has been presented elsewhere (Aymar and Luc-Koenig 1977), nevertheless we recall the main arguments of this study.

For low-*Z* values, the transitions appear between the odd ($2s^2 2p + 2p^3$) and even $2s 2p^2$ configurations, which differ only by one orbital. The transitions are either allowed or forbidden in the *LS* coupling scheme. The *f* value for an allowed transition ($\Delta S = 0, \Delta L = 0 \pm 1$) decreases as $1/Z$. Indeed the transition energy for an intracomplex transition increases as *Z* (term ΔA_{01} in equation (5)); the *Z* dependence of D_r^2 (equation (4)) arises primarily from the radial part of the transition matrix element and is given by $1/Z^2$. The transitions, which are forbidden in pure *LS* coupling, do not vanish entirely since the spin-orbit interaction introduces in the wavefunction different *LS* terms, with a dependence in $(Z^4/Z)^2 = Z^6$ compared with the zero order term. Consequently an additional Z^6 dependence arises from the angular part of D_r^2 and the *f* value increases as Z^5 .

For high-*Z* values, the pure *jj* coupling scheme is valid. Transitions between levels belonging to 'relativistic configurations' which differ by more than one 'relativistic orbital' *nij* are forbidden (for example, $p_{+s}^2 \rightarrow p_{-s}^2$). Moreover there exist exact selection rules obtained by considering the inactive electrons (for example $\{p_{-}; (p_{+}^2)2\} J = \frac{3}{2} \rightarrow \{(p_{+}^2)0; s\} J' = \frac{1}{2}$ is forbidden since ΔJ_1 is not equal to zero). For an allowed transition, the jumping electron is either of the type $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ ($\Delta j = 0$) or $2s_{1/2} - 2p_{3/2}$ ($\Delta j = 1$), and the Δj value can be used to characterise a transition. The *Z* dependence of an allowed transition depends upon the Δj value. Owing to the relativistic shift of the wavefunctions towards the nucleus, the radial part of the transition matrix element D_r^2 decreases more rapidly than $1/Z^2$; this phenomenon is related to a 'purely relativistic effect' (Luc-Koenig 1979). For an allowed transition with $\Delta j = 1$, the *Z* dependence of the transition energy σ arises primarily from the contribution of the one-electron relativistic operators (ΔA_{10} term equation (5)) which increases as Z^4 , consequently the *f* value increases with *Z*. On the contrary for an allowed transition with $\Delta j = 0$, the increase in σ is less rapid (ΔA_{11} term proportional to Z^3 equation (5)), and is insufficient to compensate for the decrease in D_r^2 and finally the *f* value decreases slowly in the high-*Z* limit.

From the study of the *Z* dependence of the *f* values in the low-*Z* and high-*Z* regions, all the intracomplex transitions can be classified according to the six types described in table 4. Figures 2 and 3 present the six different types of curves which can be encountered, for transitions respectively forbidden or allowed in the pure *LS* coupling limit.

For high atomic numbers ($Z \geq 25$), the *Z* dependence of the *f* values obtained in a relativistic calculation differs completely from the results of the non-relativistic *Z*

Table 4. Classification of the transition. F, forbidden transition; A, allowed transition. In the high- Z region the behaviour of an allowed transition depends on the Δj value for the jumping electron (§ 3.4).

Type	Selection rules		Trend of the curve f	
	LS coupling limit	jj coupling limit	low Z	high Z
1	F	A $\Delta j = 0$	rapid increase $\propto Z^5$	slow decrease
2	F	A $\Delta j = 1$	rapid increase $\propto Z^5$	slow increase
3	F	F	rapid increase $\propto Z^5$	rapid decrease
4	A	A $\Delta j = 0$	decrease $\propto Z^{-1}$	slow decrease
5	A	A $\Delta j = 1$	decrease $\propto Z^{-1}$	slow increase
6	A	F	decrease $\propto Z^{-1}$	rapid decrease

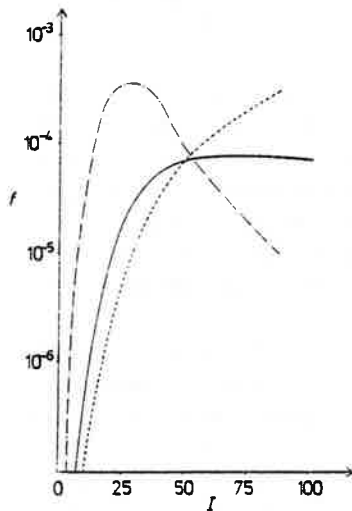


Figure 2. Systematic trends of the f values in the B sequence for transitions with $\Delta S = 1$ in the LS coupling limit and with $\Delta j = 1$ (-----, $\{p_{-}s^{2}\}^2P_{1/2}-\{(p_{-}p_{+})1; s\}^4P_{3/2}$), with $\Delta j = 0$ (———, $\{p_{+}s^{2}\}^2P_{3/2}-\{(p_{-}p_{+})1; s\}^4P_{3/2}$) or forbidden (-·-·-·-, $\{p_{+}^2\}^2P_{3/2}-\{(p_{-}p_{+})1; s\}^4P_{3/2}$) in the jj coupling limit.

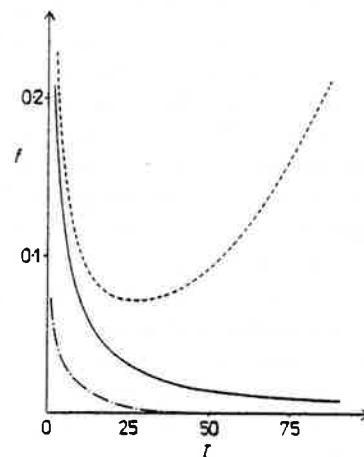


Figure 3. Systematic trends of the f values in the B sequence for transitions allowed in the LS coupling limit and with $\Delta j = 1$ (-----, $\{(p_{+})^3\}^2P_{3/2}-\{(p_{+}^2)2; s\}^2P_{3/2}$), with $\Delta j = 0$ (———, $\{(p_{+}^2)0; p_{+}\}^4S_{3/2}-\{(p_{-}p_{+})2; s\}^4P_{3/2}$), or forbidden (-·-·-·-, $\{p_{-}; (p_{+}^2)0\}^2P_{1/2}-\{(p_{+}^2)2; s\}^2P_{3/2}$) in the jj coupling limit.

expansion theory for which f decreases as $1/Z$. Indeed the rapidly increasing Z^3 and Z^4 terms are then predominant in the transition energy. This property was previously observed in the B sequence by Sinanoglu and Luken (1976). Moreover the 'purely relativistic effects' on the transition matrix element begin to be significant; these effects are not introduced when the relativistic effects are considered as a perturbation and are calculated in the Pauli approximation.

4.2. Anticrossing effects

The classification described above gives no information concerning the dependence of the f values in the intermediate- Z region. In this region, no simple law can be deduced

from the relativistic *Z* dependent theory, furthermore the anticrossings of the energy levels have sometimes a pronounced influence on the *f* value of the corresponding lines (Weiss 1970).

For some stages of ionisation two levels of the same configuration and with the same *J* value are nearly degenerate (table 3), and there is a strong mixing in the corresponding wavefunctions. The main characteristics observed in the *f* values at an anticrossing can be obtained from the study of a two-level system $|a\rangle, |b\rangle$. At the anticrossing the two eigenstates are $\Psi_{\pm} = 2^{-1/2}(|a\rangle \pm |b\rangle)$. In addition, let us suppose that far from the anticrossing, the oscillator strengths for transitions from the levels $|a\rangle$ and $|b\rangle$ towards a same third level $|c\rangle$ are equal. Then at the anticrossing, the oscillator strength for one transition disappears while the other one becomes twice as intense; indeed the interference effects occurring between the two channels are completely destructive in the first case and constructive in the second.

The anticrossing effects observed in the B sequence are generally not so typical as described above. Indeed for most of the levels studied, more than two levels interact, and the oscillator strengths for transitions towards the 'unperturbed' level are generally not equal. Nevertheless, for two transitions from one level towards two other levels exhibiting anticrossing effects, one generally observes the enhancement of one *f* value and the lowering of the second one. Anticrossing effects on the *f* values of the intracomplex transitions in the B sequence are very numerous; they are observed for any of the six types of transition. In the anticrossing region, the numerical *f* values are very sensitive to the correlation effects and extra complex configuration interactions can noticeably modify the results, especially for nearly total cancellation effects. Nevertheless the general trends of the *Z* dependence of the *f* values for intermediate stages of ionisation are valid.

Some *f* values exhibiting typical anticrossing effects are presented in figures 4 and 5. Figure 4 presents the *f* values for transitions from the level $\{p_+ s^2\}^2 P_{3/2}$ towards the two levels $\{(p_- p_+)1; s\}^2 S_{1/2}$ and $\{(p_+^2)0; s\}^2 P_{1/2}$. These two transitions are of the type ($\Delta S = 0, \Delta j = 0$) and ($\Delta S = 0, \Delta j = 1$); nearly total cancellation effects are observed for the first transition, meanwhile the enhancement of the second one is obvious. Anticrossing effects are observable even for transitions forbidden either in the *jj* coupling

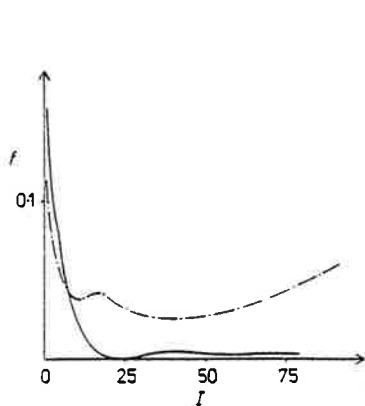


Figure 4. Level anticrossing effects on the *f* values for the transitions indicated: —, $\{p_+ s^2\}^2 P_{3/2} - \{(p_- p_+)1; s\}^2 S_{1/2}$ and - - - -, $\{p_+ s^2\}^2 P_{3/2} - \{(p_+^2)0; s\}^2 P_{1/2}$ in the B sequence.

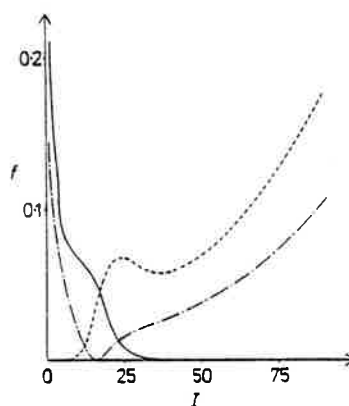


Figure 5. Level anticrossing effects on the *f* values for the transitions indicated: - - -, $\{p_-; (p_+^2)2\}^2 D_{3/2} - \{(p_- p_+)1; s\}^2 S_{1/2}$; —, $\{p_+ s^2\}^2 P_{3/2} - \{(p_- p_+)1; s\}^2 S_{1/2}$ and - · - · - ·, $\{p_+ s^2\}^2 P_{3/2} - \{(p_+^2)0; s\}^2 P_{1/2}$ in the B sequence.

scheme or in the LS coupling scheme, as is shown in figure 5: they contribute to the enhancement in the intermediate- Z region for the transition $\{p_+^3\}^2P_{3/2} \rightarrow \{(p-p_+)1; s\}^2S_{1/2}$ which is forbidden in the high- Z limit; for the transition $\{p_+^3\}^2P_{3/2} \rightarrow \{(p_+^2)0; s\}^2P_{1/2}$, which corresponds to the second level of the anticrossing, nearly total cancellation effects occur. The anticrossing effects lead to the enhancement of the transition $\{p_-; (p_+^2)2\}^2D_{3/2} \rightarrow \{(p-p_+)1; s\}^2S_{1/2}$ which is forbidden in the pure LS coupling scheme.

5. Results and discussion

5.1. Results

We have calculated the f values for forty five transitions within the complex $(n=2)^3$; the corresponding results are presented elsewhere (Farrag *et al.* 1980). All the transitions are analysed according to the classification given above, and anticrossing effects are indicated. Nevertheless the f values for two transitions exhibit irregularities in the intermediate- Z region which cannot be explained from the existence of anticrossing effects; the corresponding curves are reported in figure 6. The f value for the transition $\{p_+ s^2\}^2P_{3/2} \rightarrow \{(p-p_+)2; s\}^2D_{3/2}$ vanishes for $Z \sim 30$, but neither the upper nor the lower levels are involved in level anticrossing (table 3). In fact the angular coefficient of the transition matrix element $\langle \Psi | T_r | \Psi' \rangle$ is equal to $-\sqrt{2}/3$ in the LS coupling limit and to $+1/\sqrt{3}$ in the jj coupling limit. No change in the sign of the radial integral is observed as Z varies, consequently the transition matrix element necessarily vanishes in the intermediate- Z region, and then a change in its sign is observed. The second irregularity concerns the f value of the transition $\{(p_-^2)0; p_+\}^4S_{3/2} \rightarrow \{(p_+^2)2; s\}^2P_{3/2}$ which also vanishes at $Z \sim 40$. In this case D_r does not present cancellation effects, but the

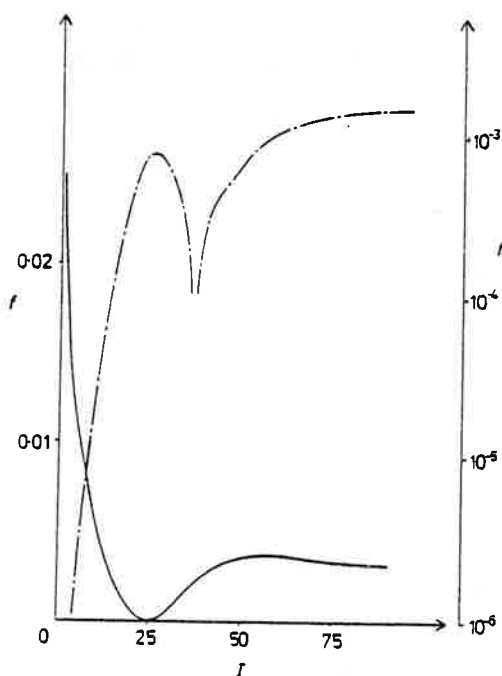


Figure 6. Anomalies observed in the f values for transitions in the B sequence: change in the sign of the transition matrix element for the transition $\{p_+ s^2\}^2P_{3/2} \rightarrow \{(p-p_+)2; s\}^2D_{3/2}$ (—, left scale); crossing between the two levels of the transition $\{(p_-^2)0; p_+\}^4S_{3/2} \rightarrow \{(p_+^2)2; s\}^2P_{3/2}$ (- · - · -, right scale).

transition energy σ vanishes. Indeed, in the low- Z region the configuration $2p^2 2s$ is lower in energy than the configuration $2p^3$. In contrast in the high- Z limit the 'relativistic configuration' $2p_+^2 2s$, corresponding to the group $(2, \frac{1}{2})(2, \frac{3}{2})^2$ (cf § 3.2) is higher than the configuration $2p_-^2 2p_+$ corresponding to the group $(2, \frac{1}{2})^2(2, \frac{3}{2})$. Consequently the two levels involved in the transition cross at an intermediate- Z value; in this case it is a real level crossing effect since the two levels which have opposite parity do not interact.

5.2. Accuracy of the results

The reliability of the results obtained from the method described above is analysed in great detail elsewhere (Farrag *et al* 1980). This analysis is based on the comparison between our values and previous theoretical work, it concerns ions heavier than O IV for which the levels of the complex $(n=2)^3$ are energetically the lowest of the spectra. In these works, relativistic effects or correlation effects are studied more or less carefully. Garstang (1962) and Flower and Nussbaumer (1975a, b) consider only the configuration interactions within the ground complex $(n=2)^3$. On the other hand Weiss (1969), Shamey (1971) and Dankwort and Trefftz (1976, 1977, 1978) introduce explicitly the inter-complex configuration interactions. Sinanoglù and Luken (1976) introduce intra- and inter-complex correlation effects in an effective way, by determining semiempirical parameters to describe the multiplet average energies of experimental levels for $5 \leq Z \leq 15$. Concerning the relativistic effects, only the spin-orbit interaction is generally introduced and the relativistic corrections to the radial part of the transition matrix element are neglected. Dankwort and Trefftz (1978) take into account relativistic effects for ions up to Fe XXII, in the Breit-Pauli approximation. For Ne VI our results agree very well with those obtained from the methods which take careful account of the electron correlation. For ions heavier than Si X, the relativistic corrections modify the f values strongly, in a first approximation they can be studied in the Breit-Pauli approximation (Dankwort and Trefftz 1978) or semiempirically (Sinanoglù and Luken 1976). For Z greater than thirty five (Br XXX) the discrepancy between our results and those of Sinanoglù begins to be noticeable, and only fully relativistic treatments remain valid. Let us remark that the present method neglects completely the Breit interaction, the radiative corrections (Lambshift) and the effects due to the finite size of the nucleus; consequently the accuracy of our numerical results decreases in the high- Z region. Nevertheless the main features of the Z dependence of the f values for high Z probably remain correct (Aymar and Luc-Koenig 1977). In table 5 the experimental lifetimes observed in Cl XIII (Forester *et al* 1978) are compared to the calculated ones; the agreement is rather good, the theoretical lifetimes being smaller than the experimental values. This discrepancy probably arises from the neglected configuration interactions. For the wavelengths of the transitions, the discrepancy is of the order of magnitude of 2%, but the neglected Breit interaction probably corresponds to significant contributions to the energy of the transitions. Figure 7 presents the f values of the transition $\{p_- s^2\}^2 P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+) 1; s\}^2 S_{1/2}$; the results obtained by Sinanoglù and Luken (1976) are also reported; for $2 \leq I \leq 46$ (C to Sn) the two curves are in perfect agreement. The discrepancy for B I arises from the inter-complex configuration interaction $2p^2 2s^2 S_{1/2} - 2s^2 3s^2 S_{1/2}$.

In order to test the reliability of the RELAC method to calculate the f values for low stages of ionisation we have explicitly introduced the configuration mixing $(2p^2 2s + 2s^2 3s + 2s^2 4s + 2s^2 5s + 2s^2 p 3p)$ for even levels $J = \frac{1}{2}$ and $(2p 2s^2 + 2p^3 + 2s^2 3p + 2s^2 4p +$

Table 5. Comparison between experimental and theoretical lifetimes (10^{-9} s) and wavelengths (\AA) in Cl XIII. The experimental data are given by Forester *et al* (1978).

Upper level	τ_{exp}	τ_{cal}
$2s^2p^2\ ^2S_{1/2}$	0.080 ± 0.008	0.069
$\ ^2P_{1/2}$	0.058 ± 0.006	0.042
$\ ^2D_{3/2}$	0.33 ± 0.03	0.28
$2p^3\ ^2P_{3/2}$	0.055 ± 0.006	0.049
$\ ^4S_{3/2}$	0.053 ± 0.005	0.044
Transition	λ_{exp}	λ_{cal}
$2s^22p\ ^2P_{3/2} - 2s2p^2\ ^2P_{1/2}$	205.5	200.4
$2s^22p\ ^2P_{1/2} - 2s2p^2\ ^2D_{3/2}$	264.6	259.7
$2s2p^2\ ^4P_{3/2} - 2p^3\ ^4S_{3/2}$	224.6	222.1

$2s^25p + 2s2p3s + 2s2p3d$) for odd levels with $J' = \frac{1}{2}$. For $5 \leq Z \leq 8$ (B to O) the agreement between our results and the values of Sinanoglù and Luken (1976) is very satisfactory taking into account the simplicity of the RELAC method.

In conclusion, from the use of the RELAC method it is possible to study the f values corresponding to the electric dipole transitions within the ground complex of an isoelectronic sequence, even for ions with several valence electrons. Except for the four or five first ions of the sequence reliable results can be obtained by treating only the configuration interactions within the complex; for the first ions of the sequence, it is necessary to introduce the extra complex configuration interactions explicitly. The study of a more complex sequence—the AI sequence—is now in progress.

Appendix. Level anticrossings

The properties related to the anticrossings can be easily described in a two-level model (Cohen-Tannoudji *et al* 1973).

Let us suppose that two levels |1) and |2) with energies respectively equal to 0 and 2Δ are coupled through $W \geq 0$. The eigenvalues and the eigenfunctions can be expressed in terms of θ defined by

$$\begin{aligned}
 \cot \theta &= \Delta / W & 0 \leq \theta < \pi \\
 E_{\pm} &= \Delta \pm W / \sin \theta \\
 \Psi_+ &= \cos(\frac{1}{2}\theta)|1\rangle + \sin(\frac{1}{2}\theta)|2\rangle \\
 \Psi_- &= -\sin(\frac{1}{2}\theta)|1\rangle + \cos(\frac{1}{2}\theta)|2\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

Let us suppose that W is constant but that Δ varies. The difference ($E_+ - E_-$) is minimum for $\Delta = 0$ and is equal to $2W$.

For $|\Delta| = W$, ($E_+ - E_-$) = $2W\sqrt{2}$ and the relative weight of the two components in the wavefunctions is relatively small and is equal to $\tan^2 \pi/8 = 0.172$. The quantity $\frac{1}{2}\Gamma = W$ is typical of the phenomenon and can be considered as the half width.

Let us study the interaction in an isoelectronic sequence between two levels with the same J value belonging to the same configuration. In the jj coupling scheme, the energy

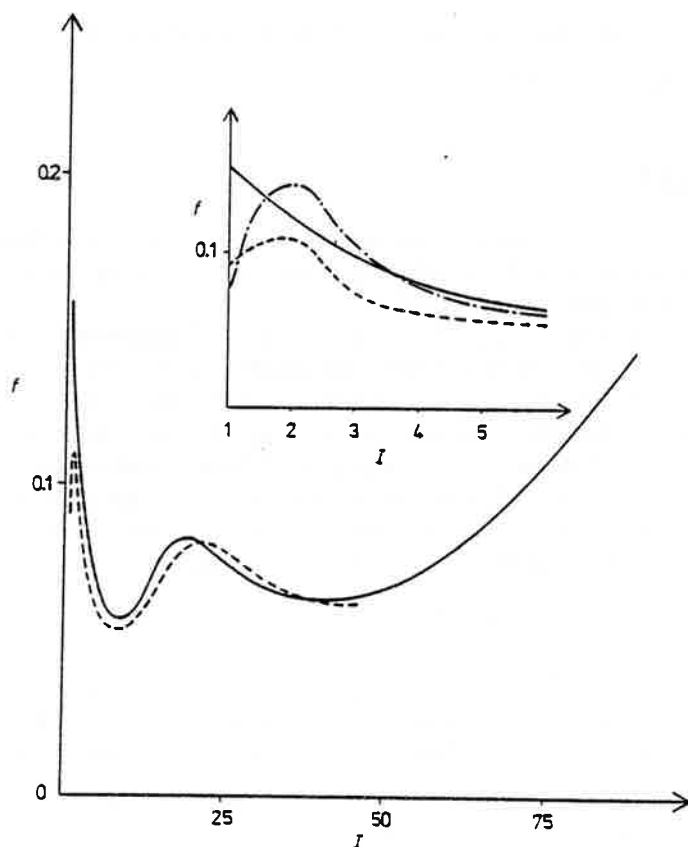


Figure 7. *f* value for the transition $(p-s^2)^2P_{1/2} - (p-p_+)_1; s)^2S_{1/2}$ in the B sequence. —, present result including only the correlation within the complex $(n = 2)^3$; - - - -, present result including extracomplex configuration interactions for low stages of ionisation; - · - ·, semiempirical results of Sinanoglù and Luken (1976).

difference between these levels is given by the electrostatic and spin-orbit interactions, while the coupling depends only on the electrostatic interaction. By using the relativistic Z expansion one can write (see § 3.1):

$$\begin{aligned} 2\Delta(Z^*) &= aZ^* + bZ^{*4} \\ W(Z^*) &= cZ^* \end{aligned} \tag{A.2}$$

where Z^* is the effective charge of the core. The constants a and c which are associated with the electrostatic interaction are of the same order of magnitude. In the hydrogenic approximation it is possible to obtain an approximate value for b , which is associated with the fine-structure interval of an electron nl

$$b_H \sim \alpha^2 / 2n^3 l(l+1) \quad (\text{in au}) \tag{A.3}$$

α is the fine-structure constant. The matrix associated with the present problem is very similar to the matrix described above. The two levels are nearly degenerate for $Z^* \sim Z_A^*$ defined by $\Delta(Z_A^*) = 0$; the quantity $(E_+ - E_-)/Z^*$ passes through a minimum and simultaneously the weights of the two components in the wavefunctions are equal.

Along the sequence, Z varies and the half width $\frac{1}{2}\delta Z_A$ is equal to

$$\frac{1}{2}\delta Z_A = 2c/3bZ_A^{*2} \quad (\text{A.4})$$

with

$$\Delta(Z_A^*) = 0.$$

The constant b is of the order of magnitude of α^2 , consequently δZ_A is relatively large. The wavefunctions of the levels vary slowly with Z along the sequence; these levels exhibit a slow 'anticrossing effect'.

For the anticrossing $\{(p_{-p_{+}})2; s\} J = \frac{5}{2} - \{(p_{+}^2)2; s\} J = \frac{5}{2}$ described in § 3.4, the values of the constants a , b and c obtained from the study of $\Delta(Z)$ and $W(Z)$ are in cm^{-1} : $a \sim -3.7 \times 10^3$, $b \sim 0.37 \sim b_H$ and $c \sim 5.3 \times 10^3$, consequently $Z_A^* \approx 21.5$, $\frac{1}{2}\delta Z_A \sim 21$.

Let us consider now, the interaction in an isoelectronic sequence, between two levels with the same J value but belonging to different configurations. In the LS coupling scheme, the energy difference between these levels is given by the electrostatic interaction of the electrons with the nucleus and with the other electrons; the coupling results only from the interelectronic electrostatic interaction

$$\begin{aligned} 2\Delta'(Z^*) &= a'Z^* + b'Z^{*2} \\ W'(Z^*) &= c'Z^*. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

The two coefficients a' and b' are of the same order of magnitude; in the hydrogenic approximation, b' is related to the changes in the principal quantum numbers between the two configurations

$$b'_H \sim \sum 1/2n^2 - \sum 1/2n'^2 \sim \sum \Delta n/n^3 \quad (\text{in au}) \quad (\text{A.6})$$

where the summations extend to the different electrons of the two configurations.

The half width of the anticrossing is given by

$$\frac{1}{2}\delta Z_c = 2c'/b' \quad (\text{A.7})$$

with

$$\Delta'(Z_c^*) = 0.$$

The two levels are nearly degenerate for $Z^* \sim Z_c^*$, with $\Delta'(Z_c^*) = 0$; the half width $\frac{1}{2}\delta Z_c$ is such that

$$\begin{aligned} \Delta(Z_c^* \pm \frac{1}{2}\delta Z_c) &= \pm W'(Z_c^* \pm \frac{1}{2}\delta Z_c) \\ b'(\frac{1}{2}\delta Z_c) &= 2c'. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Generally δZ_c is nearly equal to unity: the wavefunctions of the two levels vary rapidly along the sequence. The levels exhibit a sudden 'anticrossing effect'.

For the anticrossing $\{2p^2(^1S); 2s\}^2S_{1/2} - 2s^23s^2S_{1/2}$, the constants $a'b'c'$ in cm^{-1} are given by: $a' \sim -2.89 \times 10^4$, $b' \sim 1.52 \times 10^4 \sim b'_H$, $c' \sim 3.06 \times 10^3$, consequently $Z_c^* = 1.9$ and $\frac{1}{2}\delta Z_c = 0.40$. When all the orbitals considered correspond to approximately the same n value, $c \sim c'$, then the ratio $\delta Z_A/\delta Z_c$ is given by

$$\delta Z_A/\delta Z_c \sim b'_H/3Z_A^2 b_H \sim \Delta n/Z_A^2 \alpha^2$$

and is generally much greater than 1.

References

- Aymar M and Luc-Koenig E 1977 *Phys. Rev. A* **15** 821–32
Berry H G 1977 *Rep. Prog. Phys.* **40** 155–217
Bethe H A and Salpeter E E 1957 *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Berlin: Springer)
Chang J J 1974 *Comput. Phys. Commun.* **7** 225–34
Cheng K T and Kim Y K 1979 *J. Opt. Soc. Am.* **69** 125–31
Cohen-Tannoudji C, Diu B, Laloe F 1973 *Mecanique Quantique*, vol 1 (Paris: Hermann)
Crossley R J S 1969 *Advances in Atomic and Molecular Physics* vol 5, ed D R Bates and I Estermann (New York: Academic) pp 237–96
Dankwort W and Trefftz E 1976 *Astron. Astrophys.* **47** 365–70
— 1977 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** 2541–52
— 1978 *Astron. Astrophys.* **65** 93–8
Drawin H W 1979 *J. Physique C* **1** 73–89
Dupree A K 1978 *Advances in Atomic and Molecular Physics* vol 14, ed D R Bates and I Estermann (New York: Academic) pp 393–431
Farrag A, Luc-Koenig E and Sinzelle J 1980 *Atom. Data* to be published
Flower D R and Nussbaumer H 1975a *Astron. Astrophys.* **45** 145–50
— 1975b *Astron. Astrophys.* **45** 349–52
Forester J P, Pegg D J, Griffin P M, Alton G D, Elston S B, Hayden H C, Thoe R S, Vane R S, Wright J J 1978 *Phys. Rev. A* **18** 1476–80
Garstang R H 1962 *Ann. Astrophys.* **25** 109–17
Grant I P 1973 *Comput. Phys. Commun.* **5** 263–82
Klapisch M, Schwob J L, Fraenkel B S and Oreg J 1977 *J. Opt. Soc. Am.* **67** 148–55
Koenig E 1972 *Physica* **62** 393–408
Layzer D 1959 *Ann. Phys.* **8** 271–96
Layzer D and Bahcall J 1962 *Ann. Phys.* **17** 177–204
Lin C D and Johnson W R 1977 *Phys. Rev. A* **15** 1046–52
Luc-Koenig E 1979 *J. Physique C* **1** 115–21
Shamey L J 1971 *J. Opt. Soc. Am.* **51** 942–6
Sinanoglu O and Luken W 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 4197–204
Weiss A W 1969 *Phys. Rev.* **188** 119–30
— 1970 *Nucl. Instrum. Meth.* **90** 121–31
Wiese W L and Weiss A W 1968 *Phys. Rev.* **175** 50–65

ANNEXE II

RELATIVISTIC OSCILLATOR STRENGTHS IN THE BORON
ISOELECTRONIC SEQUENCE

A. FARRAG,* E. LUC-KOENIG, and J. SINZELLE

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II
Bâtiment 505, Campus d'Orsay
F-91405 Orsay Cedex, France

Oscillator strengths for electric dipole transitions, between states of the ground complex of the boron isoelectronic sequence up to $Z = 93$, are studied by means of relativistic wave functions obtained from a central field model. A graphical representation for 45 transitions is presented and the results are analyzed by means of the relativistic Z -dependent theory of Layzer and Bahcall. In the intermediate Z -region anticrossing effects appear which cause some irregularities in the behavior of the oscillator strengths.

* On leave of absence from Faculty of Science, Physics Department, Cairo University, Cairo, Egypt

CONTENTS

INTRODUCTION	228
Method of Calculation	228
Systematic Trend of the Oscillator Strengths along the B I Sequence	229
Results	230
Discussion and Accuracy	230
SYMBOLS USED IN TABLES AND FIGURES	235
FIGURES. <i>f</i> Values vs. Ionization	236

INTRODUCTION

In active regions of the sun, extreme ultraviolet and soft x-ray spectra are observed which are radiated by highly ionized atoms. To interpret the spectra of the solar corona and to determine electronic temperatures and densities in interstellar medium, many atomic data like wave lengths and oscillator strengths have to be calculated. Recent advances in beam-foil measurement¹ and the development of high-temperature plasma devices² (Tokamak) have raised considerable interest in spectroscopic data for highly stripped ions. Many ions of the boron sequence³—O IV, Mg VIII, Si X, S XII, and Fe XXII—are particularly important in astrophysics. But up to now, no fully relativistic calculations for the boron sequence have been developed. The boron-like ions have three electrons in the valence shell. Three-electron spectra are sufficiently simple to allow us to perform accurate calculations and are still complex enough to show interesting level anticross-

ings. Using the relativistic parametric potential method (RELAC)^{5,6} we have calculated the oscillator strengths for all electric dipole transitions within the ground complex of the boron isoelectronic sequence up to neptunium ($Z = 93$). The calculations have been performed for some ions in the sequence and the results have been interpolated.

Method of Calculation

For the highly ionized elements it was necessary to include relativistic effects nonperturbatively, that is to determine the relativistic wave functions which are four-component spinors and to study the relativistic transition operator T . In principle the relativistic wave functions are solutions of the Breit-Dirac Hamiltonian H_{BD} .²³ In the present study the relativistic Hamiltonian H'_{BD} considered does not include the Breit inter-

action, that is the relativistic correction to the electrostatic interaction between the electrons; indeed this correction, which necessitates tedious calculations, is small and does not modify the systematic trends of the oscillator strengths along the sequence.⁶

For low and moderate stages of ionization correlation effects are more important than relativistic effects, and furthermore even for highly ionized atoms, configuration interactions within the same complex cannot be neglected.¹⁵ We have included only the intra-complex configuration interactions.

In the RELAC method approximate solutions of H'_{BD} are obtained by introducing a zero-order Hamiltonian H_0 which is the sum over one-electron Dirac operators corresponding to a central potential $U(r)$; this single potential is used to generate all the requisite radial wave functions. ($H'_{BD}-H_0$) is treated as a perturbation, and the angular part of the wave functions is obtained by diagonalizing the matrix of the Hamiltonian built on all levels of the complex ($n = 2$)³ corresponding to the same parity and to the same angular momentum J . The Grant program⁷ has been used to calculate the angular part of these matrix elements.

The central potential is described by an analytic function $U(\theta, r)$ depending on a set of parameters θ taking into account the shell structure of the atom. In the present case two parameters are introduced and

$$U(\theta_1, \theta_2, r) = -\frac{Z-4}{r} - \frac{2}{r} \sum_{i=1,2} \exp(-\theta_i r) \times \left(1 + \frac{\theta_i r}{2}\right). \quad (1)$$

The optimal potential minimizes the total energy of the ground level $1s^2 2s^2 2p J = 1/2$ calculated by studying ($H'_{BD}-H_0$) to the first order of the perturbation theory.

We have used the length formulation for the transition matrix element T ; indeed according to Crossley⁹ and Drake¹⁰ this formula, for transitions with no or small change in principal quantum number, yields the best results; moreover retardation terms were neglected.⁶ The Chang⁸ program is used to calculate the angular part of the transition matrix elements. The absorption oscillator strengths in the length formulation are defined by

$$f_{ij}(\psi_i \rightarrow \psi_j) = 3.0375 \times 10^{-6} \frac{(E_i - E_j)}{g_i} (\psi_i | T | \psi_j)^2, \quad (2)$$

where g_i is the statistical weight of level i and E_i and E_j are the energy values of the lower and upper levels

(ψ_i and ψ_j) of the transition. The weighted oscillator strength is equal to

$$g_i f_{ij}. \quad (3)$$

The multiplet oscillator strength is given by

$$\bar{f}_{ij} = \frac{\sum_i g_i f_{ij}}{\sum_i g_i}. \quad (4)$$

The transition probability (in sec^{-1}) is defined by

$$A_{ij} = \frac{6.6702 \times 10^{15}}{\lambda^2} \frac{g_i f_{ij}}{g_j}, \quad (5)$$

where λ is the wave length (in \AA).

The levels will be denoted in the $j-j$ coupling scheme, and the states are labeled $|(l_1 j_1; l_2 j_2) J_1; l_3 j_3] J M\rangle$. We shall use p_- to denote $p_{1/2}$ and p_+ to denote $p_{3/2}$; as examples

$|(p_- p_+) 1, s, 3/2, 1/2\rangle$ is equivalent to

$$[(2p_{1/2}; 2p_{3/2}) J_1 = 1; 2s_{1/2}] J = 3/2, M_J = 1/2$$

and

$|(p_+^2) 2, s, 3/2, 1/2\rangle$ is equivalent to

$$[(2p_{3/2}; 2p_{3/2}) J_1 = 2; 2s_{1/2}] J = 3/2, M_J = 1/2.$$

Systematic Trends of the Oscillator Strengths along the B I Sequence

As Z increases along the sequence a gradual change from LS coupling to $j-j$ coupling takes place. It is possible to correlate a level in LS coupling to a level in $j-j$ coupling in order of increasing energy. By using the results obtained from the relativistic Z -dependent theory, it is possible to predict the Z dependence of the oscillator strengths for the transitions studied either in the low- or in the high- Z region.⁴ For low Z -values, the LS coupling is a good approximation and the transition is either allowed or forbidden in the LS coupling scheme. The f value for an allowed transition ($\Delta S = 0$ and $\Delta L = 0 \pm 1$) decreases as $1/Z$. For a forbidden transition owing to the spin-orbit interaction, f increases rapidly as Z^5 . For the high- Z region, the $j-j$ coupling is valid; transitions between levels belonging to "relativistic configurations" which differ by more than one relativistic orbital nlj are forbidden. For an allowed transition the "jumping electron" is either of the type

$$2s_{1/2} - 2p_{1/2} (\Delta j = 0) \quad \text{or} \quad 2s_{1/2} - 2p_{3/2} (\Delta j = 1).$$

The Z dependences of these two types of transition are

very different depending upon the contribution of the three relativistic effects on the oscillator strengths (intermediate coupling, transition energy, and transition matrix element). In the B I sequence the f value for an allowed transition ($\Delta j = 1$) increases slowly with Z ; to the contrary for an allowed transition ($\Delta j = 0$), f decreases slowly with Z .⁴ Hence, we can classify all the intracomplex transitions according to the six types given in Table I.

In the intermediate- Z region anticrossings⁴ of the energy levels appear. The anticrossing concerns only states belonging to the same nonrelativistic configuration, having the same parity and the same angular momentum, these states are nearly degenerate at a well-defined Z value. We have encountered three anticrossings in the ground complex of the B I sequence. They are given below.

Configuration	States involved in the anticrossing	Z (region of the anticrossing)
$2s2p^2$	$^2P_{1/2}$ and $^2S_{1/2}$	22
$2s2p^2$	$^2D_{5/2}$ and $^4P_{5/2}$	24
$2p^3$	$^2D_{3/2}$ and $^4S_{3/2}$	22

This table presents only approximate predictions of the regions of anticrossing. Indeed we have not introduced the Breit term in our calculations; consequently the region of the anticrossing, which is determined from the study of the energy levels and of intermediate coupling, may be shifted slightly. Nevertheless the present method allows us to predict unambiguously the presence of an anticrossing effect between two well-defined states and to connect the anticrossing with the anomalies in the systematic trends of the oscillator strengths involving the corresponding states.

Results

The Breit term and the Lamb shift are not introduced in our treatment, so our energy values are not very accurate due to the lack of these terms and are not presented.

We have made a graphical representation for 45 transitions. They are presented in 11 figures at the end of this paper. The general trend of the curves which are classified according to the six types given in Table I follows the Z dependence in the low- and high- Z regions indicated in this table. For some transitions, irregularities appear in the behavior of the f value in the intermediate- Z region. Generally the anticrossing of the levels involved in the transitions can explain this anomaly, except for four transitions. For the $2s^22p\ ^2P_{3/2}-2s2p^2\ ^2D_{3/2}$, and $2p^3\ ^2D_{3/2}-2s2p^2\ ^4P_{1/2}$ transitions, the transition matrix element vanishes for

$Z \approx 30$ and $Z \approx 22$, respectively, but for the two transitions $2p^3\ ^4S_{3/2}-2s2p^2\ ^2P_{1/2}$ and $2p^3\ ^4S_{3/2}-2s2p^2\ ^2P_{3/2}$, for $Z \approx 40$ the transition energy vanishes, since there is a crossing between the even and the odd levels of the transition.

Discussion and Accuracy

Several calculations have already been made for some boron-like ions and we shall mention only those corresponding to a degree of ionization greater than 3. Indeed starting from O IV the complex configurations are already grouped. We shall not make any comparison with experimental results concerning light elements; indeed the extracomplex configuration interactions which play an important part for light ions are not included in our calculation.

In 1962 Garstang¹¹ calculated oscillator strengths for Si X. All the transitions $2s^22p-2s2p^2$ have been determined in the Coulomb approximation by using a semiempirical determination of the intermediate coupling. In 1964 Kelly¹² calculated oscillator strengths for O IV using analytical self-consistent-field wave functions. In 1969 Hansen¹³ studied empirically the contribution of the configuration mixing on the relative f values for the transition $2s^22p\ ^2P-2s2p^2\ ^4P$ for several elements up to $Z = 15$. Westhaus and Sinanoğlu¹⁴ dealt with O IV; these authors included electron correlation accurately in the excited and in the ground states; they calculated multiplet oscillator strengths for the $2s^22p-2s2p^2$ transitions. Weiss¹⁵ calculated the oscillator strengths for some low-lying levels in B I, C II, and Ne VI from the superposition of configurations (SOC) method; the graphical study of the behavior of the oscillator strength along the isoelectronic sequence was used to predict individual f values for each member of the sequence through $Z = 15$. Safronova et al.,¹⁶ by using the nonrelativistic Z -expansion method, obtained an analytical formula for the f values of the intracomplex transitions in the isoelectronic sequences of light atoms. In 1971 Shamey¹⁷ determined the oscillator strengths for many transitions of boron-like ions by means of the MCHF method, taking into account the extracomplex and intracomplex configuration interactions. The spin-orbit interactions were also included in the calculation. In 1973 Flower and Nussbaumer¹⁸ studied some elements of the boron sequence: O IV, Na VII, Si X, and S XII. The calculation includes the configuration interaction in the ground complex and the spin-orbit interaction. In 1973 and 1976 Sinanoğlu and Luken¹⁹ introduced both relativistic and correlation effects in the study of highly ionized atoms of the B I sequence up to $Z = 50$; they included these effects in such a way that their Z dependence is explicit, enabling interpolations and extrapolations

TABLE I. Classification of the Transitions

TYPE	Selection rules	Trend of the curves of f
1	Forbidden in LS and $\Delta j=0$	Rapid increase of f for low Z Slow decrease of f for high Z
2	Forbidden in LS and $\Delta j=1$	Rapid increase of f for low Z Slower increase for high Z
3	Forbidden in LS and Forbidden in $j j$	Increase of f for low Z Rapid decrease for high Z (significant f values are obtained in intermediate Z region)
4	Allowed in LS and $\Delta j=0$	Decrease of f for low Z Slower decrease at high Z
5	Allowed in LS and $\Delta j=1$	Decrease of f for low Z Pronounced increase in the high Z region
6	Allowed in LS and Forbidden in $j j$	Decrease of f in the low Z region and f will continue to decrease in the high Z region

in Z within the valid range; relativistic and correlation effects on the multiplet average energy are calculated semiempirically. They showed for the first time that f values are not vanishing as Z increases as was previously assumed. They also mentioned the crossing of $^2S_{1/2}$ and $^2P_{1/2}$ levels of the $2s2p^2$ configuration around $Z = 27$. Dankwort and Trefftz²⁰ studied ions of the B I sequence up to Fe XXII from the MCHF method; for the first ions (up to Si X), only the spin-orbit interaction is included but for the higher stages of ionization the Breit-Pauli corrections are introduced. In 1978 Fawcett²¹ listed theoretical values for weighted oscillator strengths for transitions within the

ground complex of the boron sequence up to Fe XXII. Approximate relativistic corrections were included in the radial wavefunctions following the method introduced by Cowan and Griffin.²² Moreover values of the Slater integrals can be adjusted semiempirically in order to improve the agreement between the computed energy levels and the measured ones. In 1980 Glass²⁴ determined wave functions for the $2s^22p$, $2s2p^2$, and $2p^3$ states in Fe XXII, by studying explicitly extra- and intracomplex configuration interactions, and investigated the allowed transitions between these states; in this work the relativistic effects are introduced perturbatively in the Breit-Pauli approximation.

In Tables II, III, and IV we make a comparison between previous calculations and our results, both for oscillator strengths and transition probabilities. The first example concerns Ne VI, a light element for which configuration interactions are important (Table II). For Si X, configuration interactions are less important but relativistic effects, especially the spin-orbit interaction, cannot be neglected (Table III). For Fe XXII, the relativistic effects are predominant (Table IV).

For the spin-allowed transitions in Ne VI, our results are in a very good agreement (1% to 3%) with the values obtained by taking into account explicitly the configuration interaction effects (Refs. 15, 16, 20, 21), but they present a greater difference (about 5%) with HF results obtained in a monoconfigurational approach.¹⁵ Indeed our optimal central potential includes, in an effective way, the effects of the extracomplex configuration interactions. An agreement is also observed for the $\Delta S = 1$ multiplet transition with Refs. 20, 21.

For Si X, our results are in a very good agreement, 2% to 4%, with the methods which include both configuration interactions and spin-orbit interactions (Refs. 18, 20, 21); an accordance with Shamey¹⁷ exists, too, but for the transitions from the ground state to the levels $2s2p^2\ ^2S_{1/2}$ and $^2P_{1/2}$, Dankwort and Trefftz have indicated that an error in the sign of the spin-orbit interaction exists and the gf values are affected for these transitions. The discrepancy increases with Garstang¹¹; he includes only the spin-orbit interaction but not the configuration mixing.

For Fe XXII a great discrepancy exists between our results and those of Shamey,¹⁷ which neglect the relativistic effects other than the spin-orbit interaction. On the contrary our results agree very well with most of the values calculated by including the complete Breit-Pauli Hamiltonian; these results were obtained by Dankwort and Trefftz,²⁰ Sinanoğlu and Luken,¹⁹ and Glass.²⁴ Consequently the contributions arising from the two-electron relativistic operators

TABLE II. Oscillator Strengths \bar{f} for Ne VI
Note. Values in parentheses are of powers of 10.

Transition	Weiss ¹⁵		Dankwort ²⁰ and Trefftz	Safronova ¹⁶	Fawcett ²¹	This work
	Hartree-Fock mono- configurational	SOC multi- configurational				
$2s^2\ 2p\ ^2P - 2s\ 2p^2\ ^2D$	0.143	0.091	.089	.095	.113	.103
$^2P - ^2S$	0.037	0.050	.050	.046	.050	.058
$^2P - ^2P$	0.356	0.254	.251	.246	.281	.265
$2s\ 2p^2\ ^2D - 2p^3\ ^2D$	0.13	0.111	.112	.115	.127	.131
$^2D - ^2P$	0.055	0.074	.074	.069	.076	.087
$^2S - ^2P$	0.171	0.106	.107	.116	.135	.124
$^2P - ^2D$	0.134	0.103	.107	.115	.131	.127
$^2P - ^2P$	0.117	0.143	.143	.141	.159	.174
$^4P - ^4S$	0.105	0.096	.097	.093	.105	.106
$2s^2\ 2p\ ^2P - 2s\ 2p^2\ ^4P$.302 (-5)		.364 (-5)	.299 (-5)

TABLE III. Weighted Oscillator Strengths gf for $2s^2 2p-2s 2p^2$ Lines of Si X

Note. Values in parentheses are of powers of 10.

Transition $2s^2 2p - 2s 2p^2$	Garstang ¹¹	Shamey ¹⁷	Flower ¹⁸ and Nussbaumer	Dankwort ²⁰ and Trefftz	This work	Fawcett ²¹	
$^2P - ^4P$	1/2 - 1/2	29. (-6)	31.3 (-6)	45. (-6)	31.7 (-6)	36. (-6)	37.8 (-6)
	3/2 - 1/2	14. (-6)	33.5 (-6)	38.8 (-6)	26.0 (-6)	32.2 (-6)	29.0 (-6)
	1/2 - 3/2	2. (-6)	1.47 (-6)	2.16 (-6)	1.5 (-6)	1.7 (-6)	1.83 (-6)
	3/2 - 3/2	30. (-6)	15.7 (-6)	19.8 (-6)	15.4 (-6)	14.9 (-6)	20.7 (-6)
	3/2 - 5/2	130. (-6)	65. (-6)	99.7 (-6)	73.7 (-6)	76.4 (-6)	95.1 (-6)
$^2P - ^2P$	1/2 - 1/2	.24	.268	.180	.158	.199	.207
	1/2 - 3/2	.13	.126	.109	.107	.114	.118
	3/2 - 1/2	.18	.078	.162	.178	.603	.636
	3/2 - 3/2	.72	.565	.586	.580	.154	.165
$^2P - ^2S$	1/2 - 1/2	.087	.0457	.127	.127	.114	0.112
	3/2 - 1/2	.053	.181	.106	.085	.116	0.0968
$^2P - ^2D$	1/2 - 3/2	.18	.128	.150	.137	.152	.164
	3/2 - 3/2	.027	.0322	.0222	.021	.0228	.0244
	3/2 - 5/2	.31	.234	.251	.234	.255	.276

TABLE IV. Transition Probabilities for Fe XXII (sec^{-1})

Note. Values in parentheses are of powers of 10.

Transition $2s^2 2p - 2s 2p^2$	Sinanoğlu and Luken ¹⁹			Dankwort ²⁰ and Trefftz	Glass ²⁴	This work	Shamey ¹⁷	
	A (Z = 25)	A (Z = 30)	A (Z = 26) [#]	A (Z = 26)	A (Z = 26)	A (Z = 26)	A (Z = 26)	
$^2P - ^2P$	1/2 - 1/2	0.54 (10) [*] 0.62 (10)	0.37 (10) [*] 0.44 (10)	0.51 (10) [*] 0.58 (10)	0.21 (10)	0.21 (10)	0.28 (10)	0.33 (10)
	1/2 - 3/2	0.68 (10)	0.88 (10)	0.72 (10)	0.64 (10)	0.61 (10)	0.66 (10)	0.14 (11)
	3/2 - 1/2	0.33 (11)	0.49 (11)	0.36 (11)	0.34 (11)	0.33 (11)	0.36 (11)	0.49 (11)
	3/2 - 3/2	0.44 (11)	0.67 (11)	0.49 (11)	0.45 (11)	0.44 (11)	0.47 (11)	0.27 (11)
$^2P - ^2S$	1/2 - 1/2	0.35 (11)	0.57 (11)	0.39 (11)	0.39 (11)	0.38 (11)	0.40 (11)	0.41 (11)
	3/2 - 1/2	0.11 (9) [*] 0.22 (9)	0.14 (9) [*] 0.67 (8)	0.12 (9) [*] 0.19 (9)	0.12 (9)	0.12 (9)	0.76 (7)	0.76 (9)
$^2P - ^2D$	1/2 - 3/2	0.90 (10)	0.18 (11)	0.11 (11)	0.11 (11)	0.11 (11)	0.115(11)	0.38 (10)
	3/2 - 3/2	0.68 (9) [†]	0.21 (8) [†]	0.55 (9) [†]	0.28 (8)	0.24 (8)	0.37 (8)	0.11 (10)
	3/2 - 5/2	0.55 (10)	0.76 (10)	0.59 (10)	0.60 (10)	0.59 (10)	0.64 (10)	0.40 (10)

[#]These values are interpolated between A (Z = 25) and A (Z = 30)^{*}There was an error in the calculations reported by Luken and Sinanoğlu which affected the $J = 1/2$ states. The upper (*) values show the corrected results. The lower values show the published results.[†]The values of A are changing too rapidly for the linear interpolation to be accurate.

cannot be neglected in the study of the oscillator strengths for stage of ionization greater than approximately 20.

Finally we have made a comparison between our results and those of Sinanoğlu and Luken (our Table IV and Figs. 2, 3, 4 in their paper of 1976). A general agreement exists between our purely relativistic treatment and their semiempirical treatment of the relativistic effects. Nevertheless for a degree of ionization greater than 35 and for the forbidden transition $\Delta S = 1$ there is a great discrepancy between the values for Sinanoğlu and Luken's Table IV (1976) and our results. Our values are probably more reliable since our treatment introduces the relativistic effects nonperturbatively. For B I and C II our results differ strongly from the graphs of Sinanoğlu and Luken. Indeed for a low stage of ionization the extracomplex interactions cannot be neglected. We have shown elsewhere⁴ how to improve the results by introducing extracomplex configuration interactions.

In conclusion, a comparison of the f values obtained in the present work with the results given by various authors, by studying, more or less carefully, correlation effects and relativistic effects, allows us to test the reliability of the relativistic parametric potential method in studying the f values corresponding to electric dipole transitions within the ground complex of an isoelectronic sequence, even for ions with several electrons. Except for the first four or five ions of the sequence, it is sufficient to introduce the intracomplex configuration interactions.

References

1. J. P. Forester, D. J. Pegg, P. M. Griffin, G. D. Alton, S. B. Elston, H. C. Hayden, R. S. Thoe, C. R. Vane and J. J. Wright, *Phys. Rev. A* **18**, 1476 (1978)
2. E. Hinnov, *Phys. Rev. A* **14**, 1533 (1976)
3. A. K. Dupree, in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, edited by D. R. Bates and B. Bederson (Academic Press, New York, 1980), Vol. 14, p. 341
4. A. Farrag, E. Luc-Koenig, and J. Sinzelle, Submitted to *J. Phys. B* (1980)
5. E. Luc-Koenig, *Physica* **62**, 393 (1972); *J. Phys. C* **2**, 115 (1979). RELAC is the relativistic version of the nonrelativistic parametric potential method introduced by M. Klapisch, *C. R. Acad. Sci.* **265**, 914 (1967); *Comput. Phys. Commun.* **2**, 239 (1971)
6. M. Aymar and E. Luc-Koenig, *Phys. Rev. A* **15**, 821 (1977)
7. I. P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* **5**, 263 (1973)
8. J. J. Chang, *Comput. Phys. Commun.* **7**, 225 (1974)
9. R. J. S. Crossley, in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, edited by D. R. Bates and I. Estermann (Academic Press, New York, 1969), Vol. 5, p. 237
10. G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A* **5**, 1979 (1972)
11. R. H. Garstang, *Ann. Astrophys.* **25**, 109 (1962)
12. P. S. Kelly, *Astrophys. J.* **140**, 1247 (1964)
13. J. E. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 722 (1969)
14. P. Westhaus and O. Sinanoğlu, *Phys. Rev.* **183**, 56 (1969)
15. A. W. Weiss, *Phys. Rev.* **188**, 119 (1969)
16. U. I. Safronova, A. N. Ivanova, and V. N. Kharitonova, *Theor. Exp. Chem. (USSR)* **5**, 209 (1969)
17. L. J. Shamey, *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 942 (1971)
18. D. R. Flower and H. Nussbaumer, *Astron. Astrophys.* **45**, 145, 349 (1975)
19. O. Sinanoğlu and W. Luken, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 407 (1973); *J. Chem. Phys.* **64**, 4197 (1976)
20. W. Dankwort and E. Treffitz, *Astron. Astrophys.* **47**, 365 (1976); *J. Phys. B* **10**, 2541 (1977) *Astron. and Astrophys.* **65**, 93 (1978)
21. B. C. Fawcett, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES* **22**, 473 (1978)
22. R. D. Cowan and D. C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1010 (1976)
23. H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer-Verlag, Berlin, 1957)
24. R. Glass, *J. Phys. B* **13**, 15 (1980)

SYMBOLS USED IN TABLES AND FIGURES

f	Oscillator strength in length form as given by Eq. (2)
gf	Weighted oscillator strength as given by Eq. (3)
f	Multiplet oscillator strength as given by Eq. (4)
A	Transition probability as given by Eq. (5) (in sec^{-1})
I	Degree of ionization $I = Z - (N - 1)$
Z	Nuclear charge
N	Number of electrons
J	Total angular momentum for the odd state of the transition
J'	Total angular momentum for the even state of the transition
TYPE	Classification of the transition which is explained in Table I and indicates the general trend of the curves
	Contents of the figures are given in the tables near them in <i>LS</i> and in <i>j-j</i> notation

We give an alphabetic name for each transition. This alphabetic name is depicted on each curve. So to find the curve corresponding to a given transition, you have to find the figure number (1, 2, 3, . . .) and then the alphabetic name (a, b, c, . . .).

FIGURES. f Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

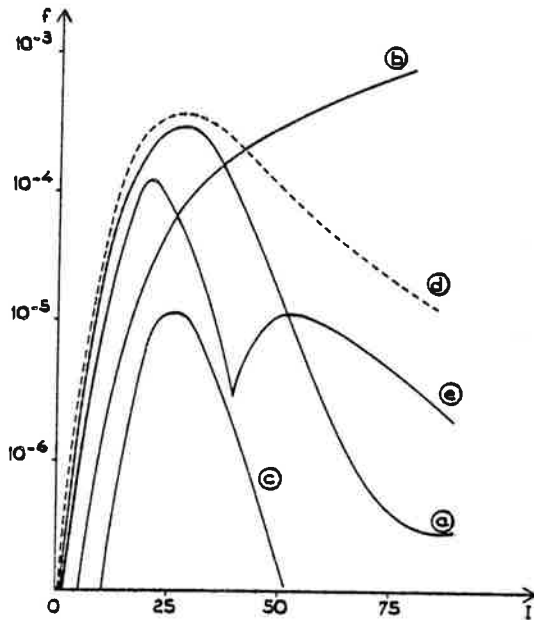


FIGURE 1
 $2p^3 \ ^2P - 2p^2 \ 2s \ ^4P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_-^2) \ 0 \ s$	1/2 - 1/2	3	a
$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	1/2 - 3/2	2	b
$p_+^3 - (p_-^2) \ 0 \ s$	3/2 - 1/2	3	c
$p_+^3 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	3/2 - 3/2	3	d
$p_+^3 - (p_- p_+) \ 2 \ s$	3/2 - 5/2	3	e

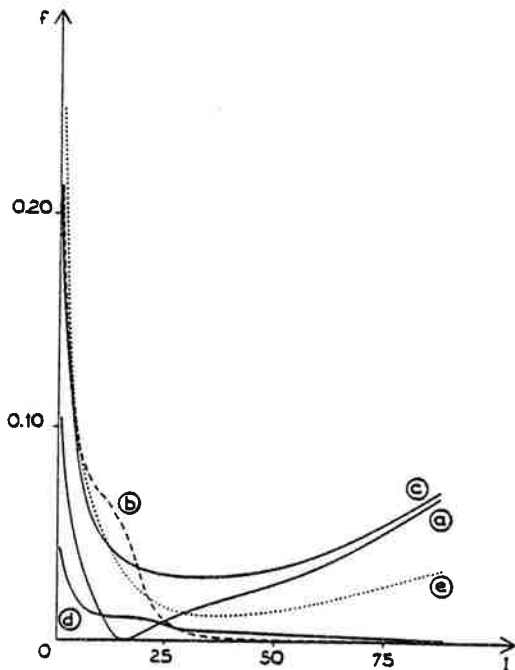


FIGURE 2
 $2p^3 \ ^2P - 2p^2 \ 2s \ ^2S$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	1/2 - 1/2	5	a
$p_+^3 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	3/2 - 1/2	6	b

$2p^3 \ ^2P - 2p^2 \ 2s \ ^2D$

$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_- p_+) \ 2 \ s$	1/2 - 3/2	5	c
$p_+^3 - (p_- p_+) \ 2 \ s$	3/2 - 3/2	6	d
$p_+^3 - (p_+^2) \ 2 \ s$	3/2 - 5/2	5	e

FIGURES. *f* Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

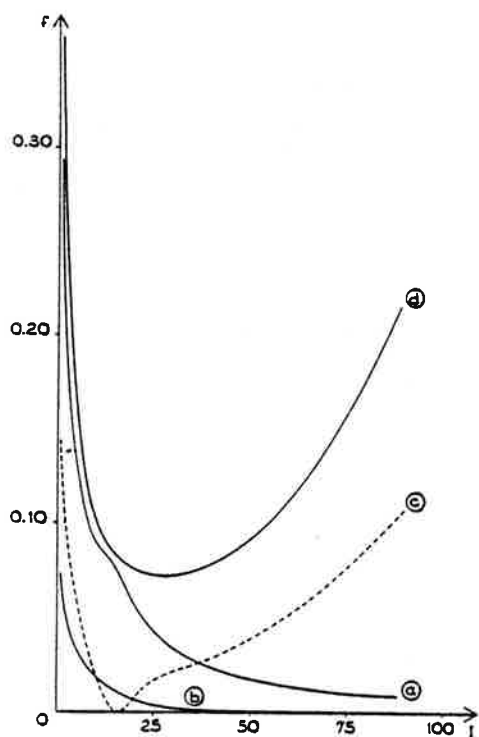


FIGURE 3
 $2p^3 \ ^2P - 2p^2 \ 2s \ ^2P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_+^2) \ 0 \ s$	1/2 - 1/2	4	a
$p_- (p_+^2) \ 0 - (p_+^2) \ 2 \ s$	1/2 - 3/2	6	b
$p_+^3 - (p_+^2) \ 0 \ s$	3/2 - 1/2	5	c
$p_+^3 - (p_+^2) \ 2 \ s$	3/2 - 3/2	5	d

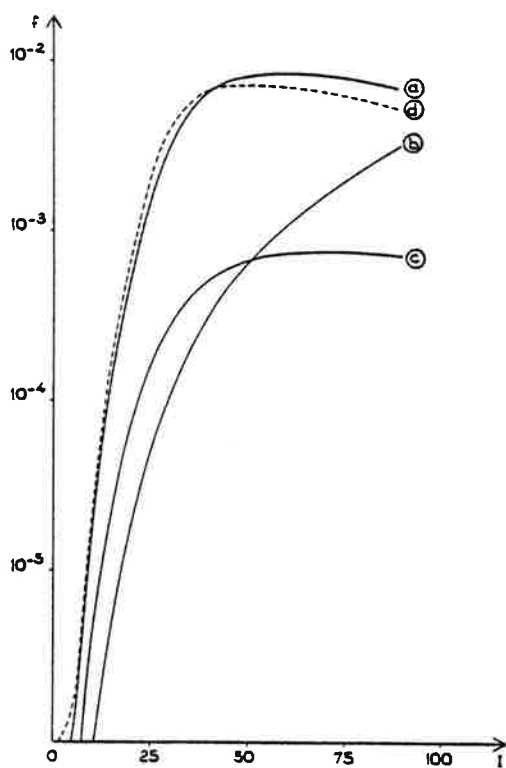


FIGURE 4
 $2s^2 \ 2p^2 \ ^2P - 2p^2 \ 2s^2 \ ^4P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (s^2) - (p_-^2) \ 0 \ s$	1/2 - 1/2	1	a
$p_- (s^2) - (p_- p_+) \ 1 \ s$	1/2 - 3/2	2	b
$p_+ (s^2) - (p_- p_+) \ 1 \ s$	3/2 - 3/2	1	c
$p_+ (s^2) - (p_- p_+) \ 2 \ s$	3/2 - 5/2	1	d

FIGURES. f Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

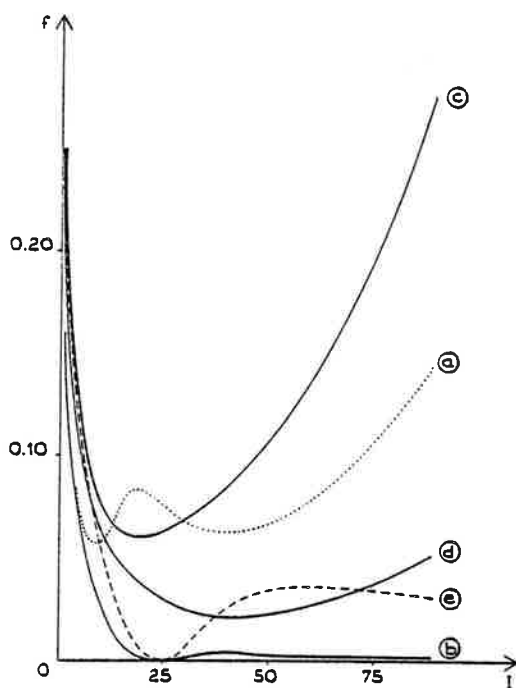


FIGURE 5

$$2s^2 2p^2 P - 2p^2 2s^2 S$$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_-(s^2) - (p_- p_+) 1 s$	$1/2 - 1/2$	5	a
$p_+(s^2) - (p_- p_+) 1 s$	$3/2 - 1/2$	4	b

$$2s^2 2p^2 P - 2p^2 2s^2 D$$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_-(s^2) - (p_- p_+) 2 s$	$1/2 - 3/2$	5	c
$p_+(s^2) - (p_+^2) 2 s$	$3/2 - 5/2$	5	d
$p_+(s^2) - (p_- p_+) 2 s$	$3/2 - 3/2$	4	e*

*For this curve, the scale is to be divided by the factor 10.

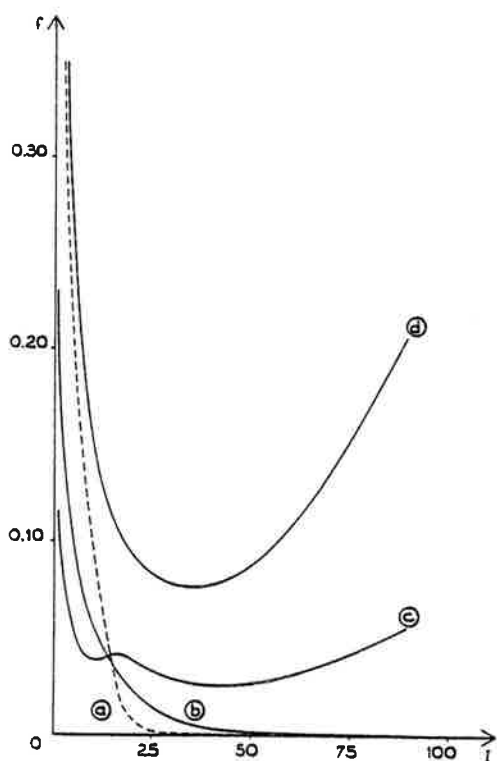


FIGURE 6

$$2s^2 2p^2 P - 2p^2 2s^2 P$$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_-(s^2) - (p_+^2) 0 s$	$1/2 - 1/2$	6	a
$p_-(s^2) - (p_+^2) 2 s$	$1/2 - 3/2$	6	b
$p_+(s^2) - (p_+^2) 0 s$	$3/2 - 1/2$	5	c
$p_+(s^2) - (p_+^2) 2 s$	$3/2 - 3/2$	5	d

FIGURES. f Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

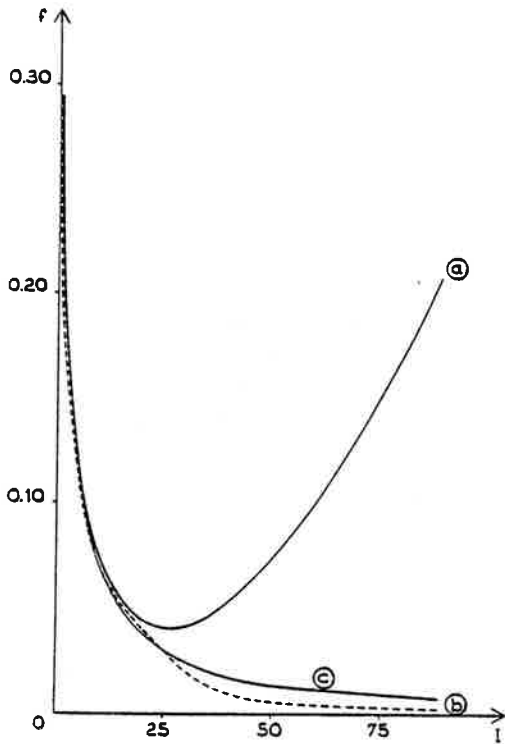


FIGURE 7
 $2p^3 \ ^4S - 2p^2 \ 2s \ ^4P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_-^2) \ 0 \ s$	$3/2 - 1/2$	5	a
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_- \ p_+) \ 1 \ s$	$3/2 - 3/2$	4	b
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_- \ p_+) \ 2 \ s$	$3/2 - 5/2$	4	c

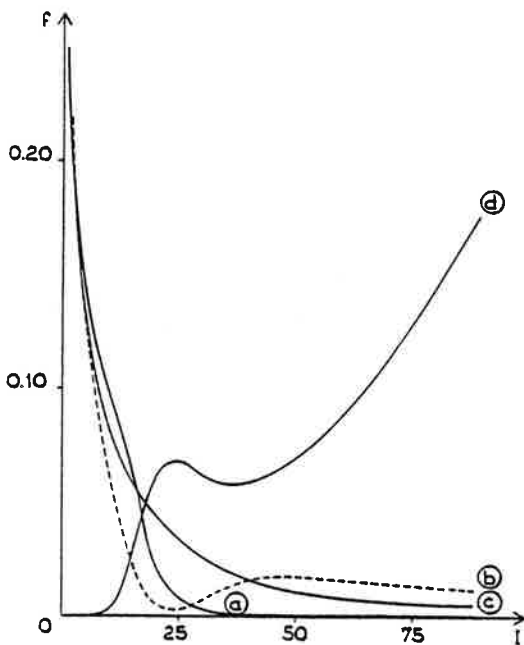


FIGURE 8
 $2p^3 \ ^2D - 2p^2 \ 2s \ ^2P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- \ (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 0 \ s$	$3/2 - 1/2$	6	a
$p_- \ (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 2 \ s$	$3/2 - 3/2$	4	b
$p_- \ (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 2 \ s$	$5/2 - 3/2$	4	c

$2p^3 \ ^2D - 2p^2 \ 2s \ ^2S$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- \ (p_+^2) \ 2 - (p_- \ p_+) \ 1 \ s$	$3/2 - 1/2$	2	d

FIGURES. *f* Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

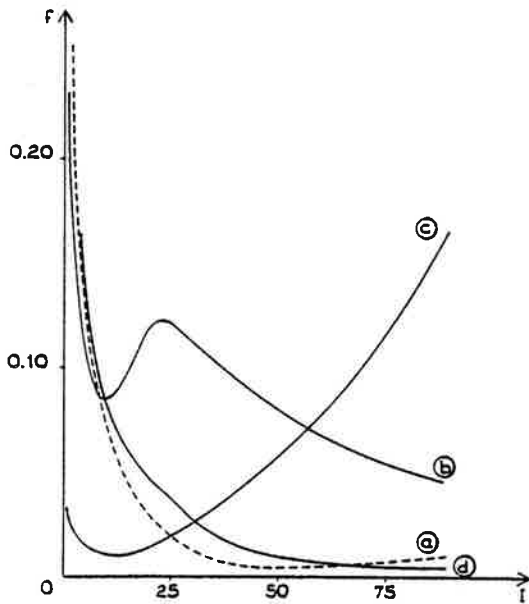


FIGURE 9
 $2p^3 \ ^2D - 2p^2 \ 2s \ ^2D$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_- p_+) \ 2 \ s$	$3/2 - 3/2$	5	a
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 2 \ s$	$3/2 - 5/2$	4	b
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_- p_+) \ 2 \ s$	$5/2 - 3/2$	5	c
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 2 \ s$	$5/2 - 5/2$	4	d

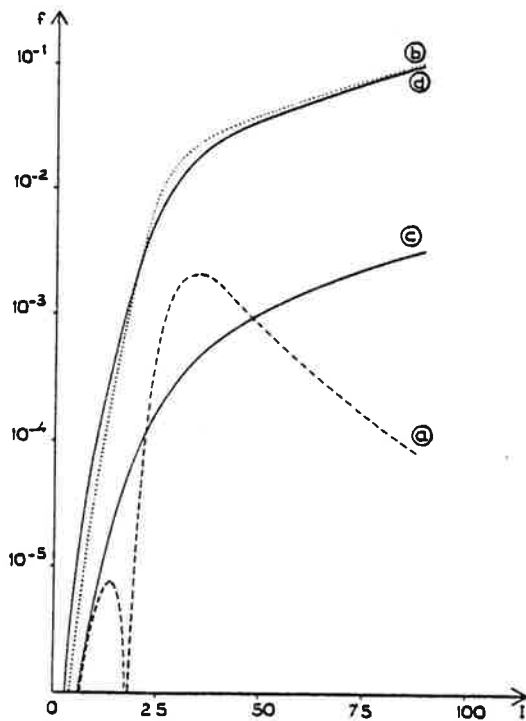


FIGURE 10
 $2p^3 \ ^2D - 2p^2 \ 2s \ ^4P$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_-^2) \ 0 \ s$	$3/2 - 1/2$	3	a
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	$3/2 - 3/2$	2	b
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_- p_+) \ 1 \ s$	$5/2 - 3/2$	2	c
$p_- (p_+^2) \ 2 - (p_+^2) \ 2 \ s$	$5/2 - 5/2$	2	d

FIGURES. *f* Values vs. Ionization
See page 235 for Symbols Used in Tables and Figures

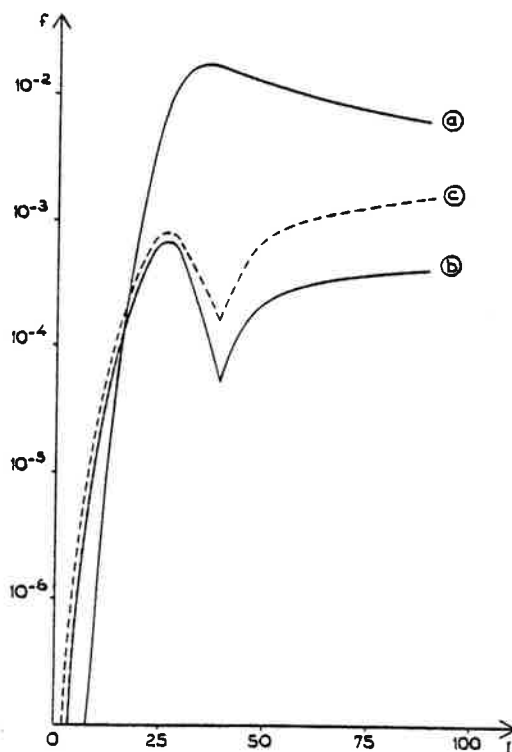


FIGURE 11
 $2p^3 \ ^4S - 2p^2 \ 2s \ ^2S$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_- \ p_+) \ 1 \ s$	$3/2 - 1/2$	1	a

$$2p^3 \ ^4S - 2p^2 \ 2s \ ^2P$$

j - j notation	J - J'	TYPE	Name
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_+^2) \ 0 \ s$	$3/2 - 1/2$	3	b
$(p_-^2) \ 0 \ p_+ - (p_+^2) \ 2 \ s$	$3/2 - 3/2$	3	c

ANNEXE III

Systematic trends of the relativistic energy levels
and oscillator strengths for electric dipole transitions
within the ground complex of Al-like ions.

A. FARRAG[†], E. LUC-KOENIG, J. SINZELLE

Laboratoire Aimé Cotton , C.N.R.S. II, Bâtiment 505

91405 Orsay Cedex, France.

Abstract :

Oscillator strengths for the electric dipole transitions within the ground complex of the aluminium isoelectronic sequence have been calculated up to Np^{80+} from the relativistic parametric potential method. The electrostatic interaction between all states of the complex is explicitly introduced. The Z dependence of the f -values throughout the sequence is analysed on the particular example of the transitions between the odd levels $J=1/2$ and the even levels $J=3/2$. Intracomplex correlation effects and relativistic effects become simultaneously of a great importance at a sufficiently high stage of ionisation, where it is no longer possible to represent the wavefunctions by a pure state in the jj coupling scheme. Numerous anti-crossing effects appear in the complex ; they give rise to several and important irregularities in the trend of the f -values. Therefore simple theoretical arguments cannot be used to predict the evolution of the f -values along the sequence *ab initio* ; furthermore the interpolation of the results within the sequence is a somewhat difficult problem which calls for a previous analysis of the systematic trends of the energy levels.

Short title : Energy levels and f -values in the Al I sequence.

[†]On leave of absence from the Physics Department, Faculty of Science, Cairo University, Egypt.

1. Introduction.

For about twenty years the determination of atomic oscillator strengths (or f values) for ionised atoms has been an active research area on account of its considerable interest in many fields as, for example, astrophysics, plasma physics, laser physics and more recently the thermonuclear fusion research (Wiese 1979). Many regularities and systematic trends in isoelectronic sequences have been observed using the extensive material obtained from the beam-foil technique for the lowest stages of ionisation ($I < 10$) (Wiese and Weiss 1968 ; Wiese 1968). These smooth trends can be explained from the Z dependent perturbation theory (Layzer 1959) with Z^{-1} - Z is the nuclear charge - as a perturbation parameter (Smith and Wiese 1971). The regular behavior of the f values has been extensively used in predicting the most reliable f -values and in determining additional values by simple interpolation procedures (Wiese et al. 1966 and 1969). More recently irregularities in the trend have been found for low stages of ionisation (Weiss 1969). These irregularities are due to strong intercomplex configuration interactions present only for a few ions in the sequence. Indeed when Z increases the spectrum restructures itself so that the levels corresponding to the ground complex become very close to the one another accordingly to the hydrogen like model. As a result these levels have to come down in the spectra and to cross over the levels belonging to excited complexes at well defined Z values. These irregularities are common in isoelectronic sequences and are troublesome whenever systematic trends are used.

Now, data on heavy and highly ionized atoms are required for modeling

and diagnostic purposes in high-temperature plasma research relating to the fusion effort (Drawin 1979). The relativistic effects become so important with increasing Z , that they must be included non perturbatively in the calculation. Previous fully relativistic calculations of f -values concern ions with closed shells, or with one or two valence electrons (for references see Cheng and Kim 1979). These sequences are sufficiently simple ; consequently the systematic trends can be interpreted in the framework of the relativistic perturbation theory of Layzer and Bahcall (1962), which introduces a double-power series expansion in Z^{-1} for correlation effects and in $Z^2\alpha^2$ for relativistic effects (α is the fine structure constant). Sequences with more than two valence electrons exhibit several interesting effects such as the anticrossing of energy levels (Farrag et al. 1980) which are related to strong irregularities in the systematic trends of the f -values. Systematic theoretical f -values for ions isoelectronic to the second period atoms (Li through F) have been obtained by Cheng et al. (1979) but these authors do not analyse the behavior along the sequence. In a previous paper (Farrag et al. 1980) we have studied the systematic trends of the energy levels and of the relativistic f -values for electric dipole transitions within the ground complex of B-like ions.

The interest in calculating oscillator strengths for electric dipole transitions within the ground complex of ions isoelectronic to the third period atoms, with more than two optical electrons, stems from the fact that there are only fragmentary data in the literature ; compared to the second period, the study of the third period will be more complicated because of the necessity of including three different types of orbitals ($3s$, $3p$ and $3d$). For these reasons we have studied the aluminium

isoelectronic sequence ; the numerical results are reported elsewhere (Farrag et al. 1981). In this paper we present the analysis of the systematic trends observed in the sequence ; the aim of this study is to discuss the validity of the laws obtained from the study of the B-sequence and to investigate the possibility of predicting systematic trends in more complex sequences ab initio. In §. 2 we describe rapidly the computational method RELAC used in the present work ; the general results obtained in the study of the B I sequence are also summarized. The general aspects of the spectra of the ions of Al I sequence are presented in §. 3. In §. 4 we study the systematic trends of the oscillator strengths along the sequence for transitions between odd levels $J=1/2$ and even levels $J=3/2$. In §. 5 we compare our results with previous experimental or theoretical works.

2. Computational method. Results obtained from the study of the B I sequence.

2.1 Computational method.

The computational method used in the present work is very similar to the procedure already introduced by one of us to calculate oscillator strengths in the Mg sequence (Aymar and Luc-Koenig 1977) and is extensively described elsewhere (Farrag et al. 1980).

The used wavefunctions are approximate solutions of the relativistic Breit-Dirac Hamiltonian (Bethe and Salpeter 1957) ; in the present study the considered Hamiltonian does not include the Breit interaction nor the Lamb shift. The wavefunctions are obtained from the RELAC method

(Luc-Koenig 1979) which is an extension to the relativistic problem of the Parametric Potential Method introduced by Klapisch (1971) . All configuration interactions between the states of the ground complex $(n=3)^3$ are taken into account explicitly - that is between the states with the same parity which are degenerate in the high Z limit (non-relativistic hydrogen approximation). The systematic trends of the energy levels along the Al sequence can be explained qualitatively in the framework of the relativistic Z expansion method of Layzer and Bahcall (1962) as it was shown previously (Farrag et al. 1980). The energy of a level γJ can be written as :

$$E(\gamma J) = Z^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (Z^2 \alpha^2)^n Z^{-m} \times A_{nm}(\gamma J) \quad (1)$$

$$= A_{00} Z^2 + A_{01} Z + A_{02} + A_{10} Z^4 \alpha^2 + A_{11} Z^3 \alpha^2 + \dots$$

The coefficients A_{nm} are interpreted respectively as :

- A_{00} non relativistic hydrogenic energy
- A_{01} intra complex electrostatic interaction
- A_{02} inter complex electrostatic interaction
- A_{10} one-electron relativistic operators (spin orbit Darwin Mass Correction)
- A_{11} two-electron relativistic operators (spin spin, orbit orbit, spin other orbit, ...).

We denote by ΔA_{nm} the difference between the coefficients A_{nm} corresponding to two different levels of the complex ; consequently $\Delta A_{00} = 0$. Antisymmetric states in jj coupling are used ; they are defined by $q_{n\ell j}$ the number of electrons in each occupied shell $(n\ell j)$, one intermediate angular momentum and the total angular momentum J . For a given set $n\ell$,

the j value is noted, by + or - for $j = l + 1/2$ or $l - 1/2$. The equivalent electrons $3lj$ are coupled to give total angular momentum J_{3lj} , and the groups of non equivalent electrons are coupled in the order $3p_-$, $3p_+$, $3d_-$, $3d_+$, $3s$. Unambiguous angular momenta are omitted. For example we note

$$\{(p_+ d_+) 1 s\} 1/2 \equiv [(3p_+; 3d_+)_{J_1=1}; 3s]_{J=1/2}$$

$$\text{and } \{p_+ (d_+^2) 2\} 3/2 \equiv [3p_+; (3d_+^2)_{J_1=2}]_{J=3/2}$$

The obtained wavefunctions are used to calculate the absorption oscillator strengths for electric dipole transitions within the ground complex. The length formulation for the transition matrix element is adopted and retardation effects are neglected.

The calculations have been performed for some ions in the sequence up to Np^{80+} and the results have been interpolated. Low stages of ionisation ($I < 40$) have been studied in great details. Fewer f -values have been explicitly calculated for more ionized atoms.

In this paper, only the configuration interactions within the ground complex are included, which limits the accuracy of the results obtained for low stages of ionisation. Indeed the correlations arising from inter-complex interactions become negligible for high stages of ionisation for which the relativistic effects become prominent.

2.2 Results obtained from the study of the B I sequence.

In a previous paper (Farrag et al. 1980) we have analysed the systematic trends of the relativistic f -values for electric dipole transitions within

the ground complex of B like ions. These ions have three electrons outside closed shells ; these electrons can occupy two different non-relativistic orbitals 2s and 2p . By using the results obtained from the relativistic Z-dependent theory, it is possible to predict the Z dependence of the oscillator strengths for the transitions studied either in the low- or in the high-Z region. For low-Z values the LS coupling is a good approximation and the transition is either allowed or forbidden in the LS coupling scheme. The f-value for an allowed transition decreases as $1/Z$. For a forbidden transition owing to the spin-orbit interaction, f increases rapidly as Z^5 . For the high-Z region the jj coupling is valid ; transitions between levels belonging to "relativistic configurations" which differ by more than one relativistic orbital $n\ell j$ are forbidden. For an allowed transition, the variation of the j-value of the "jumping electron" is either of the type $\Delta j=0$ or $|\Delta j|=1$; the Z dependences of these two types of transition are very different depending upon the contributions of the three relativistic effects on the oscillator strengths - intermediate coupling, transition energy and transition matrix element - (cf. §. 4.1). In the high Z limit, f decreases rapidly for a transition forbidden in the pure jj coupling scheme ; for an allowed transition f increases rapidly if $|\Delta j|=1$, but decreases slowly if $\Delta j=0$. Hence all the intracomplex transitions in the B I sequence can be classified according to six different types (Farrag et al. 1980 - Table 4). In the intermediate-Z region three anticrossings of the energy levels appear ; the interaction between the corresponding levels remains strong for a large range of Z-values and is associated with irregularities in the trends of the f-values.

3. General aspects of the spectra in the Al I isoelectronic sequence.

The ions of the aluminium isoelectronic sequence possess three optical electrons, and in the ground complex $(n=3)^3$ there are three different possibilities for the valence electrons (3s, 3p or 3d). The configurations are more numerous than in the B sequence: four odd configurations $3s^2 3p$, $3s 3p 3d$, $3p 3d^2$ and $3p^3$ and five even configurations $3s^2 3d$, $3s 3d^2$, $3d^3$, $3s 3p^2$ and $3p^2 3d$. In this paper we study in great details the thirteen odd levels with total angular momentum $J=1/2$ and the twenty one even levels with $J=3/2$. The obtained results can be generalised easily to the other levels of the complex.

3.1 Characteristic features in the Al sequence.

Intracomplex electrostatic interactions and relativistic effects remain of great importance throughout the Al sequence, as it is discussed below.

3.1.1 Intra Complex Correlation effects.

For low stages of ionisation, the correlation effects are more important than the relativistic effects. In the non-relativistic hydrogenic approximation the three orbitals 3s, 3p and 3d are degenerate. Owing to the presence of the core electrons, this degeneracy is removed and a different value of the screening parameter s_{nl} can be introduced for each orbital nl ; s_{nl} increases when the l -value decreases, that is when the orbital is more penetrating:

$$s_{3d} < s_{3p} < s_{3s} \quad \left. \vphantom{s_{3d} < s_{3p} < s_{3s}} \right\} \quad (2a)$$

Furthermore in the Al sequence: $(s_{3d} + s_{3s}) \sim 2s_{3p} \quad \left. \vphantom{(s_{3d} + s_{3s}) \sim 2s_{3p}} \right\} \quad (2b)$

Consequently the configurations $3s 3d 3l$ and $3p^2 3l$ overlap. The configu-

TABLE I

"Non-relativistic groups" of configurations in the complex
 $(n=3)^3$ presented in the order of increasing energy.

even configurations

$$\left\{ \begin{array}{l} ds^2 \\ p^2s \end{array} \right\} < \left\{ \begin{array}{l} d^2s \\ p^2d \end{array} \right\} < d^3$$

odd configurations

$$ps^2 < \left\{ \begin{array}{l} pds \\ p^3 \end{array} \right\} < pd^2$$

TABLE II

"Relativistic groups" of "relativistic configurations"*
in the complex $(n=3)^3$ presented in the order of increasing energy.

"relativistic configurations" $(1/2)^{q_{1/2}} (3/2)^{q_{3/2}} (5/2)^{q_{5/2}}$	$-2 \sum_j q_j / (2j+1)$ **	$q_{1/2}$	"relativistic groups"
$(1/2)^3$	-3.	3	I
$(1/2)^2 (3/2)^1$	-2.25	2	II
$(1/2)^2 (5/2)^1$	-2.167	2	
$(1/2)^1 (3/2)^2$	-1.5	1	III
$(1/2)^1 (3/2)^1 (5/2)^1$	-1.417	1	
$(1/2)^1 (5/2)^2$	-1.333	1	
$(3/2)^3$	-0.75	0	IV
$(3/2)^2 (5/2)^1$	-0.667	0	
$(3/2)^1 (5/2)^2$	-0.583	0	
$(5/2)^3$	-0.5	0	

* the l -values are not specified. Owing to the l -degeneracy in the hydrogenic model $q_{1/2} \leq 4$ and $q_{3/2} \leq 8$.

** this quantity is proportional to the coefficient A_{10} in the energy of the levels belonging to the studied "relativistic configuration".

rations of the $(n=3)^3$ complex are classified into "non-relativistic groups" which can be arranged in the increasing order of the energy. There are three "non relativistic groups" for either the odd or either the even configurations, as it is shown in Table I. Two levels belonging to the same "non-relativistic group" are nearly degenerate for low stages of ionisation - ($\Delta A_{01} \sim 0$ Eq.1) , and a strong electrostatic interaction between these levels remains present even for highly ionised spectra.

For the study of the B sequence, it is also possible to define "non-relativistic groups", but each group includes only one non-relativistic configuration (sp^2 ; s^2p and p^3). Consequently there is no quasi-degenerate levels for moderately ionised atoms of the sequence.

3.1.2 Relativistic effects.

The relativistic effects are prominent in the asymptotic high Z limit. In the relativistic hydrogen like approximation, the contribution to the energy of the relativistic orbital $n\ell j$ arising from the one-electron relativistic operators (Eq. 1) is given by :

$$A_{10}(n\ell j) \propto 1/(n^3 \times (2j+1)) \quad . \quad (3)$$

For a many-electron ion, "relativistic configurations" can be defined ; they correspond to different occupation numbers $q_{n\ell j}$ in the orbitals $n\ell j$. Disregarding the parity (the ℓ values) the "relativistic configurations" of the $(n=3)^3$ complex are classified into four "relativistic groups" as it is shown in Table II. "Relativistic configurations" belonging to the same "relativistic group" are nearly degenerated in the high Z limit ($\Delta A_{10} \sim 0$ see Eq.1). A strong mixing can be observed between wavefunctions for levels

belonging to the same "relativistic group". The "relativistic groups" are entirely determined by $q_{1/2}$, the number of "relativistic orbitals" with total angular momentum $j=1/2$; the presence of the "relativistic groups" corresponds to the fact that the spin-orbit constant for a $n\ell$ orbital decreases rapidly with the ℓ -value. In the ground complex $(n=2)^3$ of the B sequence there exists no "relativistic orbital" with $j=5/2$, and the "relativistic groups" contain only one "relativistic configuration". Consequently for highly ionised atoms, the pure jj coupling scheme describes correctly the wavefunctions.

3.1.3 Respective influence of intra-complex electrostatic correlation effects and relativistic effects.

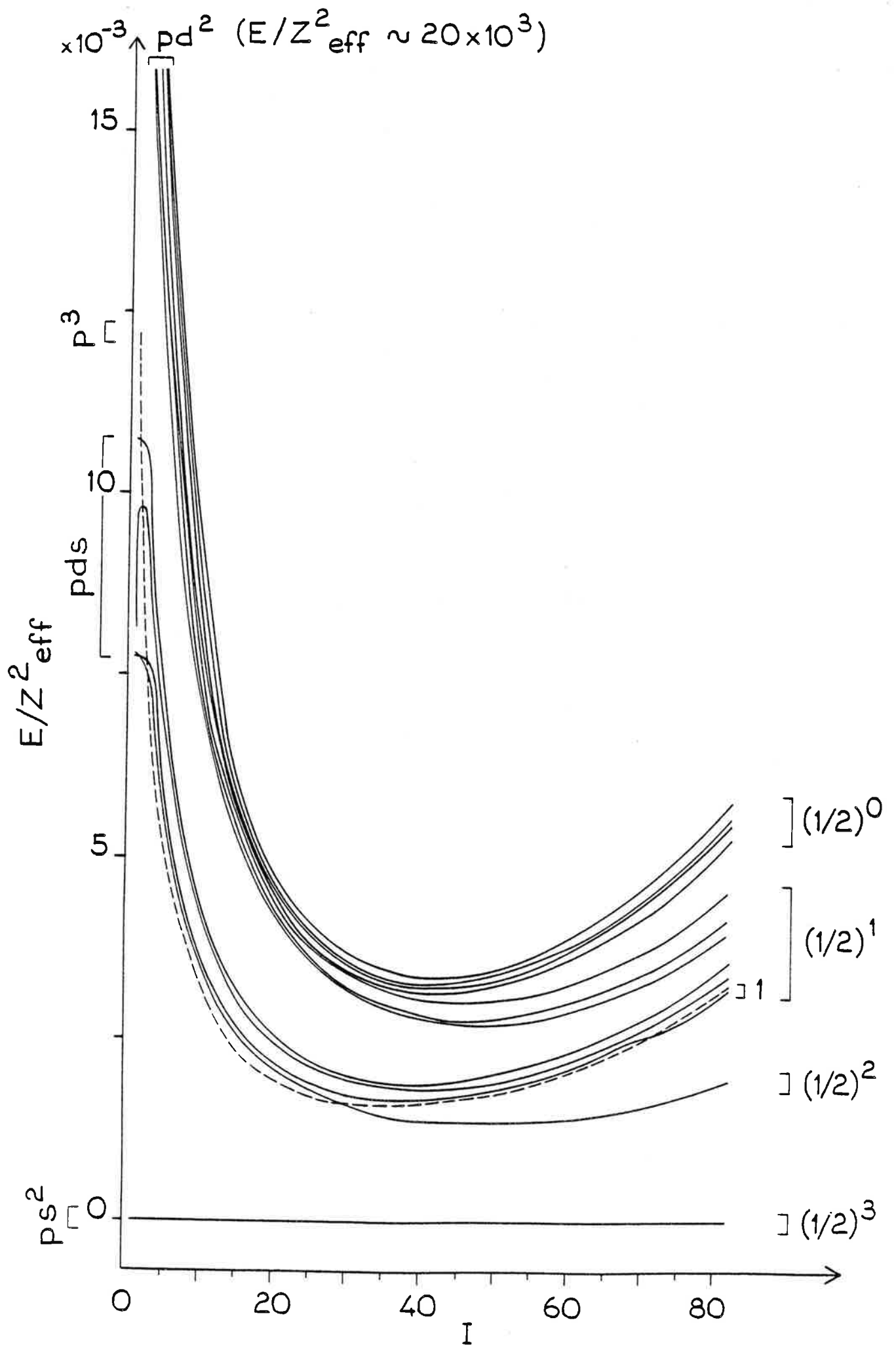
The magnitude of the one-electron relativistic operators decreases as n^{-3} (eq. 3); consequently the contributions of the relativistic effects are expected to be more important for the $(n=2)^3$ complex (B sequence) than for the $(n=3)^3$ complex (A1 sequence). Furthermore as discussed above, there are no quasi-degenerate levels in the "non relativistic groups" of the B sequence. Consequently the relativistic effects are prominent in the $(n=2)^3$ complex for highly ionised atoms; but relativistic effects and intracomplex correlation effects are expected to be both important in the $(n=3)^3$ complex throughout the A1 sequence.

The odd levels $J=1/2$ and the even levels $J=3/2$ of the $(n=3)^3$ complex are listed in Table III; they are classified according to the different "non relativistic" and "relativistic groups". From the characteristic features described above, the levels belonging simultaneously to the same "non relativistic group" and to the same "relativistic group" are

TABLE III

Classification of the odd levels $J=1/2$ and even levels $J=3/2$ in the $(n=3)^3$ complex.

non relativistic groups	odd levels $J = 1/2$		even levels $J = 3/2$	
	ps^2	pds p^3	ds^2 p^2s	d^2s p^2d
$(1/2)^3$	$p_-(s^2)0$			
$(1/2)^2$		$(p_- d_-)1s$	$d_-(s^2)0$ $(p_- p_+)1s$ $(p_- p_+)2s$	$(p_-^2)0d_-$
$(1/2)^1$		$(p_+ d_-)0s$ $p_-(p_+^2)0$ $(p_+ d_-)1s$ $(p_+ d_+)1s$	$(p_+^2)2s$	$(p_- p_+)1d_-$ $(d_-^2)2s$ $(p_- p_+)2d_+$ $(d_- d_+)2s$ $(p_- p_+)2d_+$ $(p_- p_+)1d_+$ $(d_- d_+)1s$ $(d_+^2)2s$
$(1/2)^0$		$p_+(d_-^2)2$ $(p_+ d_-)2d_+$ $(p_+ d_-)3d_+$ $p_+(d_+^2)2$	$(p_+^2)0d_-$ $(p_+^2)2d_+$	$(p_+^2)2d_-$ $(d_-^2)2d_+$ $d_-(d_+^2)0$ $d_-(d_+^2)2$ (d_+^3)



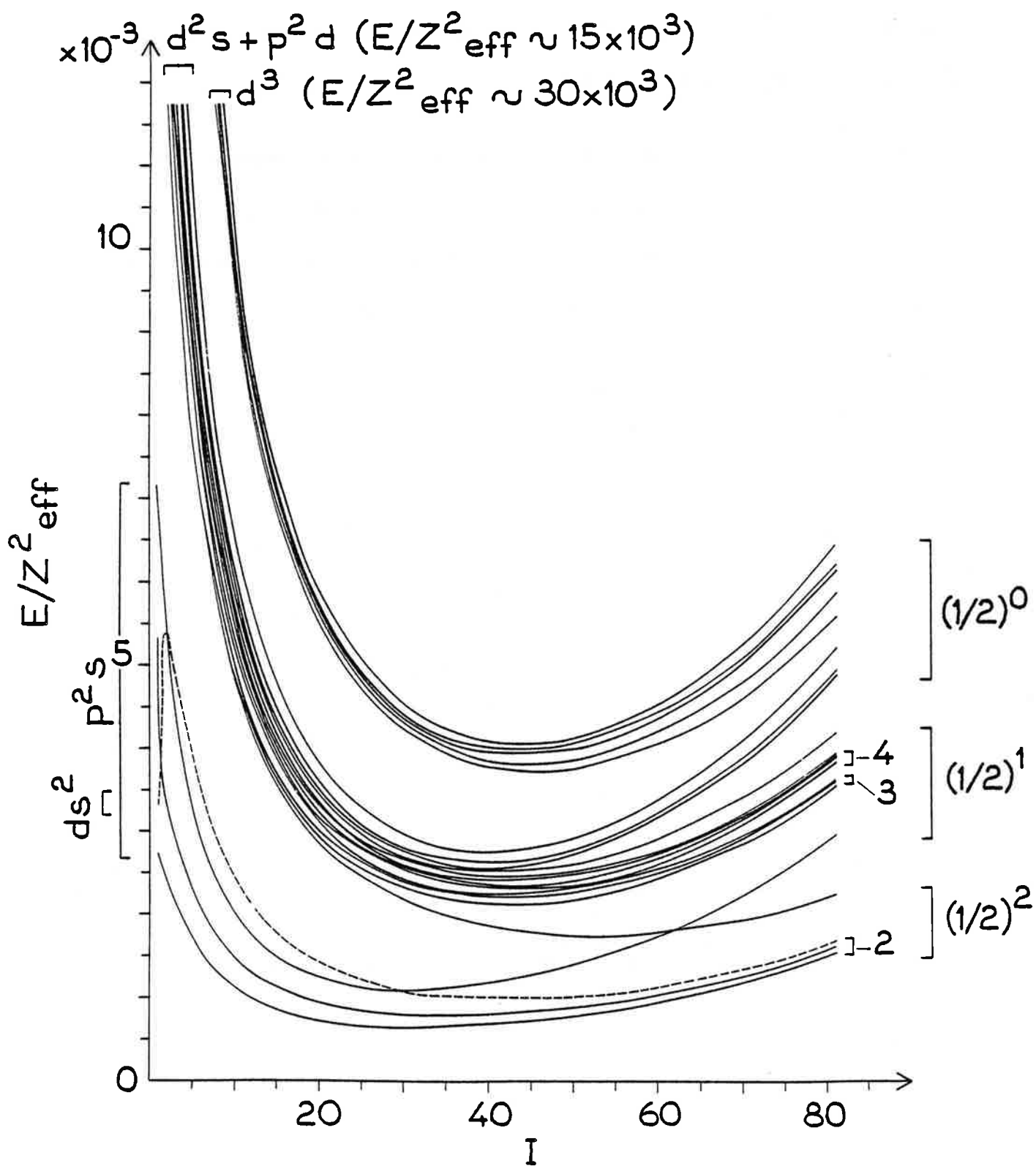


Figure 1 : Systematic trends of the odd levels $J=1/2$ (Fig. 1a) and even levels $J=3/2$ (Fig. 1b) in the ground complex of the Al isoelectronic sequence. E (cm^{-1}) is the excitation energy from the ground state $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 P_{1/2}$ and $Z_{\text{eff}} = Z - 10$.

On the left side we indicate for each level the corresponding configuration $3s^m 3p^n 3d^q$ ($0 \leq m \leq 2$, $0 \leq n \leq 3$, $0 \leq q \leq 3$ and $m+n+q = 3$). For the deepest levels the Russell-Saunders notations for the different levels in the increasing order of the energy are the following :

Fig. 1a : 2P , 4D , 4P , 2P , 2P , 2P ...

Fig. 1b : 4P , 2D , 2D , 2P , 2P ...

On the right side, the "relativistic groups" $(1/2)^r$ ($0 \leq r \leq 3$) are indicated. The notations in the jj coupling for the energy levels classified in the increasing order of the energy are the following :

Fig. 1a : $p_{-}(s_{-}^2)0$ - $(p_{-}d_{-})1s$ - $\underbrace{(p_{+}d_{-})0s \text{ and } p_{-}(p_{+}^2)0}_{1}$
 $(p_{+}d_{-})1s$; $(p_{+}d_{+})1s$; $p_{-}(d_{-}^2)0$; $(p_{-}d_{-})2d_{+}$; $p_{-}(d_{+}^2)0$ -
 $p_{+}(d_{-}^2)2$; $(p_{+}d_{-})2d_{+}$; $(p_{+}d_{-})3d_{+}$; $p_{+}(d_{+}^2)2$.

Fig. 1b : $\underbrace{(p_{-}p_{+})1s, (p_{-}p_{+})2s \text{ and } d_{-}(s^2)0}_{2}$; $(p_{-}^2)0d_{-}$ - $(p_{+}^2)2s$;
 $(p_{-}d_{-})1s$; $\underbrace{(d_{-}^2)2s \text{ and } (p_{-}p_{+})2d_{-}}_{3}$; $\underbrace{(p_{-}p_{+})2d_{+}, (p_{-}p_{+})1d_{+}, (d_{-}d_{+})1s}_{4}$
and $(d_{-}d_{+})2s$; $(d_{+}^2)2s$ - $(p_{+}^2)2d_{-}$; $(p_{+}^2)0d_{-}$; $(p_{+}^2)2d_{+}$; (d_{-}^3) ;
 $(d_{-}^2)2d_{+}$; $d_{-}(d_{+}^2)2$; $d_{-}(d_{+}^2)0$; (d_{+}^3) .

1 - 2 - 3 - 4 design groups of levels which are strongly mixed so that pure jj state notations are no longer valid.

nearly degenerate and their wavefunctions present an important configuration mixing irrespective of the stage of ionisation of the studied ion.

3.2 Systematic trends of the energy levels, intermediate coupling and configuration mixing in the complex $(n=3)^3$.

Systematic trends for the odd levels $J=1/2$ and for the even levels $J=3/2$ are analysed in great details in the present paper. The theoretical values ΔE of the energies relative to the ground level $3s^2 3p J=1/2$ are divided by $Z_{\text{eff}}^2 = (Z-10)^2$ and are presented in Fig. 1.

Let us consider two levels characterized by the wavefunctions $|a\rangle$ and $|b\rangle$ such that $E(a) < E(b)$ for $Z=Z_1$ and $E(b) < E(a)$ for $Z=Z_2$. We say that the levels $|a\rangle$ and $|b\rangle$ cross between Z_1 and Z_2 if the two levels do not interact significantly ($\langle a|H|b\rangle \approx 0$, H is the total hamiltonian of the system); if there is a strong interaction $\langle a|H|b\rangle \neq 0$, the two levels present an anticrossing effect.

3.2.1 Low Z limit.

3.2.1.1 Eigenfunctions.

At the neutral beginning of the sequence most levels belonging to the ground complex lie higher in energy than some levels of the configuration $3s^2 nl$ ($n \geq 4$) and are generally above the first ionisation limit. As Z increases in the sequence, the spectrum restructures itself so that the levels of the ground complex lie very close to one another; from Ar VI all levels of the complex $(n=3)^3$ are the deepest of the spectrum. The terms with the same values of L and S and belonging to the same "non-relativistic group" are strongly mixed.

For the even levels $J=3/2$, the levels of the configuration p^2s are almost pure LS levels, meanwhile there is an important mixing (15%) between the two ${}^2D_{3/2}$ levels arising from the p^2s and ds^2 configurations. The levels of the p^2d and d^2s configurations overlap strongly but only the levels $|p^2({}^1D)d \text{ SL } J=3/2\rangle$ are significantly mixed with the levels $|d^2(S_1L_1)s \text{ SL } J=3/2\rangle$. The levels $|p^2({}^1D)d \text{ }^2D_{3/2}\rangle$ and $|d^2({}^1D)s \text{ }^2D_{3/2}\rangle$ or $|p^2({}^1D)d \text{ }^2P_{3/2}\rangle$ and $|d^2({}^3P)s \text{ }^2P_{3/2}\rangle$ are seen to be entirely mixed up even in Al I so that a calculation not introducing explicitly the configuration mixing would be meaningless. For d^3 the LS coupling scheme is a very good approximation.

For the odd levels $J=1/2$ the level $ps^2 \text{ }^2P_{1/2}$ is almost a pure level, since the mixing with the level $p^3 \text{ }^2P_{1/2}$ does not exceed 5%. For the configurations p^3 and pds there is no important mixing except among the ${}^2P_{1/2}$ levels, in particular for Si^+ . The calculated energy difference $E(pds \text{ }^4D_{1/2}) - E(pds \text{ }^4P_{1/2})$ is negative only for Al and positive from Si^+ , in agreement with experimental data (Moore 1949). Consequently, as Z increases in the sequence the two levels $pds \text{ }^4D_{1/2}$ and $pds \text{ }^4P_{1/2}$ cross (CO1 in Table V); an unimportant modification is observed in the corresponding wavefunctions at the crossing since the two levels do not interact in the non relativistic limit (that is if the spin orbit interaction is negligible). This crossing corresponds to the important increase of the exchange electrostatic interaction between the $3d$ and $3p$ orbitals; it is not observed in the hydrogen like model in which the level ${}^4D_{1/2}$ is always the lower.

TABLE IV

Lowest even levels with $J=3/2$ in the complex $(n=3)^3$ of the Al I sequence.

The levels are arranged in the order of increasing energy.

The correspondence between low and high stages of ionisation is presented ; the anticrossings or crossings are presented.

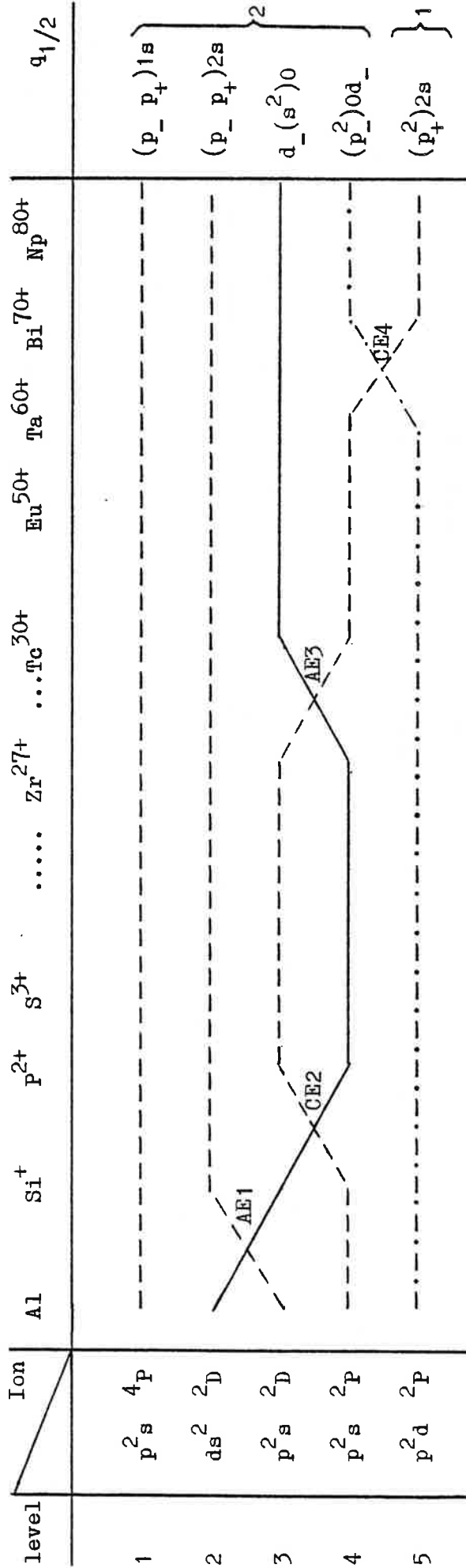


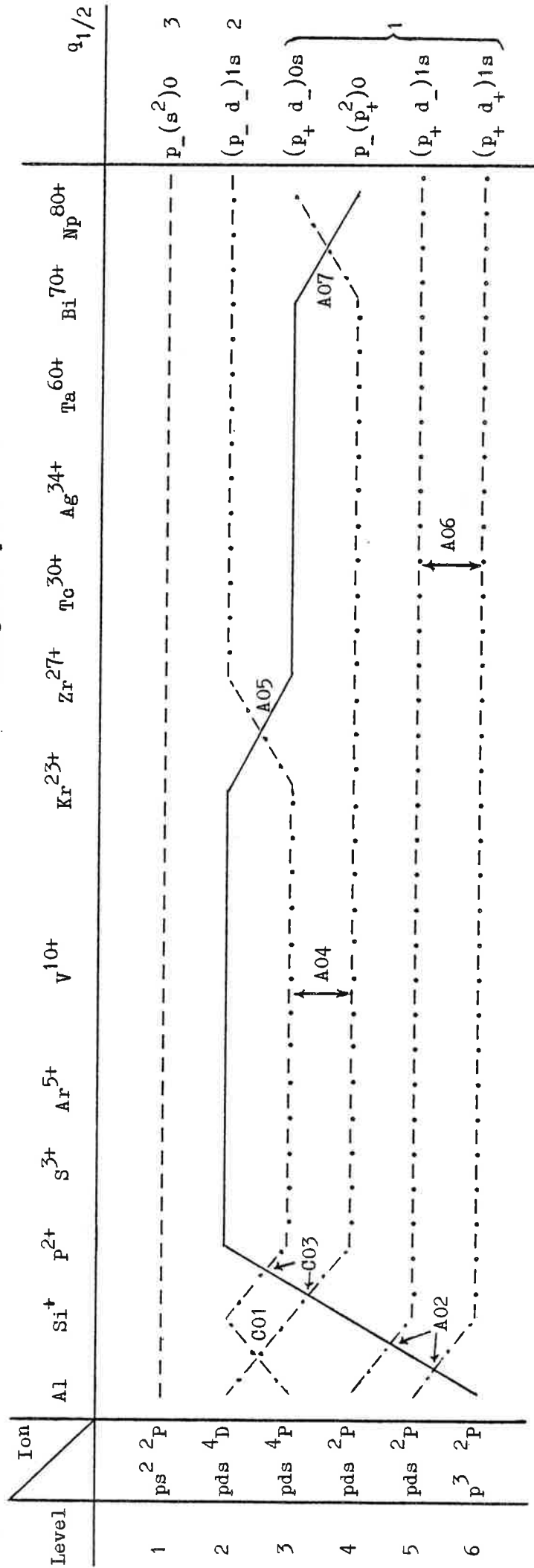
TABLE V

Lowest odd levels with $J=1/2$ in the complex $(n=3)^3$ of the Al I sequence.

The levels are arranged in the order of increasing energy.

The correspondence between low and high stages of ionisation

is presented ; the anticrossings or crossings are presented.



3.2.1.2 Non hydrogenic behavior.

In the present calculation the zero order Hamiltonian introduced a central potential $U(r)$ which differs from the hydrogenic one $(-Z/r)$. Consequently our treatment introduces in an effective way in the first-order approximation some non-hydrogenic properties present in a three-electron ion. The non hydrogenic character of the spectra of the Al sequence appears in the trend of the energy levels along the sequence. The level $p^3 \ ^2P_{1/2}$ is the sixth odd level with $J=1/2$ in Al, but it comes down in the spectrum as Z increases, and is the second one in P^{2+} (see Table V). Consequently in the Al sequence the level $p^3 \ ^2P_{1/2}$ exhibits an anticrossing effect (A_{02}) (between Al and Si^+) with the two levels $\ ^2P_{1/2}$ belonging to the pds configuration and crossing effects ($C03$) (between Si^+ and P^{2+}) with the two levels pds $\ ^4D_{1/2}$ and pds $\ ^4P_{1/2}$ (see Table V). For the even levels with $J=3/2$, the level $ds^2 \ ^2D_{3/2}$ is the second one in Al, the third one in Si^+ and the fourth one in P^{2+} (see Table IV). The level $ds^2 \ ^2D_{3/2}$ presents an anticrossing effects ($AE1$) with the $p^2s \ ^2D_{3/2}$ level between Al and Si^+ , and a crossing effect ($CE2$) with the level $p^2s \ ^2P_{3/2}$ between Si^+ and P^{2+} (see Table IV).

The present calculation reproduces the reorganisation of the energy levels $3p^23l$ and $3s3d3l$ observed experimentally for the first ions of the Al sequence. As Z increases in the Al sequence, the non-hydrogenic character is less important so that the spectra become similar to those obtained in the first-order calculation of the hydrogenic model. In this approximation the energy of the $3p^23l$ configuration is smaller than the energy of the $3s3d3l$ configuration (Godfredsen 1966). The reorganisation

observed in the Al sequence, is to be compared with the rearrangement of the levels $3s3p\ ^1D_2$ and $3p^2\ ^1D_2$ in the Mg sequence (Edlén 1964).

3.2.2 High Z limit.

3.2.2.1 Relativistic hydrogenic behavior.

For very ionized atoms ($I > 75$) the energy levels are arranged in four equidistant groups corresponding to different occupation numbers $q_{1/2}$ (see Figure 1). As Z increases the mixing between eigenfunctions belonging to different "relativistic groups" becomes negligible. Within a "relativistic group", the different "non relativistic groups" are observable in the predicted order of increasing energy ; two levels belonging to a defined "relativistic group" but to different "non relativistic group" do not mix significantly. Since relativistic and correlation effects are both important, two levels belonging simultaneously to the same "relativistic group" and to the same "non relativistic group" become nearly degenerate in the high Z limit.

This "quasi degeneracy" is associated with a strong mixing in the corresponding wavefunctions if the non diagonal matrix element of the hamiltonian does not vanish in the non relativistic limit. For example the wavefunction of the fifth odd level $J=1/2$ in Np^{80+} is given by

$$\begin{aligned} \Psi_5^o(1/2) = & 0.649 \{(p_+ d_-)1s\} + 0.565 \{(p_+ d_-)0s\} \\ & - 0.494 \{p_-(p_+^2)0\} + 0.110 \{(p_+ d_+)1s\} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

and for the second even level $J=3/2$ in Np^{80+}

$$\begin{aligned} \Psi_2^e(3/2) = & 0.709 \{(p_- p_+)2s\} - 0.570 \{d_-(s^2)\} \\ & - 0.407 \{(p_- p_+)1s\} \quad . \end{aligned} \quad (5)$$

This "quasi degeneracy" is also observed in the relativistic hydrogen like model and is typical of the importance of relativistic and correlation effects. The rearrangement of the spectra according to the hydrogenic relativistic model is related with several crossings or anticrossings as is described below for the lowest levels of the studied complexes.

3.2.2.2 Crossings or anticrossings present in the high Z region.

For the even levels $J=3/2$, the crossing CE4 is observed between Ta^{60+} and Bi^{70+} for the levels $\{(p_-^2)0d_-\}_{3/2}$ and $\{(p_+^2)2s\}_{3/2}$ which do not interact.

For the odd levels $J=1/2$ the anticrossing A07 is observed between Bi^{70+} and Np^{80+} for the levels $\{p_-(p_+^2)0\}_{1/2}$ and $\{(p_+ d_-)0s\}_{1/2}$.

Owing to the "quasi degeneracy" present in the high-Z limit it is not possible to consider the eigenfunctions as pure states in jj coupling, but it is necessary to study explicitly the intermediate coupling and the configuration mixing.

3.2.3 Intermediate Z values.

For moderately ionised ions in the sequence there is a strong mixing between the different levels corresponding to the same parity and to the same total angular momentum ; consequently it is generally difficult to assign a spectroscopic notation to the levels, and to found a correspondance between the eigenfunctions either for low or for high stages of ionisation.

In the B sequence (Farrag et al. 1980) we have classified the levels of a given configuration by the ordering of their energies. With this

procedure it is possible to follow the levels continuously throughout the sequence, and to correlate a name in LS coupling (valid for low-Z) to a name in jj coupling (high-Z). In the Al sequence a similar process is used, nevertheless with two exceptions: There is only one odd level $J=1/2$ in the p^3 configuration, and one even level with $J=3/2$ in the ds^2 configuration; it is therefore possible to identify these levels continuously and unambiguously as Z varies. The remaining levels are classified between the different "non relativistic groups" and are then followed by the ordering of their energies. Notations of the levels in the jj coupling scheme or in the LS coupling scheme are indicated in Tables IV and V.

As Z increases, crossing or anticrossing effects are observable between two neighbouring levels, the involved levels belonging either to the same or to different configurations. These two classes of crossings or anticrossings are not different, since for ionised atoms, the configuration is not an isolated entity; only the complex is a meaningful concept. The existence of such effects can be predicted from the study of the eigenfunctions associated with a given level either in the low or in the high Z limit (Farrag et al. 1980).

For the lowest even levels with $J=3/2$, there is an anticrossing AE3 between Zr^{27+} and Tc^{30+} , which concerns the levels $\{d_-(s^2)0\}^2D_{3/2}$ and $\{(p_+^2)2s\}^2P_{3/2}$ (Table IV). For the odd levels with $J=1/2$, there is an anticrossing A04 between the two lowest levels of the configuration pds; this anticrossing occurs between Ar^{5+} and V^{10+} . This anticrossing is typical of the non hydrogen-like behavior of the spectra of the Al sequence even for relatively important stages of ionisation ($I \sim 10$).

(cf. the presence of the CO1, §. 3.2.2.1). Indeed such anticrossing is not observed in the Layzer and Bahcall expansion (1962). Between Y^{26+} and Zr^{27+} , the anticrossing A05 of the levels $\{p_-(p_+^2)0\}^2P_{1/2}$ and $\{(p_-d_-)1s\}^4P_{1/2}$ occurs. The matrix element of the electrostatic interaction between these two pure jj states vanishes in the non relativistic limit; consequently the two states involved in the anticrossing do not interact strongly and this anticrossing is rather sharp as it is shown below §. 4.3). The levels $\{(p_+d_-)1s\}^2P_{1/2}$ and $\{(p_+d_+)1s\}^2P_{1/2}$ present between Tc^{30+} and Ag^{34+} an anticrossing effect A06.

4. Systematic trends for transitions within the $(n=3)^3$ complex.

4.1 General properties for simple isoelectronic sequences.

As seen above any energy level can be followed continuously throughout the Al I isoelectronic sequence and can be named by two names: the first one in the LS coupling scheme, the second one in the jj coupling scheme. Consequently any electric dipole transition can be characterized unambiguously and continuously throughout the sequence. The Z dependence of the f -value for the corresponding transition results from three different contributions, as described below.

4.1.1 The relativistic effects on the radial part of the transition matrix element in the length form D_{r-}^2 .

Owing to the relativistic shift of the wavefunctions towards the nucleus, D_{r-}^2 decreases more rapidly than $1/Z^2$ in the Al sequence for $s \rightarrow p$ and

$p \rightarrow d$ transitions. This property was previously observed in the Mg I sequence (Luc-Koenig 1979) and in the B I sequence (Farrag et al. 1980).

4.1.2 The intermediate coupling and the configuration mixing.

In an isoelectronic sequence, the coupling gradually changes from the LS coupling scheme to the jj coupling scheme. However the crossing or anticrossing effects are associated with more or less rapid changes in the coupling as it was extensively described previously (Farrag et al. 1980); these modifications are sometimes associated with strong irregularities in the systematic trends of the oscillator strengths. For the B I sequence there are only three anticrossings present for moderate stages of ionisation ($I \sim 20$). The anticrossings and crossings are much more numerous in the Al I sequence and they appear anywhere in the sequence; they are observed for low, intermediate or high Z values. Consequently many irregularities are expected to appear in the Z dependence of the f-values for electric dipole transitions within the $(n=3)^3$ complex.

4.1.3 Transition energy.

In the length formulation of the electric dipole transition operator, the f-value is proportional to the wavenumber of the transition σ . In an independent particle model neglecting configuration mixings, there is only one jumping electron in the transition; for an allowed transition the jumping electron is either of the type $\Delta j=0$ or of the type $|\Delta j|=1$. For an intra complex transition ($\Delta n=0$) with $\Delta j=0$, the wavenumber σ increases very slowly with Z in the high Z region (ΔA_{11} term proportional to Z^3 , and $\Delta A_{10} \sim 0$ (Eq. (1)). On the contrary for a transition with $|\Delta j|=1$,

the increase in σ is rapid and corresponds to the one-electron relativistic operators (ΔA_{10} term proportional to Z^4 , equation (1)). From Eq. 3, it is obvious that for a transition $\Delta n=0$, $j \rightarrow (j+1)$, ΔA_{10} is proportional to $1/(2j+1)(2j+3)$; consequently ΔA_{10} decreases if the j -value increases. Therefore the influence of the relativistic effects on the wavenumber are much more important for transitions $s_+ \rightarrow p_+$, than for transitions $p_+ \rightarrow d_+$. Only the first type of transition appears in the B I sequence, but both are present in the Al I sequence.

4.1.4. Z-dependence of the f-values.

For highly ionised atoms of the B sequence, the prevailing contributions on the Z-dependence of the f-values arise from the relativistic effects on the transition energy. Consequently simple laws have been obtained for describing the systematic trends of the f-values in an isoelectronic sequence (§. 2.2).

In the Al I sequence the relativistic effects on the transition energy are sometimes of no great significance as discussed in §. 4.1.3. Furthermore it is not possible to neglect intermediate coupling and configuration mixing for low and for high stages of ionisation. Consequently strong deviations from this simple classification can be observed as it is discussed below. We have studied in details the Z dependence of the f-value for twenty four electric dipole transitions connecting the lowest six odd levels $J=1/2$ to the four deepest even levels $J=3/2$.

4.2 Irregularities observed in the trend of the f-values for high stages of ionisation.

Among the studied examples, there are six transitions which do not follow in the high Z region the simple laws described above.

4.2.1 "Quasi-degeneracy" in the high Z limit.

In the high Z limit states belonging to the same "relativistic group" and to the same "non relativistic group" are quasi-degenerate. Consequently it is not possible to represent the wavefunctions by a pure state in the jj coupling scheme, i.e. the "one state model" is no longer valid. Some deviations from the simple laws can be explained by studying carefully the configuration mixing. Figure 2 presents the f -value for the transition $\{p_-(s^2)0\}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\}^2D_{3/2}$; the jumping electron is of the type $s \rightarrow p_+$, $|\Delta j|=1$ but the f -value decreases rapidly for high Z . The odd level is almost a pure jj level; in the wavefunction of the even level there is a strong mixing (see Eq. 5) which increases with the stage of ionisation. The contributions to the transition matrix element arising from $\{(p_- p_+)2s\}$ and $\{d_-(s^2)0\}$ have a different sign; the interference effects occurring between these two channels become more important when Z increases and consequently f decreases. The Z -dependence of the f -value for the transition $\{(p_- d_-)1s\}^4P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\}^2D_{3/2}$ is reported in Fig. 3. The jumping electron $d_- \rightarrow p_+$ is of the type $\Delta j=0$ but the f -value increases rapidly in the high Z region. In the high Z limit the odd level is a pure jj level; owing to the strong mixing in the wavefunction of the even level (Eq. 5) the two channels $d_- \rightarrow p_+$ and $p_- \rightarrow s$ interfere destructively.

Nevertheless, the relative importance of the two channels varies as Z increases and for the heaviest ions the interference effects become less destructive and the channel $\{(p_{-} d_{-})1s\} \rightarrow \{d_{-}(s^2)0\}$ predominates. Consequently the f -value increases.

4.2.2 Jumping electron $p_{+} \rightarrow d_{+}$

Figure 3 presents the Z dependence for the transition $\{(p_{+} d_{+})1s\} {}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_{+}^2)2s\} {}^2P_{3/2}$. The jumping electron is of the type $d_{+} \rightarrow p_{+}$ and corresponds to $|\Delta j|=1$; nevertheless the f -value does not increase in the high Z region. The contributions to the energy value arising from the one-electron relativistic operator decrease rapidly with j ; consequently the two jj states involved in the studied transition correspond to the same "relativistic group". As Z increases in the sequence, the increase in the wavenumber of the transition is insufficient to dominate the decrease in the radial part of the transition operator; consequently the simple law (§. 2.2) is not valid.

The negligible contribution of the relativistic effects to the transition energy has been previously observed in the Ag sequence for the $5p_{+} - 5d_{+}$, the $5d_{+} - 5f_{+}$ and $5f_{+} - 5g_{+}$ transitions, which decrease in the high Z region (Cheng and Kim 1979). The effects of the anticrossings $A06$ and $AE3$ are also visible ($I \sim 30$).

Figure 2 : Systematic trends of the f-values in the Al sequence for the transitions

$$\begin{aligned}
 \{p_-(s^2)0\} \ ^2P_{1/2} - \{(p_- p_+)2s\} \ ^2D_{3/2} & \quad (\text{—————}, \text{left scale}) \\
 \{p_-(s^2)0\} \ ^2P_{1/2} - \{(p_+^2)2s\} \ ^2P_{3/2} & \quad (\text{-----}, \text{right scale}) \\
 \{p_-(s^2)0\} \ ^2P_{1/2} - \{d_-(s^2)0\} \ ^2D_{3/2} & \quad (\text{-----}, \text{right scale}) .
 \end{aligned}$$

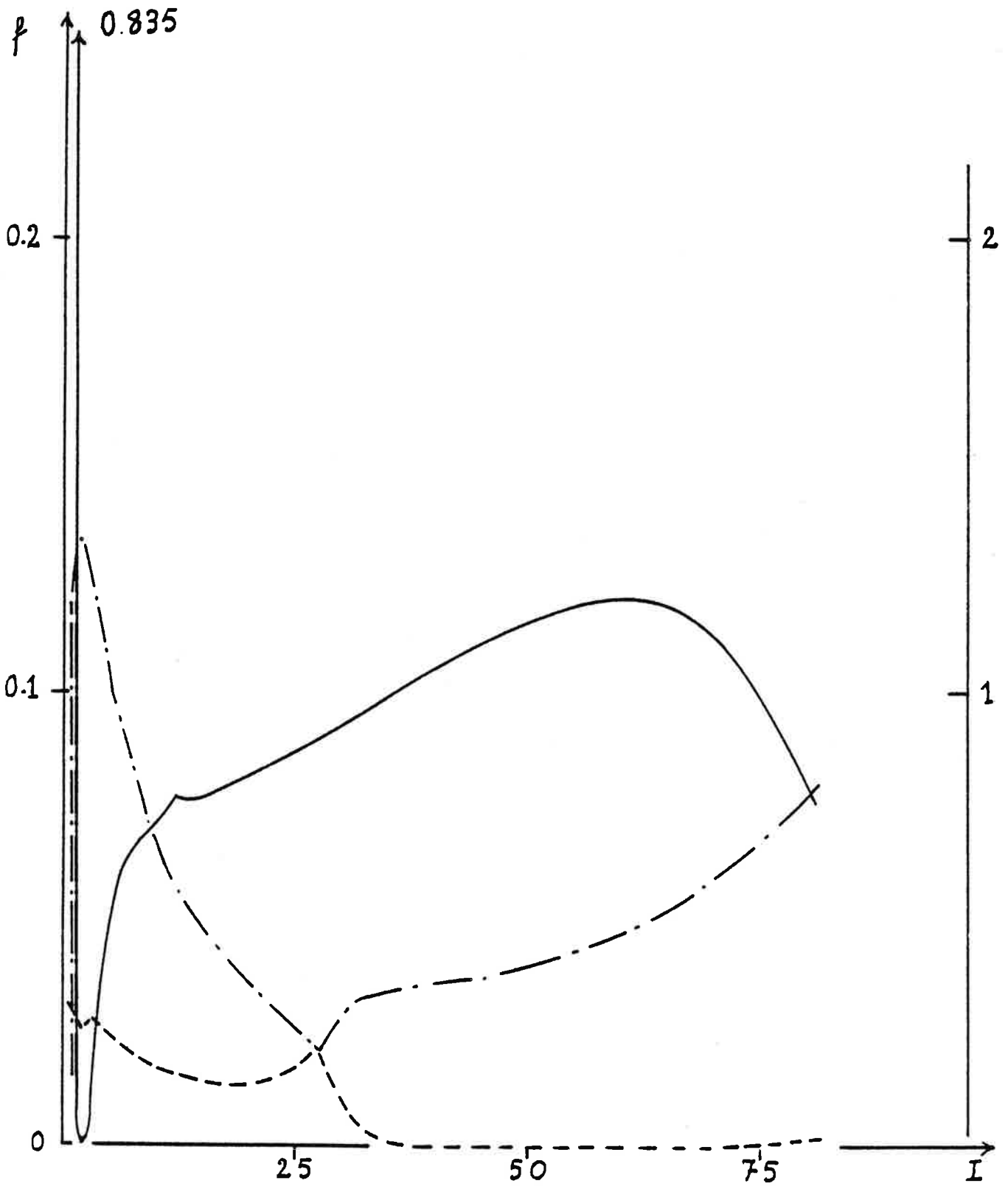


Figure 3 : Systematic trends of the f-values in the Al sequence for the transitions

$$\{(p_+ d_+)1s\} 2P_{1/2} - \{(p_+^2)2s\} 2P_{3/2} \quad (\text{---}, \text{left scale})$$

$$\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} - \{(p_- p_+)1s\} 4P_{3/2} \quad (\text{-.-.-}, \text{right scale})$$

$$\{(p_- d_-)1s\} 4P_{1/2} - \{(p_- p_+)2s\} 2D_{3/2} \quad (\text{—}, \text{right scale})$$

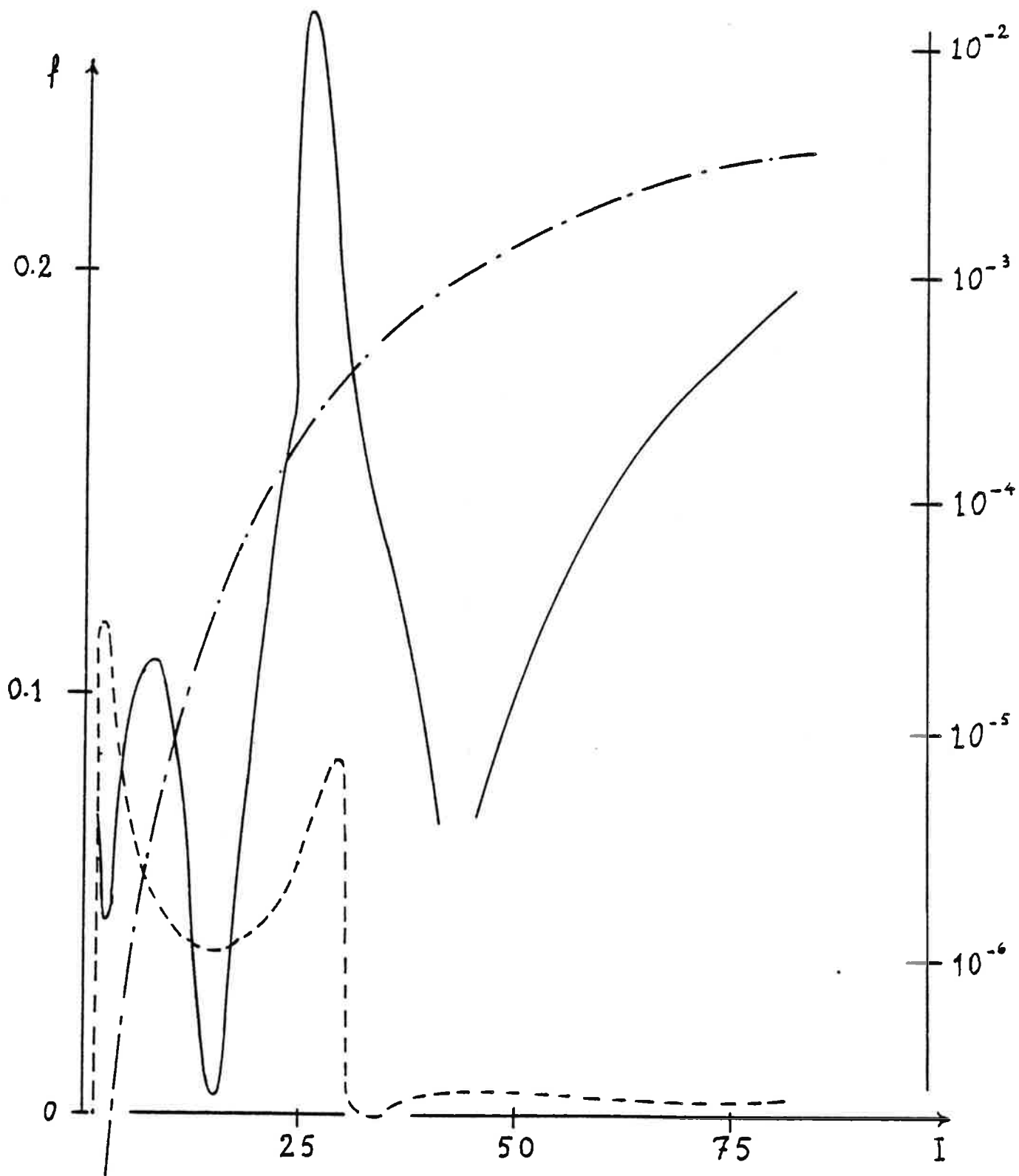


Figure 4 : Systematic trends of the f-values in the Al sequence for the transitions

$$\{(p_+ d_+)1s\} \ ^2P_{1/2} - \{(p_- p_+)2s\} \ ^2D_{3/2} \quad (\text{—————})$$

$$\{(p_+ d_-)1s\} \ ^2P_{1/2} - \{(p_- p_+)2s\} \ ^2D_{3/2} \quad (\text{-----})$$

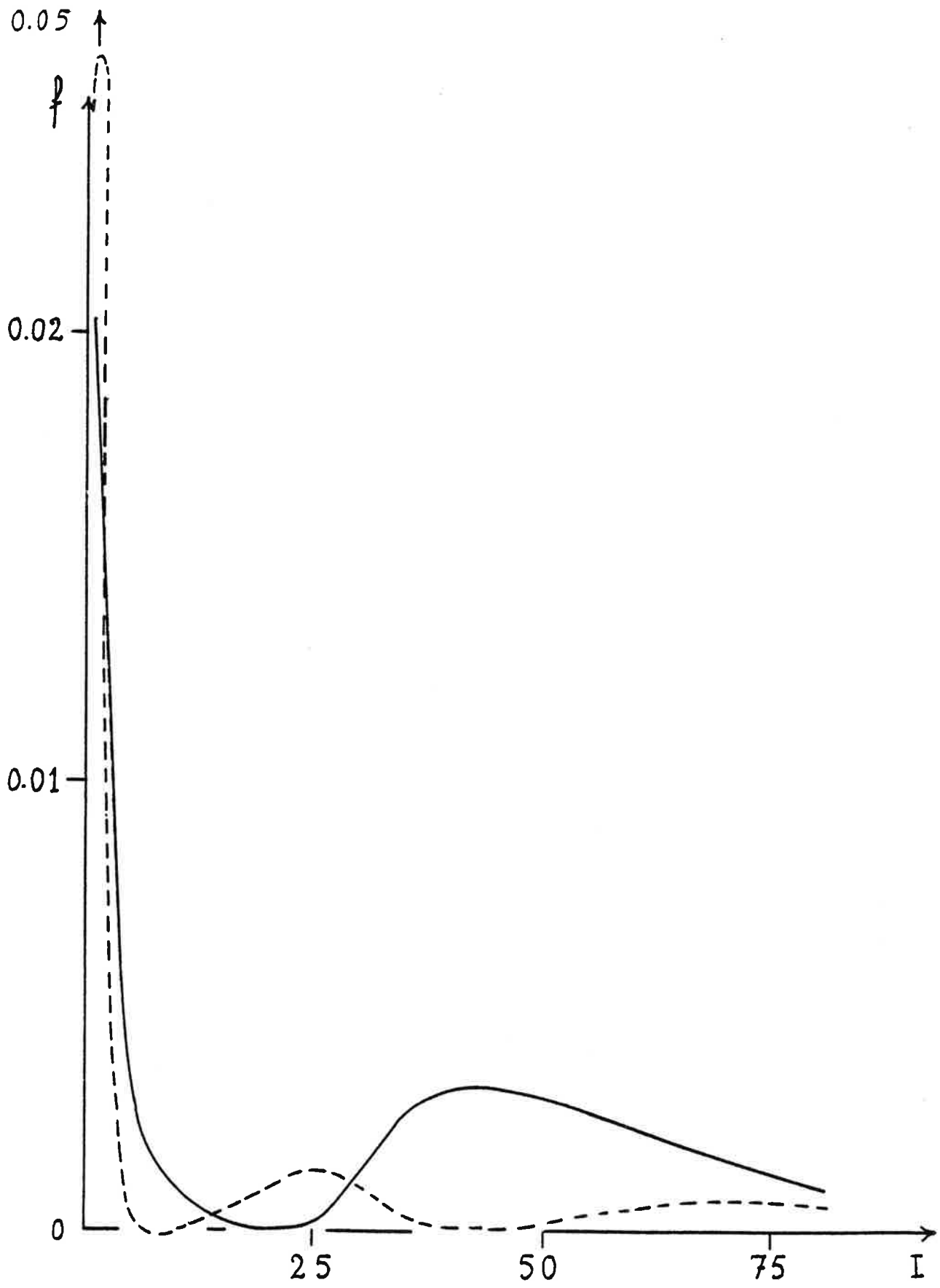


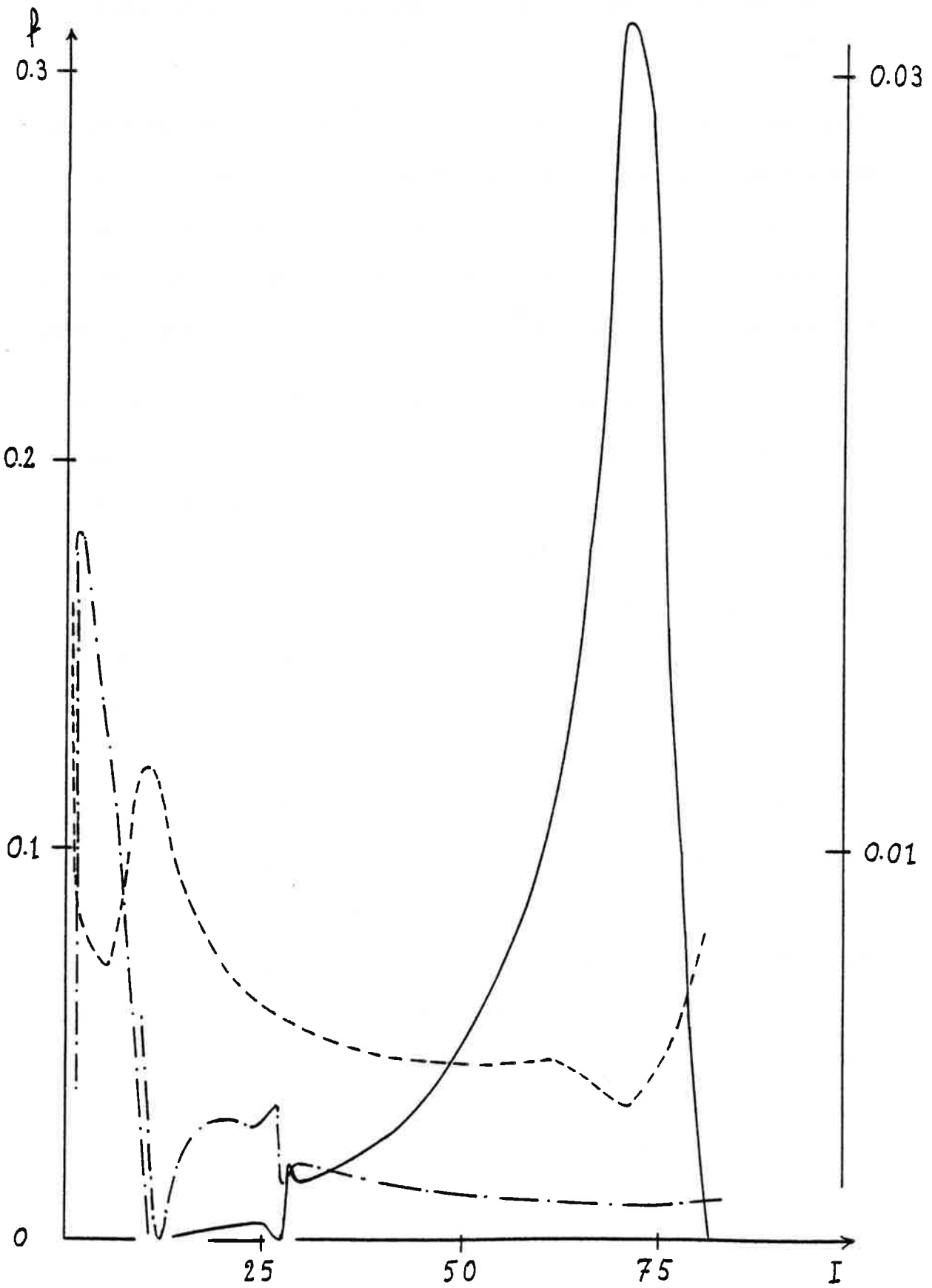
Figure 5 : Systematic trends of the f-values in the Al sequence for the transitions

$$\{(p_+ d_-)0s\} 4D_{1/2} - \{(p_- p_+)1s\} 4P_{3/2} \quad (-----, \text{left scale})$$

$$\{p_-(p_+^2)0\} 2P_{1/2} - \{(p_- p_+)1s\} 4P_{3/2} \quad (-----, \text{right scale})$$

$$\{(p_- d_-)1s\} 4P_{1/2} - \{(p_- p_+)1s\} 4P_{3/2} \quad (-\cdot-\cdot-\cdot-, \text{left scale ; for}$$

stages if ionisation $I < 10$ the f-values are multiplied by a factor of ten).



4.3 Irregularities in the trends of the f-values at intermediate Z values.

Only one transition (among the twenty four studied in the present work) presents a regular behavior in the variation of the f-value : it is the resonance line $\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} - \{(p_- p_+)1s\} 4P_{3/2}$ presented in Fig. 3. This forbidden line has been identified in many spectra with relatively low stage of ionisation Al , Si⁺ , S³⁺ and Ar⁵⁺ (Ekberg and Svensson 1970).

The other f-values present a very irregular behavior, which can be explained by carefully studying the anticrossings presented by the upper or the lower levels involved in the studied transition. From the two transitions connecting a given level towards two other levels occurring in the same anticrossing, one generally observes the enhancement of one f-value (constructive interference effects between the two channels) and the lowering of the second one (negative interference effects). Recently Froese-Fischer (1980) has analyzed in great details the anomalies in the oscillator-strength trends in the presence of level anticrossings. The interference effects are observable for many ions in the sequence when the two states are strongly coupled, and the anticrossing effect is narrow when the coupling is weak. When two levels with the same parity cross exactly ($\langle a|H|b\rangle = 0$), there is no effect on the behavior of the f-value, the wavefunctions not being modified by the crossing ; for a nearly exact crossing ($\langle a|H|b\rangle \approx 0$), the trend of the f-value is a little modified (see for example the effect of CE2 on the transition $\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} \rightarrow \{(p_+^2)2s\} 2P_{3/2}$, in Fig. 2).

Typical anticrossing effects are presented in Fig. 2 where the f-values for the transitions $\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\} 2D_{3/2}$, $\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} \rightarrow \{d_-(s^2)0\} 2D_{3/2}$ and $\{p_-(s^2)0\} 2P_{1/2} \rightarrow \{(p_+^2)2s\} 2P_{3/2}$

are presented. The anticrossing AE1 between the even levels ${}^2D_{3/2}$ is associated in the low Z region with a deep minimum for the first transition and an important maximum for the second one ; for intermediate Z-values the anticrossing AE3 corresponds to a decrease in the f-value for the second transition and an increase for the third one.

The effect of the anticrossing A06 between the two highest levels of the configuration pds is shown in Fig. 4 where the f-values for the transitions $\{(p_+ d_-)1s\} {}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\} {}^2D_{3/2}$ and $\{(p_+ d_+)1s\} {}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\} {}^2D_{3/2}$ are presented. Destructive interference effects are observed for the first transition for stage of ionisation $I \sim 40$; the opposite is valid for the second transition. For lower stages of ionisation irregularities are also observed ; in fact a two-level model is not valid in the study of the anticrossing effects, which act on several levels simultaneously. In the present case the anomalies arise undoubtedly from the anticrossings A04 or A05 . The f-value for the transition $\{(p_+ d_-)1s\} {}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)2s\} {}^2D_{3/2}$ ($|\Delta j|=1$ type) decreases slowly in the high Z region, owing to the quasi degeneracy between the levels $\{(p_+ d_-)j_1 s\} 1/2$ and $\{p_-(p_+^2)0\} 1/2$.

Very narrow anticrossing effects can appear as it is shown in Fig. 5 where the sharp irregularities observed for $I \sim 26$ in the transitions $\{(p_- d_-)1s\} {}^4P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)1s\} {}^4P_{3/2}$ and $\{p_-(p_+^2)0\} {}^2P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)1s\} {}^4P_{3/2}$ arise from the narrow anticrossing A05 (cf. 3.2.3). The anticrossing A04 affects in a different way for $I \sim 11$ the transitions $\{(p_- d_-)1s\} {}^4P_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)1s\} {}^4P_{3/2}$ and $\{(p_+ d_-)0s\} {}^4D_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)1s\} {}^4P_{3/2}$. In the present figure the effects of the anticrossing A07 are also observable for $I \sim 70$ in the transition $\{(p_+ d_-)0s\} {}^4D_{1/2} \rightarrow \{(p_- p_+)1s\} {}^4P_{3/2}$.

5. Accuracy of the results and discussion.

5.1 Accuracy of the results.

We have calculated the f-values for 1500 transitions within the complex $(n=3)^3$ for several ions (25) of the Al I sequence ; relativistic effects and intra-complex correlation effects are explicitly taken into account. The results concerning the transitions between the deepest levels of the spectra are published elsewhere (Farrag et al. 1981).

The reliability of the results of the present work can be obtained by comparing our values with previous experimental or theoretical data.

5.1.1 Wavelengths.

The determination of the relative positions of the energy levels is not very accurate, since the present method neglects completely the Breit interaction, the radiative corrections (Lambshift) and the effects due to the finite size of the nucleus. Furthermore the inter complex interaction is not introduced ; this can affect particularly the low stages of ionisation $I < 8$, for which the reorganisation of the spectrum appears. Nevertheless the calculated spectra reproduces relatively well the energy levels observed in the low Z region (relative accuracy 5%) ; in particular the reorganisation of the levels due to the important non hydrogenic behavior ($I < 15$) is obtained in the calculation (§. 3.2.1.2).

In Table VI we compare the wavelengths calculated for Fe^{13+} with the classified spectral lines obtained from the observations of laser-produced

TABLE VI

Wavelengths and f-values for electric dipole transition
within the $(n=3)^3$ complex of Fe^{13+} .

Transition	Wavelength		gf		
	present work	experiment a)	present work	other theories b)	c)
$3s^2 3p - 3s 3p^2$					
$^2P - ^2D$ 3/2 5/2	351.97	353.84	0.206	0.226	0.26
1/2 3/2	332.18	334.15	0.152	0.160	0.19
3/2 3/2	354.86	356.60	0.0054	0.007	0.01
$^2P - ^2P$ 3/2 1/2	265.52	270.51	0.467	0.478	
3/2 3/2	259.78	264.79	1.410	1.469	
1/2 1/2	252.61	257.40	0.273	0.316	
1/2 3/2	247.41	252.20	0.297	0.308	
$^2P - ^2S$ 3/2 1/2	284.12	289.17	0.029	0.042	0.10
1/2 1/2	269.39	274.22	0.402	0.388	0.35
$^2P - ^4P$ 1/2 1/2			0.00143	0.00122	
1/2 3/2			0.00005	0.00005	
3/2 1/2			0.00062	0.00050	
3/2 3/2			0.00076	0.00079	
3/2 5/2			0.00424	0.00405	
$3s 3p^2 - 3p^3$					
$^4P - ^4S$ 5/2 3/2	284.56	288.45			
3/2 3/2	276.74	280.69			
1/2 3/2	270.88	274 *			
$3s^2 3p - 3s^2 3d$					
$^2P - ^2D$ 1/2 3/2	207.11	211.34	0.977	1.008	
3/2 5/2	214.76	219.11	1.753	1.810	
3/2 3/2	215.71	220.09	0.237	0.241	

a) Fawcett (1971)

c) Widing et al. (1971)

b) Mason (1975)

* predicted value.

TABLE VII

Comparison between experimental and theoretical wavelengths
and transition probabilities for some multiplets of S^{3+} a) and Ar^{5+} b).

	Multiplet	Wavelength \AA		Transition probability ($10^{+9} s^{-1}$)	
		Experiment	Theory	Experiment	Theory
S^{3+} a)	$3s3p^2 4P - 3s3p3d 4D$	654	640	8.55 ± 1.07	11.6
	$3s^2 3p 2P - 3s^2 3d 2D$	661	634	8.33 ± 1.39	11.4
	$3s^2 3p 2P - 3s3p^2 2P$	750	725	6.66 ± 1.78	9.4
	$3s3p^2 4P - 3p^3 4S$	800	788	6.66 ± 0.89	8.2
	$3s^2 3p 2P - 3s3p^2 2S$	814	786	4.63 ± 0.54	2.8
	$3s^2 3p 2P - 3s3p^2 2D$	1070	1072	0.143 ± 0.006	0.120
Ar^{5+} b)	$3s^2 3p 2P - 3s3p^2 2S$	596	571	6.58 ± 0.43	5.9
	$3s^2 3p 2P - 3s3p^2 2D$	768	765	0.438 ± 0.050	0.40

a) The experimental data are from Irwin and Livingston (1976)

b) The experimental data are from Livingston et al. (1972).

plasmas (Fawcett 1971). The differences between experimental and theoretical values do not exceed 5 Angström , and the relative positions of the different components of a multiplet are reproduced with a precision of a few tenth of Angström . In the B I sequence, we have obtained a similar agreement by comparing our values (Farrag et al. 1980) with the results of a multi-configuration Dirac-Fock calculation (Cheng et al. 1979).

5.1.2 Oscillator strengths.

Experimental data on the oscillator strengths for ionized ions of the Al I sequence are not numerous. For Al I and Si^+ , we do not compare the experimental values with our results, since inter complex correlation effects are probably not negligible for such spectra.

In Table VII we compare the calculated transitions probabilities for some multiplets in S^{3+} and Ar^{5+} to some measured values obtained from the beam foil technique (Irwin and Livingston 1976 ; Livingston et al. 1972). For these light spectra the agreement is fairly good.

The importance of the configuration mixing in the Al I sequence has been well known for a long time ; in particular the anticrossing between the terms $3s^2 3d^2 \text{ } ^2\text{D}$ and $3s 3p^2 \text{ } ^2\text{D}$ (AE1 see §.3.2.1.1) has been studied in great details (Froese Fischer 1968, 1976) in a non-relativistic multi-configuration Hartree Fock calculation. The configuration interaction has a large effect on the oscillator strengths as it is shown in Table VIII. For the first ions of the sequence the agreement is rather good, and shows the relatively low importance of the inter complex configuration interactions which are not introduced in our calculation but which have been carefully

TABLE VIII

Multiplet oscillator strengths
for the $^2P - ^2D$ transitions in Al sequence.

Ion	$3s^2 3p^2 P - 3s^2 3d^2 D$ a)				$3s^2 3p^2 P - 3s 3p^2 2D$ a)			
	other theories		present work	exp.	other theories		present work	exp.
	b)	c)			b)	c)		
Al	0.200	0.192	0.147	$\begin{cases} 0.178 \\ 0.18 \end{cases}$			0.833	
Si ⁺	1.138	1.138	1.337	$\begin{cases} 0.99 \\ 0.97 \pm 0.06 \end{cases}$	0.0030	0.001	0.00007	0.004
P ²⁺	1.296	1.270	1.246	0.97 ± 0.10	0.0292	0.0255	0.0169	$\begin{cases} 0.032 \pm 0.005 \\ 0.025 \pm 0.004 \end{cases}$
S ³⁺	1.194	1.182	1.134	0.91 ± 0.15	0.0475	0.0447	0.0365	0.041 ± 0.002
Cl ⁴⁺	1.063	1.057	1.010		0.0580	0.0563	0.0495	0.047
Ar ⁵⁺	0.949	0.977	0.933	0.56 ± 0.06	0.0638	0.0628	0.0599	$\begin{cases} 0.052 \pm 0.02 \\ 0.0655 \pm 0.0075 \end{cases}$
Fe ¹³⁺	0.483		0.488		0.0629		0.0760	

a) The lowest even 2D term is $3s^2 3d$ in Al I but $3s 3p^2$ in Si⁺ and further.

b) Froese Fischer (1976) — (length form).

c) Froese Fischer (1981).

d) Andersen et al. (1969).

e) Smith and Liszt (1971).

f) Curtis and Smith (1974).

g) Curtis et al. (1971).

h) Livingston (1974).

i) Irwin et al. (1973).

j) Bashkin and Martinson (1971).

studied by Froese Fischer (1976). For Fe XIV the relativistic effects are not negligible, especially in the study of the transition $3s^2 3p^2 \ ^2P - 3s 3p^2 \ ^2D$ which corresponds to a relatively small f-value.

The relativistic effects are generally not introduced in the theoretical calculations of the f-values in the Al sequence. In two works the relativistic effects are introduced perturbatively in the Pauli approximation (Widing et al. 1971, Mason 1975). For Fe^{13+} the relativistic effects are not negligible; indeed in the non-relativistic limit the gf values for the two transitions $3s^2 3p^2 \ ^2P_j - 3s 3p^2 \ ^2S_{1/2}$ ($j = 1/2$ or $3/2$) are equal; but the real values are in the ratio 40/3. For Fe^{13+} , a full treatment of the relativistic effects is not necessary and the Pauli approximation leads to valuable results.

5.2 Discussion.

In this paper we have analysed in great details the systematic trends of the energy levels and of the f-values along the Al I isoelectronic sequence. For this sequence the investigations are more complicated than for the B I sequence though there are three optical electrons in both sequences. New phenomena are present in the Al I sequence, due to the presence of three different types of orbitals in the complex ($3s, 3p, 3d$). On account of the relatively high value of the principal quantum number ($n=3$), relativistic effects and intra-complex correlation effects are simultaneously of a great importance for sufficiently high stages of ionisation. Several states are quasi degenerate and strongly mixed in the high Z limit, where the "one state model" is no more valid. Therefore the simple

predictions on the trends of the f -values for low and high stages of ionisation and the derived classification of the transitions obtained in the analysis of the B I sequence, break down in the study of the Al I sequence. Since the anti-crossing effects are very numerous in the sequence, most transitions exhibit strong irregularities in the Z dependence of the f -values ; sometimes several anomalies are present in one transition. It is consequently impossible to establish ab initio the trend of the f -values for the Al I sequence ; moreover the irregularities are sometimes very sharp and are therefore observed only in a detailed study of the neighbouring ions of the sequence ; a rapid interpolation, between the results obtained for very different stages of ionisation can lead to erroneous results.

Similar properties are also probably valid for sequences more complex than the Al I sequence.

References.

- Aymar M and Luc-Koenig E 1977 Phys. Rev. A 15 821-32
- Andersen T , Jesson K A and Sorensen G 1969 J. Opt. Soc. Am. 59 1197-201
- Bashkin S and Martinson I 1971 J. Opt. Soc. Am. 61 1686-92
- Bethe H A and Salpeter E E 1957 Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms (Berlin : Springer)
- Cheng K T and Kim Y K 1979 J. Opt. Soc. Am. 69 125-31
- Cheng K T , Kim Y K and Desclaux J P 1979 Atomic Data and Nuclear Tables 24 111-89
- Curtis L J and Smith W H 1974 Phys. Rev. A 9 1537-42
- Curtis L J , Martinson I and Buchta R 1971 Phys. Scr. 3 197-202
- Drawin H W 1979 J. Physique C 1 73-89
- Edlén B 1964 Handbuch der Physik (Springer Verlag - Berlin) pp. 80-220
- Ekberg J O and Svensson L A 1970 Phys. Scripta 2 283-97
- Farrag A , Luc-Koenig E and Sinzelle J 1979 Atomic Data and Nuclear Data Tables 24 227-41
- Farrag A , Luc-Koenig E and Sinzelle J 1980 J. Phys. B 13 3939-55
- Farrag A , Luc-Koenig E and Sinzelle J 1981 Submitted to Atom. Data
- Fawcett B C 1971 J. Phys. B 4 1577-86
- Froese-Fischer C 1968 J Q S R T 8 755-61
- 1976 Can. J. Phys. 54 740-7
- 1981 Phys. Scripta 23 38-44
- Godfredsen E 1966 Astrophys. J. 145 308-32
- Irwin D J G , Livingston A E and Kernahan J A 1973 Nucl. Instrum. Methods 110 111-

- Irwin D J G and Livingston A E 1976 Can. J. Phys. 54 805-14
- Klapisch M 1971 Computer Phys. Commun. 2 239-60
- Layzer D 1959 Ann. Phys. 8 271-96
- Layzer D and Bahcall J 1962 Ann. Phys. 17 177-204
- Livingston A E , Irwin D J G and Pinnington E H 1972 J. Opt. Soc. Am. 62 1303.
- Livingston A E 1974 Thesis University of Alberta Edmonton Alberta Canada
- Luc-Koenig E 1979 J. Phys. C 1 115-21
- Mason H E 1975 Mont. Not. Roy. Astr. Soc. 170 651-89
- Moore C E 1949 Atomic Energy Levels N B S C467 Vol. 11
- Smith H and Liszt H S 1971 J. Opt. Soc. Am. 61 938-41
- Smith M W and Wiese W L 1971 Astrophys. J. Suppl. Series 196 23 103
- Weiss A W 1969 Phys. Rev. 188 119-30
- Weiss A W 1976 Beam Foil Spectroscopy Ed. I A Sellin, D J Pegg Plenum New York p. 51
- Widing K G , Sandlin G D and Cowan R D 1971 Astrophys. J. 169 405-11
- Wiese W L 1968 Applied Optics 7 2361-66
- Wiese W L 1979 Progress in Atomic Spectroscopy B Ed. W. Hanle and H Kleinpoppen Plenum New York pp 1101-55
- Wiese W L , Smith M W and Glennon B M 1966 Atomic Transition Probabilities N S R D S NBS 4 Vol 1 Washington DC
- Wiese W L , Smith M W and Miles B M 1969 Atomic Transition Probabilities N S R D S NBS 22 Vol 2 Washington DC
- Wiese W L and Weiss A W 1968 Phys. Rev. 175 50-65

ANNEXE IV

Electric dipole transition probabilities of Al-like ions.

A. FARRAG⁺, E. LUC-KOENIG and J. SINZELLE

Laboratoire Aimé Cotton*, C.N.R.S. II, Bâtiment 505

91405 Orsay Cedex, France.

Theoretical wavelengths, oscillator strengths and transition probabilities for the E1 transitions between levels of the ground complex $(n=3)^3$ of the Al-like ions are presented. Calculations are made for some ions of the Al-sequence up to $Z=93$. The Relativistic Parametric Potential Method was used to calculate energy levels and wavefunctions. All configuration interactions within the ground complex are included to account for electron correlations and intermediate coupling. The relativistic effects are included using the Coulomb-Dirac Hamiltonian, but the Breit term and the Lamb shift are neglected.

⁺ in leave of absence from Cairo University - Faculty of Science,
Physics Department, Egypt.

* laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

CONTENTS

Introduction.

Explanation of Figures.

Explanation of Tables.

INTRODUCTION

Spectroscopic data for highly stripped ions are of interest in astrophysics and fusion research.

In this work, we used the Relativistic Parametric Potential Method RELAC already introduced by one of us¹ and extensively described elsewhere^{2,3,4} to calculate relativistic wavefunctions and energy levels. Configuration interactions and intermediate coupling are obtained by diagonalizing the energy matrix of the electrostatic interactions within the states of the ground complex $(n=3)^3$ having the same parity and the same total angular momentum. Grant program⁴ has been used to calculate the angular part of the matrix elements of the electrostatic interaction. The Breit interaction and the Lamb Shift are not included in the calculation of the energy².

We have used the length formulation of the transition matrix element \vec{T} where retardation terms were neglected². Chang Program⁶ is used to calculate the angular part of the transition matrix elements.

For the convenience of the readers we give explicit formulas.

The transition operator is $\vec{T} = \sum_i \vec{r}_i$.

The absorption oscillator strength is given by

$$f_{ij} = \frac{303.8}{\lambda g_i} \sum_{M_i M_j} \langle \alpha_i J_i M_i | \vec{T} | \alpha_j J_j M_j \rangle^2$$

The transition probability in sec^{-1} is defined by

$$A_{ij} = \frac{6.6702 \times 10^{15} g_i}{\lambda^2 g_j} f_{ij}$$

λ is the calculated wavelength in \AA

g_i and g_j are the statistical weights of levels i and j respectively.

$\alpha_i J_i$ and $\alpha_j J_j$ are the wavefunctions of the lower and upper levels respectively.

We calculated wavelengths, oscillator strengths and transition probabilities for all E1 transitions among the low lying states of the ground complex.

The intracomplex correlation and the relativistic effects are both of great importance throughout the Al-sequence and specially for high stages of ionisation⁷. Residual corrections arise mainly from intercomplex correlations which are important near the neutral end of the sequence. This kind of correlation is not included in our treatment. So our present calculation should be reliable for highly stripped ions. The determination of the relative positions of the energy levels is not very accurate, because the Breit term, the Lamb shifts and the effects due to the finite size of the nucleus are not introduced in the present calculation. But the comparison⁶ made between our calculated wavelengths and the corresponding

experimental values for Fe XIV⁸, indicates a difference of 5 Å (relative discrepancy less than 2%). The same discrepancy was obtained for the wavelengths of the B I sequence by comparing the results obtained from the Relativistic Parametric Potential Method⁴ to the values calculated from the multiconfiguration Dirac-Fock Code⁹ which introduces the Breit interaction and the correction due to the Lamb shift.

The Al-sequence is very complicated ; indeed : the three valence electrons of the outermost shell, can occupy three different types of orbitals (3s , 3p and 3d) , leading to a great number of configurations (four odd configurations and five even configurations for the ground complex of the Al-sequence). Owing to the small energy difference between the two groups of orbitals 3s3d and 3p² even for highly ionized ions, there is a strong overlap between the configurations 3s3d3d and 3p²3d. Consequently intracomplex correlation effects and relativistic effects are simultaneously of great importance for sufficiently high stages of ionisation where the wavefunctions cannot be represented by a "single state" in the jj coupling scheme. Numerous anticrossing and crossing effects appear when the nuclear charge increases ; they give rise to several more or less sharp irregularities in the trend of the f values along the sequence. A complete analysis of the evolution of the energy levels and oscillator strengths along the Al I sequence is presented elsewhere⁷.

The energy levels with the same parity and the same total angular momentum are followed throughout the sequence according to the ordering of their total energies. In Figs. 1-5 we identify the deepest levels of the spectra of Al and Np⁺⁸⁰. The LS coupling and the jj coupling

schemes are used respectively in the low Z and in the high Z regions. In the high Z region, relativistic states with the same occupation number of the relativistic orbitals $n=3$ $j=1/2$ are nearly degenerate. The figures indicate clearly the importance of the configuration mixing and the rearrangement of the energy levels throughout the sequence. In the intermediate Z region it is not possible to label the energy levels.

Explanation of figures.

In Figs. 1-5, the levels are classified according to the parity and to the total angular momentum; they are then arrayed in the order of increasing energy. On the left side LS labels ^{2S+1}L are given for the energy levels of the Al spectrum; the electronic configurations $3p^23l$ and $3d^23s3l$ which can be strongly mixed are regrouped; the magnitude of the configuration mixing is also indicated. For example for the even levels with $J=1/2$ (Fig. 3), there is a strong configuration mixing in the wavefunction of the fourth level, which corresponds to a 2P term; the weights of the $3p^23d$ and $3d^23s$ configurations are respectively equal to 57% and 43%. This mixing is indicated on the right side of the term notation. An almost negligible configuration mixing (the weight X of the corresponding configuration being greater than 90%) is indicated by $(X,-)$ (or $(-,X)$) according to the involved configuration is $3p^23d$ (or $3d^23s$).

On the right side, the weights of the "relativistic configurations" $3l_j$, $3l'_j$, $3l''_j$ in the wavefunctions of the ion Np^{80+} are indicated. The notation $(1/2)^q$ indicates that q relativistic orbitals with $j=1/2$ ($3s_{1/2}$ or $3p_{1/2}$) are present in the relativistic configuration. For an almost pure relativistic configuration (weight greater than 90%) the weight is not indicated.

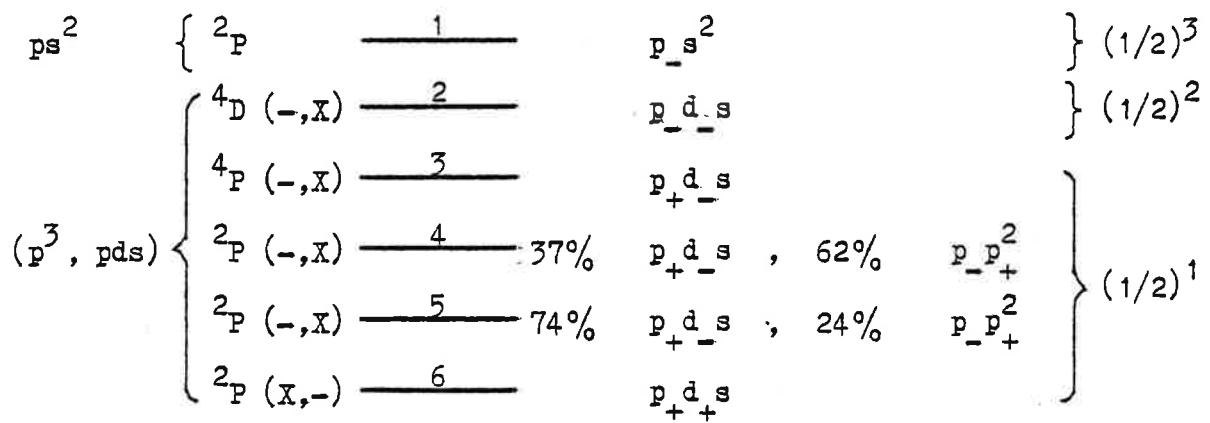


Figure 1

Schematic diagram of odd energy levels with $J_0 = 1/2$

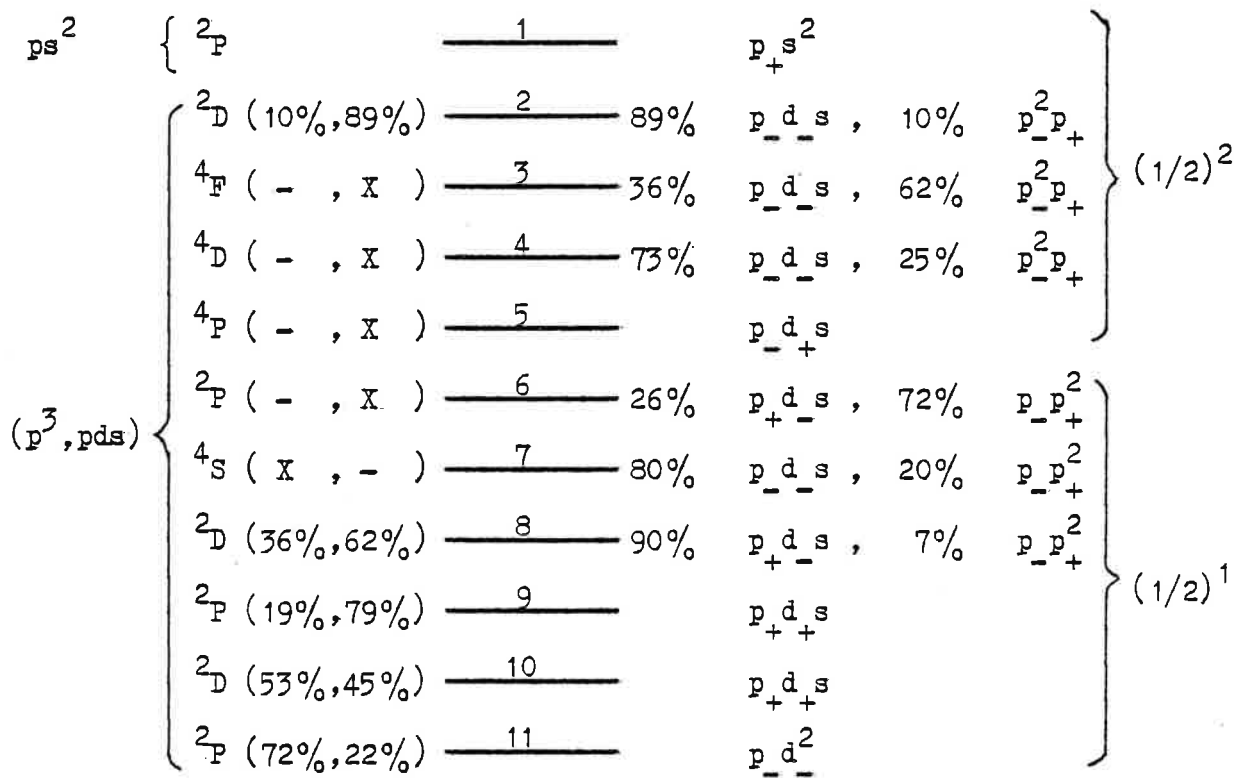


Figure 2

Schematic diagram of odd energy levels with $J_0 = 3/2$

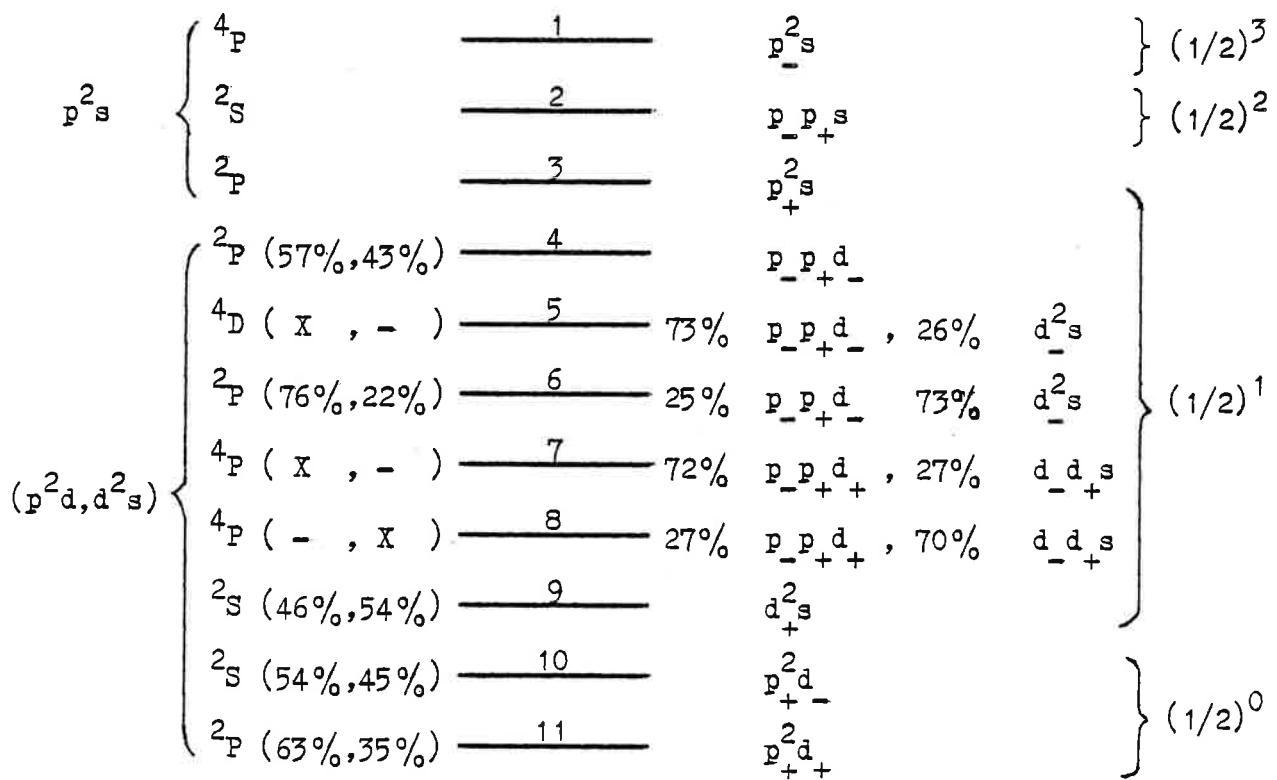


Figure 3

Schematic diagram of even energy levels with $JE = 1/2$

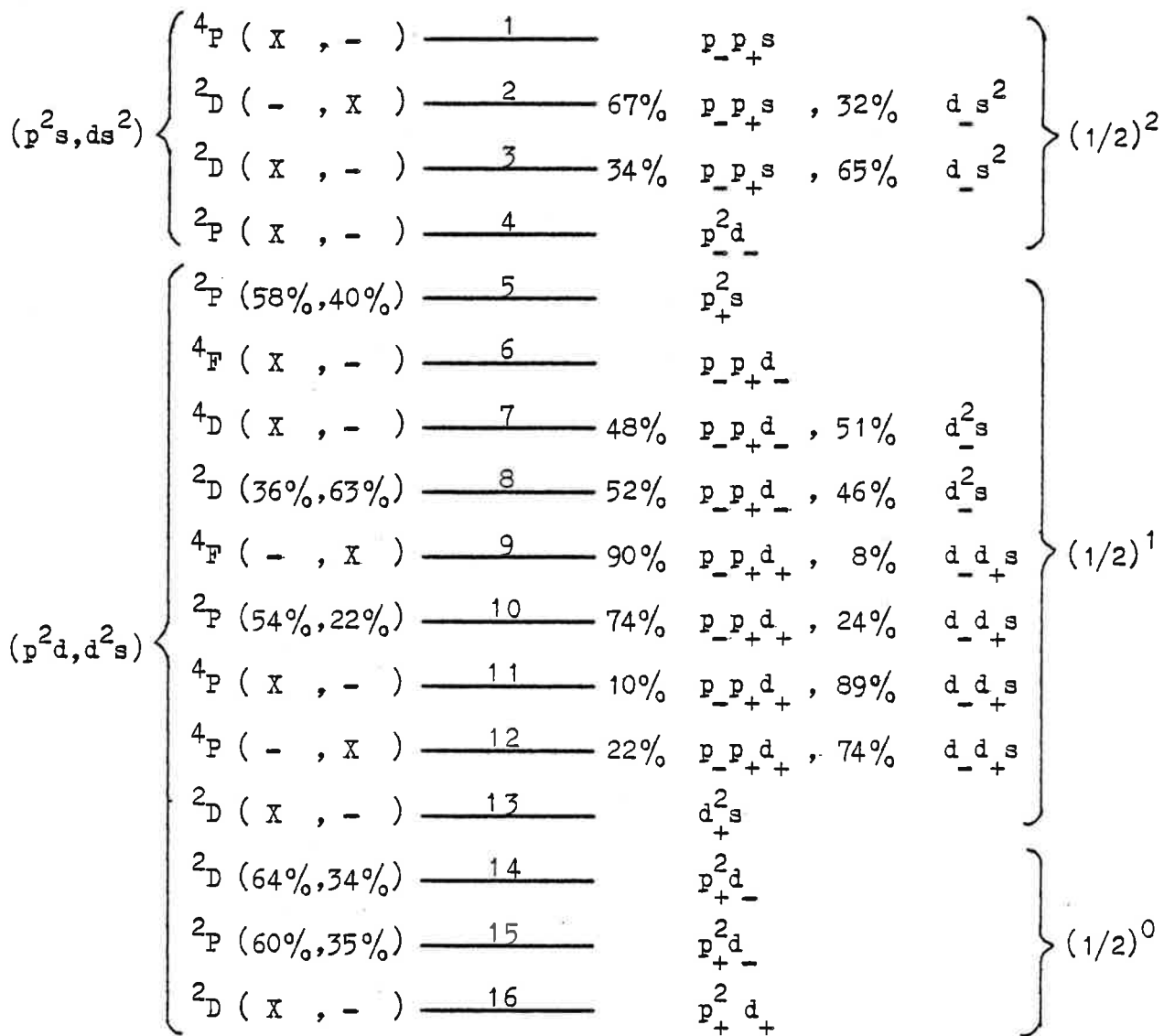


Figure 4

Schematic diagram of even energy levels with $JE = 3/2$

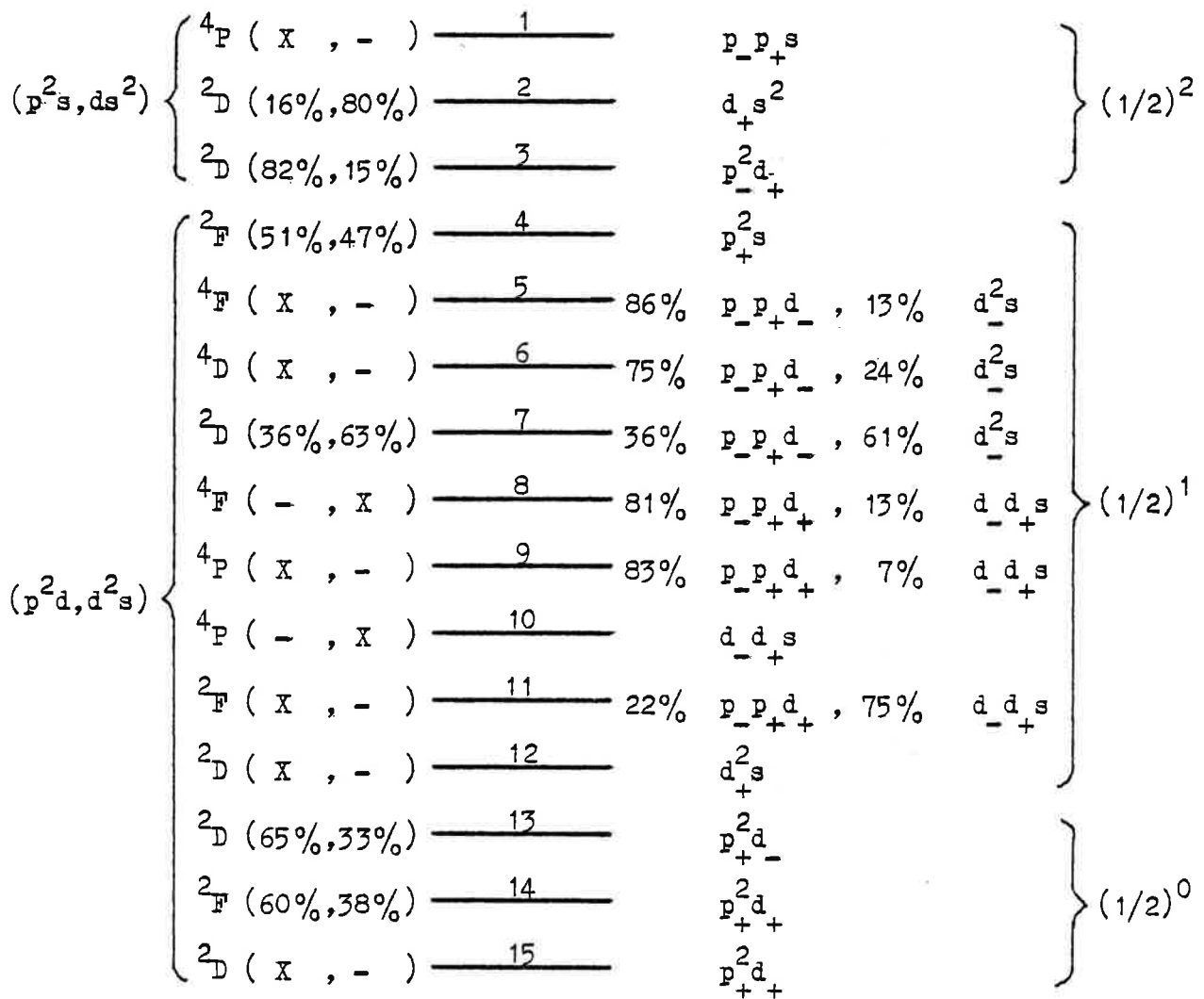


Figure 5

Schematic diagram of even energy levels with $JE = 5/2$

References.

1. E. Luc-Koenig, *Physica* 62, 393 (1972).

RELAC is the relativistic version of the nonrelativistic parametric potential method introduced by M. Klapisch, *C. R. Acad. Sci.* 265, 914 (1967).

2. M. Aymar and E. Luc-Koenig, *Phys. Rev. A* 15, 821 (1977).
3. E. Luc-Koenig, *J. Phys. C* 2, 115 (1979).
4. A. Farrag, E. Luc-Koenig and J. Sinzelle, *J. Phys. B* 13, 3939 (1980).
5. I. P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* 5, 263 (1973).
6. J. J. Chang, *Comput. Phys. Commun.* 7, 225 (1974).
7. A. Farrag, E. Luc-Koenig and J. Sinzelle, Submitted to *J. Phys. B*.
8. B. C. Fawcett, *J. Phys. B* 4, 1577 (1971).
9. K. T. Cheng, Y. K. Kim and J. P. Desclaux, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 24, 111 (1979).

EXPLANATION OF TABLES

The electric dipole transitions are classified according to the ordering of the odd and even levels with a given total angular momentum, JO or JE respectively. For example "transition 2-3" corresponds to the transition between the second odd level with angular momentum JO and the third even level with angular momentum JE .

The symbols used are :

Z Atomic number.

ION Ion studied in the Al sequence.

LAMBDA Transition wavelength in Å .

F Absorption oscillator strength f . If f is positive the even level is the lower level and if f is negative the odd level is the lower level.

A Emission probability from the upper level in sec^{-1} .

Table 1	transitions	JO = 0.5	JE = 0.5
Table 2	transitions	JO = 0.5	JE = 1.5
Table 3	transitions	JO = 1.5	JE = 0.5
Table 4	transitions	JO = 1.5	JE = 1.5
Table 5	transitions	JO = 1.5	JE = 2.5

Les tables figurent dans un Appendice qui peut être fourni sur demande adressée au Laboratoire Aimé Cotton.

