

ORSAY  
n° d'ordre:

# THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Claudine THOMAS CARRE

LABORATOIRE AIME COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Etats de Rydberg atomiques en champs magnétique et électrique parallèles :

- spectroscopie à haute résolution sur jet atomique de lithium.
- mise en évidence expérimentale et analyse théorique de la structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde.

SOUTENUE LE 20.01.1987

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	S.	LIBERMAN	Président
Mme	C.	DUPAS	
M.	J.-C.	GAY	
M.	P.	GIACOMO	
M.	S.	HAROCHE	
Mme	E.	LUC-KOENIG	
M.	J.	PINARD	



A mes très chers parents ....

Un clin d'oeil complice à Yves  
et Romain ...



En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Sylvain Liberman, qui m'a accueillie dans son Laboratoire pour effectuer cette thèse, et à Monsieur Jacques Pinard, qui en a assuré la direction.

Je remercie vivement Madame Eliane Luc, pour le soutien sûr et quotidien qu'elle m'a apporté ; son discernement et sa rigueur en matière de théorie m'ont été très précieux, en particulier lors de la rédaction de ce mémoire.

Je ne saurais oublier mon camarade, Patrice Cacciani, avec lequel j'ai partagé les élans et aussi parfois les déceptions inhérentes au travail expérimental. Qu'il trouve ici l'assurance de ma sincère amitié.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont pris à ce travail, en particulier Monsieur Jean-Claude Gay, qui a accepté le rôle prenant de rapporteur.

J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des membres du Laboratoire Aimé Cotton, chercheurs, ingénieurs, techniciens, administratives, qui par leur compétence et leur gentillesse ont contribué au bon déroulement de ce travail. Plus particulièrement, je tiens à remercier Alain Richard qui a assuré l'informatisation de l'expérience.

Enfin, un grand merci à Madame Parisot, qui a orchestré la frappe de ce mémoire et à Messieurs Demarets et Calvignac qui en ont assuré l'illustration.



J'ai eu la possibilité d'entreprendre et de mener à bien ce travail grâce au poste d'enseignant qui m'a été attribué en 1980 à l'Ecole Normale Supérieure de Montrouge.

Je tiens ici à adresser à Madame Serre, directrice de cette Ecole, l'expression de mon profond respect.

Madame Lucasson m'a accueillie au Laboratoire de Physique de l'E.N.S. Montrouge et a su me guider dans ma tâche d'enseignement, je l'en remercie vivement.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à Madame Petiau qui a su me donner un sens aigu des responsabilités et qui a toujours été disponible pour m'écouter.

Je ne veux pas oublier mes aimables collègues du service d'agrégation, en particulier Marie-Christine Artru, que j'assure ici de mon affection, Yvette Basset pour son infinie gentillesse et Claire Dupas pour ses judicieux conseils.

Une pensée amicale à Martine Ben Amar.

En 1985-1986, j'ai vu mon activité d'enseignement se diversifier par ma participation du Magistère Interuniversitaire de Physique à l'Ecole Normale Supérieure. Monsieur Claude Delalande m'a alors accueillie dans son groupe d'enseignants et j'ai proposé aux étudiants des Travaux Dirigés illustrant le cours de Monsieur Serge Haroche. La collaboration avec mes collègues de la rue Lhomond, a été extrêmement édifiante pour moi et je les en remercie tous.

Enfin, que tous les techniciens et administratifs de l'Ecole Normale Supérieure trouvent ici l'expression de ma reconnaissance cordiale.





A l'heure où ma route se sépare  
de la vôtre, je vous adresse, à  
toutes et à tous, un au-revoir  
amical ...



PLAN
------

	page
<u>INTRODUCTION</u>	
 <u>CHAPITRE I</u>	17
Le problème théorique général de l'atome d'hydrogène et des atomes alcalins soumis à des champs électrique et magnétique statiques.	
<u>Introduction</u>	
<u>I - Mécanique classique du problème de Coulomb en champs électrique et magnétique statiques</u>	20
I.1 - Le problème de Coulomb	20
I.2 - Le problème de Coulomb dans un champ électrique statique	22
1.2.a - Equations et constantes du mouvement	
1.2.b - Cas des champs électriques faibles	
I.3 - Le problème de Coulomb dans un champ magnétique statique	25
1.3.a - Equations et constantes du mouvement	
1.3.b - Cas où la force diamagnétique est faible devant la force de Coulomb	
I.4 - Le problème de Coulomb dans des champs magnétique et électrique parallèles et statiques	27
1.4.a - Equations et constantes du mouvement	
1.4.b - Cas où $\vec{F}_D \ll \vec{F}_C$ et $\vec{F}_E \ll \vec{F}_C$	
<u>II - Approches quantiques du problème de Coulomb en champs électrique et magnétique statiques</u>	29
II.1 - L'atome d'hydrogène en champ nul	29
II.1.a - Hamiltonien et constantes du mouvement	
II.1.b - Séparabilité en coordonnées sphériques	
II.1.c - Séparabilité en coordonnées paraboliques	
II.1.d - La représentation $(\vec{J}_1, \vec{J}_2)$ du problème de Coulomb	

II.2 - L'atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique statique	34
II.2.a - Hamiltonien et constantes du mouvement	
II.2.b - Cas d'un champ électrique faible	
II.2.c - Exemples de multiplets Stark linéaire calculés pour l'hydrogène	
II.3 - L'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique statique	41
II.3.a - Hamiltonien et constantes du mouvement	
II.3.b - Les différentes zones du diagramme (E, B)	
II.3.c - La zone diamagnétique	
$\alpha - \gamma n^{7/2} \ll 1$ : zone de champs faibles	
$\beta - \gamma n^{7/2} \simeq 1$ et $\gamma n^3 \ll 1$ : zone de "mélange de n"	
II.4 - L'atome d'hydrogène en présence de champs magnétique et électrique statiques	48
III - <u>Les atomes alcalins</u>	49
III.1 - Atome alcalin non perturbé	49
III.2 - Atome alcalin en présence d'un champ électrique statique et faible	50
III.3 - Atome alcalin en présence d'un champ magnétique statique et faible	53
<u>Conclusion</u>	56

CHAPITRE II

57

Les développements théoriques du problème de l'atome d'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique statiques et parallèles à la limite des champs faibles. Cas des atomes alcalins.

Introduction

I - <u>Solov'ev : la constante approchée <math>\Lambda</math> du diamagnétisme de l'hydrogène</u>	63
I.1 - Approche classique	63
I.2 - Approche quantique	66
I.3 - Description qualitative de la structure du multiplet dimagnétique $(n, M, \pi_t, B)$ de l'hydrogène	67
$\alpha$ - Les états de plus basse énergie	
$\beta$ - Les états de plus haute énergie	
I.4 - Les règles de quantification semi-classiques	72
II - <u>Le diamagnétisme de l'hydrogène et la théorie des groupes - Les deux symétries extrêmes <math>O(2) \times O(2)</math> et <math>O(3)</math></u>	80
II.1 - Clark : la base parabolique et les états du bas du multiplet diamagnétique de l'hydrogène	81
II.2 - Labarthe : la base $ n, \lambda, M\rangle$ et les états du haut du multiplet diamagnétique de l'hydrogène	83
II.3 - Herrick : séparation de l'Hamiltonien diamagnétique de l'hydrogène sur l'hypersphère de Fok dans l'espace des moments à quatre dimensions	84
II.4 - Gay et Delande : analyse du diamagnétisme de l'hydrogène par la théorie des groupes à partir de l'expression de la constante approchée $\Lambda$ en fonction des moments angulaires $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$	88
Conclusion des paragraphes I et II	90

<b>III - <u>Résolution du problème de Coulomb perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles, par utilisation de l'analogie discret de la méthode W.K.B. : Braun et Solov'ev - Cas des alcalins : Braun</u></b>	92
<b>III.1 - Formalisme général</b>	93
<b>III.1.a - Résolution générale de l'équation récurrente à trois termes où la variable k est discrète</b>	94
<b><math>\alpha</math> - Equation W.K.B. à une dimension</b>	
<b><math>\beta</math> - k, variable discrète</b>	
<b>III.1.b - Points singuliers des courbes <math>U_k^+</math></b>	99
<b>III.1.c - Expressions de <math>U_k^+</math></b>	102
<b><math>\alpha</math> - Interaction diamagnétique (<math>\beta = 0</math>)</b>	
<b><math>\beta</math> - Interaction diamagnétique et Stark, <math>\beta \neq 0, M = 0</math></b>	
<b>III.2 - Description du multiplet diamagnétique à partir des courbes de potentiel <math>U_k^+</math> (<math>\beta = 0</math>)</b>	103
<b>III.2.a - Cas où <math>M = 0</math></b>	
<b>III.2.b - Cas où <math>M \neq 0</math></b>	
<b>III.3 - Cas de perturbations électrique et diamagnétique simultanées : évolution du multiplet diamagnétique de l'hydrogène perturbé par un champ électrique, parallèle à <math>\vec{B}</math>, croissant (Cas <math>M = 0</math>)</b>	111
<b>III.3.a - Comportement des niveaux des différents groupes</b>	
<b>III.3.b - Etude des courbes de potentiel <math>U_k^+</math> (<math>\beta, M = 0</math>)</b>	
<b><math>\alpha - 0 \leq \beta \leq 1/5</math></b>	
<b><math>\beta - 1/5 \leq \beta \leq 1</math></b>	
<b><math>\gamma - 1 \leq \beta</math></b>	
<b>Conclusion</b>	123
<b>III.4 - Résolution du diamagnétisme des atomes alcalins : Braun</b>	125
<b>III.4.a - Les états pairs du multiplet (<math>n, M = 0</math>) diamagnétique du lithium</b>	
<b>III.4.b - Les états impairs du multiplet (<math>n, M = 0</math>) diamagnétique du lithium</b>	
<b>III.4.c - La structure du multiplet (<math>n, M = 0</math>) diamagnétique du lithium</b>	
<b>IV - <u>Résolution du problème de Coulomb perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles - Mise en évidence de la constante approchée du mouvement <math>\Lambda_\beta</math></u></b>	137
<b>IV.1 - Mise en évidence d'une nouvelle constante du mouvement</b>	137
<b>IV.2 - Analyse du mouvement du vecteur de Runge-Lenz</b>	139

IV.3 - Analyse des intersections hyperboloïde-sphère selon les valeurs de $\beta$ et de $\Lambda_\beta$	142
IV.3.a - Condition $A_i^+$ réel	
IV.3.b - Condition $ A_i^+  < 1$	
IV.3.c - Nappe de l'hyperboloïde décrite par l'extrémité du vecteur $\vec{A}$	
IV.3.d - Conclusion	
IV.4 - Analogie avec l'étude de Braun et Solov'ev (§ III)	152
IV.5 - Les règles de quantification semi-classiques	164
IV.5.a - Position du problème	
IV.5.b - Etude de la fonction $L_\perp(\theta, \Lambda_\beta)$	
$\alpha$ - Classe I	
$\beta$ - Classe II	
$\gamma$ - Classe III	
IV.5.c - Exemple : multiplet $n = 29, M = 0, \beta$ de l'hydrogène	
IV.5.d - La quantification numérique	
$\alpha$ - Quantification de $L_\perp(\theta)$	
$\beta$ - Les résultats	
 Conclusion du paragraphe IV	 186
 <u>Conclusion</u>	 187

<u>CHAPITRE III</u>	189
Le dispositif expérimental.	
<u>Introduction</u>	
I - <u>Le jet atomique de lithium</u>	192
I.1 - Justification des choix	192
I.2 - Production du jet atomique	193
II - <u>L'excitation et le système laser</u>	193
II.1 - Justification des choix	193
II.2 - Le schéma d'excitation	195
II.3 - Le système laser	195
III.3.a - Le système à injection	
III.3.b - Le système amplificateur	
III.3.c - Doublage et mélange de fréquences	
III.3.d - Calibration des nombres d'onde	
III.3.e - Contrôle de l'intensité de la radiation U.V.	
III - <u>Le champ magnétique</u>	200
IV - <u>La détection</u>	201
V - <u>Le traitement du signal</u>	203
V.1 - Description des signaux	203
V.1.a - La réponse du détecteur	
V.1.b - Les signaux de référence	
V.2 - L'acquisition des données	205
V.2.a - Première phase de l'acquisition	
$\alpha$ - Utilisation des curseurs	
$\beta$ - Utilisation de la moyenne	
V.2.b - Deuxième phase de l'acquisition : transfert, stockage, prétraitement	
$\alpha$ - Couplage PDP $\leftrightarrow$ O.N.E. : transfert	
$\beta$ - Prétraitement et stockage	
V.3 - Le traitement des données	214
<u>Conclusion</u>	216



<u>CHAPITRE IV</u>	217
Les résultats expérimentaux.	
<u>Introduction</u>	
<u>Préliminaire</u>	223
Méthodes d'analyse	
<u>I - Atome de lithium soumis à un champ magnétique statique</u>	227
I.1 - Introduction : deux spectres typiques	227
I.2 - Structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 0$ , $B = 1.65$ T du lithium	229
I.2.a - Propriétés générales	
I.2.b - Les énergies absolues et les écarts entre composantes	
I.2.c - Estimation des grandeurs réduites $\Lambda_K$	
I.2.d - Propriétés des niveaux hauts et bas	
I.2.e - Répartition des forces d'oscillateur	
Conclusion	
I.3 - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 0$ du lithium lorsque $B$ croît	242
I.3.a - Estimation de l'évolution de l'effet de mélange de $n$ lorsque $B$ croît	
I.3.b - Estimation de l'évolution de l'effet non coulombien lorsque $B$ croît	
I.4 - Multiplets diamagnétiques impairs successifs $n = 30, 31, 32$ , $M = 0$ , $B = 2.33$ T du lithium	254
I.4.a - Ecart entre composantes	
I.4.b - Effets de mélange de $n$	
I.5 - Diagramme (énergie - champ magnétique) en polarisation $\pi$	263
I.6 - Structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 1$ , $B = 1.94$ T du lithium	267
I.6.a - Ecart entre composantes	
I.6.b - Répartition des forces d'oscillateur	
I.6.c - Evolution de la structure quand $B$ croît	
$\alpha$ - Estimation de l'effet de mélange de $n$	
$\beta$ - Estimation de l'effet non coulombien	
I.7 - Diagramme (énergie - champ magnétique) en polarisation $\sigma$	278

II - <u>Atome de lithium soumis à des champs magnétique et électrique statiques et parallèles</u>	283
II.1 - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique $n, M = 0, B$ du lithium sous l'action d'un champ électrique $\vec{F}$ , parallèle à $\vec{B}$ et croissant	287
II.1.a - Evolution globale du multiplet	
II.1.b - Etude des anticroisements dans la région de présence des classes (I + II) couplées par effet non coulombien	
II.1.c - Transformation entre états de classes III et I et apparition de la structure Stark du lithium	
II.1.d - Anticrossing entre l'état le plus profond du multiplet diamagnétique $n_2 = 30$ et le doublet le plus excité du multiplet diamagnétique $n_1 = 29$	
II.2 - Evolution du multiplet Stark $n, M = 0, F$ du lithium sous l'action d'un champ magnétique $\vec{B}$ , parallèle à $\vec{F}$ croissant	305
II.2.a - Evolution globale du multiplet Stark	
$\alpha$ - Caractères généraux	
$\beta$ - Etude détaillée de quelques spectres	
$\gamma$ - Diagramme d'évolution	
II.2.b - Formation d'une paire pseudo-dégénérée d'états III	
II.2.c - Anticrossings entre états (I + II) couplés par effet non coulombien	
II.3 - Exemples de structures $n = 30, M = 0, B, F$ du lithium à valeurs du paramètre $\beta$ constantes	321
II.3.a - $\beta$ voisin de 0.8	
II.3.b - $\beta$ voisin de 0.26	
II.3.c - $\beta$ voisin de 0.13	
II.4 - Structure du multiplet diamagnétique $n = 30, M = 1, B = 2.33 \text{ T}$ du lithium perturbé par un champ électrique $\vec{F}$ parallèle à $\vec{B}$ et croissant	326
II.4.a - Analyse de quelques spectres expérimentaux	
II.4.b - Estimation de la répartition de l'effet non coulombien et de l'effet de mélange de $n$ sur les composantes du multiplet	
Conclusion du paragraphe II.4	
<u>Conclusion</u>	336
<u>CONCLUSION</u>	337
<u>REFERENCES</u>	363
Annexe AI	343
Annexe AII	349
Annexe AIII	355

UNITES ET CONSTANTES\* Système international

h	constante de Planck $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054589(6) \cdot 10^{-34}$	Js
m	masse de l'électron	$9,10953(5) \cdot 10^{-31}$ kg
c	vitesse de la lumière	$2,99792458(1) \cdot 10^8$ m/s
q	charge de l'électron	$-1,602189(5) \cdot 10^{-19}$ C

On notera pour plus de simplicité :

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \text{ rayon de Bohr } 0,5291771 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

\* Unités usuelles

$E_I$  énergie d'ionisation de l'hydrogène sans effet d'entraînement du noyau =

$$13,60580 \text{ eV et } E_I = \frac{m e^4}{2 \hbar^2}$$

$R_\infty$  constante de Rydberg  $109737,318(8) \text{ cm}^{-1}$

$$R_\infty = E_I/hc$$

On rappelle les correspondances en énergie. Un électron volt correspond à :

- une fréquence  $\nu = 2,41796 \cdot 10^{14}$  Hz par la relation  $E = h\nu$

- une longueur d'onde  $\lambda = 12398,53$  nm par la relation  $\lambda = \frac{c}{\nu}$

- un nombre d'onde  $\sigma = 8065,475 \text{ cm}^{-1}$  par  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

\* Unités atomiques

$a_0$  est l'unité de longueur

$2 E_I$  est l'unité d'énergie appelée Hartree.

Dans les formules on pourra substituer :

$$e^2 = 1, m = 1, \hbar = 1, q = -1$$

Remarque

L'axe du champ magnétique sera toujours dirigé suivant Oz. On notera :

$$\omega_c = -\frac{qB}{m} \text{ pulsation cyclotron} \quad 0,93372 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } 1 \text{ T}$$

$$27,9921 \text{ GHz pour } 1 \text{ T}$$

$$a_c = \sqrt{\frac{\hbar}{-qB}} \text{ rayon cyclotron} \quad 256,56 \text{ nm à } 1 \text{ T}$$

$$484,82 \text{ u.a. à } 1 \text{ T}$$

\* L'unité de champ magnétique est bien sûr le Tesla, mais on utilisera aussi le terme  $\gamma = B/B_c$  où  $B_c$  est donné par :

$$B_c = \frac{-m^2 q^3}{(4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^3} = \frac{-m^2 e^4}{q \hbar^3} = 2,35053 \cdot 10^5 \text{ T}$$

$B_c$  est la valeur du champ magnétique pour laquelle  $\hbar \omega_c = 2 E_I$

$$\text{Par conséquent : } \gamma = \frac{B}{B_c} = \frac{\hbar \omega_c}{2 E_I}$$

\* L'unité de champ électrique est bien sûr le V/m, mais on utilisera aussi le terme :

$f = F/F_c$  où  $F_c$  est donné par :

$$F_c = -\frac{m^2 e^6}{q \hbar^4} = -\frac{e^2}{q a_0^2} = 5,142253 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$$

**INTRODUCTION**

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Il est indéniable que l'apparition et la mise au point des lasers à longueur d'onde variable, fournissant une puissance élevée jointe à une grande pureté spectrale, a permis d'aborder l'étude expérimentale de problèmes inaccessibles jusqu'alors en Physique Atomique.

En particulier, ces lasers permettent d'exciter efficacement et sélectivement l'atome dans des états de Rydberg, c'est-à-dire des états pour lesquels l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau est faible.

Il est alors très difficile d'étudier un tel atome sans tenir compte de l'environnement auquel il est soumis. Celui-ci peut être de nature très variée, mais son effet peut en première approximation se traduire par l'existence de champs électrique et magnétique additionnels.

Durant les dix dernières années, l'étude des atomes très excités en présence de champ électrique statique a donné lieu à de nombreux développements expérimentaux [1]. L'interprétation des résultats obtenus a été facilitée par l'existence d'une théorie non relativiste exacte, valable pour l'hydrogène et reposant sur la symétrie parabolique du problème de Coulomb en champ électrique statique [2, 3].

En champ magnétique, le problème théorique est plus complexe. L'interaction entre l'atome et le champ comprend deux termes : le terme paramagnétique, linéaire en fonction du champ, et le terme diamagnétique, quadratique en fonction du champ.

La symétrie de révolution autour de l'axe du champ, de l'interaction paramagnétique, conduit à la levée de dégénérescence des états, le déplacement en énergie ne dépendant que du nombre quantique azimuthal  $M$ . Ce phénomène, connu depuis longtemps, porte le nom d'effet Zeeman et a été observé en champ magnétique peu intense sur les niveaux profonds, dans les spectres de fluorescence de nombreux éléments.

Le terme diamagnétique, quant à lui, dépend du degré d'excitation de l'atome ; il ne peut intervenir dans les expériences de laboratoire que si l'on simule la situation des "champs intenses", c'est-à-dire si l'on se place sur un état très excité de l'atome. L'effet diamagnétique a été mis en évidence expérimentalement par Jenkins et Segré [4] dans l'étude de spectres d'absorption du sodium et du potassium en présence d'un champ de quelques teslas. Mais, le problème de la compréhension des phénomènes liés au diamagnétisme reste encore très largement ouvert, ceci pour deux raisons. D'une part, les conditions expérimentales sont très strictes : élimination du champ électrique

motionnel, haute résolution, ... etc. D'autre part, les symétries incompatibles des interactions diamagnétique et coulombienne, empêchent toute résolution analytique exacte du problème, même dans le cas simple de l'atome d'hydrogène.

Si l'atome est soumis à des champs magnétique et électrique statiques de directions et d'intensités quelconques, les trois interactions impliquées n'ont plus aucune symétrie commune. Il n'existe évidemment pas de solution exacte même si l'on se restreint au cas de champs parallèles pour lequel la symétrie de révolution autour de la direction des champs est conservée.

L'opération de recherche, développée au Laboratoire Aimé Cotton ces dernières années, se place dans le cadre de l'étude de l'atome soumis à des champs magnétique et électrique statiques et parallèles. Elle contribue à la compréhension des phénomènes liés à l'existence de l'interaction diamagnétique et ceci par deux voies complémentaires.

D'une part, une expérience de spectroscopie à haute résolution sur un jet atomique de lithium a été mise au point. L'excitation laser des états de Rydberg de nombre quantique principal  $n$  voisin de 30, a lieu dans la zone d'interaction où règnent un champ magnétique  $\vec{B}$  ( $B \leq 4$  T) et un champ électrique  $\vec{F}$  ( $F \leq 100$  v/cm), tous les deux parallèles à la direction du jet atomique. Selon la polarisation de la lumière, on sélectionne des états de nombre quantique azimuthal  $M$  égal à 0 ou  $\pm 1$ .

Compte tenu des intensités des deux champs, les interactions diamagnétique et Stark, qui peuvent être du même ordre de grandeur, donnent naissance à une levée de dégénérescence suffisamment importante pour permettre la résolution des structures correspondantes ; cependant, l'interaction coulombienne reste prédominante si bien que la structure initiale des spectres n'est pas fondamentalement bouleversée.

D'autre part, une analyse théorique très complète a été réalisée dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène à la limite des champs parallèles faibles. On désigne par "zone de champs faibles" du diagramme (énergie, champs), la région (E, B et F) où les interactions diamagnétique et électrique peuvent être traitées au premier ordre de la théorie des perturbations dans le sous-espace dégénéré des états hydrogénoïdes de même nombre quantique principal  $n$ .

Nous avons alors pu mettre en évidence l'existence d'une nouvelle constante approchée du mouvement, permettant de décrire les caractéristiques de la structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde ( $n, M, B, F$ ).



Tous ces travaux sont rapportés dans les quatre chapitres de ce mémoire de thèse.

Dans le premier d'entre eux, nous présentons une synthèse des résultats théoriques concernant le problème général de Coulomb en champs magnétique et électrique statiques. Nous nous sommes attachés en particulier à rechercher systématiquement les constantes du mouvement classiques et quantiques.

La zone des "champs faibles" et parallèles, du diagramme (énergie, champs) est envisagée dans le second chapitre. Un certain nombre de théories, relatives à ce cas, ont vu le jour ces dernières années. Elles y sont détaillées, la plus grande part étant donnée à notre propre étude.

Le dispositif expérimental est décrit dans le troisième chapitre.

Les résultats expérimentaux originaux obtenus sont exposés dans le quatrième chapitre. Ils permettent de mettre en évidence expérimentalement la structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde.



CHAPITRE I

LE PROBLEME THEORIQUE GENERAL DE L'ATOME D'HYDROGENE ET  
DES ATOMES ALCALINS SOUMIS A DES CHAMPS ELECTRIQUE ET  
MAGNETIQUE STATIQUES

### TABLE I

No.	Name	Age	Sex	Profession
1	A. B. C.	25	M	Teacher
2	D. E. F.	30	F	Homemaker
3	G. H. I.	35	M	Engineer
4	J. K. L.	40	F	Nurse
5	M. N. O.	45	M	Doctor
6	P. Q. R.	50	F	Retired
7	S. T. U.	55	M	Businessman
8	V. W. X.	60	F	Teacher
9	Y. Z. A.	65	M	Retired
10	B. C. D.	70	F	Homemaker

## INTRODUCTION

Le problème théorique général de Coulomb dans des champs magnétique et électrique extérieurs, uniformes et statiques, de direction et d'intensité quelconques, ne possède pas d'autre constante du mouvement exacte que l'énergie de l'électron. Dès lors, il n'existe pas de solution analytique exacte permettant de calculer les trajectoires ou les fonctions d'onde. Ceci est lié au fait que les trois interactions impliquées : coulombienne, magnétique et électrique, sont de symétrie totalement différente.

Une synthèse des résultats théoriques concernant ce très vaste problème est proposée dans ce premier chapitre. Elle repose sur la recherche systématique des constantes du mouvement classiques (§ I) et quantiques (§ II) en abordant successivement quatre points :

. D'abord, le problème de Coulomb pur : on rappellera les propriétés très largement connues de l'atome d'hydrogène (§ I.1 et II.1). Le haut degré de symétrie de l'interaction coulombienne se traduit par l'existence des constantes du mouvement  $\vec{L}$ , moment angulaire total et  $\vec{A}$ , vecteur de Runge-Lenz, et conduit à la dégénérescence des états d'un multiplet caractérisés par le même nombre quantique principal  $n$ .

. Le problème de Coulomb dans un champ électrique  $\vec{F}$  possède la symétrie parabolique et peut être résolu de manière exacte en faisant apparaître les constantes du mouvement  $\vec{L} \cdot \vec{F}$  et  $\vec{M} \cdot \vec{F}$ ,  $\vec{M}$  vecteur de Runge-Lenz généralisé (§ I.2 et II.2). Dans le cas des champs faibles, la levée partielle de dégénérescence des états d'un multiplet  $n$  de l'hydrogène correspond à l'effet Stark linéaire et peut être traitée au premier ordre de la théorie des perturbations.

. En ce qui concerne le problème de Coulomb dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , la symétrie de révolution autour de  $\vec{B}$  est associée à l'existence de la constante du mouvement  $\vec{L} \cdot \vec{B}$ , ce qui permet de s'affranchir facilement du terme paramagnétique (linéaire en  $B$ ). Les deux symétries non compatibles du potentiel coulombien et de l'interaction diamagnétique (en  $B^2$ ) empêchent toute résolution exacte (§ I.3 et § II.3). Dans le cas des champs faibles, ce terme peut cependant être traité au premier ordre de la théorie des perturbations dans un sous-espace de  $n$  donné. La levée de dégénérescence qui s'opère alors ne peut cependant pas être analysée de manière complètement analytique comme dans le cas de l'effet Stark.

Le problème de Coulomb soumis à des champs magnétique et électrique sera restreint au cas où les directions de ces champs sont parallèles afin de conserver la symétrie de révolution autour de cet axe.

La présence du terme diamagnétique exclut ici encore toute possibilité de résolution exacte, et l'on est amené à définir la zone de champs faibles, où les interactions Stark et diamagnétique sont des perturbations par rapport à l'interaction coulombienne.

Dans le paragraphe III, nous examinerons le cas des atomes alcalins, et en particulier du lithium, en ajoutant aux interactions précédentes, les effets non coulombiens dus au cœur atomique.

Nous aurons ainsi constitué une base théorique pour l'étude de l'atome de lithium perturbé par des champs électrique et magnétique uniformes, statiques, parallèles et faibles ; la discussion approfondie de ce problème sera menée à bien dans le deuxième chapitre.

Note :

Pour l'ensemble de ce chapitre, le noyau de l'atome d'hydrogène est supposé ponctuel, de masse infinie et placé à l'origine des coordonnées.

De plus, tous les effets relativistes sont négligés.

## I - MECANIQUE CLASSIQUE DU PROBLEME DE COULOMB DANS UN CHAMP ELECTROMAGNETIQUE EXTERIEUR UNIFORME ET STATIQUE

### I.1 - Le problème de Coulomb

Le mouvement de l'électron, régi par l'équation

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = - e^2 \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (I.1)$$

est à force centrale. Sa trajectoire est plane et d'équation

$$r = \frac{r_0}{1 - \epsilon \cos \theta} \text{ en coordonnées polaires} \quad (I.2)$$

C'est une cône d'excentricité  $\epsilon$ , dont l'un des foyers est à l'origine des coordonnées.

Les constantes du mouvement sont :

\* Le moment cinétique de l'électron  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , lié à  $r_0$  par la relation

$$r_0 = \frac{L^2}{me^2} \quad (\text{I.3})$$

Le plan de la trajectoire est perpendiculaire au vecteur  $\vec{L}$ .

\* Le vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A} = \frac{1}{m} \vec{L} \times \vec{p} + e^2 \frac{\vec{r}}{r}$  (I.4)

Il vérifie  $\vec{A} \cdot \vec{L} = 0$  et est axe de symétrie pour la trajectoire. L'excentricité  $\epsilon$  est donnée par la relation  $\epsilon = \frac{A}{e^2}$  (I.5)

\* L'énergie de l'électron  $E_0$  qui vérifie :

$$E_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{me^4}{2L^2} \left(1 - \frac{A^2}{e^4}\right) = +\frac{me^4}{2L^2} (\epsilon^2 - 1) \quad (\text{I.6})$$

Pour les énergies négatives, les trajectoires sont les ellipses de Kepler contenues dans le plan perpendiculaire à  $\vec{L}$ .

Le vecteur  $\vec{A}$  est dirigé selon le grand axe de l'ellipse et pointe vers l'apogée. En unités atomiques, l'excentricité  $\epsilon$  est égale au module du vecteur  $\vec{A}$  et le demi grand axe  $b$  est lié à l'énergie  $E_0$  par la relation  $b = \frac{1}{2E_0}$ .

Le mouvement de l'électron est alors périodique et de période  $T = 2\pi b^{3/2}$  (en unités atomiques). L'atome possède alors un dipôle électrique permanent moyen :

$$\vec{d} = q \langle \vec{r} \rangle = q \cdot \frac{1}{T} \int_0^T \vec{r}(t) dt$$

ou  $\vec{d} = \frac{3}{2} qb \frac{\vec{A}}{e^2}$  (I.7),  $\vec{d}$  est donc proportionnel à l'excentricité de l'ellipse, il est en particulier nul pour une trajectoire circulaire.

Il possède aussi un dipôle magnétique permanent :

$$\vec{M} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (\text{I.8})$$

Remarquons de plus, qu'à une énergie  $E_0$  donnée correspondent plusieurs trajectoires elliptiques de même grand axe  $2b$ , mais d'excentricité  $\epsilon$  et de moment angulaire  $\vec{L}$  différents.

Enfin, le problème de Coulomb est un cas particulier de problèmes à champ central, où les trajectoires bornées sont des ellipses et sont donc fermées. Cette propriété traduit une symétrie d'ordre supérieur, contenue dans la conservation du vecteur de Runge-Lenz, et sur laquelle nous reviendrons dans le traitement quantique (chapitre I, § II).

## 1.2 - Le problème de Coulomb dans un champ électrique statique

### 1.2.a - Equations et constantes du mouvement

L'équation du mouvement de l'électron est

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{e^2\vec{r}}{r^3} + q\vec{F} \quad (\text{I.9})$$

$\vec{L}$  et  $\vec{A}$  cessent d'être des constantes du mouvement et évoluent dans le temps suivant les équations :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = q\vec{r} \times \vec{F} \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{q}{m}\vec{L} \times \vec{F} + q(\vec{r} \times \vec{F}) \times \frac{\vec{p}}{m} \quad (\text{I.11})$$

En introduisant le vecteur de Runge-Lenz généralisé  $\vec{M}$  :

$$\vec{M} = \vec{A} - \frac{1}{2}q(\vec{r} \times \vec{F}) \times \vec{r} \quad (\text{I.12})$$

on obtient

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{3}{2} \cdot \frac{q}{m}\vec{L} \times \vec{F} \quad (\text{I.13})$$

En choisissant l'axe z comme direction du vecteur champ électrique  $\vec{F}$ , les constantes du mouvement sont :

\*  $L_z$ , composante de  $\vec{L}$  le long de  $\vec{F}$  ; la conservation de  $L_z$  traduit la symétrie de révolution autour de l'axe du champ électrique.

\*  $M_z$ , composante de  $\vec{M}$  le long de  $\vec{F}$  ; la grandeur  $M_z$  est conservée quelle que soit l'intensité du champ électrique, elle traduit l'existence d'une symétrie dynamique [5], liée au haut degré de symétrie du potentiel coulombien.



\* L'énergie totale  $E$  de l'électron.

L'existence de ces trois constantes du mouvement permet d'intégrer l'équation de Hamilton-Jacobi par séparation des variables dans le système de coordonnées paraboliques [5].

L'équivalent quantique de cette séparabilité sera détaillé dans le paragraphe II.2.a.

L'étude d'un modèle à une dimension permet d'introduire la notion d'énergie critique d'ionisation, notion fondamentale dans l'étude de l'effet Stark. Si on suppose que le mouvement de l'électron s'effectue suivant la direction du champ électrique, la courbe donnant l'énergie potentielle de l'électron présente un maximum relatif d'amplitude :

$$E_c^0 = -2\sqrt{F} \quad (\text{I.14})$$

Pour une énergie  $E < E_c^0$ , il existe deux types différents de solutions : dans le premier type, l'électron reste toujours à distance finie du centre coulombien, par contre, dans le second, il peut s'en éloigner indéfiniment, ce qui traduit le phénomène d'ionisation. Pour une énergie  $E > E_c^0$ , le mouvement ne peut plus être lié : il y a toujours ionisation.

Dans le mouvement à trois dimensions, la surface équipotentielle d'énergie  $E_c^0$  présente un "point selle" localisé sur l'axe  $O_z$ . Pour une énergie  $E < E_c^0$ , il existe des trajectoires de type lié correspondant à un électron localisé au voisinage du noyau à l'instant initial. Par contre pour une énergie  $E > E_c^0$ , l'électron s'échappe toujours à l'infini dans la direction opposée à celle du champ électrique. Si l'on étudie l'ensemble des trajectoires correspondant à une valeur donnée de la projection du moment cinétique  $L_z$ , on peut définir une énergie critique d'ionisation  $E_c(L_z)$  tenant compte de l'énergie cinétique de rotation [6].

$$E_c(L_z) \simeq E_c^0 + |L_z| F^{3/4} \quad (\text{I.15})$$

Pour la suite, le phénomène d'ionisation de l'électron ne sera plus envisagé et on se limitera aux champs électriques faibles, considérés dans le paragraphe suivant.

### I.2.b - Cas des champs électriques faibles

On se place ici dans le cas où la force due au champ électrique est très faible devant la force de Coulomb. On peut alors utiliser l'approximation séculaire ou théorie classique des perturbations, qui consiste à remplacer les valeurs instantanées dans les équations d'évolution de  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  par les valeurs moyennes correspondantes, calculées sur une période  $T$  du mouvement coulombien pur.

Dans ces conditions, en prenant  $\langle \vec{r} \rangle = \frac{3}{2} b \cdot \frac{\vec{A}}{e^2}$  (éq. I.7), on obtient les équations d'évolution lente de  $\vec{L}$  et de  $\vec{A}$  :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -\frac{3}{2} q \frac{b}{e^2} \vec{F} \times \vec{A} \quad (\text{I.16})$$

et

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{q}{m} \vec{F} \times \vec{L} \quad (\text{I.17})$$

Pour des énergies négatives, on introduit le vecteur de Runge-Lenz réduit  $\vec{A}'$  :

$$\vec{A}' = \sqrt{\frac{mb}{e^2}} \vec{A} = \sqrt{-\frac{m}{2E_0}} \vec{A} \quad (\text{I.18}) \text{ qui a la dimension d'un moment}$$

cinétique ainsi que les vecteurs  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  définis par :

$$\vec{J}_1 = \frac{1}{2} (\vec{L} \pm \vec{A}') \quad (\text{I.19})$$

On obtient alors les équations d'évolution dans le temps :

$$\frac{d}{dt} (\vec{J}_1) = \pm \vec{\omega}_s \times \vec{J}_1 \quad (\text{I.20})$$

avec 
$$\vec{\omega}_s = -\frac{3}{2} q \sqrt{\frac{b}{me^2}} \vec{F} \quad (\text{I.21})$$

$\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  précessent donc autour de  $\vec{F}$  en sens opposé à la vitesse angulaire  $\vec{\omega}_s$ . La trajectoire de l'électron est alors une ellipse caractérisée par  $\vec{L}$  et  $\vec{A}'$ , l'évolution de  $\vec{L}$  et  $\vec{A}'$  pouvant se déduire de la précession de  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ .

Dans le cadre de cette approximation, limitée au premier ordre en  $F$ , le système admet 3 constantes du mouvement :

$J_{1z}$ ,  $J_{2z}$  et  $J_1^2 = J_2^2 = 1/2 (L^2 + A'^2)$ , et l'énergie de l'électron s'écrit :

$$E = E_0 + \omega_s \cdot (J_{1z} - J_{2z}) \quad (\text{I.22})$$

En tenant compte de la relation (I.19), l'équation (I.22) s'écrit :

$$E = E_0 + \vec{\omega}_s \cdot \vec{A}' = E_0 - q \vec{F} \cdot \langle \vec{r} \rangle \quad (\text{I.23})$$

Le second terme représente l'énergie potentielle dans le champ  $\vec{F}$  du dipôle permanent  $q \langle \vec{r} \rangle$  associé à la trajectoire non perturbée, décrite par les constantes du mouvement  $E_0$ ,  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$ . Il traduit l'effet Stark linéaire.

### I.3 - Le problème de Coulomb dans un champ magnétique statique

#### I.3.a - Equations et constantes du mouvement

L'équation du mouvement de l'électron est :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = - \frac{e^2 \vec{r}}{r^3} + q \vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{I.24})$$

Le moment angulaire total de l'électron est  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  où l'impulsion  $\vec{p}$  est liée à la quantité de mouvement  $m\vec{v}$  par la relation

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A},$$

$\vec{A}$  est le potentiel vecteur, il dépend de la jauge choisie [7]. Le choix de la jauge cylindrique définie par :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$$

conduit à l'équation d'évolution de  $\vec{L}$  :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = - \frac{q}{2m} \vec{B} \times (\vec{r} \times m\vec{v}) \quad (\text{I.25})$$

Il existe donc deux constantes du mouvement classique :

\* L'énergie  $E$  totale de l'électron.

\* La composante  $L_z$  de  $\vec{L}$  traduisant la symétrie de révolution autour de la direction  $O_z$  de  $\vec{B}$ .

La forme de l'équation (I.25) suggère l'utilisation du référentiel de Larmor  $R_L$  qui tourne à la vitesse angulaire  $\vec{\omega}_L = -\frac{q}{2m} \vec{B}$  (I.26) par rapport au référentiel  $R$  du laboratoire. La force de Coriolis compense alors exactement la force de Lorentz  $q\vec{v} \times \vec{B}$  et les équations du mouvement deviennent

$$m \left( \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \right)_{R_L} = \vec{F}_C + \vec{F}_D \quad (\text{I.27})$$

où  $\vec{F}_C$  est la force de Coulomb

et  $\vec{F}_D = \frac{q^2}{4m} \vec{B} \times (\vec{B} \times \vec{r})$  est la force centripète diamagnétique dont la dépendance en champ est quadratique. La force diamagnétique n'a pas une symétrie compatible avec la symétrie sphérique de la force de Coulomb et l'équation (I.27) n'est séparable dans aucun système de coordonnées. La solution générale de l'équation (I.27) n'est donc pas connue, cependant, selon l'ordre de grandeur de  $F_C$  par rapport à  $F_D$ , on peut distinguer trois régimes :

\*  $F_C \gg F_D$  : la trajectoire dans le référentiel de Larmor est alors une orbite de Kepler perturbée par la force diamagnétique. Ce cas sera le seul envisagé par la suite (Cf. § 1.3.b).

\*  $F_C \simeq F_D$  : le régime est celui des résonances quasi-Landau dont il n'existe pas de traitement complet classique.

\*  $F_C \ll F_D$  : c'est le problème de Landau. Dans le référentiel de Larmor, les trajectoires sont des cercles centrés à l'origine, perturbés par la force de Coulomb.

### I.3.b - Cas où la force diamagnétique est faible devant la force de Coulomb

Dans le cas où l'on néglige complètement les effets du second ordre en  $B$ , la trajectoire dans le référentiel du laboratoire est une ellipse dont le plan précesse autour de  $\vec{B}$  à la vitesse angulaire  $\vec{\omega}_L$ . Ceci se traduit par les équations d'évolution de  $\vec{L}$  et de  $\vec{A}$  :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{L} \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{A}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{A} \quad (\text{I.28})$$

L'expression de l'énergie dans le référentiel du laboratoire est alors

$$E = E_0 + \vec{\omega}_L \cdot (\vec{J}_1 + \vec{J}_2) = E_0 - \frac{q}{rm} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (\text{I.29})$$

où  $E_0$  est l'énergie du mouvement coulombien non perturbé. Le second terme, qui exprime l'interaction du moment magnétique de l'électron avec le champ, représente l'effet Zeeman normal, il est associé au paramagnétique.

En réalité, dans le référentiel de Larmor, les paramètres de l'ellipse de Kepler subissent une évolution lente dans le temps due à la force diamagnétique. Les équations classiques décrivant l'évolution de  $\vec{L}$  et de  $\vec{A}$  sont des équations couplées. En 1981, Solov'ev [2] a pu montrer, en utilisant l'approximation séculaire, l'existence d'une nouvelle constante du mouvement valable au premier ordre en  $B^2$

$$\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2 \quad (\text{I.30})$$

où  $\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz dans le référentiel de Larmor.

L'énergie totale  $E$  d'une trajectoire perturbée s'exprime alors au premier ordre en  $B^2$  à l'aide des trois constantes du mouvement  $E_0$ ,  $L_z$  et  $\Lambda$ .

Nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre II de ce mémoire.

#### I.4 - Le problème de Coulomb dans des champs magnétique et électrique parallèles statiques

##### I.4.a - Equations et constantes du mouvement

L'équation du mouvement de l'électron dans le référentiel du laboratoire est

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = - e^2 \frac{\vec{r}}{r^3} + q \vec{v} \times \vec{B} + q \vec{F} \quad (\text{I.31})$$

où l'on suppose  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$  dirigés suivant l'axe Oz.

Le choix de la jauge cylindrique s'impose encore ici. Il existe deux constantes du mouvement classique :

- \* L'énergie  $E$  totale de l'électron.
- \* La composante  $L_z$  de  $\vec{L}$  traduisant la symétrie de révolution autour de l'axe

Oz.

Dans le référentiel de Larmor  $R_L$ , l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \left( \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \right)_{R_L} = \vec{F}_C + \vec{F}_D + \vec{F}_E \quad (\text{I.32})$$

où  $\vec{F}_E$  est la force d'interaction avec le champ électrique.

La résolution générale de l'équation (I.32) n'est pas connue et nous allons nous limiter ici au cas où les forces  $\vec{F}_D$  et  $\vec{F}_E$  sont faibles devant la force de Coulomb.

#### I.4.b - Cas où $\vec{F}_D \ll \vec{F}_C$ et $\vec{F}_E \ll \vec{F}_C$

Dans le cas où l'on néglige complètement les effets du second ordre en  $B$  ( $\vec{F}_D \ll \vec{F}_C$ ), l'utilisation de l'approximation séculaire conduit aux équations d'évolution de  $\vec{A}$  et  $\vec{L}$  :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \vec{\omega}_L \times \vec{L} + \vec{\omega}_S \times \vec{A}, \\ \frac{d\vec{A}}{dt} &= \vec{\omega}_L \times \vec{A} + \vec{\omega}_S \times \vec{L} \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

où  $\vec{\omega}_S$  et  $\vec{\omega}_L$  sont définis par les relations (I.21) et (I.26).

L'introduction de  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  (Cf. éq. I.19) permet de découpler ces équations.

Soit, en posant :

$$\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_L + \vec{\omega}_S \quad [8] \quad (\text{I.34})$$

$$\frac{d\vec{J}_1}{dt} = \vec{\omega}_1 \wedge \vec{J}_1 \quad (\text{I.35})$$

$$\frac{d\vec{J}_2}{dt} = \vec{\omega}_2 \wedge \vec{J}_2$$

Dans le référentiel du laboratoire, la trajectoire de l'électron est une ellipse de Kepler ; les variations séculaires de ses paramètres  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  peuvent se déduire aisément des précessions de  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  autour de  $\vec{\omega}_1$  et  $\vec{\omega}_2$ . Dans le cas des champs parallèles,  $\vec{\omega}_1$  et  $\vec{\omega}_2$  sont tous les deux portés par l'axe Oz, et l'énergie de l'électron s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \omega_1 J_{1z} + \omega_2 J_{2z} \\ &= E_0 + \vec{\omega}_S \cdot \vec{A} + \vec{\omega}_L \cdot \vec{L} \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

Cette approximation tient compte de l'effet Stark linéaire et du paramagnétisme.

Dans le cas où les forces  $\vec{F}_D$  et  $\vec{F}_E$  peuvent être du même ordre de grandeur mais négligeables devant  $\vec{F}_C$ , nous montrerons dans le chapitre suivant, l'existence d'une nouvelle constante du mouvement valable du premier ordre en  $B^2$  et en  $F$  :

$$\Lambda_\beta = 4 A^2 - 5 (A_z - \beta)^2 + 5 \beta^2 \quad (\text{I.37})$$

où  $\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz dans le référentiel de Larmor et où  $\beta$  mesure, à un facteur multiplicatif près, l'intensité relative des forces diamagnétique et électrique.

L'énergie totale  $E$  du système perturbé s'exprime au premier ordre en  $B^2$  et  $F$  en fonction des trois constantes du mouvement  $E_0$ ,  $L_z$  et  $\Lambda_\beta$ .

Nous exposerons en détail cette étude dans la suite de ce mémoire. Remarquons que la constante  $\Lambda_\beta$  n'apparaît que pour des champs  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$  parallèles ; lorsque ces champs ont des directions quelconques, il ne reste qu'une constante du mouvement : l'énergie totale  $E$  de l'électron.

## II - APPROCHES QUANTIQUES DU PROBLEME DE COULOMB DANS DES CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE STATIQUES

On utilisera désormais les unités atomiques.

### II.1 - L'atome d'hydrogène en champ nul

#### II.1.a - Hamiltonien et constantes du mouvement

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} \quad (\text{I.38})$$

où  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  sont les opérateurs position et impulsion de l'électron. Ce sont deux opérateurs conjugués.

. L'opérateur moment cinétique orbital  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  de l'électron commute avec l'Hamiltonien total  $H_0$ . C'est donc une constante vectorielle du mouvement émanant de l'invariance par symétrie sphérique de tout problème à champ central

$$[H_0, \vec{L}] = 0 \quad (\text{I.39})$$

. L'opérateur hermitique vecteur de Runge-Lenz symétrisé  $\vec{A}$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{L} \times \vec{p} - \vec{p} \times \vec{L}] + \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{I.40})$$

commute également avec l'Hamiltonien et de fait fournit une seconde constante vectorielle du mouvement. Ceci est une propriété spécifique du champ coulombien

$$[H_0, \vec{A}] = 0 \quad (\text{I.41})$$

. A partir des relations de commutation des opérateurs  $\vec{A}$  et  $\vec{L}$ , on peut montrer l'équivalent des relations classiques (Cf. I.1)

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{A} = 0 \quad (\text{I.42})$$

et 
$$A^2 = 1 + 2 H_0 (L^2 + 1) \quad (\text{I.43})$$

et on peut construire deux Ensembles Complets d'Opérateurs qui Commutent indépendants :

\*  $(H_0, L^2, L_z)$  qui conduit à la séparabilité en coordonnées d'espace sphériques  $(r, \theta, \phi)$ , propriété commune à tous les problèmes à champ central.

\*  $(H_0, L_z, A_z)$  qui se traduit par la séparabilité en coordonnées d'espace paraboliques  $(\xi = r + z, \eta = r - z, \phi)$ , spécifique du champ coulombien.

### II.1.b - Séparabilité en coordonnées sphériques

Les fonctions d'onde s'écrivent alors :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^M(\theta, \phi) \quad (\text{I.44})$$

- Les  $Y_l^M(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques, fonctions propres de  $L^2$  et  $L_z$  avec les valeurs propres  $l(l+1)$  et  $M$  respectivement ( $M$  est le nombre quantique azimuthal,  $l$  et  $M$  entiers naturels vérifiant  $|M| \leq l$ ).

- Les  $R_{nl}(r)$  sont les fonctions d'onde radiales; elles s'expriment simplement en fonction des polynômes de Laguerre [9].



Pour les états d'énergie négative, le spectre est discret et les fonctions radiales possèdent  $N_r$  noeuds,  $N_r$  entier naturel contenu dans l'intervalle  $] 0, + \infty [$ .

L'énergie d'un état lié s'écrit :

$$E_0 = - \frac{1}{2 n^2} \text{ avec } n = N_r + 1 + 1 \quad (\text{I.45})$$

$n$  est le nombre quantique principal.

Cet état d'énergie est  $n^2$  fois dégénéré (à  $n$  donné,  $0 \leq l \leq n - 1$  et  $-1 \leq M \leq +1$ ).

Les états propres de l'E.C.O.C. ( $H_0, L^2, L_z$ ) sont écrits sous la forme  $|n, l, M\rangle$ .

Remarque :

Le spectre des énergies positives est continu, toutes les valeurs de  $l$  et  $M$  qui vérifient  $-1 \leq M \leq +1$  sont possibles.

### II.1.c - Séparabilité en coordonnées paraboliques

L'écriture de l'équation de Schrödinger en coordonnées paraboliques conduit à rechercher des fonctions d'onde sous la forme

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = f_1(\xi) f_2(\eta) \frac{e^{iM\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{I.46})$$

où  $M$  est la valeur propre de l'opérateur  $L_z$ .

Les mouvements suivant les coordonnées  $\xi$  et  $\eta$  peuvent être découplés si on sépare la contribution à l'énergie coulombienne  $-1/r$  en deux termes ; ceci fait apparaître les constantes de séparation  $Z_1$  et  $Z_2$  liées par la relation  $Z_1 + Z_2 = 1$ . Dans le cas des états d'énergie négative, la résolution des deux équations donnant  $f_1(\xi)$  et  $f_2(\eta)$  montre qu'il faut nécessairement que  $0 < Z_1, Z_2 < 1$  ; les mouvements en  $\xi$  et  $\eta$  sont alors quantifiés. Les constantes de séparation ne peuvent prendre qu'un ensemble discret de valeurs, ce qui conduit à introduire les deux nombres quantiques paraboliques  $n_1$  et  $n_2$  s'interprétant comme le nombre de noeuds des fonctions  $f_1(\xi)$  et  $f_2(\eta)$ . Les deux constantes de séparation n'étant pas indépendantes, le spectre d'énergie est un spectre discret et l'énergie  $E_0 = -\frac{1}{2n^2}$  est liée aux constantes de séparation par les relations

$$\begin{cases} n = n_1 + n_2 + |M| + 1 \\ Z_i = \frac{n_i}{n} \quad i = 1, 2 \end{cases} \quad (\text{I.47})$$

Les états propres de l'E.C.O.C. ( $H_0, A_z, L_z$ ) sont écrits sous la forme  $|n, n_1, n_2, M\rangle$ . La valeur propre associée à la constante du mouvement  $A_z$  est  $\frac{n_1 - n_2}{n}$

$$A_z |n, n_1, n_2, M\rangle = \frac{n_1 - n_2}{n} |n, n_1, n_2, M\rangle \quad (\text{I.48})$$

### II.1.d - La représentation ( $\vec{J}_1, \vec{J}_2$ ) du problème de Coulomb

La dégénérescence en l spécifique du champ coulombien s'interprète pour les états liés, par l'existence d'un groupe de symétrie 0 (4) étudié par Fok en 1935 [10].

#### $\alpha$ - Groupe de symétrie 0 (4) pour le multiplet n de l'atome d'hydrogène - Espace des impulsions

En opérant une transformation de Fourier, on obtient l'équation de Schrödinger dans l'espace des impulsions [11]

$$\left[\frac{P^2}{2} - E\right] \Phi(\vec{P}) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\Phi(\vec{P}') d^3 P'}{(\vec{P} - \vec{P}')^2} \quad (\text{I.49})$$

Pour les états liés dégénérés du même multiplet, nous posons  $E = -\frac{P_0^2}{2}$ .

En effectuant le produit cartésien de l'espace des impulsions à trois dimensions par  $\mathbb{R}$  (ensemble des réels), on obtient un espace euclidien à quatre dimensions. L'espace des impulsions est un hyperplan de cet espace.

A tout point  $\frac{\vec{P}}{P_0}$  de cet hyperplan, on associe un point de la sphère unité de l'espace quadridimensionnel, par une projection stéréographique.

Ce point est donc défini par un vecteur  $\vec{u}$  tel que

$$\vec{u} = \frac{P^2 - P_0^2}{P^2 + P_0^2} \vec{n} + \frac{2 P_0}{P^2 + P_0^2} \vec{P} \quad (\text{I.50})$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire perpendiculaire à l'hyperplan des impulsions.

Si l'on définit la fonction

$$\boxed{-}(\vec{u}) = P_0^{-5/2} [P_0^2 + P^2]^2 \Phi(\vec{P}) \quad (\text{I.51})$$

l'équation (I.49) prend la forme

$$\boxed{-}(\vec{u}) = \frac{1}{4\pi P_0} \int \frac{\boxed{-}(\vec{v}) d^4 \Omega_v}{|\vec{v} - \vec{u}|^2} \quad (\text{I.52})$$

où  $d^4 \Omega_v$  est l'élément de surface infinitésimal de la sphère unité quadridimensionnelle.

L'équation de Schrödinger, mise sous la forme (I.52), est manifestement invariante par rapport aux rotations dans l'espace à quatre dimensions.

Pour les états liés de l'hydrogène, le groupe de symétrie est donc le groupe  $O(4)$ . Le résultat peut être retrouvé de manière simple à partir de l'existence des deux constantes vectorielles du mouvement  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$ .

### $\beta$ - La représentation $\vec{J}_1, \vec{J}_2$ [12]

Pour une valeur donnée négative de l'énergie  $E_0$ , on peut définir l'opérateur de Runge-Lenz réduit  $\vec{A}'$ , déduit de  $\vec{A}$  par un changement d'échelle

$$\vec{A}' = \frac{1}{\sqrt{-2H_0}} \vec{A} \quad (\text{u a}) \Leftrightarrow \vec{A}' = n \vec{A} \quad (\text{I.53})$$

Ainsi défini,  $\vec{A}'$  a la dimension d'un moment cinétique et il peut jouer un rôle symétrique de celui de  $\vec{L}$ . On définit alors deux nouveaux opérateurs hermitiques :

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= \frac{1}{2} (\vec{L} + \vec{A}') \\ \vec{J}_2 &= \frac{1}{2} (\vec{L} - \vec{A}') \end{aligned} \quad (\text{I.54})$$

Ils vérifient les relations de commutation de deux moments cinétiques indépendants. De plus, ils commutent avec l'Hamiltonien  $H_0$  et ont la même norme :

$$\vec{J}_1^2 = \vec{J}_2^2 = \frac{1}{4} (L^2 + A'^2) = j(j+1) \quad (\text{I.55})$$

où  $j$  est entier ou demi-entier, positif ou nul.

La couche d'énergie  $E_0 = -\frac{1}{2n^2}$  correspondant à une valeur de  $n$  donnée peut alors être décrite dans différentes bases :

$(J_1^2 = J_2^2, J_{1z}, J_{2z})$  constitue un E.C.O.C. dont on note les états propres  $|j, M_1, M_2\rangle$ . On obtient alors la relation

$$H_0 |j, M_1, M_2\rangle = -\frac{1}{2(2j+1)^2} |j, M_1, M_2\rangle \quad (\text{I.56})$$

On retrouve alors le spectre de l'hydrogène avec

$$n = 2j + 1 \quad (\text{I.57})$$

La dégénérescence du niveau  $n$  est le produit des dégénérescences selon  $J_{1z}$  et  $J_{2z}$ , soit  $(2j + 1)^2 = n^2$

$$\cdot (J_1^2 = J_2^2, J_{1z} + J_{2z}, J_{1z} - J_{2z}) = (J_1^2 = J_2^2, L_z, A'_z)$$

constitue un E.C.O.C. équivalent au précédent.

Dans cette base, l'équation de Schrödinger est séparable en coordonnées paraboliques

$$\begin{aligned} L_z |j, M_1, M_2\rangle &= (M_1 + M_2) |j, M_1, M_2\rangle \\ A'_z |j, M_1, M_2\rangle &= (M_1 - M_2) |j, M_1, M_2\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.58})$$

d'où  $M_1 + M_2 = M$  nombre quantique azimuthal

et  $M_1 - M_2 = n_1 - n_2$  nombres quantiques paraboliques.

Les états  $|j, M_1, M_2\rangle$  sont donc les mêmes que les états  $|n, n_1, n_2, M\rangle$  à un facteur de phase près.

$\cdot (J_1^2 = J_2^2, (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2, J_{1z} + J_{2z}) = (J_1^2 = J_2^2, L^2, L_z)$  constitue un E.C.O.C. obtenu en couplant les états de base de l'E.C.O.C. précédemment étudié. Cette nouvelle base est adaptée pour décrire la séparabilité du problème en coordonnées sphériques.

Les états propres  $|n, l, M\rangle$  sont alors liés aux états propres  $|j, M_1, M_2\rangle$  par des transformations ne faisant intervenir que des coefficients de Clebsch-Gordan.

En conclusion, l'existence des deux moments angulaires  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  indépendants démontre que la symétrie du problème est  $O(3) \times O(3) = O(4)$ . Cependant, le fait particulier au problème de Coulomb que ces deux moments angulaires aient la même norme explique la dégénérescence "accidentelle" égale à  $n^2$  des états liés de nombre quantique  $n$  donné de l'atome d'hydrogène.

## II.2 - L'atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique statique $\vec{F}$

### II.2.a - Hamiltonien et constantes du mouvement

L'Hamiltonien du système s'écrit

$$H_f = H_0 + \vec{f} \cdot \vec{r} = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \vec{f} \cdot \vec{r} \text{ avec } \vec{f} = \frac{\vec{F}}{F_c} \text{ et } F_c = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ V/m} \quad (\text{I.59})$$

Dans la suite, nous supposons  $\vec{F}$  de direction Oz dans le sens  $z$  - croissant.

Le potentiel d'interaction de l'électron avec le champ électrique rompt la symétrie sphérique du potentiel coulombien à champ central. Seule la symétrie de révolution autour de l'axe Oz est conservée. Ainsi, parmi les trois composantes du moment cinétique  $\vec{L}$ , seule  $L_z$  commute avec  $H_f$

$$[H_f, L_z] = 0 \quad (\text{I.60})$$

L'opérateur  $\vec{f} \cdot \vec{r}$  est un opérateur impair par rapport à l'inversion  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ . Les états propres de  $H_f$  n'ont donc pas une parité  $\Pi_t$  déterminée. L'Hamiltonien  $H_f$  est invariant par renversement du temps alors que  $L_z$  change de signe : il en résulte que des états qui ne diffèrent que par le signe de  $M$ , valeur propre de  $L_z$ , auront la même énergie.

La composante  $M_z$  du vecteur de Runge-Lenz généralisé

$$\vec{M} = \vec{A} + \frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{f}) \times \vec{r} \quad (\text{I.61})$$

est aussi une constante du mouvement

$$[H_f, M_z] = 0 \quad (\text{I.62})$$

$$\text{De plus } [L_z, M_z] = 0$$

L'existence de l'E.C.O.C. ( $H_f, M_z, L_z$ ) montre que la séparabilité complète du problème en coordonnées paraboliques subsiste en présence d'un champ électrique d'intensité quelconque.

Les fonctions d'onde s'écrivent alors :

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = f_1(\xi) f_2(\eta) \frac{e^{iM\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{I.63})$$

Si on introduit les constantes de séparation  $Z_1$  et  $Z_2$  vérifiant

$$Z_1 + Z_2 = 1 \quad (\text{I.64})$$

l'équation de Schrödinger conduit à deux équations de Schrödinger à une dimension  $\xi$  ou  $\eta$ , faisant intervenir deux énergies potentielles effectives  $V_1(\xi)$  et  $V_2(\eta)$  où apparaissent respectivement les deux énergies coulombiennes  $-\frac{Z_1}{2\xi}$  et  $-\frac{Z_2}{2\eta}$ . Ces équations peuvent être résolues de façon exacte quelle que soit la valeur de l'énergie  $E$  : le spectre est donc continu dans tout l'intervalle  $[-\infty, +\infty]$ .

Le potentiel effectif  $V_1(\xi)$  croît comme  $\frac{1}{8} f \xi$  pour  $\xi$  grand : dans la résolution de l'équation donnant  $f_1(\xi)$ ,  $Z_1$  apparaît comme une "valeur propre" ne pouvant prendre qu'un ensemble discret de valeurs, mais pouvant maintenant varier dans tout l'intervalle  $[-\infty, +\infty]$ .

Par contre, le potentiel effectif  $V_2(\eta)$  décroît comme  $-\frac{1}{8} f \eta$  pour  $\eta$  grand : l'équation donnant  $f_2(\eta)$  peut être résolue quelles que soient les valeurs de  $Z_2$  ( $Z_1$ ) et  $E$ .

Les fonctions d'onde solutions du problème peuvent être notées  $\psi_{E, Z_1, M}$  et vérifient :

$$\begin{aligned} H_f \psi_{E, Z_1, M} &= E \psi_{E, Z_1, M} \\ L_z \psi_{E, Z_1, M} &= M \psi_{E, Z_1, M} \\ M_z \psi_{E, Z_1, M} &= (2 Z_1 - 1) \psi_{E, Z_1, M} \end{aligned} \quad (I.65)$$

Un état propre  $\psi_{E, Z_1, M}$  peut aussi être caractérisé par les trois nombres quantiques  $E, n_1, M$  où  $n_1$  est égal au nombre de noeuds de la fonction  $f_1(\xi)$ .  $Z_1$  est alors fonction de  $E, n_1, M$  et  $F$ . Pour  $E$  négative, l'énergie potentielle effective  $V_2(\eta)$  présente une barrière de potentiel dont le sommet  $E_c$  dépend de  $Z_1$  et  $|M|$  et représente une énergie critique d'ionisation parabolique. Pour des énergies  $E < E_c(Z_1, |M|)$ , le spectre de l'atome d'hydrogène est donc un spectre de résonances.

La discussion générale de ce problème sort du cadre de ce mémoire et nous ne nous intéresserons ici seulement au cas où les effets du champ  $\vec{F}$  sont petits devant ceux du champ de Coulomb.

## II.2.b - Développement perturbatif de l'énergie dans le cas d'un champ électrique faible

Considérons les états d'énergie de l'atome d'hydrogène non perturbé, caractérisé par le nombre quantique principal  $n$  :

$$E_0 = -\frac{1}{2n^2}$$

La théorie des perturbations permet de développer l'énergie  $E$  en puissances successives de  $F$ .

L'Hamiltonien de la perturbation par le champ électrique est  $+\vec{F} \cdot \vec{r}$ . Pauli a établi en 1926 [13] l'équivalence des deux opérateurs  $\vec{r}$  et  $+\frac{3}{2}n^2 \vec{A}$  dans un sous-espace de  $n$  fixé : la base de sa démonstration est de former le commutateur de l'Hamiltonien  $H_0$  avec l'opérateur  $\vec{\alpha} = -2\vec{r} - i\{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{p}) - 2\vec{r}^2 \vec{p}\}$  (I.66)

Il vient  $[\vec{\alpha}, H_0] = -3\vec{A} - 4\vec{r} \cdot H_0$  (I.67). Si on se restreint au sous-ensemble d'états de même énergie, les éléments de matrice des opérateurs  $\vec{A}$  et  $\vec{r}$  sont proportionnels, ce qui permet de remplacer l'opérateur  $\vec{r}$  par l'opérateur équivalent :

$$\boxed{\vec{r} \longleftrightarrow -\frac{3\vec{A}}{2E_0} = +\frac{3}{2}n^2 \vec{A} = +\frac{3}{2}n \vec{A}, \quad \text{dans un sous-espace de } n \text{ fixé}} \quad (I.68)$$

Si on utilise la base parabolique  $|n, n_1, n_2, M\rangle$ , les éléments de matrice de  $\vec{A}$  sont diagonaux en  $n_1, n_2, M$ , ce qui permet d'utiliser le premier ordre de la théorie des perturbations pour des niveaux non dégénérés. Le terme correctif d'effet Stark linéaire s'écrit en utilisant

$$E_1 = \frac{3}{2} f n^2 \langle A_z \rangle = \frac{3}{2} f n (n_1 - n_2) \quad (\text{I.69})$$

Cette relation est analogue à la relation classique (I.22) donnée au paragraphe I.2.b.

L'énergie des niveaux du multiplet Stark linéaire de l'atome d'hydrogène est donnée par la relation :

$$E(n, n_1, n_2) = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} f n (n_1 - n_2) \quad (\text{I.70})$$

$n$  nombre quantique principal

$n_1, n_2$  nombres quantiques paraboliques

$$f = \frac{F}{F_c} \text{ avec } F_c = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$$

La dégénérescence dans le multiplet  $n$  est donc partiellement levée : il apparaît  $(2n - 1)$  sous-niveaux équidistants définis par  $(n_1 - n_2)$  donné. La dégénérescence en  $M$  subsiste et chaque sous-niveau est  $n - (n_1 - n_2)$  fois dégénérée.

#### Condition de validité

La théorie des perturbations au premier ordre est valable si l'on peut se restreindre à un sous-espace de valeur de  $n$  fixée, donc si le terme correctif  $E_1$  reste très inférieur à l'écart entre deux niveaux non perturbés  $\Delta E_0 = +\frac{1}{n^3}$ .

La condition de validité s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \text{sous-espace de } n \text{ fixé} &\Leftrightarrow n^5 f \ll 1 \\ &f = \frac{F}{F_c}; F_c = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ V/m} \end{aligned}$$

La plupart des résultats expérimentaux exposés au chapitre IV de ce mémoire concerne des valeurs de  $n$ , voisines de 30. La condition de validité précédente est remplie pour des champs électriques de quelques dizaines de volts par centimètre ( $f n^5 = 1$  pour  $F = 200 \text{ V/cm}$ ).

Quand le champ électrique croît, les multiplets de  $n$  successifs s'interpénètrent.

Les termes d'ordre supérieur à 1 en  $F$ , dans le développement, ne sont plus négligeables. Cependant, compte-tenu de l'existence des constantes du mouvement  $L_z$  et  $M_z$ , deux états  $(E, n_1, M)$  et  $(E', n'_1, M')$  différents ne sont pas couplés par la perturbation  $fz$  : le spectre Stark de l'atome d'hydrogène présente des croisements de niveaux. Notons que l'effet Stark linéaire et le croisement de niveaux sont des propriétés spécifiques de l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique ; elles sont la conséquence de la symétrie particulière du potentiel coulombien qui conduit à la dégénérescence des sous-niveaux  $n_l$  dans un multiplet  $n$  donné en champ nul.

Dans le paragraphe suivant (§ II.2.c), nous examinons quelques exemples de spectres Stark linéaire typiques calculés pour l'atome d'hydrogène afin de les comparer aux spectres équivalents (mêmes valeurs de  $n$ ,  $M$ ,  $F$ , même schéma d'excitation) calculés pour le lithium (§ III.2).

### II.2.c - Exemples de multiplets Stark linéaire calculés pour l'hydrogène

L'étude expérimentale des états de Rydberg d'un atome soumis à des champs externes peut être réalisée en excitant optiquement l'atome à partir d'un état profond et en analysant les spectres d'absorption. Les forces d'oscillateur pour les transitions dipolaires électriques à un photon sont proportionnelles au carré de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique calculé entre la fonction d'onde de l'état initial  $\phi_i$  et celle de l'état final  $\phi_f$  [9].

$$S_{ij} = |(\phi_i | \vec{r} \cdot \hat{e} | \phi_f)|^2 \quad (\text{I.71})$$

$\hat{e}$  désigne le vecteur polarisation du rayonnement excitateur vérifiant  $\vec{r} \cdot \hat{e} = z$  en polarisation  $\Pi$  et  $\vec{r} \cdot \hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy)$  en polarisation  $\sigma^\pm$ .

On peut déduire un certain nombre de règles de sélection en utilisant les propriétés de symétrie des états propres du système et celles de l'opérateur dipolaire  $\vec{d} = q\vec{r}$ .



En présence de champ électrique,  $M$  est un nombre quantique exact ; les états  $\phi_i$  et  $\phi_f$  obéissent donc aux règles de sélection exactes

$$\begin{array}{ll} \Delta M = + 1 & \text{en polarisation } \sigma^+ \\ \Delta M = 0 & \Pi \\ \Delta M = - 1 & \sigma^- \end{array} \quad \text{où } \Delta M = M_f - M_i \quad (\text{I.72})$$

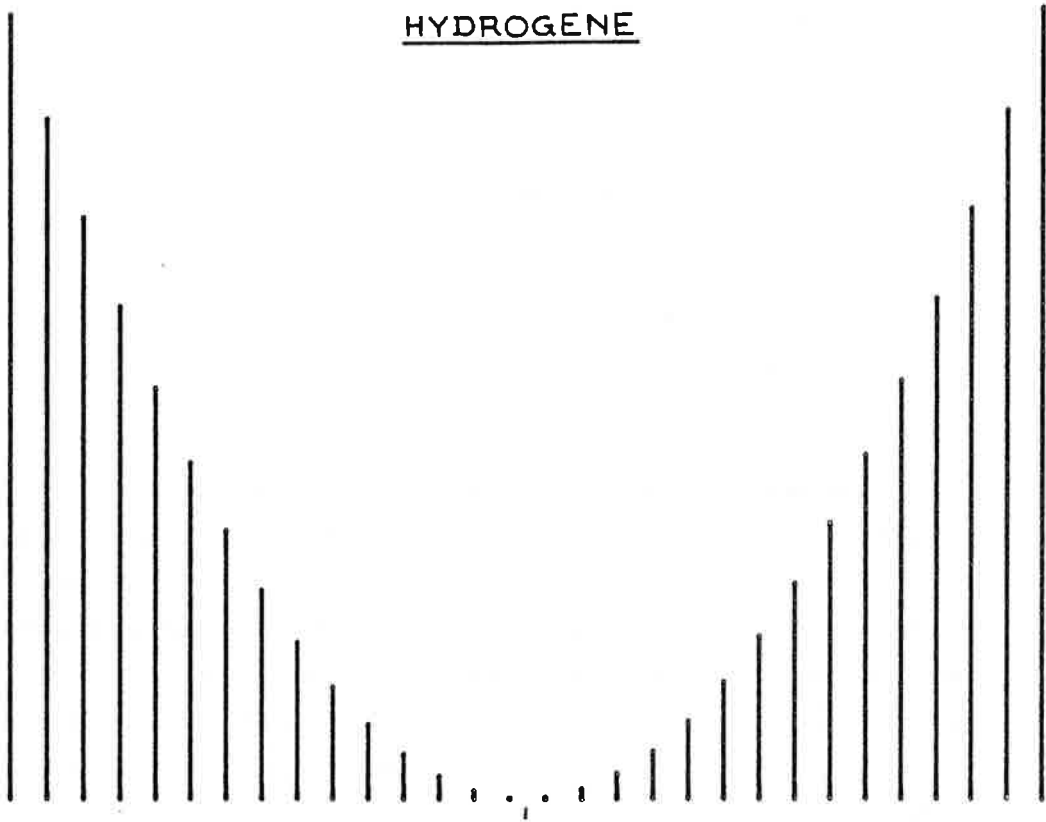
En présence d'un champ électrique, les états propres n'ont pas une symétrie bien définie si bien qu'il n'existe pas d'autre règle de sélection exacte. Cependant, dans les exemples particuliers que nous étudions, il est possible de trouver d'autres propriétés particulières de l'élément de transition  $S_{ij}$ . Ainsi, notre dispositif expérimental nous a permis d'étudier les spectres d'absorption à partir de l'état 2 s de l'atome de lithium. Dans le régime des champs externes faibles, on peut négliger la perturbation apportée à l'état initial  $\phi_i$ . Ce dernier est alors décrit par les nombres quantiques  $n_i = 2$ ,  $l_i = 0$ ,  $M_i = 0$ . L'opérateur dipolaire étant un opérateur tensoriel de rang 1, l'étude des transitions dipolaires électriques à partir de l'état  $\phi_i$  permet de "sonder" les composantes  $l = 1$  dans la fonction d'onde de l'état final. De plus, l'élément de matrice  $S_{ij}$  est une grandeur non diagonale étroitement liée au recouvrement des fonctions d'onde  $\phi_i$  et  $\phi_f$  ; la fonction d'onde  $\phi_i$  est localisée au voisinage immédiat du noyau, si bien que  $S_{ij}$  est très sensible aux propriétés de la fonction  $\phi_f$  dans la région  $|\vec{r}|$  petit.

Les figures I.1.a et I.1.b présentent les spectres d'excitation du multiplet  $n = 30$  par absorption d'un photon à partir de l'état 2 s, calculés pour l'atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique  $F = 50$  V/cm et pour les polarisations  $\Pi$  ( $M = 0$ ) et  $\sigma$  ( $|M| = 1$ ). Dans les deux cas, les spectres comportent des composantes régulièrement espacées, l'intervalle entre deux raies successives étant égal à 3 nf (effet Stark linéaire). La répartition des intensités dans les deux multiplets est fondamentalement différente. Les deux spectres sont symétriques par rapport à  $E_0(n)$ , l'énergie hydrogénoïde du multiplet non perturbé. En polarisation  $\Pi$ , la distribution d'intensité présente un minimum nul pour  $E = E_0(n)$ , par contre, en polarisation  $\sigma$ , on observe un maximum d'intensité au centre de la structure. Ces comportements différents peuvent être interprétés en étudiant les propriétés de symétrie dans une réflexion par rapport au plan  $z = 0$  ( $z \rightarrow -z$ ). L'opérateur transition est un opérateur impair en polarisation  $\Pi$  mais pair en polarisation  $\sigma$ . La fonction d'onde de l'état initial  $l_i = 0$  est symétrique par rapport au plan  $z = 0$ . La fonction d'onde de l'état final  $\phi_f$  ne possède pas en général de propriété définie dans une telle opération. Pour les états  $n_1 > n_2$  ( $n_2 > n_1$ ),  $\phi_f$  est localisée dans le demi espace  $z$  positif ( $z$  négatif) ; pour les états d'énergie  $E$  voisine de  $E_0(n)$ , les deux nombres quantiques paraboliques  $n_1$  et  $n_2$  sont approximativement égaux, si bien que  $\phi_f$  est symétrique dans l'opération  $\zeta \leftrightarrow \eta$  soit  $z \leftrightarrow -z$ . Il en résulte qu'en polarisation  $\Pi$ , la transition  $\phi_i \rightarrow \phi_f$  ( $n_1 = n_2$ ) est rigoureusement interdite.

HYDROGENE

a

M=0



b

M=1

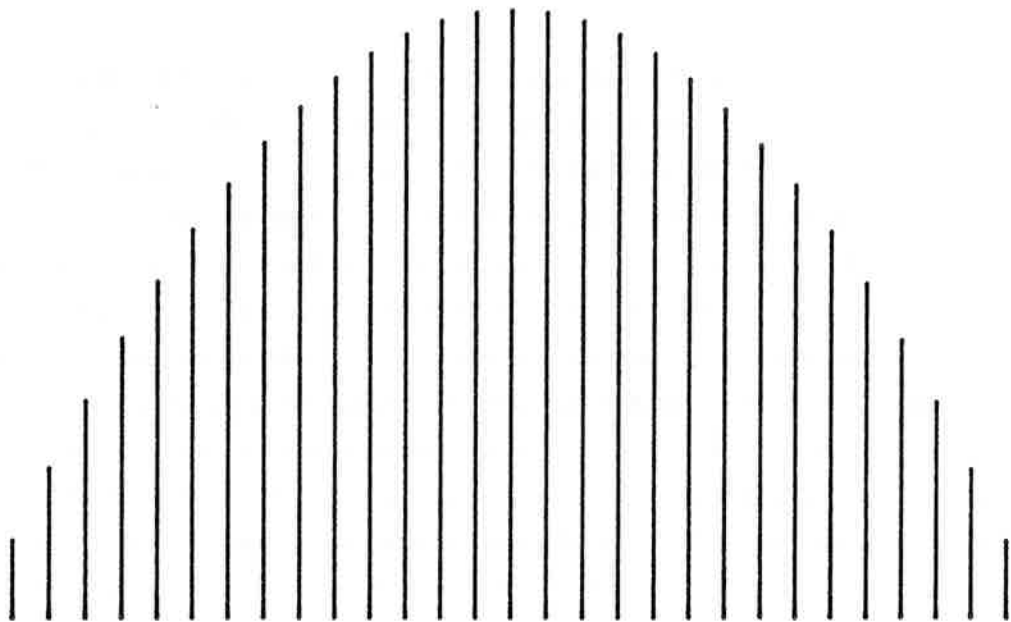


Figure I.1 - Exemples de spectres Stark linéaire calculés par diagonalisation pour l'atome d'hydrogène

a -  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 50$  V/cm

b -  $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $F = 50$  V/cm

Les figures I.1.a et b sont typiques des spectres d'absorption à partir d'un état profond de l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique externe. L'allure générale de ces spectres ne dépend pas des valeurs  $n_1$  et  $n$  si l'intensité du champ électrique est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger la modification due à  $F$  pour l'état initial  $\phi_1$  et les interactions entre multiplets  $n$  différents dans la fonction d'onde de l'état final.

### II.3 - L'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique uniforme

#### II.3.a - Hamiltonien et constantes du mouvement

Avec le choix de la jauge cylindrique, particulièrement bien adaptée aux problèmes en champ magnétique uniforme, le potentiel vecteur  $\vec{A}$  dont dérive le champ magnétique  $\vec{B}$  s'écrit :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{\gamma} \times \vec{r} \text{ en unités atomiques} \quad (\text{I.73})$$

$$\text{avec } \vec{\gamma} = \frac{\vec{B}}{B_c} \text{ et } B_c = 2,35 \cdot 10^5 \text{ teslas}$$

L'Hamiltonien du système s'écrit alors [14] :

$$H_\gamma = \frac{\vec{\Pi}^2}{2} - \frac{1}{r} \quad (\text{I.74})$$

où  $\vec{\Pi}$  est la quantité de mouvement de l'électron, liée à son impulsion  $\vec{p}$  par la relation :

$$\vec{\Pi} = \vec{p} + \vec{A} = \vec{p} + \frac{1}{2} (\vec{\gamma} \times \vec{r}) \quad (\text{I.75})$$

On obtient donc l'expression suivante :

$$H_\gamma = \frac{\vec{p}^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \vec{L} + \frac{1}{8} (\vec{\gamma} \times \vec{r})^2 \quad (\text{I.76})$$

•  $\frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \vec{L}$  est le terme paramagnétique linéaire en B.

•  $\frac{1}{8} (\vec{\gamma} \times \vec{r})^2$  est le terme diamagnétique quadratique en B.

Ici encore, la symétrie sphérique du potentiel coulombien est rompue, seule subsiste la symétrie de révolution autour de l'axe du champ magnétique  $\vec{B}$  (ici l'axe Oz).  $L_z$  est donc une constante du mouvement exacte.

$$[H_\gamma, L_z] = 0$$

Dès lors, il est possible de se placer dans un sous-espace à  $M$  fixé et d'isoler la dépendance en  $e^{iM\phi}$  de la fonction d'onde. Le terme paramagnétique apporte alors une contribution à l'énergie, égale à

$$E_p = + \frac{1}{2} M \gamma = \frac{\hbar\omega_c}{2} M \quad (\text{I.77})$$

en introduisant la fréquence cyclotron

$$\omega_c = - \frac{qB}{m} = 2 \omega_L \text{ MKSA} \quad (\text{I.78})$$

Dans un sous-espace de  $M$  fixé, le terme paramagnétique n'apporte qu'un déplacement global que l'on peut oublier. Ceci dérive du même processus que de se placer dans le référentiel de Larmor en mécanique classique.

Dès lors, nous considérerons donc l'Hamiltonien diamagnétique

$$H_d = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{8} (\vec{\gamma} \times \vec{r})^2 \quad (\text{I.79})$$

L'Hamiltonien  $H_d$  est invariant par renversement du temps : ses valeurs propres ne dépendent que de  $|M|$  et non du signe de  $M$ .

L'Hamiltonien  $H_d$  est invariant par transformation d'inversion  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , la parité totale  $\Pi_t$  est donc une constante du mouvement :

$$[H_d, \Pi_t] = 0 \quad (\text{I.80})$$

Il est aussi invariant par transformation d'inversion  $z \rightarrow -z$ , la parité suivant  $z$ ,  $\Pi_z$  est donc aussi une constante du mouvement

$$[H_d, \Pi_z] = 0 \quad (\text{I.81})$$

$\Pi_z$  et  $\Pi_t$  sont liées par la relation :

$$\Pi_z = (-1)^M \Pi_t \quad (\text{I.82})$$

Les fonctions propres de l'Hamiltonien  $H_d$  sont donc de parité déterminée.

Il n'existe aucune constante exacte du mouvement qui puisse être déduite du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$ , comme dans le cas de l'atome d'hydrogène plongé dans un champ électrique uniforme. Ainsi, l'équation de Schrödinger  $H_d \psi = E_d \psi$  n'a pas encore trouvé de résolution exacte valable quelle que soit l'intensité du champ magnétique, et ne se sépare dans aucun système de coordonnées spatiales.

Il est cependant possible de définir différents régimes selon les valeurs comparées des interactions diamagnétique et coulombienne, comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

### II.3.b - Les différentes zones du diagramme (E, B)

L'Hamiltonien diamagnétique  $H_d$  s'écrit :

$$H_d = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 \quad (\text{I.83})$$

en introduisant la projection  $\vec{\rho}$  du rayon vecteur  $\vec{r}$  sur le plan  $z = 0$  perpendiculaire à  $\vec{B}$ .

Pour un niveau de nombre quantique principal  $n$ , l'énergie de Coulomb s'écrit  $-\frac{1}{2n^2}$  et le rayon de la trajectoire croît comme  $n^2$ , la quantité  $\gamma^2 \rho^2$  varie donc en  $\gamma^2 n^4$ . L'importance relative des interactions coulombienne et diamagnétique permet donc de définir trois zones du diagramme (E, B) ou (n,  $\gamma$ ) :

.  $\gamma n^3 \gg 1$  définit la zone de "champ fort". L'interaction coulombienne est une perturbation par rapport au problème de l'électron libre soumis à un champ magnétique uniforme et statique, c'est-à-dire par rapport au problème complètement résolu de Landau. Le spectre de l'hydrogène s'organise alors en séries de Rydberg convergeant vers les états de Landau [15].

.  $\gamma n^3 \simeq 1$  : c'est la zone intermédiaire, voisine, en énergie, de la limite d'ionisation en champ nul. L'énergie coulombienne et l'énergie diamagnétique sont d'intensité comparable et tout traitement par perturbation est exclu. Un certain nombre d'études théoriques sur cette zone dite de "quasi-Landau" sont actuellement en cours de développement [16].

Les spectres expérimentaux que nous avons obtenus ne couvrent pas les régions de champ fort et de quasi-Landau. Nous ne nous étendrons donc pas ici sur ces sujets théoriques. Le lecteur intéressé pourra consulter avec profit les références [15, 16].

.  $\gamma n^3 \ll 1$  : dans cette zone du diagramme (E, B), le terme d'interaction diamagnétique est une perturbation par rapport à l'Hamiltonien  $H_0$  en champ nul.

On peut alors se restreindre à un sous-espace de valeur de  $n$  fixée, pour appliquer la théorie des perturbations au premier ordre, si la correction diamagnétique en  $\gamma^2 \rho^2$  est faible devant l'écart entre deux multiplets non perturbés  $\Delta E_0 = \frac{1}{n^3}$ , c'est-à-dire si  $\gamma n^{7/2} \ll 1$ . On distingue donc deux régimes :

\*  $\gamma n^{7/2} \simeq 1$  : le terme diamagnétique couple les états de  $n$  différents. C'est la zone de "mélange de  $n$ ".

\*  $\gamma n^{7/2} \ll 1$  : le terme diamagnétique couple les états de 1 différents dans un sous-espace de  $n$  fixé. C'est la zone de "mélange de 1", encore appelée zone de "champs faibles" ou zone diamagnétique.

Nos résultats expérimentaux ont été obtenus avec des valeurs de champ magnétique inférieures à 5 T et pour  $n$  voisin de 30 ( $\gamma n^3 \simeq 0,5$ ). Ils couvrent donc la zone de "champs faibles" et aussi une partie de la zone de "mélange de  $n$ ". Nous allons donc nous intéresser particulièrement à toutes les études théoriques développées dans ces régions.

### II.3.c - La zone diamagnétique du diagramme (E, B)

$\alpha - \gamma n^{7/2} \ll 1$  : zone de champs faibles

L'interaction diamagnétique peut être traitée au premier ordre de la théorie des perturbations dans un sous-espace de  $n$  fixé, dans la zone de champ faible si :

<p>sous-espace de <math>n</math> fixé</p> <p style="text-align: center;"><math>\Leftrightarrow \gamma n^{7/2} \ll 1</math></p> <p style="text-align: center;">avec <math>\gamma = \frac{B}{B_c}</math>, <math>B_c = 2,35 \cdot 10^5</math> T</p>
--

M étant un bon nombre quantique, on peut se placer à l'intérieur d'un sous-espace à n et M donnés pour diagonaliser la matrice d'interaction. Nous devons donc calculer les éléments de matrice, écrits en coordonnées sphériques :

$$\langle n, l, M | \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 | n, l', M \rangle = \frac{\gamma^2}{8} \langle n, l, M | r^2 \sin^2 \theta | n, l', M \rangle \quad (\text{I.84})$$

La partie radiale vaut  $\langle n, l | r^2 | n, l' \rangle$  et peut être calculée analytiquement à partir des expressions des fonctions radiales hydrogénéoïdes. La partie angulaire vaut  $\langle l, M | \sin^2 \theta | l', M \rangle$  et est donc calculable grâce aux relations de compositions des harmoniques sphériques  $Y_l^M$  [7].

L'opérateur  $\rho^2$  étant la combinaison d'un tenseur de rang 2 et d'un tenseur de rang 0, seuls les éléments de matrice vérifiant  $l' = l, l \pm 2$  sont non nuls. On peut donc diagonaliser séparément les états de l pairs et de l impairs, ce qui n'est qu'une manifestation de la conservation de la parité totale  $\Pi_t$ .

La dimension des matrices à diagonaliser est déterminée par le nombre de valeurs de l possibles, ayant la même parité, avec de plus la condition  $|M| \leq l \leq n - 1$ .

Les états propres obtenus sont des combinaisons linéaires des états  $|n, l, M\rangle$ , et sont donc aussi vecteurs propres de l'Hamiltonien sans champ magnétique. On les note  $|n, K, \Pi_t, M\rangle$ , K numérotant les états par valeurs d'énergie décroissantes, c'est-à-dire par valeurs de  $\langle \rho^2 \rangle$  décroissantes. Dans un espace de n, M et  $\Pi_t$  donnés, le spectre d'énergie de l'Hamiltonien diamagnétique  $H_d$  est donc

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{1}{8} \gamma^2 \langle n, K, \Pi_t, M | \rho^2 | n, K, \Pi_t, M \rangle = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2}{8} \langle \rho^2 \rangle_K \quad (\text{I.85})$$

La valeur moyenne de  $\rho^2$  sur l'état  $|n, K, \Pi_t, M\rangle$  étant indépendante de B, l'énergie du niveau K en fonction de  $B^2$  est représentée par une droite de pente  $\frac{1}{8} \frac{1}{B_c^2}$   $\langle \rho^2 \rangle_K$  et le spectre à l'allure générale d'un ensemble de multiplets issus chacun de l'état n en champ magnétique nul (voir figure I.2).

La décomposition des vecteurs propres  $|n, K, \Pi_t, M\rangle$  sur les vecteurs  $|n, l, M\rangle$  s'écrit :

$$|n, K, \Pi_t, M\rangle = \sum_{\substack{l \text{ pair} \\ \text{ou } l \text{ impair}}} a_{l, K}^{M, n} |n, l, M\rangle \quad (\text{I.86})$$

et il n'existe pas de dépendance simple des coefficients  $a_{l, K}^{M, n}$  entre eux.

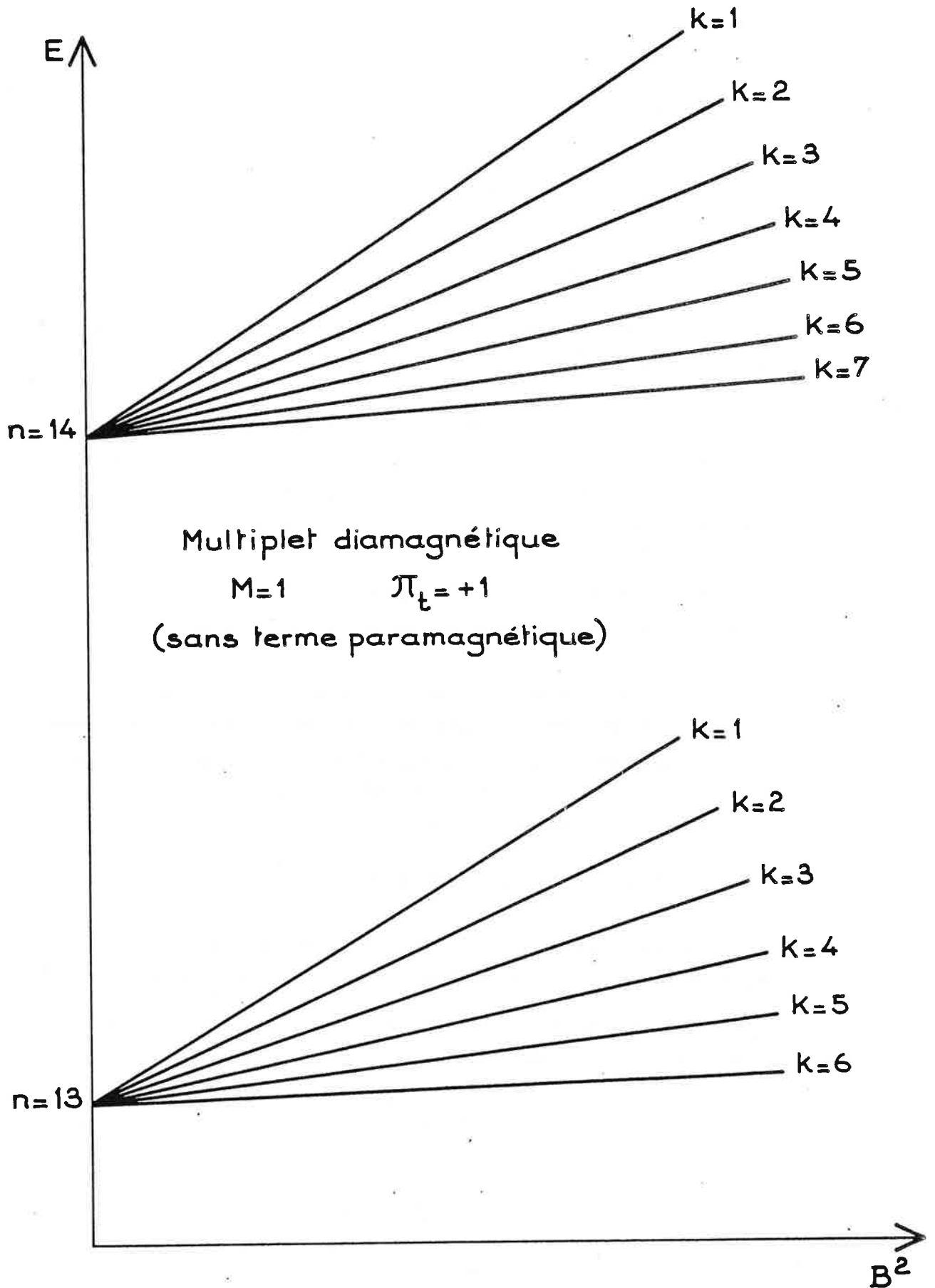


Figure I.2 - Multiplets diamagnétiques

$M = 1, \pi_t = +1, n = 13$  et  $n = 14$  : numérotation  $K$  par ordre d'énergie décroissante



La base  $|n, K, \Pi, M\rangle$  est de plus la seule qui respecte les symétries en champ magnétique faible ; malheureusement, ces fonctions de base ne peuvent être définies que de façon numérique.

Insistons bien sur le fait que  $M$  et  $\Pi_t$  sont des nombres quantiques exacts, que  $n$  n'est qu'un nombre quantique approché, caractéristique des états en champ nul et que  $K$  est une numérotation (Cf. chapitre II).

Une grande partie du chapitre II sera consacrée à la structure du multiplet diamagnétique  $n, M, \Pi_t$  de l'hydrogène à la limite des champs faibles. En effet, en 1981, plusieurs études théoriques sur ce sujet ont vu le jour. En particulier, Solov'ev a mis en évidence l'existence d'une constante du mouvement approchée valable au premier ordre en  $B^2$  dans un sous-espace de  $n$  donné (Cf. paragraphe I.3.b) :

$$\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2 \quad (\text{I.87})$$

(où  $\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz et  $A_z$  sa projection sur la direction du champ magnétique) liée très simplement à l'énergie des niveaux du multiplet diamagnétique  $n, M, \Pi_t$  de l'hydrogène. Cette étude semi-classique et quantique montre l'existence de deux types de niveaux, selon le signe de  $\Lambda$ , correspondant dans l'espace à deux domaines disjoints permettant de localiser le vecteur  $\vec{A}$ , la frontière de ces deux domaines est définie par  $\Lambda = 0$ , indépendamment de  $n$  et de  $B$ . Ceci est une preuve de l'unicité de la structure diamagnétique hydrogénoïde dans le domaine  $(E, B)$  de champs faibles ( $\gamma n^{7/2} \ll 1$ ) (Cf. chapitre II)

$$\beta - \gamma n^{7/2} \simeq 1 \text{ et } \gamma n^3 \ll 1 = \text{zone de "mélange de } n \text{"}$$

Lorsque le champ magnétique est tel que la condition  $\gamma n^{7/2} \ll 1$  cesse d'être vérifiée, mais que  $\gamma n^3 \ll 1$ , tous les niveaux de  $n$  et de  $l$  différents interagissent à condition d'être associés aux mêmes nombres quantiques exacts  $\Pi_t$  et  $M$ . Les multiplets mis en évidence précédemment s'interpénètrent. La seule méthode pour accéder aux paramètres caractéristiques de l'interaction est la diagonalisation de la matrice d'interaction diamagnétique dans une base d'états aussi grande que possible.

Des calculs précis montrent que deux composantes  $K$  de deux multiplets de  $n$  différents ne se croisent pas mais forment un anticroisement de largeur faible. La largeur de ces anticroisements a été étudiée théoriquement [17, 18, 19] dans l'hydrogène pour

des valeurs de  $n$  petites ( $3 < n < 18$  et pour  $n \sim 14$ ,  $B < 50$  T) et des couples de niveaux du type ( $|n, K = 1 \rangle, |n + 1, K_{MAX} \rangle$ ) ou ( $|n, K = 1 \rangle, |n + 1, K_{Moyen} \rangle$ ) ( $K_{moyen}$  représentant le niveau  $K$  central de multiplet  $n + 1$ ). Les calculs montrent alors une dépendance exponentielle en  $e^{-\alpha n}$  de cette largeur,  $\alpha$  étant plus important pour le couple ( $|n, K = 1 \rangle, |n + 1, K_{MAX} \rangle$ ) que pour le couple ( $|n, K = 1 \rangle, |n + 1, K_{Moyen} \rangle$ ). Une extrapolation de la fonction  $e^{-\alpha n}$  pour des valeurs plus élevées de  $n$  ( $\sim 30 - 40$ ) donnent des largeurs d'anticroisement rapidement très petites (inférieures à  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) comparées à la largeur naturelle des niveaux.

Remarque :

La résolution exacte de l'effet Stark de l'atome d'hydrogène (§ II.2) nous a permis de présenter quelques exemples de spectres Stark linéaire (§ II.2.c). Dans le cas du diamagnétisme de l'hydrogène ( $\gamma n^{7/2} \ll 1$ ), l'existence d'une constante du mouvement approchée permet de donner les expressions analytiques des fonctions d'onde, reposant sur les propriétés de symétrie 0 (4) (Cf. § II.1.d.α). Les solutions analytiques ne sont pas utilisables dans la pratique et jusqu'à présent on ne dispose pas d'information concernant les spectres d'absorption pour les multiplets diamagnétiques. Les résultats théoriques du chapitre II de ce mémoire et les spectres expérimentaux du chapitre IV nous permettront de dégager les caractéristiques générales de telles structures.

II.4 - L'atome d'hydrogène en présence de champs magnétique et électrique uniformes et statiques

Dans sa généralité, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H_{\gamma f} = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \vec{L} + \frac{1}{8} (\vec{\gamma} \times \vec{r})^2 + \vec{F} \cdot \vec{r} \quad (\text{I.88})$$

Il n'existe qu'une seule constante du mouvement, l'énergie  $E$  de l'électron quand  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$  ont des directions quelconques.

Dans le cas particulier où les champs électrique et magnétique ont la même direction Oz, la symétrie de révolution autour de cet axe est conservée et  $M$  est un bon nombre quantique. Si on se place dans un espace de  $M$  fixé, le terme paramagnétique  $\frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \vec{L}$  peut être omis. L'Hamiltonien restant étant invariant par renversement du temps, ses valeurs propres ne dépendent que de  $|M|$ .

Le champ électrique mélange les parités des états. Il n'existe donc ici plus aucune séparation en fonctions paires et impaires comme au paragraphe précédent.

Le problème n'est évidemment pas séparable et donc non résolu dans son entier. Le régime des champs faibles parallèles ( $\gamma n^{7/2} \ll 1$  et  $n^5 f \ll 1$ ) fera l'objet d'une partie du chapitre II ; en effet, dans ce cas particulier, les effets diamagnétique et Stark linéaire peuvent être traités perturbativement par rapport à l'Hamiltonien en champ nul, dans un espace de  $n$  et  $M$  donnés. Nous avons alors pu mettre en évidence l'existence d'une constante du mouvement approchée

$$\Lambda_{\beta} = 4 A^2 - 5 A_z^2 + 10 \beta A_z \quad (\text{I.89})$$

valable dans un espace de  $n$  donné au premier ordre en  $B^2$  et  $F$ .

$\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz.

$A_z$  sa projection sur la direction commune des champs  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$ ,  $\beta$  mesure le rapport des interactions diamagnétique et électrique à un facteur multiplicatif près.

L'énergie de chaque niveau du multiplet  $n, M, B, F$  de l'hydrogène est liée très simplement aux valeurs propres de l'opérateur  $\Lambda_{\beta}$ . La structure du multiplet est alors composée de trois types de niveaux selon les valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_{\beta}$ . On peut alors prévoir l'évolution du multiplet diamagnétique (resp. Stark) quand un champ électrique (resp. magnétique) croissant est appliqué (Cf. chapitre II).

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que le cas idéal de l'atome d'hydrogène. Nous allons rappeler quelques propriétés essentielles des atomes alcalins dans le prochain paragraphe.

### III - LES ATOMES ALCALINS

#### III.1 - Atome alcalin non perturbé

Lorsque l'électron externe d'un atome alcalin est excité dans un état de Rydberg, on peut considérer, en première approximation, que son comportement est indépendant de celui des électrons du coeur, on a donc une situation très proche de celle de l'atome d'hydrogène. Cependant, les orbites de petites valeurs du moment cinétique sont très pénétrantes de sorte que le potentiel auquel est soumis l'électron ne peut plus être considéré comme coulombien. Il s'écrit :

$$V(r) = -\frac{1}{r} + V_c(r) \quad (\text{I.90})$$

où  $V_c(r)$  est une correction due aux effets de coeur.

Le potentiel  $V(r)$  possédant la symétrie sphérique,  $(H, L^2, L_z)$  est un E.C.O.C. Le problème se sépare alors en coordonnées sphériques. Les états propres sont définis par  $E, l$  et  $M$ . Puisque  $V(r)$  n'est pas coulombien,  $\vec{A}$  n'est pas une constante du mouvement. Ceci a plusieurs conséquences, lorsque l'on compare à la situation de l'hydrogène :

- . La dégénérescence en  $l$  de la couche d'énergie  $n$  est levée.
- . Le problème ne se sépare plus en coordonnées paraboliques, les nombres quantiques paraboliques  $n_1$  et  $n_2$  ne sont pas définis.
- . La symétrie 0 (4) est brisée puisque  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  ne sont plus des constantes du mouvement.

En fait, les effets de coeur sont bien décrits sur le diagramme des niveaux d'énergie par l'introduction d'un défaut quantique  $\delta(E, l)$  [29]. L'énergie des niveaux  $(n, l)$  s'écrit alors :

$$E_{n, l} = -\frac{1}{2 [n - \delta(E, l)]^2} \text{ soit } E_{n, l} = -\frac{1}{2 n^2} - \frac{\delta(E, l)}{n^3} \text{ pour } n \gg 1 \quad (\text{I.91})$$

Les orbites pénétrantes associées aux petites valeurs du moment cinétique auront les plus forts défauts quantiques et pour  $l > l_{n, c}$ ,  $\delta(E, l)$  est négligeable.

Par exemple pour le lithium :

$$\begin{aligned} \delta_{n, s} &= 0,399 \\ \delta_{n, p} &= 0,053 \\ \delta_{n, l \geq 2} &\text{ est négligeable} \end{aligned} \quad (\text{I.92})$$

Ces niveaux de  $l \geq 2$  peuvent donc être considérés comme dégénérés, ils constituent un multiplet hydrogénéoïde "incomplet" dont le comportement en champ extérieur sera tout à fait analogue à celui que l'on observerait dans le cas de l'hydrogène.

### III.2 - Atome alcalin en présence d'un champ électrique statique et faible

La dégénérescence du multiplet hydrogénéoïde "incomplet"  $n, M (l > l_{n, c})$  est levée. Le champ électrique couple des niveaux dégénérés de parité différente, le multiplet incomplet présente donc un effet Stark linéaire, et les niveaux sont également espacés [1].

Par contre, les niveaux de faible valeur de  $l$  ( $l \leq l_{n,c}$ ) sont non dégénérés en champ nul. Au premier ordre de la théorie des perturbations, la contribution à l'énergie  $\langle n l M | fz | n l M \rangle$  est nulle, l'état  $|n l M\rangle$  ayant une parité définie et l'opérateur  $fz$  étant un opérateur impair. Le premier terme non nul dans le développement de l'énergie du niveau  $n l M$  sera donc le terme du second ordre quadratique en champ.

En première approximation, seuls les niveaux les plus proches et de parité opposée à celle du niveau considéré contribuent à ce terme.

En fait, ce comportement quadratique en champ ne s'observe que pour des états de petite valeur de  $l$  fortement non hydrogénéoïdes et en champ faible. Quand l'intensité du champ  $F$  croît, le déplacement en énergie des composantes extrêmes du multiplet, voisin de  $\frac{3}{2}n^2 F$ , devient comparable à  $\frac{\delta(E, l)}{n^3}$  écart en énergie entre le multiplet incomplet et le niveau à fort caractère non hydrogénéoïde (Cf. éq. I.91). C'est pourquoi dès que

$$F_1 \geq \frac{2}{3} \frac{\delta(E, l)}{n^5} \quad (\text{I.93})$$

le niveau  $nl$  interagit fortement avec les niveaux du multiplet incomplet et présente un effet Stark linéaire.

Par exemple, pour les niveaux  $n = 30$  du lithium, les états  $p$  présentent un effet Stark linéaire dès les faibles champs  $F_p \simeq 7 \text{ V/cm}$ . Par contre, pour les états  $s$ , cette condition est remplie pour  $F_s \simeq 57 \text{ V/cm}$ .

Pour les atomes alcalins, la constante du mouvement  $M_z$  n'existe plus ; or, cette constante impliquait l'existence de croisements de niveaux entre états correspondant à des multiplets  $n$  différents. Par conséquent, pour un atome alcalin, les états de même valeur de  $M$ , qui sont couplés par le potentiel  $V_c(r)$  dû aux électrons du cœur, vont nécessairement s'anticroiser.

Les effets dus au potentiel du cœur  $V_c(r)$  sont particulièrement importants en ce qui concerne les forces d'oscillateur. En effet, la force d'oscillateur dépend fortement de la forme des fonctions d'onde dans la région proche du noyau ; or, celles-ci sont fortement modifiées par la présence du cœur électronique.

LITHIUM

a

 $M=0$ 

b

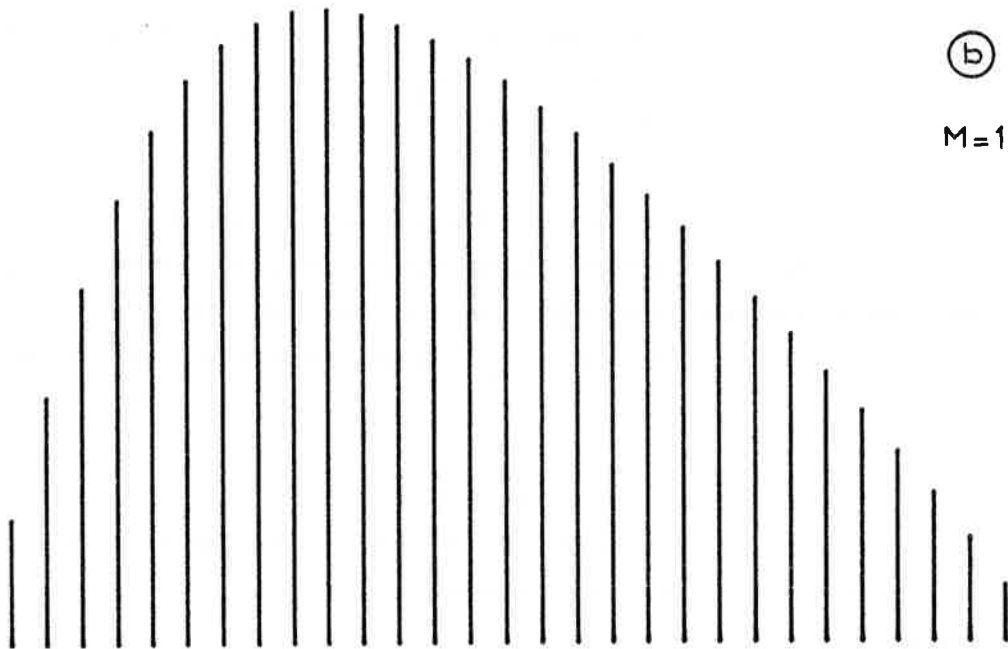
 $M=1$ 

Figure I.3 - Exemples de spectres Stark linéaire calculés par diagonalisation pour l'atome de lithium

a -  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 50$  V/cm

b -  $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $F = 50$  V/cm

Ainsi, les figures L3.a et b présentent les spectres d'excitation du multiplet  $n = 30$  de l'atome de lithium en présence d'un champ électrique  $F = 50$  V/cm et pour des polarisations  $\Pi$  et  $\sigma$ . Ces figures sont à comparer aux figures correspondant à l'hydrogène (figures L1.a et b). En polarisation  $\sigma$ , les deux spectres sont analogues ce qui correspond au fait que les états  $l \geq 1$  du lithium sont quasihydrogénéoïdes. Par contre, en polarisation  $\Pi$ , le caractère non hydrogénéoïde du spectre du lithium est manifeste : pour le champ considéré, l'état  $30s$  n'a pas encore pénétré dans le multiplet : l'effet Stark quadratique se traduit par un faible déplacement du niveau d'énergie  $30s$ , celui-ci étant légèrement repoussé par le "multiplet incomplet"  $n = 30$ . Le "multiplet incomplet" voit sa dégénérescence levée par effet Stark linéaire : les 29 composantes sont équidistantes en première approximation et l'étendue en énergie de la structure est voisine de l'écart entre les niveaux non perturbés  $n = 30$  et  $n = 31$ .

Les effets non coulombiens  $V_c(r)$  modifient de façon spectaculaire la distribution des intensités dans la structure. La composante "30s" capte la quasi totalité de l'intensité des transitions et la répartition des intensités dans le "multiplet incomplet" s'inverse : au lieu d'un minimum au centre, on observe maintenant un maximum dans le lithium, le "multiplet incomplet"  $M = 0$  a une structure très voisine de celle du multiplet hydrogénéoïde  $M = 1$  [21].

### III.3 - Atome alcalin en présence d'un champ magnétique uniforme

L'interaction diamagnétique, associée à un opérateur pair, contribue dès le premier ordre de la théorie des perturbations à l'énergie de tout niveau qu'il soit dégénéré ou non, et la variation de l'énergie des niveaux croît comme  $B^2$ . A champ magnétique faible, pour un niveau  $nl$  de caractère non hydrogénéoïde prononcé ( $l \leq l_{n,c}$ ), on peut appliquer la théorie des perturbations non dégénérées valable tant que la perturbation diamagnétique reste plus faible que l'écart entre le niveau  $nl$  considéré et le niveau le plus proche de même parité  $n'l'$

$$\frac{\gamma^2 n^4}{8} \ll \frac{|\delta(E, l) - \delta(E', l')|}{n^3} \quad (\text{I.94})$$

Les niveaux de valeur de  $l$  élevée ( $l > l_{n,c}$ ) sont dégénérés en l'absence de champ magnétique et en champ magnétique faible on peut appliquer la théorie des perturbations dégénérées à l'ensemble des niveaux du "multiplet incomplet" (voir la zone I de la figure I.4).

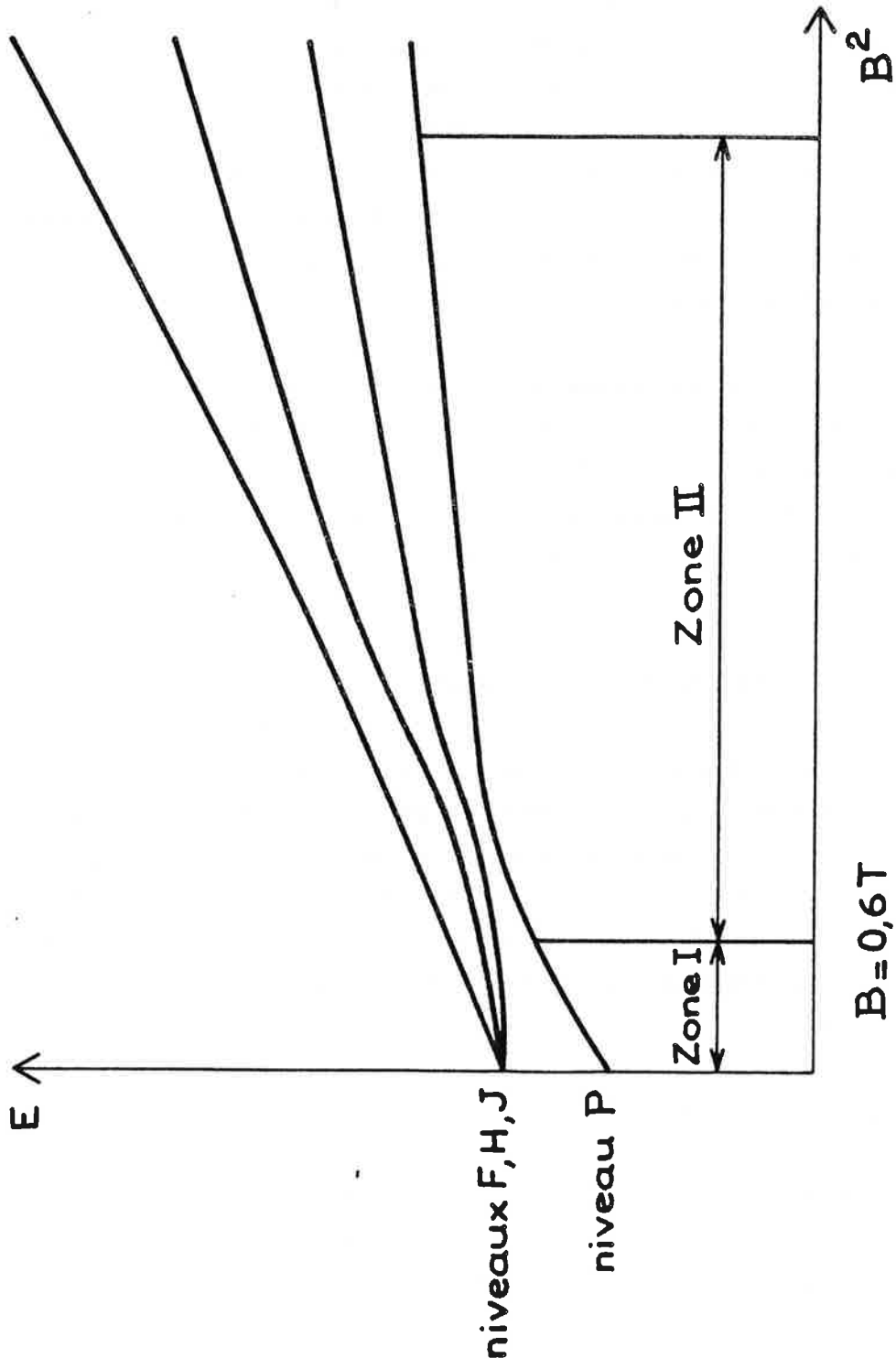


Figure I.4 - Influence du défaut quantique de l'état np sur la structure du multiplet diamagnétique n, M, impair du lithium



Pour une intensité plus élevée du champ magnétique, le déplacement des niveaux dû à l'effet diamagnétique devient comparable à l'écart en énergie entre deux niveaux de même parité qu'il soit isolé ou appartienne au multiplet incomplet. On doit alors diagonaliser la matrice d'interaction sur l'ensemble des niveaux de  $n$  fixé.

Dans le cas du lithium, les états impairs ont un très faible caractère non hydrogénoïde, compte tenu de la valeur de  $\delta_p$ . Pour les niveaux  $n = 30$ , le multiplet impair est complet dès que l'intensité du champ magnétique devient supérieure à  $B \simeq 0,6$  T (voir la zone II de la figure I.4).

Par contre, pour les états  $M = 0$  pairs, les effets dus au coeur sont très importants ; le niveau  $30s$  ne rejoint le "multiplet incomplet"  $n = 30$  que pour des champs supérieurs à 2 T.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, la synthèse des résultats généraux du problème de l'atome d'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique extérieurs uniformes et statiques, nous a permis de définir la zone dite de champs faibles qui correspond dans le diagramme (Energie, champs) au domaine :

$$\gamma n^{7/2} \ll 1 \text{ où } \gamma = \frac{B}{B_c} \quad B_c = 2,35 \cdot 10^5 \text{ T}$$

$$\text{et } f n^5 \ll 1 \text{ où } f = \frac{F}{F_c} \quad F_c = 5,14 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$$

où  $n$  est le nombre quantique principal associé à un état d'énergie dégénéré non perturbé.

L'étude présentée dans ce mémoire est consacrée à l'analyse du régime des champs faibles et parallèles pour un atome alcalin : le lithium. Dans ce domaine, les effets dus aux champs externes et les effets dus aux électrons de coeur peuvent être pris en compte simultanément en diagonalisant l'Hamiltonien total sur une base de dimension finie.

Les spectres Stark des atomes alcalins ont déjà donné lieu à de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques. Ceci est étroitement lié au fait que la résolution du problème Stark peut être menée à bien de façon numérique exacte dans le cas de l'hydrogène, et de façon très précise, dans le cas des alcalins [3]. Par la suite, nous ne reviendrons pas sur ces études.

Signalons simplement que, dans notre cas, l'intensité du champ électrique est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les phénomènes d'ionisation et ne garder que les termes du premier ordre en  $F$ .

Par contre, l'étude du diamagnétisme de l'hydrogène en champ faible a donné lieu, ces dernières années, à de multiples développements théoriques, tous centrés sur l'existence de la constante du mouvement approchée  $A$ . Nous allons détailler ces théories dans le chapitre suivant, car ces résultats seront très largement exploités dans l'analyse des spectres expérimentaux. Puis, nous généraliserons cette étude au problème de l'atome d'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique parallèles, là encore dans le régime des champs faibles. Cette partie originale de notre exposé nous permettra de mettre en évidence la constante du mouvement approchée  $\Lambda_\beta$  et de dégager les principales propriétés des spectres.

CHAPITRE II

LES DEVELOPPEMENTS THEORIQUES DU PROBLEME DE L'ATOME  
D'HYDROGENE SOUMIS A DES CHAMPS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE  
STATIQUES ET PARALLELES A LA LIMITE DES CHAMPS FAIBLES. CAS  
DES ATOMES ALCALINS.

MEMORANDUM

TO : SAC, [illegible]

FROM : [illegible]

SUBJECT: [illegible]

## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'atome d'hydrogène soumis à des champs magnétique  $\vec{B}$  et électrique  $\vec{F}$  uniformes et statiques à la limite des champs faibles et dans le cas où  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$  sont parallèles à l'axe Oz. La symétrie de révolution du problème autour de la direction commune des champs implique l'existence d'une constante exacte du mouvement :  $L_z$ , projection du moment angulaire total  $\vec{L}$  sur l'axe Oz. Il est alors possible de se restreindre à un sous-espace de nombre quantique azimuthal M donné. En négligeant tous les effets relativistes, et en considérant le noyau de l'atome d'hydrogène ponctuel, de masse infinie et placé à l'origine des coordonnées, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\gamma}{2} L_z + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + fz$$

où  $\vec{p}$  est l'impulsion de l'électron

$\vec{r}$  le rayon vecteur définissant sa position

$\vec{\rho}$  la projection de  $\vec{r}$  sur le plan  $z = 0$

$$\gamma = \frac{B}{B_c} \text{ où } B_c = 2,35 \cdot 10^5 \text{ T}$$

$$f = \frac{F}{F_c} \text{ où } F_c = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ V/m.}$$

Dans un sous-espace de M fixé, le terme paramagnétique  $M \frac{\gamma}{2}$  n'apporte qu'un déplacement global de l'énergie que nous ignorons dans la suite. Nous introduisons donc l'Hamiltonien

$$H_{\gamma, f} = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + f \cdot z$$

L'Hamiltonien  $H_0 = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}$  est celui du problème de Coulomb pur, il conduit aux états d'énergie

$$E_0 = -\frac{1}{2n^2}$$

où n est le nombre quantique principal.

Se placer à la limite des champs faibles signifie considérer le terme d'interaction diamagnétique  $\frac{\gamma^2}{8} \rho^2$  et le terme d'interaction électrique  $+ fz$  comme des perturbations par rapport à  $H_0$ . Ceci conduit à restreindre l'étude au domaine du diagramme (énergie, champs) défini par les deux conditions (Ch. I)

$$n \text{ fixé} \Leftrightarrow \gamma n^{7/2} \ll 1 \text{ et } f n^5 \ll 1$$

Typiquement, pour  $n = 30$ , l'approximation n'est plus valable pour  $B > 1 \text{ T}$  et  $F > 50 \text{ V/cm}$ .

La théorie des perturbations appliquée au sous-espace des états dégénérés de  $n$  et  $M$  donnés lève la dégénérescence des niveaux.

. Dans le cas où  $F = 0$ , la parité totale reste un nombre quantique exact.

L'énergie des niveaux du multiplet diamagnétique varie alors linéairement en  $B^2$  (Ch. I, II.3) avec des pentes positives proportionnelles à  $\langle \rho^2 \rangle$ .

. Dans le cas où  $B = 0$ , la parité n'est plus conservée. L'énergie des niveaux du multiplet varie proportionnellement à  $F$  (Ch. I, II.2), les pentes positives ou négatives étant égales au moment dipolaire électrique permanent induit par effet Stark linéaire.

. Dans le cas général, il y a compétition entre effet Stark linéaire et diamagnétisme, l'intensité relative de ces deux interactions étant donnée par le paramètre  $\beta$  proportionnel à  $f/n^2\gamma^2$  et pouvant prendre une valeur quelconque.

Depuis 1981, un certain nombre de théories relatives au problème de Coulomb, à la limite des champs faibles, ont été développées. En effet, dans le cas du diamagnétisme pur ( $F = 0$ ), une étude numérique par diagonalisation, réalisée par Zimmerman, Kash et Kleppner [17] montre que, lorsque  $B$  croît, les niveaux de l'hydrogène s'anticroisent très faiblement ; de plus, la taille des anticroisements décroît exponentiellement quand  $n$  croît. L'observation de ces croisements presque exacts a été interprétée par ces mêmes auteurs, ainsi que par Delande et Gay [19], comme preuve de l'existence d'une symétrie approchée cachée. Par un raisonnement classique, Solov'ev a montré que l'intégrale du mouvement correspondante a pour expression  $\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2$  (où  $\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz). Cette constante du mouvement n'est valable que dans la limite des champs magnétiques faibles, c'est-à-dire qu'elle permet d'étudier la perturbation apportée aux trajectoires de même énergie  $E_0$  par l'interaction diamagnétique à un terme en  $B^4$  près. L'existence de trois constantes du mouvement permet de formuler les règles de quantification semi-classiques de Bohr-Sommerfeld conduisant à une description quantitative des spectres diamagnétiques. Etendant cette analyse à l'étude du problème quantique, Solov'ev a de plus montré que l'opérateur  $\hat{\Lambda}$  commute avec l'Hamiltonien total du système dans un sous-espace de  $n$  quelconque fixé.

Le multiplet diamagnétique  $n, M, \Pi, B$  de l'hydrogène est alors composé de deux types de niveaux, caractérisés par le signe des valeurs propres de l'opérateur  $\hat{A}$  et correspondant dans l'espace à deux domaines de présence du vecteur  $\vec{A}$ , qui ne se recouvrent pas.

Cette conclusion, extrêmement importante pour la compréhension du diamagnétisme, est largement commentée dans le premier paragraphe de ce chapitre, consacré au travail de Solov'ev. Le deuxième paragraphe regroupe un certain nombre d'études relatives à la théorie des groupes. En particulier, nous décrivons la démarche d'Herrick qui conduit à la séparation effective de l'Hamiltonien diamagnétique de l'hydrogène sur l'hypersphère de Fock dans l'espace des moments, ceci montre l'existence de deux symétries approchées différentes, adaptées à la description des états d'énergie extrême dans le multiplet diamagnétique et permet de classer les états en deux groupes, par une analyse totalement différente de celle de Solov'ev.

Les deux premiers paragraphes se rapportent au diamagnétisme pur ; nous envisageons par la suite le cas où un champ électrique statique est appliqué parallèlement au champ magnétique.

Le troisième paragraphe est consacré à l'étude de Braun et Solov'ev : la diagonalisation de la perturbation totale (Stark et diamagnétique), dans un sous-espace des états de même  $n$  de l'hydrogène, conduit à une équation aux valeurs propres, récurrente à trois termes ; Celle-ci peut se mettre sous la forme d'une équation de Schrödinger qui décrit un mouvement à une dimension suivant la variable discrète  $k = n_1 - n_2$  ( $n_1$  et  $n_2$  nombres quantiques paraboliques) et qui peut être traitée par la méthode W.K.B.. Braun et Solov'ev montrent que les conditions habituelles de quantification semi-classique W.K.B. associées au fait que la variable  $k$  soit discrète, entraînent l'existence de deux potentiels  $U_k^+$  et  $U_k^-$  qui limitent supérieurement et inférieurement la région d'énergie admissible.

L'étude des fonction  $U_k^+$  conduit ces auteurs à définir trois classes de niveaux pour une valeur de  $\beta$  donnée, et à prévoir leurs évolutions quand  $\beta$  varie : les cas  $\beta = 0$  (diamagnétisme pur) et  $\frac{1}{\beta} = 0$  (interaction électrique pure) sont en particulier analysés.

Une extension de la méthode W.K.B. discrète, permettant l'analyse du diamagnétisme des atomes alcalins, a aussi été présentée par Braun. Elle permet de dégager des propriétés très intéressantes du spectre de l'atome de lithium en champ magnétique.

Dans le quatrième paragraphe, nous montrons que l'on peut prolonger l'étude de Solov'ev relative au diamagnétisme pur, dans le cas où l'atome d'hydrogène est soumis simultanément à un champ magnétique  $\vec{B}$  et à un champ électrique  $\vec{F}$  parallèles. L'existence d'une constante approchée du mouvement  $\Lambda_\beta = 4 A^2 - 5 (A_z - \beta)^2 + 5 \beta^2$ , valable à la limite des champs faibles (sous-espace de  $n$  fixé) et constante aux termes en  $B^4$  et  $F^2$  près, conduit à la séparation des états en trois classes différentes. L'application des règles de quantification de Bohr-Sommerfeld permet d'obtenir les valeurs des énergies des niveaux d'un multiplet de l'atome d'hydrogène en champs faibles, pour une valeur donnée de  $\beta$ . Il est alors possible d'étudier l'évolution des énergies des niveaux dans un multiplet Stark perturbé par un champ magnétique faible ( $\frac{1}{\beta}$  variant de 0 à quelques unités) ou pour un multiplet diamagnétique perturbé par un champ électrique faible ( $\beta$  variant de 0 à quelques unités). Les diagrammes donnant l'énergie des niveaux en fonction de  $1/\beta$  ou  $\beta$ , ainsi obtenus, sont relatifs à l'hydrogène, nous les commentons dans le détail, d'autant plus que nous les comparerons, dans le quatrième chapitre, aux diagrammes similaires issus de nos résultats expérimentaux sur le lithium.

L'ensemble des résultats théoriques du quatrième paragraphe confirme ceux de Braun et Solov'ev (§ III).

NOTE :

Dans tous le chapitre II, nous envisagerons plus particulièrement le cas  $M = 0$ . Toutes les expressions sont données en unités atomiques.



I Solov'ev : la constante approchée  $\Lambda$  du diamagnétisme de l'hydrogène [22]

### I.1 - Approche classique

Pour l'atome d'hydrogène isolé, les trajectoires périodiques classiques de l'électron sont les ellipses de Kepler dont les paramètres sont liés aux constantes du mouvement (l'énergie  $E_0$  négative, le moment cinétique classique  $\vec{L}$  et le vecteur de Runge-Lenz classique  $\vec{A}$ ). Le plan de l'orbite est perpendiculaire à  $\vec{L}$ , la direction de  $\vec{A}$  représente celle du grand axe de l'ellipse, il est dirigé vers l'apogée et son module est lié à l'excentricité  $\epsilon$  par la relation :

$$\epsilon = |\vec{A}| \quad (\text{II.1})$$

L'énergie totale  $E_0$  est égale à (éq. I.6)

$$E_0 = -\frac{1}{2b} = \frac{\epsilon^2 - 1}{2L^2} \quad (\text{II.2})$$

(où  $b$  est la longueur du demi-grand axe de l'ellipse).

A une énergie  $E_0$  donnée, correspondent plusieurs trajectoires elliptiques de même grand axe  $2b$ , mais d'excentricité  $\epsilon$  et de moment angulaire  $\vec{L}$  différents.

En présence de champ magnétique, on tient compte facilement du terme paramagnétique en se plaçant dans le référentiel de Larmor où les forces de Coriolis et de Lorentz se compensent exactement. Dans ce référentiel apparaît la force diamagnétique quadratique en  $B$  dont l'expression est

$$\vec{F}_d = -\frac{1}{4} \gamma^2 \vec{\rho} \quad (\text{II.3})$$

Elle rompt la supersymétrie de l'interaction coulombienne, même à champ très faible.

Dans le référentiel de Larmor, la trajectoire n'est plus rigoureusement elliptique ; cependant, tant que la force diamagnétique est faible devant la force coulombienne, on peut séparer la description du mouvement de l'électron en un mouvement rapide et un mouvement lent. On peut alors supposer que la trajectoire reste une ellipse dont les paramètres (excentricité, direction du grand axe, plan de l'ellipse)

évoluent lentement dans le temps, c'est-à-dire qu'ils ne varient de manière appréciable que pendant des intervalles de temps correspondant à plusieurs révolutions de l'électron sur son orbite [22].

Les équations d'évolution de  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  s'écrivent en appliquant la théorie des perturbations à un problème classique (approximation séculaire) [22].

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= -\omega^2 \vec{r} \times \vec{\rho} \\ \frac{d\vec{A}}{dt} &= -\omega^2 \left\{ (\vec{r} \times \vec{\rho}) \times \vec{p} + (\vec{r} \times \vec{p}) \times \vec{\rho} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{avec } \omega = \frac{\gamma}{2} (u \cdot a) \text{ (éq. L77)}$$

Remarquons que l'on retrouve ici le fait que  $L_z$  est une constante du mouvement alors que  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  n'en sont plus. Cependant,  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  varient peu durant la période de rotation de l'électron sur l'ellipse, ainsi les membres de droite des équations (II.4) peuvent être moyennés sur cette période en considérant  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  comme constantes au premier ordre (moyennes séculaires).

On obtient alors les équations d'évolution des composantes de  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$ . On peut construire deux invariants approchés, valables au quatrième ordre en B près :

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{d}{dt} \left\langle \frac{L^2}{1 - A^2} \right\rangle = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \Lambda \rangle = \frac{d}{dt} \langle 4 A^2 - 5 A_z^2 \rangle = 0 \quad (\text{II.6})$$

Solov'ev a ainsi mis en évidence trois constantes du mouvement pour le problème du diamagnétisme de l'hydrogène :

.  $L_z$  : constante du mouvement exacte, liée à l'invariance par rotation autour de l'axe Oz.

. Q : constante du mouvement approchée (à  $B^4$  près), égale au demi-grand axe de l'ellipse. Elle est liée à l'énergie non perturbée  $E_0$  par la relation

$$Q = -\frac{1}{2 E_0} \quad (\text{II.7})$$

.  $\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2$  : constante du mouvement approchée à un terme en  $B^4$  près. Elle n'a pas de signification physique évidente.

Au premier ordre de la théorie des perturbations, le potentiel d'interaction diamagnétique  $V = \frac{1}{8} \gamma^2 \rho^2$  doit être moyenné sur une période de révolution de l'électron sur son orbite, l'énergie  $E_\gamma$  s'écrit alors :

$$E_\gamma = E_0 + \frac{\gamma^2}{8} \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{II.8})$$

Au cours de la déformation de l'ellipse,  $\langle \rho^2 \rangle$  reste constante et on peut montrer que [2] :

$$\langle \rho^2 \rangle = -\frac{1}{4 E_0} \left( -\frac{\Lambda}{2 E_0} + L_z^2 - \frac{1}{2 E_0} \right) \quad (\text{II.9})$$

L'énergie s'écrit alors :

$$E_\gamma = E_0 - \frac{\gamma^2}{32 E_0} \left( -\frac{\Lambda}{2 E_0} + L_z^2 - \frac{1}{2 E_0} \right) \quad (\text{II.10})$$

Dans un modèle semi-classique, on quantifie les observables  $E_0$ ,  $L_z$  et  $\Lambda$  en y associant les valeurs propres  $-\frac{1}{2 n^2}$ ,  $M$  et  $\Lambda_K$  ( $n$  nombre quantique principal,  $M$  nombre quantique azimuthal), l'expression de l'énergie devient :

$$E_\gamma = -\frac{1}{2 n^2} + \frac{\gamma^2}{16} n^2 (n^2 + M^2 + n^2 \Lambda_K) \quad (\text{II.11})$$

avec  $\gamma = \frac{B}{B_c}$  ;  $B_c = 2,35 \cdot 10^5 \text{ T}$

Dans le cas particulier où  $M = 0$

$$E_\gamma = -\frac{1}{2 n^2} + \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_K) \quad (\text{II.12})$$

## I.2 - Approche quantique

On se place dans la limite des champs magnétiques faibles. L'Hamiltonien  $H_\gamma$  de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$H_\gamma = H_0 + H_D \quad (\text{II.13})$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène non perturbé et  $H_D$  l'Hamiltonien diamagnétique de perturbation.

$$H_D = \frac{\gamma^2}{8} \hat{\rho}^2 \quad (\text{II.14})$$

La théorie des perturbations au premier ordre conduit à la diagonalisation de  $H_D$  dans un sous-espace d'états dégénérés de  $n$  fixé. Si on choisit la base des coordonnées sphériques, il faut calculer les éléments de matrice :

$$\langle n, l, M | \hat{\rho}^2 | n, l', M \rangle$$

La mise en évidence dans l'étude classique de la constante approchée du mouvement  $\Lambda$  conduit, dans l'approche quantique, à introduire l'opérateur  $\hat{\Lambda} = 4 \hat{A}^2 - 5 \hat{A}_Z^2$  où  $\hat{A}$  est l'opérateur quantique correspondant au vecteur de Runge-Lenz non réduit. L'opérateur  $\hat{\Lambda}$  commute avec l'Hamiltonien  $H_0$  car  $\hat{A}$  est une intégrale exacte du problème de Coulomb.

$$[H_0, \hat{\Lambda}] = 0 \quad (\text{II.15})$$

Cette relation implique que  $\hat{\Lambda}$  n'a d'élément de matrice non nul que dans un sous-espace de fonctions d'onde hydrogénoïdes à  $n$  et  $M$  fixés.

On peut démontrer la relation :

$$\langle n, l, M | \hat{\rho}^2 | n, l', M \rangle = \langle n, l, M | \frac{n^2}{2} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda}) | n, l', M \rangle \quad (\text{II.16})$$

Ces éléments de matrice sont non nuls si  $l' = l, l \pm 2$  (parité fixée). Les deux opérateurs  $\hat{\rho}^2$  et  $\frac{n^2}{2} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda})$  sont donc équivalents dans un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés,  $n$  étant quelconque.

$$\text{Il en résulte que } [H_D, \hat{\Lambda}] = 0 \quad (\text{II.17})$$

L'opérateur  $\hat{\Lambda}$ , qui commute avec  $H_\gamma$ , est donc une intégrale du mouvement dans un sous-espace de  $n$  donné.

Néanmoins, c'est une intégrale du mouvement approchée, valable si l'on néglige les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 de la théorie des perturbations. En effet, les termes du type

$$\sum_{n \neq n'} \frac{\langle n, l, M | H_D | n', l', M \rangle \langle n', l', M | H_D | n, l, M \rangle}{\Delta E_{n n'}}$$

qui sont proportionnels à  $\gamma^4$  donc  $B^4$  ne sont pas nuls. Par contre, le terme du second ordre analogue, obtenu en remplaçant  $H_D$  par son expression fonction de  $\hat{\Lambda}$  (éq. II.16), est identiquement nul car  $\hat{\Lambda}$  commute avec  $H_0$ .

Ainsi, dans un sous-espace de  $n$  fixé, et en négligeant les termes en  $B^4$ , l'énergie s'écrit :

$$E_\gamma = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^2}{16} (n^2 + 3 + M^2 + n^2 \Lambda_K) \quad (\text{II.18})$$

Remarque :

$K$  n'est pas un nombre quantique, c'est simplement une numérotation des états d'énergie de  $n$ ,  $M$  et parité fixés. Le numéro  $K = 1$  est donné à l'état d'énergie maximale (Cf. chapitre I).

### I.3 - Description qualitative de la structure du multiplet diamagnétique ( $n$ , $M$ , $\Pi_l$ , $B$ ) de l'hydrogène

Le vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  est un paramètre essentiel pour décrire la forme des trajectoires de l'électron ; aussi l'existence de l'invariant  $\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2$  permet d'apporter de multiples informations sur celles-ci.

Dans la suite, nous utiliserons trois expressions pour  $\Lambda$  :

. La première fait intervenir le carré du module de  $\vec{A}$  et sa composante suivant l'axe  $Oz$  du champ magnétique

$$\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2 \quad (\text{II.20})$$

. En désignant par  $A_{\perp}$ , la composante de  $\vec{A}$  dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz du champ magnétique, on obtient :

$$\Lambda = 4 A_{\perp}^2 - A_z^2 \quad (\text{II.21})$$

. Enfin, si  $\theta$  est l'angle entre l'axe Oz du champ magnétique et le vecteur  $\vec{A}$ ,  $\Lambda$  peut être mis sous la forme :

$$\Lambda = A^2 (4 - 5 \cos^2 \theta) \quad (\text{II.22})$$

$\Lambda$  étant constante (aux termes en  $B^4$  près), la relation (II.21) indique que les déformations, lentes, de la trajectoire elliptique sont telles que l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace sur un hyperboloïde de révolution centré à l'origine et ayant pour axe la direction de  $\vec{B}$ . Le point fondamental est que suivant le signe de  $\Lambda$ , cet hyperboloïde n'a pas le même aspect :

. si  $\Lambda$  est négatif (figure II.1.a), il présente deux nappes symétriques (a et b) par rapport au plan  $z = 0$ ,

. si  $\Lambda$  est positif (figure II.1.b), il est composé d'une nappe unique c.

La condition aux limites entre ces deux situations est obtenue pour la valeur nulle de  $\Lambda$  soit, d'après (II.22) :

$$\cos^2 \theta_0 = \frac{4}{5} \text{ ou } \cotg \theta_0 = 2 \quad (\text{II.23})$$

(soit  $\theta_0 = 26,5^\circ$ ).

La relation (II.23) définit dans l'espace un double cône  $\Omega$ , asymptote aux nappes a, b, c (Cf. figure II.1 où  $\Omega$  est représenté en pointillés).

La condition  $\cotg \theta_0 = 2$  est universelle, elle est indépendante de l'énergie de l'électron, c'est-à-dire du nombre quantique principal  $n$ , et de la valeur du champ magnétique. Ainsi, on peut déjà prévoir, que tant que l'on reste dans la limite des champs faibles ( $\gamma n^{7/2} \ll 1$ ), les multiplets diamagnétiques de  $n$  quelconque ont une structure similaire, nous allons largement développer cette idée dans la suite.

D'après l'expression (L6) (chapitre I § I.1), les modules de  $\vec{A}$  et  $\vec{L}$  sont liés par la relation

$$A^2 = 1 - \frac{L^2}{n^2} \quad (\text{II.24})$$

La relation quantique analogue est la suivante :  $A^2 = 1 + 2 H_0 (L^2 + 1)$ .

Le module de  $\vec{L}$  est toujours supérieur au module de sa composante suivant l'axe Oz, ainsi la relation (II.24) implique l'inégalité

$$A^2 \leq 1 - \frac{M^2}{n^2} \quad (\text{II.25})$$

Le vecteur  $\vec{A}$  est donc contenu dans une sphère de rayon égal à  $\sqrt{1 - \frac{M^2}{n^2}}$ , centrée à l'origine. Cette nouvelle condition délimite sur les nappes a, b et c les régions sur lesquelles l'extrémité de  $\vec{A}$  peut se déplacer (Cf. figure II.1).

L'existence d'une borne supérieure pour le module de  $\vec{A}$  a une autre conséquence : les valeurs de  $\Lambda$  sont elles aussi bornées. D'après (II.22) :

$$-1 + \frac{M^2}{n^2} \leq -A^2 \leq \Lambda \leq 4 A^2 \leq 4 \left(1 - \frac{M^2}{n^2}\right) \quad (\text{II.26})$$

Les valeurs extrémales de  $\Lambda$  sont obtenues pour  $M = 0$ , ainsi  $\Lambda$  appartient à l'intervalle  $[-1, +4]$

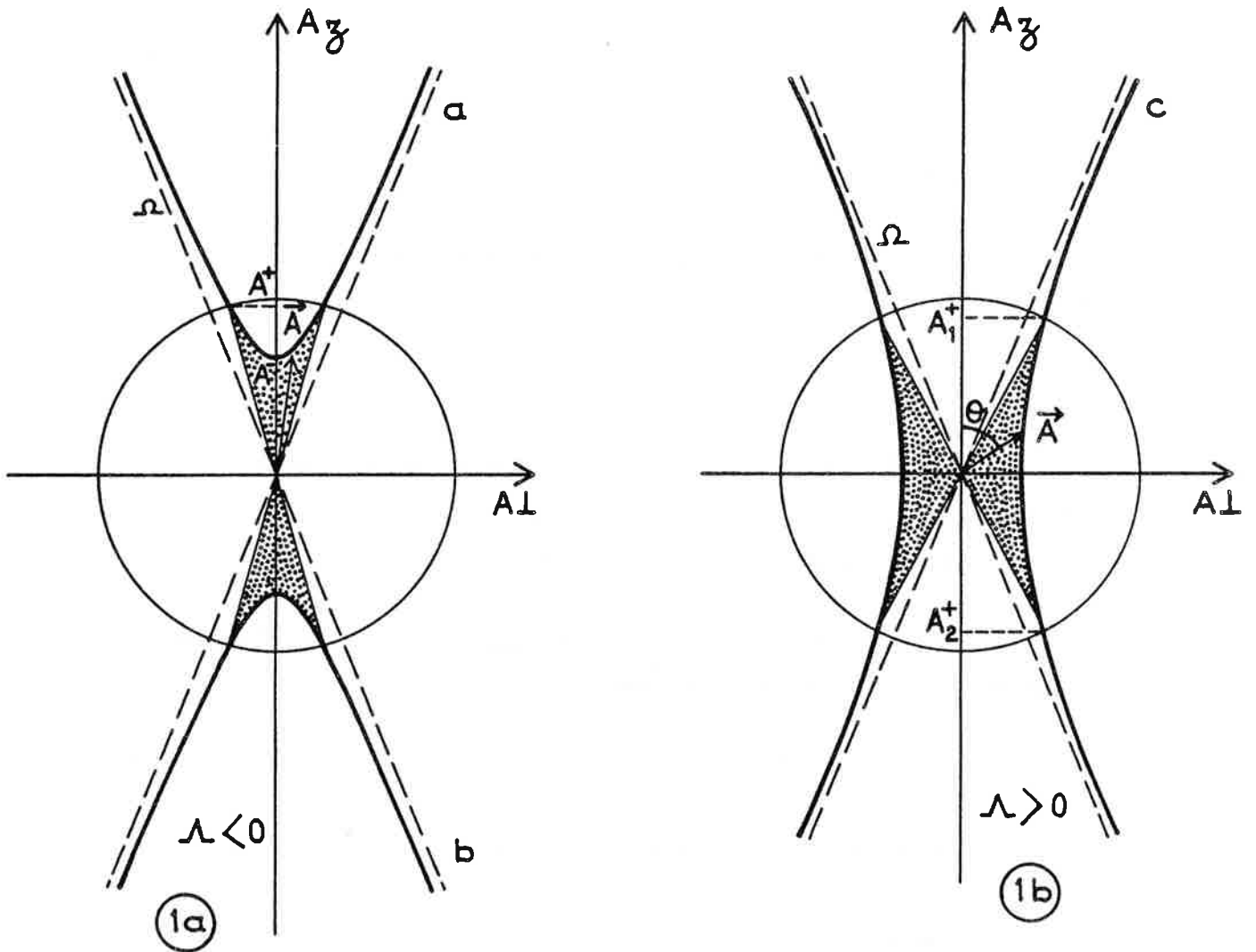
$$\boxed{-1 \leq \Lambda \leq +4} \quad (\text{II.27})$$

Les énergies des niveaux du multiplet diamagnétique ( $n, M = 0, \Pi_t, B$ ) de l'hydrogène vérifient donc

$$\boxed{-\frac{1}{2n^2} \leq E_{\gamma, M=0} \leq -\frac{1}{2n^2} + \frac{5\gamma^2 n^4}{16}} \quad (\text{II.28})$$

D'après ce qui vient d'être dit les états d'un multiplet diamagnétique de  $n$  et  $M$  fixés se répartissent en deux classes, selon le signe de  $\Lambda$  :

$\alpha$  - Les états de plus basse énergie, qui correspondent à  $-1 \leq \Lambda \leq 0$  (numéros K élevés).



**Figure II.1** - Analyse du mouvement du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  sous l'action d'un champ magnétique  $\vec{B}$  parallèle à l'axe Oz (limite des champs faibles) : l'extrémité de  $\vec{A}$  se déplace sur un hyperboloïde de révolution d'équation  $\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2 = \text{constante}$  et le module de  $\vec{A}$  est limité à + 1

a -  $\Lambda$  négatif

b -  $\Lambda$  positif



Pour ces états, l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace sur les parties des nappes a et b représentées en traits gras sur la figure II.1.a. En moyenne, le vecteur  $\vec{A}$ , donc le grand axe de l'ellipse reste proche de l'axe Oz et la valeur moyenne de  $\rho^2$  est faible. Le mouvement classique a donc principalement lieu dans la direction du champ magnétique.

L'énergie diamagnétique ne dépendant que de  $\Lambda$ , donc de  $A^2$  et  $A_z^2$ , et les nappes a et b étant exactement symétriques par rapport au plan  $z = 0$ , les états du bas du multiplet sont doublement dégénérés. La construction des fonctions d'onde semi-classiques symétriques et antisymétriques par rapport au plan  $z = 0$  montre que chaque doublet est constitué d'un état de parité  $\Pi_z$  paire et d'un état de parité  $\Pi_z$  impaire, donc d'après l'équation I.82, de deux états de parité totale  $\Pi_t$  opposée.

La valeur algébrique de  $A_z$  est bornée par l'ordonnée du point d'intersection hyperboloïde-sphère, notée  $A^+$  et par l'ordonnée du sommet de l'hyperboloïde, notée  $A^-$  (Cf. figure II.1.a)

$$0 \leq A^- \leq A_z \leq A^+ \text{ et } -A^+ \leq A_z \leq -A^- \leq 0 \quad (\text{II.29})$$

Cette relation caractérise les états de cette classe. Nous verrons que ce moyen d'identification des classes d'états nous sera très précieux dans la suite.

$\beta$  - Les états de plus haute énergie, qui correspondent à  $0 \leq \Lambda \leq +4$  (numéros K faibles).

Pour ces états, l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace sur la partie de la nappe représentée en trait gras sur la figure II.1.b. En moyenne, le vecteur  $\vec{A}$  est donc localisé dans le plan  $z = 0$  et la valeur moyenne de  $\rho$  est grande. Le mouvement classique a donc principalement lieu dans le plan perpendiculaire à l'axe du champ magnétique.

L'hyperboloïde n'étant constitué maintenant que d'une seule nappe, les états du haut ne sont pas dégénérés. On peut montrer que pour des valeurs croissantes de  $\Lambda$ , les états pairs et impairs sont alternés.

La valeur algébrique de  $A_z$  est bornée par les points d'intersection hyperboloïde-sphère notés  $A_1^+$  et  $A_2^+$  (Cf. figure II.1.b)

$$A_2^+ \leq A_z \leq A_1^+ \quad (\text{II.30})$$

avec  $A_2^+ = -A_1^+$

## CONCLUSION :

A  $n$  et  $M$  fixés et à la limite des champs faibles, le multiplet diamagnétique pur  $n$ ,  $M$ ,  $\Pi_t$ ,  $B$  de l'hydrogène comprend deux classes d'états. Chacune d'entre elles est caractérisée par un domaine de présence du vecteur  $\vec{A}$ , ces deux régions de l'espace ne se recouvrant pas, de plus la frontière entre les deux est indépendante de  $n$ ,  $M$  et  $B$ .

Les états d'énergie basse sont doublement dégénérés, chaque doublet étant constitué d'un état pair et d'un état impair. Les états d'énergie haute sont non dégénérés, les états pairs et impairs sont alternés.

Cette description est qualitative. Pour la compléter, il faut avoir accès aux valeurs propres de la constante approchée  $\Lambda$ . Celles-ci peuvent être obtenues en utilisant les règles de quantification semi-classiques.

### I.4 - Les règles de quantification semi-classiques

L'existence des trois intégrales du mouvement indépendantes  $L_z$ ,  $Q = \frac{L^2}{1 - A^2}$  et  $\Lambda = 4 A^2 - 5 A_z^2$  dans le problème du diamagnétisme de l'hydrogène, permet de formuler les règles de quantification semi-classiques de Bohr-Sommerfeld.

Deux de ces règles donnent des résultats déjà utilisés :

.  $L_z = M$ , on retrouve l'existence du nombre quantique exact  $M$ .

.  $E_0 = -\frac{1}{2Q}$  est la conservation de l'énergie non perturbée (à un terme en  $B^4$  près) avec  $\sqrt{Q} = n$ , nombre quantique principal.

La troisième règle de quantification doit permettre de déterminer les valeurs propres de la constante du mouvement  $\Lambda$ . On choisit comme coordonnée généralisée l'angle  $\theta$  entre l'axe  $z$  et le vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  ( $0 \leq \theta \leq \Pi$ ). Le moment généralisé conjugué de cette coordonnée est la composante  $L_{\perp}$  du moment angulaire  $\vec{L}$ , dans la direction perpendiculaire au plan défini par le vecteur  $\vec{B}$  (axe  $Oz$ ) et le vecteur  $\vec{A}$  (Cf. figure II.2).

Intuitivement, on voit que  $L_{\perp}$  est la composante de  $\vec{L}$  portée par l'axe décrivant les rotations d'angle  $\theta$  dans le plan  $(\vec{A}, \vec{B})$  de même que  $L_z$ , moment conjugué

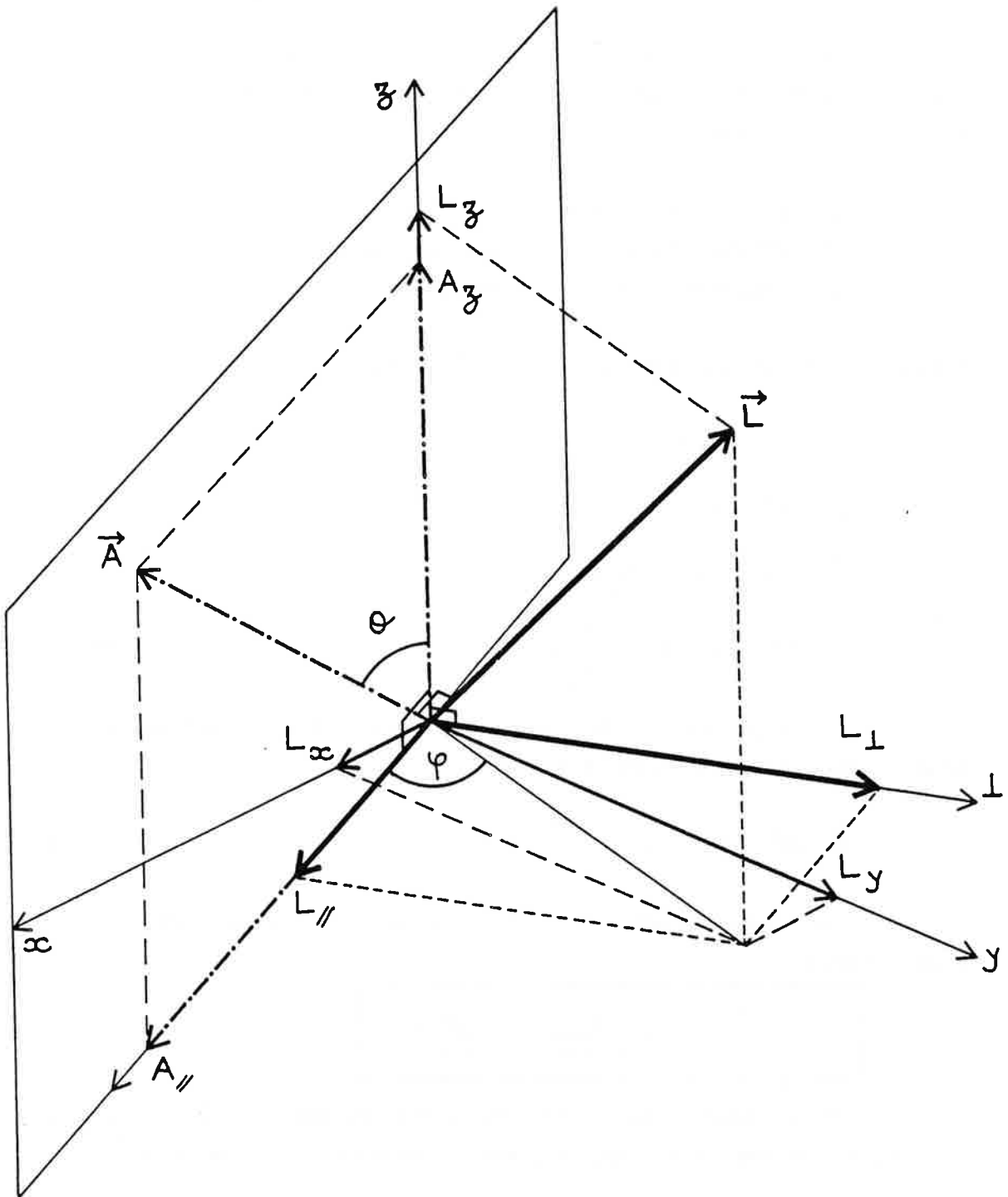


Figure II.2 - Schéma de définition de  $L_{\perp}(\theta)$

de  $\phi$ , est la composante de  $\vec{L}$  portée par l'axe correspondant aux rotations d'angle  $\Phi$  dans le plan perpendiculaire à Oz. Ceci n'est qu'une justification et dans l'annexe AI, il est démontré que  $L_{\perp}$  est bien le moment généralisé conjugué de la variable généralisée  $\theta$ .

Le moment conjugué  $L_{\perp}(\theta)$  s'exprime en fonction des trois constantes du mouvement et de la seule variable  $\theta$ . En effet, en introduisant les composantes des vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  définies et notées par :

- $\perp$  : composante perpendiculaire au plan  $(\vec{B}, \vec{A})$
- // : composante du plan  $(\vec{B}, \vec{A})$  perpendiculaire à  $\vec{B}$
- z : composante du plan  $(\vec{B}, \vec{A})$  parallèle à  $\vec{B}$

et en utilisant l'orthogonalité des vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  (Ch. I § I.1), on peut écrire :

$$A^2 = A_{//}^2 + A_z^2$$

$$L^2 = L_{//}^2 + L_{\perp}^2 + L_z^2$$

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = A_{//} L_{//} + A_z L_z = 0$$

d'où

$$L_{\perp}(\theta)^2 = \left[ L^2 - L_z^2 - \frac{A_z^2}{A_{//}^2} L_z^2 \right] \quad (\text{II.31a})$$

En introduisant la définition de la variable  $\theta$  et en utilisant les deux premières règles de quantification on obtient :

$$L_{\perp}(\theta)^2 = n^2 (1 - A^2) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \quad (\text{II.31b})$$

Or, d'après l'équation (II.22),  $A^2$  s'exprime directement en fonction de  $\Lambda$  et  $\theta$ , ce qui conduit à :

$$L_{\perp}(\theta) = \left[ n^2 \left( 1 + \frac{\Lambda}{1 - 5 \sin^2 \theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.32})$$

Par définition, l'angle  $\theta$  peut varier dans l'intervalle  $[0, \Pi]$  ; la fonction  $L_{\perp}(\theta)$ , qui doit avoir une valeur réelle, est symétrique par rapport à la valeur  $\theta_s = \frac{\Pi}{2}$ .

Elle possède 4 pôles correspondant aux valeurs  $\theta = 0, \theta_0, \Pi - \theta_0$  ou  $\Pi$ . L'angle  $\theta_0$  défini par  $\sin^2 \theta_0 = 1/5$  est égal à l'angle au sommet du double cône  $\Omega$ , introduit dans le paragraphe I.3 (éq. II.23).

Compte tenu de la relation (II.22), le domaine de variation de  $\theta$  dépend du signe de la constante du mouvement  $\Lambda$ .

Pour une valeur positive de la constante  $\Lambda$ , l'intervalle possible pour la variation de  $\theta$  se réduit à  $] \theta_0, \Pi - \theta_0 [$ ; ceci traduit le fait que l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace sur la nappe unique  $c$  de l'hyperboloïde. De plus,  $L_{\perp}(\theta)$  est une grandeur réelle ce qui restreint l'intervalle de variation à

$$\theta_3 \leq \theta \leq \theta_4 \quad (\text{II.33})$$

où  $\theta_3$  et  $\theta_4 = \Pi - \theta_3$  sont solutions de l'équation

$$L_{\perp}(\theta) = 0 \quad (\text{II.34})$$

La condition (II.33) est équivalente à celle donnée dans l'équation (II.25), imposant au vecteur  $\vec{A}$  d'être inclus à l'intérieur d'une sphère. La fonction  $L_{\perp}(\theta)$  présente de plus un maximum en  $\theta_s = \frac{\Pi}{2}$ .

. La variation de  $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta)$  en fonction de  $\theta$  est présentée sur la figure II.3, pour les différents états du multiplet diamagnétique  $n = 30$   $M = 0$  de l'hydrogène.

Les courbes tracées en pointillés correspondent à des valeurs positives de  $\Lambda$ .

Pour une valeur négative de la constante  $\Lambda$ , le domaine de variation de  $\theta$  est composé de deux zones distinctes symétriques, de limites  $[0, \theta_0 [$  et  $] \Pi - \theta_0, \Pi [$ ; ceci correspond au mouvement de l'extrémité de  $\vec{A}$  sur l'une ou l'autre des nappes  $a$  et  $b$  de l'hyperboloïde. La condition  $L_{\perp}^2(\theta) \geq 0$  ne peut être satisfaite que pour des valeurs de  $M$  vérifiant

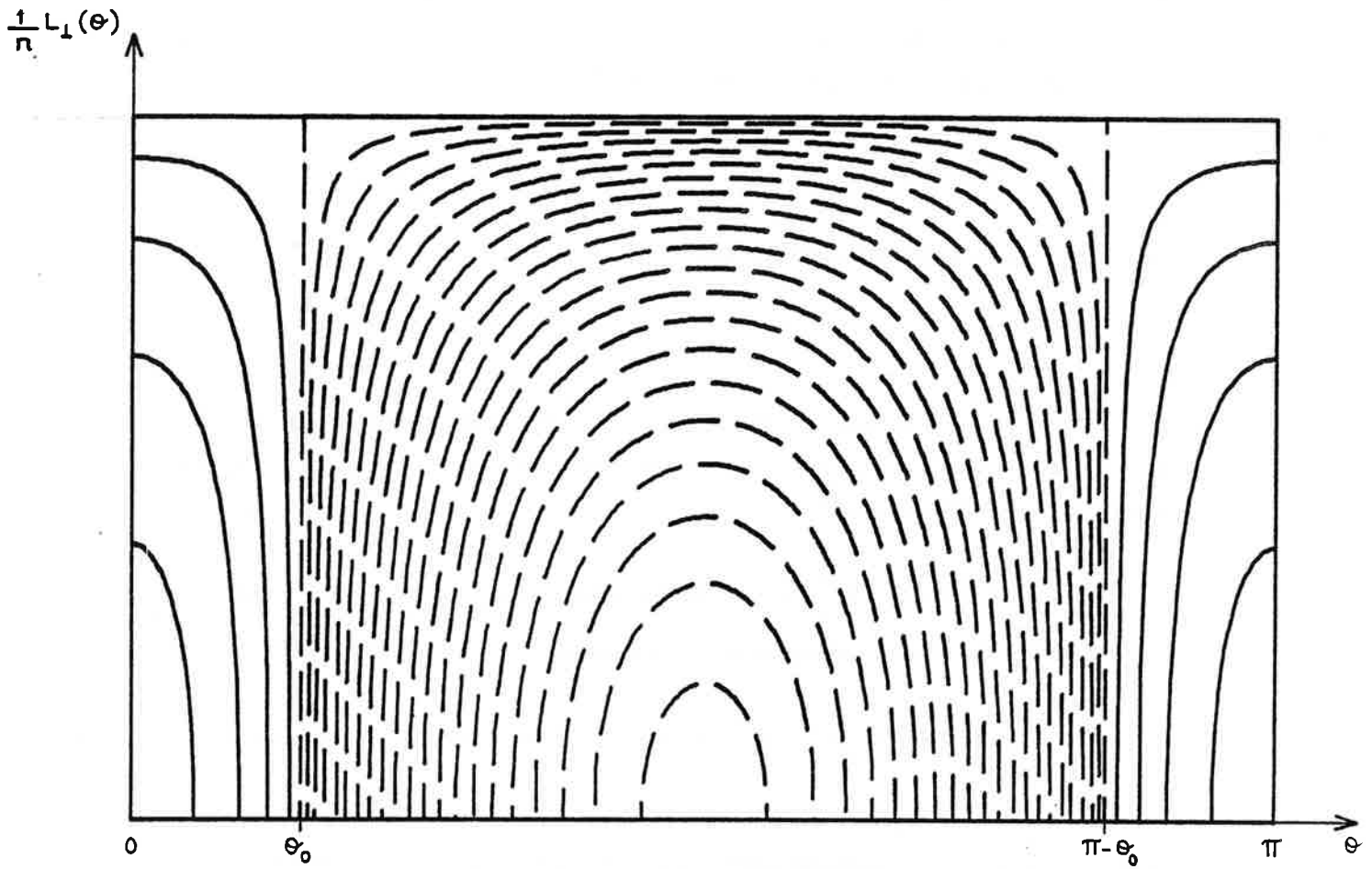
$$\sqrt{5} |M| \leq n \quad (\text{II.35})$$

Elle conduit alors à limiter le domaine de variation de  $\theta$  à :

$$\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2 \quad (\text{II.36})$$

$$\text{ou } \Pi - \theta_2 \leq \theta \leq \Pi - \theta_1 \quad (\text{II.37})$$

où  $\theta_2$  est racine de l'équation  $L_{\perp}(\theta) = 0$ .  $\theta_1$  obéit à la même relation pour  $M$  non nul.



**Figure II.3** - Variation de  $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta)$  en fonction de  $\theta$  pour les états du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$  de l'hydrogène

- courbe en trait plein :  $\Lambda < 0$  (états I et II)
- courbes en pointillés :  $\Lambda > 0$  (états III)

( $\theta_0$  est le demi-angle au sommet du cône  $\Omega$  :  $\cotg \theta_0 = 2$ )

Dans le cas  $M = 0$ ,  $\theta_1$  est nul. Comme dans le cas précédent, les équations (II.36) et (II.37) traduisent le fait que  $A^2$  est borné.

Les courbes donnant la variation en fonction de  $\theta$  de  $\frac{L_{\perp}(\theta)}{n}$  pour des valeurs négatives de  $\Lambda$  sont tracées en trait plein sur la figure II.3.

Les valeurs de  $\theta$  qui annulent  $L_{\perp}(\theta)$  sont les bornes d'intégration dans le calcul des intégrales d'action  $\int L_{\perp}(\theta) d\theta$  apparaissant dans une méthode semi-classique.

Pour  $\Lambda$  positive, la région classiquement autorisée ne correspond qu'à un seul domaine symétrique par rapport à  $\theta_s = \frac{\Pi}{2}$  et la règle de quantification s'écrit :

$$M \neq 0 \quad I_3(\Lambda) = \int_{\theta_3}^{\theta_4} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \quad (II.38)$$

$k = 0, 1, 2, \dots$

Les niveaux diamagnétiques sont alors non dégénérés, les états correspondants sont décrits par des fonctions d'onde de symétrie  $(-1)^k$  dans une réflexion par rapport au plan  $z = 0$ . Autrement dit, les états pairs et impairs sont alternés.

Ces états existent pour toutes les valeurs de  $M$ .

Pour  $\Lambda$  négative, il existe deux régions classiquement autorisées, symétriques et correspondant à des valeurs identiques pour  $L_{\perp}(\theta)$ . On obtient alors les deux règles de quantification :

$$M \neq 0 \quad I_1(\Lambda) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \quad (II.39)$$

$$M \neq 0 \quad I_2(\Lambda) = \int_{\Pi-\theta_1}^{\Pi-\theta_2} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \quad (II.40)$$

$\text{avec } k = 0, 1, 2, \dots$

Les "états bas" du multiplet (§ I.3.α) associés à des valeurs négatives de  $\Lambda$  qui n'existent que quand la condition  $\sqrt{5} |M| \leq n$  est remplie, correspondent à des états doublement dégénérés. L'intégrale (II.39) définit des états localisés dans le demi-espace  $z > 0$  ( $0 < \theta < \frac{\Pi}{2}$ ) et l'intégrale (II.40) des états localisés dans la région  $z < 0$  ( $\frac{\Pi}{2} < \theta < \Pi$ ). Compte tenu de la dégénérescence on peut, partant de ces états semi-classiques, construire des fonctions d'onde qui sont symétriques ou antisymétriques dans une réflexion par rapport au plan  $z = 0$ .

Dans le cas où  $M = 0$ ,  $\theta = 0$  et  $\theta = \Pi$  ne sont pas solution de l'équation  $L_{\perp} |\theta\rangle = 0$ . Cependant, une analyse détaillée de ces points singuliers a permis de montrer que les règles de quantification sont valables si l'on pose  $\theta_1 = 0$  ( $\Pi - \theta_1 = \Pi$ ) (II.41)

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \underline{M = 0} \\ \Lambda < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} I_1(\Lambda) = \int_0^{\theta_2} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \\ I_2(\Lambda) = \int_{\Pi - \theta_2}^{\Pi} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \end{array} \right. \quad (II.42) \\ \Lambda > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} I_3(\Lambda) = \int_{\theta_3}^{\theta_4} L_{\perp}(\theta) d\theta = \Pi(k + \frac{1}{2}) \\ \text{avec } k = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les règles de quantification permettent de calculer numériquement les valeurs propres de la constante approchée du mouvement  $\Lambda$  et ainsi de trouver l'énergie diamagnétique de chaque composante du multiplet diamagnétique ( $n, M = 0, \Pi_{\perp}, B$ ) de l'hydrogène, par la relation :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_K) \quad (II.43) \text{ dans le cas où } M = 0.$$

Analytiquement, les expressions (II.42) peuvent être développées dans les deux cas extrêmes où  $\Lambda \simeq \Lambda_{\max} = 4$  (états du haut) et où  $\Lambda \simeq \Lambda_{\min} = -1$  (états du bas), c'est-à-dire en utilisant des développements limités pour  $L_{\perp}(\theta)$ , valables respectivement au voisinage de  $\theta = \frac{\Pi}{2}$  et de  $\theta = 0$  (ou  $\Pi$ ). Ce calcul est détaillé dans l'annexe AII, il conduit aux expressions suivantes de l'énergie diamagnétique :

Pour les états du haut (non dégénérés)

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 5 - 4\sqrt{5} \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} + \frac{9}{2} \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2} \right] \quad (II.44)$$

$k = 0, 1, 2, \dots M = 0.$

Pour les états du bas (doublement dégénérés)

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 4\sqrt{5} \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} - 12 \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2} \right] \quad (II.45)$$

$k = 0, 1, 2 ; M = 0.$



Les coefficients des termes quadratiques en  $(k + \frac{1}{2})^2$  apparaissant dans ces formules, diffèrent de ceux donnés par Solov'ev dans la référence [22] où les développements de  $L_{\perp}(\theta)$  sont effectués au deuxième ordre seulement.

Les résultats que nous venons de rappeler seront utilisés dans le chapitre IV de ce mémoire pour interpréter nos résultats expérimentaux. Ils serviront aussi de tremplin à l'étude semi-classique que nous avons développée dans le cas où l'atome d'hydrogène est soumis simultanément à des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles (§ 4 du chapitre II). Nous allons maintenant consacrer un deuxième paragraphe à d'autres analyses théoriques du diamagnétisme de l'hydrogène. Elles relèvent de la théorie des groupes et recherchent des symétries approchées permettant de décrire états extrêmes du bas et du haut du multiplet, afin de définir des bases de fonctions d'onde bien adaptées au problème.

II - Le diamagnétisme de l'hydrogène et la théorie des groupes :  
les deux symétries extrêmes  $O(2) \times O(2)$  et  $O(3)$

La perturbation diamagnétique lève la dégénérescence fondamentale du multiplet  $n$  de l'atome d'hydrogène. Dans un premier temps, on peut restreindre l'étude à l'analyse des états d'énergie extrême du multiplet diamagnétique. La symétrie  $O(4)$  caractéristique des états du multiplet hydrogénoïde (chapitre I § II.1.d.α) peut alors être approximée par des symétries plus simples. Ainsi Clark [23] a montré que la base d'états paraboliques présentant la symétrie  $O(2) \times O(2)$  est bien adaptée à la description des états d'énergie les plus bas ( $\Lambda \simeq -1$ ). Par contre, Labarthe [24] a introduit la base d'états  $|n \lambda M\rangle$  correspondant au moment angulaire de composantes  $(A'_x, A'_y, L_z)$  ( $\vec{A}'$  est le vecteur de Runge-Lenz réduit (eq. I.18)) et ayant la symétrie  $O(3)$ ; les états du haut du multiplet ( $\Lambda \simeq +4$ ) peuvent avec une très bonne approximation être identifiés aux états  $|n \lambda M\rangle$ . Dans une seconde étape, l'exploitation de la symétrie  $O(4)$ , rigoureusement exacte pour tous les états du multiplet, permet de séparer les variables de l'hamiltonien diamagnétique  $H_d$  en utilisant le système de coordonnées cylindriques elliptiques pour décrire l'hypersphère de Fock dans l'espace des moments de dimension quatre. Ceci permet d'obtenir une expression analytique compacte pour les fonctions d'onde du système, états propres communs aux trois opérateurs  $H_0$ ,  $L_z$  et  $\Lambda$  [Solov'ev 1982, Herrick 1982, Grozdanov et Solov'ev 1984]. Dans les deux cas extrêmes  $\Lambda \simeq -1$  et  $\Lambda \simeq +4$ , les expressions analytiques obtenues pour les énergies peuvent s'écrire respectivement comme les énergies vibrationnelles pour un oscillateur possédant des corrections anharmoniques, et comme les énergies d'un rotateur.

Une expression de la constante approchée  $\Lambda$ , comme fonction quadratique des composantes des deux moments angulaires  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  (définis par l'équation I.19), a été établie par Gay, Delande, Biraben et Penent [27].

Les deux symétries approchées  $O(2) \times O(2)$  et  $O(3)$  se présentent alors comme des schémas de couplage extrême dans le modèle vectoriel d'addition des deux moments angulaires  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ .

L'objet de ce paragraphe est d'analyser chacun de ces travaux théoriques afin de compléter l'étude semi-classique de Solov'ev.

## II.1 - Clark [23] : la base parabolique et les états du bas du multiplet diamagnétique de l'hydrogène

Reprenons l'expression de l'Hamiltonien total :

$$H_{\gamma} = H_0 + H_D \quad (\text{II.46})$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien du problème de Coulomb et  $H_D$  l'Hamiltonien diamagnétique,  $H_D = \frac{\gamma^2}{8} \rho^2$  avec  $\rho^2 = r^2 \sin^2 \theta$ .

Bien que la base sphérique  $|n, l, M\rangle$  à  $n$  et  $M$  fixés, soit la première qui vienne à l'esprit pour diagonaliser la perturbation en  $\rho^2$ , nous considérons ici la base parabolique, définie au chapitre I (§ II.1). Rappelons que

$$\left. \begin{array}{l} \cdot \xi = r + z ; \eta = r - z \\ \cdot n = n_1 + n_2 + |M| + 1 \\ \cdot n_1 \text{ et } n_2, \text{ entiers positifs, sont les nombres quantiques paraboliques,} \\ \text{permettant d'exprimer les valeurs propres des opérateurs} \\ J_1^2, J_2^2 \text{ et } A'_z = J_{1z} - J_{2z} \\ \cdot \text{les fonctions d'onde sont notées } |n_1, n_2, M\rangle \end{array} \right\} (\text{II.47})$$

Dans ce système de coordonnées, l'Hamiltonien diamagnétique s'écrit

$$H_D = \frac{\gamma^2}{8} \xi \eta \quad (\text{II.48})$$

Cette expression est symétrique en  $\xi$  et  $\eta$  ce qui implique

$$\langle n_1, n_2, M | H_D | n'_1, n'_2, M \rangle = \langle n_2, n_1, M | H_D | n'_2, n'_1, M \rangle \quad (\text{II.49})$$

Si on se restreint au sous-espace  $n, M$  fixés,  $n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2$ , l'expression  $H_D$  étant linéaire en  $\xi$  et  $\eta$ , on déduit :

$$\langle n_1, n_2, M | H_D | n_1 + j, n_2 - j, M \rangle = 0 \text{ sauf pour } j = 0 \pm 1 \quad (\text{II.50})$$

Les états  $|n_1, n_2, M\rangle$  et  $|n_2, n_1, M\rangle$  (où  $n_1 \neq n_2$ ) se déduisent l'un de l'autre dans la transformation  $z \rightarrow -z$ . Les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique de ces deux états permettent de définir deux nouveaux états de parité totale parfaitement définie.

Pour  $n_1 = n_2$ , l'état  $|n_1 n_1 M\rangle$  est symétrique dans la transformation  $z \rightarrow -z$ .

Compte tenu des relations (II.49) et (II.50), la matrice de  $H_D$  construite sur cette nouvelle base se met sous la forme

$$(H^D) = \begin{bmatrix} H^1 & 0 \\ 0 & H^2 \end{bmatrix} \quad (\text{II.51})$$

où  $H^1$  et  $H^2$  sont deux matrices tridiagonales construites sur des états de parité opposée.

Si  $n - M = 2\mu$ ,  $H^1$  et  $H^2$  sont toutes les deux de dimension  $\mu \times \mu$ . De plus, les matrices  $H^1$  et  $H^2$  ont tous leurs éléments identiques, excepté le dernier élément diagonal

$$H_{ij}^1 = H_{ij}^2 \text{ sauf pour } i = j = \mu \quad (\text{II.52})$$

Les valeurs propres les plus basses des deux matrices sont alors presque égales. Clark a pu le vérifier numériquement sur des exemples particuliers ( $n = 40$ ,  $M = 0$ ). Des résultats analogues peuvent être obtenus pour  $(n - M)$  impair.

Clark justifie donc numériquement la dégénérescence des états bas pairs et impairs du multiplet diamagnétique hydrogéoïde.

Zimmerman et ses collaborateurs [28] ont calculé le recouvrement entre les états propres de l'opérateur  $H_D$  obtenus par diagonalisation dans un sous espace  $n - M$  fixés et la base d'états paraboliques de symétrie totale déterminée, utilisée par Clark [23]. Ils ont ainsi pu montrer que les états les plus profonds du multiplet diamagnétique ( $\Lambda \simeq -1$ ) sont des états paraboliques presque purs correspondant aux valeurs maximales de  $|A_z|$  soit  $|n_1 - n_2| \sim n - |M| - 1$ . Cette conclusion est en accord avec celle de Solov'ev obtenue dans une approche semi-classique (§ I) : les états les plus bas du multiplet sont localisés le long de l'axe  $z$  et correspondent à  $A_z$  très proche en module de  $A^-$  (Cf. figure II.1.a). L'extrémité du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  reste alors à proximité des sommets des hyperboles  $a$  et  $b$  et  $A_z = \pm A^-$  est approximativement une constante du mouvement (ce qui implique l'utilisation des fonctions paraboliques).

L'analyse présentée dans ce paragraphe montre que les états paraboliques sont bien adaptés à la description des états profonds du multiplet diamagnétique hydrogéoïde. Bien que cette démonstration ne soit pas absolument rigoureuse, elle aboutit à un résultat intéressant qui est justifié dans des études plus complètes développées en particulier par Herrick [25] (Ch. II, § II.3).

II.2 - Labarthe [24] : la base  $|n \lambda M\rangle$  et les états du haut du multiplet diamagnétique de l'hydrogène

Les relations de commutation entre les composantes du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  et du moment angulaire  $\vec{L}$  total sont les suivantes :

$$\left. \begin{aligned} [A_i, A_j] &= -2i \epsilon_{ijk} H_0 L_k \\ [L_i, A_j] &= i \epsilon_{ijk} A_k \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.53})$$

où  $\epsilon_{ijk}$  est le tenseur complètement antisymétrique d'ordre 3  
 .  $(i, j, k)$  sont rapportés aux coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$   
 et  $H_0$  est l'Hamiltonien du problème de Coulomb.

La limite des champs magnétiques faibles permet de se placer dans un espace de  $n$  fixé, où l'on peut définir le vecteur de Runge-Lenz réduit  $\vec{A}'$  par

$$\vec{A}' = \frac{\vec{A}}{\sqrt{-2H_0}} = n \vec{A} \quad (\text{II.54})$$

Des règles de commutation (II.53), on déduit que  $\vec{L}' = (A'_x, A'_y, L_z)$  est un moment angulaire, ce qui permet de définir les états de base  $|n, \lambda, M\rangle$  où  $\lambda(\lambda + 1)$  est la valeur propre de  $L'^2$  et  $M$  la valeur propre de  $L'_z = L_z$ .

Dans un sous-espace de  $n$  donné, nous avons rappelé la relation :  $\vec{r} = \frac{3}{2} n \vec{A}'$  (Ch. I, § II.1). Labarthe compare ici numériquement les éléments de matrice de  $(\frac{3}{2}n)^2 (A'_x{}^2 + A'_y{}^2)$  et de  $\rho^2$  calculés sur la base des fonctions  $|n, \lambda, M\rangle$ .

Le premier opérateur ne possède que des éléments diagonaux :

$$\langle n \lambda M | (\frac{3}{2}n)^2 (A'_x{}^2 + A'_y{}^2) | n \lambda' M' \rangle = (\frac{3}{2}n)^2 [\lambda(\lambda + 1) - M^2] \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{MM'} \quad (\text{II.55})$$

et dans le sous-espace  $n$ , l'opérateur  $\rho^2$  vérifie :

$$\langle n \lambda M | \rho^2 | n \lambda' M' \rangle = 0 \text{ sauf si } \lambda' = \lambda \text{ ou } \lambda \pm 2 \text{ et } M = M' \quad (\text{II.56})$$

Les calculs numériques de diagonalisation de la matrice tridiagonale de  $\rho^2$  montrent que les valeurs propres les plus élevées sont très proches de  $(\frac{3}{2}n)^2 [\lambda(\lambda+1) - M^2]$  et que les états propres diffèrent peu des états  $|n, \lambda, M\rangle$  ( $\lambda$  grand).

Ainsi les états hauts du multiplet sont bien représentés par la base  $|n, \lambda, M\rangle$  associée au moment angulaire  $(A'_x, A'_y, L_z)$ , l'opérateur  $(A'_x{}^2 + A'_y{}^2)$  étant approximativement une constante du mouvement dans ce cas.

Ceci est en accord avec l'étude semi-classique de Solov'ev (figure II.1.b) où les états les plus hauts du multiplet correspondent à  $A_z \simeq 0$ ; le mouvement de l'électron sur son orbite elliptique a alors lieu en conservant approximativement  $(A'_x{}^2 + A'_y{}^2)$ .

Dans l'étude de Labarthe, la démonstration n'est pas absolument rigoureuse et s'appuie sur des calculs numériques. Néanmoins, elle aboutit à la mise en évidence d'une base de fonctions d'onde très proche de la base réelle de fonctions propres pour les états les plus hauts du multiplet, ceci est donc particulièrement intéressant et se retrouve dans l'étude plus complète d'Herrick.

### II.3 - Herrick [25] : Séparation de l'Hamiltonien diamagnétique de l'hydrogène sur l'hypersphère de Fock dans l'espace des moments à quatre dimensions

Rappelons que si on se restreint à l'étude d'un seul multiplet, l'Hamiltonien du problème de Coulomb  $H_0$ , est exactement séparable sur l'hypersphère de Fock de rayon unité dans l'espace euclidien quadridimensionnel des moments (Ch. I, § II.1.d.α). Cette séparation exacte implique que les états liés de l'hydrogène de même énergie  $E_0$  possèdent la symétrie  $O(4)$ .

Rappelons la définition des coordonnées de Fock sur l'hypersphère de rayon unité :

$$|\xi|^2 + \xi_4^2 = 1 \quad (\text{II.57})$$

$$\vec{\xi} = \frac{2 P_0 \vec{P}}{P^2 + P_0^2} \quad \text{où } E_0 = -\frac{1}{2n^2} = \frac{P_0^2}{2} \quad (\text{II.58})$$

$$\xi_4 = \frac{P_0^2 - P^2}{P_0^2 + P^2} \quad \text{et } \vec{P} \text{ impulsion de l'électron} \quad (\text{II.59})$$

Le vecteur  $\vec{\xi}$  est contenu dans l'hyperplan des impulsions à trois dimensions, la coordonnée  $\xi_4$  est portée par la normale à cet hyperplan.

On peut montrer que sur l'hypersphère de Fock il existe six systèmes de coordonnées dans lesquels les fonctions d'onde de l'hydrogène s'écrivent sous une forme séparable [10].

Dans le problème de l'atome d'hydrogène perturbé par l'interaction diamagnétique à la limite des champs faibles ( $P_0 = 1/n$  fixé), on a montré que l'opérateur  $\hat{A}$  appartient à une classe d'invariants pour lesquels la séparation des variables est possible dans le système des coordonnées elliptiques cylindriques dit "de type I" [11]. Cette classe correspond aux opérateurs  $\hat{Q}$  représentés par la forme quadratique générale :

$$\hat{Q} = (1 - q^2) (A_x^2 + A_y^2) - q^2 A_z^2 \quad (\text{II.60})$$

où  $q^2$  vérifie la relation :

$$0 \leq q^2 \leq 1 \quad (\text{II.61})$$

Pour  $q^2 = \frac{1}{5}$ , l'opérateur  $\hat{Q}$  s'identifie avec l'opérateur  $\hat{A}$ .

Dans le système de coordonnées utilisé, un point de l'hypersphère de Fock est déterminé par trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\phi$ . L'opérateur  $\vec{L}$  commute avec l'opérateur  $\hat{Q}$ . Dans l'espace des moments, les fonctions d'onde décrivant les états propres communs aux trois opérateurs  $(\vec{L}^2 + n^2 \vec{A}^2 + 1) = (-2 H_0)^{-1}$ ,  $L_z$  et  $\hat{Q}$  s'écrivent sous la forme séparée

$$\psi(\vec{P}) = (P_0^2 + P^2)^{-2} A(\alpha) B(\beta) e^{iM\phi} \quad (\text{II.62})$$

Les fonctions  $A(\alpha)$  et  $B(\beta)$  décrivent chacune un mouvement à une dimension dans les potentiels effectifs  $V(\alpha)$  et  $V(\beta)$  respectivement. Ces potentiels dépendent de  $q^2$ ,  $n$ ,  $M$  et de la constante de séparation  $b$ , valeur propre de l'opérateur

$$\hat{b} = q^2 (n^2 - 1) + L_z^2 + n^2 \hat{Q} \quad (\text{II.63})$$

Pour  $n$  et  $M$  fixés et une valeur  $q$  donnée il y a  $(n - M)$  valeurs propres  $b_i$  ( $i = 0, n - M - 1$ ) caractérisées par  $i$  le nombre de noeuds de la fonction  $A(\alpha)$ . Les fonctions propres correspondantes peuvent être déterminées de façon exacte et s'expriment comme un développement en série fini. Le cas particulier  $q^2 = \frac{1}{5}$  permet d'obtenir de façon exacte les fonctions d'onde solution du problème du diamagnétisme dans la limite des champs faibles, rappelons qu'il s'agit d'une représentation des fonctions d'onde dans l'espace des moments. Cette propriété obtenue par Herrick [25] et par Grozdanov et Solov'ev [26] présente un des résultats les plus fondamentaux concernant le problème du diamagnétisme dans la limite des champs faibles.

Les énergies des niveaux du multiplet diamagnétique se déduisent des valeurs propres  $b_i$  en utilisant les relations d'équivalence entre opérateurs valable dans un sous-espace  $n$  fixé

$$\rho^2 \longleftrightarrow \frac{n^2}{2} [5 \hat{b} (q^2 = \frac{1}{5}) + 4 - 4 L_z^2] \quad (\text{II.64})$$

$$\rho^2 \longleftrightarrow \frac{n^2}{2} [5 n^2 \hat{Q} (q^2 = \frac{1}{5}) + n^2 + 3 + L_z^2] \quad (\text{II.65})$$

Herrick va plus loin dans son analyse. En effet, d'après l'équation (II.60), les valeurs particulières 0 et 1 du paramètre  $q^2$  correspondent à des symétries plus simples associées à deux chaînes de réduction du groupe  $O(4)$  différentes.

Cas où  $q^2 = 1$

L'opérateur  $\hat{Q}$  se réduit à

$$\hat{Q} (q^2 = 1) = - A_z^2 \quad (\text{II.66})$$

soit

$$\hat{b} (q^2 = 1) = n^2 - 1 + L_z^2 - n^2 A_z^2$$

Les fonctions propres (éq. II.62) sont donc états propres communs aux opérateurs  $L_z^2$  et  $A_z^2$ . Le cas correspond à la réduction  $O(2) \times O(2)$  décrivant la symétrie de l'effet Stark linéaire qui est séparable en coordonnées paraboliques dans l'espace des positions. On retrouve ainsi la base d'états paraboliques, introduite par Clark [23]. Les états propres sont caractérisés par les nombres quantiques  $|M|$  et  $|n_1 - n_2|$ . Pour  $M$  fixé, ils correspondent à des états doublement dégénérés de parité totale opposée.

Cas où  $q^2 = 0$

L'opérateur  $\hat{Q}$  se réduit à

$$\hat{Q} (q^2 = 0) = A_x^2 + A_y^2 \quad (\text{II.67})$$

soit

$$\hat{b} (q^2 = 0) = L_z^2 + n^2 (A_x^2 + A_y^2)$$

On reconnaît l'opérateur  $\vec{L}^{\prime 2}$ , carré du moment angulaire ( $A_x', A_y', L_z$ )

$$\hat{b} (q^2 = 0) = \vec{L}^{\prime 2} \quad (\text{II.68})$$



La symétrie est une symétrie de rotation  $O(3)_\lambda$  laissant la quantité  $\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2$  invariante dans l'espace de Fock. Les états propres sont donc les états  $|n \lambda M\rangle$  et on retrouve la base introduite par Labarthe [24].

Herrick en déduit que les états du multiplet diamagnétique de l'hydrogène peuvent être classés selon les deux schémas de symétrie  $O(2) \times O(2)$  ou  $O(3)_\lambda$ . Ces deux groupes, qui sont des groupes de symétrie exacte pour l'opérateur  $\hat{Q}$  (ou  $\hat{b}$ ) dans les deux cas extrêmes  $q^2 = 1$  et  $q^2 = 0$ , ne représentent qu'une symétrie approchée dans le cas du diamagnétisme ( $q^2 = \frac{1}{5}$ ). Le degré de symétrie  $O(2) \times O(2)$  ou  $O(3)_\lambda$  présenté par les états propres de  $H_d$  réels dépend de l'énergie du niveau considéré. Il évolue régulièrement entre la symétrie  $O(3)_\lambda$  pour les états du haut du multiplet et la symétrie  $O(2) \times O(2)$  dans le bas du multiplet.

Pour des multiplets très excités ( $n \gg 1$ ), il est possible d'obtenir des développements asymptotiques pour les fonctions propres et les valeurs propres décrivant les niveaux d'énergie extrême de la structure [25]. Les résultats sont les suivants :

. Pour les états du haut du multiplet n

$$\rho^2(n, \lambda, M) \simeq \frac{1}{4} n^2 [n^2 + 9 + 9 \lambda (\lambda + 1) - 16 M^2] \quad (\text{II.69})$$

avec  $|M| \leq \lambda \leq n - 1$

Cette expression traduit une structure rotationnelle ; elle est cohérente avec l'expression (II.44) donnée par Solov'ev. Pour s'en rendre compte, il suffit de poser

$$\lambda = n - 1 - N \quad (\text{II.70})$$

on obtient alors

$$E_D \simeq \frac{\gamma^2 n^2}{16} [5 n^2 - 9 n N + \frac{9}{2} N^2] \quad (\text{si } M = 0) \quad (\text{II.71})$$

Les formules (II.44 et II.71) s'identifient si l'on pose  $N = k + \frac{1}{2}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) à condition d'admettre que  $4\sqrt{5}$  égal 9, ce qui n'est pas tout à fait vrai ( $4\sqrt{5} = 8,95$ ). La parité totale des états est égale à  $(-1)^{k + |M|}$ .

La formule d'Herrick a l'avantage de faire clairement apparaître la fréquence de rotation  $\omega = \lambda (\lambda + 1)$  issue directement du fait que la symétrie des états du haut est proche de celle de  $O(3)_\lambda$ .

. Pour les états du bas du multiplet n :

$$\rho^2(n, \nu, M) \simeq \frac{1}{2} n^2 [2 \omega (\nu + 1) - 3 (\nu + 1)^2 + 1 - M^2] \quad (\text{II.72})$$

avec  $\omega = [5 (n^2 - 1)]^{\frac{1}{2}}$

avec  $|M| \leq \nu \leq n - 1$  et  $\nu$  variant de 2 en 2 car les états sont doublement dégénérés. (Si en coordonnées paraboliques  $P = n_1 - n_2$  est la valeur propre de  $A'_z$ ,  $\nu$  obéit à la relation  $\nu = n - 1 - P$ ).

Cette expression est celle d'une structure vibrationnelle de fréquence  $\omega = \sqrt{5 (n^2 - 1)}$  avec des corrections anharmoniques.

Pour n grand et en posant  $\nu = 2 N$  (N entier), on obtient

$$E_D \simeq \frac{\gamma^2 n^2}{16} [2 \sqrt{5} n + 4 \sqrt{5} n N - 12 N^2] \quad (\text{II.73})$$

(M = 0)

Cette formule s'identifie exactement avec la formule (II.45) de Solov'ev à condition de poser  $N = k = 0, 1, 2, \dots$  etc.

Nous utiliserons les formules approchées d'énergie de Herrick ou de Solov'ev pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux (Chapitre IV). Soulignons encore que le travail d'Herrick est très important car il réalise une séparation effective de l'Hamiltonien diamagnétique. Il relie de plus la structure diamagnétique à des symétries connues :  $0(3)_\lambda$  (structure rotationnelle des états du haut) et  $0(2) \times 0(2)$  (structure vibrationnelle avec correction anharmonique, doublement dégénérée des états du bas). Nous consacrons maintenant un paragraphe à une approche similaire réalisée par Gay et Delande [29].

#### II.4 - Gay et Delande [29] : analyse du diamagnétisme de l'hydrogène par la théorie des groupes à partir de l'expression de la constante approchée A en fonction des moments angulaires $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$

Dans un espace de n donné, les moments angulaires  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  sont définis par les relations (Cf. § II.1.d.β chapitre I)

$$\vec{J}_1 = \frac{1}{2} (\vec{L} + \vec{A}')$$

$$\text{et } \vec{J}_2 = \frac{1}{2} (\vec{L} - \vec{A}')$$

(II.74)

où  $\vec{L}$  est le moment angulaire total et  $\vec{A}'$  le vecteur de Runge-Lenz réduit en énergie.

Nous avons montré dans le chapitre I que le problème de Coulomb pouvait être résolu à l'aide de ces deux moments angulaires qui vérifient de plus les relations

$$J_1^2 = J_2^2 = \frac{n^2 - 1}{4}$$

et

$$J_{1z} + J_{2z} = M$$

(II.75)

L'analyse des propriétés de symétrie de l'interaction diamagnétique, dans des transformations de coordonnées spatiales, conduit à l'expression suivante de  $\Lambda$  [29] :

$$\Lambda = 2n^2 - 5M^2 + 20(J_{1z} \cdot J_{2z} - \frac{2}{5} \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2)$$

(II.76)

Gay et Delande proposent de considérer la relation (II.76) où  $\Lambda$  est une constante, comme la définition du couplage entre les moments angulaires  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ , caractéristique du diamagnétisme. L'expression (II.76) peut en effet être écrite sous la forme plus générale :

$$\Lambda = \Lambda_0 + 20(J_{1z} \cdot J_{2z} - \beta \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2)$$

(II.77)

où la valeur  $\beta = \frac{2}{5}$  correspond à la situation du diamagnétisme.

La relation (II.77) présente alors des cas limites particulièrement intéressants :

$$\underline{\alpha - Cas \beta = 0} : \Lambda = \Lambda_0 + 20 J_{1z} \cdot J_{2z}$$

(II.78)

Le schéma de couplage compatible avec les équations (II.75) et (II.78) est ( $J_1^2$ ,  $J_2^2$ ,  $J_{1z}$ ,  $J_{2z}$ ) et rappelle de manière évidente le cas de l'effet Stark linéaire. Il correspond au groupe de symétrie  $O(2) \times O(2)$ .

$\beta$  - Cas où  $\beta$  tend vers l'infini :

$\Lambda$  est proportionnelle à  $\beta \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$  et est alors diagonale dans la représentation  $[J_1^2, J_2^2, (J_1 + J_2)^2 = L^2, J_{1z} + J_{2z} = L_z]$  liée au groupe de symétrie  $O(3)_L$  (symétrie de rotation dans l'espace des positions). On retrouve le cas de la séparation en coordonnées sphériques du problème de Coulomb quand le diamagnétisme est complètement négligeable.

$$\underline{\gamma - \text{Cas } \beta = \frac{1}{2}} : \Lambda = \Lambda_0 + 20 (J_{1z} \cdot J_{2z} - \frac{1}{2} \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2) \quad (\text{II.79})$$

En introduisant le moment angulaire  $L' = (A'x, A'y, Lz) = (J_{1x} - J_{2x}, J_{1y} - J_{2y}, J_{1z} + J_{2z})$ , on obtient :

$$\Lambda = \Lambda_0 + 10 (L'^2 - J_1^2 - J_2^2) \quad (\text{II.80})$$

Les équations (II.75) et (II.80) sont diagonales dans la représentation  $(J_1^2, J_2^2, L'^2, L'z = Lz)$  associée à la symétrie de rotation  $O(3) \lambda$ .

Le schéma de couplage entre  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ , caractéristique du diamagnétisme ( $\beta = 2/5$ ), est intermédiaire entre  $(J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z})$  et  $(J_1^2, J_2^2, L'^2, L'_z)$  et la symétrie évolue entre les deux symétries limites  $O(3)_{\lambda}$  et  $O(2) \times O(2)$ . La conclusion de Gay et Delande est donc similaire à celle d'Herrick.

#### NOTE :

Bien que le chapitre II de ce mémoire tende à réaliser une synthèse des nombreux travaux théoriques publiés ces dernières années à propos du diamagnétisme de l'hydrogène, il convient de se limiter aux résultats nécessaires à l'interprétation de nos spectres expérimentaux. Aussi, certains lecteurs pourront-ils s'étonner de n'y pas trouver l'application de la représentation oscillateur de l'atome d'hydrogène au calcul de la perturbation diamagnétique au premier ordre. Cette étude, réalisée par Gay, Delande et Penent, peut être consultée avec intérêt dans l'appendice 1 de la thèse de 3ème cycle de Francis Penent soutenue le 21 mars 1984. Le choix délibéré de ne pas s'étendre sur ce sujet dans ce chapitre explique le fait que la représentation oscillateur de l'hydrogène n'ait pas été abordée dans le paragraphe II.1 du chapitre I où elle aurait dû naturellement se trouver.

#### Conclusion des paragraphes I et II :

Arrivés à ce stade de l'exposé, il est intéressant de se remémorer les conclusions de l'étude numérique par diagonalisation, réalisée par Zimmerman, Kash et Kleppner [17] : quand B croît les niveaux de deux multiplets diamagnétiques consécutifs de l'hydrogène s'anticroisent très faiblement. Le point avait suggéré l'existence d'une "symétrie cachée" à découvrir. Nous savons maintenant que les états du haut et les états du bas du multiplet peuvent être considérés comme appartenant à deux classes différentes, chacune d'entre elles correspondant à une localisation précise dans l'espace pour le vecteur  $\vec{A}$  de Runge-Lenz (intérieur ou extérieur du double cône  $\Omega$ ) (Solov'ev [22]).

L'analyse d'Herrick amène à penser que chacune de ces classes d'états s'apparente à un groupe de symétrie extrême différent,  $O(3)_\lambda$  pour les états du haut,  $O(2) \times O(2)$  pour les états du bas. Ainsi, intuitivement, on conçoit aisément, que lorsque  $B$  croît, les états du haut du multiplet  $n$  rencontrent les états du bas du multiplet  $(n + 1)$  en produisant de très faibles anticroisements puisque leur fonction d'onde se recouvrent peu et que les états considérés relèvent de symétries différentes. Ce raisonnement est un peu simpliste car il suppose que les conclusions obtenues dans le cadre de la limite des champs faibles puissent être étendues aux cas où les multiplets commencent à se recouvrir. En fait, des études récentes [30] permettent de montrer que ces propriétés restent valables dans la zone où des multiplets voisins commencent à s'interpénétrer. Nous illustrerons ce point par des spectres expérimentaux au cours du chapitre IV de ce mémoire.

Nous allons maintenant nous placer dans le cas où l'atome d'hydrogène est soumis à des champs magnétique et électrique parallèles dans la limite des champs faibles ( $\gamma n^{7/2} \ll 1$  et  $f n^5 \ll 1$ ). L'analyse de ce cas, réalisée par Braun et Solov'ev en 1982, et utilisant l'analogie discret de la méthode W.K.B., est considérée dans le paragraphe III. Elle conclut à l'existence de trois types d'états selon la zone du diagramme (E, B, F) (énergie, champ magnétique, champ électrique) considérée. Nous avons pu retrouver l'ensemble de ces résultats et en particulier les limites entre ces régions, en introduisant une nouvelle constante approchée du mouvement  $\Lambda_\beta$ , valable à la limite des champs faibles et déduite de  $\Lambda$  en y ajoutant l'expression de la perturbation électrique  $fz$  calculée dans un sous-espace de  $n$  donné. Les conséquences de l'existence de cette nouvelle constante approchée du mouvement sont explicitées et commentées dans le quatrième paragraphe de ce chapitre II.

III - Résolution du problème de Coulomb perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles, par utilisation de l'analogie discret de la méthode W.K.B : Braun et Solov'ev [31] - Cas des alcalins : Braun [32]

Cette analyse, traite directement du problème de l'atome d'hydrogène perturbé simultanément par un champ électrique et un champ magnétique parallèles à la limite des champs faibles. Elle ne repose pas sur la recherche d'une constante approchée du mouvement ou d'une symétrie propre au système mais sur la diagonalisation de la perturbation totale dans un espace de  $n$  et  $M$  donnés.

Braun et Solov'ev ont calculé analytiquement les éléments de matrice en utilisant la base parabolique notée  $|n_1, n_2, M\rangle$ . Le fait que ces éléments de matrice soient non nuls pour  $k = n_1 - n_2 = \pm 2$  ou 0 conduit à une équation aux valeurs propres, récurrente en  $k$  et à trois termes du type :

$$P_k C_{k-2} + (\omega_k - \epsilon) C_k + P_{k+2} C_{k+2} = 0$$

où  $P_k$  et  $\omega_k$  sont des fonctions de  $n, M, k, B$  et  $F$ .

.  $\epsilon$  est la valeur propre recherchée.

.  $C_k$  sont les coefficients sur la base parabolique des fonctions propres recherchées.

.  $k = n_1 - n_2$ ,  $n_1$  et  $n_2$  nombres quantiques paraboliques.

En supposant que le coefficient  $P_k$  est lentement variable avec  $k$ , l'équation récurrente à trois termes peut se mettre sous la forme d'une équation de Schrödinger décrivant un mouvement à une dimension :

$$\frac{d^2 C_k}{dk^2} + f(k, \epsilon) C_k = 0$$

mais où la variable d'intérêt  $k = n_1 - n_2$  est une variable discrète. On peut alors résoudre cette équation en utilisant l'analogie discret de la méthode W.K.B.

Imposer une solution oscillante revient à imposer à la fonction  $f(k, \epsilon)$  d'être positive, on définit alors une fonction potentiel maximale notée  $U_k^+$  qui fixe la limite supérieure des énergies classiquement admissibles :  $\epsilon < U_k^+$ . Mais l'originalité réside ici dans le fait que la variable d'intérêt est discrète. La longueur d'onde doit alors être bornée inférieurement pour garder la cohérence de la fonction solution lorsque  $k$  varie entre deux valeurs consécutives.

Dès lors, l'énergie  $\epsilon$  est, elle aussi, bornée inférieurement par une fonction potentiel minimale notée  $U_k^-$ . La région des énergies classiquement admissibles correspond alors à la double inégalité :  $U_k^- < \epsilon < U_k^+$ . Nous allons développer ce formalisme général dans le premier paragraphe, et aboutir aux expressions générales de  $U_k^-$  et  $U_k^+$ . Dans le deuxième paragraphe, nous considérons le cas du diamagnétisme pur ( $F = 0$ ) : la forme même des potentiels  $U_k^+$  ( $F = 0$ ) met en évidence l'existence de trois types de niveaux notés I, II, III, tels que les niveaux I et II soient dégénérés 2 à 2 ; nous montrerons alors comment l'on retrouve les résultats de l'approche semi-classique de Solov'ev (Ch. II § I). L'application d'un champ électrique croissant parallèle au champ magnétique entraîne une évolution différente des niveaux de chacun de ces groupes ; dans le troisième paragraphe, nous analyserons la déformation des potentiels  $U_k^+$  et les conclusions que l'on peut en tirer. Une étude analogue à celle-ci a été réalisée par Braun dans le cas du diamagnétisme ( $F = 0$ ) des alcalins, nous y reviendrons dans le quatrième paragraphe.

### III.1 - Formalisme général

Le problème à résoudre est celui de l'atome d'hydrogène perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à l'axe Oz, en se plaçant à la limite des champs faibles. On considère donc un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés et l'on oublie la contribution apportée à l'énergie par le terme paramagnétique.

L'opérateur de perturbation s'écrit :

$$V_{\gamma, f} = \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + fz \quad f = \frac{F}{F_c}, \quad \gamma = \frac{B}{B_c} \quad (\text{II.81})$$

L'extension totale en énergie d'un multiplet diamagnétique est  $\frac{5}{16} n^4 \gamma^2$  (éq. II.28), celle d'un multiplet Stark est  $3 n^2 f$  (éq. I.70). L'importance relative des deux interactions présentes dans  $V_{\gamma, f}$  peut donc être représentée à un facteur 4 près par le paramètre  $\beta$  avec

$$\beta = \frac{12 f}{5 n^2 \gamma^2} \quad (\text{II.82})$$

Braun et Solov'ev ont diagonalisé analytiquement la perturbation  $V_{\gamma, f}$  sur la base des fonctions paraboliques  $|n_1, n_2, M\rangle$ , où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres quantiques paraboliques. Rappelons les relations habituelles.

$$n_1 + n_2 = n - |M| - 1 = 2a \quad (a \text{ entier ou demi-entier}) \quad (\text{II.83})$$

$k = n_1 - n_2$  est la valeur de l'opérateur  $A'_z$ , composante sur l'axe Oz du vecteur de Runge-Lenz réduit en énergie

$$n_1 - n_2 = 2 (n_1 - a) \quad (\text{II.84})$$

$\rho^2$  est un tenseur d'ordre 2 et ses éléments de matrice sont non nuls seulement entre fonctions de base de même valeur de  $k$  ou de valeurs de  $k$  différentes de 2 unités.

Quant à l'opérateur  $z$ , il est diagonal dans la base considérée.

Soit  $C_k$  le coefficient de la fonction d'onde  $|n_1, n_2, M\rangle$  dans le développement de la fonction d'onde propre recherchée. L'équation aux valeurs propres est alors une équation récurrente à trois termes donnée par Braun et Solov'ev :

$$\begin{aligned} & \left\{ [(n - M)^2 - (k - 1)^2] [(n + M)^2 - (k - 1)^2] \right\}^{\frac{1}{2}} C_{k - 2} \\ & + (3 n^2 + 1 - M^2 - 3 k^2 + 10 n \beta k - \epsilon) C_k \\ & + \left\{ [(n - M)^2 - (k + 1)^2] [(n + M)^2 - (k + 1)^2] \right\}^{\frac{1}{2}} C_{k + 2} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.85})$$

(les valeurs de  $k$  sont soit paires, soit impaires).

La valeur propre  $\epsilon$  est reliée à l'énergie par la relation

$$E_{\gamma, f} = -\frac{1}{2 n^2} + \frac{\gamma^2 n^2}{16} \epsilon \quad (\text{II.86})$$

### III.1.a - Résolution générale de l'équation récurrente à trois termes où la variable $k$ est discrète

Braun et Solov'ev ont résolu l'équation récurrente à trois termes correspondant à la diagonalisation de la perturbation à l'intérieur d'un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés par l'analogie discret de la méthode W.K.B. Le but de ce paragraphe est de montrer comment l'on aboutit à l'existence de deux fonctions potentiel  $U_k^+$  qui limitent l'intervalle d'énergie classiquement admissible.

Il apparaît que l'équation récurrente à trois termes (II.85) est du type :

$$P_k C_{k - 2} + (\omega_k - \epsilon) C_k + P_{k + 2} C_{k + 2} = 0 \quad (\text{II.87})$$



où  $P_k = \left\{ \left[ (n - M)^2 - (k - 1)^2 \right] \left[ (n + M)^2 - (k - 1)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$  est toujours positif  
 et  $\omega_k = 3n^2 + 1 - M^2 - 3k^2 + 10n\beta k$  et où  $k$  varie de 2 en 2 sur l'intervalle  $[-2a, +2a]$ , en gardant sa parité.

Pour les grandes valeurs de  $n - |M|$  et loin des bornes, les coefficients  $\omega_k$  et  $P_k$  varient peu lorsque  $k$  fait un saut de deux unités. On peut alors remplacer  $P_k$  et  $P_{k+2}$  par une valeur moyenne  $P_{k+1}$ , ce qui revient à négliger la dérivée première de  $P_k$  par rapport à  $k$  :

$$P_{k+1} [C_{k-2} + C_{k+2}] + (\omega_k - \epsilon) C_k = 0 \quad (\text{II.88})$$

La résolution de l'équation (II.88) se fait en deux étapes :

1 - Transformer l'indice  $k$  en une variable continue et chercher alors les solutions  $C_k$  continues. L'équation (II.88) peut alors se mettre sous la forme de l'équation habituelle d'un mouvement à une dimension, qui peut être résolue par la méthode W.K.B.

2 - Exprimer que  $k$  est une variable discrète. Cette méthode, appelée "analogue discret de la méthode W.K.B.", est bien connue des théoriciens et relève d'un formalisme mathématique rigoureux compliqué. Nous nous bornerons ici à en donner les résultats en tentant de les justifier par des arguments de physique.

#### $\alpha$ - Equation W.K.B. à une dimension

Transformer  $k$  en une variable continue, revient à se placer à la limite classique. Cela est obtenu en remplaçant  $k$  par  $hk$  et en faisant tendre  $h$  vers 0. Les fonctions  $C_{k \pm 2}$  sont continues et peuvent alors être remplacées par leur développement limité au voisinage de  $k$  :

$$C_{k+2} = C_k + 2 \frac{dC_k}{dk} + 2 \frac{d^2 C_k}{dk^2} + \dots \quad (\text{II.89})$$

En négligeant les termes de dérivation d'ordre supérieur, on est ramené à l'équation

$$\frac{d^2 C_k}{dk^2} + \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\omega_k - \epsilon}{2P_{k+1}} \right) C_k = 0 \quad (\text{II.90})$$

Ceci n'est rien d'autre que l'équation habituelle d'un mouvement classique à une dimension du type

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + f(x) y = 0 \quad (\text{II.91})$$

qui peut être résolue par la méthode W.K.B., à ceci près que la coordonnée  $x$  de la particule est ici remplacée par la variable  $k$ .

Les seules solutions classiquement admissibles sont oscillantes à la fréquence  $\Omega^2$  telle que

$$\Omega^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\omega_k - \epsilon}{2 P_{k+1}} \right) \quad (\text{II.92})$$

on a donc nécessairement la condition

$$\Omega^2 \geq 0 \text{ soit } \boxed{\epsilon \leq \omega_k + 2 P_{k+1}} \quad (\text{II.93})$$

Le raisonnement W.K.B. impose donc à l'énergie d'être bornée supérieurement par une fonction de  $k$  ayant la signification d'une énergie potentielle, que Braun et Solov'ev ont notée  $U_k^+$

$$\boxed{\epsilon \leq U_k^+ = \omega_k + 2 P_{k+1}} \quad (\text{II.94})$$

La poursuite de la résolution W.K.B. conduit à écrire des règles de quantification semi-classiques où apparaît le moment conjugué  $P(k)$  de la variable  $k$ . L'expression de  $P(k)$  contient le fait que  $k$  est une variable discrète.

$\beta$  -  $k$  variable discrète

Puisque  $k$  est une variable discrète, Braun et Solov'ev [31] propose de considérer  $C_k$  comme le produit d'un nombre fini de fonction  $\mu_s$ , où l'indice  $s$  est discret et varie de 2 en 2 à partir de la valeur minimale de  $k$  égale à  $-n$ .

$$C_k = \prod_{s=-2a}^k \mu_s \quad (\text{II.95})$$

L'équation (II.88) s'écrit alors :

$$P_{k+1} + (\omega_k - \epsilon) \mu_k + P_{k+1} \mu_k \mu_{k+2} = 0 \quad (\text{II.96})$$

Puisque  $P_k$  et  $\omega_k$  varient peu avec  $k$ ,  $\mu_k$  et  $\mu_{k+2}$  sont sans nul doute assez voisins. L'équation quadratique en  $\mu_k$  :

$$P_{k+1} + (\omega_k - \epsilon) \mu_k + P_{k+1} \mu_k^2 \quad (\text{II.97})$$

admet comme discriminant :

$$\Delta_k = (\omega_k - \epsilon)^2 - 4 P_{k+1}^2 \quad (\text{II.98})$$

$$\text{ou } \Delta_k = (\omega_k + 2 P_{k+1} - \epsilon) (\omega_k - 2 P_{k+1} - \epsilon)$$

Pour que les solutions soient oscillantes, il faut que pour tout  $k$ , le discriminant  $\Delta_k$  soit négatif. La région d'énergie classiquement admissible est donc bornée inférieurement et supérieurement. En introduisant les fonctions

$$U_k^\pm = \omega_k \pm 2 P_{k+1} \quad (\text{II.99})$$

on a la relation :

$$\boxed{U_k^- < \epsilon < U_k^+} \quad (\text{II.100})$$

Le fait que  $k$  soit une variable discrète, conduit donc à définir une fonction potentiel  $U_k^-$  qui représente pour chaque valeur de  $k$ , le minimum de l'énergie classiquement admissible.

La résolution complète par l'analogie discret de la méthode W.K.B. aboutit à l'expression (que nous ne démontrerons pas) du moment conjugué  $P(k, \epsilon)$  de la variable  $k$  :

$$\cos [2 P(k)] = \frac{\epsilon - \omega_k}{2 P_{k+1}} \quad (\text{II.101})$$

Tout ce qui a été dit jusqu'à présent est cohérent avec l'expression (II.101) puisque le fait que la fonction cosinus prenne ses valeurs dans l'intervalle  $[-1, +1]$ , indique bien que  $\epsilon$  est comprise entre  $U_k^-$  et  $U_k^+$ .

Lorsque  $k$  fait un saut  $\Delta k$  de 2 unités, la phase  $\phi$  de la fonction solution varie de

$$\Delta \phi = P(k, \epsilon) \Delta k = 2 P(k, \epsilon) \quad (\text{II.102})$$

Ecrire que  $\epsilon$  admet comme borne supérieure  $U_k^-$  signifie que :

$$\frac{\epsilon - \omega_k}{2 P_{k+1}} > -1$$

soit  $|\Delta\phi| < \Pi$  (II.103)

La variation de phase de la fonction solution  $C_k$  admet donc une limite supérieure lorsque  $k$  fait un saut de 2 unités. Ceci signifie que la fonction solution ne peut arriver dans un état de phase aléatoire au point  $k + 2$  indépendant de son état de phase au point  $k$ , elle doit au contraire avoir subi au maximum une demi-oscillation. La relation (II.103) a donc la signification d'une relation de cohérence, inhérente au fait que  $k$  est une variable discrète.

En fonction des variables conjuguées  $k$  et  $P(k)$ , l'équation W.K.B. à résoudre s'écrit :

$$\frac{d^2 C_k}{dk^2} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos [2 P(k)] \right\} C_k = 0$$
 (II.104)

Elle est issue de l'Hamiltonien classique  $H$  avec :

$$H(k, P(k)) = \omega_k + 2 P_{k+1} \cos [2 P(k)]$$
 (II.105)

Les énergies des niveaux sont données par les règles de quantification semi-classiques, données par Braun et Solov'ev :

$$\int_{k_1}^{k_2} (k + \nu) \frac{dP(k)}{dk} dk = \left(N + \frac{1}{2}\right) \pi$$
 (II.106)

où  $\nu = 1$  si  $k$  est pair et  $\nu = 0$  si  $k$  est impair,  $N$  est un entier

et où  $k_1$  et  $k_2$  sont les points tournants, c'est-à-dire les valeurs de  $k$  où l'énergie est égale à ses potentiels limitatifs  $U_k^+$  ( $k_1$  inférieur à  $k_2$ ).

On a donc été amené à étudier la forme des deux formes potentiels  $U_k^+ = \omega_k + 2 P_{k+1}$  dont dépendent  $P(k)$ ,  $k_1$  et  $k_2$  pour avoir des informations sur les énergies des niveaux.

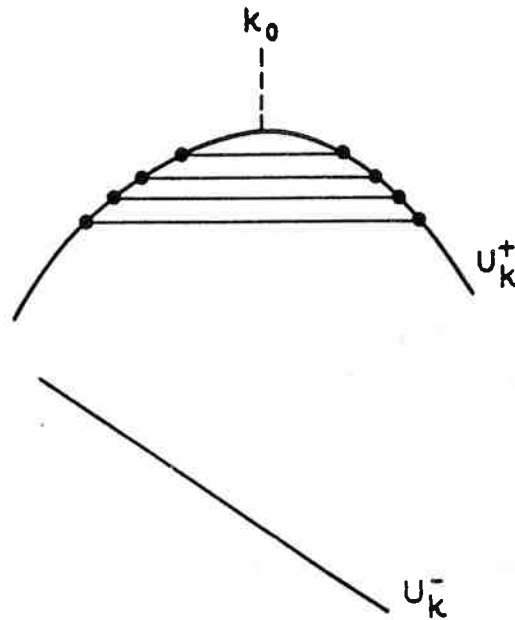
Dans le paragraphe III.1.b, nous allons répertorier un certain nombre de points singuliers que peuvent présenter les courbes  $U_k^+$ .

### III.1.b - Points singuliers des courbes $U_k^+$

Nous n'envisageons ici que des points singuliers qui interviendront effectivement dans les paragraphes suivants.

$\delta$  est un petit nombre positif -  $\epsilon$  désigne l'énergie du niveau.

$\alpha - U_k^+$  présente un maximum pour  $k = k_0$



$\epsilon$  doit rester inférieur à  $U_{k_0}^+$ . Pour  $\epsilon = U_{k_0}^+ - \delta$ , les deux points tournants sont situés sur  $U_k^+$  qui peut être approximé par une parabole. Les niveaux d'énergie sont ceux d'un oscillateur harmonique dont la fréquence d'oscillation est donnée par [31] :

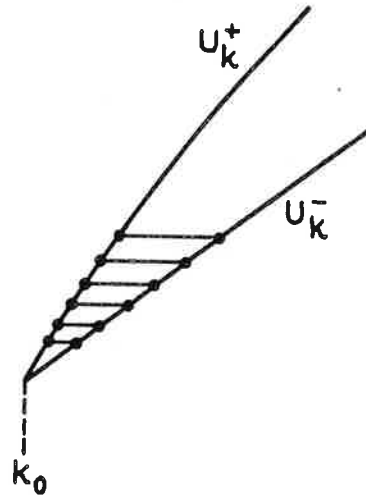
$$\Omega_1 = [2 (-U^+)'' (U^+ - U^-)]^{\frac{1}{2}} |_{k=k_0}$$

Les niveaux sont équidistants, leur énergie est bornée supérieurement par  $\epsilon_{\max} = U_{k_0}^+ - \frac{1}{2} \Omega_1$ , situation dite "inversée" par rapport au cas d'un oscillateur harmonique habituel.

$\beta - U_k^+$  et  $U_k^-$  se coupent au point  $k_0$  avec des pentes positives

$$U_{k_0}^+ = U_{k_0}^- \text{ avec } (U^+)'|_{k_0} > 0 \text{ et } (U^-)'|_{k_0} > 0$$

$\epsilon$  est supérieure à  $U_{k_0}^+$ .



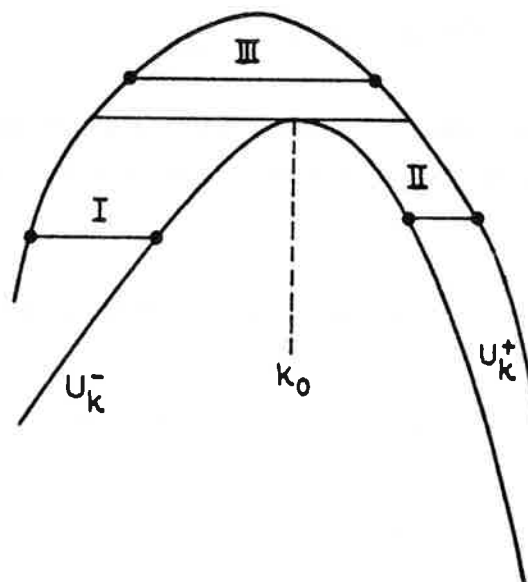
Pour  $\epsilon = U_{k_0}^+ + \delta$ , les deux points tournants n'appartiennent pas à la même courbe de potentiel. Les deux potentiels  $U_k^\pm$  ont approximativement une variation linéaire en  $k$  et les niveaux d'énergie sont ceux d'un oscillateur harmonique dont la fréquence d'oscillation est donnée par :

$$\Omega_2 = 2 [(U^+)'' (U^-)']^{\frac{1}{2}} \Big|_{k_0}$$

Leur énergie est supérieure à

$$\epsilon_{\min} = U_{k_0}^+ + \frac{1}{2} \Omega_2.$$

$\gamma - U_k^-$  représente un maximum pour  $k = k_0$



Le maximum  $U_{k_0}^-$  se comporte comme une barrière de potentiel et le mouvement a lieu dans trois régions distinctes.

Semi-classiquement, ces trois régions correspondant à trois types de niveaux, caractérisés par leur localisation en  $k$  et leurs points tournants qui conduisent à des règles de quantification différentes.

\* niveaux I ( $\epsilon \leq U_{k_0}^-$ ) : le point tournant d'abscisse la plus faible (respectivement la plus grande) appartient à  $U_k^+$  (resp.  $U_k^-$ ).

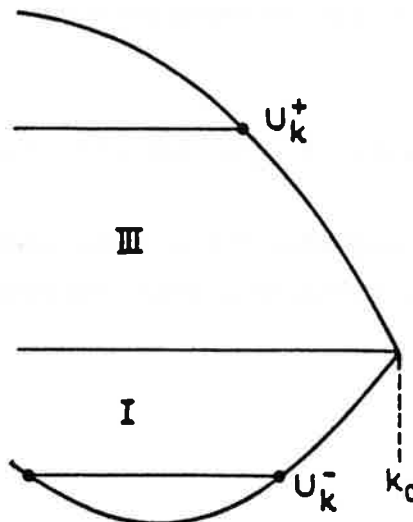
\* niveaux II ( $\epsilon \leq U_{k_0}^-$ ) : le point tournant d'abscisse la plus faible (respectivement la plus grande) appartient à  $U_k^-$  (resp.  $U_k^+$ ).

\* niveaux III ( $\epsilon \geq U_{k_0}^-$ ) : les deux points tournants appartiennent à  $U_k^+$ .

Remarque :

Classiquement, une particule située à l'abscisse  $k_0$  et à l'énergie  $U_{k_0}^-$  est au maximum de son énergie potentielle et au minimum nul de son énergie cinétique. Elle est en équilibre instable, brisé par la moindre perturbation. Quantiquement, cet état est impossible à atteindre car il correspondrait à une impulsion (nulle) et une position ( $k_0$ ) parfaitement déterminées, ce qui est contraire aux lois de la mécanique quantique. Dans une analyse semi-classique, on peut trouver des états ayant une énergie très proche de  $U_{k_0}^-$  mais la valeur  $U_{k_0}^-$  ne peut être atteinte, une telle situation correspondant à une discontinuité dans l'évolution de l'un des points tournants.

$\delta - U_k^+$  et  $U_k^-$  se coupent au point  $k = k_0$  et leurs dérivées y ont un signe différent



Le point  $U_{k_0}^+ = U_{k_0}^-$  est appelé "quasi-barrière" de potentiel ; il doit être considéré comme un point singulier dans la logique de ce qui a été dit en  $\gamma$ . La région d'énergie classiquement admissible est en effet naturellement divisée en deux. Semi-classiquement, les niveaux correspondants diffèrent pour leur point tournant d'abscisse la plus grande (sur le schéma ci-dessus) :

\* niveaux I ( $\epsilon < U_{k_0}$ ) : il appartient à  $U_k^-$

\* niveaux III ( $\epsilon > U_{k_0}$ ) : il appartient à  $U_k^+$

(la notation I et III n'est pas justifiable ici, elle apparaîtra tout à fait logiquement dans la suite).

L'énergie  $U_{k_0}^+ = U_{k_0}^-$  peut naturellement être celle d'un état semi-classique, l'un des points tournants évoluant de manière continue d'une courbe vers l'autre.

Remarque :

Tous les résultats semi-classiques peuvent être adoptés comme résultats quantiques. En particulier, les fonctions d'onde doivent être symétrisées.

### III.1.c - Expressions de $U_k^+$

Dans le cas du problème de Coulomb perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles, les expressions de  $U_k^+$  et  $U_k^-$  sont :

$$U_k^+ = 3n^2 + 1 - M^2 - 3k^2 + 10n\beta k \pm 2 \left\{ [(n-M)^2 - k^2] [(n+M)^2 - k^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.107})$$

Dans toute la suite, nous considérons des grandes valeurs de  $n$ , les expressions (II.107) deviennent alors :

$$U_k^+ = 3n^2 - M^2 - 3k^2 + 10n\beta k \pm 2 \left\{ [(n-M)^2 - k^2] [(n+M)^2 - k^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.108})$$

Dans les deux paragraphes III.2 et 3 qui suivent, nous allons étudier les fonctions  $U_k^+$  comme fonctions continues de  $k$ , dans les cas particuliers suivants.



$\alpha$  - Interaction diamagnétique :  $\beta = 0$

$$U_k^+(\beta = 0) = 3n^2 - M^2 - 3k^2 \pm 2 \left\{ [(n - M)^2 - k^2] [(n + M)^2 - k^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.109})$$

Le cas  $M = 0$  est particulièrement simple :

$$\left. \begin{aligned} U_k^+(\beta = 0, M = 0) &= 5n^2 - 5k^2 \\ U_k^-(\beta = 0, M = 0) &= n^2 - k^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.110})$$

$\beta$  - Interaction diamagnétique et Stark :  $\beta \neq 0$  avec  $M = 0$

$$\left. \begin{aligned} U_k^+(\beta, M = 0) &= 5n^2 - 5k^2 + 10n\beta k \\ U_k^-(\beta, M = 0) &= n^2 - k^2 + 10n\beta k \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.120})$$

Nous en déduisons un grand nombre d'informations qualitatives et aussi quantitatives sur la structure du multiplet diamagnétique pur  $n, M = 0$  de l'hydrogène et sur son évolution lorsque le champ électrique croît, le champ magnétique restant constant.

### III.2 - Description du multiplet diamagnétique à partir des courbes de potentiel $U_k^+$

( $\beta = 0$ )

III.2.a - Cas où  $M = 0$

$\alpha$  - Tracé des courbes  $U_k^+$  :

$$\left. \begin{aligned} U_k^+(\beta = 0, M = 0) &= 5n^2 - 5k^2 \\ U_k^-(\beta = 0, M = 0) &= n^2 - k^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.110})$$

$$k \in [-n, +n]$$

Les courbes  $U_k^+$  et  $U_k^-$  sont des paraboles à concavité tournée vers le bas, symétriques par rapport à la verticale  $k = 0$  (voir figure II.4).

Chacune d'entre elle présente un maximum pour  $k = 0$

$$\left. \begin{aligned} \text{Max } U_k^+(\beta = 0, M = 0) &= 5n^2 \\ \text{Max } U_k^-(\beta = 0, M = 0) &= n^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.111})$$

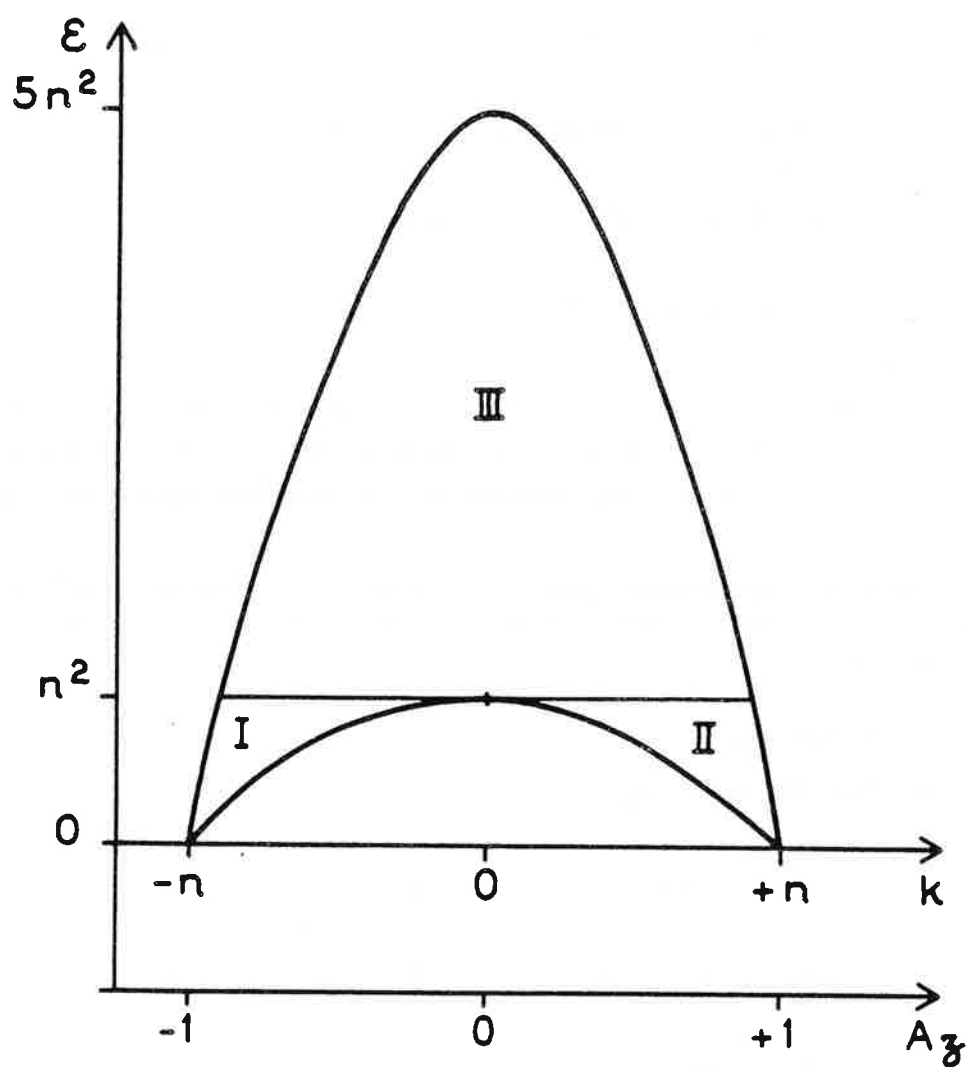


Figure II.4 - Tracé des courbes de potentiel  $U_k^+$  et  $U_k^-$  dans le cas du diamagnétisme de l'hydrogène ( $\beta = 0$ ), cas où  $M = 0$

Elles se rejoignent aux points  $k = \pm n$  et présentent là un minimum nul :

$$\text{Min } U_k^+ (\beta = 0, M = 0) = 0 \quad (\text{II.112})$$

Le maximum de  $U_k^- (\beta = 0, M = 0)$  joue le rôle de barrière de potentiel (Ch. II § III.1.c.δ). Elle divise la région du mouvement classique en trois zones, notées I, II et III ; les énergies de ces trois types de mouvement sont bornées inférieurement et supérieurement.

. Pour  $\text{Min } U_k^- (\beta = 0, M = 0) = 0 < \epsilon < \text{Max } U_k^- (\beta = 0, M = 0) = n^2$ , il apparaît nettement deux régions d'énergie admissible I et II, symétriques par rapport à  $k = 0$ .

. Pour  $\text{Max } U_k^- (\beta = 0, M = 0) = n^2 < \epsilon < \text{Max } U_k^+ (\beta = 0, M = 0) = 5 n^2$ , il n'existe qu'une seule région III classiquement admissible.  $k$  peut y prendre des valeurs négatives et positives.

De ces quelques remarques, on peut déduire la description du multiplet diamagnétique  $n$  de l'hydrogène pour  $M = 0$ .

#### $\beta$ - Structure du multiplet diamagnétique $n$ , $M = 0$ de l'hydrogène

\* Extension totale en énergie du multiplet :

L'énergie totale du multiplet diamagnétique de  $n$  donné et  $M = 0$  vérifie :

$$\text{Min } U_k^- (\beta = 0, M = 0) \leq \epsilon \leq \text{Max } U_k^+ (\beta = 0, M = 0)$$

soit  $0 \leq \epsilon \leq 5 n^2$

Rappelons que la contribution de la perturbation diamagnétique à l'énergie totale est

$$E_D = \frac{\gamma^2}{16} n^2 \epsilon$$

d'où

$$\boxed{0 \leq E_D \leq \frac{5 n^4 \gamma^2}{16}} \quad (\text{II.113})$$

Ceci est en parfait accord avec l'expression de Solov'ev (Ch. II § I)  $E_D = \frac{n^4 \gamma^2}{16}$  ( $1 + \Lambda$ ) avec  $\Lambda \in [-1, +4]$ .

\* Existence de 3 types d'états :

Les règles de quantification semi-classiques sont données par Braun et Solov'ev [34], nous n'explicitons pas complètement leurs expressions qui sont du type :

$$\frac{1}{2} \int_{k_1}^{k_2} f(k, \epsilon, U_k^+, U_k^-) dk = (N + \frac{1}{2}) \pi \quad \text{où } N \text{ est un entier}$$

et qui résultent du formalisme de la méthode W.K.B. discrète.  $k_1$  et  $k_2$  sont les points tournants, intersections de la droite horizontale  $\epsilon$  avec les courbes  $U_k^+$  et  $U_k^-$ , avec  $k_1 < k_2$ .

A chaque zone classiquement admissible I, II et III correspond un groupe d'états, noté I, II et III. Chacun de ces groupes est défini par :

- . groupe I :  $k_1 \in U_k^+$  ;  $k_2 \in U_k^-$  ( $k_1$  et  $k_2 < 0$ )
- . groupe II :  $k_1 \in U_k^-$  ;  $k_2 \in U_k^+$  ( $k_1$  et  $k_2 > 0$ )
- . groupe III :  $k_1$  et  $k_2 \in U_k^+$  ( $k_1 < 0$  et  $k_2 > 0$ )

(ce formalisme peut paraître un peu lourd, il aura toute sa signification par la suite, et est le seul moyen rigoureux de définition des niveaux I, II et III).

\* Description des états I et II :

Pour les énergies inférieures à  $\text{Max } U_k^- (\beta = 0, M = 0) = n^2$ , seuls les états I et II existent. La symétrie des courbes de potentiel  $U_k^+$  fait que les règles de quantification donnent les mêmes énergies. Les niveaux I et II sont donc dégénérés deux à deux. Dans la région basse d'énergie  $0 \leq \epsilon \leq n^2$ , les niveaux quantiques sont donc doublement dégénérés (en négligeant l'effet tunnel). Ceci est en accord avec les résultats de Solov'ev,  $\epsilon = n^2$  correspondant à  $\Lambda = 0$ .

L'énergie  $\epsilon = n^2$  de la barrière de potentiel ne correspond à aucun niveau semi-classique ou quantique, d'après les généralités du § III.1.b.γ, en accord avec l'étude de Solov'ev (§ I.4) qui indique que la valeur nulle de  $\Lambda$  ne peut jamais être obtenue par quantification de  $L_\perp | \theta |$ .

Aux niveaux I (resp II), correspondent des domaines de valeurs négatives (resp. positives) de  $k$  et proches de  $-n$  (resp.  $+n$ ). Le vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  est donc dirigé selon le demi-axe négatif (respectivement positif) Oz. Par symétrisation et antisymétrisation des fonctions d'onde semi-classiques, on aboutit au fait que les fonctions d'onde quantiques sont localisées suivant Oz, la localisation étant d'autant plus forte que  $\epsilon$  est plus faible.

A chaque doublet de niveaux, correspondent deux fonctions d'onde de parité différente. L'analogie avec les travaux de Solov'ev est là encore complète, les niveaux I et II étant ceux pour lesquels l'angle  $\theta$  varie dans l'intervalle  $[0, \theta_0]$  et  $[\pi - \theta_0, \pi]$  respectivement (Ch. II § I). Nous étions arrivés aux mêmes conclusions quant à la dégénérescence pair-impair des niveaux d'énergie que nous avons nommés alors "niveaux bas" du multiplet.

Braun et Solov'ev ont utilisé la règle de quantification pour obtenir une expression analytique de l'énergie des niveaux les plus bas des groupes I, II ( $\epsilon \simeq 0$ ). En effet, les courbes  $U_k^+$  au voisinage des points  $k = \pm n$  peuvent être approximées au premier ordre par des droites. Les niveaux correspondants sont ceux d'un oscillateur harmonique, le deuxième ordre donne une correction d'anharmonicité. L'expression obtenue est identique à celle de Solov'ev (II.45)

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^2}{16} \left[ 4 n \sqrt{5} \left(N + \frac{1}{2}\right) - 12 \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] \quad (\text{II.114})$$

$$N = 0, 1, 2, \dots$$

Remarque :

La fréquence d'oscillation harmonique est donnée par  $\Omega_3$  du paragraphe III.1.c.8 :

$$\Omega_3 = 2 \left[ (U^+)' (U^-)' \right]^{1/2} |_{\pm n} = 4 \sqrt{5} n$$

\* Description des états III :

Pour les énergies comprises entre  $n^2$  et  $5 n^2$ , il n'existe que les états III non dégénérés. En moyenne, les valeurs de  $k$  (donc de  $A_z$ ) impliquées sont proches de 0. Qualitativement, on obtient donc des niveaux non dégénérés dont la fonction d'onde est principalement localisée dans le plan  $z = 0$ , localisation d'autant plus marquée que  $\epsilon$  est voisin de  $5 n^2$ . Ces niveaux sont les niveaux "hauts" de Solov'ev ( $0 < \Lambda < -4$ ), caractérisés par des angles  $\theta$  variant de  $\theta_0$  à  $\pi - \theta_0$ . Les niveaux pairs et impairs sont alternés.

Le développement de la règle de quantification au voisinage du maximum de  $U_k^+$  conduit à une formule d'énergie applicable aux niveaux les plus hauts, et en parfait accord avec la formule (II.44) de Solov'ev :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^2}{16} \left[ 5 n^2 - 4 n \sqrt{5} \left(N + \frac{1}{2}\right) + \frac{9}{2} \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] \quad (\text{II.115})$$

$$N = 0, 1, 2, \dots$$

Remarque :

La fréquence d'oscillation harmonique à l'intérieur du puits "inversé" est donnée par  $\Omega_1$  du paragraphe III.1.c.6 :

$$\Omega_1 = \left[ 2 (-U^+)'' (U^+ - U^-) \right]^{\frac{1}{2}} \Big|_{k=0} = 4 \sqrt{5} n \quad (\text{II.116})$$

\* Nombre des niveaux de chaque groupe :

Les règles de quantification semi-classiques permettent de trouver le nombre de niveaux de chaque groupe, approximativement proportionnel à l'aire de la région  $(k, \epsilon)$  occupée.

$$N_{\text{III}} \simeq \frac{2n}{\pi} \arcsin \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \right) = 0,7 n \quad (\text{II.117})$$

$$N_{\text{I}} = N_{\text{II}} \simeq \frac{n}{2} - \frac{1}{2} N_{\text{III}} = 0,15 n$$

ex : pour  $n = 32$ , la structure diamagnétique se compose de 5 niveaux doublement dégénérés en bas et de 22 niveaux en haut.

Conclusion :

La résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode W.K.B. discrète, réalisée par Braun et Solov'ev [31], conduit à une description qualitative et partiellement quantitative en parfait accord avec les conclusions obtenues par Solov'ev [22] et déduites de l'existence d'une constante approchée du mouvement. Le paragraphe suivant décrit les grandes lignes de la structure du multiplet diamagnétique  $n, M$  de l'hydrogène dans le cas où  $M$  n'est pas nul.

III.2.b - Cas où  $M \neq 0$ 

Quant  $M$  augmente, les courbes  $U_k^+$  évoluent comme indiqué sur la figure II.5.

Elles conservent un extrémum pour  $k = 0$ , c'est toujours un maximum pour  $U_k^+$  avec

$$\text{Max } U_k^+ (\beta = 0, M) = 5 n^2 - 3 M^2 \quad (\text{II.118})$$

La valeur de ce maximum décroît avec  $M$ .

Au fur et à mesure que  $M$  croît, la courbe  $U_k^-$  présente d'abord un maximum pour  $k = 0$  et deux minima pour  $k = k_1'$  et  $k_1''$  symétriques par rapport à  $k = 0$  avec

$$\left. \begin{array}{l} \text{Max } U_k^- (\beta = 0, M) = n^2 + M^2 \\ \text{et } \text{Min } U_k^- (\beta = 0, M) = -4 M^2 + 2 \sqrt{5} n |M| \end{array} \right\} \quad (\text{II.119})$$

Pour  $M = \frac{n}{\sqrt{5}}$ ,  $\text{Max } U_k^- = \text{Min } U_k^-$ ; pour  $M > \frac{n}{\sqrt{5}}$ , le maximum de  $U_k^-$  devient un minimum et les 2 minima secondaires disparaissent. Ainsi deux cas se présentent :

$$\underline{0 < |M| < n / \sqrt{5}}$$

Il existe deux régions classiquement autorisées pour lesquelles  $\epsilon$  vérifie :

$$\text{Min } U_k^- (\beta = 0, M) < \epsilon < \text{Max } U_k^- (\beta = 0, M)$$

Ceci correspond à des niveaux doublement dégénérés.

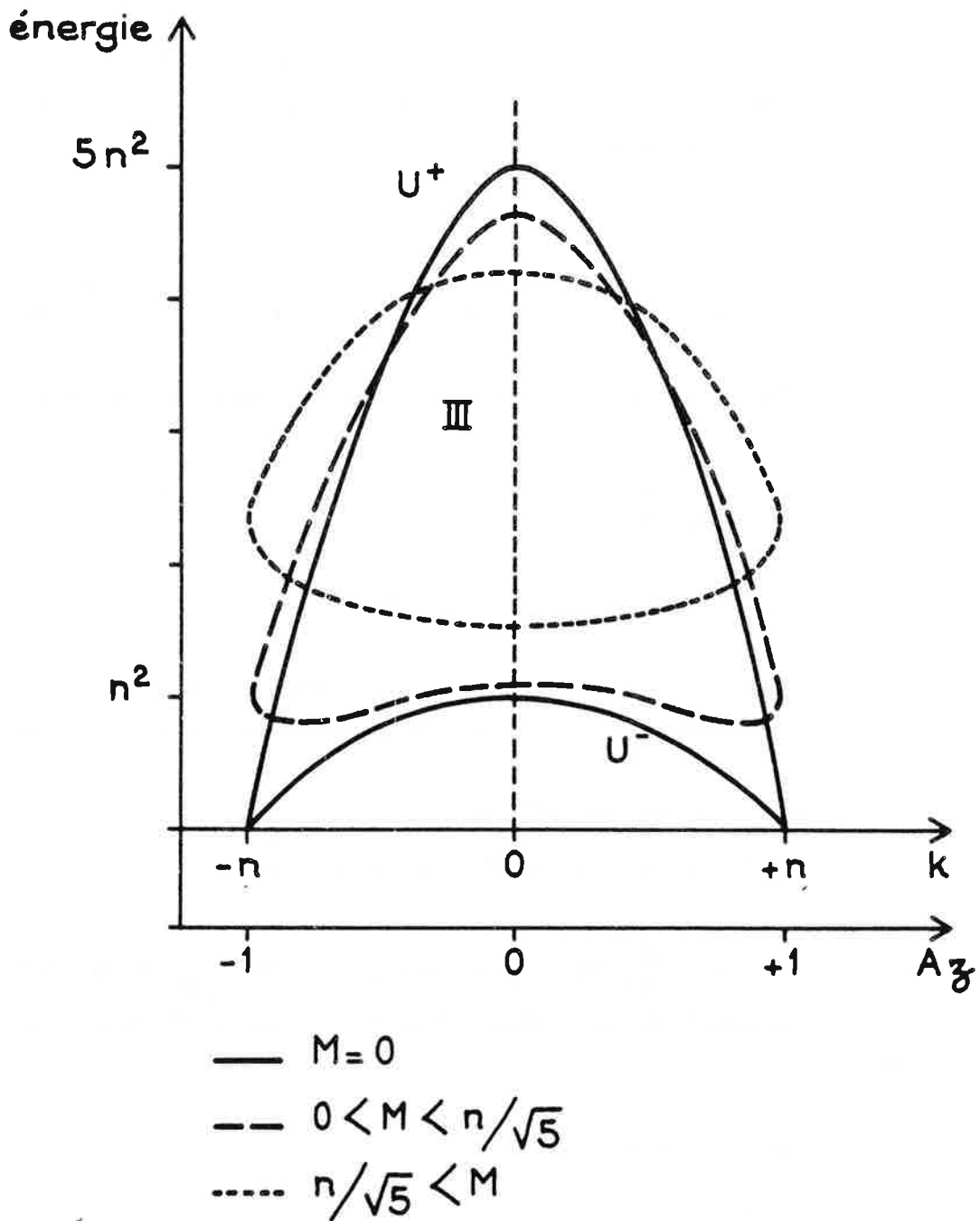


Figure II.5 - Tracé des courbes de potentiel  $U_k^+$  et  $U_k^-$  dans le cas du diamagnétisme de l'hydrogène ( $\beta = 0$ ), cas où  $M$  est différent de zéro



Cette dégénérescence n'a plus lieu pour

$$\text{Max } U_k^- (\beta = 0, M) < \epsilon < \text{Max } U_k^+ (\beta = 0, M)$$

$$- |M| > n/\sqrt{5}$$

Quelle que soit la valeur de l'énergie, il n'existe qu'une seule zone classiquement autorisée. La dégénérescence est complètement levée.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux du paragraphe I de ce chapitre.

### III.3 - Cas de perturbations électrique et diamagnétique simultanées : évolution du multiplet diamagnétique de l'hydrogène perturbé par un champ électrique parallèle à $\vec{B}$ croissant

Dans tout ce paragraphe, nous nous restreignons au cas  $M = 0$ .

La structure particulière du multiplet diamagnétique  $n, M$  de l'hydrogène et les propriétés de localisation spatiale des fonctions d'onde permettent de prévoir qualitativement l'évolution des énergies quand on ajoute un champ électrique parallèle à  $\vec{B}$ , d'intensité croissante.

#### III.3.a - Comportement des niveaux des différents groupes

Les niveaux du bas du multiplet, associés à

$$0 \leq \epsilon \leq n^2 \text{ où } -1 \leq \Lambda \leq 0$$

sont doublement dégénérés et les deux composants d'un doublet sont de parité opposée. Le premier ordre de la théorie des perturbations indique donc qu'ils vont subir de l'effet Stark linéaire. De plus, leur fonction d'onde étant principalement localisée le long de l'axe du champ électrique, ils sont particulièrement sensibles à celui-ci et possèdent des moments dipolaires grands en module. Les niveaux du groupe I (resp. II) sont plutôt localisés dans le demi-espace  $z$  positif (resp.  $z$  négatif), ils sont donc caractérisés par des moments dipolaires permanents de signes opposés. On peut donc s'attendre à voir une levée de dégénérescence des niveaux du bas par effet Stark linéaire, chaque doublet se séparant en deux niveaux dont les énergies évoluent, en fonction de l'intensité du champ électrique, avec des pentes fortes et opposées.

Les niveaux du haut du multiplet, correspondant à

$$n^2 \leq \epsilon \leq 5 n^2 \text{ où } 0 \leq \Lambda \leq + 4$$

sont non dégénérés. La théorie des perturbations doit alors être poussée au second ordre, elle indique que ces niveaux présentent un effet Stark quadratique. Leurs fonctions d'onde sont principalement localisées dans le plan perpendiculaire au champ électrique, ils sont donc peu sensibles à celui-ci et possèdent un moment dipolaire permanent nul.

Ces propriétés restent valables quand le champ électrique additionnel est suffisamment petit. En effet, elles n'indiquent pas a priori ce que va devenir un niveau II lorsque son énergie a augmenté jusqu'à être voisine du niveau III le plus bas. Dans le prochain paragraphe, nous allons montrer comment les courbes de potentiel  $U_k^+$  permettent de décrire l'évolution de la structure d'un multiplet diamagnétique, en restant dans les limites de validité imposées ( $n \gamma^{7/2} \ll 1$  et  $n^5 f \ll 1$ ), mais en faisant varier le paramètre  $\beta$ .

### III.3.b - Etude des courbes de potentiel $U_k^+$ ( $\beta, M = 0$ )

Rappelons l'expression du paramètre  $\beta$  déjà introduit :

$$\beta = \frac{12 f}{5 n^2 \gamma^2} \quad f = \frac{F}{F_c} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{B}{B_c}$$

Le paragraphe III.2 était consacré au cas  $\beta = 0$  (diamagnétisme).

L'expression des potentiels  $U_k^+$  ( $\beta, M = 0$ ) est donnée par

$$\left. \begin{aligned} U_k^+ (\beta, M = 0) &= 5 n^2 - 5 k^2 + 10 n \beta k \\ U_k^- (\beta, M = 0) &= n^2 - k^2 + 10 n \beta k \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.120})$$

La présence du paramètre  $\beta$  brise de manière évidente, la symétrie des courbes  $U_k^+$  ( $\beta = 0, M = 0$ ) par rapport à la verticale  $k = 0$  et ainsi assure la levée de dégénérescence complète des niveaux.

De (II.120) on déduit :

$$\left. \begin{aligned} U_{-n}^+(\beta, M=0) &= -10 n^2 \beta \\ U_{+n}^+(\beta, M=0) &= +10 n^2 \beta \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.121})$$

Les courbes  $U_k^+(\beta, M=0)$  se coupent aux bornes de l'intervalle  $[-n, +n]$ .  
Les valeurs d'énergie correspondantes varient linéairement avec  $\beta$ .

. Quel que soit  $\beta$

$$\begin{aligned} U_0^+(\beta, M=0) &= 5 n^2 \\ U_0^-(\beta, M=0) &= n^2 \end{aligned} \quad (\text{II.122})$$

Les courbes  $U_k^+(\beta, M=0)$  pivotent donc autour de deux points fixes quand  $\beta$  croît.

$$\frac{d U_k^+(\beta, M=0)}{dk} = -10 k + 10 n \beta$$

$U_k^+(\beta, M=0)$  possède un maximum pour  $k = n \beta$ , valeur toujours positive, inférieure à la borne  $+n$  tant que  $\beta$  est inférieur à 1.

$$\frac{d U_k^-(\beta, M=0)}{dk} = -2 k + 10 n \beta$$

$U_k^-(\beta, M=0)$  possède un maximum pour  $k = 5 n \beta$ , valeur toujours positive, inférieure à la borne  $+n$  tant que  $\beta$  est inférieur à  $1/5$ .

$$\begin{aligned} \text{pour } \beta < 1 \quad \text{Max } U_k^+(\beta, M=0) &= 5 n^2 (1 + \beta^2) \\ \text{pour } \beta < 1/5 \quad \text{Max } U_k^-(\beta, M=0) &= n^2 (1 + 25 \beta^2) \end{aligned} \quad (\text{II.123})$$

Les variations des maxima sont quadratiques avec  $\beta$ , le maximum de  $U_k^-$  croît plus vite avec  $\beta$  et se déplace plus vite vers les  $k$  positifs que le maximum de  $U_k^+$ .

Il en résulte de ce qui précède que les valeurs  $1/5$  et  $1$  de  $\beta$  ont un rôle particulier à jouer. Nous allons donc considérer successivement les 3 cas suivants :

$$\alpha - 0 < \beta < 1/5$$

$$\beta - \frac{1}{5} < \beta < 1$$

$$\gamma - 1 < \beta$$

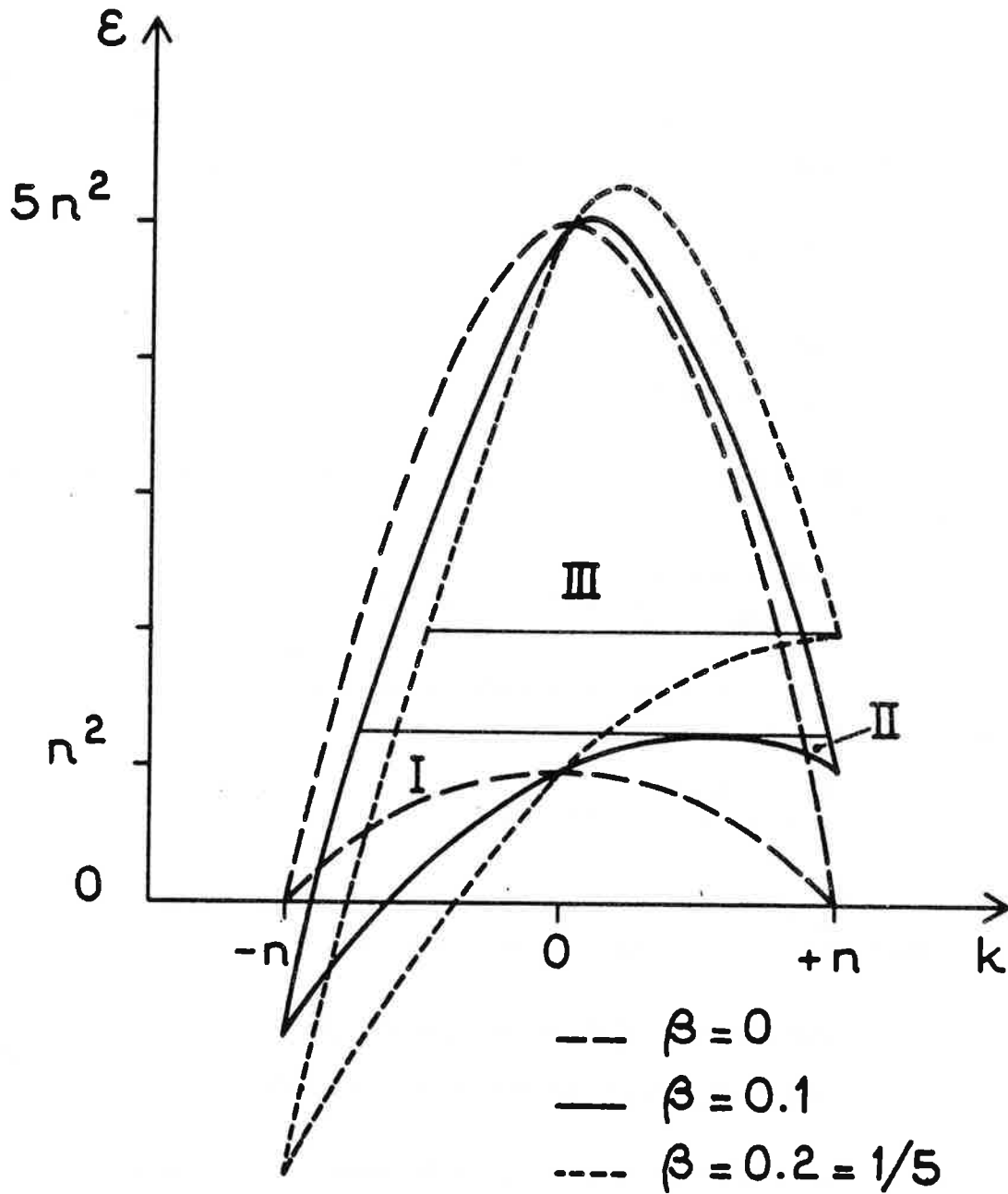


Figure II.6 - Tracé des courbes de potentiel  $U_k^+$  et  $U_k^-$  dans le cas où l'atome d'hydrogène est soumis à des champs électrique et magnétique parallèles à la limite des champs faibles ( $\beta \neq 0$ ,  $M = 0$ )

Ici  $0 \leq \beta \leq 1/5$

$\alpha - 0 \leq \beta \leq 1/5$  (figure II.6)

Le maximum de  $U_k^-$  ( $\beta$ ,  $M = 0$ ) constitue une barrière de potentiel qui divise la région classiquement admissible pour le "mouvement en  $k$ " en trois zones nommées I, II, III par continuité à partir du cas  $\beta = 0$ .

Les niveaux qui correspondent à ces trois zones répondent aux définitions du § III.2.a. $\beta$  quant aux points tournants apparaissant dans la quantification semi-classique.

niveaux I :

\* Ils sont non dégénérés

\* Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie

$$\text{Min } U_k^- = -10 n^2 \beta < \epsilon < \text{Max } U_k^- = n^2 (1 + 25 \beta^2) \quad (\text{II.124})$$

dont la borne inférieure décroît linéairement avec  $\beta$ .

\* Pour les plus bas d'entre eux, Braun et Solov'ev donnent une formule d'énergie déduite de la règle de quantification semi-classique en approximant au premier ordre  $U_k^+$  ( $\beta$ ,  $M = 0$ ) à des droites pour  $k$  voisin de  $-n$  :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^2}{16} \left\{ -10 n^2 \beta + 4 \sqrt{5} n \left(N + \frac{1}{2}\right) [(1 + \beta)(1 + 5 \beta)]^{\frac{1}{2}} \right. \\ \left. - 12 \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 \left[1 - \frac{2 \beta}{(1 + \beta)(1 + 5 \beta)}\right] \right\} \text{ avec } N = 0, 1 \dots \quad (\text{II.125})$$

(on y retrouve la fréquence d'oscillation harmonique  $4 \sqrt{5} n$  déjà rencontrée pour  $\beta = 0$ ).

Les niveaux profonds du groupe I ont tous une énergie qui décroît avec  $\beta$ , selon la loi  $-10 n^2 \beta$ , correspondant à la variation de  $\text{Min } U_k^-$  ( $\beta$ ,  $M = 0$ ).

Les niveaux profonds du groupe I présentent un effet Stark linéaire, ils ont un moment dipolaire moyen  $\bar{d} = -\frac{d E_D}{d f}$  positif (environ égal à  $+\frac{3}{2} n^2$ ).

\* Ils correspondent à des valeurs de  $k$  (donc de  $A_z$ ) essentiellement négatives, en moyenne non nulles. Les fonctions d'onde quantiques correspondantes ont une forte localisation suivant le demi-axe  $Oz$  négatif.

. Niveaux II

- \* Ils sont non dégénérés.
- \* Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie :

$$U_{+n}^{-}(\beta, M = 0) = 10 n^2 \beta < \epsilon < \text{Max } U_k^{-} = n^2 (1 + 25 \beta^2) \quad (\text{II.126})$$

dont la borne inférieure croît linéairement avec  $\beta$ .

\* L'énergie des plus bas d'entre eux est donnée par la formule (II.125) en remplaçant  $\beta$  par  $-\beta$ . Elle "suit" la dépendance en  $\beta$  de  $U_{+n}^{-}$ . Les niveaux du groupe II présentent un effet Stark linéaire, ils ont un moment dipolaire moyen négatif (environ égal à  $-\frac{3}{2} n^2$ ).

\* Ils correspondent à des valeurs de  $k$  (donc de  $A_z$ ) toujours positives et proches de la valeur maximale  $+n$ . Les fonctions d'onde quantiques correspondantes ont une forte localisation suivant le demi-axe  $Oz$  positif.

. Niveaux III :

- \* Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie :

$$\text{Max } U_k^{-}(\beta, M = 0) = n^2 (1 + 25 \beta^2) < \epsilon < \text{Max } U_k^{+}(\beta, M = 0) = 5 n^2 (1 + \beta^2) \quad (\text{II.127})$$

dont les bornes inférieure et supérieure varient quadratiquement avec  $\beta$ .

\* Pour les plus hauts d'entre eux, Braun et Solov'ev donnent une formule d'énergie déduite de la règle de quantification semi-classique en approximant au premier ordre  $\text{Max } U_k^{+}(\beta, M = 0)$  par une parabole :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^2}{16} \left\{ 5 n^2 (1 + \beta^2) - 4 \sqrt{5} n (1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} \left(N + \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{9}{2} + \frac{6 \beta^2}{1 - \beta^2}\right) \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right\} \quad (\text{II.128})$$

$N = 0, 1, 2, \dots$

(où l'on retrouve la fréquence harmonique  $4 \sqrt{5} n$ ).

L'énergie des niveaux hauts du groupe III suit la dépendance en  $\beta^2$  du maximum de  $U_k^+$  ( $\beta, M = 0$ ). Ils présentent donc un effet Stark quadratique, leur moment dipolaire est beaucoup plus faible que celui des niveaux des groupes I et II (environ égal à  $-\frac{3}{2} n^2 \beta = -\frac{8}{5} \cdot \frac{f}{\gamma^2}$ ).

\* Ils correspondent à des valeurs de  $k$  (donc de  $A_z$ ) à peu près symétriques autour de 0 donc à des fonctions d'onde quantique à forte localisation dans le plan perpendiculaire à l'axe des champs.

De plus, il apparaît clairement que l'aire de la zone I croît considérablement avec  $\beta$  alors que celle de la zone II décroît considérablement, simultanément l'aire de la zone III diminue légèrement. A partir des règles de quantification semi-classiques, Braun et Solov'ev ont exprimé le nombre de niveaux de chaque groupe en fonction de  $\beta$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{III}} = \frac{2n}{\pi} \left[ \arcsin \frac{2}{[5(1-5\beta^2)]^{\frac{1}{2}}} - \sqrt{5}\beta \arcsin \frac{2\sqrt{5}\beta}{[1-5\beta^2]^{\frac{1}{2}}} \right] \\ N_{\text{I}} = \frac{n}{2} + \frac{n\sqrt{5}}{2} \beta - \frac{1}{2} N_{\text{III}} \\ N_{\text{II}} = \frac{n}{2} - \frac{n\sqrt{5}}{2} \beta - \frac{1}{2} N_{\text{III}} \end{array} \right. \quad (\text{II.129})$$

Ces formules indiquent que  $N_{\text{III}}$  varie peu avec  $\beta$ , la somme  $N_{\text{I}}$  et  $N_{\text{II}}$  restant approximativement constante, ce qui signifie que des niveaux du groupe II se transforment en niveaux du groupe I.

La figure II.7 schématise l'évolution de l'énergie  $\epsilon$  pour chaque type de niveaux en fonction de  $\beta$ .

La courbe en pointillés représente l'énergie de la barrière de potentiel  $\text{Max } U_k^-(\beta, M = 0) = n^2 (1 + 25 \beta^2)$ .

A  $\beta = 0$ , les niveaux situés sous cette barrière sont doublement dégénérés. Quand  $\beta$  croît, ils subissent un effet Stark linéaire, à pente négative pour les niveaux du groupe I et à pente positive pour les niveaux du groupe II. Les fonctions d'onde des états I (resp. II) sont plutôt localisées vers le demi-axe Oz négatif (resp. positif), ainsi les niveaux correspondants s'anticroisent très faiblement. En première approximation, les doublets présents à  $\beta = 0$  sont équidistants et les moments dipolaires des états I et II ont même module dès que  $\beta$  est différent de zéro. Ainsi les anticroisements ont lieu à peu près à la même valeur de  $\beta$ .

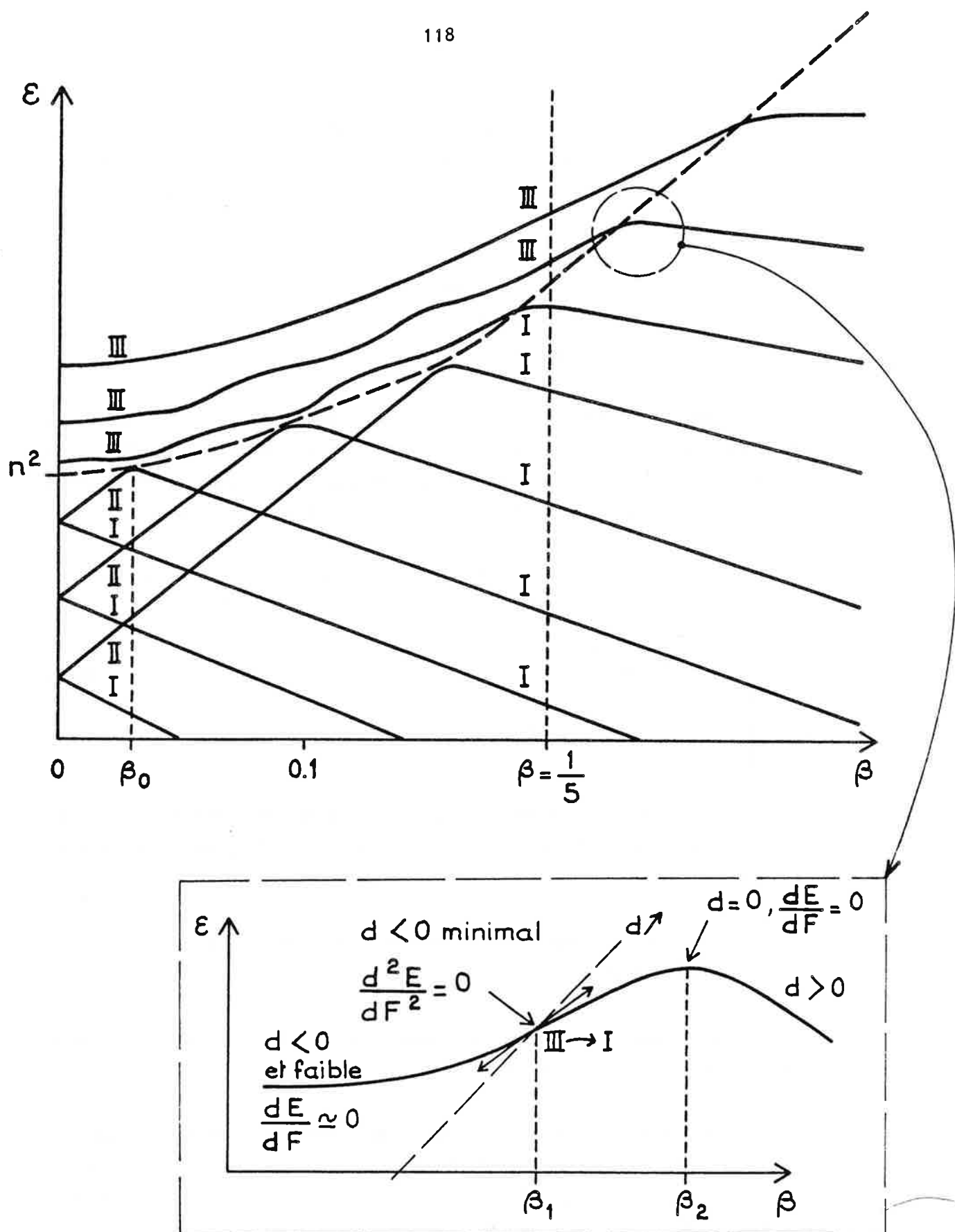


Figure II.7 - Schéma de principe de l'évolution de la structure du multiplet diamagnétique de l'hydrogène sous l'action d'un champ électrique croissant : transformation des états II en états I et détail de la transformation d'un état III en état I



Au fur et à mesure que  $\beta$  croît, le niveau le plus haut du groupe II s'approche de la barrière de potentiel. Pour  $\beta = \beta_0$ , il interagit fortement avec le plus bas niveau du groupe III dont l'énergie "suit" approximativement à même variation que celle de la barrière de potentiel. L'anticroisement est fort car les fonctions d'onde des 2 niveaux impliqués ont un large recouvrement spatial. Pour  $\beta = \beta_0 + \Delta\beta$  avec  $\Delta\beta > 0$ , le niveau III a repris son évolution quadratique, alors que le niveau II s'est transformé en niveau I par réflexion sur la barrière de potentiel. C'est l'image de la particule classique qui est en équilibre instable au sommet de la barrière de potentiel pour  $\beta = \beta_0$ , et qui, sous l'influence de la faible perturbation  $\Delta\beta$ , "roule" sur le flanc gauche de la barrière dont le sommet s'est légèrement déplacé vers la droite et vers le haut. Remarquons que l'énergie du niveau II n'a jamais été exactement égale à celle de la barrière conformément au § III.1.b.γ.

Petit à petit, les niveaux II se transforment en niveau I, à  $\beta = 1/5$ , il ne reste plus aucun niveau II.

Cas  $\beta = 1/5$  :

Pour  $\beta = \frac{1}{5}$ , le maximum de  $U_k^-$  ( $\beta = \frac{1}{5}$ ,  $M = 0$ ) se confond avec le point commun  $U_{+n}^+$  ( $\beta = \frac{1}{5}$ ,  $M = 0$ ). La zone II a complètement disparu et la région d'énergie classiquement admissible se divise alors en deux (Cf. figure II.6) :

\* zone I dont les niveaux sont toujours définis par :

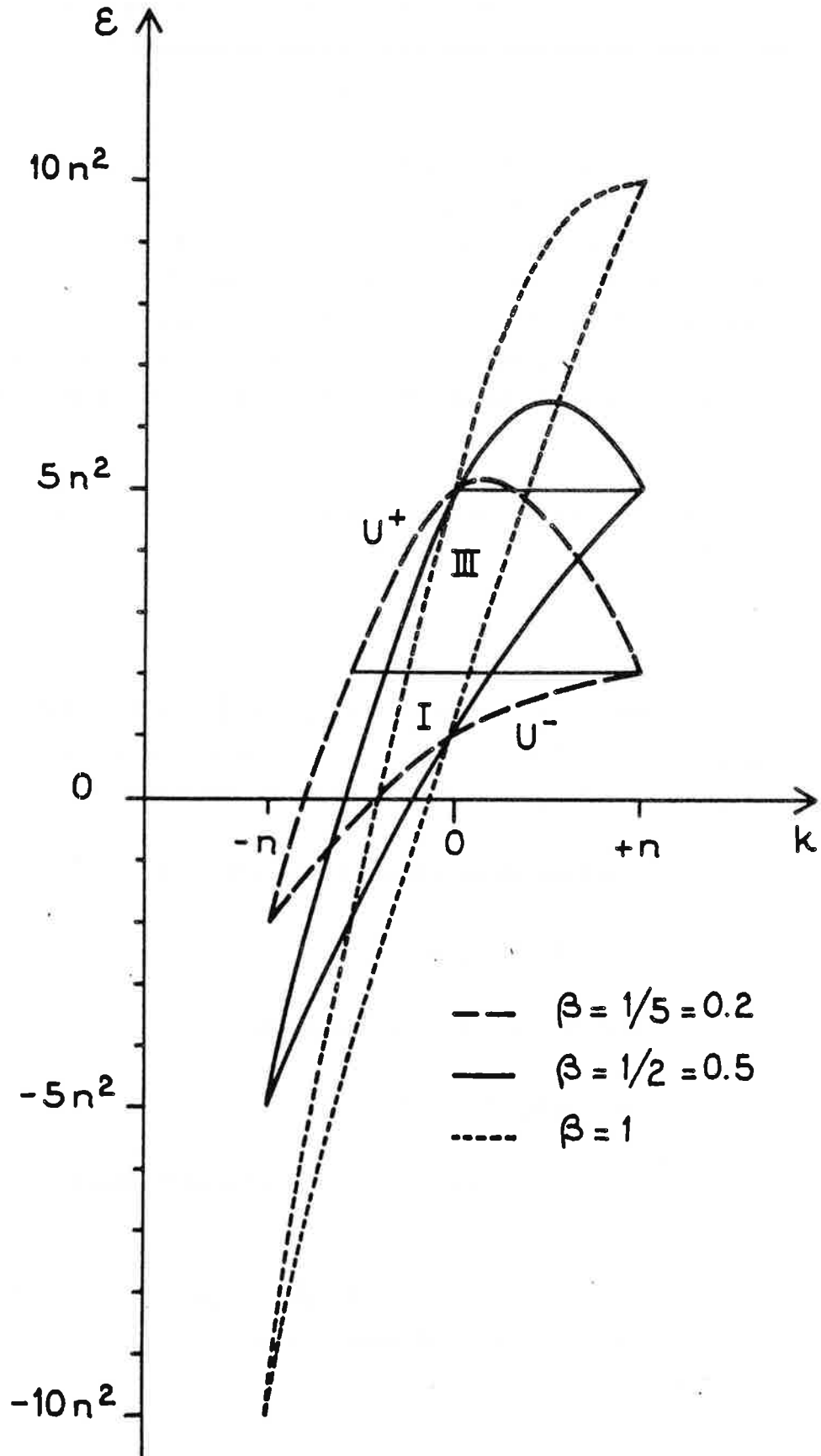
$$k_1 \in U_k^+ \text{ et } k_2 \in U_k^- \text{ (} k_1 < k_2 \text{)}$$

\* zone III dont les niveaux correspondent à :

$$k_1 \text{ et } k_2 \in U_k^+ \text{ (} \beta = \frac{1}{5}, M = 0 \text{) (} k_1 < k_2 \text{)}$$

( $k_1$  et  $k_2$  étant les points tournants des règles de quantification semi-classiques, Ch. II § III.2.a.β).

Le point d'intersection  $\text{Max } U_k^- (\frac{1}{5}, M = 0) = U_{+n}^- = U_{+n}^+ = 2n^2$  et d'abscisse  $k = +n$  est donc le lieu de transformation continue de la barrière de potentiel en quasi-barrière de potentiel, définie au § III.1.b.δ.



**Figure II.8** - Tracé des courbes de potentiel  $U_k^+$  et  $U_k^-$  dans le cas où l'atome d'hydrogène est soumis à des champs électrique et magnétique parallèles à la limite des champs faibles ( $\beta \neq 0$ ,  $M = 0$ )

Ici  $\frac{1}{5} \leq \beta \leq 1$

Sur la figure II.7, on retrouve le fait que pour  $\beta = 1/5$ , il n'existe plus aucun niveau du groupe II, tous les niveaux situés sous la barrière ayant acquis un moment dipolaire approximativement constant et positif.

$\beta - 1/5 < \beta \leq 1$  (figure II-8)

Le point de concours  $U_{+n}^+$  ( $\beta, M = 0$ ), d'énergie  $+ 10 n^2 \beta$  constitue une quasi-barrière de potentiel qui divise la région totale classiquement admissible, en deux zones notées I et III par continuité à partir du cas  $\beta = 1/5$ , et conformément aux définitions déjà énoncées (§ III.2.a.β ch. II). Les niveaux I et III sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Niveaux I :

\* Ils sont non dégénérés.

\* Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie :

$$\text{Min } U_k^- (\beta, M = 0) = - 10 n^2 \beta < \epsilon < U_{+n}^+ (\beta, M = 0) = + 10 n^2 \beta$$

et l'énergie des plus bas d'entre eux est encore donnée par la formule (II.125).

\* Les niveaux du groupe I sont très sensibles à l'effet Stark linéaire. La fonction d'onde des plus bas d'entre eux est principalement localisée le long du demi-axe z négatif, leur conférant un moment dipolaire positif. Pour les niveaux I intermédiaires et hauts, la localisation des fonctions d'onde change petit à petit, leur conférant un moment dipolaire de plus en plus petit puis négatif.

- Niveaux III :

\* Ils sont non dégénérés.

\* Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie :

$$U_{+n}^+ (\beta, M = 0) = - 10 n^2 \beta < \epsilon < \text{Max } U_k^+ (\beta, M = 0) = 5 n^2 (1 + \beta^2) \quad (\text{II.130})$$

\* Les niveaux III présentent un effet Stark quadratique, et des moments dipolaires très faibles. Leurs fonctions d'onde sont principalement localisées dans le plan perpendiculaire aux champs.

Au fur et à mesure que  $\beta$  croît, l'aire de la zone I tend à augmenter considérablement, alors que l'aire de la zone III diminue. Les nombres des niveaux I et III évoluent de la même manière par transformation de niveau III en niveau I. En effet, si l'on revient à la figure II.7, on retrouve la courbe en pointillés qui représente l'énergie

de la quasi-barrière et qui est une droite ( $\beta > \frac{1}{5}$ ) de pente  $+ 10 n^2$ . Le niveau le plus bas du groupe III a un faible moment dipolaire, son énergie croît mais moins vite que celle de la quasi-barrière, il la rencontre donc pour  $\beta = \beta_1$  :

- Pour  $\beta < \beta_1$ , le moment dipolaire  $\bar{d}$  du niveau est en moyenne négatif mais très faible. L'énergie  $\epsilon$  du niveau croît mais avec une faible pente,

- Pour  $\beta = \beta_1$ , l'énergie du niveau est celle de la quasi-barrière de potentiel, k a alors la possibilité d'atteindre sa valeur maximale égale à  $+ n$  ce qui correspond à une valeur localisation maximale de la fonction d'onde sur le demi-axe z positif. Le moment dipolaire moyen  $\bar{d}$  est alors négatif et minimal.

$\bar{d}$  est minimal :

$$\left. \frac{\partial \bar{d}}{\partial F} \right|_{\beta_1} = 0 \text{ et } \bar{d} |_{\beta_1} \text{ est négative}$$

d'où 
$$\left. \frac{\partial^2 E_D}{\partial F^2} \right|_{\beta_1} = 0$$

La quasi-barrière de potentiel est donc le lieu des points d'inflexion de l'énergie des niveaux III.

- Pour  $\beta < \beta_1 + \Delta\beta$ , le niveau III devient I par définition, le deuxième point tournant de la règle de quantification semi-classique étant situé maintenant sur  $U_k^-$ .

- Pour  $\beta > \beta_1$ ,  $\bar{d}$  croît à partir d'une valeur négative et tend vers une valeur constante, comprise entre la valeur du moment dipolaire du niveau I situé au-dessous et la valeur du moment dipolaire du niveau I situé au-dessus. Pour les premières transformations de niveaux III en I, il existe en général une valeur  $\beta_2$  de  $\beta$  telle que :

$\bar{d} |_{\beta_2} = 0$  c'est-à-dire  $\epsilon = \epsilon(\beta_2)$  maximale puis pour  $\beta > \beta_2$ ,  $\bar{d}$  est positif (la figure II.7 résume ce processus).

Remarque :

Le processus de transformation du plus bas niveau III en niveau I peut intervenir quand  $\beta$  est encore inférieur à  $1/5$  et qu'il ne reste plus aucun niveau II. Nous verrons dans le chapitre IV des spectres expérimentaux révélant un tel cas.

Cas où  $\beta = 1$ 

Pour  $\beta = 1$ , le maximum de  $U_k^+$  ( $\beta = 1, M = 0$ ) se confond avec le point commun  $U_{+n}^+$  ( $\beta = 1, M = 0$ ). La zone III a complètement disparu ainsi que la quasi-barrière de potentiel.

$$\gamma - \beta > 1$$

Il n'existe plus qu'une zone d'énergie classiquement admissible notée I par continuité et conformément à la définition établie (§ III.2.a.β ch. II).

Elle est localisée dans l'intervalle :

$$U_{-n}^+ (\beta, M = 0) = -10 n^2 \beta < \epsilon < U_{+n}^+ (\beta, M = 0) = +10 n^2 \beta \quad (\text{II.131})$$

Les potentiels  $U_k^+$  ( $\beta, M = 0$ ) sont monotones et l'énergie de chaque niveau est linéaire avec  $\beta$ , leurs moments dipolaires étant uniformément répartis de la valeur  $+\frac{3}{2}n^2$  à  $-\frac{3}{2}n^2$ .

Quand  $\beta$  tend l'infini, la structure du multiplet tend vers celle du multiplet Stark linéaire, d'extension égale à  $20 n^2 \beta$ , soit en énergie, égale à  $3 f n^2$ .

Remarque :

Cas où  $M$  est différent de 0

- Pour  $M < n/\sqrt{5}$ , les conclusions sont sensiblement les mêmes que précédemment.

- Pour  $M > n/\sqrt{5}$ , il n'existe jamais ni barrière, ni "quasi-barrière" de potentiel. Seuls des niveaux du groupe III sont présents et seul l'effet Stark quadratique peut intervenir.

Conclusion :

La figure II.7 indique schématiquement l'évolution de la structure d'un multiplet diamagnétique de l'hydrogène lorsqu'il est soumis à un champ électrique croissant, parallèle au champ magnétique. Ce schéma n'est pas calculé mais issu de la description des courbes de potentiel  $U_k^+$  ( $\beta, M = 0$ ). Cette description est valable tant que des multiplets de  $n$  voisins ne se recouvrent pas, c'est la limite des champs faibles.

Tableau II.1 - Classification des états de  $M = 0$  du multiplet  $n$  de l'hydrogène soumis à des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles (d'après Braun et Solov'ev [31]).

Groupe		I	II	III
Définition		$k_1 \in U_k^+ ; k_2 \in U_k^-$ $k_1 < k_2$	$k_1 \in U_k^- ; k_2 \in U_k^+$ $k_1 < k_2$	$k_1 \in U_k^+$ $k_2 \in U_k^+$
Extension en énergie	$0 < \beta < \frac{1}{5}$	$- 10 n^2 \beta < \epsilon < n^2 (1 + 25 \beta^2)$	$+ 10 n^2 \beta < \epsilon < n^2 (1 + 25 \beta^2)$	$n^2 (1 + 25 \beta^2) < \epsilon < 5 n^2 (1 + \beta^2)$
	$\frac{1}{5} < \beta < 1$	$- 10 n^2 \beta < \epsilon < + 10 n^2 \beta$		$10 n^2 \beta < \epsilon < 5 n^2 (1 + \beta^2)$
	$\beta > 1$	$- 10 n^2 \beta < \epsilon < + 10 n^2 \beta$		

A partir de l'étude précédente, on peut établir un tableau indiquant l'intervalle d'énergie correspondant à chaque groupe I, II ou III en fonction des valeurs de  $\beta$ . Le tableau II.1 indique ces résultats, qui seront comparés à ceux du paragraphe IV de ce chapitre.

Nous avons vu jusqu'à présent que l'approche de Braun et Solov'ev permet de traiter le cas de l'atome d'hydrogène soumis à des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles. Une autre extension de ce travail se rapporte au diamagnétisme ( $F = 0$ ) des alcalins, nous y consacrons le paragraphe III.4 de ce chapitre.

### III.4 - Résolution du diamagnétisme des atomes alcalins - Braun [32]

L'étude du multiplet diamagnétique de l'atome d'hydrogène, envisagée dans les paragraphes III.1 et III.2, est basée sur l'application de l'analogie discret de la méthode W.K.B. Cette méthode permet de résoudre l'équation aux valeurs propres correspondant à la diagonalisation de la perturbation diamagnétique  $V_\gamma = \frac{\gamma^2 \rho^2}{8}$  sur la base des fonctions d'onde paraboliques, d'un multiplet donné.

Le même traitement a été repris par Braun [32] pour les atomes alcalins. En plus de la perturbation diamagnétique  $V_\gamma$ , il faut maintenant tenir compte des effets non coulombiens  $V_{nc}$  qui se diagonalisent naturellement sur la base des fonctions d'onde sphériques  $|n \ l \ m\rangle$ . Il est d'ores et déjà clair que la structure du multiplet diamagnétique va dépendre cruellement de la compétition entre les deux interactions  $V_\gamma$  et  $V_{nc}$ . Comme précédemment et pour alléger la présentation, nous nous limiterons ici à des arguments physiques en admettant certains résultats de calculs.

NB :

Les quantités relatives à l'hydrogène seront différenciées par adjonction d'un indice  $H$ .

La perturbation totale s'écrit :

$$V = V_{nc} + V_\gamma = V_{nc} + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 \quad \left(\gamma = \frac{B}{B_c}\right) \quad (\text{II.132})$$

La quantité  $V_\gamma$  étant un tenseur d'ordre 2, elle ne mélange pas les états de parité opposée. Nous traiterons donc séparément les états pairs et les états impairs du lithium.

### III.4.a - Les états pairs du multiplet ( $n, M = 0$ ) diamagnétique du lithium

Les défauts quantiques des états pairs du lithium sont :

$$\begin{aligned}\delta_s &= 0.4 \\ \delta_d &= 0.002 \\ \delta_{l > 2} &\text{ négligeables}\end{aligned}$$

Quand le champ magnétique est nul, l'état  $ns$  se distingue des autres états pairs ( $l \geq l_0 = 2$ ) qui sont quasi-dégénérés. L'état  $ns$  ne les rejoindra que lorsque le champ magnétique aura atteint la valeur  $B_{ns}$  telle que

$$\Delta E = \left| \frac{1}{2n^3} - \frac{1}{2(n - \delta_{ns})^3} \right| = \frac{\gamma_{ns}^2}{8} < \rho >_{ns}^2 \quad (\text{II.133})$$

avec  $\gamma_{ns} = \frac{B_{ns}}{B_c}$

pour  $n = 30$   $B_{ns} = 2.3$  T.

Nous nous plaçons ici dans le cas où

$$B \ll B_{ns} \quad (\text{II.134})$$

de manière à pouvoir isoler complètement l'état  $ns$ , pour lequel  $V_{nc}$  est prédominant, des autres états pairs. Ceci revient à tronquer la base  $|n, l, M\rangle$  et à ne considérer que les valeurs de  $l \geq l_0 = 2$ .

Les états pairs de  $l \geq l_0 = 2$  sont quasi-dégénérés, ce qui signifie que  $V_{nc}$  est négligeable devant  $V_\gamma$ . L'étude est donc tout à fait similaire à celle déjà réalisée sur l'hydrogène :

. les fonctions d'onde  $|n, l, M\rangle$  se confondent avec celle de l'hydrogène :

$$|n, l, M\rangle = |n, l, M\rangle_H \quad (\text{II.135})$$

à condition de considérer  $l \geq l_0 = 2$ .

. la diagonalisation de la perturbation totale se réduit à la diagonalisation, de  $\rho^2$ , le terme  $\frac{\gamma^2}{8}$  étant facteur de tous les éléments de matrice.



Si à l'ordre 0,  $C_1$  est le coefficient de  $|n, 1, M\rangle_H$  dans le développement de la fonction d'onde, l'équation aux valeurs propres s'écrit, comme précédemment :

$$-p_1^H C_{1-2} + (\omega_1^H - \epsilon) C_1 - p_{1+2}^H C_{1+2} = 0 \quad (\text{II.136})$$

Les coefficients  $p_1^H$  et  $\omega_1^H$  sont définis par

$$\omega_1^H = \frac{\gamma^2}{8} \langle n, 1, M | \rho^2 | n, 1, M \rangle_H$$

$$p_1^H = \frac{-\gamma^2}{8} \langle n, 1, M | \rho^2 | n, 1-2, M \rangle_H$$

D'après cette convention  $p_1$  est positif.

$\epsilon$  est liée à l'énergie  $E_\gamma$  du niveau  $nl$  ( $l \geq l_0 = 2$ ) par

$$E_\gamma = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^2}{16} \epsilon \quad (\text{II.137})$$

$\epsilon$  est donc une quantité qui ne dépend pas de la valeur du champ magnétique,  
comme c'était le cas pour l'hydrogène.

Le système (II.136) qui décrit les états pairs  $M = 0$  de l'atome de lithium est très semblable à celui que l'on obtiendrait dans une étude de l'hydrogène utilisant une base d'états sphériques.

En particulier, pour les deux atomes, les coefficients  $p_1$  et  $\omega_1$  sont identiques d'après (II.135). La différence fondamentale provient des conditions aux limites imposées aux coefficients  $C_l$ . Dans le cas du multiplet hydrogénoïde le système (II.135) résolu correspond à la condition  $p_0^H C_{-2}^H = 0$ . Le cas du lithium correspond au multiplet incomplet  $l \geq l_0 = 2$  ce qui se traduit par la condition  $p_2^H C_0 = 0$ .

En utilisant le formalisme de l'analogie discret de la méthode W.K.B., exposée au paragraphe III.1, on est amené à définir deux fonctions potentiel  $U_1^+$  ( $\beta = 0, M$ ) par

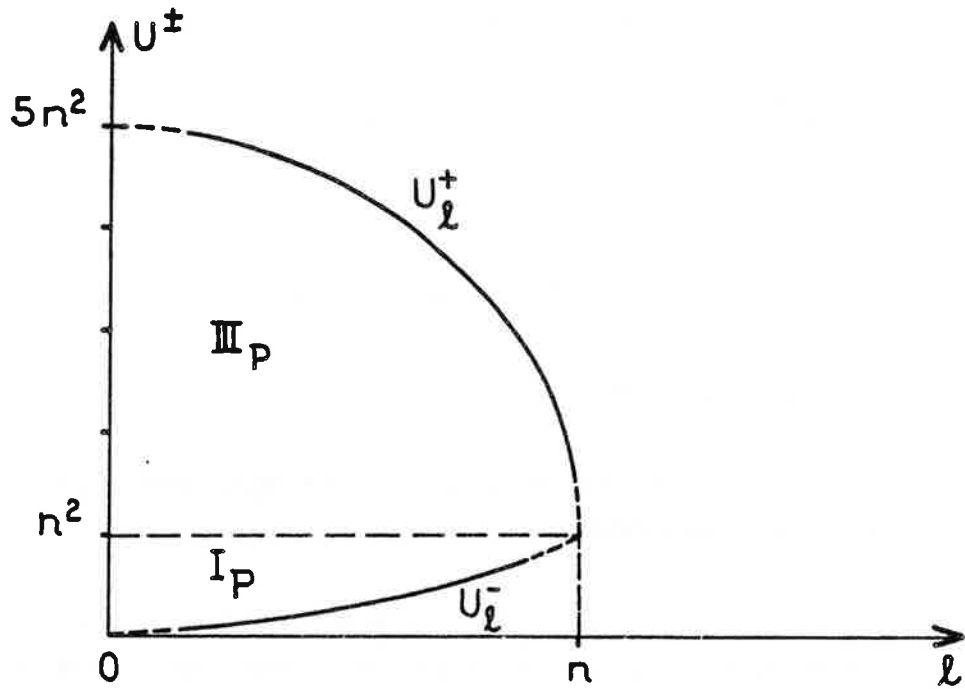
$$U_1^+(\beta = 0, M) = \omega_1^H \pm 2 p_{1+1}^H$$

qui définissent pour une énergie donnée le domaine de variation possible pour la variable  $l$ .

Leurs expressions approchées sont données par Braun [32] dans le cas où  $M = 0$  par

$$\begin{cases} U_1^+ = 5n^2 - 4l^2 \\ U_1^- = l^2 \end{cases} \quad (\text{II.138})$$

Elles ont l'allure suivante :



Les courbes  $U_1^+$  ( $\beta = 0, M = 0$ ) présentent des points singuliers :

- .  $\text{Min } U_1^- (\beta = 0, M = 0) = U_0^- (\beta = 0, M = 0) \simeq 0$
- .  $\text{Max } U_1^+ (\beta = 0, M = 0) = U_0^+ (\beta = 0, M = 0) \simeq 5n^2$  (II.139)
- .  $U_n^+ (\beta = 0, M = 0) \simeq n^2$

Les règles de quantification semi-classiques qui permettent de calculer l'énergie des niveaux du multiplet font apparaître deux types de niveaux, divisant la région d'énergie classiquement admissible en deux zones distinctes :

. Niveaux I<sub>p</sub> :

\* Ils sont localisés dans la région d'énergie

$$\text{Min } U_1^-(\beta = 0, M = 0) \simeq 0 < \epsilon < U_n^+(\beta = 0, M = 0) = n^2$$

\* Les points tournants de la règle de quantification semi-classique sont  $l_0 = 2$  et  $l_1$ , supérieur à  $l_0$  et dont l'ordonnée appartient à  $U_1^-(\beta = 0, M = 0)$ .

\* Ils sont notés I par analogie avec le cas de l'hydrogène car ce sont les niveaux bas de multiplet. L'indice p rappelle que l'on considère pour l'instant des états pairs.

. Niveaux III<sub>p</sub> :

\* Ils sont localisés dans la région d'énergie :

$$U_{+n}^+(\beta = 0, M = 0) = n^2 < \epsilon < \text{Max } U_1^+(\beta = 0, M = 0) \simeq 5 n^2$$

\* Les points tournants de la règle de quantification semi-classique sont  $l_0 = 2$  et  $l_2$  supérieur à  $l_0$  et dont l'ordonnée appartient à  $U_1^+(\beta = 0, M = 0)$ .

\* La notation III<sub>p</sub> signifie que ce sont les états hauts pairs du multiplet.

Conclusion :

Le multiplet diamagnétique ( $n, M = 0$ ) pair du lithium est incomplet tant que B est inférieur à  $B_{ns}$ , champ magnétique pour lequel l'état ns le rejoint. L'évolution des énergies des niveaux du multiplet incomplet est alors linéaire avec  $B^2$ . Il existe deux groupes de niveaux :

- niveaux hauts notés III<sub>p</sub>,
- niveaux bas notés I<sub>p</sub>.

III.4.b - Les états impairs du multiplet ( $n, M = 0$ ) diamagnétique du lithium

Les défauts quantiques des états impairs du lithium sont

$$\delta_p = 0,053$$

$$\delta_{l \geq 3} \text{ négligeables}$$

Quand le champ magnétique est nul, l'état  $np$  se distingue des autres états impairs, mais il suffit d'un champ magnétique assez faible  $B_{np}$ , pour que l'état  $np$  rejoigne les autres états impairs.  $B_{np}$  vérifie :

$$\Delta E = \left| \frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2(n - \delta_{np})^2} \right| = \frac{\gamma_{np}^2}{8} \langle \rho \rangle_{np}^2 \quad (\text{II.140})$$

$$\text{avec } \gamma_{np} = \frac{B_{np}}{B_c}$$

$$\text{pour } n = 30 \quad B_{np} = 0,3 \text{ T} \simeq \frac{B_{ns}}{7}.$$

Cette valeur est très vite atteinte et apparaît dans la limite des champs faibles ( $B \ll 2,5 \text{ T}$  pour  $n = 30$ ).

On ne peut donc pas isoler l'état  $np$  des autres états impairs et tronquer la base  $|n, l, M\rangle$  comme nous avons pu le faire dans le cas des états pairs.

Il s'en suit qu'il nous faut diagonaliser maintenant la perturbation complète  $V_{nc} + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2$  sur la base complète des  $|n, l, M\rangle$  du lithium avec  $l$  impair.

Pour la perturbation  $V_{nc}$ , les éléments de matrice non nuls sont diagonaux. Ils apportent une contribution  $\frac{\delta_p}{n^3}$ , indépendante de  $\gamma$  aux éléments de matrice  $\omega_1 = \langle n, l, M | V_{nc} + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 | n, l, M \rangle$ .

Le terme  $\frac{\gamma^2}{8}$  ne peut plus être mis en facteur dans les éléments de matrice.

Si  $C_1$  est le coefficient de  $|n, l, M\rangle$  dans la fonction d'onde perturbée, à l'ordre zéro, on obtient une équation aux valeurs propres récurrente à trois termes :

$$p_1 C_{l-2} + (\omega_1 - E) C_1 + p_{l+2} C_{l+2} = 0 \quad (\text{II.141})$$

où  $E$  est liée à l'énergie totale du niveau par :

$$E_\gamma = -\frac{1}{2n^2} + E$$

où  $E$  n'est plus linéaire avec  $B^2$ .

Pour  $l \geq 3$  on peut identifier  $p_1$  et  $\omega_1$  aux valeurs hydrogénéoïdes correspondantes  $p_1^H$  et  $\omega_1^H$ .

Si l'on écrit  $E = \frac{\gamma^2}{8} \epsilon$ , la quantité  $\epsilon$  n'est plus indépendante de  $B^2$ . Au voisinage de  $B \simeq B_{np}$  le multiplet diamagnétique ( $n, M = 0$ ) impair du lithium est complet mais les énergies  $\epsilon$  des niveaux se distordent avec  $B^2$ .

Lorsque le champ magnétique est suffisamment intense les effets non coulombiens deviennent négligeables devant la perturbation diamagnétique : la contribution due à  $V_{nc}$  peut être omise dans l'expression  $\omega_1$  : le facteur  $\frac{\gamma^2}{8}$  se factorise dans l'équation (II.141) et l'énergie des niveaux croît linéairement en  $B^2$ .

Comme précédemment, la résolution de l'équation (II.141) montre l'existence de deux fonctions potentiel  $U_1^+$  ( $\beta = 0, M = 0$ ), limites inférieure et supérieure de la zone classiquement admissible. Les règles de quantification semi-classiques conduisent à la définition de deux types de niveaux  $III_{imp}$  et  $I_{imp}$ , notés ainsi par analogie avec le cas du diamagnétisme de l'hydrogène. Les domaines d'extension en énergie de ces deux groupes de niveaux ont pour frontière  $\epsilon = n^2$ .

#### III.4.c - La structure du multiplet diamagnétique ( $n, M = 0$ ) du lithium

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, nous avons étudié numériquement la structure du multiplet  $n = 30, M = 0$  en fonction de  $B^2$ , en restant dans la limite de champ faible. Les énergies  $E_\gamma$  des niveaux sont obtenues par diagonalisation numérique de la matrice de perturbation construite sur la base des fonctions d'onde sphériques du lithium.

Les résultats sont présentés sur la figure II.9.

Les énergies  $E_\gamma$  des niveaux sont reliées aux quantités  $\epsilon$  portées en ordonnée par la relation :

$$E_\gamma = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2}{8} \epsilon \quad (\text{II.142})$$

Le zéro de  $\epsilon$  correspond donc à l'énergie du multiplet  $n$  non perturbé de l'hydrogène.

Les états impairs sont tracés en traits pointillés, les états pairs en traits pleins.

$\alpha - B$  voisin de  $B_{np}$

Le multiplet pair est incomplet, il ne comporte que 14 composantes, la quinzième issue de l'état  $ns$  a une énergie  $\epsilon$  nettement négative. En accord avec le paragraphe III.4.a, les énergies  $\epsilon$  des 14 composantes paires sont représentées par des

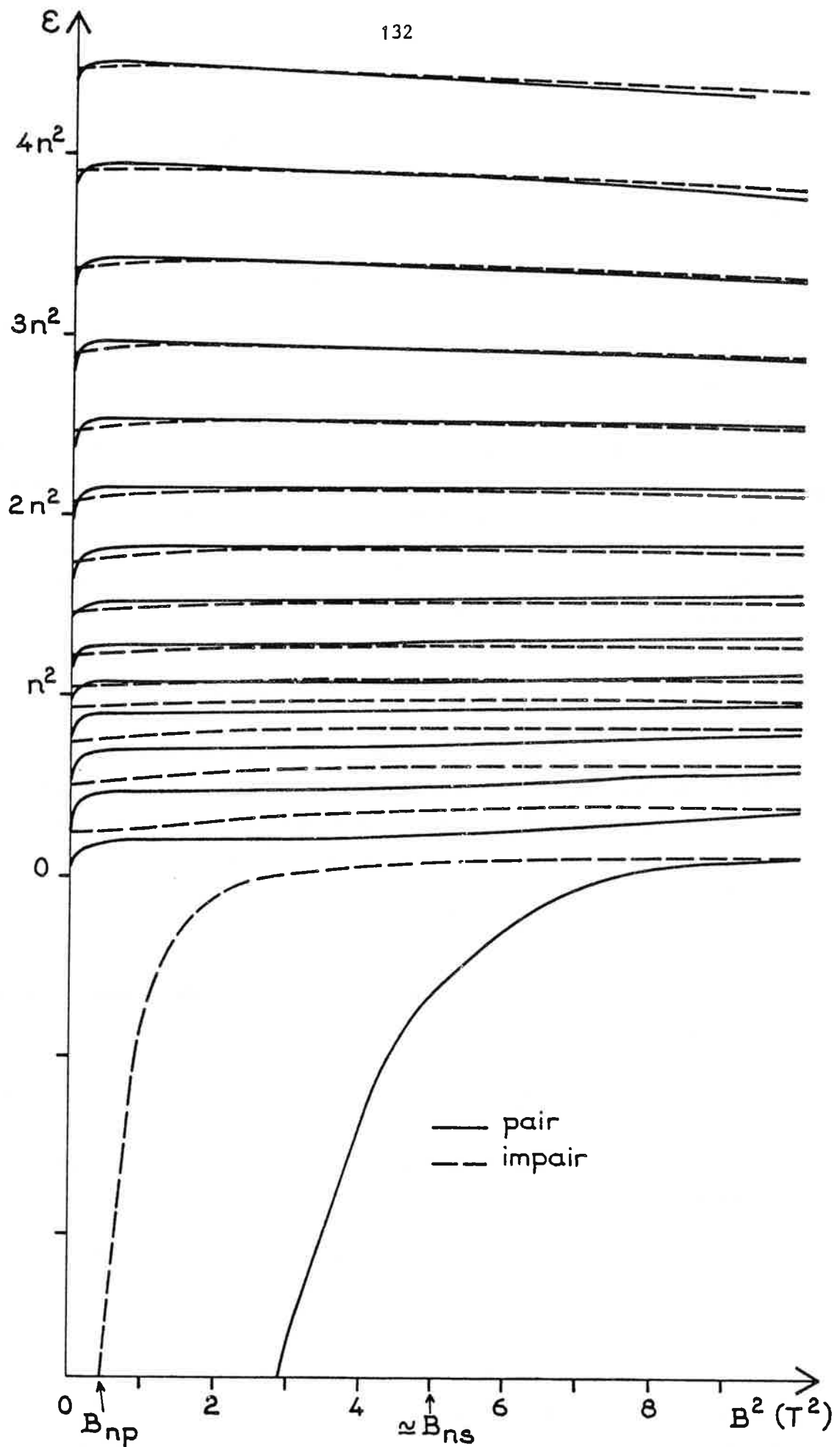


Figure II.9 - Structure du multiplet diamagnétique  $n = 30, M = 0$  du lithium, obtenue par calcul de diagonalisation

droites horizontales indépendantes de  $B^2$ . Les niveaux  $I_p$  sont au nombre de 4, les niveaux  $III_p$  au nombre de 10. On observe une légère distorsion aux valeurs de  $B$  très faibles, due au défaut quantique de l'état  $nd$  ( $\approx 0,003$ ).

Le multiplet impair est complet, il comporte 15 composantes dont les énergies  $\epsilon$  varient avec  $B^2$ , les deux perturbations  $V_{nc}$  et  $V_\gamma$  étant d'intensités comparables.

On observe la distorsion prévue, particulièrement accentuée pour la composante issue de l'état 30 p. On compte 5 états  $I_{imp}$  et 10 états  $III_{imp}$ .

Du fait de la variation avec  $B^2$  de l'énergie réduite  $\epsilon$  des niveaux impairs, on observe des croisements entre niveaux  $III_p$  et  $III_{imp}$ , si bien que le niveau le plus excité est un niveau impair ( $B^2 > 2,5 T$ ) contrairement au cas hydrogéoïde.

Quand  $B$  croît à partir de la valeur  $B_{np}$ , la distorsion des énergies des états impairs disparaît peu à peu.

$\beta - B$  compris entre  $B_{np}$  et  $B_{ns}$

Le multiplet diamagnétique du lithium est toujours incomplet, il ne présente que 29 composantes, mais pour les états impairs  $V_{nc}$  est très faible devant  $V_\gamma$ .

Chaque composante présente une énergie réduite indépendante de  $B^2$ , c'est-à-dire un comportement caractéristique d'un système hydrogéoïde incomplet.

Les états du bas, notés  $I_p$  et  $I_{imp}$  sont alternés alors que les états du haut, notés  $III_p$  et  $III_{imp}$  présentent une quasi-dégénérescence, chaque quasi-doublet étant constitué d'un état pair et d'un état impair.

$\gamma - B$  voisin de  $B_{ns}$

La quinzième composante paire rejoint le multiplet pair qui devient alors complet. Le processus s'accompagne d'une distorsion des énergies  $\epsilon$  de chaque composante paire. Les modifications de la structure diamagnétique qui en découlent ne peuvent pas être appréciées car la condition de validité de la limite des champs faibles n'est plus vérifiée. Il se greffe alors de nouveaux phénomènes issus des interactions entre multiplets différents que nous n'aborderons pas ici.

A partir de calculs numériques effectués par Braun [32] pour  $n = 20$ ,  $M = 0$  et à partir de nos propres calculs, dont un exemple vient d'être présenté, nous sommes en mesure de décrire la structure du multiplet diamagnétique  $n$ ,  $M = 0$  du lithium, pour des valeurs de  $B$  suffisamment grandes pour que l'état  $p$  ait rejoint le multiplet et suffisamment faibles pour correspondre à la limite des champs faibles. Le multiplet  $n$ ,  $M = 0$  du lithium est alors fondamentalement non hydrogénoïde car il est incomplet, ne présentant que  $(n - 1)$  composantes. Les niveaux du bas, dont l'énergie  $\epsilon$  est comprise entre 0 et  $n^2$  sont non dégénérés, les états pairs et impairs étant alternés. Les niveaux du haut, dont l'énergie  $\epsilon$  est comprise entre  $n^2$  et  $5n^2$  sont quasi-dégénérés, chaque quasi-doublet étant constitué d'un état pair et d'un état impair. Cette quasi-dégénérescence est fortuite et n'est pas contenue intrinsèquement dans les règles de quantification semi-classiques. Dans des conditions similaires de valeurs de champ magnétique, elle ne se produit pas pour tous les autres atomes alcalins [32] qui présentent un spectre complètement dégénéré.

Les effets de coeur du lithium se manifestent donc principalement par l'existence de la quasi-dégénérescence des états du haut et par le fait que le multiplet est incomplet. Cependant, les caractéristiques fondamentales des niveaux hauts et bas, sont semblables à celle de l'atome d'hydrogène en ce qui concerne :

- . l'évolution des écarts le long du multiplet entre composantes, paires et impaires traitées séparément,
- . la localisation des fonctions d'onde des différents états,
- . l'extension globale en énergie de la partie impaire complète du multiplet.

Nous montrerons au chapitre IV comment l'on peut analyser le diamagnétisme du lithium à partir des théories développées pour l'hydrogène.

L'évolution d'un tel multiplet en présence d'une perturbation supplémentaire due à un champ électrique parallèle à  $\vec{B}$  n'est pas directement prévisible car la situation de dégénérescence est très différente de celle du diamagnétisme de l'hydrogène. Nous verrons au chapitre IV que, globalement, le comportement de l'atome de lithium est similaire à celui de l'hydrogène, bien que certaines propriétés caractéristiques de l'effet de coeur subsistent même pour des valeurs de  $\beta$  grandes.



Conclusion :

La démarche de Braun et Solov'ev, basée sur l'emploi de la méthode W.K.B. discrète, permettant de diagonaliser la perturbation dans un sous-espace de  $n$  fixé, est particulièrement intéressante puisqu'elle assure un traitement qualitatif et partiellement quantitatif du problème de l'atome d'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique parallèles. L'extension, réalisée par Braun, pour les atomes alcalins est la seule approche théorique publiée jusqu'à ce jour concernant le diamagnétisme d'un système présentant un effet de coeur.

Nous avons retrouvé dans l'étude de Braun et Solov'ev les résultats obtenus à partir de la mise en évidence de la constante approchée du mouvement  $\Lambda$ . Le dernier paragraphe de ce chapitre est consacré à une étude théorique que nous avons développée et qui met en évidence une nouvelle constante approchée  $\Lambda_\beta$  prolongement de la constante approchée  $\Lambda$  quand l'atome d'hydrogène est en plus soumis à un champ électrique parallèle à  $\vec{B}$ , la limite des champs faibles étant respectée. Nous sommes en mesure à partir de l'étude de  $\Lambda_\beta$ , de confirmer la totalité des résultats de Braun et Solov'ev concernant l'atome d'hydrogène.



IV - Résolution du problème de Coulomb perturbé par des champs  
magnétique et électrique parallèles à la limite  
des champs faibles  
mise en évidence d'une constante du mouvement approchée  $\Lambda_\beta$

Cette analyse, développée au Laboratoire Aimé-Cotton en 1985, est dans le prolongement direct de l'approche de Solov'ev concernant le diamagnétisme et l'hydrogène et relatée au § I de ce chapitre. Il s'agit d'une extension au cas où une perturbation électrique due à un champ électrique  $\vec{F}$  parallèle à  $\vec{B}$ , est appliquée [33].

IV.1 - Mise en évidence d'une nouvelle constante du mouvement

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approche quantique. Rappelons l'expression de l'Hamiltonien du système dans un sous-espace de  $M$  fixé :

$$H_{\gamma, f} = H_0 + \frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + fz \quad (\text{II.143})$$

avec  $\gamma = \frac{B}{B_c}$  ;  $B_c = 2,35 \cdot 10^5$  T

et  $f = \frac{F}{F_c}$  ;  $F_c = 5,14 \cdot 10^{11}$  V/m

Se placer à la limite des champs faibles revient à isoler un sous-espace de  $n$  fixé et à se limiter à

$$\underline{\gamma n^{7/2} \ll 1 \text{ et } f n^5 \ll 1} \quad (\text{II.144})$$

L'opérateur équivalent à l'Hamiltonien diamagnétique  $\frac{\gamma^2}{8} \rho^2$  est alors (Ch. II, § I.2) :

$$\frac{\gamma^2}{8} \rho^2 \longleftrightarrow \frac{n^2 \gamma^2}{16} [n^2 + M^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda}] \quad (\text{II.145})$$

où  $\hat{\Lambda} = 4 A^2 - 5 A_z^2$  est l'opérateur associé à la constante approchée du diamagnétisme de l'hydrogène, valable aux termes en  $B^4$  près.

Dans un espace de  $n$ , fixé, l'opérateur  $\vec{r}$  est équivalent à l'opérateur (éq. I.68)  

$$\vec{r} \longleftrightarrow + \frac{3}{2} n^3 \vec{A} \quad (\text{II.146})$$

où  $\vec{A}$  est le vecteur de Runge-Lenz.

On obtient ainsi l'équivalence entre opérateurs :

$$\frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + fz \longleftrightarrow \frac{\gamma^2 n^2}{16} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda}) + \frac{3}{2} n^2 A_z f \quad (\text{II.147})$$

Par simple mise en facteur de  $\gamma^2$  et en introduisant la quantité  $\beta$  (Ch. II, § III) qui mesure, à un facteur numérique près, l'importance relative des perturbations électrique et diamagnétique :

$$\beta = \frac{12}{5} \cdot \frac{f}{n^2 \gamma^2}$$

on obtient l'équivalence entre opérateurs :

$$\frac{\gamma^2}{8} \rho^2 + fz \longleftrightarrow \frac{\gamma^2 n^2}{16} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda}_\beta) \quad (\text{II.148})$$

$$\text{avec } \hat{\Lambda}_\beta = 4 A^2 - 5 (A_z - \beta)^2 + 5 \beta^2 \quad (\text{II.149})$$

dans un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés quelconques.

L'opérateur  $\hat{\Lambda}_\beta$  commute donc avec l'Hamiltonien  $H_{\gamma, f}$  total du système, c'est donc une intégrale du mouvement dans un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés. Il s'agit, néanmoins, d'une intégrale du mouvement approchée, valable au premier ordre de la théorie des perturbations, c'est-à-dire en négligeant les interactions entre multiplets  $n$  différents, associées à des termes d'ordre supérieur ou égal à  $B^4$  et à  $F^2$ .

Ainsi, dans un sous-espace de  $n$  et  $M$  fixés, et aux termes en  $B^4$  et  $F^2$  près, l'énergie des niveaux s'écrit :

$$E_{\gamma, f} = - \frac{1}{2 n^2} + \frac{\gamma^2 n^2}{16} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \Lambda_\beta) \quad (\text{II.150})$$

où les  $\Lambda_\beta$  sont les valeurs propres de l'opérateur  $\hat{\Lambda}_\beta$ .

Si  $n$  est grand et si  $M = 0$

$$E_{\gamma, f} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_\beta) \quad (\text{II.151})$$

Dans toute la suite nous restreindrons l'étude au cas  $\underline{M = 0}$ .

L'existence de la constante approchée du mouvement  $\Lambda_\beta$  permet l'analyse des variations séculaires du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  sous l'action simultanée des champs électrique et magnétique parallèles, conduisant à des informations quantitatives sur la structure du multiplet.

#### IV.2 - Analyse du mouvement du vecteur de Runge-Lenz : position du problème

Dans la suite, nous utiliserons deux expressions de  $\Lambda_\beta$  :

. la première fait intervenir le carré du module de  $\vec{A}$  et sa composante  $A_z$  suivant la direction des champs,

$$\Lambda_\beta = 4 A^2 - 5 (A_z - \beta)^2 + 5 \beta^2 \quad (\text{II.152})$$

. en désignant par  $A_\perp$ , la composante de  $\vec{A}$  dans le plan perpendiculaire à l'axe des champs, on obtient :

$$\Lambda_\beta = 4 A_\perp^2 - (A_z - 5 \beta)^2 + 25 \beta^2 \quad (\text{II.153})$$

relation qui s'écrit aussi

$$4 A_\perp^2 - (A_z - 5 \beta)^2 = \Lambda_\beta - 25 \beta^2 \quad (\text{II.154})$$

$\Lambda_\beta$  étant une constante du mouvement, l'expression (II.154) indique que l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace, au cours de ses variations séculaires, sur un hyperboloïde de révolution centré au point ( $A_\perp = 0, A_z = 5 \beta$ ). Suivant le signe de  $\Lambda_\beta - 25 \beta^2$ , cet hyperboloïde n'a pas le même aspect :

. Si ( $\Lambda_\beta - 25 \beta^2$ ) est négatif, il présente deux nappes symétriques par rapport au plan  $A_z = 5 \beta$ , notées a et b (figure II.10).

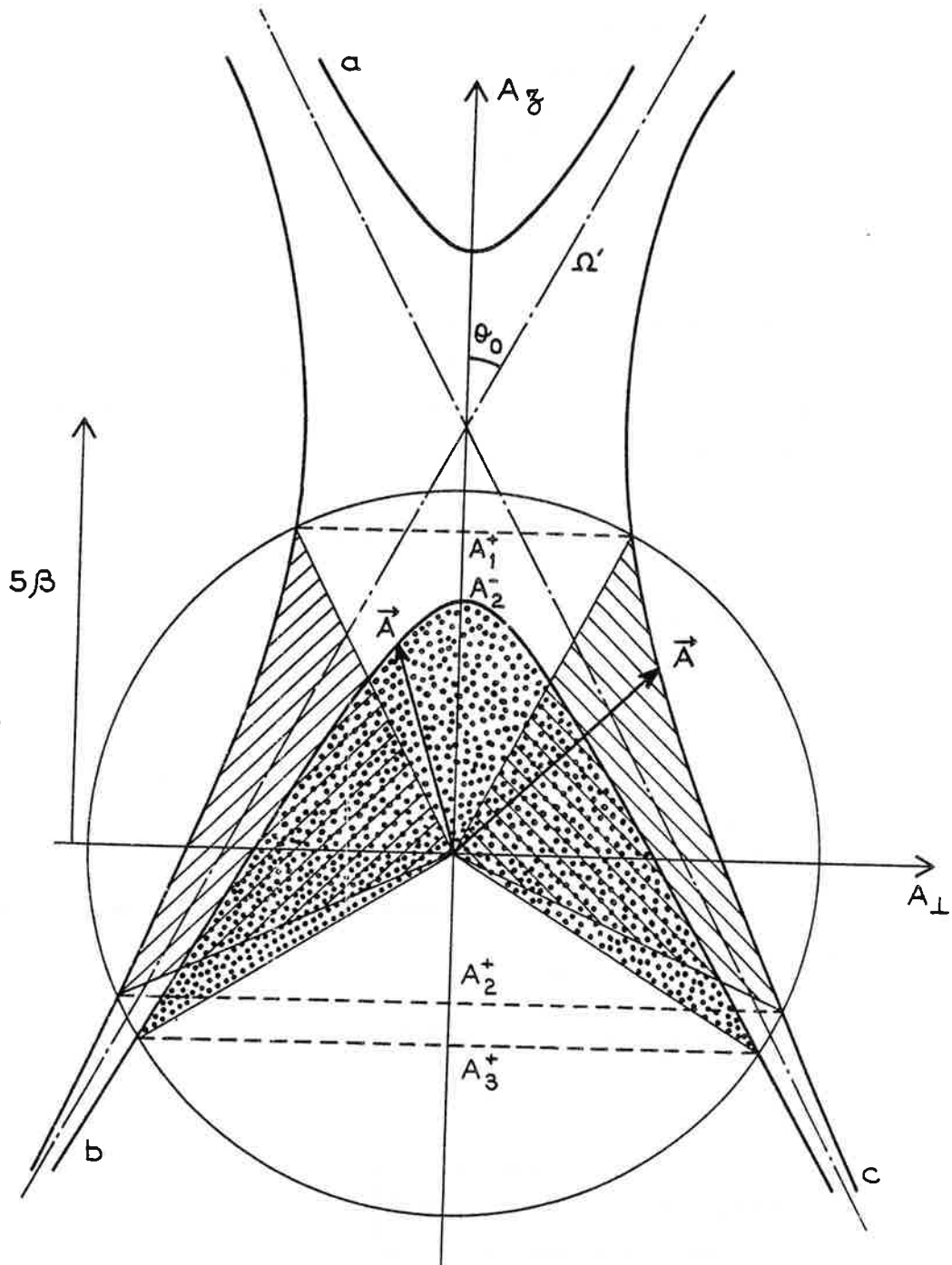


Figure II.10 - Exemple d'analyse du mouvement du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$  sous l'action de champs magnétique et électrique parallèles à l'axe  $Oz$  (limite des champs faibles) dans le cas où  $\beta$  est supérieur à  $1/5$

- zone hachurée :  $\Lambda_\beta > 25 \beta^2$
- zone pointillée :  $\Lambda_\beta < 25 \beta^2$

. Si  $(\Lambda_\beta - 25 \beta^2)$  est positif, il est composé d'une nappe unique, notée c (figure II.10).

La condition limite entre ces deux situations est obtenue pour la valeur  $\Lambda_\beta = 25 \beta^2$ , qui définit dans l'espace un double cône  $\Omega'$ , centré sur le point  $(A_\perp = 0, A_z = 5 \beta)$ , symétrique par rapport à l'axe Oz et de demi-angle au sommet  $\theta_0$  avec

$$\cotg \theta_0 = 2 \quad (\text{II.155})$$

Cette situation est donc identique à celle du diamagnétisme ( $F = 0$ ) de l'hydrogène à ceci près que :

- la condition  $\Lambda = 0$  devient  $\Lambda_\beta = 25 \beta^2$
- le centre de l'hyperboloïde de révolution est décalé suivant l'axe Oz de la quantité positive  $5 \beta$ .

Le module de  $\vec{A}$  est borné par la valeur + 1 (Ch. II - § I.1) le vecteur  $\vec{A}$  se trouve donc à l'intérieur de la sphère s de rayon + 1 et d'équation

$$\boxed{A_\perp^2 + A_z^2 = 1} \quad (\text{II.156})$$

centrée sur l'origine.

Analyser le mouvement de  $\vec{A}$  revient donc à étudier les positions relatives des nappes a, b et c de l'hyperboloïde de révolution et de la sphère s en fonction des valeurs de  $\beta$  et de  $(\Lambda_\beta - 25 \beta^2)$ . On est donc ramené à un problème d'intersection hyperboloïde-sphère.

La figure II.10 montre qualitativement un des cas possibles où en particulier  $\beta$  est tel que le rayon de la sphère (égal à 1) est inférieur à la quantité  $5 \beta$  ( $\beta > \frac{1}{5}$ ) [dans le plan  $(A_\perp, A_z)$  hyperboloïde et sphère deviennent hyperbole et cercle].

. Si  $\Lambda_\beta - 25 \beta^2 > 0$ , l'hyperboloïde se réduit à une seule nappe c, qui coupe la sphère s en deux points d'ordonnée  $A_z$  notées  $A_1^+$  et  $A_2^+$ , limitant la valeur de  $A_z$  :  $A_2^+ < A_z < A_1^+$ . Le vecteur  $\vec{A}$  se déplace alors dans la zone grisée, son extrémité restant sur l'hyperboloïde.

. Si  $\Lambda_\beta - 25 \beta^2 < 0$  la sphère ne coupe pas la nappe a, l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  ne peut donc pas s'y trouver. Par contre, elle coupe la nappe b en un point d'ordonnée  $A_z^+$ . La valeur de  $A_z$  est aussi limitée par l'ordonnée du sommet de la nappe b, notée  $A_2^-$  ( $\Lambda_\beta$  est choisi ici telle que  $A_2^-$  est positive et inférieure à  $5 \beta$ ) d'où  $A_3^+ < A_z < A_2^-$ . Le vecteur  $\vec{A}$  se trouve donc dans la zone pointillée.

A partir de cet exemple, on a déjà l'intuition qu'il existe différentes sortes de mouvement de  $\vec{A}$ , correspondant à des limites différentes pour  $A_z$  : intersection hyperboloïde-sphère ou sommet d'hyperboloïde. Le paragraphe suivant est consacré à l'analyse complète des intersections hyperboloïde-sphère, en fonction des valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_\beta$ .

#### IV.3 - Analyse complète des intersections hyperboloïde-sphère selon les valeurs de $\beta$ et de $\Lambda_\beta$

Les équations de l'hyperboloïde et de la sphère sont données par

$$4 A_\perp^2 - (A_z - 5 \beta)^2 = \Lambda_\beta - 25 \beta^2 \quad (\text{II.157})$$

$$\text{et } A_\perp^2 + A_z^2 = 1 \quad (\text{II.158})$$

Le mouvement du vecteur  $\vec{A}$  s'effectue de façon telle que son extrémité se déplace sur l'hyperboloïde et que lui-même reste inclus dans la sphère. Ces deux conditions ne peuvent être simultanément remplies que si l'hyperboloïde coupe la sphère. Les ordonnées  $A_z$  des points d'intersection sont alors les racines  $A_1^+$  et  $A_2^+$  de l'équation du second degré

$$5 A_z^2 - 10 A_z \beta + \Lambda_\beta - 4 = 0 \quad (\text{II.159})$$

la condition d'existence des intersections se traduisant par

$$A_i^+ \text{ réel et } |A_i^+| < 1 \quad i = 1, 2 \quad (\text{II.160})$$

Le système (II.159-160) est équivalent aux deux équations (II.157-158).



#### IV.3.a - Condition $A_1^+$ réel

Les racines  $A_1^+$  sont réelles, si le discriminant de l'équation (II.159) est positif ou nul :

$$\Delta = 25 \beta^2 - 5 \Lambda_\beta + 20 \geq 0$$

soit

$$\boxed{\Lambda_\beta \leq 5 \beta^2 + 4} \quad (\text{II.161})$$

Ceci traduit l'existence d'une borne supérieure pour la constante du mouvement  $\Lambda_\beta$ , donc pour l'énergie  $E_{\gamma, f}$  (éq. II.150).

Les deux solutions sont alors données par les expressions :

$$A_1^+ = + \beta + \sqrt{\beta^2 + \frac{1}{5} (4 - \Lambda_\beta)}$$

$$A_2^+ = + \beta - \sqrt{\beta^2 + \frac{1}{5} (4 - \Lambda_\beta)} \quad \text{avec } A_2^+ < A_1^+$$

#### IV.3.b - Condition $|A_1^+| \leq 1$

Cette condition revient à étudier les positions de  $A_1^+$  et  $A_2^+$  par rapport aux valeurs + 1 et - 1, donc à analyser les variations de la fonction  $F(A_z)$  avec :

$$F(A_z) = 5 A_z^2 - 10 A_z \beta + \Lambda_\beta - 4 \quad (\text{II.162})$$

on a alors :

$$\frac{dF}{dA_z} = 10 (A_z - \beta) \quad \text{qui s'annule pour } A_z = \beta, \text{ valeur toujours comprise entre } A_2^+ \text{ et } A_1^+.$$

La fonction  $F(A_z)$  présente alors un extrémum

$$F(\beta) = \Lambda_\beta - 5 \beta^2 - 4 = \alpha$$

C'est un minimum toujours négatif si la condition (II.161) est vérifiée. La fonction  $F(A_z)$  a alors le tableau de variations suivant :

$A_z$	$-\infty$	$A_2^+$	$\beta$	$A_1^+$	$+\infty$	
$F(A_z)$	$+\infty$	$0$	$\alpha$	$0$	$+\infty$	(II.163)

Six cas sont à envisager selon la position de  $A_1^+$  et  $A_2^+$  par rapport à  $+1$  et  $-1$ . Du tableau de variations précédent, on déduit la suite d'inégalités :

- \*  $A_2^+ < -1 < A_1^+ \Leftrightarrow F(1) < 0 \quad \Leftrightarrow \Lambda_\beta < 10\beta - 1 \quad \forall \beta$
- \*  $A_2^+ < A_1^+ < 1 \Leftrightarrow F(1) > 0$  et  $\frac{dF}{dA_z}(1) > 0 \Leftrightarrow \Lambda_\beta > 10\beta - 1$  et  $\beta < 1$
- \*  $1 < A_2^+ < A_1^+ \Leftrightarrow F(1) > 0$  et  $\frac{dF}{dA_z}(1) < 0 \Leftrightarrow \Lambda_\beta > 10\beta - 1$  et  $\beta > 1$
- \*  $A_2^+ < -1 < A_1^+ \Leftrightarrow F(-1) < 0 \quad \Leftrightarrow \Lambda_\beta < -10\beta - 1 \quad \forall \beta$
- \*  $A_2^+ < A_1^+ < -1 \Leftrightarrow \frac{dF}{dA_z}(-1) > 0$  situation impossible
- \*  $-1 < A_2^+ < A_1^+ \Leftrightarrow F(-1) > 0$  et  $\frac{dF}{dA_z} < 0 \Leftrightarrow \Lambda_\beta > -10\beta - 1$

De tout ce qui précède, on peut déduire le tableau suivant qui donne, selon les valeurs de  $\Lambda_\beta$  et de  $\beta$ , les positions des racines de l'équation (II.159) par rapport aux valeurs  $+1$  et  $-1$ , et par conséquent le nombre d'intersections hyperboloïde-sphère.

$\Lambda_\beta$	$-10\beta - 1$	$+10\beta - 1$	$5\beta^2 + 4$	
$\beta < 1$	$A_2^+ < -1 < +1 < A_1^+$ 0	$-1 < A_2^+ < +1 < A_1^+$ 1	$-1 < A_2^+ < A_1^+ < +1$ 2	$A_1^+$ et $A_2^+$ non réels 0
$\beta > 1$	$A_2^+ < -1 < +1 < A_1^+$ 0	$-1 < A_2^+ < +1 < A_1^+$ 1	$-1 < 1 < A_2^+ < A_1^+$ 0	$A_1^+$ et $A_2^+$ non réels 0

Tableau II.2

Conclusion :

Le tableau II.2 montre que, quel que soit  $\beta$ , la constante du mouvement  $\Lambda_\beta$  est bornée inférieurement et supérieurement :

$$\text{pour } \beta < 1, \Lambda_\beta \in [-10\beta - 1, 5\beta^2 + 4] \quad (\text{II.164})$$

$$\text{pour } \beta > 1, \Lambda_\beta \in [-10\beta - 1, 10\beta - 1]$$

De plus, le nombre d'intersection hyperbole-cercle dépend des valeurs de  $\beta$  et  $\Lambda_\beta$ .

En dehors de ces intervalles, on ne peut trouver de solution au problème décrivant l'évolution du vecteur  $\vec{A}$  sous l'action des deux champs  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$ .

IV.3.c - Nappe de l'hyperboloïde de révolution décrite par l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$

Nous allons tout naturellement étudier successivement les deux cas ( $\Lambda_\beta - 25\beta^2$ ) positif et négatif.

$$\text{IV.3.c.}\alpha - \underline{\Lambda_\beta > 25\beta^2}$$

L'hyperboloïde de révolution n'est composé que d'une seule nappe c.

Voyons où se place la quantité  $25\beta^2$  par rapport aux valeurs critiques de  $\Lambda_\beta$  données dans la première ligne du tableau II.2.

$$\forall \beta, 25\beta^2 > 10\beta - 1 \quad (\text{II.165})$$

$$25\beta^2 < 5\beta^2 + 4 \Leftrightarrow \beta < \frac{1}{\sqrt{5}}$$

On en déduit qu'il ne peut y avoir intersection entre la sphère et la nappe c de l'hyperboloïde que pour les valeurs de  $\beta$  inférieures à  $1/\sqrt{5}$ , le nombre d'intersection hyperbole-cercle est alors de 2,  $A_1^+$  et  $A_2^+$  : ces deux intersections limitent le mouvement de  $A_z$ . Il est de plus, possible de préciser les limites de  $\Lambda_\beta$ .

$$A_2^+ < A_z < A_1^+ \Leftrightarrow \beta < \frac{1}{\sqrt{5}} \text{ et } 25\beta^2 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$$

$$\{A_1^+, A_2^+\} = s \cap c$$

(II166)

Ceci est illustré sur le schéma suivant :

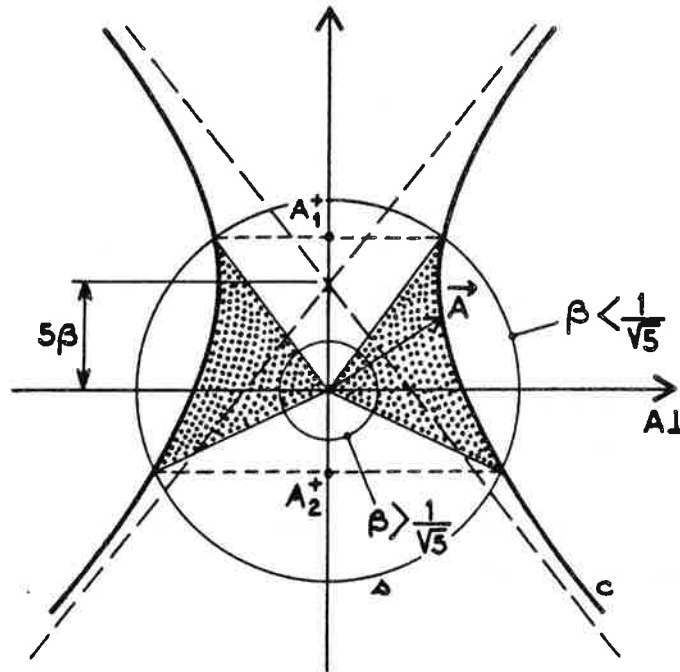


Figure II.11

Remarque :

La nappe  $c$  de l'hyperboloïde de révolution coupe l'axe des  $A_\perp$  aux points

$$A_{\perp 0} = \pm \frac{\sqrt{\Lambda_\beta} \beta}{2}.$$

Si  $|A_{\perp 0}| > 1$ , c'est-à-dire si  $\Lambda_\beta > 4$ , les 2 points d'intersection  $A_1^+$  et  $A_2^+$  ont des ordonnées positives.

$$\text{IV.3.c.} \quad \underline{\Lambda_\beta < 25 \beta^2}$$

L'hyperboloïde de révolution est alors composé des deux nappes a et b dont les sommets sont situés sur l'axe  $A_z$ . Désignons par  $A_1^-$  et  $A_2^-$  les ordonnées de ces sommets (avec  $A_2^- < A_1^-$ )

$$\left. \begin{aligned} A_1^- &= 5\beta + \sqrt{25\beta^2 - \Lambda_\beta} \text{ (nappe a)} \\ A_2^- &= 5\beta - \sqrt{25\beta^2 - \Lambda_\beta} \text{ (nappe b)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.167})$$

Nous allons étudier successivement les intersections de la sphère avec les deux nappes a et b.

Lorsque l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  décrit la nappe a,  $A_z$  vérifie  $A_z > A_1^-$ . La sphère étant centrée à l'origine et  $A_1^-$  étant toujours positif il y a au plus une intersection entre le cercle et la nappe a. Cette intersection existe quand le sommet  $A_1^-$  est intérieur au cercle c'est-à-dire quand  $A_1^- < 1$  soit  $\sqrt{25\beta^2 - \Lambda_\beta} < 1 - 5\beta$ .

Cette inégalité ne peut être satisfaite que si  $\beta < \frac{1}{5}$  et si  $\Lambda_\beta > 10\beta - 1$ . Le mouvement de  $A_z$  est alors limité par le sommet de l'hyperbole  $A_1^-$  et l'intersection hyperbole-cercle  $A_1^+$ .

$A_1^- < A_z < A_1^+ \quad \Leftrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta < \frac{1}{5} \\ \text{et} \\ 10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2 \end{array} \right.$	(II.168)
$A_1^-$ : sommet nappe a	
$A_1^+$ = a $\cap$ s	

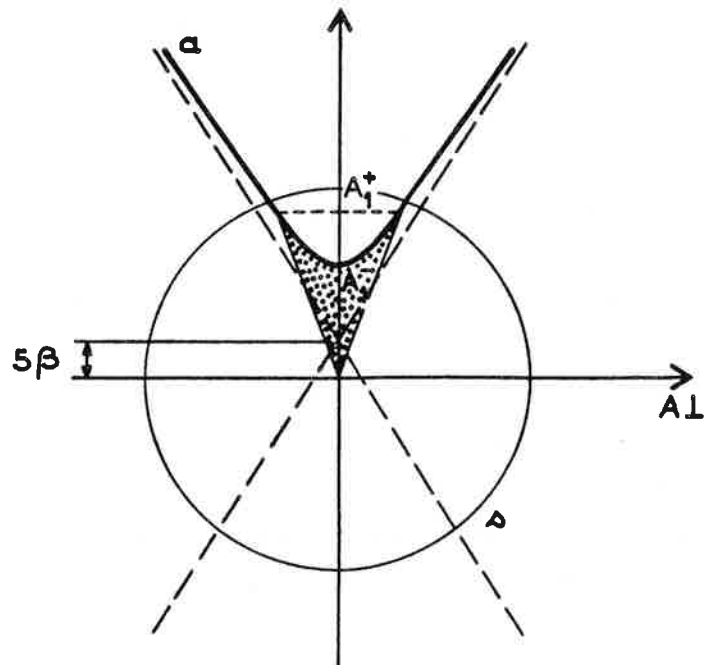


Figure II.12

(la nappe b n'est pas représentée ici)

Quand le mouvement de  $\vec{A}$  a lieu sur la nappe b,  $A_z$  vérifie  $A_z < A_2^-$ . Les intersections sphère-nappe b ne peuvent exister que si  $A_2^- > -1$ , ce qui se traduit par  $\Lambda_\beta > -10\beta - 1$ , condition déjà rencontrée (éq. II.164). Il n'existe qu'une seule intersection si  $A_2^- < 1$  soit si  $\sqrt{25\beta^2 - \Lambda_\beta} > 5\beta - 1$ . Cette inégalité est toujours vérifiée pour  $\beta < \frac{1}{5}$ ; dans le cas  $\beta > \frac{1}{5}$  il faut de plus  $\Lambda_\beta < 10\beta - 1$ . Quand il n'y a qu'une intersection cercle-nappe b, le mouvement de  $A_z$  est limité par le sommet de l'hyperbole  $A_2^-$ , et l'intersection hyperbole-cercle  $A_2^+$ .

$A_2^+ < A_z < A_2^-$ $A_2^+ = b \cap s \quad \Leftrightarrow$ $A_2^- : \text{sommet nappe b}$	$\left\{ \begin{array}{l} \beta < \frac{1}{5} \text{ et } -10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2 \\ \text{ou} \\ \beta > \frac{1}{5} \text{ et } -10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 10\beta - 1 \end{array} \right.$	(II.169)
--	--	----------

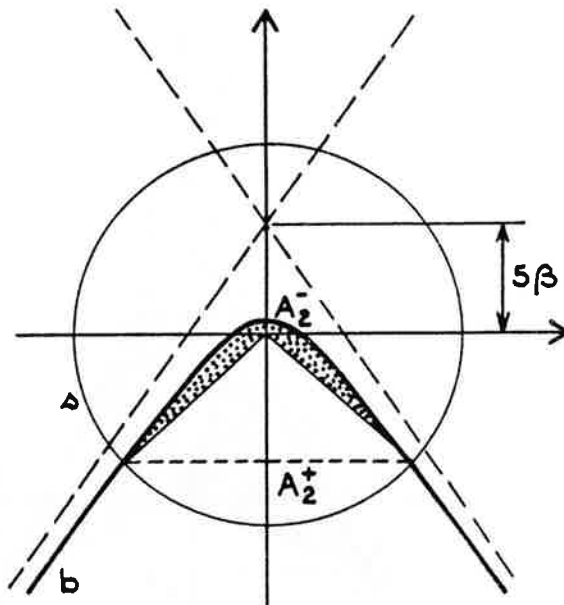


Figure II.13

(la nappe a n'est pas représentée ici)

Si  $A_2^- > 1$  soit si  $5\beta - 1 > \sqrt{25\beta^2 - \Lambda_\beta}$  il peut y avoir deux intersections cercle-nappe  $b$ . Cette condition ne peut être satisfaite que si  $\beta > \frac{1}{5}$  et si  $\Lambda_\beta > 10\beta - 1$ .

De plus, d'après le tableau II.2, l'existence de deux intersections implique nécessairement  $\beta < 1$  et  $\Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$ . D'après (II.165) la borne supérieure des limites de  $\Lambda_\beta$  dépend de la valeur de  $\beta$  par rapport à la valeur  $1/\sqrt{5}$ . Quand le cercle et l'hyperbole  $b$  possèdent deux intersections  $A_1^+$  et  $A_2^+$ , celles-ci limitent le mouvement de  $A_z$ .

En résumé

$A_2^+ < A_z < A_1^+$	$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{5} < \beta < \frac{1}{\sqrt{5}} \text{ et } 10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2 \\ \text{ou} \\ \frac{1}{\sqrt{5}} < \beta < 1 \text{ et } 10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4 \end{array} \right.$
$A_2^+ = s \cap b$	
$A_1^+ = s \cap b$	

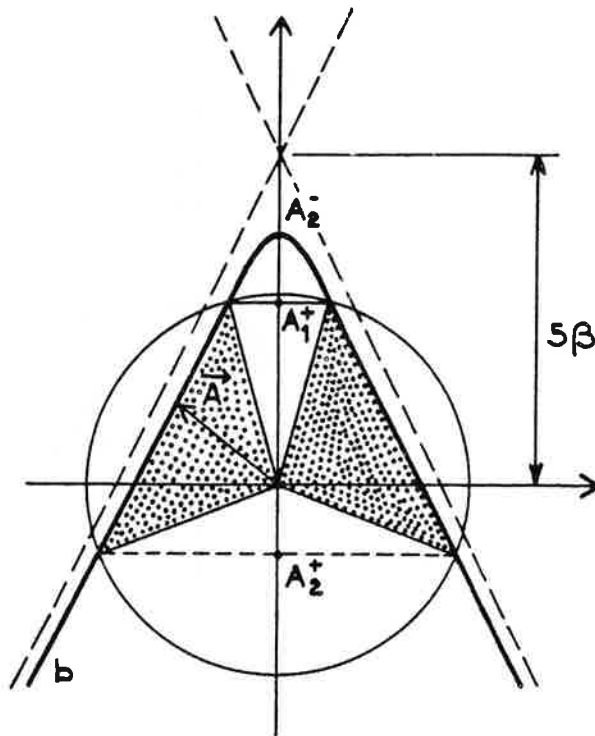


Figure II.14



On peut remarquer que dans le cas  $0 < \beta < \frac{1}{5}$  et pour une valeur  $\Lambda_\beta$  donnée vérifiant  $10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2$  la sphère coupe simultanément les deux nappes a et b.

Il existe alors deux zones classiquement admissibles pour le mouvement du vecteur  $\vec{A}$ . Ces deux zones correspondent à des localisations très différentes du vecteur  $\vec{A}$ , respectivement indiquées par une zone hachurée et une zone pointillée sur la figure (II.15).

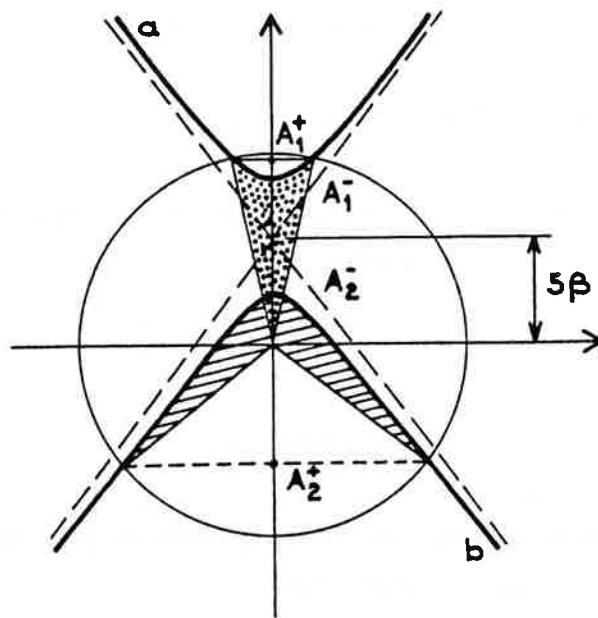


Figure II.15

#### IV.3.d - Conclusion

L'ensemble des résultats des paragraphes IV.3.c permettent d'analyser le mouvement du vecteur de Runge-Lenz selon les valeurs des paramètres  $\beta$  et  $\Lambda_\beta$ .

Les limites de la composante  $A_z$  du vecteur de Runge-Lenz sont de trois types :

$$\cdot A_2^+ < A_z < A_2^- \quad \begin{cases} A_2^+ \text{ intersection de la sphère et de la nappe b} \\ A_2^- \text{ sommet de la nappe b} \end{cases}$$

$$\text{si } 0 < \beta < \frac{1}{5} \text{ et } -1 - 10\beta < \Lambda_\beta < 25\beta^2$$

$$\text{ou si } \frac{1}{5} < \beta \text{ et } -1 - 10\beta < \Lambda_\beta < 10\beta - 1$$

$$\cdot A_1^- < A_z < A_1^+ \quad \begin{cases} A_1^- \text{ sommet de la nappe a} \\ A_1^+ \text{ intersection de la sphère et de la nappe a} \end{cases}$$

$$\text{si } 0 < \beta < \frac{1}{5} \text{ et } -1 + 10\beta < \Lambda_\beta < 25\beta^2$$

$$\cdot A_2^+ < A_z < A_1^+ \quad \begin{cases} A_1^+ \text{ et } A_2^+ \text{ intersections de la sphère et de la nappe b ou c} \\ \text{avec } A_2^+ < A_1^+ \end{cases}$$

$$\text{si } 0 < \beta < \frac{1}{5} \text{ et } 25\beta^2 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$$

$$\text{ou si } \frac{1}{5} < \beta < 1 \text{ et } -1 + 10\beta < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$$

Les différents types de limites apparaissant pour les différentes valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_\beta$  sont présentés dans le tableau II.3.

#### IV.4 - Description du spectre de l'atome d'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique parallèles à la limite des champs faibles

Il existe trois types de mouvement classiquement admissibles pour le vecteur  $\vec{A}$  pouvant être présents simultanément ou non selon les valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_\beta$ .

Les règles de quantification semi-classiques, que nous expliciterons au paragraphe IV.5, associent à chacune de ces zones classiques, un type différent de niveaux que nous nommerons I, II et III par analogie avec ce qui a été dit au paragraphe III :

**Tableau II.3** - Classification des états de  $M = 0$  du multiplet  $n$  de l'hydrogène soumis à des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles [33].

Groupe		I	II	III
Définition		$A_2^+ < A_z < A_2^-$ $A_2^+ = s \cap b$ ; $A_2^-$ sommet de b	$A_1^- < A_z < A_1^+$ $A_1^-$ sommet de a ; $A_1^+ = s \cap a$	$A_2^+ < A_z < A_1^+$ $A_{2,1}^+ = s \cap b$ ou c
Extension en énergie	$0 < \beta < \frac{1}{5}$	$-10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2$	$+10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2$	$25\beta^2 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$
	$\frac{1}{5} < \beta < 1$	$-10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 10\beta - 1$		$10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$
	$\beta > 1$	$-10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 10\beta - 1$		

\* niveaux I associés à  $A_2^+ < A_z < A_2^-$   $A_2^+ = s \cap b$ ,  $A_2^-$  sommet de b

\* niveaux II associés à  $A_1^- < A_z < A_1^+$   $A_1^+ = s \cap a$ ,  $A_1^-$  sommet de a

\* niveaux III associés à  $A_2^+ < A_z < A_1^+$   $A_{1,2}^+ = s \cap b$  ou  $s \cap c$

Ce n'est donc pas la nappe (a, b, c) de l'hyperboloïde, sur laquelle se déplace l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$ , qui caractérise un groupe de niveaux, mais la nature des points limitant la variation de la quantité  $A_z$ . Ceci est à relier à la définition des groupes de niveaux selon Braun et Solov'ev (Ch. II, § III) qui fait appel à la nature des points tournants dans une quantification W.K.B.

\* niveaux I associés à  $k_1 < k < k_2$   $k_1 \in U_k^+$ ,  $k_2 \in U_k^-$  ( $k_1 < k_2$ )

\* niveaux II associés à  $k_1 < k < k_2$   $k_1 \in U_k^-$ ,  $k_2 \in U_k^+$  ( $k_1 < k_2$ )

\* niveaux III associés à  $k_1 < k < k_2$   $k_{12} \in U_k^+$

ou k est lié à  $A_z$  par  $k = \frac{A_z}{n}$ .

L'analogie entre les deux définitions des classes de niveaux permet d'identifier la courbe  $U_k^+$  avec le lieu des intersections sphère-hyperboloïde, et la courbe  $U_k^-$  avec le lieu des sommets des nappes a et b ; ces intersections et ces sommets étant considérés comme des fonctions de l'énergie c'est-à-dire de  $\Lambda_\beta$ .

Cette identification peut être justifiée de façon rigoureuse. En effet, les points tournants introduits dans la quantification de Braun et Solov'ev sont définis par  $U_k^+ = \epsilon$ .

$\epsilon$ , proportionnel à l'énergie due aux champs perturbateurs (éq. II.86), est reliée à la constante du mouvement  $\Lambda_\beta$  (éq. II.151) par la relation valable pour les états  $M = 0$

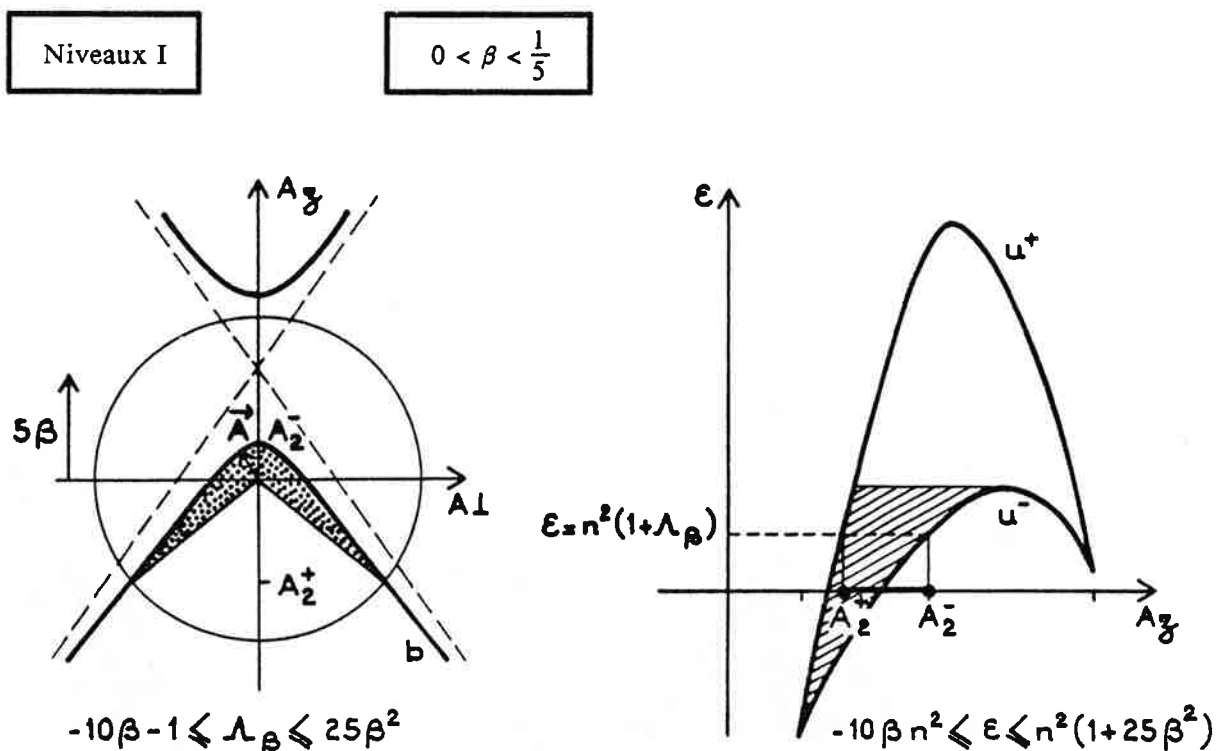
$$\epsilon = n^2 (1 + \Lambda_\beta)$$

( $k = n_1 - n_2$  désigne la valeur de l'opérateur  $A_z' = n A_z$ ).

Compte tenu des expressions (éq. II.120) des potentiels  $U_k^+$ , le point tournant sur la courbe  $U^+$  est solution de l'équation  $5 + 10 \beta A_z - 5 A_z^2 = \frac{\epsilon}{n^2} = 1 + \Lambda_\beta$  qui n'est autre que l'équation du second degré (II.159) donnant les ordonnées  $A_1^+$  des points d'intersection sphère-hyperboloïde. Quant au point tournant situé sur la courbe  $U^-$  il vérifie  $1 + 10 \beta A_z - A_z^2 = \frac{\epsilon}{n^2} = 1 + \Lambda_\beta$  c'est-à-dire l'équation donnant les sommets  $A_\perp = 0$ ,  $A_z = A_1^-$  de l'hyperboloïde décrit par l'équation (II.154).

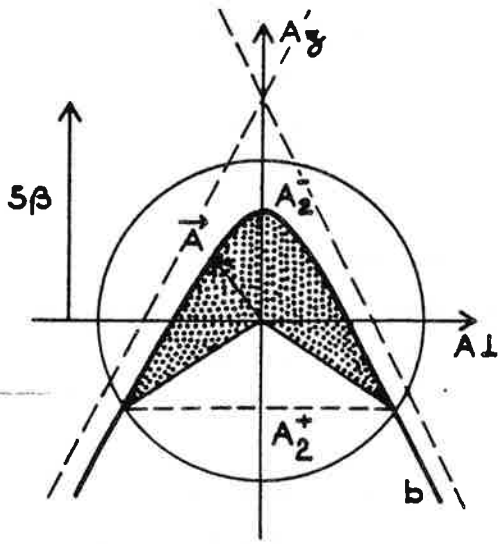
Les tableaux (II.1 et II.3) de classification des groupes de niveaux I, II, III du multiplet  $n$  de l'hydrogène, en fonction des valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_\beta$  sont strictement identiques. Le premier (II.1) est issu des travaux de Braun et Solov'ev (§ III), le deuxième (II.3) de notre propre étude (§ IV).

Cette analogie peut être illustrée par une série de schémas où l'on compare le domaine de variation de  $A_z$  pour des valeurs de  $\Lambda_\beta$  (ou  $\epsilon$ ) et de  $\beta$  données dans les deux représentations (la donnée de  $\Lambda_\beta$  définit le tracé de la nappe d'hyperbole).

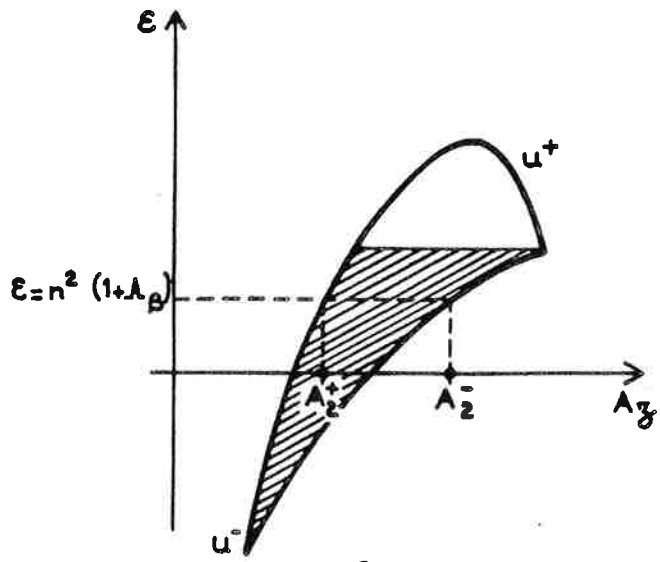


La comparaison de ces deux figures montre que l'on peut se référer à l'une ou l'autre représentation. Ce commentaire est valable dans tous les cas envisagés ici.

$$\frac{1}{5} < \beta < 1$$

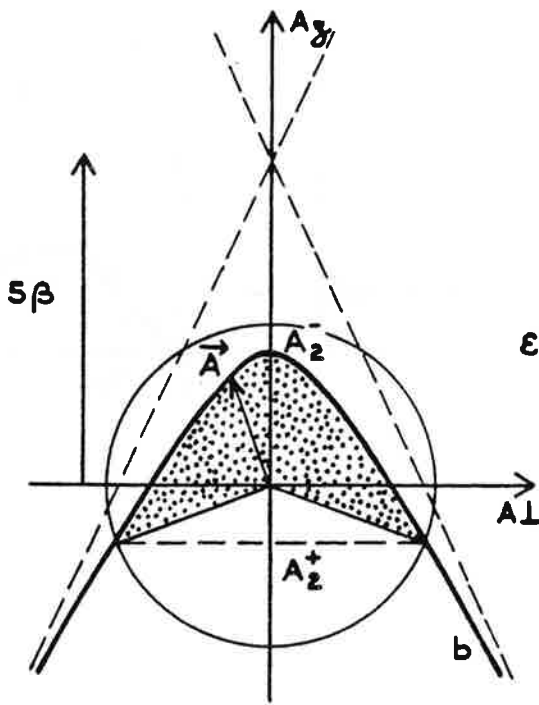


$$-10\beta - 1 < \lambda_\beta < 10\beta - 1$$

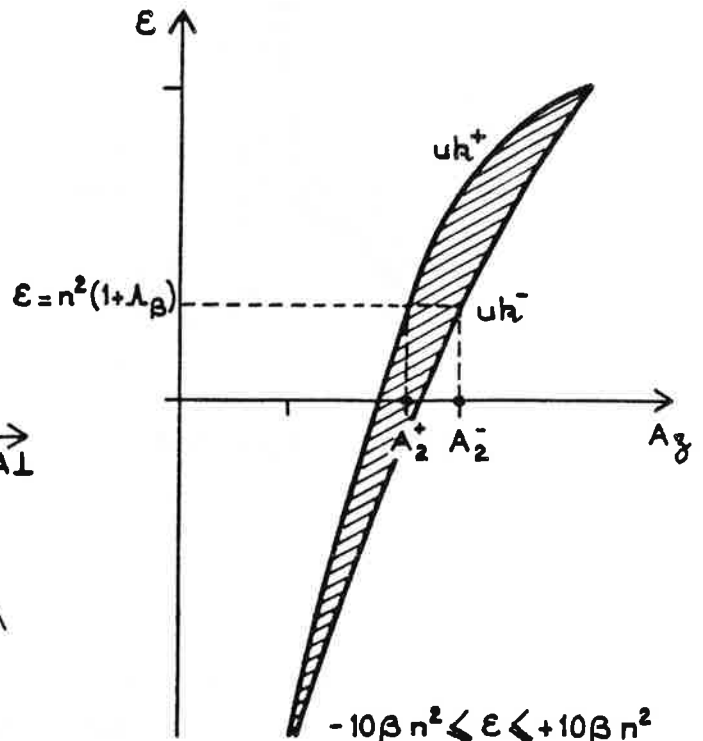


$$-10\beta n^2 < \epsilon < 10n^2\beta$$

$$\beta > 1$$



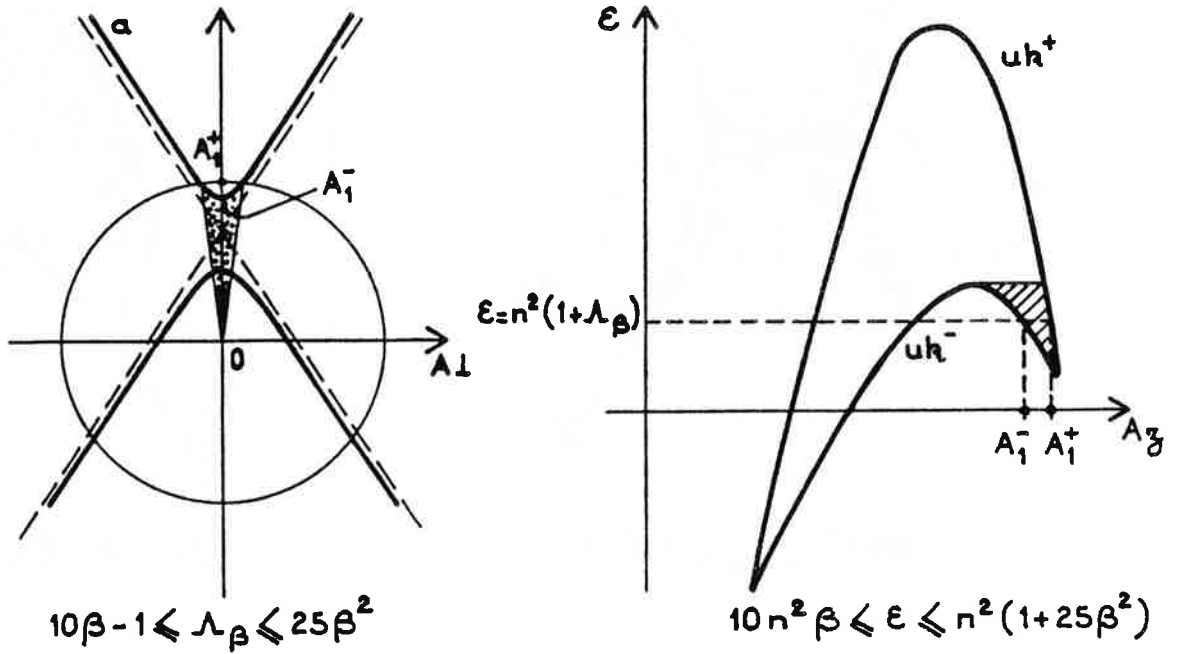
$$-10\beta - 1 < \lambda_\beta < +10\beta - 1$$



$$-10\beta n^2 < \epsilon < +10\beta n^2$$

Niveaux II

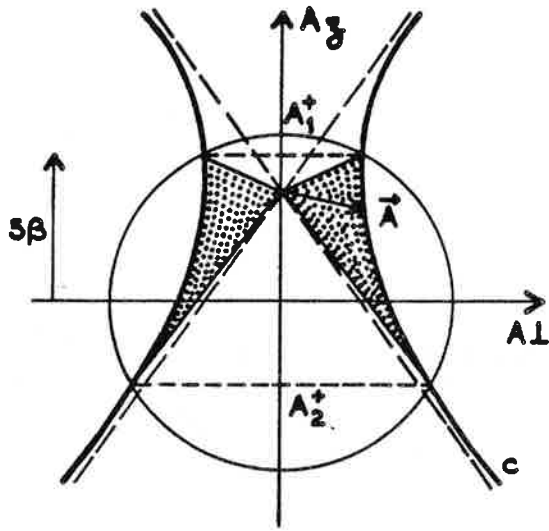
$$0 < \beta < \frac{1}{5}$$

(seul intervalle possible pour  $\beta$ )

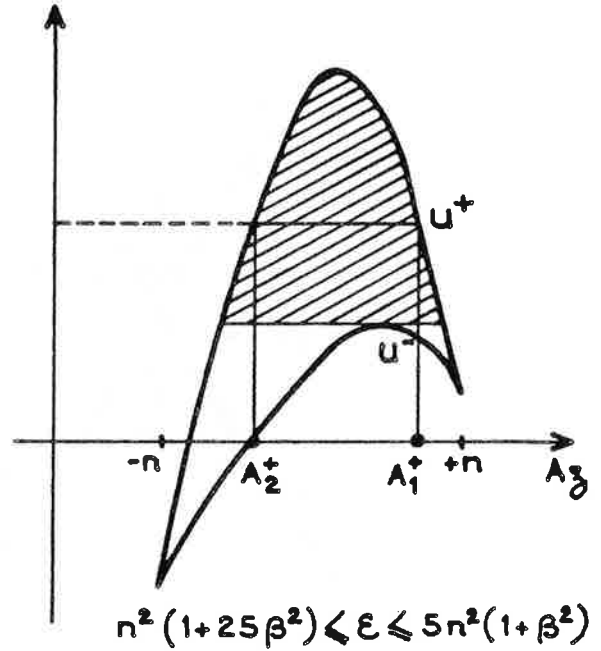
Dans cette même zone d'énergie et dans ce même intervalle de valeurs de  $\beta$  sont aussi présents les niveaux I avec une localisation selon  $A_2$  différente.

Niveaux III

$$0 < \beta < \frac{1}{5}$$



$$25\beta^2 < \lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$$

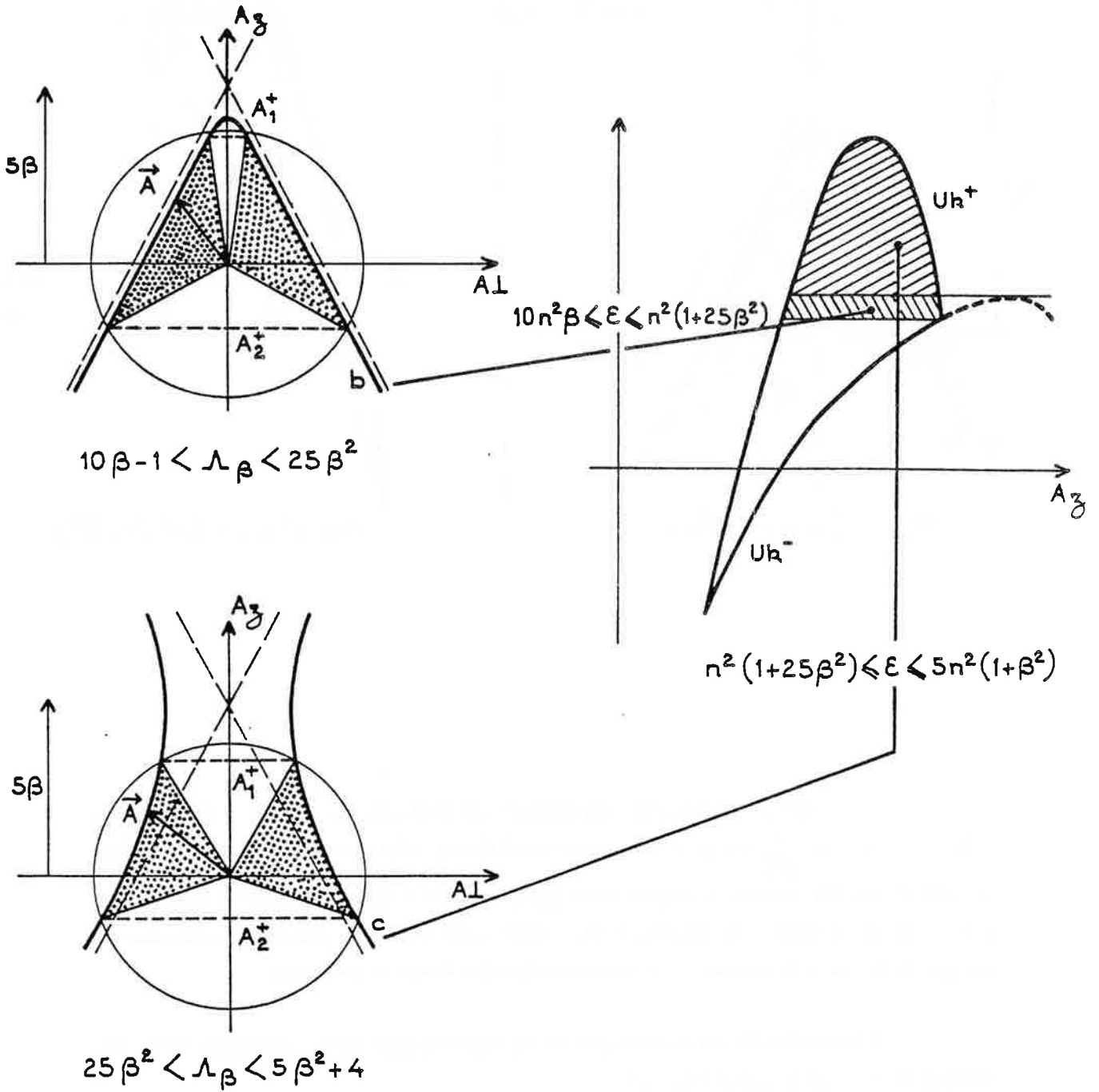


$$n^2(1+25\beta^2) < \varepsilon \leq 5n^2(1+\beta^2)$$

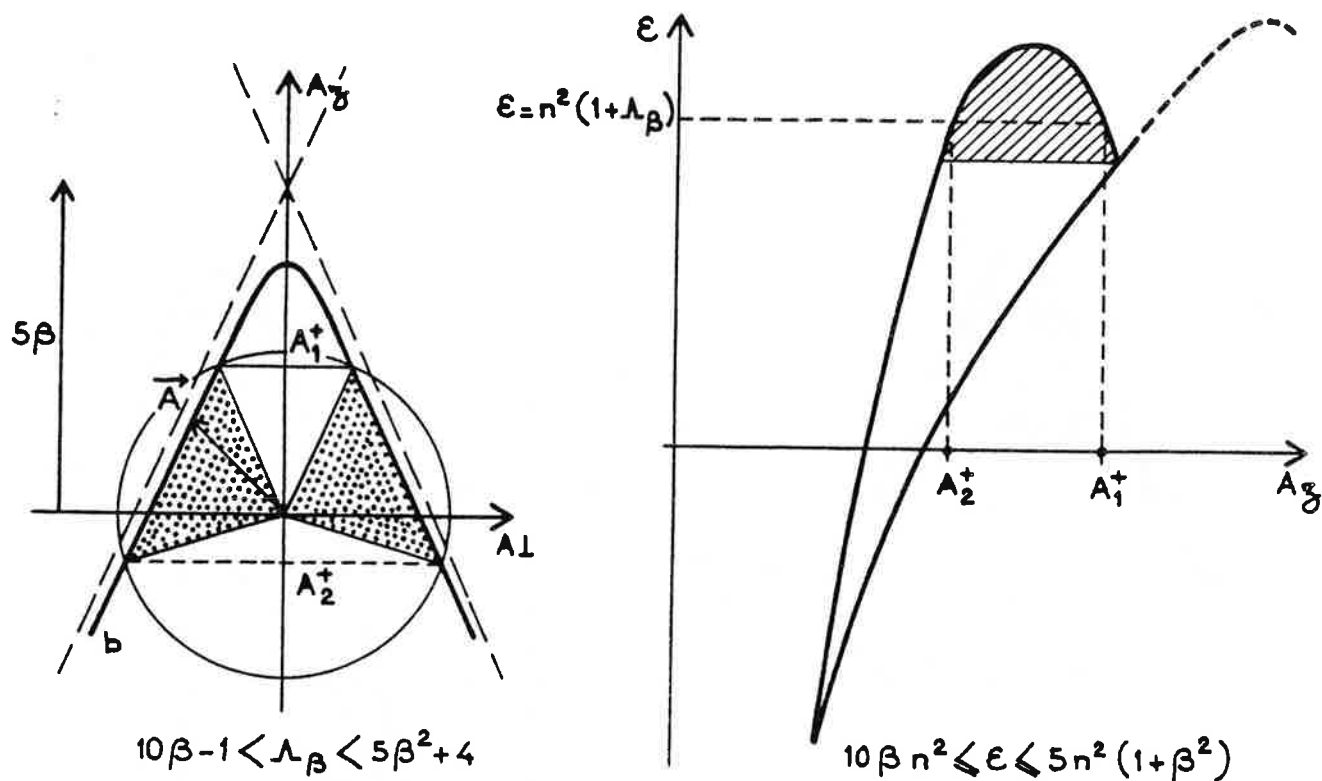
Dans ce cas, seule la nappe c intervient.



$$\frac{1}{5} < \beta < \frac{1}{\sqrt{5}}$$



$$\frac{1}{\sqrt{5}} < \beta < 1$$



Les schémas réalisés pour les niveaux III et  $\beta$  compris entre  $1/5$  et  $1$  montre comment la valeur  $\frac{1}{\sqrt{5}}$  de  $\beta$  est une limite particulière ; elle intervient dans notre étude, car l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  n'appartient pas à la même nappe de l'hyperboloïde suivant que  $\beta$  lui est inférieur ou supérieur. Par contre, elle n'apparaît pas dans l'extension en énergie de la classe de niveaux considérée (analyse de Braun et Solov'ev).

L'ensemble de ces schémas précise de manière très claire, l'analogie entre nos résultats et ceux de Braun et Solov'ev.

Nous n'avons fait pour l'instant, aucun commentaire sur la localisation en  $A_z$  des fonctions d'onde de chaque type de niveaux. Elle est évidemment identique à celle décrite par Braun et Solov'ev et se déduit immédiatement des schémas précédents :

- \* niveaux I et II en moyenne plutôt localisés suivant l'axe Oz
- \* niveau III en moyenne plutôt localisés dans le plan  $z = 0$ .

Pour finir, nous commentons deux figures :

\* Figure II.16 : elle représente la localisation dans le diagramme (énergie -  $\beta$ ) des différents groupes de niveaux I, II, III pour le multiplet diamagnétique n de l'hydrogène perturbé par un champ électrique  $\vec{F}$  parallèle à  $\vec{B}$  et croissant ( $\beta$  croissant). On retrouve la disparition des niveaux II pour  $\beta > \frac{1}{5}$ , puis la disparition des niveaux III pour  $\beta > 1$ , en accord avec les résultats obtenus par Braun et Solov'ev.

Les processus de transformation  $II \rightarrow I$  et  $III \rightarrow I$  ont déjà été décrits, cependant nous allons les préciser dans le paragraphe suivant en calculant numériquement l'énergie de chaque niveau pour des valeurs numériques données de n et B à partir des règles de quantification semi-classiques (Ch. II § IV.5).

Notons enfin, que l'extension totale du multiplet augmente dramatiquement avec  $\beta$  : elle croît d'un facteur 4 lorsque  $\beta$  passe de 0 à 1. La situation de mélange de n différents peut donc survenir rapidement. Nous aurons à l'envisager au chapitre IV dans l'analyse de nos spectres expérimentaux.

\* Figure II.17 : elle représente la localisation dans le diagramme ( $\frac{\text{énergie}}{\beta}, \frac{1}{\beta}$ ) des différents groupes de niveaux I, II, III pour le multiplet Stark n de l'hydrogène perturbé par un champ magnétique  $\vec{B}$  parallèle à  $\vec{F}$  et croissant ( $1/\beta$  croissant).

On voit l'apparition des niveaux III pour  $\frac{1}{\beta}$  supérieur à 1 puis l'apparition des niveaux II pour  $\frac{1}{\beta}$  supérieur à 5. Jusqu'à présent, aucune étude n'avait analysé les processus de transformation  $I \rightarrow III$  et  $I \rightarrow II$ . Nous allons les préciser au paragraphe suivant, en étudiant numériquement l'évolution, en fonction de  $1/\beta$ , des énergies calculées en utilisant les règles de quantification semi-classiques. De plus, les résultats expérimentaux décrits dans le chapitre IV, permettront de confirmer cette évolution,.

Notons là encore que quand B croît, l'extension en énergie du multiplet augmente très vite, ce qui conduit assez rapidement à une situation de mélange de multiplets de n différents.

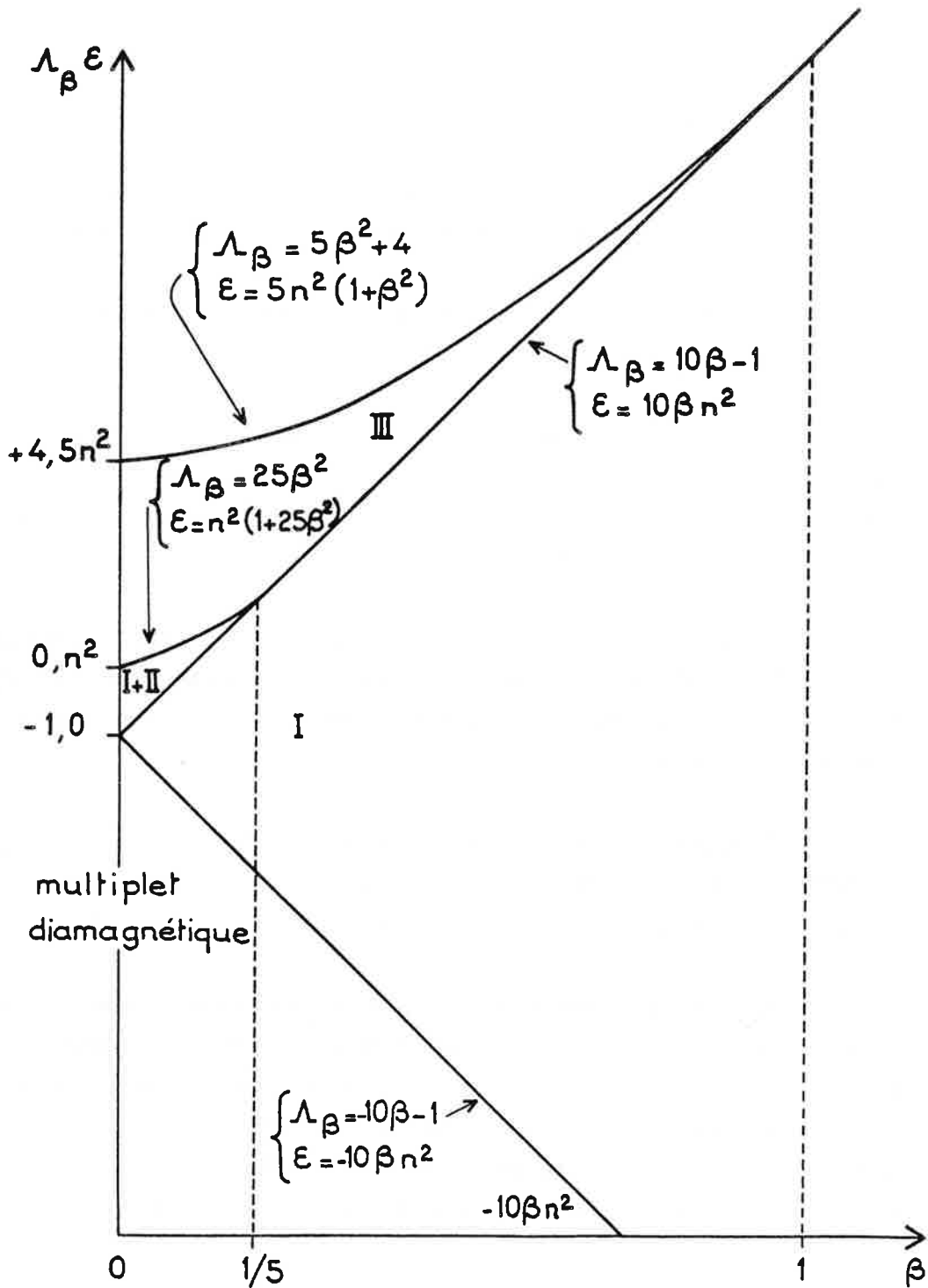


Figure II.16 - Localisation sur le diagramme ( $\Lambda_\beta$  ou  $\epsilon$ ,  $\beta$ ) des groupes d'états I, II, III du multiplet diamagnétique de l'hydrogène perturbé par un champ électrique croissant parallèle ( $\gamma^2$  constant,  $f$  croissant)

$$E_{\gamma,f} = \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_\beta) = \frac{\gamma^2 n^2}{16} \epsilon \quad \left( \beta = \frac{12}{5} \cdot \frac{f}{n^2 \gamma^2} \right)$$

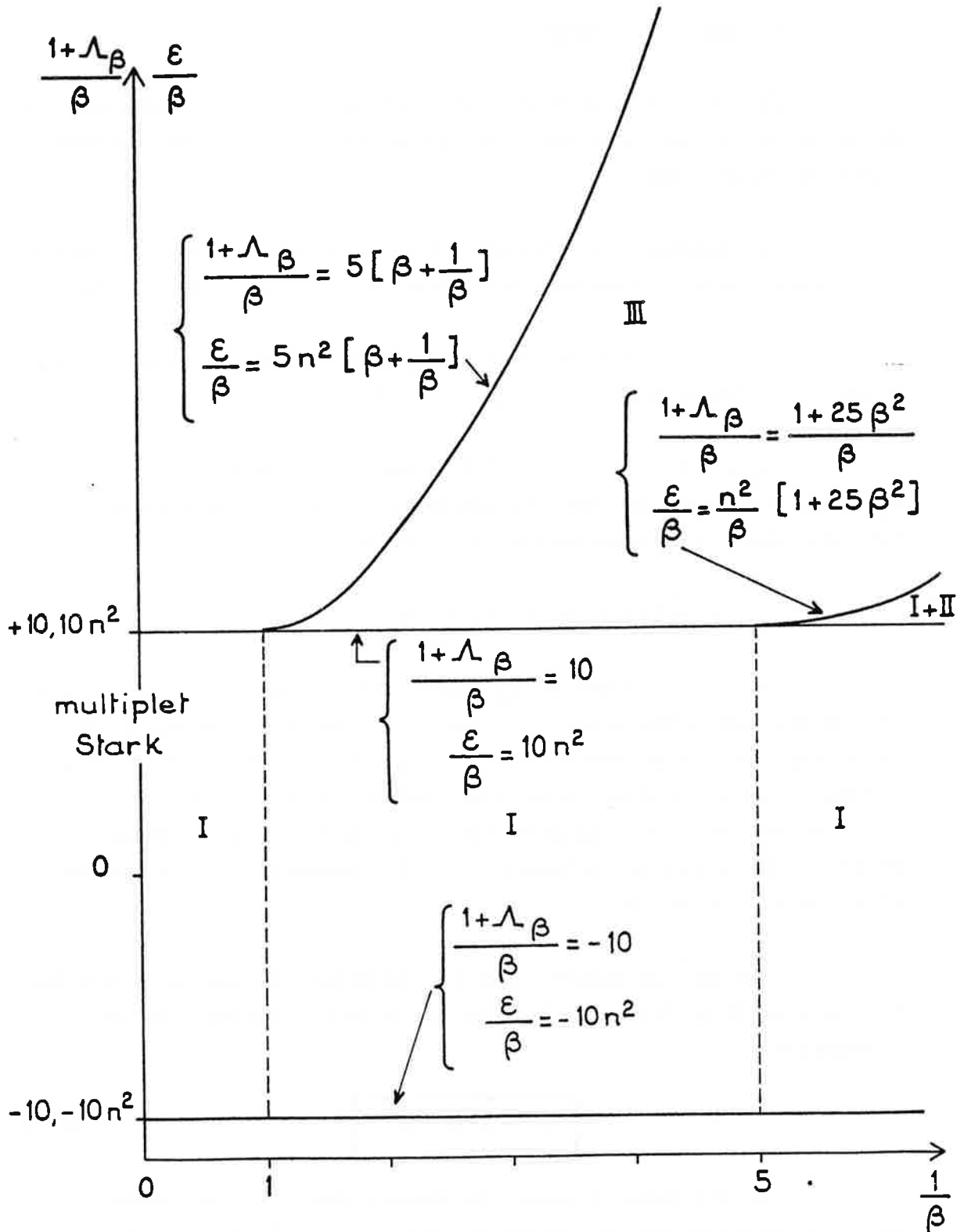


Figure II.17 - Localisation sur le diagramme  $(\frac{1+\Lambda\beta}{\beta}$  ou  $\frac{\varepsilon}{\beta}, \frac{1}{\beta})$  des groupes d'états I, II, III du multiplet Stark de l'hydrogène perturbé par un champ magnétique croissant parallèle ( $f$  constant,  $\gamma^2$  croissant)

$$E_{\gamma,f} = \frac{3}{20} f n^2 \left( \frac{1+\Lambda\beta}{\beta} \right) = \frac{3}{20} f \cdot \frac{\varepsilon}{\beta} \quad \left( \frac{1}{\beta} = \frac{5}{12} \cdot \frac{n^2 \gamma^2}{f} \right)$$

## IV.5 - Les règles de quantification semi-classiques

### IV.5.a - Position du problème

Dans le problème de l'atome d'hydrogène perturbé par des champs électrique et magnétique parallèles à la limite des champs faibles, il existe trois constantes du mouvement indépendantes :

.  $L_z$ , composante de  $\vec{L}$  suivant la direction des champs, est une constante du mouvement exacte, dont l'existence permet de se placer dans un sous-espace de  $M$  fixé.

.  $Q = \frac{L^2}{1 - A^2}$  est une constante du mouvement approchée définissant l'énergie  $E_0$  des niveaux non perturbés :  $E_0 = -\frac{1}{2n^2}$  ( $Q = n^2$ ).

.  $\Lambda_\beta = 4A^2 - 5(A_z - \beta)^2 + 5\beta^2$  est une constante du mouvement approchée ;  $\Lambda_\beta$  ne peut prendre que des valeurs discrètes, directement liées à la correction au premier ordre en  $B^2$  et  $F$  à l'énergie des niveaux, par la relation :

$$E_{\gamma f} = \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_\beta) \quad (\S \text{ IV.1, éq II.151})$$

Les valeurs discrètes de  $\Lambda_\beta$  peuvent être obtenues par la méthode semi-classique déjà utilisée dans le cas du diamagnétisme de l'atome d'hydrogène (§ I.4). Ceci conduit à quantifier le mouvement associé à la coordonnée généralisée  $\theta$ . Rappelons que  $\theta$  est l'angle formé par les directions des deux champs et celle du vecteur de Runge-Lenz  $\vec{A}$ . Le moment généralisé conjugué de cette coordonnée est  $L_\perp$ , composante du moment angulaire  $\vec{L}$  sur la direction perpendiculaire au plan contenant l'axe Oz et le vecteur  $\vec{A}$  (Cf. Figure II.2 et Annexe AI).

L'expression du moment conjugué  $L_\perp(\theta)$  ne fait intervenir que  $A$ , le module du vecteur  $\vec{A}$  (II éq. 31.b). Dans le cas particulier  $M = 0$ , seul cas étudié ici,  $L_\perp(\theta)$  s'exprime par :

$$L_\perp^2 = n^2 (1 - A^2) \quad (\text{II.171})$$

Pour une valeur  $\beta$  choisie, les énergies, c'est-à-dire les valeurs de  $\Lambda_\beta$ , associées à un mouvement quasi-périodique pour le vecteur  $\vec{A}$  sont données de façon implicite par la règle de quantification semi-classique :

$$\oint L_\perp(\theta, \Lambda_\beta) d\theta = 2(k + \frac{1}{2})\pi \quad (\text{II.172})$$

Il s'agit donc maintenant d'étudier, pour des valeurs données de  $\beta$  et  $\Lambda_\beta$ , les variations du module  $A$  du vecteur  $\vec{A}$  en fonction de l'angle  $\theta$ .

Or, sous l'action des deux champs extérieurs  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$ , le vecteur  $\vec{A}$  évolue lentement au cours du temps : sa direction  $\theta$  varie et son extrémité se déplace sur une des nappes a, b ou c de l'hyperboloïde entièrement déterminée par les valeurs de  $\beta$  et  $\Lambda_\beta$ . De plus, le vecteur  $\vec{A}$  est assujéti à rester inclus dans la sphère  $s$  de rayon unité. Seule une partie de ces nappes peut être décrite, ce qui limite le domaine de variation permis pour l'angle  $\theta$ . Cette étude est donc dans le prolongement direct de celle concernant les intersections hyperboloïde sphère (§ IV.3), mais nous nous intéressons maintenant, non plus aux valeurs extrêmes de l'ordonnée  $A_z$ , mais au calcul du module du vecteur  $\vec{A}$ .

L'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplaçant sur l'hyperboloïde d'équation

$$\Lambda_\beta = 4 A^2 - 5 (A_z - \beta)^2 + 5 \beta^2$$

l'orientation  $\theta$  et le module de ce vecteur ne sont pas indépendants : pour  $\theta$  donné,  $A$  est solution de l'équation du second degré

$$A^2 (4 - 5 \cos^2 \theta) + 10 \beta \cos \theta A - \Lambda_\beta = 0 \quad (\text{II.173})$$

où  $\beta$  et  $\Lambda_\beta$  apparaissent comme des paramètres.

L'expression générale des solutions  $A_\pm$  de l'équation (II.173) est

$$A_\pm = \frac{-5 \beta \cos \theta \pm \sqrt{25 \beta^2 \cos^2 \theta + \Lambda_\beta (4 - 5 \cos^2 \theta)}}{4 - 5 \cos^2 \theta} \quad (\text{II.174})$$

qui peut s'écrire

$$A_\pm = \frac{\Lambda_\beta}{5 \beta \cos \theta \pm \sqrt{25 \beta^2 \cos^2 \theta + \Lambda_\beta (4 - 5 \cos^2 \theta)}}$$

Pour pouvoir leur attribuer une interprétation physique, il faut que les racines aient les propriétés suivantes :

•  $A_\pm$  réelles, c'est-à-dire que le discriminant  $\Delta$  de l'équation (II.173) soit positif

$$\Delta \geq 0 \quad (\text{II.175})$$

Cette condition traduit l'existence d'intersections entre l'hyperboloïde et le cône centré à l'origine et de demi-angle au sommet  $\theta$ .

$$0 \leq A_{\pm} \leq 1 \quad (\text{II.176})$$

car les racines  $A_{\pm}$  représentent le module du vecteur de Runge-Lenz.

La condition d'existence des intersections hyperbole-sphère limite le domaine de variation de  $\Lambda_{\beta}$ , pour une valeur  $\beta$  choisie, comme cela est résumé dans le § IV.3.d, où l'on précise de plus quelle nappe de l'hyperboloïde est décrite par l'extrémité de  $\vec{A}$ .

Pour un jeu  $(\Lambda_{\beta}, \beta)$  donné, compatible avec les conditions (§ IV.3.d), les inégalités 175 - 176 limitent le domaine de variation de l'angle  $\theta$  qui ne peut varier dans tout l'intervalle  $[0, \pi]$ .

Nous allons dégager quelques propriétés apparaissant dans l'étude des intersections entre l'hyperboloïde d'équation (II.173) et le cône centré à l'origine des coordonnées et de demi-angle au sommet  $\theta$ , avant de présenter dans le paragraphe suivant les résultats d'une étude détaillée de la variation de  $L_{\perp}(\theta)$  [donc de  $A(\theta)$ ] pour différentes valeurs  $(\Lambda_{\beta}, \beta)$ . En particulier nous précisons selon la valeur de  $\theta$  qu'elle est parmi les racines  $A_{+}(\theta)$  et  $A_{-}(\theta)$  celle qui représente le module du vecteur  $\vec{A}$ .

Les racines  $A_{\pm}(\theta)$  ayant une signification physique sont nécessairement positives. Or, la somme  $\Sigma$  et le produit  $\Pi$  de ces deux racines sont donnés par :

$$\Sigma = \frac{5\beta \cos \theta}{5 \cos^2 \theta - 4} \quad \Pi = \frac{\Lambda_{\beta}}{5 \cos^2 \theta - 4}$$

Lorsque les racines existent, leur signe et le rapport de leurs valeurs absolues dépendent de la valeur de  $\theta$  par rapport aux valeurs particulières  $0, \theta_0, \frac{\pi}{2}, \pi - \theta_0$  et  $\pi$  ( $\theta_0$  est le demi-angle au sommet du cône tangent à l'hyperbole vérifiant  $\cotg \theta_0 = 2$ ), et du signe de  $\Lambda_{\beta}$ .

Le nombre de nappes de l'hyperboloïde est de plus défini par le signe de  $\Lambda_{\beta} - 25\beta^2$ .

Le tableau II.4 donne en fonction de  $\Lambda_{\beta}$  et pour chaque valeur de  $\theta$  le nombre d'intersections existant entre l'hyperboloïde et le cône, sans tenir compte, à ce stade de la discussion, de la condition  $A_{\pm} < 1$  (point d'intersection du cône et de l'hyperboloïde non nécessairement intérieur à la sphère). Ce tableau précise sur quelle nappe se situe chaque intersection et spécifie l'expression  $A_{+}$  ou  $A_{-}$  permettant de calculer la distance entre l'intersection à l'origine.



TABLEAU II.4

Intersections entre l'hyperboloïde et le cône centré à l'origine  
de demi-angle au sommet  $\theta$

$\theta$	0	$\theta_0$	$\frac{\pi}{2}$	$\pi - \theta_0$	$\pi$
$\Lambda_\beta < 0$	$A_- \in$ Nappe a  $0 < A_-$		$(A_-, A_+) \in$ Nappe b  $0 < A_- < A_+$	$A_- \in$ Nappe b  $0 < A_-$	
$0 < \Lambda_\beta < 25 \beta^2$	$A_+ \in$ Nappe b $A_- \in$ Nappe a  $0 < A_+ < A_-$	$A_+ \in$ Nappe b  $0 < A_+$	$A_+ \in$ Nappe b  $0 < A_+$		
$\Lambda_\beta > 25 \beta^2$	$(A_+, A_-) \in$ Nappe c  $0 < A_+ < A_-$	$A_+ \in$ Nappe c  $0 < A_+$	$A_+ \in$ Nappe c  $0 < A_+$		

Les résultats sont schématisés sur la figure II.18 où hyperboloïde et cône sont représentés par leur intersection avec un plan c'est-à-dire par une hyperbole et une droite.

Remarque :

Sur la figure II.18, les parties des nappes a, b ou c de l'hyperboloïde, décrites par le vecteur  $\vec{A}$ , sont représentées en traits pleins (resp. pointillés) lorsque la distance  $A(\theta)$  du point d'intersection à l'origine est  $A_-$  (resp  $A_+$ ). Cette convention est conservée jusqu'à la fin du chapitre.

Lorsque l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  décrit de façon continue une des nappes de l'hyperboloïde, la variation de  $\theta$  n'est pas obligatoirement monotone. L'angle  $\theta$  passe par un extrémum pour  $\theta = \theta^T$  tel que le cône d'angle  $\theta^T$  soit tangent à une des nappes de l'hyperboloïde. Ce comportement est observé pour la nappe b quand  $\Lambda_\beta$  est négatif et pour la nappe c. La valeur  $\theta^T$  est une valeur singulière dans l'étude du mouvement de  $\vec{A}$ . Si le point de tangence est situé à l'intérieur de la sphère  $A_+(\theta^T) = A_-(\theta^T) < 1$ , l'angle  $\theta^T$  correspond alors à un minimum de l'angle  $\theta$  et se traduit par le passage  $A_+(\theta) \longleftrightarrow A_-(\theta)$  pour l'expression de la distance du point d'intersection à l'origine.

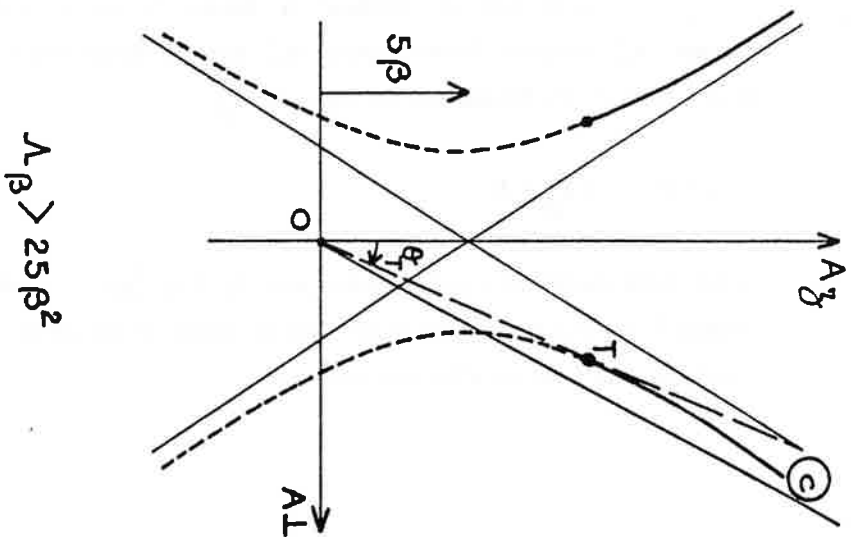
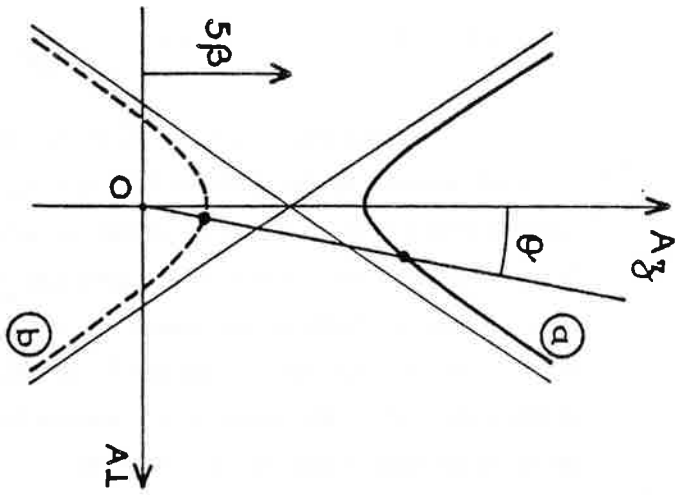
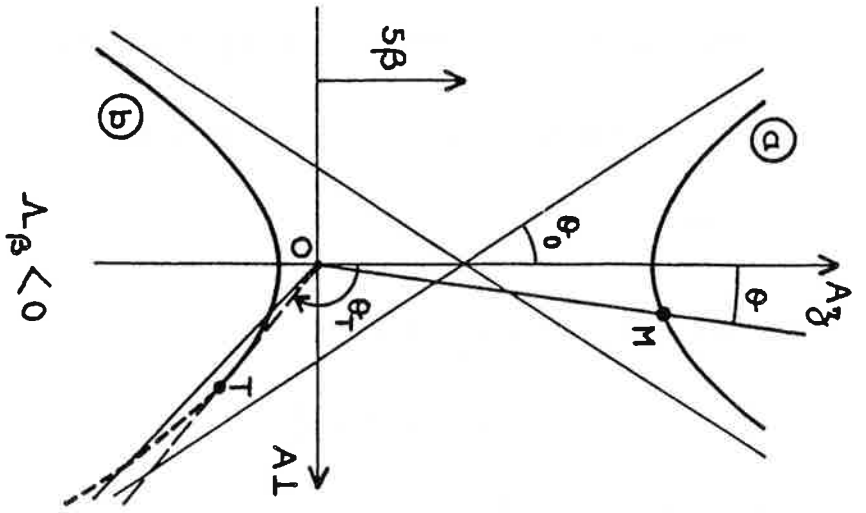
Lorsque l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  se déplace sur une des nappes de l'hyperboloïde, tout en restant assujéti à rester dans la sphère, ce vecteur peut passer par les positions caractéristiques suivantes :

\* Sommets de l'hyperboloïde : pour  $\theta = \theta^S = 0$  ou  $\pi$

Dans ce cas  $A(\theta^S) = |A_i^-|$   $i = 1$  ou  $2$  où  $A_i^-$  est l'ordonnée du sommet de l'hyperboloïde, donné par l'équation (II.167).

$A(\theta^S)$  vérifie :

$$\begin{aligned}
 & - \text{ pour } A_1^- : \theta_1^S = 0 \text{ et } A(\theta_1^S) = A_1^- \\
 & - \text{ pour } A_2^- \quad \begin{cases} \text{ si } \Lambda_\beta > 0 & \theta_2^S = 0 & A(\theta_2^S) = A_2^- \\ \text{ si } \Lambda_\beta < 0 & \theta_2^S = \pi & A(\theta_2^S) = |A_2^-| \end{cases}
 \end{aligned}$$



**Figure II.18** - Intersection entre l'hyperboloïde de sommet  $(0, 5\beta)$  et de paramètre  $\Lambda_\beta$ , et le cône de sommet  $(0, 0)$  et de demi-angle  $\theta$  : la distance  $A$  ( $\theta$ ) entre le point d'intersection  $M$  et l'origine  $O$  (eq II.174) est  $A_-$  (resp.  $A_+$ ) pour  $M$  parcourant la portion d'hyperboloïde représentée en trait plein (resp. pointillé)  
 $\theta_0$  est défini par  $\cotg \theta_0 = 2$

\* Intersections de l'hyperboloïde et de la sphère : pour  $\theta = \theta^I$

Par définition  $A(\theta_1^I) = 1$  et  $\cos \theta_1^I = A_1^+$  (éq. II.162)

- pour  $A_1^+$   $\theta_1^I < \frac{\pi}{2}$

- pour  $A_2^+$  si  $\Lambda_\beta > 4$   $\theta_2^I < \frac{\pi}{2}$

si  $\Lambda_\beta < 4$   $\frac{\pi}{2} < \theta_2^I$

\* Point de tangence  $\theta^T$  entre l'hyperboloïde et le cône de sommet 0, d'angle  $\theta$

Les angles  $\theta_{1,2}^S$ ,  $\theta_{1,2}^I$  et  $\theta^T$  apparaissent clairement sur les figures II.19.

#### IV.5.b - Etude de la fonction $L_\perp(\theta, \Lambda_\beta)$

Lorsque l'extrémité de  $\vec{A}$  se déplace sur l'hyperboloïde, les variations de  $\theta$  et de  $A(\theta)$  dépendent de la classe I, II ou III (§ IV.4) à laquelle appartient l'état considéré. Chaque état est décrit par une trajectoire déterminée dans l'espace des phases  $[\theta, L_\perp(\theta)]$ . Nous allons étudier la forme des trajectoires  $\frac{1}{n} L_\perp(\theta, \Lambda_\beta) = [1 - A^2(\theta)]^{\frac{1}{2}}$  en utilisant les résultats du paragraphe précédent et en nous basant sur les schémas hyperboloïde-sphère-cône. La courbe est représentée en trait plein si  $A(\theta) = A_-$  et en trait pointillé si  $A(\theta) = A_+$ . Nous étudierons successivement les propriétés des trajectoires représentatives d'états appartenant aux classes I, II et III.

##### IV.5.b.α - Classe I

L'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  décrit la nappe b de l'hyperboloïde depuis le sommet  $A_2^-$  jusqu'à l'intersection  $A_2^+$  hyperboloïde-sphère. Les variations de  $\theta$  et l'expression  $A(\theta)$  dépendent du signe de  $\Lambda_\beta$ .

\* -  $10\beta - 1 \leq \Lambda_\beta \leq 0$

Une telle situation n'est possible que si  $\beta \leq \frac{1}{10}$ . L'ordonnée du sommet  $A_2^-$  de la nappe b est négatif. Selon la position du point de tangence T par rapport à la sphère, la variation de  $\theta$  est ou n'est pas monotone.

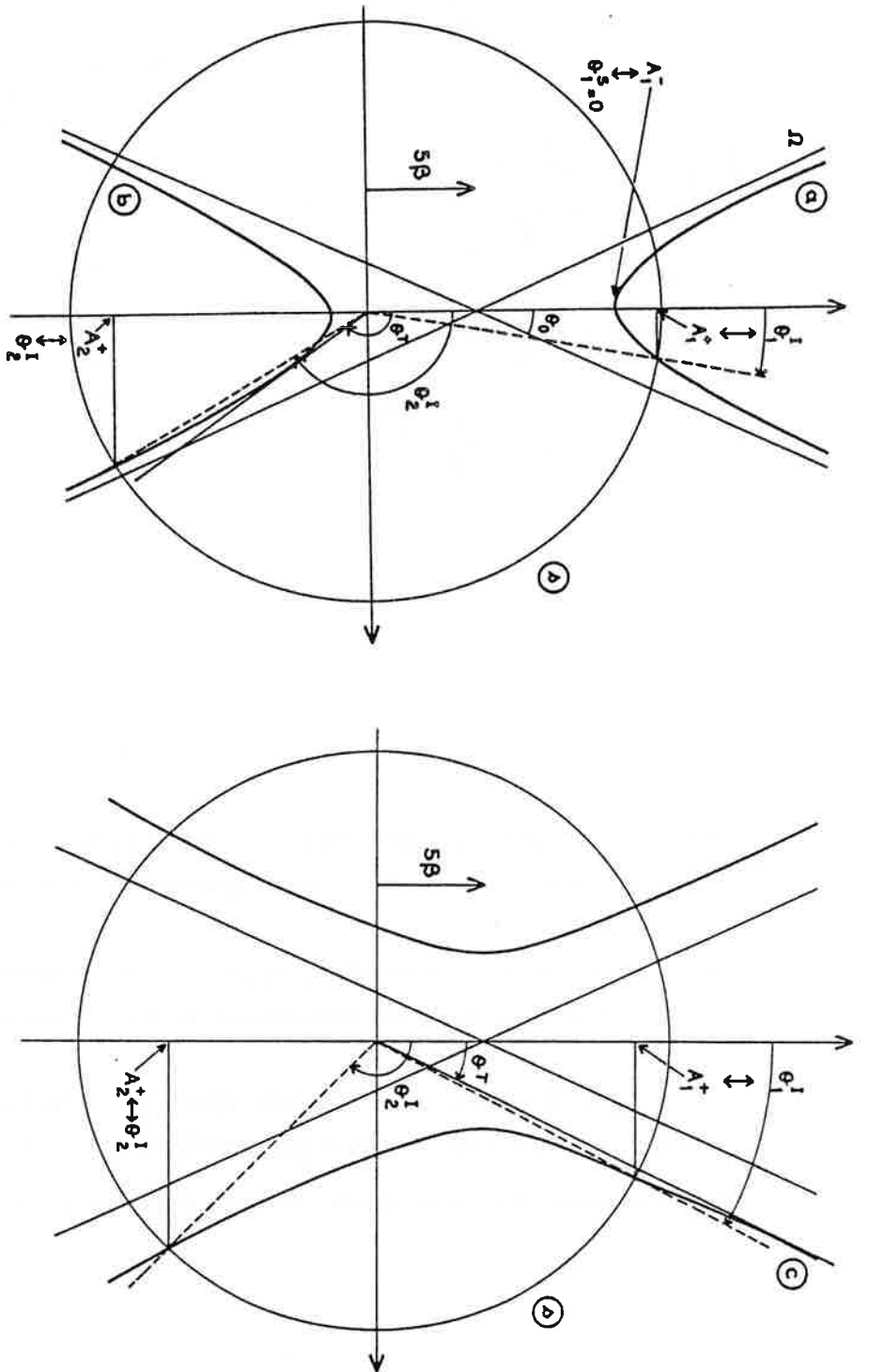
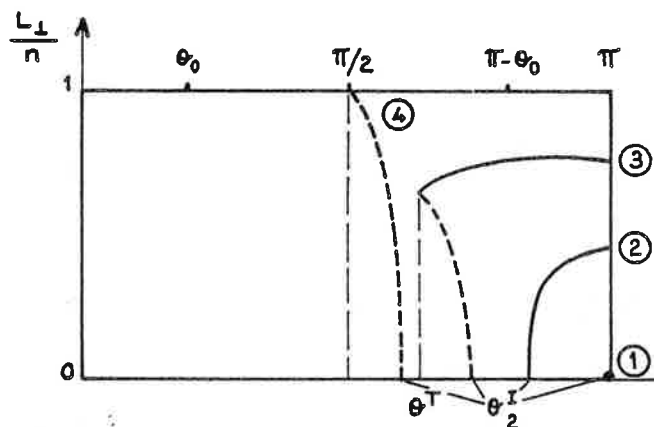
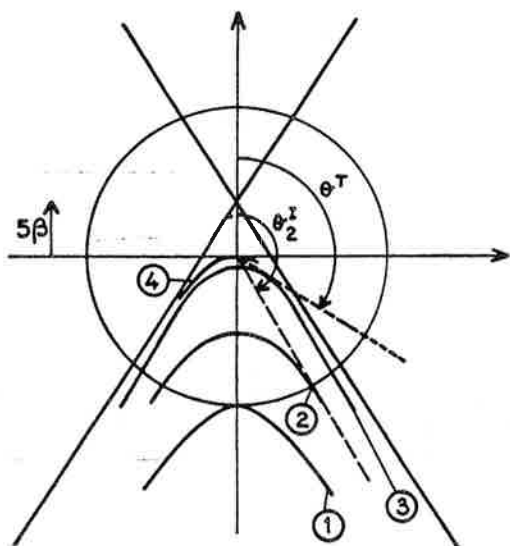


Figure II.19 - Définition des angles  $\theta_{1,2}^I$ ,  $\theta_{1,2}^S$  et  $\theta^T$  :

- Cas  $\Lambda_\beta \leq 25 \beta^2$  : l'hyperboloïde est constituée de 2 nappes a et b ;  
 $\theta^T$  n'existe que si  $\Lambda_\beta < 0$
- Cas  $\Lambda_\beta \geq 25 \beta^2$  : l'hyperboloïde est constituée d'une seule nappe c ;  
 $\theta^S$  n'intervient pas



Pour  $\Lambda_\beta = -10\beta - 1$  (courbe 1),  $\theta_2^I = \theta_2^S$  et la trajectoire dans l'espace des phases se réduit à un point. Lorsque  $\Lambda_\beta$  croît,  $\theta_2^I$  décroît (courbe 2) et peut devenir inférieur à  $(\pi - \theta_0)$ .

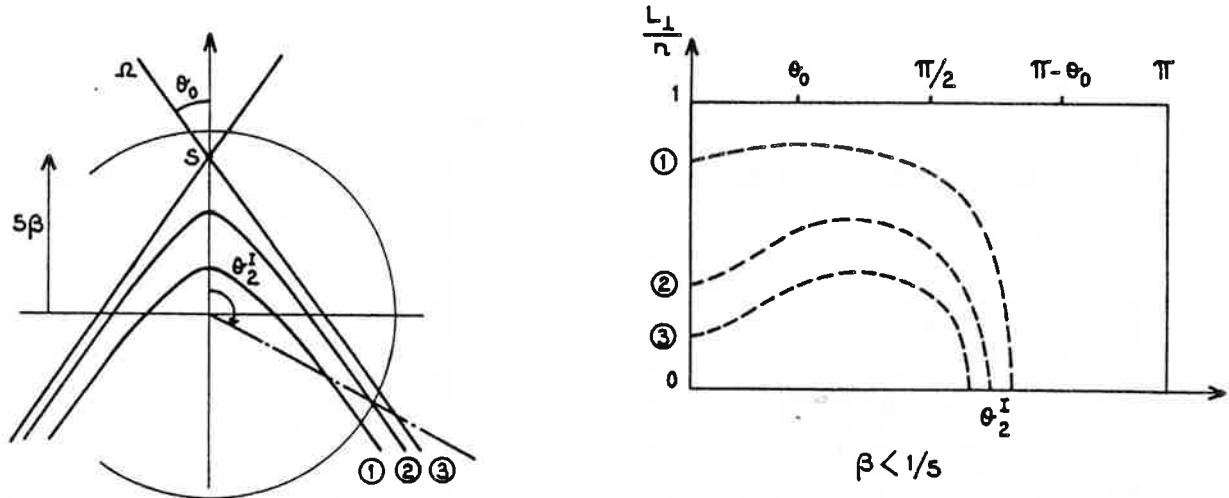
Pour des valeurs plus élevées de  $\Lambda_\beta$ , le point T devient intérieur à la sphère et la courbe  $\frac{L_\perp}{n}(\theta)$  présente un point de rebroussement en  $\theta = \theta^T$  (courbe 3).

Pour  $\Lambda_\beta = 0$ , courbe 4,  $\theta^T$  devient égal à  $\frac{\pi}{2}$  et le sommet de l'hyperboloïde passe l'origine ; l'angle  $\theta$  ne peut alors que décroître, dans l'intervalle  $\pi - \theta_0 > \theta_2^I \geq \theta > \frac{\pi}{2}$  ; simultanément,  $A(\theta) = A_+$  décroît de façon monotone de 1 à 0 et  $\frac{L_\perp}{n}$  de 1 à 0.

$$* 0 < \Lambda_\beta \leq 25 \beta^2 \text{ si } \beta < \frac{1}{5} \text{ ou } 0 < \Lambda_\beta < 10 \beta - 1 \text{ si } \beta > \frac{1}{5}$$

L'ordonnée du sommet de la nappe b est positif ; l'angle  $\theta$  varie de façon monotone, courbe 1, et  $\theta_2^I < \pi - \theta_0$ .

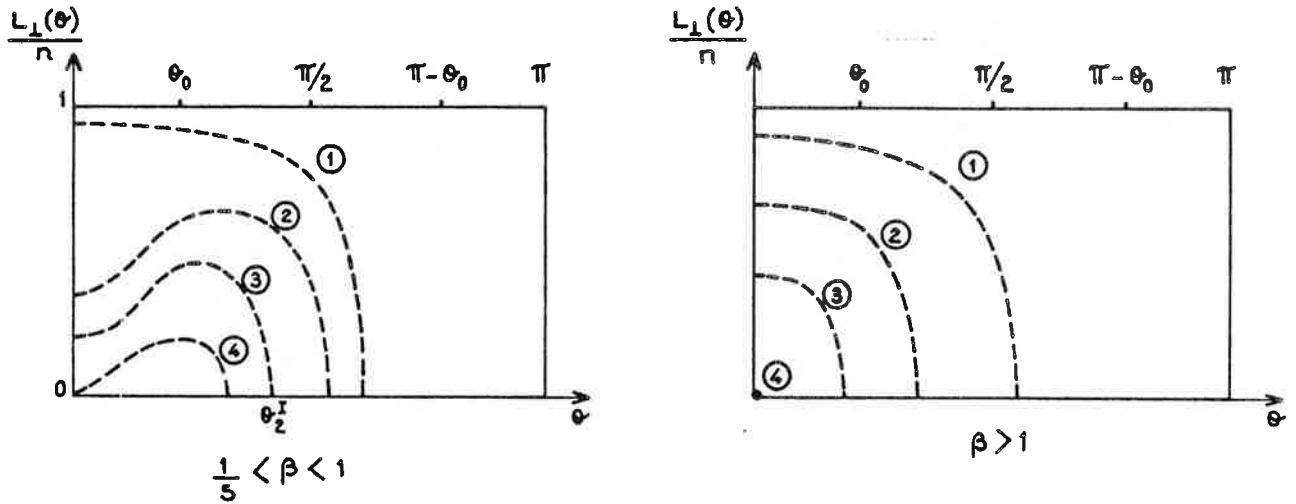
Quand  $\Lambda_\beta$  (courbe 2) croît,  $\theta_2^I$  décroît et  $A_2^-$  croît.



La figure ci-dessus correspond au cas  $\beta < \frac{1}{5}$  : le sommet  $S$  du cône  $\Omega$  asymptotique à l'hyperboloïde est situé à l'intérieur de la sphère. Alors l'angle  $\theta_2^I$  est nécessairement supérieur à  $\frac{\pi}{2}$ , car  $\Lambda_\beta < 1 < 4$  obligatoirement. Dans le cas limite  $\Lambda_\beta = 25 \beta^2$  l'hyperboloïde se réduit au cône  $\Omega$  et  $A_2^-$  atteint sa valeur maximale égale à  $5 \beta$ . Si de plus  $\beta = \frac{1}{5}$  ce maximum est égale à 1 ( $L_\perp(\theta) = 0$ ).

Quand  $\beta > \frac{1}{5}$  le sommet  $S'$  est extérieur à la sphère. L'angle  $\theta_2^I$  qui décroît avec  $\Lambda_\beta$ , peut devenir inférieur à  $\frac{\pi}{2}$  quand  $\Lambda_\beta > 4$ . Les points limites des trajectoires  $\frac{1}{n} L_\perp(\theta)$  restent du même type. Cependant, pour  $\frac{1}{5} < \beta < 1$  et pour  $\Lambda_\beta$  suffisamment grand, la variation de  $\frac{1}{n} L_\perp(\theta)$  présente un maximum associé à une distance minimale d'approche entre

entre l'extrémité de  $\vec{A}$  et l'origine. Ce maximum disparaît pour  $\beta > 1$  et  $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta)$  décroît alors sur tout l'intervalle de variation de  $\theta$ . Pour  $\Lambda_{\beta} = 10\beta - 1$ , le sommet de l'hyperboloïde est situé sur la sphère  $|A_2^-| = 1$  et la trajectoire passe par le point  $\theta = 0$   $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta) = 0$ ; pour  $\frac{1}{5} \beta < 1$ , l'hyperboloïde est intérieur au cercle et  $\theta$  varie de 0 à  $\theta_2^I$  (courbe 4). Pour  $\beta > 1$ , l'hyperboloïde est extérieur au cercle, et la trajectoire se réduit au point  $\theta = 0$   $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta) = 0$ .



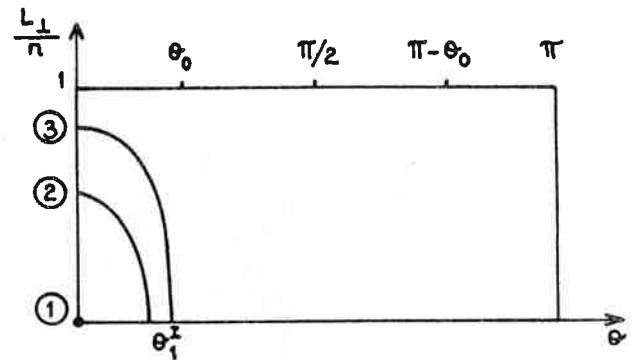
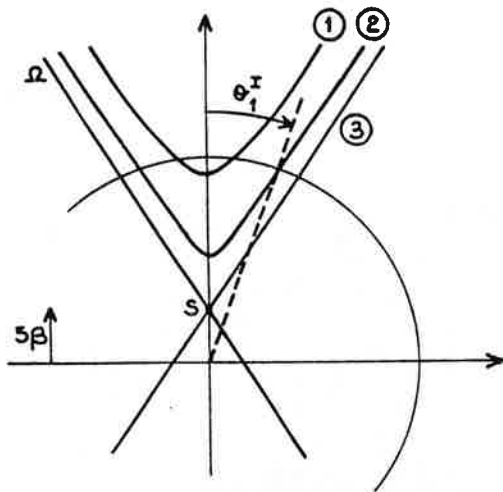
#### IV.5.b. $\beta$ - Classe II

La condition d'existence de cette classe se réduit à  $\beta < \frac{1}{5}$  et  $10\beta - 1 \leq \Lambda_{\beta} \leq 25\beta^2$ . L'extrémité de  $\vec{A}$  décrit la nappe a depuis son sommet  $A_1^-$  jusqu'à l'intersection  $A_1^+$  hyperboloïde sphère, de façon monotone.

Pour  $\Lambda_{\beta} = 10\beta - 1$  (courbe 1) hyperboloïde et sphère sont tangents, la trajectoire dans l'espace des phases se réduit à un point ( $\theta = 0$   $A(\theta) = 1$ ).

Pour  $\Lambda_{\beta} \neq 10\beta - 1$ ,  $\theta$  et  $A(\theta)$  varient de façon monotone (courbe 2).





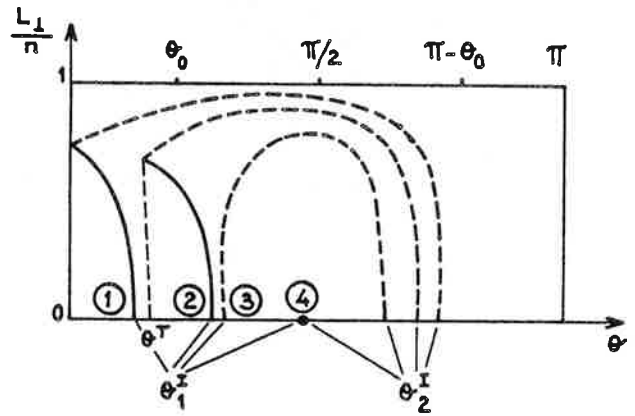
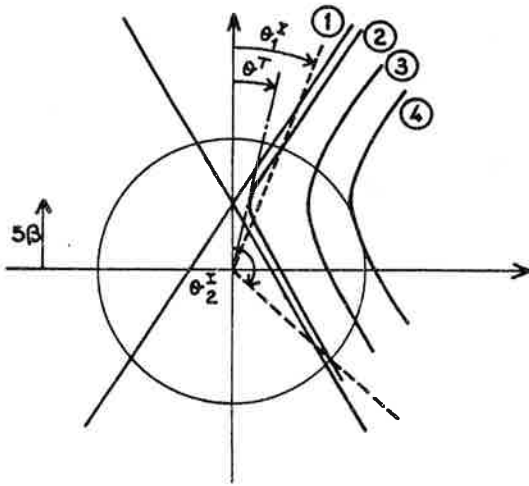
Quand  $\Lambda_\beta$  croît (courbe 3)  $\theta_1^I$  croît et  $A_1^-$  décroît.

Pour  $\Lambda_\beta = 25 \beta^2$ , l'hyperboloïde se réduit au cône  $\Omega$  et  $A_1^-$  prend sa valeur minimale égale à  $5 \beta$ .

IV.5.b.γ - Classe III

L'extrémité de  $\vec{A}$  se déplace soit sur la nappe b soit sur la nappe c et le mouvement de  $A_z$  est limité par les deux intersections  $A_1^+$  et  $A_2^+$  hyperboloïde-sphère.

. nappe c Si  $\beta < \frac{1}{\sqrt{5}}$  et si  $25 \beta^2 < \Lambda_\beta \leq 25 \beta^2 + 4$



Pour  $\Lambda_\beta$  faible voisin de  $25 \beta^2$ , le point de tangence est situé à l'intérieur de la sphère. La variation de  $\theta$  n'est pas monotone et la trajectoire  $\frac{1}{n} L_\perp(\theta)$  présente un point de rebroussement (courbe 2). On a de plus  $\theta_1^I > 0$  et  $\theta_2^I \leq \pi - \theta_0$ .

$\Lambda_\beta = 25 \beta^2$ , l'hyperboloïde se réduit au cône  $\Omega$  et  $\Theta^T$  s'annule (courbe 1). Lorsque  $\Lambda_\beta$  croît,  $A(\theta^T)$  croît. Lorsque le point de tangence devient extérieur à la sphère, la variation de  $\theta$  devient monotone (courbe 3).

Quand  $\Lambda_\beta$  croît  $\theta_1^I$  croît et  $\theta_2^I$  décroît : pour  $\Lambda_\beta = 5\beta^2 + 4$ , courbe 4,  $\theta_1^I = \theta_2^I$  et la trajectoire se réduit à un point

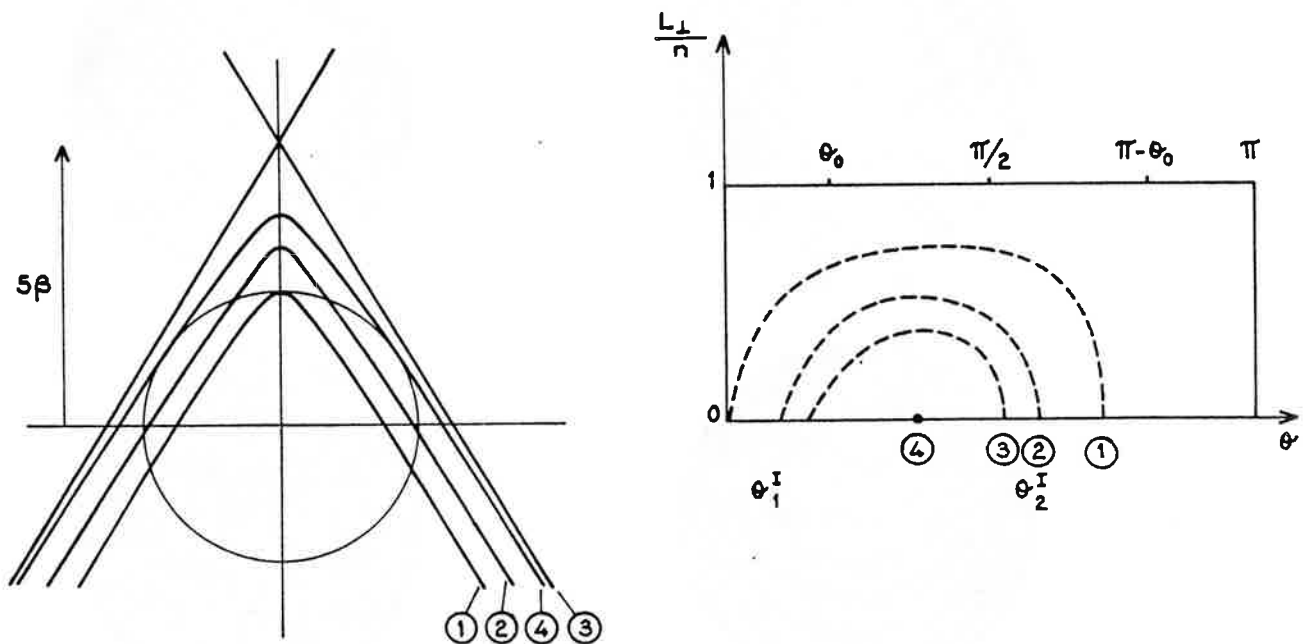
. nappe b

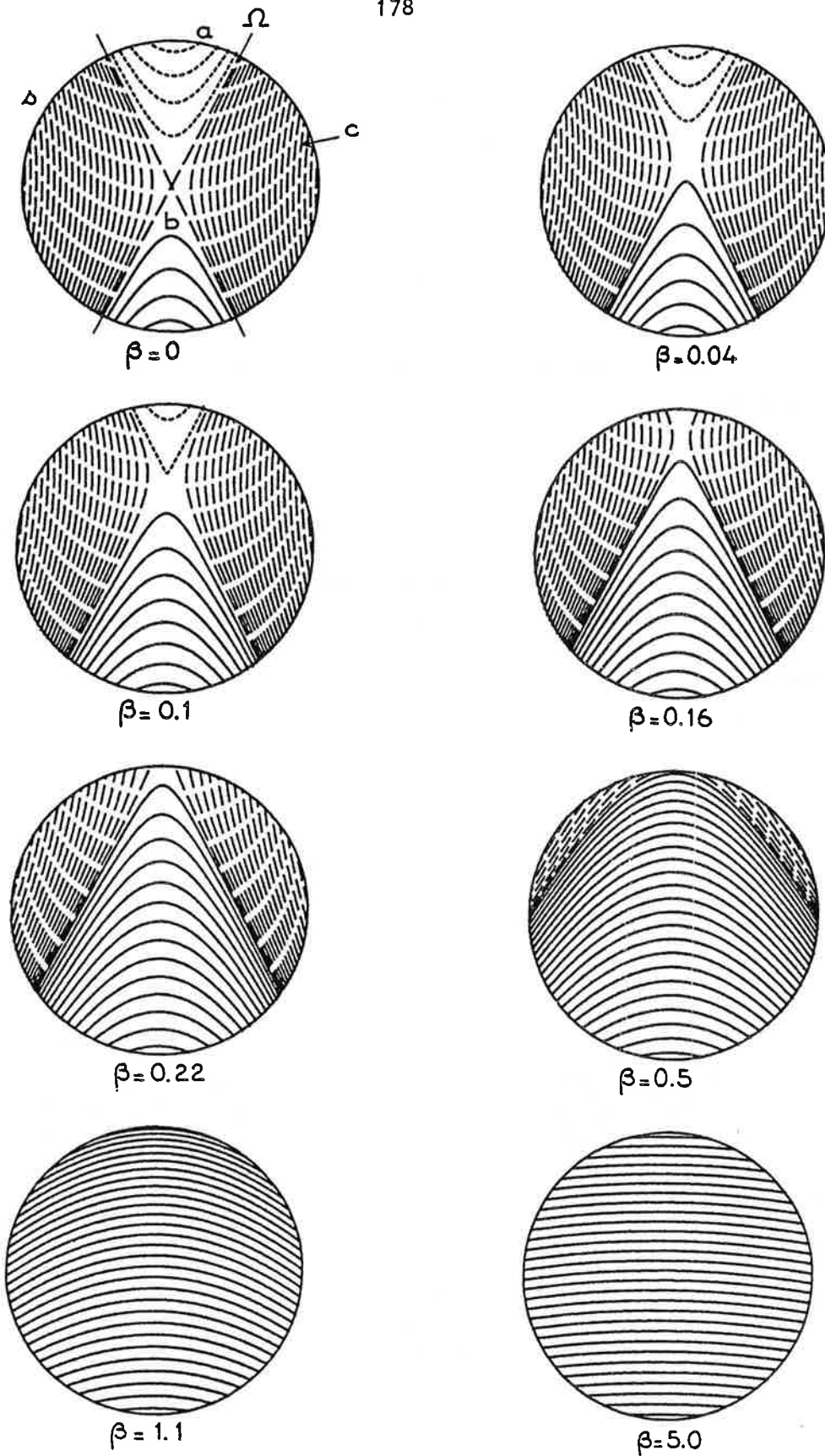
$$\text{si } \frac{1}{5} < \beta < \frac{1}{\sqrt{5}} \text{ et } 10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 25\beta^2$$

$$\text{ou si } \frac{1}{\sqrt{5}} < \beta < 1 \text{ et } 10\beta - 1 < \Lambda_\beta < 5\beta^2 + 4$$

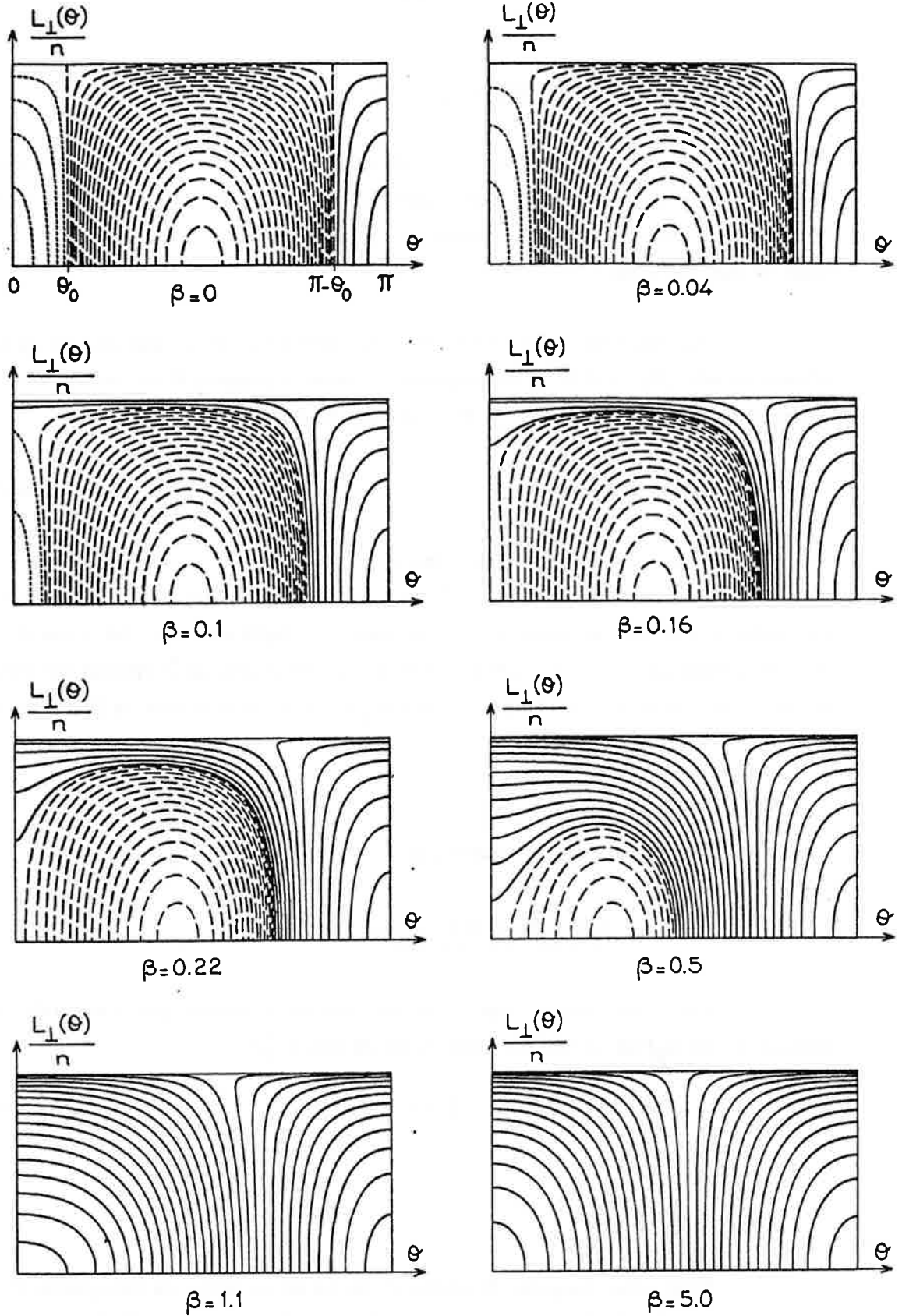
La variation de  $\theta$  est toujours monotone et  $A(\theta)$  passe par un minimum (courbe 2).

Pour  $\Lambda_\beta = 10\beta - 1$ , le sommet de l'hyperboloïde est situé sur la sphère  $\theta_1^I = 0$  (courbe 1). Quand  $\frac{1}{5} < \beta < \frac{1}{\sqrt{5}}$ , la valeur maximale  $\Lambda_\beta = 25\beta^2$  correspond au cas où l'hyperboloïde est réduite au cône tangent et l'allure de la trajectoire n'est pas modifiée (courbe 3). Quand  $\frac{1}{\sqrt{5}} < \beta < 1$ , la valeur limite  $\Lambda_\beta = 5\beta^2 + 4$  apparaît lorsque l'hyperboloïde et la sphère sont tangents en un point. La trajectoire se réduit à un seul point (courbe 4).





**Figure II.20** - Analyse du mouvement du vecteur Runge-Lenz  $\vec{A}$  (fig. II.20.a) et tracé de la trajectoire du point représentatif de ce mouvement dans le plan  $[\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta), \theta]$  de l'espace des phases (fig. II.20.b) pour les états du multiplet  $n = 29, M = 0$  de l'hydrogène et pour huit valeurs de  $\beta$ .



Chaque classe d'états est représentée par un type de trait différent :

- trait plein : classe I
- pointillé court : classe II
- pointillé long : classe III

#### IV.5.c - Exemple : multiplet $n = 29, M = 0, \beta$ de l'hydrogène

L'analyse du mouvement du vecteur de Runge-Lenz, pour tous les états du multiplet  $n = 29, M = 0$  et pour différentes valeurs de  $\beta$  est résumée dans les figures II.20.a et b. La classe à laquelle appartient un état donné est représentée par un tracé de type différent.

Au cours du temps l'extrémité du vecteur  $\vec{A}$  décrit une portion de nappe d'hyperboloïde (fig II.20.a) ; simultanément, le point représentatif du mouvement décrit une trajectoire dans le plan  $(\frac{1}{n} L_{\perp}, \theta)$  de l'espace des phases (fig. II.20.b).

On retrouve sur ces deux schémas l'ensemble des cas envisagés auparavant.

Pour  $\beta = 0$ , (multiplet diamagnétique pur), la trajectoire  $\frac{1}{n} L_{\perp}(\theta)$  est symétrique par rapport à l'axe  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Cette symétrie disparaît dès qu'un champ électrique est appliqué ( $\beta \neq 0$ ). Les trajectoires se déforment de façon continue : les classes d'états II puis III disparaissent successivement. Quand  $\beta$  croît, le sommet de l'hyperboloïde s'éloigne et les hyperboloïdes se rapprochent des plans  $A_z = \text{Cte}$ , caractéristiques de l'effet Stark.

#### IV.5.d - La quantification numérique

##### IV.5.d.α - Quantification de $L_{\perp}(\theta)$

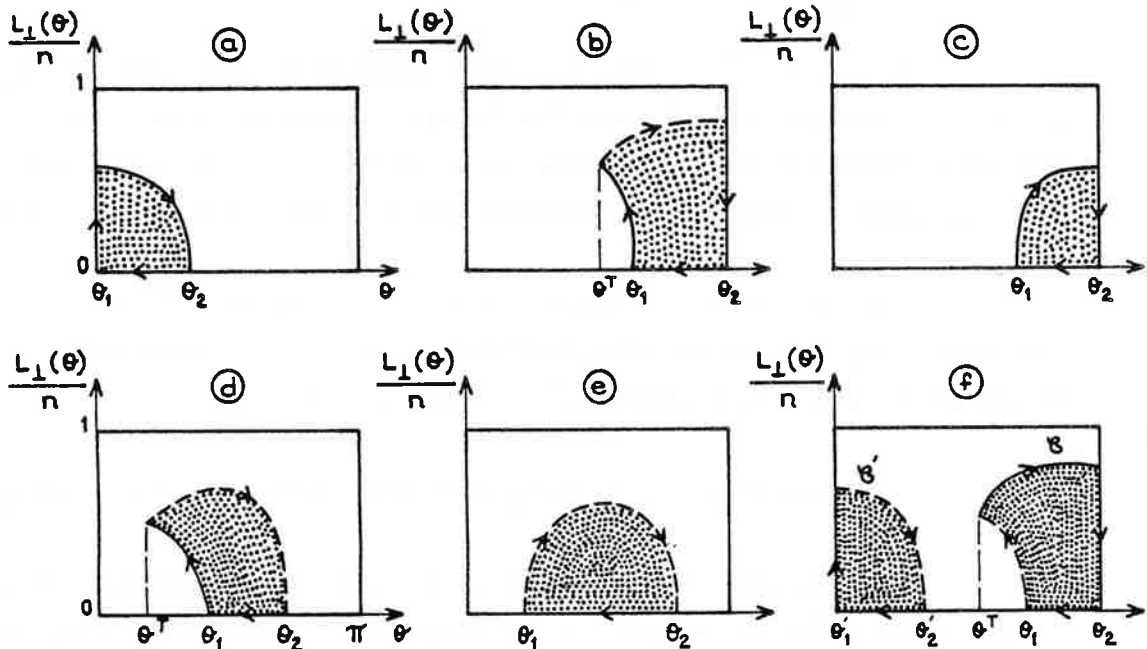
La quantification semi-classique consiste à écrire que l'intégrale de la quantité  $L_{\perp}(\theta, \Lambda_{\beta})$  est un nombre demi-entier de fois  $\pi$  [22] :

$$\int_C L_{\perp}(\theta, \Lambda_{\beta}) d\theta = (k + \frac{1}{2}) \pi \quad (\text{II.177})$$

$k$  entier positif

Dans cette intégrale, le circuit  $C$  décrit les variations de l'orientation  $\theta$  et du module  $A(\theta)$  (c'est-à-dire  $L_{\perp}(\theta)$ ) observés lorsque l'extrémité de  $\vec{A}$  décrit de façon continue toute la portion d'une des nappes d'un hyperboloïde situé à l'intérieur de la sphère de rayon unité. Les positions extrêmes du vecteur  $\vec{A}$  correspondent soit aux sommets de l'hyperboloïde, soit aux intersections hyperboloïde-sphère ; ce sont ces intersections qui nous ont permis d'introduire la notion de classes d'états (§ IV ch II).

L'intégrale (II.177) représente l'aire d'une portion du plan de l'espace des phases  $(\theta, \frac{1}{n} L_{\perp})$ ; celle-ci est marquée en pointillés dans les schémas typiques rencontrés :



L'intégrale doit être positive, ce qui impose le sens de parcours sur le contour C.

La variation de  $\theta$  n'est pas toujours monotone. Lorsque  $\theta$  varie de façon monotone (cas a, c, e), l'intégration sur C se ramène à l'intégration sur un intervalle fini,  $[\theta_1, \theta_2]$  soit de la fonction  $L_+(\theta)$  (cas e), soit de la fonction  $L_-(\theta)$  (cas a, c), selon l'expression utilisée pour  $A(\theta)$ ,  $L_{\pm}$  étant définies par :

$$L_{\pm}(\theta) = [1 - A_{\pm}^2(\theta)]^{\frac{1}{2}}$$

Lorsque  $\theta$  ne varie pas de façon monotone (cas b, d, f), la trajectoire dans l'espace des phases présente un point de rebroussement. L'aire à calculer s'écrit alors comme la différence entre deux aires  $S_1$  et  $S_2$ .

L'intégrale sur le circuit C apparaît comme la somme de deux intégrales portant sur les intervalles  $[\theta_1, \theta_1^T]$  et  $[\theta_1^T, \theta_2]$  et faisant intervenir respectivement  $L_+$  et  $L_-$  :

$$\int_C L_{\perp}(\theta) d\theta = \int_{\theta_1^T}^{\theta_2} L_+(\theta) d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_1^T} L_-(\theta) d\theta$$

Lorsque  $\beta \leq \frac{1}{5}$  et pour une même valeur de  $\Lambda_{\beta}$  vérifiant  $10\beta - 1 \leq \Lambda_{\beta} \leq 25\beta^2$ , il existe deux circuits distincts C et C' (cas f) représentatifs respectivement d'états de la classe I et II. Les deux mouvements pour le vecteur  $\vec{A}$  sont distincts et doivent être traités séparément ; l'intégration sur chacun des circuits s'effectue donc indépendamment.

Pour une valeur de  $\beta$  choisie, et pour une classe donnée I, II, ou III, le circuit C se déforme régulièrement quand  $\Lambda_{\beta}$  croît tout en restant compris entre les deux bornes définies par la conditions d'existence d'intersections hyperboloïde-sphère.

L'intégrale  $S(\Lambda_{\beta}) = \int_C L_{\perp}(\theta, \Lambda_{\beta}) d\theta$  est alors une fonction continue de  $\Lambda_{\beta}$ .

Pour une valeur  $\beta$  choisie et pour un multiplet (n, M) donné, il n'existe que n - |M| circuits différents, associés chacun à une valeur déterminée  $\Lambda_{\beta}^k$  et tels que la condition de quantification :

$$S(\Lambda_{\beta}^k) = (k + \frac{1}{2}) \pi$$

soit satisfaite. Les énergies des états propres correspondants sont alors déterminées par :

$$E_{\gamma, f} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^4}{16} (1 + \Lambda_{\beta})$$

Nous avons mis au point un programme permettant de déterminer les valeurs de  $\Lambda_{\beta}^k$  correspondant à un multiplet (n, M) donné pour une valeur  $\beta$  choisie.



#### IV.5.d. $\beta$ - Les résultats

Ils concernent le multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  de l'atome d'hydrogène perturbé par des champs magnétique et électrique parallèles à la limite des champs faibles. Ils sont résumés sur les deux figures suivantes qui présentent respectivement :

- la modification subie par les niveaux d'un multiplet diamagnétique ( $n$ ,  $M$ ,  $B$  fixés) lorsque celui-ci est soumis à l'action d'un champ électrique d'intensité croissante (figure II.21),
- la modification subie par les niveaux d'un multiplet Stark ( $n$ ,  $M$ ,  $F$  fixés) lorsque celui-ci est soumis à l'action d'un champ magnétique d'intensité croissante (figure II.22).

Ces deux diagrammes ne sont valables que dans la limite des champs faibles  $\gamma^2 n^7 \ll 1$  et  $f n^5 \ll 1$ , condition nécessaire pour pouvoir étudier le comportement d'un multiplet déterminé.

- Figure II.21 : L'énergie des 30 composantes du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  est portée en fonction de  $\beta$  ( $\beta$  étant constant). On retrouve sur cette figure tout ce qui a été dit dans les paragraphes I et III du chapitre II :
  - On reconnaît les limites des zones ( $\Lambda_\beta$ ,  $\beta$ ) d'existence de chaque type de niveaux (cf figure II.16).
  - On reconnaît l'évolution de chaque type de niveaux en accord avec les prédictions de Braun et Solov'ev (cf figure II.7) : effet Stark linéaire à pente positive pour les niveaux II et négative pour les niveaux I ; présence d'anticroisements très fins entre niveaux I et II ; transformation des niveaux II en niveaux I par anticroisements forts avec le premier niveau III ; effet Stark quadratique faible pour les niveaux III qui se transforment un à un en niveau I ; structure diamagnétique pour  $\beta = 0$  avec la dégénérescence typique des niveaux profonds.
  - Les valeurs de  $\beta$  ne sont pas assez importantes pour atteindre le cas où le diamagnétisme devient négligeable devant l'effet Stark linéaire dû au champ électrique.

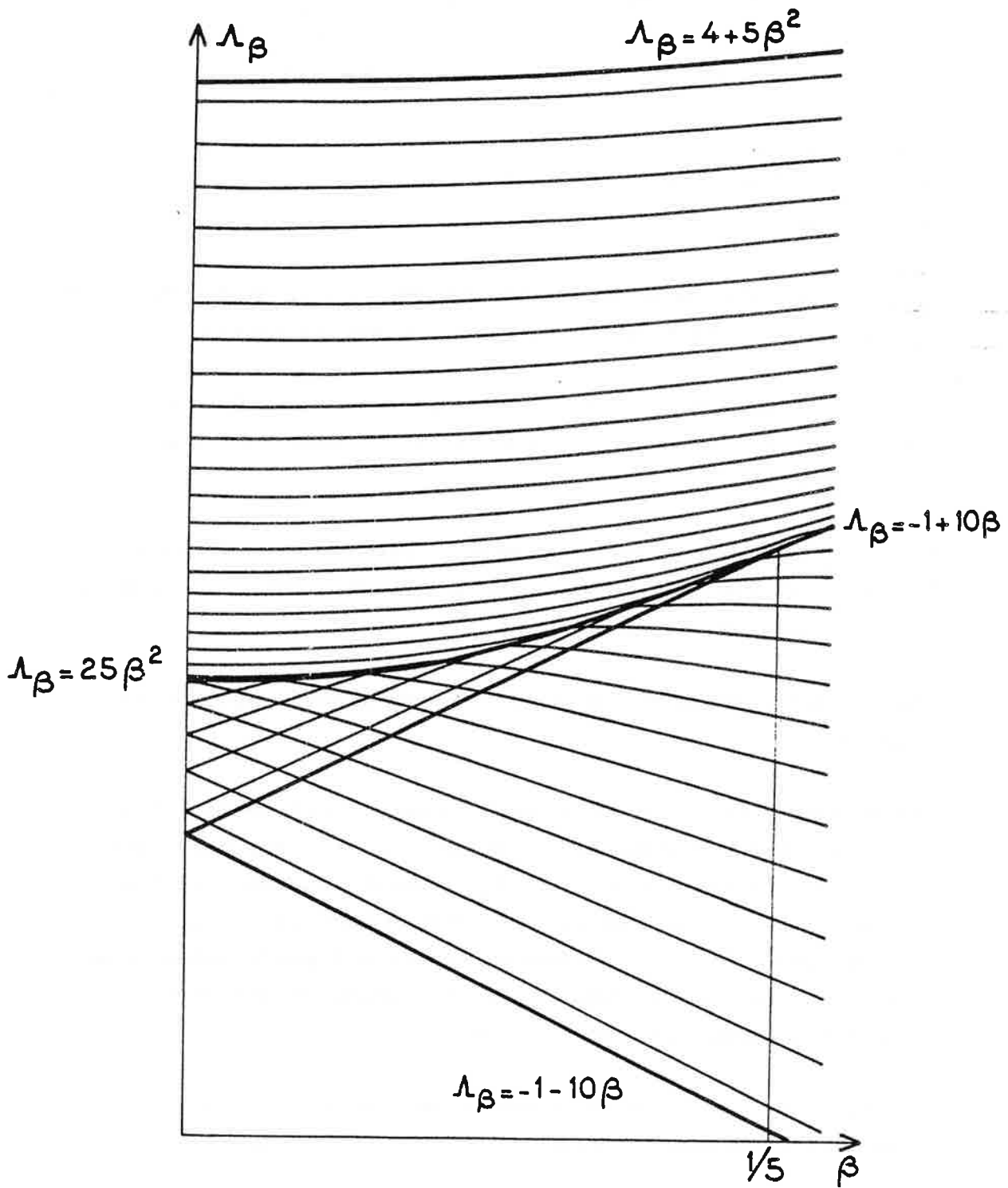


Figure II.21 - Diagramme d'évolution  $(\Lambda_\beta, \beta)$ , obtenu par quantification semi-classique, du multiplet diamagnétique  $n = 30, M = 0$  de l'hydrogène, perturbé par un champ électrique croissant

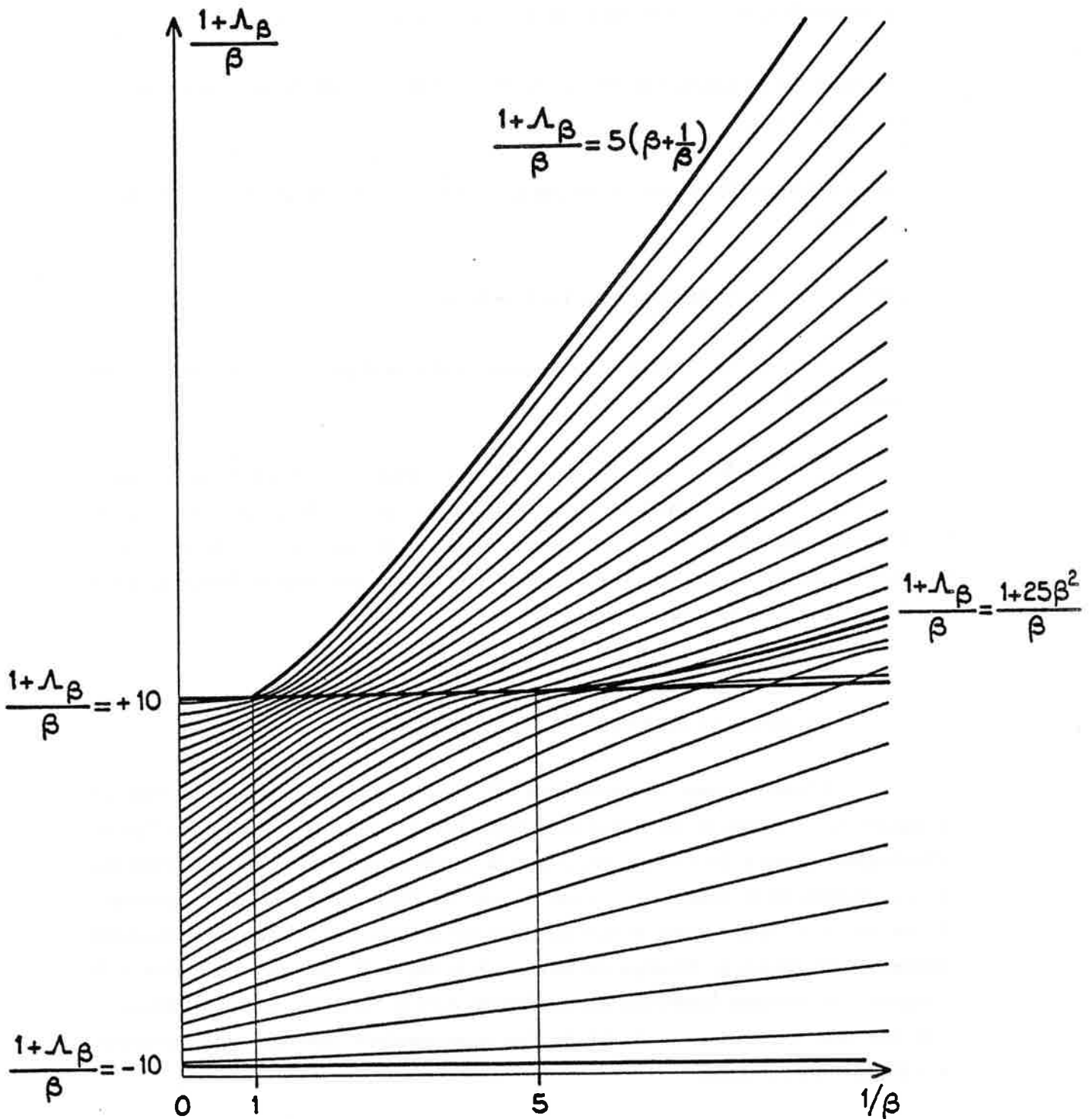


Figure II.22 - Diagramme d'évolution  $(\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta}, \frac{1}{\beta})$ , obtenu par quantification semi-classique, du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$  de l'hydrogène, perturbé par un champ magnétique croissant

- Figure II.22 : La quantité  $\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta}$  pour chacune des 30 composantes du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  est portée en fonction de  $1/\beta$ ,  $F$  restant constant.

- On reconnaît la structure du multiplet Stark linéaire pour  $1/\beta = 0$ .

- On reconnaît les limites des zones  $(\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta}, \frac{1}{\beta})$  d'existence de chaque type de niveaux (cf figure II.17).

- On peut étudier l'évolution de chaque type de niveaux en fonction de  $1/\beta$  à partir de cette figure :

Pour  $0 < 1/\beta < 1$ , seuls les niveaux I sont présents.

Pour  $1 < 1/\beta < 5$ , les niveaux III apparaissent petit à petit par transformation  $I \longrightarrow III$  des niveaux I les plus excités.

Pour  $5 < 1/\beta$ , apparition des niveaux II qui anticroisent très faiblement les niveaux I. Le premier niveau II prend une pente pratiquement égale à celle du premier niveau I, ils doivent en effet "se rejoindre à l'infini" pour former un multiplet diamagnétique pur, en réalité, ils continuent leur évolution en restant parallèles et distants de  $3 n^2 f$  (extension du multiplet Stark pur).

#### Conclusion du paragraphe IV de ce chapitre

L'étude relatée au paragraphe IV de ce chapitre repose sur la mise en évidence de la constante du mouvement approchée  $\Lambda_\beta$  pour le problème de l'atome d'hydrogène soumis à des champs magnétique  $\vec{B}$  et électrique  $\vec{F}$  parallèles à la limite des champs faibles. Si le développement qui découle de l'expression même de  $\Lambda_\beta$ , pourtant limité au cas où  $n$  est grand et  $M = 0$ , paraît un peu lourd, il permet de comprendre totalement l'évolution de l'énergie des niveaux à  $B$  fixé et  $F$  croissant ou à  $F$  fixé et  $B$  croissant. Les résultats concrétisés par les figures II.21 et II.22 nous seront extrêmement précieux pour l'interprétation de nos spectres expérimentaux, obtenus pour le multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium.

### Conclusion du chapitre II

Le but du chapitre II de ce mémoire était de présenter une synthèse de toutes les études théoriques, développées ces dernières années sur le problème du diamagnétisme en champs faibles.

La théorie de Solov'ev concernant le diamagnétisme de l'atome d'hydrogène a été prolongée au laboratoire Aimé Cotton dans le cas où un champ électrique est appliqué dans la direction du champ magnétique.

Le développement de Braun à l'avantage de rendre possible l'étude des atomes alcalins, en particulier l'atome de lithium. Nous avons mis en évidence la cohérence des résultats des différentes théories et avons abouti à une compréhension profonde et complète du problème d'intérêt. Elle est nécessaire à l'interprétation de nos résultats expérimentaux (cf chapitre IV), obtenus grâce au dispositif décrit dans le chapitre III.



CHAPITRE III

**LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**





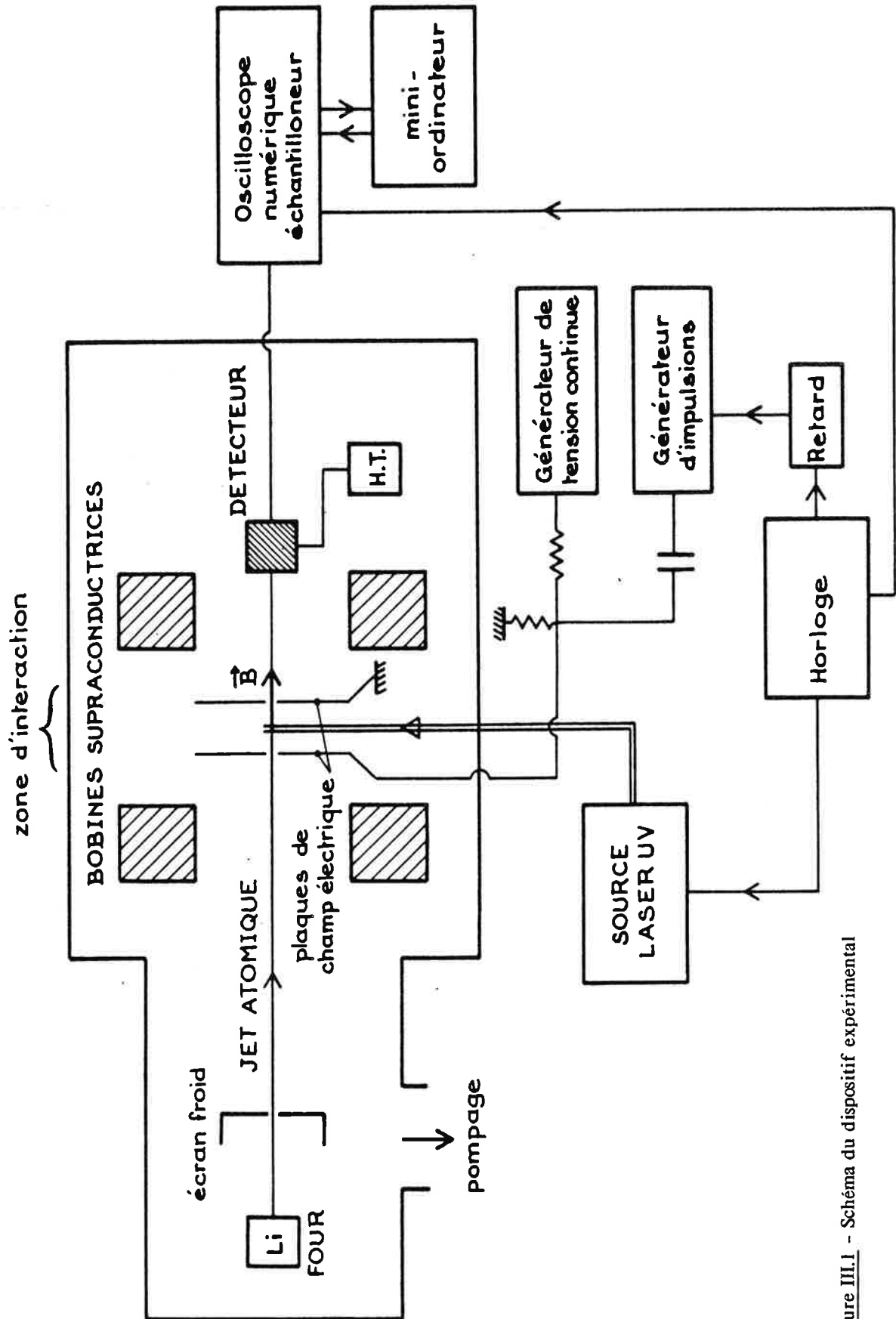


Figure III.1 - Schéma du dispositif expérimental



## INTRODUCTION

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour l'analyse des états très excités de l'atome de lithium perturbé par un champ magnétique, a été conçu de manière à bien contrôler les paramètres géométriques de l'étude et à permettre l'enregistrement de spectres à haute résolution (sub-doppler). En particulier, il est important de bien définir la direction de la vitesse des atomes par rapport à celle du champ appliqué. Ces considérations nous ont conduits au schéma expérimental présenté sur la figure III.1 [34].

Les atomes de lithium sont préparés sous la forme d'un jet atomique dans la partie four de l'enceinte sous vide. Ils sont excités perpendiculairement par une impulsion laser, dans la zone d'interaction où règne un champ magnétique uniforme et statique, de direction parallèle à celle du jet et produit par deux bobines supraconductrices en position de Helmholtz. Dans cette même zone, un champ électrique de direction parallèle à la direction commune peut être appliqué entre deux plaques de condensateur.

L'absorption d'un photon ultra-violet de polarisation déterminée ( $\pi$  ou  $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$ ), permet d'atteindre à partir de l'état fondamental, des états d'énergie voisine de celle de la limite d'ionisation sans champ, et de nombre quantique  $M$  déterminé ( $M = 0$  ou  $M = \pm 1$ ). La largeur spectrale de la radiation utilisée est voisine de 1 GHz.

La méthode de détection des états excités la mieux adaptée est celle d'ionisation par un champ électrique pulsé retardé par rapport à l'impulsion laser.

L'électron ainsi obtenu est accéléré sous une forte tension vers un détecteur à barrière de surface insensible au champ magnétique. L'impulsion électrique qui en résulte est traitée par un oscilloscope numérique à échantillonnage couplé à un mini-ordinateur.

L'objet de ce chapitre est de décrire de manière détaillée les différents éléments du montage. Nous justifierons au fur et à mesure nos choix expérimentaux.

## I - LE JET ATOMIQUE DE LITHIUM

### I.1 - Justification des choix

Jusqu'à présent, la plupart des expériences réalisées en champ magnétique, utilisaient des cellules [35] qui fournissent une forte densité d'atomes avec une répartition spatiale isotrope des vitesses. Notre choix de sélectionner une direction particulière de la vitesse des atomes par construction d'un jet atomique nous affranchit de l'effet Doppler par excitation optique perpendiculaire. De plus, il s'impose dans le cas d'une expérience réalisée en présence d'un champ magnétique si l'on a le souci de minimiser les effets du champ électrique motionnel dont l'intensité varie suivant l'orientation et le module de la vitesse de l'atome. En effet, le choix d'orientation de  $\vec{B}$  parallèle à la direction du jet atomique, permet de le diminuer très fortement.

Nous avons choisi d'étudier l'atome de lithium parce que c'est l'alcalin qui représente le mieux le système hydrogénoïde (influence du coeur faible) sans toutefois présenter les difficultés expérimentales liées à l'atome d'hydrogène.

Il comporte 3 électrons et sa configuration dans l'état fondamental est  $1s^2 2s$ .

A l'état naturel, il se trouve sous la forme d'un mélange de deux isotopes  ${}^7_3\text{Li}$  et  ${}^6_3\text{Li}$  dans les proportions respectives de 92,5 % et 7,5 %.

La limite d'ionisation sans champ magnétique de  ${}^7\text{Li}$  est  $43487.19 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$  [table de C. Moore].

Ses niveaux d'énergie sont donnés à partir de la limite d'ionisation par :

$$E_{n, l} = - \frac{\text{Ryd}}{(n - \delta_l)^2} \quad (1)$$

où .Ryd est la valeur de la constante de Rydberg corrigée par le terme de masse :  
 $\text{Ryd} = 109728.80 \text{ cm}^{-1}$  pour  ${}^7\text{Li}$

et .  $\delta_l$  le défaut quantique du niveau l.

$$\delta_s = 0.399$$

$$\delta_p = 0.053$$

$\delta_{l \geq 2} = 0$  les états d, f ... pouvant être considérés comme parfaitement hydrogénéoïdes.

## I.2 - Production du jet atomique

La partie "four" de l'enceinte est maintenue à un vide de  $5.10^{-8}$  Torr.

Le lithium est vaporisé dans un four en molybdène chauffé à 600°C. La collimation du jet est assurée par un diaphragme (diamètre du trou 1 mm) refroidi à l'azote liquide, et par la première plaque de condensateur de la zone d'interaction (diamètre du trou 2 mm) (cf figure III.1).

La valeur de collimation obtenue est de 300 et la vitesse moyenne des atomes dans le jet est de  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} = 1700$  m/s.

Le champ électrique motionnel résiduel dans la direction perpendiculaire au jet est alors de 60 mV/cm, pour un champ magnétique de 1 tesla.

La densité d'atomes du jet a été mesurée, elle est de l'ordre de  $10^7$  atomes/cm<sup>3</sup>.

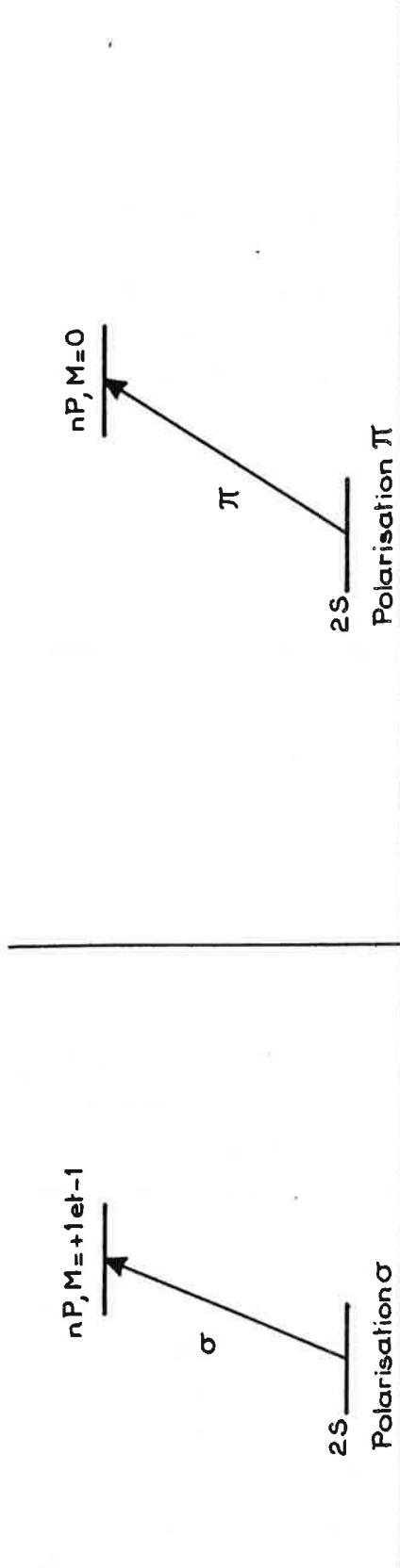
## II - L'EXCITATION ET LE SYSTEME LASER

### II.1 - Justification des choix

L'excitation en un seul étage à partir de l'état fondamental, permet d'atteindre les niveaux de caractère p, qui peuvent être considérés comme quasi-hydrogénéoïdes dans le cas du lithium ( $\delta_p = 0.053$ ). De plus, l'asservissement de la fréquence laser sur celle de la première transition, le niveau relais se déplaçant avec l'intensité du champ magnétique, est ainsi évitée.

La longueur d'onde requise se situe dans l'ultra-violet (230 nm) et ne peut donc être obtenue que par doublage ou (et) mélange, la source lumineuse initiale devant donc être très puissante pour assurer un bon rendement de conversion. Nous disposons d'un système laser complexe qui fournit des impulsions de durée 10 ns à la fréquence de 10 Hz de grande puissance, de longueur d'onde 230 nm, continûment balayables sur plus de 6000 GHz et de résolution 1 GHz. La seule expérience antérieure réalisée sur jet atomique de sodium [Klepner] avec excitation pulsée à deux étages présentait une résolution de 5 GHz.

SCHEMA D'EXCITATION SANS CHAMP MAGNETIQUE



SCHEMA D'EXCITATION EN CHAMP MAGNETIQUE

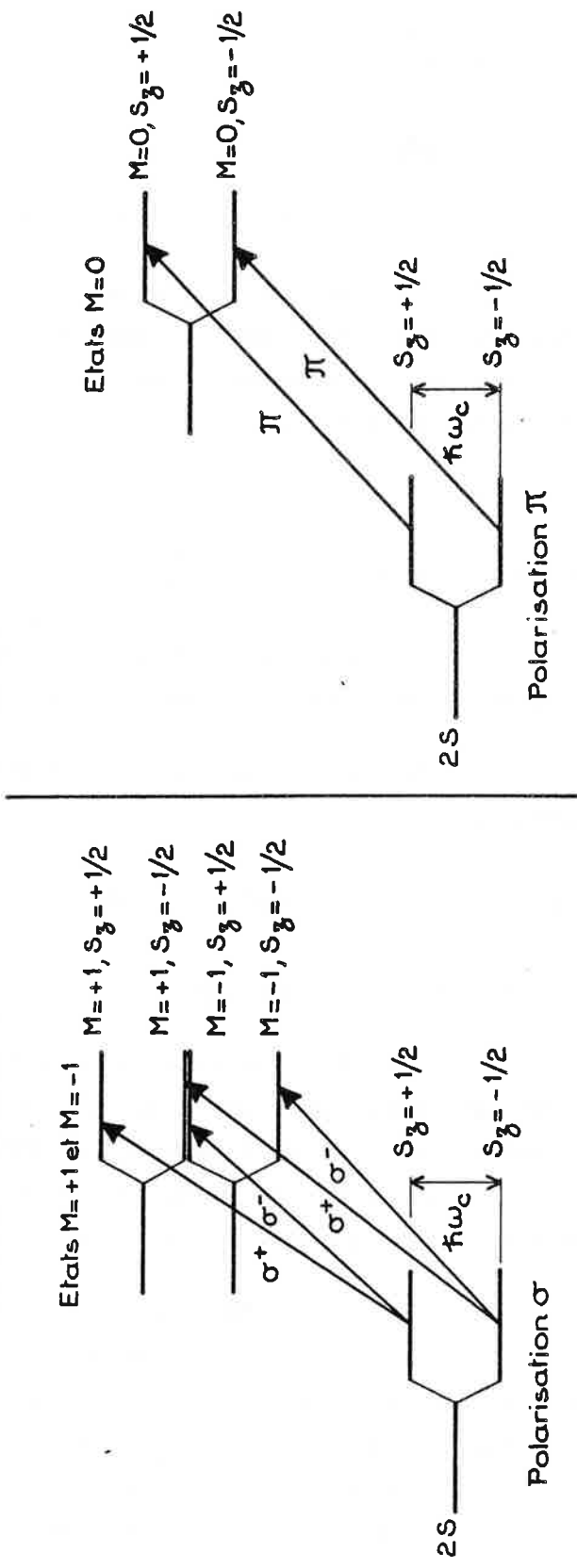


Figure III.2 - Schéma d'excitation de l'atome de lithium

Enfin, la configuration du montage permet d'exciter les atomes perpendiculairement à la direction du jet avec un choix de polarisation  $\pi$  ou  $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$ .

## II.2 - Le schéma d'excitation

Le schéma d'excitation de l'atome de lithium sans champ magnétique, en un étage à partir de l'état fondamental, est très simple et est représenté sur la figure III.2.a.

En présence de champ magnétique, le moment cinétique n'est plus un nombre quantique, seul  $M$  et la parité sont de bons nombres quantiques (cf chapitre I). Partant de l'état  $s$ , de parité totale  $+1$ , les états d'arrivée ont la parité totale  $-1$  et nous n'excitons que leur partie  $p$ .

La parité  $\Pi_z$  étant reliée à la parité totale par

$$\Pi_z = (-1)^M \Pi_t \quad (3)$$

nous obtenons (cf figure III.2.b) :

- en polarisation  $\Pi$ , des états de  $M = 0$  et  $\Pi_z = -1$ ,
- en polarisation  $\sigma$ , des états de  $M = \pm 1$  et  $\Pi_z = +1$ .

Les deux ensembles d'états  $M = +1$  et  $M = -1$  n'interagissent pas entre eux. Ils diffèrent simplement du terme paramagnétique  $-\frac{\hbar \omega_c}{2}$  pour  $M = -1$  et  $+\frac{\hbar \omega_c}{2}$  pour  $M = +1$ . On aboutit donc à la superposition de deux spectres identiques décalés de  $\hbar \omega_c$ .

## II.3 - Le système laser

La source de rayonnement ultra-violet utilisée a été réalisée à partir d'un système laser pulsé, monomode et balayable en longueur d'onde, expérimenté depuis quelques années au Laboratoire Aimé Cotton [36].

Le principe de ce système est le blocage en fréquence de l'émission d'un laser de puissance pulsé, par injection dans la cavité d'un rayonnement de très faible largeur spectrale. La radiation résultante présente des propriétés remarquables de qualité et finesse spectrale du faisceau et de puissance délivrée. Elle se situe dans le domaine visible (590 nm) et est ensuite convertie en UV (230 nm) par doublage puis mélange avec la radiation infra-rouge d'un laser YAG (1.06  $\mu\text{m}$ ) dans des cristaux non linéaires appropriés.

Le schéma du dispositif laser est présenté sur la figure III.3 et commenté dans les paragraphes suivants.

### II.3.a - Le système à injection

La radiation jaune (590 nm) est obtenue à la sortie de la cavité d'un laser à colorant commercial dans laquelle on réalise une double excitation (cf figure III.3) :

- une excitation continue délivrant le mode injecté. La zone active est constituée par un jet de colorant excité en régime continu par un laser à argon ionisé,

- une excitation pulsée, qui se bloque sur le mode du laser continu. La zone active est une cellule à colorant excitée par des impulsions lumineuses de durée voisine de 10 ns, provenant d'un laser à Yag doublé en fréquence, pulsé à un taux de 10 Hz. Cette excitation n'utilise qu'une petite fraction ( $\approx 2,6\%$ ) de la puissance délivrée par le laser à Yag.

On obtient à la sortie la superposition de la radiation continue et d'impulsions d'une puissance crête de 1 kW, de même qualités optiques que le continu. La largeur spectrale, limitée par la durée des impulsions (environ 10 ns) est de 55 MHz.

Le colorant utilisé pour les deux milieux est la rhodamine 6 G qui permet un bon fonctionnement dans le domaine de fréquences désiré ( $\approx 590$  nm).

Le mode unique de la cavité est sélectionné par deux éléments : un filtre de Lyot et un étalon Fabry Pérot.

Le miroir de sortie, monté sur céramique piézoélectrique permet d'asservir et de balayer la fréquence en relation avec un sigmamètre et un mesureur absolu de nombre d'onde développés au Laboratoire Aimé Cotton [37]. La précision de la mesure absolue est  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Cet ensemble permet le balayage de la fréquence sur un grand domaine (plusieurs milliers de GHz) avec un contrôle permanent du nombre d'onde absolu. Nos spectres sont de plus calibrés très précisément comme indiqué dans le paragraphe II.3.d.



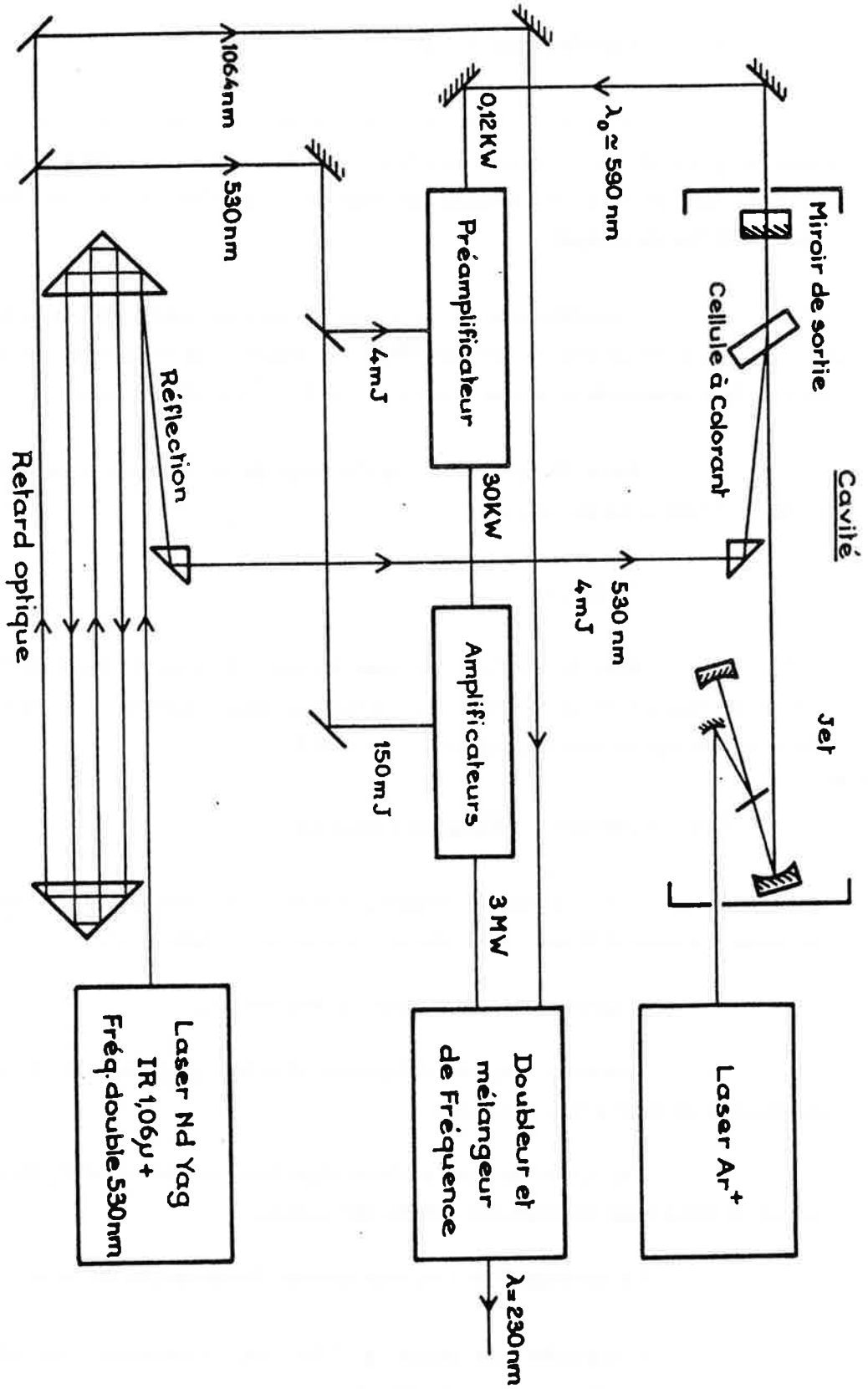


Figure III.3 - Schéma du dispositif laser

### II.3.b - Le système amplificateur

La radiation jaune d'une puissance d'environ 1 kW crête, sortant de la cavité, est préamplifiée à environ 30 kW par double passage dans une cellule à colorant (Rh 6 G) pompée longitudinalement par une partie du faisceau vert du laser à Yag (4 mJ ~ 400 kW de pompe).

L'amplification de puissance est ensuite réalisée dans un ensemble de deux cellules à circulation de colorant (Rh 6 G) pompé transversalement par la majeure partie de la puissance délivrée par le laser à Yag (150 mJ ~ 10 MW crête).

Après l'amplificateur, la puissance de la radiation jaune (590 nm) est de plus de 3 MW crête par impulsion.

#### Remarque :

Afin de synchroniser dans les amplificateurs l'arrivée de l'impulsion jaune et de l'impulsion de pompe, il a été nécessaire d'introduire sur le trajet du faisceau excitateur une ligne à retard optique (cf figure III.3).

### II.3.c - Doublage et mélange de fréquences

Pour atteindre la longueur d'onde ultra-violette (230 nm) nécessaire à l'excitation des états de Rydberg du lithium, on procède en deux étapes :

- doublage de la fréquence jaune (590 nm),
- mélange de la fréquence doublée (295 nm) à la fréquence fondamentale du laser à Yag (1,06  $\mu\text{m}$ ).

Ces opérations sont réalisées dans deux cristaux d'ADP, les conditions d'accord de phase étant obtenues par rotation des cristaux.

Le doublage s'effectue avec un taux de conversion de 10 %.

L'impulsion de sortie à 230 nm, directement utilisable pour l'expérience a une puissance crête de 20 kW environ.

La largeur spectrale de la radiation UV (230 nm) utile est limitée par la qualité spectrale de l'infrarouge du laser à Yag, à 1 GHz ( $\approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette résolution est en fait largement suffisante pour la plupart des expériences envisagées.

Note :

Une autre configuration est envisageable si l'on souhaite améliorer la résolution de la radiation UV. Elle consiste à partir de la longueur d'onde 690 nm, obtenue par l'utilisation de colorants tels que l'oxazine ou la pyridine. On réalise successivement un doublage de fréquence du rayonnement à 690 nm puis un mélange de cette radiation avec la radiation fondamentale, dans un cristal d'urée. La finesse spectrale de la radiation UV de longueur d'onde 230 nm, est alors de 150 MHz.

II.3.d - Calibration des nombres d'onde

La calibration absolue en nombre d'onde de nos spectres expérimentaux est obtenue par l'enregistrement simultané du spectre d'absorption de l'iode moléculaire. Pour cela, une petite partie du faisceau jaune (590 nm) traverse une cellule à iode ; une photodiode, placée à la sortie, délivre alors un signal proportionnel à la puissance absorbée.

Le correspondance entre la fréquence repérée  $\nu_j$  et la fréquence ultra-violette utile pour l'excitation de l'état fondamental du lithium est :

$$\nu_{UV} = 2 \nu_j + \nu_{IR}$$

La longueur d'onde infra-rouge du laser à Yag est mesurée par un spectrographe :

$$\nu_{IR} = 9397,52 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur peut varier lors des réglages du laser à Yag et conduit à une erreur systématique sur les valeurs absolues des nombres d'onde, de l'ordre de 50 mK. Le déplacement global peut être aisément estimé après chaque réglage à Yag, en repérant une raie connue (par exemple la raie np) située dans le domaine d'énergie qui nous intéresse, par rapport au spectre d'absorption de la molécule d'iode. Les écarts d'énergie entre deux raies sont connus avec une bien meilleure précision ( $\approx 7$  mK), l'erreur n'étant due qu'au pointage.

### II.3.e - Contrôle de l'intensité de la radiation UV

Il s'avère que l'intensité de la radiation utilisée dans l'expérience, n'est pas constante dans le temps. D'une part, au cours d'enregistrements de longue durée (plusieurs heures), elle peut varier lentement à cause du dérèglement du laser à Yag ou des variations de la température des cristaux non linéaires qui entraînent un désaccord de phase. D'autre part, elle peut avoir des fluctuations rapides d'un "coup laser" à l'autre. L'intensité des raies observées dans nos spectres n'a alors de signification que si l'on normalise le signal par rapport à un signal proportionnel à l'intensité laser. A cet effet, une très faible partie du faisceau UV est prélevée et envoyée sur un photomultiplicateur. Une mesure de ce signal de référence sera effectuée à chaque "coup laser" (cf § V Traitement du signal).

### III - LE CHAMP MAGNETIQUE

Dans la zone d'interaction du jet atomique avec le faisceau laser excitateur, règne un champ magnétique uniforme et statique dont la direction est parallèle à celle du jet.

L'aimant supraconducteur dont nous disposons est un prototype qui a été conçu et réalisé pour notre expérience au S.T.I.P.E. CEA Saclay. Il est constitué de deux bobines supraconductrices en position de Helmholtz, plongeant dans l'hélium liquide à sa température d'ébullition de 4,2 K. Le matériau qui les compose est un composite de niobium-titane et cuivre. La configuration de Helmholtz garantit une très grande homogénéité du champ, estimée par le constructeur à  $\frac{\Delta B}{B} \leq 10^{-4}$  sur un volume d'un cm<sup>3</sup>. De plus, l'accès à la zone d'interaction par les trois directions perpendiculaires de l'espace est ici possible, ce qui n'est pas le cas avec un solénoïde.

Le champ magnétique central maximal délivré par l'aimant est de 6 T, ce qui correspond à un courant de 153 A. Le champ magnétique maximal sur le conducteur est alors de 7.37 T, l'inductance de la bobine est de 16,7 Henry. L'énergie magnétique emmagasinée est alors de 196 kJ.

La courbe d'étalonnage  $B = f(I)$ , fournie par le constructeur, permet d'estimer l'intensité du champ magnétique à 0,4 % près. Dans les spectres réalisés en polarisation  $\sigma$ , la superposition des deux composantes  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  décalées de  $\hbar\omega_c$  permet de calculer la valeur du champ magnétique régnant dans la zone d'interaction à partir d'une mesure de fréquence, avec une précision de 5 ‰.

#### IV - LA DETECTION

La méthode d'ionisation par champ électrique est la mieux adaptée aux expériences utilisant un jet atomique et une excitation laser pulsée.

Un schéma détaillé de la zone d'interaction est représenté sur la figure III.4 : la plaque située en amont est isolée électriquement et permet l'application d'une tension continue si nécessaire et d'une impulsion de tension négative après l'impulsion laser, assurant ainsi l'ionisation de l'état étudié. Les deux plaques aval forment une zone tampon à la masse afin d'éviter les champs électriques parasites que pourrait créer la haute tension appliquée au détecteur.

L'électron ainsi libéré est collecté sur un détecteur à barrière de surface, dont la principale caractéristique est d'être insensible au champ magnétique. Il peut donc être placé très près de la zone d'interaction ( $\approx 10$  cm, cf figure III.4) et recueillir ainsi la majeure partie des électrons libérés (ceux-ci suivent les lignes de champ magnétique, très divergentes à la sortie des bobines de Helmholtz).

Son principe est celui d'une jonction (or-Si dopé n) polarisée en inverse (50 V) : lorsque des particules viennent frapper la couche d'or, des porteurs apparaissent dans la zone de déplétion et créent aux bornes de la jonction un courant proportionnel à l'énergie des particules incidentes.

Le détecteur est porté à une haute tension positive de 10 kV. L'électron détecté a donc une énergie de 10 keV. Le rapport signal/bruit est très bon puisque le bruit du détecteur ( $\approx 17$  keV pour une polarisation de 50 V) correspond à l'arrivée de deux électrons et que nous en détectons plusieurs dizaines de milliers.

Dans notre configuration, le détecteur est dans l'axe des lignes de champ magnétique, donc dans celui du jet d'atomes (cf figure III.4). Afin d'éviter la corrosion de la face avant du détecteur, on place devant celui-ci une fine lame de collodion perméable aux électrons mais qui arrête les atomes du jet. Sur cette lame, on dépose par évaporation une couche d'or, qui rend la surface conductrice et évite l'apparition de charges parasites susceptibles de dévier les électrons incidents.

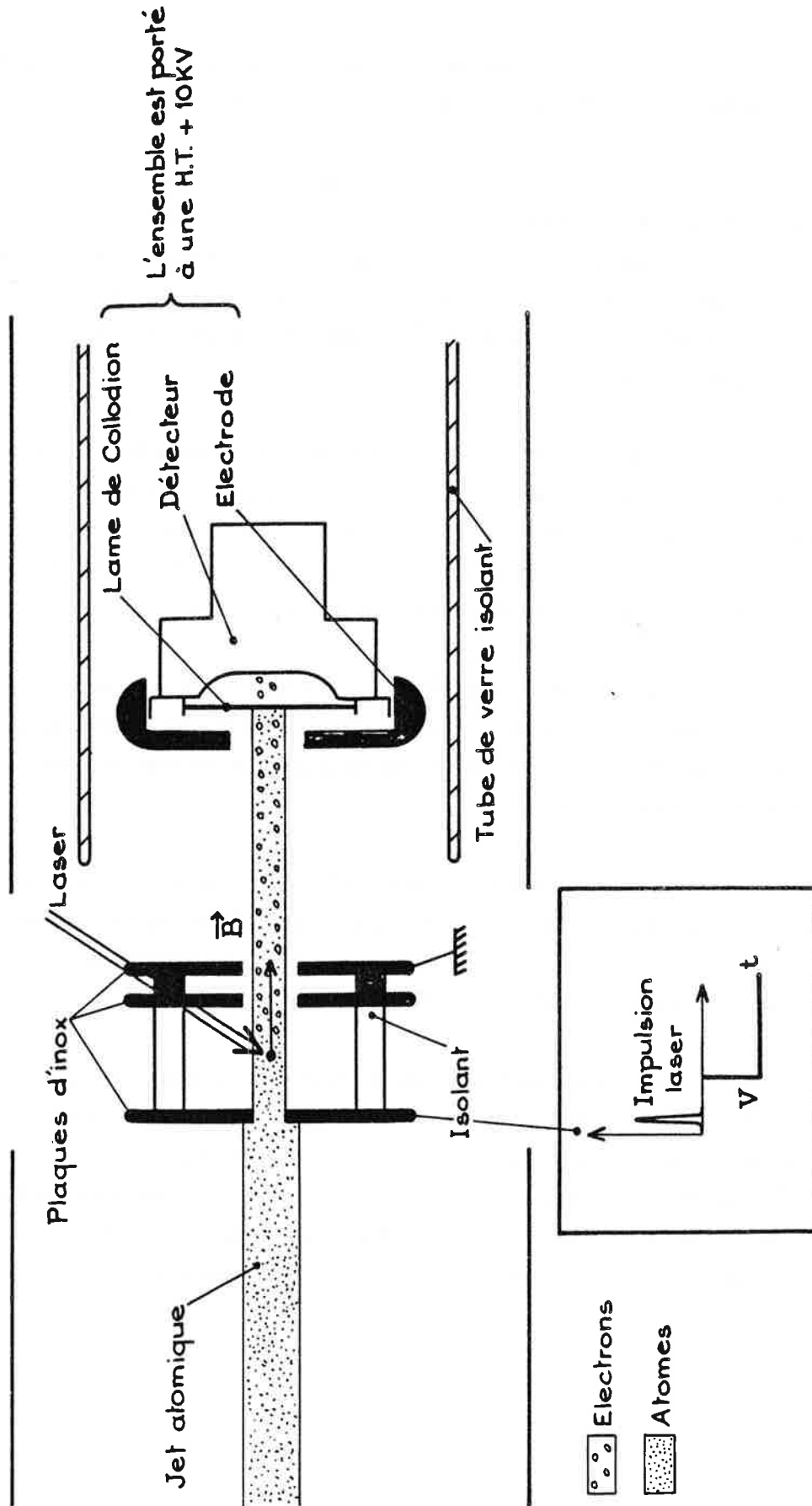


Figure III.4 - Schéma de la zone d'interaction

La présence simultanée de forts champs magnétique et électrique favorise la formation de décharges Penning. Pour les éviter, nous avons amélioré au maximum le vide dans l'enceinte (quelques  $10^{-7}$  Torr), placé une électrode frontale très lisse et très arrondie devant le détecteur (cf figure III.4), et entouré le détecteur d'un tube isolant.

## V - LE TRAITEMENT DU SIGNAL

Pour compléter le dispositif de production et de détection des états atomiques très excités décrit précédemment, et dans le but d'exploiter au maximum l'information, un système d'acquisition et de traitement des données informatisé et autonome a été mis au point. Il se compose d'un oscilloscope numérique à deux voies échantillonneur à 100 MHz, et d'un mini-ordinateur scientifique.

Ce paragraphe est consacré à la description des signaux à acquérir (§ V.1), du processus d'acquisition numérisée et de prétraitement des données en temps réel (§ V.2) et du traitement définitif en temps différé (§ V.3).

### VI.1 - Description des signaux

Au signal de réponse du détecteur s'ajoutent un signal de référence de normalisation (proportionnel à l'intensité du laser UV) et un signal de calibration en nombre d'onde (spectre d'absorption de l'iode moléculaire). Les deux premières valeurs sont produites à chaque impulsion laser, soit avec un taux de répétition de 10 Hz, et nécessitent une acquisition synchrone de cette fréquence, avant d'être moyennées sur un certain nombre d'impulsions laser (choisi de 16). Le signal de calibration varie très lentement, il est mesuré toutes les 1,6 s, la fréquence du laser étant balayée au cours du temps à la vitesse moyenne de  $0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ .

#### IV.1.a - La réponse du détecteur (cf figure III.5)

Simultanément à l'application de l'impulsion de champ électrique (figure III.5.b), un paquet d'électrons arrive sur le détecteur. Celui-ci intègre les signaux correspondant à chaque électron et le signal résultant est proportionnel à leur nombre (à tension accélératrice fixée). A ceci s'ajoute un signal parasite dû à l'arrivée sur le détecteur d'électrons photoélectriques. Ceux-ci sont arrachés au métal constituant les plaques de condensateur, par le faisceau UV diffusé.

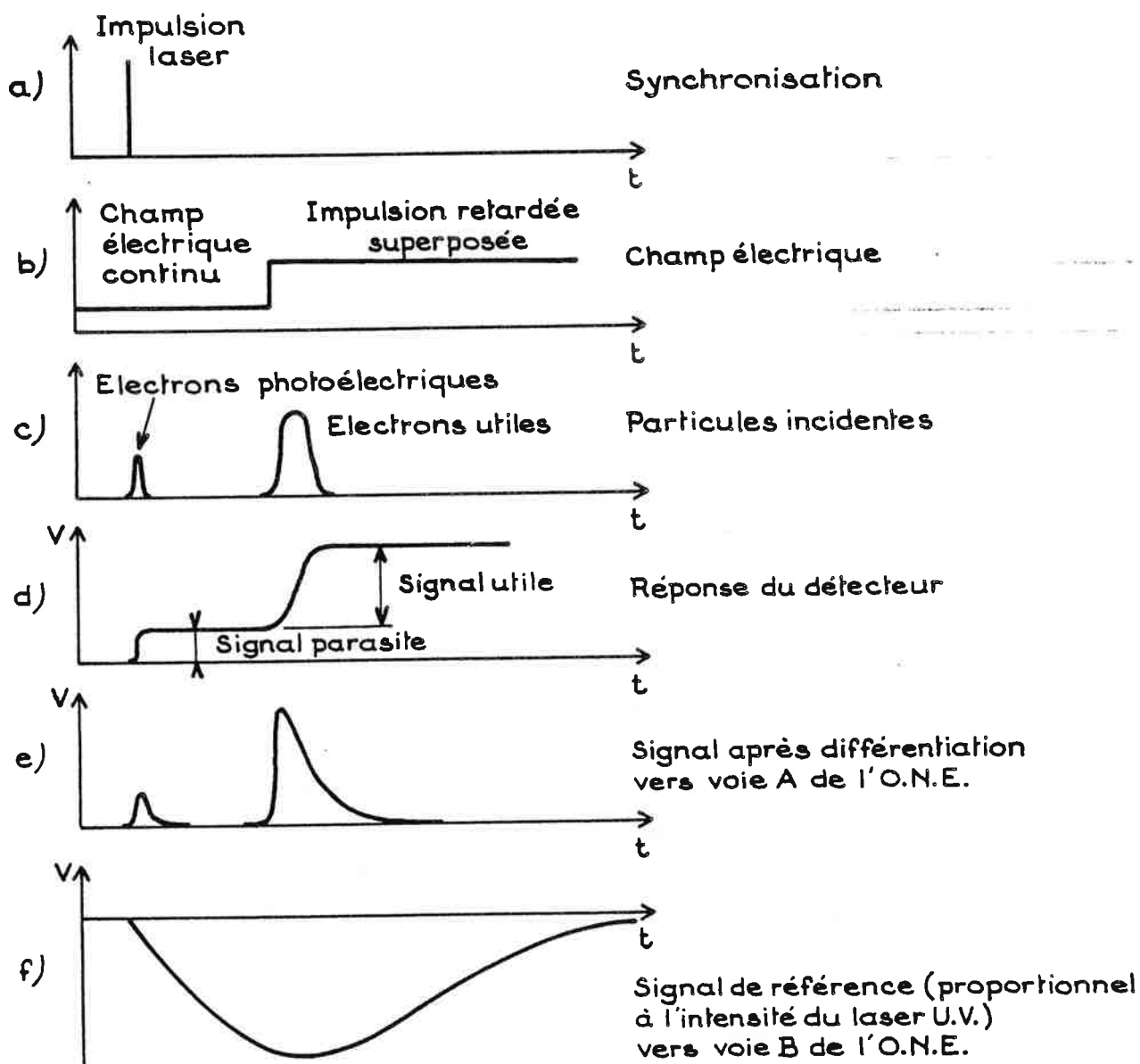


Figure III.5 - Description de la forme, en fonction du temps, des signaux à traiter (réponse du détecteur et signal de référence)



Le signal de réponse du détecteur (figure III.5.d) est ensuite amplifié par un préamplificateur d'impédance d'entrée élevée ( $> 10^8 \Omega$ ) et de temps de montée très faible ( $\approx 20$  ns). Le signal obtenu, ayant une forte constante de temps de décroissance, n'est pas directement utilisable. Il est nécessaire de le différentier avant de le visualiser sur la voie A (cf figure III.5.e) de l'oscilloscope numérique échantillonneur alors synchronisé sur l'impulsion laser (la synchronisation est assurée par une partie du faisceau IR du laser à Yag, transportée par libre optique).

L'impulsion utile a une largeur à mi-hauteur d'une centaine de nanosecondes et une hauteur de 50 à 100 mV (cf figure III.5.e).

#### V.1.b - Les signaux de référence

Le signal proportionnel à l'intensité du laser UV est mis sous la forme d'une impulsion négative très large (plusieurs centaines de nanosecondes), visualisée sur la voie B de l'oscilloscope numérique échantillonneur (cf figure III.5.f).

Le signal de calibration en nombre d'onde est continu, il n'est pas visualisé mais envoyé directement sur une carte d'interface de conversion analogique-digital, implantée dans le mini-ordinateur.

#### V.2 - L'acquisition des données (temps réel)

L'ensemble oscilloscope numérique échantillonneur (O.N.E.) mini-ordinateur assure en temps réel, l'acquisition numérique des données, leur stockage définitif sur disquettes magnétiques et un pré-traitement aboutissant à la visualisation sur écran graphique du spectre (signal fonction de la fréquence laser) au fur et à mesure qu'il se déroule. La première phase de ce travail (acquisition proprement dite) est assurée par l'O.N.E. ; elle aboutit à des valeurs numériques moyennées sur 1,5 s (16 impulsions laser à taux de répétition 10 Hz), durée particulièrement bien adaptée à la vitesse de balayage en fréquence du laser. La deuxième phase concerne le transfert de ces données vers le mini-ordinateur, leur prétraitement et leur stockage, sa durée  $\Delta t$  est voisine de 2 secondes.

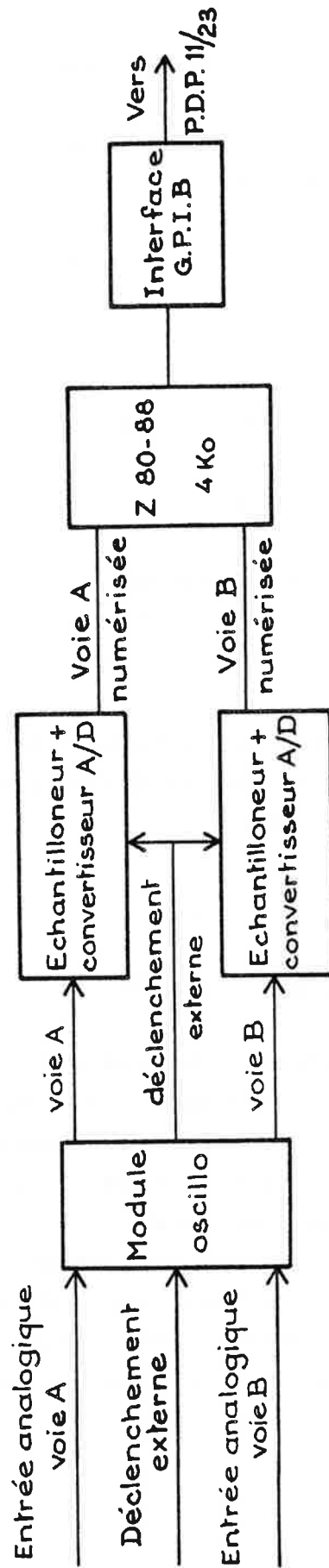


Figure III.6 - Configuration simplifiée de l'Oscilloscope Numérique Echantillonneur  
GOULD BIOMATION 4500

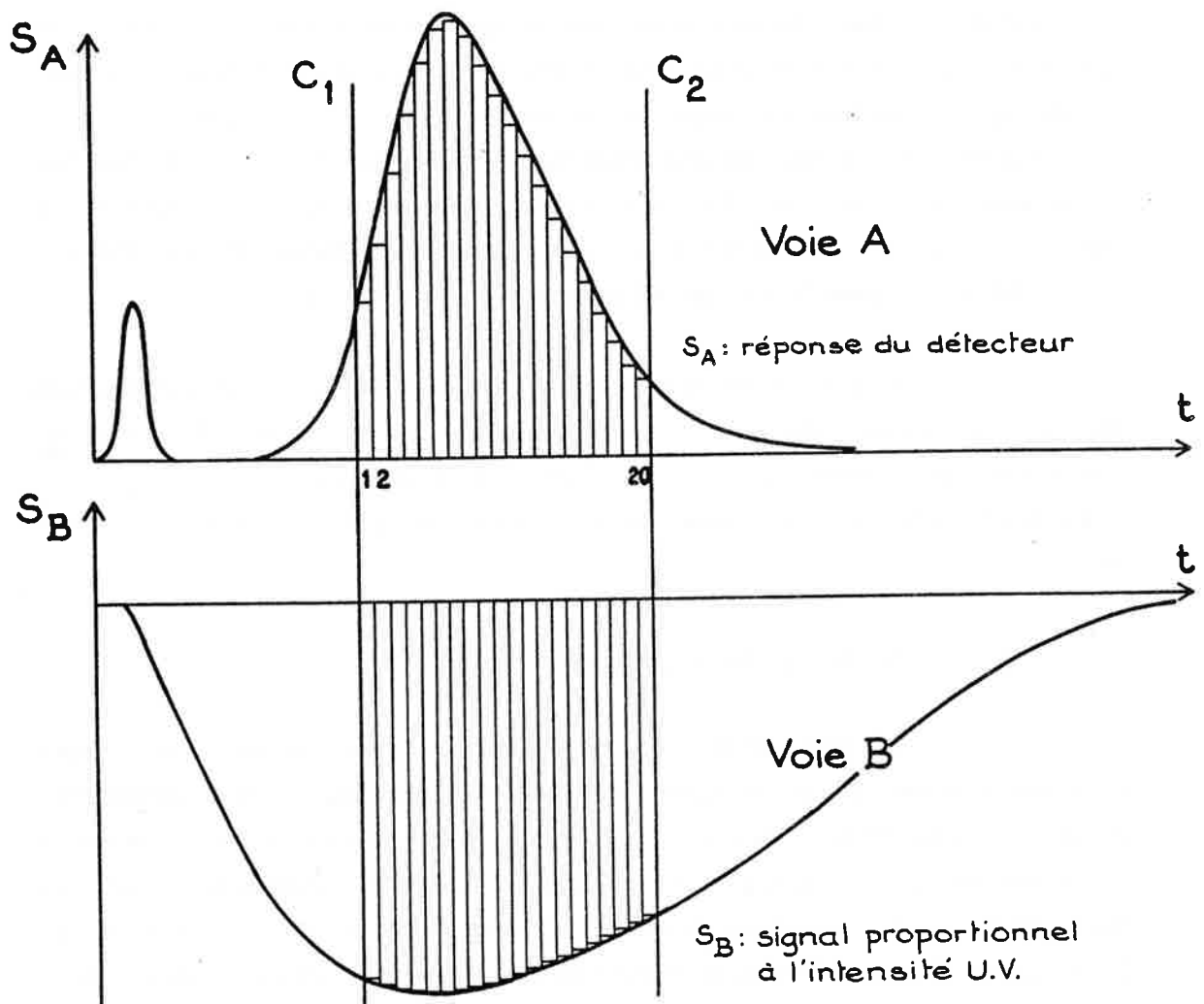


Figure III.7 - Processus d'échantillonnage de l'O.N.E. :

- le pas d'échantillonnage est de 10 ns,
- les curseurs  $C_1$  et  $C_2$  définissent la "zone utile", constituée de 20 canaux (les mêmes en A et B)

### V.2.a - Première phase de l'acquisition

L'oscilloscope GOULD BIOMATION 4500 dont nous disposons est un des appareils de ce type, les plus performants qui existent sur le marché. C'est d'abord un oscilloscope à 2 voies A et B (cf figure III.6) donc un appareil de visualisation des signaux  $S_A$  et  $S_B$  en fonction du temps. Il est de plus muni, pour chaque voie, d'un échantillonneur à 100 MHz et d'un convertisseur analogique-digital sur 12 bits. Son micro-processeur 8 bits gère les opérations de codage des mesures et le contrôle des organes de transfert entre l'O.N.E. et le mini-ordinateur. Enfin, l'O.N.E. GOULD BIOMATION 4500 possède une capacité mémoire propre de 4 Koctets.

L'appareil est préprogrammé pour réaliser un ensemble d'opérations simples, deux d'entre elles nous sont particulièrement utiles : il s'agit d'une part, de l'utilisation des curseurs sélectionnant l'intervalle d'échantillonnage destiné à être transféré et d'autre part, de la possibilité de moyennner un signal répétitif à la cadence de 10 Hz.

#### $\alpha$ - Utilisation des curseurs

L'O.N.E. GOULD BIOMATION 4500 peut échantillonner jusqu'à 1024 canaux de pas supérieur ou égal à 10 ns, par voie et ainsi fournir 2048 données pour chaque impulsion laser. Cependant, on dispose de deux curseurs qui sélectionnent l'intervalle de signal utile, ceci afin de ne pas encombrer les mémoires de données sans intérêt et d'accélérer le processus de mesure. L'intervalle d'échantillonnage comprend ici 20 canaux (cf figure III.7) afin de prendre en compte l'ensemble du signal délivré par le détecteur. Ces 20 canaux sont les mêmes sur les voies A et B.

#### $\beta$ - Utilisation de la moyenne

La figure III.8 schématise le processus d'acquisition des données, notées :

$$S_{\text{voie (A ou B)}}^j(i, \text{n}^\circ \text{ de l'impulsion laser}) \quad \begin{array}{l} i = 1 \text{ à } 16 \\ j = 1 \text{ à } 20 \end{array}$$

L'acquisition 1 débute au temps noté  $t = 0$  synchrone de l'impulsion laser numéro 1. Les processus d'échantillonnage et de conversion analogique-digital conduisent à la mise en mémoire de 2 registres de valeurs numériques (sur 12 bits) :

- registre A composé des 20 valeurs  $S_A^j(1) \quad 1 \leq j \leq 20$

- registre B composé des 20 valeurs  $S_B^j(1) \quad 1 \leq j \leq 20$

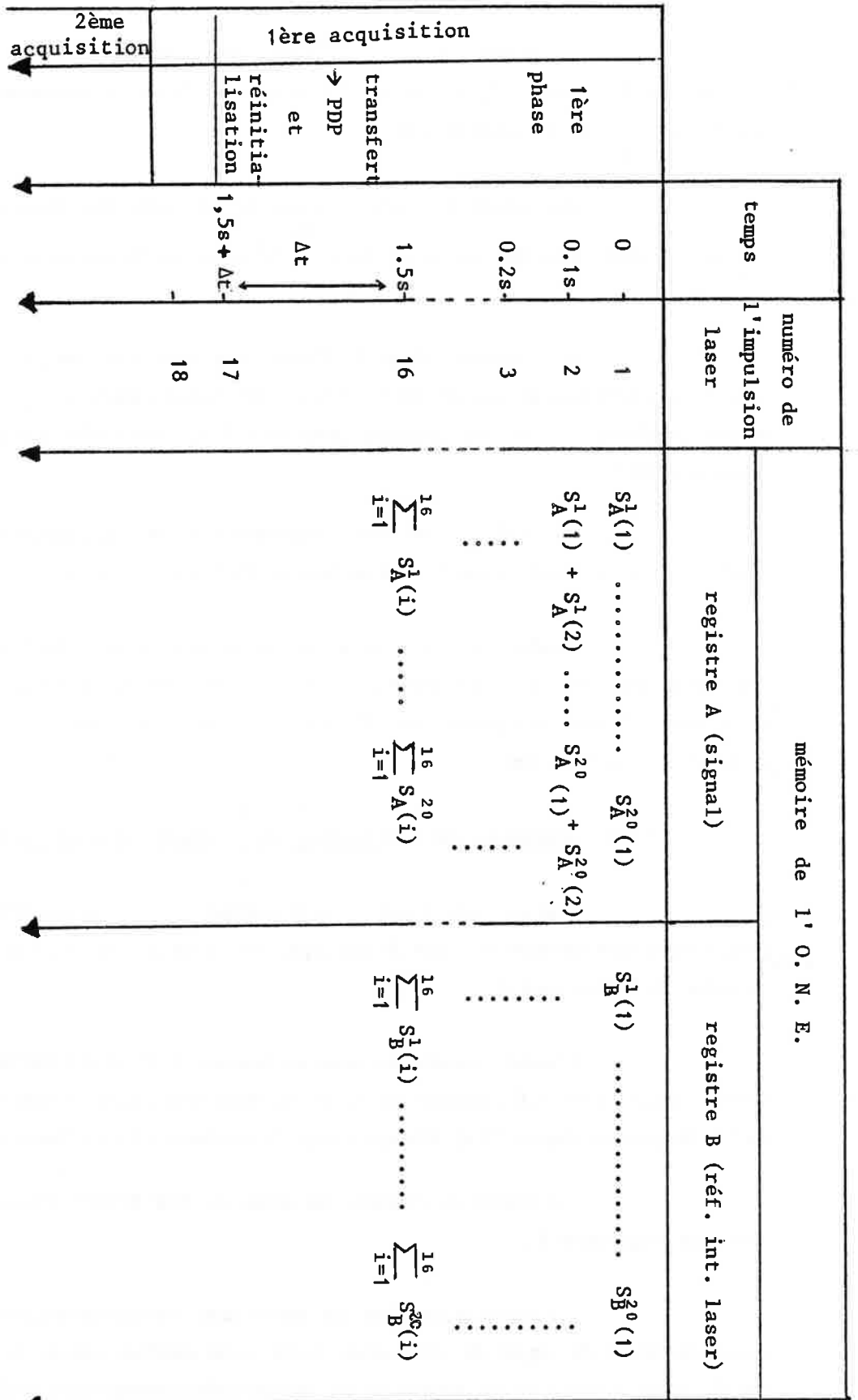


Figure III-8 : Processus d'acquisition des données par l'O. N. E. GOULD notation  $S^n$  canal  $\{n^o$  impulsion laser) voie (A ou B)

Au temps  $t = 0,1$  s, synchrone de l'impulsion laser numéro 2, l'O.N.E. prélève les 20 valeurs  $S_A^j(2)$  et les 20 valeurs  $S_B^j(2)$  qu'il additionne aux valeurs précédentes dans les registres A et B.

Au temps  $t = 1,5$  s, synchrone de l'impulsion laser numéro 16, le registre A contient les 20 valeurs sommées  $\sum_{i=1}^{16} S_A^j(i)$  et les 20 valeurs sommées  $\sum_{i=1}^{16} S_B^j(i)$  [ $1 \leq j \leq 20$ ].

La première phase de l'acquisition 1 est terminée ; elle aboutit à des valeurs sommées exactes qui décrivent avec un bon rapport signal sur bruit, les phénomènes physiques qui se sont déroulés pendant 1,5 s, c'est-à-dire pendant un pas de fréquence laser.

L'O.N.E. ne travaillera maintenant de manière autonome que dans la première phase de l'acquisition 2, c'est-à-dire au temps  $t = 1,5 \text{ s} + \Delta t$ .

Pendant ce délai de durée  $\Delta t$  secondes (voisin de 2 s), l'O.N.E. va recevoir et exécuter un certain nombre d'ordres pour le transfert de son contenu-mémoire et sa réinitialisation (en particulier, l'O.N.E. va coder chaque valeur à transférer sous forme d'une chaîne d'octets).

#### IV.2.b - Deuxième phase de l'acquisition : transfert, stockage, prétraitement

Elle est assurée par le mini-ordinateur et a entièrement lieu en temps réel, c'est-à-dire pendant le temps  $\Delta t$  qui sépare la fin de la 1ère phase de l'acquisition 1 du début de l'acquisition 2.

L'unité centrale du mini-ordinateur PDP 11/23 DIGITAL EQUIPMENT, couplé à l'O.N.E., possède un microprocesseur LSI 11/23 16 bits et une mémoire de 256 Koctets (cf figure III.9). Elle est liée par bus interne (Direct Memory Access) à :

- 2 unités de mémoire de masse de 900 Koctets chacune, et de type disquette magnétique 8",

- 1 carte d'interface de conversion analogique-digital utilisée pour l'enregistrement du signal de calibration. Cette unité centrale possède de plus 6 sorties RS 232 (dont 2 utilisées) qui constituent des liaisons relativement lentes (9600 bauds) mais standard vers :

- une imprimante FACIT 4510,

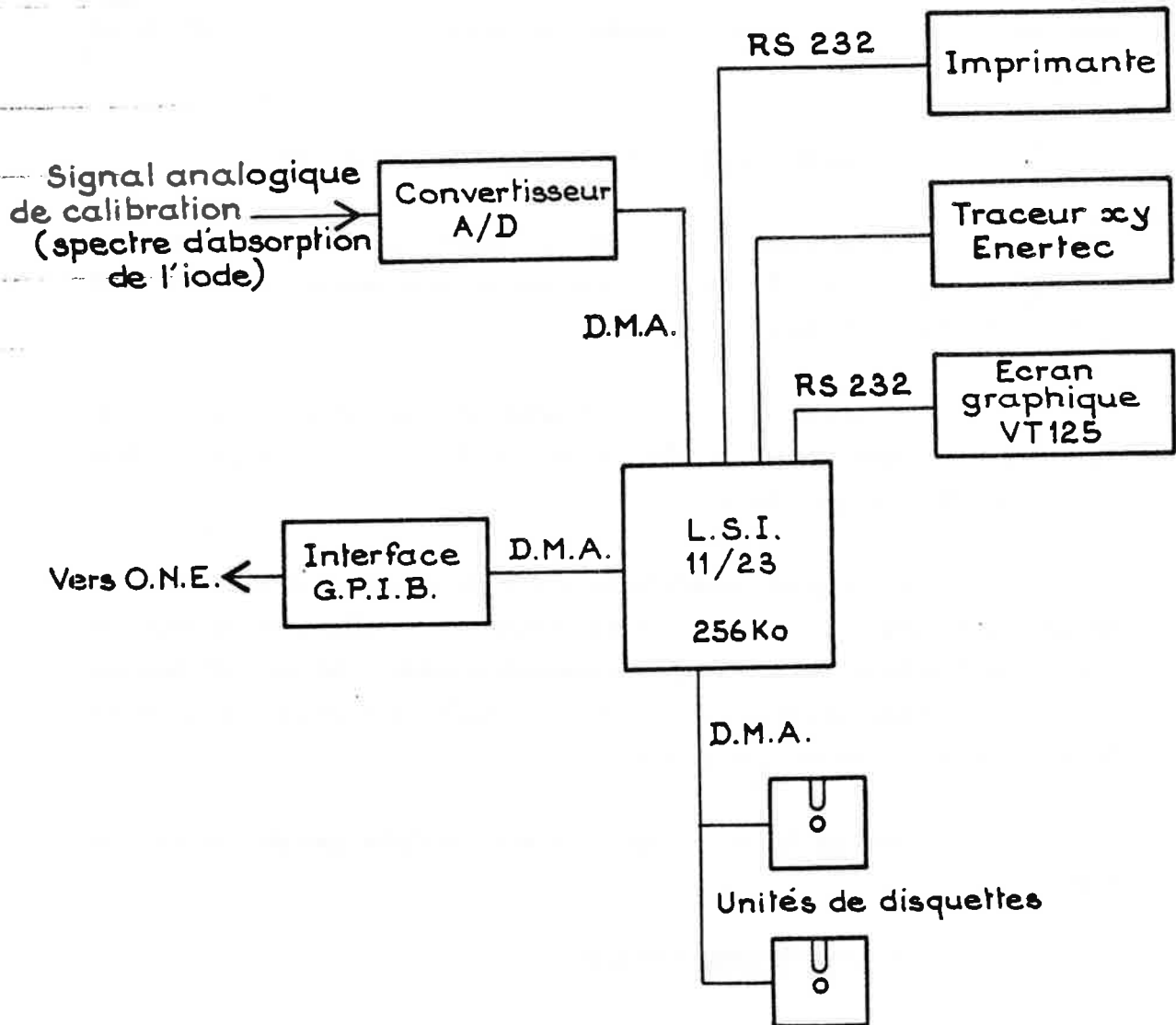


Figure III.9 - Configuration du mini-ordinateur D.E.C. PDP 11/23

- 1 écran graphique DEC VT 125 (256 x 512 points).

Une table traçante XY ENERTEC 8500, 4000 x 2800 points avec 1/10ème de millimètre de résolution, est de plus connectée à l'unité centrale.

Le PDP 11/23 est couplé à l'O.N.E. pour l'acquisition des données en temps réel. Il travaille de manière autonome pour leur traitement en temps différé (cf § V.3).

$\alpha$  - Couplage PDP  $\longleftrightarrow$  O.N.E. : transfert des données

Le couplage O.N.E.-PDP est assuré par un bus standard de communication GPIB (ou IEE 488) qui transfère en mode parallèle des commandes (PDP  $\rightarrow$  O.N.E.) et des données (O.N.E.  $\rightarrow$  PDP) codées sur 8 bits.

Matériellement, cela se présente sous la forme de deux cartes d'interface l'une implantée dans le PDP, l'autre dans l'O.N.E., et reliées par un câble 22 fils (bus GPIB) (cf figure III.6 et 9).

La propriété essentielle de ce bus est sa cadence élevée de transfert puisqu'il peut transporter 1 octet (8 bits) à la fréquence de 1 MHz (soit une vitesse de transfert de 8 MBauds). Ceci nous est indispensable puisque le processus d'acquisition nécessite des échanges rapides PDP  $\longleftrightarrow$  O.N.E. de façon à disposer du temps nécessaire au prétraitement des données en temps réel.

Nous ne détaillerons pas ici la séquence d'échanges entre l'O.N.E. et le PDP.

$\beta$  - Prétraitement et stockage

Suite au processus décrit en V.2.a. $\beta$ , le PDP reçoit et stocke dans sa mémoire centrale :

- les 20 valeurs  $\sum_{i=1}^{16} S_A^j(i)$  du registre A de l'O.N.E. ( $1 \leq j \leq 20$ )
- les 20 valeurs  $\sum_{i=1}^{16} S_B^j(i)$  du registre B de l'O.N.E. ( $1 \leq j \leq 20$ )

Il en déduit immédiatement deux nombres codés sur 8 bits :

- la mesure du signal MES :  $MES = \sum_{j=1}^{20} \sum_{i=1}^{16} S_A^j(i)$



- la mesure du signal proportionnel à l'intensité laser :

$$REF = \sum_{j=1}^{20} \sum_{i=1}^{16} S_B^j(i)$$

obtenues en sommant les valeurs relatives aux 20 canaux.

Simultanément, il prélève la valeur (codée sur 8 bits), fournie par la carte de conversion analogique-digital, du spectre d'absorption de l'iode moléculaire : IOD.

Il résulte de ce processus un triplet de nombres (MES, REF, IOD) situé dans la mémoire centrale du PDP, chacun d'entre eux étant composé d'une chaîne d'octets.

Aussitôt, le PDP en déduit une mesure normalisée du signal :

$$MES_{norm} = \frac{MES}{REF}$$

et reproduit les deux valeurs  $MES_{norm}$  et IOD sur l'axe vertical de l'écran graphique (cf figure III.10.a). L'acquisition 1 est terminée, elle a duré au total  $(1,5 + \Delta t)$  s. Un cycle identique aboutira à l'acquisition 2, etc...

Au fur et à mesure des acquisitions et par la donnée d'un pas convenable sur l'axe X de l'écran graphique, on obtient le tracé en temps réel de deux histogrammes qui représentent :

- le spectre étudié,
- le spectre d'absorption de l'iode moléculaire pour la calibration absolue en nombre d'onde (cf figure III.10.a).

Le stockage définitif des données pour traitement en temps différé est assuré toutes les 128 acquisitions, par transfert ultra-rapide (DMA) sur disquettes magnétiques des 128 triplets (MES, REF, IOD). Typiquement, nous travaillons par enregistrement de 500 acquisitions consécutives. Sur la disquette de stockage, chaque enregistrement est numéroté et caractérisé par une étiquette où l'on peut indiquer un certain nombre de données (intensité du champ magnétique, polarisation du laser, fréquence du laser au début de l'enregistrement, ...etc). Le catalogue de ces étiquettes permet de retrouver n'importe quel spectre de la disquette à tout moment ultérieur. Par la suite, il s'est avéré que ce stockage des données est extrêmement efficace et commode.

L'ensemble des spectres expérimentaux présentés au chapitre IV, a nécessité sept disquettes de stockage.

#### IV.3 - Le traitement des données (temps différé)

Il n'implique que le mini-ordinateur DEC et ses périphériques, disquettes, imprimante, écran et table traçante ; il a lieu en temps différé et délivre le spectre complet étudié, souvent issu de la juxtaposition de plusieurs enregistrements. Les raies qui le constituent sont lissées et repérées en nombres d'onde. Ce spectre peut être tracé sur papier avec toutes les inscriptions nécessaires à sa reconnaissance (échelle en fréquence, valeurs des différents paramètres de l'expérience, etc...) (voir figure III.10.b).

Le logiciel mis au point permet en effet :

- la visualisation sur écran d'un spectre normalisé retrouvé sur une disquette de stockage,
- la correction de tout point aberrant,
- la juxtaposition de spectres obtenus sur différents enregistrements avec normalisation de l'intensité des raies les unes par rapport aux autres,
- la recherche des nombres d'onde par interpolation linéaire entre deux raies de l'iode dont on fournit l'énergie (en  $\text{cm}^{-1}$ ) par repérage sur l'atlas de l'iode. Le centre de gravité de chaque raie (iode ou signal) est déterminé automatiquement,
- l'apodisation des profils de raie par les fonctions habituelles (sinus carré ou sinus à la puissance 4),
- la commande de la table traçante, afin d'obtenir un tracé du spectre présenté comme on le souhaite, en particulier avec le choix des échelles.

En conclusion, cet ensemble d'acquisition et de traitement numérique des données nous permet de disposer de toute l'information contenue dans les signaux étudiés. Le traitement de cette information est très souple et s'applique directement à nos besoins. Il nous assure une autonomie et un gain de temps très appréciables.

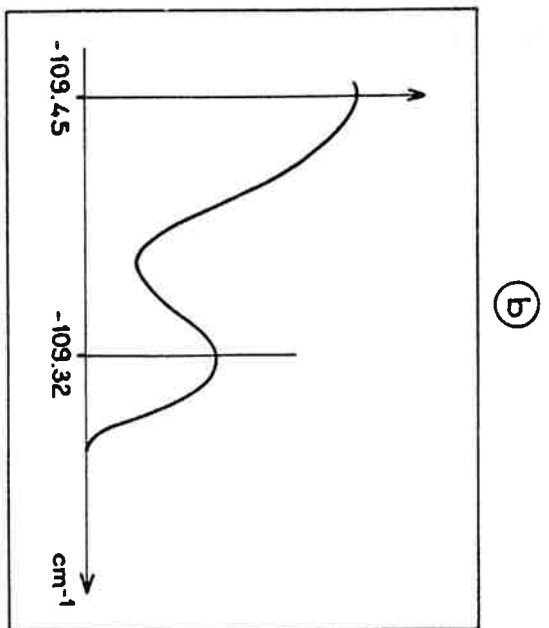
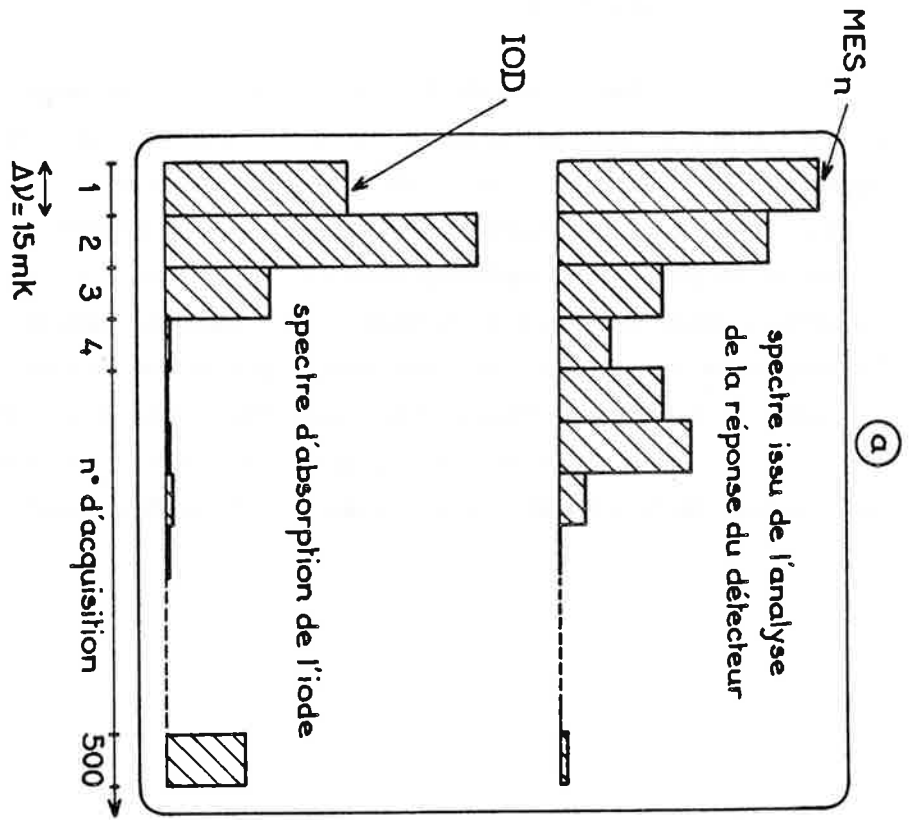


Figure III.10

- a - Représentation du tracé des spectres sur l'écran graphique, en temps réel (pas en X très grossi)
- b - Tracé sur papier du même spectre après traitement (raies lissées, centre de gravité repéré et associé à un nombre d'onde issu d'un calcul d'interpolation linéaire entre deux raies de l'iode)

### Conclusion

Nous venons de décrire assez brièvement le dispositif expérimental que nous avons utilisé. Dans son principe, il est relativement simple. Sa mise en oeuvre a cependant soulevé un certain nombre de difficultés sur lesquelles nous ne nous sommes pas étendus, et qui sont, en grande partie, associées à l'existence d'un champ magnétique. La réalisation simultanée des conditions nécessaires à l'obtention de spectres diamagnétiques exploitables (très bon vide à l'intérieur de l'enceinte, absence de décharge, bon fonctionnement du système laser ... etc) s'est avérée souvent délicate et nous a contraints quelquefois à travailler à moindre sensibilité. Néanmoins, la qualité et la quantité des résultats ont largement compensé ces problèmes mineurs inhérents à toute étude expérimentale. Ils sont présentés et interprétés dans le prochain chapitre.

CHAPITRE IV

**LES RESULTATS EXPERIMENTAUX**



## INTRODUCTION

Le dispositif expérimental décrit au chapitre précédent a fourni une grande quantité de spectres que nous allons maintenant présenter, analyser et interpréter.

Rappelons que dans le processus d'excitation laser en un étage à partir de l'état fondamental  $2s$  du lithium, seule la composante  $p$  ( $l = 1$ ) de la fonction d'onde de l'état excité contribue à l'intensité de la transition.

La polarisation de la lumière excitatrice  $\pi$  ou  $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$  sélectionne les états de  $M = 0$  ou  $M = \pm 1$ . La zone d'énergie balayée s'étend de  $-125 \text{ cm}^{-1}$  à  $-90 \text{ cm}^{-1}$ , valeurs repérées par rapport à la limite d'ionisation sans champ. Cette région correspond, en l'absence de champ, aux niveaux de Rydberg  $n = 30, 31, 32$  et  $33$ . Les spectres expérimentaux ont été obtenus pour des intensités du champ magnétique comprises entre 0 et 4 teslas ; pour les expériences en champs électrique et magnétique parallèles, le champ électrique appliqué est au maximum  $100 \text{ V/cm}$ . Notons cependant qu'il est difficile d'étudier les spectres correspondant à des champs très peu intenses, les différentes composantes des multiplets n'étant alors plus résolues.

L'ensemble des études théoriques analysées au chapitre II de ce mémoire concernent la zone dite de "champs faibles", définie par les inégalités :

$\gamma n^{7/2} \ll 1$  et  $f n^5 \ll 1$  où  $n$  est le nombre quantique principal du niveau

$$\gamma = \frac{B}{B_c} \text{ où } B_c = 2.35 \cdot 10^5 \text{ T et}$$

$$f = \frac{F}{F_c} \text{ où } F_c = 5.14 \cdot 10^{11} \text{ V/m.}$$

Pour  $n$  voisin de 30, la limite de cette zone est atteinte pour  $B \simeq 2$  teslas et  $F \simeq 40 \text{ V/cm}$ .

Les spectres expérimentaux que nous possédons couvrent cette zone et dépassent aussi largement ses limites. Aussi sommes-nous en mesure d'illustrer les conclusions du chapitre II et également d'apporter des informations quantitatives sur les effets d'interaction mutuelle entre multiplets diamagnétiques de  $n$  successifs et même d'observer l'interpénétration de deux multiplets voisins. Ce dernier phénomène donne naissance à des anticroisements de niveaux que nous analyserons très finement à plusieurs reprises au cours de ce chapitre et qui peuvent être facilement interprétés en tenant compte de la partie non coulombienne de l'interaction entre l'électron de valence et les électrons du cœur, dans l'atome de lithium.

Dans le but de classer les très nombreuses informations contenues dans les spectres expérimentaux et dans leur interprétation théorique, ce chapitre est divisé en deux parties.

Dans la première, nous nous limitons au cas où l'atome de lithium est soumis uniquement à un champ magnétique uniforme et statique. Les spectres expérimentaux sont alors composés de multiplets diamagnétiques de parité impaire et de  $M = 0$  ou  $M = \pm 1$ .

La répartition bien particulière des forces d'oscillateur dans le cas  $M = 0$ , permet d'observer la structure complète du multiplet diamagnétique du lithium. Du fait du très faible défaut quantique des états p, l'analyse fine de cette structure confirme les résultats théoriques obtenus sur l'atome d'hydrogène ; en particulier, nous montrons ici très clairement l'existence de deux classes d'états associées au signe de la constante approchée du mouvement  $\Lambda$  (ch. II § I).

La répartition des forces d'oscillateur dans le cas  $|M| = +1$  ne permet pas d'observer la structure complète du multiplet diamagnétique correspondant. Cependant, les spectres expérimentaux peuvent être complétés par des "spectres synthétiques" obtenus par diagonalisation en tenant compte simultanément des effets dus aux champs extérieurs et de ceux associés au caractère non coulombien de l'atome de lithium. Cette méthode de diagonalisation permet de déterminer non seulement la position des états mais aussi l'intensité des raies.

Outre la structure fondamentale du multiplet  $(n, M, B)$ , nous étudions son évolution à valeurs de  $B$  ou de  $n$  croissantes afin de mettre en évidence l'influence croissante des interactions entre états appartenant à des multiplets différents.

La seconde partie de ce chapitre concerne le cas où l'atome de lithium est soumis à l'action simultanée de champs magnétique et électrique parallèles. Le très grand nombre de spectres expérimentaux dont nous disposons permet de tracer des diagrammes présentant l'évolution du multiplet  $M = 0$  sous l'action d'un champ électrique croissant, ou inversement celle d'un multiplet Stark  $M = 0$  sous l'action d'un champ magnétique croissant. Nous avons pu mettre en évidence certains phénomènes traduisant le caractère non hydrogénoïde de l'atome de lithium et provenant essentiellement de la valeur élevée des défauts quantiques des états s. Cependant, les évolutions globales des structures sont très voisines de celles prévues pour l'hydrogène. En particulier, selon l'intensité relative  $\beta$  des interactions Stark linéaire et diamagnétique et de la constante du mouvement  $\Lambda_\beta$ , les  $n$  états du multiplet se regroupent en une, deux ou trois classes, le passage d'un état d'une



classe à une autre pouvant être clairement mis en évidence. Comme précédemment, nous décrivons les effets d'interpénétration des multiplets de  $n$  successifs par l'observation et l'analyse d'anticroisements.

A la fin de cette seconde partie, nous présentons une étude expérimentale de l'évolution d'un multiplet diamagnétique perturbé par un champ électrique parallèle au champ magnétique et croissant, dans le cas où  $M = + 1$  et nous comparons ces spectres avec ceux obtenus dans le cas  $M = 0$ . Si les effets non coulombiens jouent un rôle très significatif dans la structure des multiplets  $M = 0$  soumis à l'action simultanée de champs électrique et magnétique parallèles, ils n'affectent que très peu les multiplets  $M = + 1$ , dans lesquels les états  $s$  n'apparaissent pas.

L'interprétation des spectres expérimentaux nécessite un certain nombre de méthodes d'analyses numériques, présentées dans un paragraphe préliminaire.



Préliminaire - Méthodes d'analyse

Bien que les résultats expérimentaux constituent la toile de fond de notre étude, nous pouvons bénéficier avec profit de résultats numériques obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien diamagnétique sur une base d'états sphériques limitée à neuf multiplets consécutifs et centrée sur la valeur d'intérêt, en général  $n = 30$ . Les effets spécifiques dus aux électrons de la couche interne  $1s^2$  de l'atome de lithium sont explicitement pris en compte. La partie radiale  $R_{nl}(r)$  des fonctions de base  $|n l M\rangle$  est obtenue par intégration numérique de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement de l'électron de valence dans le potentiel central  $U(r)$  différent de  $-\frac{1}{r}$  et spécifique du lithium. Ce potentiel est déterminé en utilisant la méthode du potentiel central développée par Klapisch [38]. Ces fonctions radiales permettent de calculer les éléments de matrice  $\langle n l M | \rho^2 | n' l' M \rangle$  et  $\langle n l M | z | n' l' M \rangle$  associés aux interactions diamagnétique et Stark. En l'absence de tout champ extérieur, les valeurs propres de la matrice reproduisent les énergies expérimentales des états de l'atome de lithium. La base choisie ne comporte qu'un nombre fini de valeurs  $n$  et néglige de plus toutes les contributions dues aux états du spectre continu. Cet effet de "base tronquée" introduit une erreur systématique qui ne peut être négligée que pour des intensités de champ suffisamment faibles, légèrement supérieures à la condition limitant le régime des champs faibles.

Le calcul de diagonalisation peut être réalisé pour l'atome de lithium et bien évidemment pour l'atome d'hydrogène. Nous nous attacherons à montrer à plusieurs reprises que les énergies absolues, les écarts entre raies et les intensités calculées confirment les résultats expérimentaux.

Dans le chapitre II, nous avons montré l'existence d'une constante approchée du mouvement,  $\hat{\Lambda} = 4 A^2 - 5 A_z^2$ , valable pour l'hydrogène, dans un espace de  $n$  et  $M$  fixés, et valide aux termes en  $B^4$  près ( $F = 0$ ). Les valeurs propres  $\Lambda_K$  de cet opérateur, liées à l'énergie d'un niveau diamagnétique de l'atome d'hydrogène par la formule :

$$E_K = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^2}{16} (n^2 + M^2 + 3 + n^2 \Lambda_K) \quad (\text{IV.1})$$

sont des grandeurs réduites sans dimension et comprises entre  $-1$  et  $+4$ , qui représentent le diamagnétisme hydrogénoïde "idéal", à  $n$  et  $M$  fixés.

Chaque spectre expérimental du lithium, caractérisé par des valeurs de  $B$ ,  $M$  et  $n$  (obtenu par extrapolation du nombre quantique  $n$  du niveau sans champ) permet de définir une série de valeurs approchées des grandeurs réduites  $\Lambda_K$  et ceci de plusieurs manières différentes :

- Les énergies absolues expérimentales délivrent directement par la formule (IV.1) les valeurs notées  $\Lambda_{en}(\text{Li})_K$ . Les grandeurs  $\Lambda_{en}(\text{Li})_K$  sont des grandeurs réduites permettant de mettre en évidence l'évolution de la structure du multiplet diamagnétique du lithium lorsque  $n$  ou  $B$  varient.

- Le spectre  $(\text{Li}, n, M, B)$  donne lieu à un calcul de diagonalisation comme décrit ci-dessus, qui, outre les énergies et intensités de raies, délivre aussi les vecteurs propres de chaque état. Les valeurs moyennes de l'opérateur  $\hat{A}$  sur chaque état sont alors calculées et notées  $\Lambda_{vp}(\text{Li})_K$ . Le caractère non coulombien du potentiel central dans l'atome de lithium et les interactions entre multiplets différents, modifient la distribution des valeurs de  $l$  dans la partie angulaire des fonctions d'onde. L'importance de cet effet peut être mise en évidence en analysant les valeurs  $\Lambda_{vp}(\text{Li})_K$ .

- Il est aisé d'obtenir par diagonalisation, une description quantitative du spectre  $(\text{H}, n, M, B)$  et d'avoir ainsi accès aux valeurs  $\Lambda_{en}(\text{H})_K$  et  $\Lambda_{vp}(\text{H})_K$ , qui tiennent compte des éventuels effets de mélange de  $n$ .

#### Remarque

Les  $\Lambda_{en}(\text{H})_K$  et les  $\Lambda_{vp}(\text{H})_K$  ne sont égales à  $(n, M, B$  et  $K)$  fixés que pour des champs  $B$  évanescents. En effet,  $\Lambda_{en}(\text{H})_K$  est issue d'une énergie obtenue au premier ordre de la théorie des perturbations, donc à un terme en  $B^4$  près, alors qu'au même ordre le vecteur propre  $(n, M, B, K)$  est défini à un terme en  $B^2$  près.

- Enfin, les règles de quantification semi-classiques évoquées au chapitre II et valables pour l'hydrogène à  $n$  et  $M$  fixés, à la limite des champs faibles, permettent d'atteindre les valeurs quantifiées  $\Lambda_q(\text{H})_K$ .

Nous avons vérifié que les valeurs  $\Lambda_q(\text{H})_K$  sont pour la plupart identiques à celles  $\Lambda_{vp}(\text{H})_K$  ou  $\Lambda_{en}(\text{H})_K$  obtenues par diagonalisation pour des champs magnétiques très faibles ( $\gamma^2 n^7 \ll 1$  typiquement  $n = 30, B = 10^{-2}$  T). Un désaccord est observé lorsque  $\lambda_K$  est très voisin de la valeur 0 caractéristique de la limite entre les deux classes d'états. En effet, la méthode semi-classique néglige totalement les couplages entre états appartenant à des classes différentes : ces couplages sont particulièrement importants pour les états les plus excités des classes I et II qui quantiquement sont couplés par effet tunnel au travers de la barrière de potentiel [26].

Remarque

Les quantités  $\Lambda_{en}(H)_K$ ,  $\Lambda_{en}(Li)_K$ ,  $\Lambda_{vp}(H)_K$ ,  $\Lambda_{vp}(Li)_K$  et  $\Lambda_q(H)_K$  ont été ici définies dans le cas  $F = 0$ . Ces définitions peuvent naturellement être étendues au cas où un champ électrique  $F$  est appliqué simultanément et parallèlement au champ magnétique, l'opérateur  $\hat{\Lambda}$  est alors remplacé par l'opérateur  $\hat{\Lambda}_\beta$  défini au chapitre II § IV.

Ainsi, outre les données spectrales essentielles (énergies et intensités), nous avons accès à des grandeurs réduites caractéristiques du diamagnétisme. Elles permettent d'illustrer les résultats du chapitre II, obtenus pour le diamagnétisme de l'hydrogène. Les valeurs  $\Lambda_{vp}(Li)_K$  permettent aussi d'évaluer quantitativement les interactions "supplémentaires", d'une part effet de mélange de  $n$  en dehors de la limite des champs faibles, d'autre part effets de coeur de l'atome de lithium.

Ajoutons que l'analyse détaillée des  $\Lambda_{en}(Li)_K$  n'a pas une grande signification puisque ces grandeurs sont déduites directement de la formule (IV.1) qui n'introduit aucun effet de coeur pour l'atome de lithium en l'absence de tout champ magnétique.

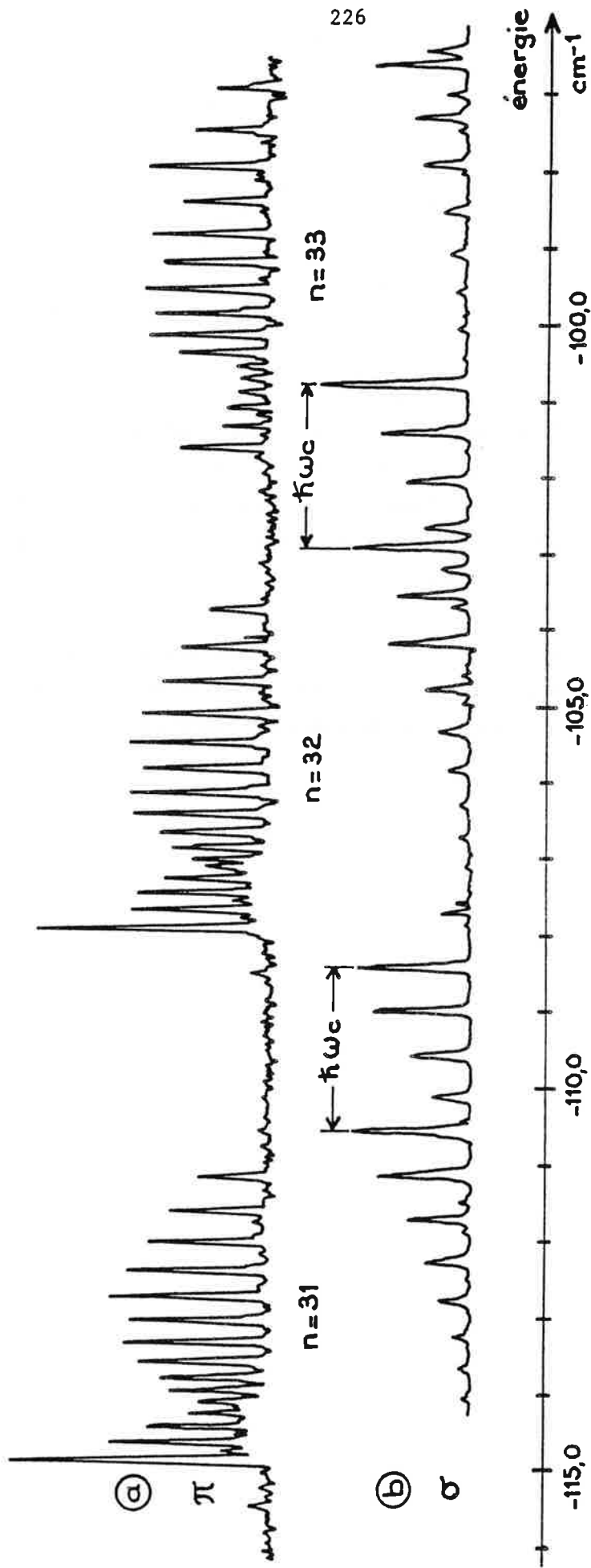


Figure IV.1 - Deux exemples de spectres expérimentaux typiques obtenus pour

$B = 1.94 \text{ T}$

a : en polarisation  $\pi$

b : en polarisation  $\sigma$

## I - ATOME DE LITHIUM SOUMIS A UN CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE

### I.1 - Introduction : deux spectres typiques

Deux enregistrements typiques, obtenus en polarisation  $\pi$  et  $\sigma$  pour les valeurs 1.94 T de B sont présentés sur la figure IV.1. Les multiplets de n successifs ne se recouvrent pas et l'intensité du champ magnétique est suffisante pour résoudre toutes les composantes pour la valeur de n choisie.

L'enregistrement en polarisation  $\pi$  permet d'observer la structure du multiplet diamagnétique impair  $M = 0$  du lithium. La répartition des forces d'oscillateur entre les composantes est telle que toutes les raies sont observables. Cette structure remarquable tant au point de vue de la répartition spectrale des raies que de leurs intensités relatives sera soigneusement examinée et comparée à celle prévue pour l'atome d'hydrogène, dans les paragraphes suivants.

L'enregistrement en polarisation  $\sigma$  permet d'observer la structure du multiplet diamagnétique impair  $|M| = 1$  du lithium.

Elle apparaît nettement plus compliquée que dans le cas précédent, du fait de l'existence de la contribution non nulle ( $M \neq 0$ ) de l'interaction paramagnétique. En effet, les états excités en polarisation  $\sigma$  correspondent aux valeurs de M égales à  $\pm 1$  (ch III, § II.2).

Pour ces états, le terme paramagnétique vaut  $M \frac{\hbar \omega_c}{2}$  ( $\omega_c$  fréquence cyclotron), soit respectivement  $+\frac{\hbar \omega_c}{2}$  et  $-\frac{\hbar \omega_c}{2}$ . Le nombre M est un nombre quantique exact et deux états de M différents n'interagissent pas ; c'est pourquoi apparaît, dans nos spectres expérimentaux, la simple superposition de deux spectres identiques décalés en énergie de la quantité  $\hbar \omega_c$ . Par la suite, nous simplifierons l'interprétation de tels spectres, en éliminant la contribution du terme paramagnétique. L'analyse soignée de la structure diamagnétique de  $M = 1$  est examinée dans les paragraphes suivants, en particulier par comparaison avec celle calculée pour l'atome d'hydrogène.

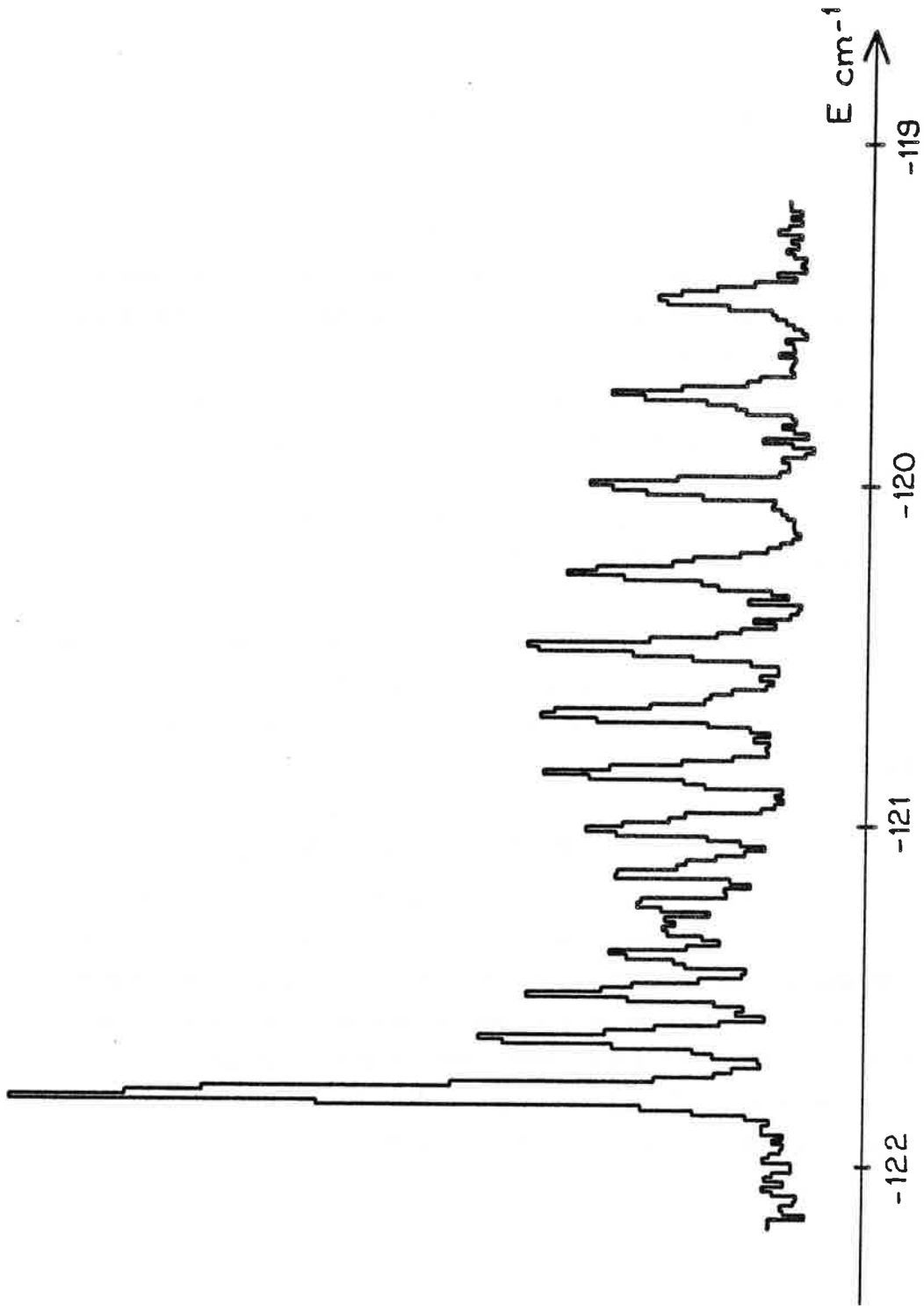


Figure IV.2 - Enregistrement de la structure du multiplet diamagnétique impair  
 $n = 30, M = 0, B = 1.65 \text{ T}$  du lithium



## I.2 - Structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 0$ , $B = 1.65$ T du lithium

Le spectre reproduit sur la figure IV.2 a été obtenu en 1983 par notre groupe au Laboratoire Aimé Cotton. Il représente le premier enregistrement jamais obtenu de la structure diamagnétique entièrement résolue d'un multiplet complet. Il constitue donc un résultat original de première importance [39].

### I.2.a - Propriétés générales

Ce multiplet diamagnétique a une extension totale en énergie de  $2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Son niveau le plus élevé est distant de  $5 \text{ cm}^{-1}$  du niveau le plus profond du multiplet supérieur ( $n = 31$ ) ; le multiplet étudié est donc bien séparé des multiplets voisins. Ce multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ , comprend comme prévu 15 composantes.

L'intensité du champ magnétique est en effet suffisante pour résoudre toutes les composantes (écart minimal entre raies 70 mK pour une largeur spectrale du laser de 30 mK) et la répartition des forces d'oscillateur est telle qu'elles sont toutes observables. Ces composantes sont numérotées par le nombre  $K$ , variant de 1 à 15,  $K = 1$  correspondant au niveau d'énergie supérieure.

La simple observation de la structure montre que l'écart en énergie entre composantes voisines présente un comportement singulier : cet écart diminue pour  $K$  passant de 15 à 11 puis croît jusqu'à  $K = 1$ . Ce phénomène s'accompagne d'un changement dans la répartition de l'intensité des raies : d'abord décroissance rapide puis variation beaucoup plus douce, passant par un maximum.

### I.2.b - Les énergies absolues et les écarts entre composantes

Les énergies absolues des raies  $K = 1$  à 15 du spectre expérimental sont données dans la colonne a du tableau IV.1. L'incertitude expérimentale sur les énergies absolues des niveaux est de  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  soit 30 mK ; les écarts entre composantes successives sont déterminés avec une précision supérieure, égale en valeur absolue à 8 mK.

Dans toute la suite de cet exposé, l'origine de référence choisie pour déterminer les énergies absolues correspond au potentiel d'ionisation de l'atome de lithium en l'absence de perturbations extérieures.

K	én. exp. ( $\pm 30$ mk) cm <sup>-1</sup>	$\Delta E$ exp. ( $\pm 8$ mk) mk	én. cal. (Li) cm <sup>-1</sup>	$\Delta E$ cal. (Li) mk	én. cal. (H) cm <sup>-1</sup>	$\Delta E$ cal. (H) mk
1	-119.48	292	-119.483	300	-119.476	295
2	-119.78	276	-119.784	276	-119.771	272
3	-120.05	255	-120.059	252	-120.043	250
4	-120.31	228	-120.312	229	-120.293	228
5	-120.54	197	-120.541	206	-120.521	206
6	-120.73	182	-120.747	183	-120.727	184
7	-120.92	168	-120.930	159	-120.911	161
8	-121.08	127	-121.089	135	-121.072	138
9	-121.21	102	-121.224	105	-121.210	110
10	-121.31	73	-121.329	64	-121.320	70
11	-121.38	86	-121.393	86	-121.390	75
12	-121.47	110	-121.478	118	-121.465	110
13	-121.58	142	-121.596	141	-121.575	130
14	-121.72	168	-121.737	184	-121.705	146
15	-121.89		-121.922		-121.851	

a                    b                    c                    d                    e                    f

tableau IV-1 : Multiplet diamagnétique impair n=30, M=0, B=1.65T

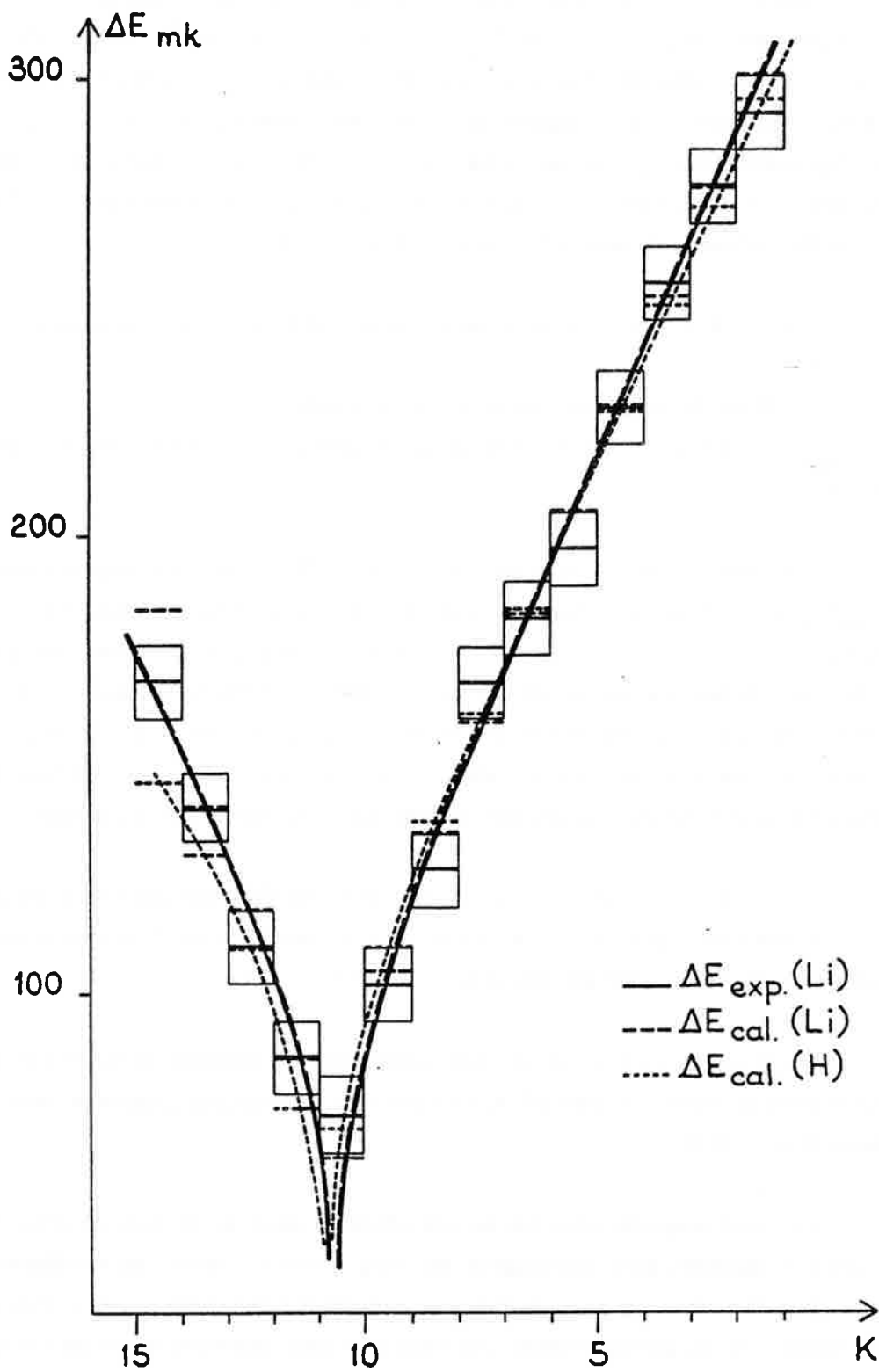


Figure IV.3 - Ecart entre composantes du multiplet diamagnétique impair  
 $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T ( $K$  est le numéro de la composante)

Les énergies absolues des raies sont toutes supérieures à l'énergie du niveau  $30p$  du lithium en champ magnétique [ $E_{30p}(\text{Li}) = -121.930 \text{ cm}^{-1}$ ], la perturbation diamagnétique, proportionnelle à  $\langle \rho^2 \rangle$  étant toujours positive. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles calculées par diagonalisation (colonne c, tableau IV.1) pour le lithium. Elles sont légèrement plus faibles que celles calculées de manière analogue pour l'hydrogène colonne e. L'interaction non coulombienne des états  $p$  du lithium ( $\delta_p = 0.053$ ) déplace en effet le "centre de gravité" du multiplet vers le bas.

Les écarts en énergie entre composantes sont déduits des énergies absolues :

- colonne b : écarts expérimentaux pour le lithium,
- colonnes d et f : écarts calculés par diagonalisation pour le lithium et pour l'hydrogène.

Ces valeurs ont été reportées sur la figure IV.3 : les écarts expérimentaux sont affectés de leur barre d'erreur et sont en accord avec les résultats calculés pour le lithium, excepté pour l'écart  $K = 15 - K = 14$ . Ces deux états sont, en effet, ceux pour lesquels le caractère non coulombien apporte la plus grande contribution, puisqu'ils ont un caractère  $p$  très prononcé. Une détermination théorique très précise de l'écart entre ces deux composantes est donc délicate car elle requiert une description très raffinée des interactions non coulombiennes qui globalement ont une contribution peu importante.

Les états  $K = 14$  et  $K = 15$  correspondent, en fait, aux deux raies les plus intenses de la structure : l'écart en énergie entre ces deux états est donc déterminé à partir des spectres expérimentaux avec une très bonne précision.

L'évolution de l'écart entre raies consécutives, en fonction du nombre  $K$ , est matérialisée pour la courbe en trait plein. Elle présente un point singulier situé entre les composantes  $K = 11$  et  $K = 10$ .

Ce point singulier n'est pas lié aux effets de cœur du lithium. En effet, les valeurs d'écarts calculées pour l'hydrogène par diagonalisation, bien que sensiblement différentes de celles obtenues pour le lithium, présentent exactement le même type de variation (courbe en pointillés). Notons que l'écart le plus important entre les courbes représentatives de l'hydrogène et du lithium apparaît pour les valeurs de  $K$  les plus élevées, c'est-à-dire pour les raies les plus intenses ; les états correspondants ont alors le caractère non hydrogénoïde le plus prononcé.

Ce point singulier ne peut pas non plus être attribué aux effets de mélange de  $n$ , qui sont extrêmement faibles ici comme nous le montrerons dans la suite.

Ce point singulier est donc un effet typique du diamagnétisme. Il met en évidence l'existence de deux comportements différents dans la structure du spectre d'un multiplet diamagnétique. Afin de comprendre l'origine de ce phénomène, nous allons étudier l'évolution en fonction de  $K$  des grandeurs réduites  $\Lambda_K$ .

### I.2.c - Estimation des grandeurs réduites $\Lambda_K$

Les cinq colonnes du tableau IV.2 regroupent les valeurs de la grandeur réduite  $\Lambda_K$ , valeur propre de la constante approchée du diamagnétisme  $\hat{\Lambda} = 4 A^2 - 5 A_Z^2$ , calculées par les différents procédés énoncés dans le préliminaire, sur l'exemple du multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T.

Les grandeurs  $\Lambda_{en}(\text{Li})_K$  sont les grandeurs les plus directement accessibles à partir des spectres expérimentaux, c'est pourquoi elles sont indiquées ici. Néanmoins comme nous l'avons fait remarquer dans le préliminaire, elles s'écartent de façon significative des autres valeurs. Nous choisissons donc de ne pas faire intervenir les  $\Lambda_{en}(\text{Li})_K$  dans notre analyse.

Les valeurs  $\Lambda_{vp}(\text{Li})_K$ ,  $\Lambda_{vp}(\text{H})_K$ ,  $\Lambda_{en}(\text{H})_K$  contiennent d'une manière ou d'une autre d'éventuels effets de mélange de  $n$  et les valeurs de  $\Lambda_{vp}(\text{Li})_K$  tiennent compte en plus des effets de cœur du lithium.

Les valeurs  $\Lambda_q(\text{Li})_K$  sont les seules qui ne prennent pas en compte les effets de couplage et sont, par conséquent, les plus proches des valeurs propres de l'opérateur  $\hat{\Lambda}$  dans le cas du diamagnétisme hydrogénoïde pur ; néanmoins, les limites de la théorie semi-classique sont atteintes pour les faibles valeurs de  $\Lambda_K$ , il convient donc de ne pas apporter de crédit à la valeur de  $\Lambda_q(\text{H})_{11}$ .

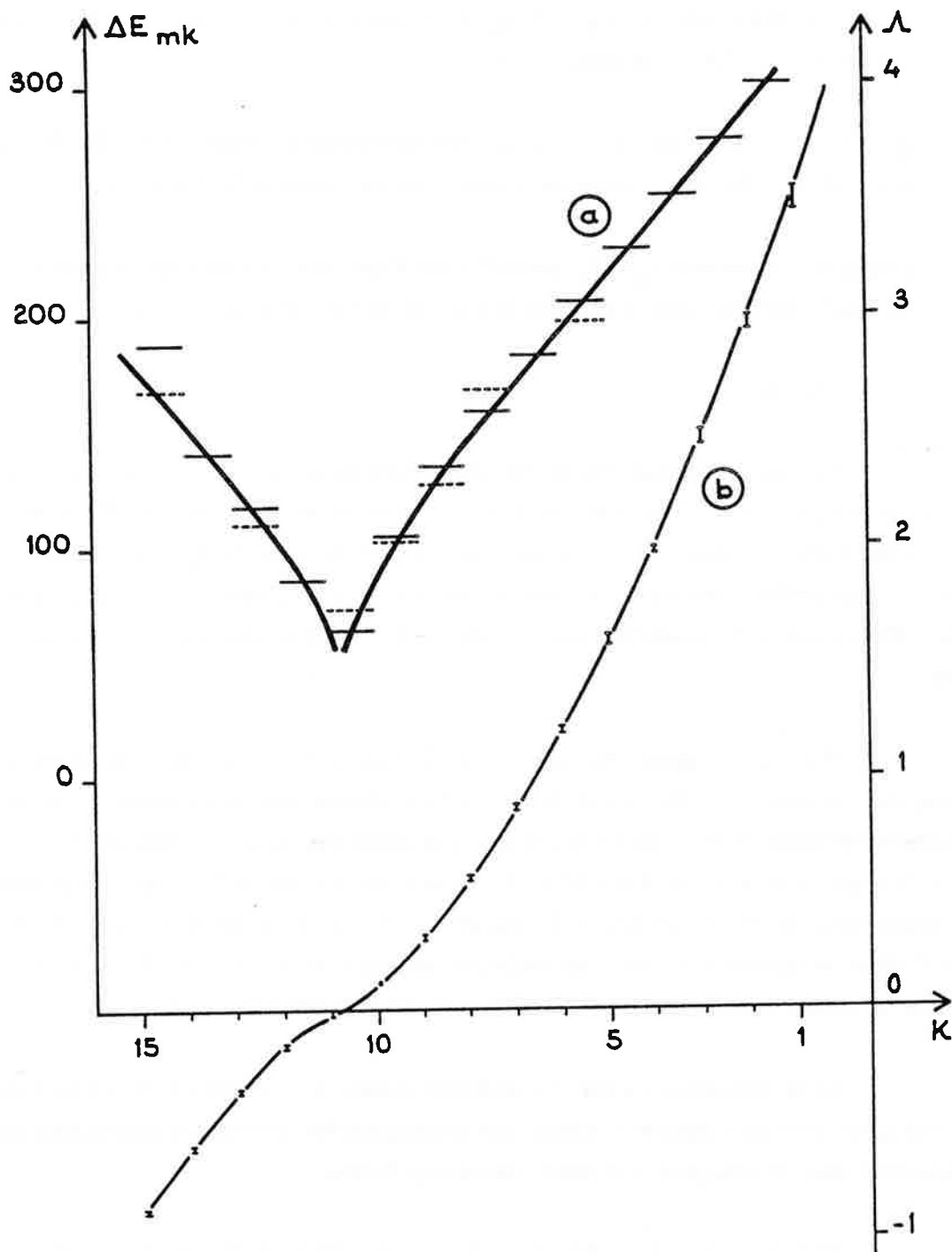
Plutôt que d'analyser très finement les différences entre les valeurs de  $\Lambda_K$  d'une même ligne du tableau, comme nous le ferons au § I.3, nous ne donnons ici que des propriétés générales :

- pour une valeur de  $K$  donnée, les nombres  $\Lambda_K$  obtenus par différents procédés de calcul sont très voisins, ce qui signifie que les effets de cœur et de mélange de  $n$  sont ici très faibles,

$N^{\circ}$ $k$	$\Lambda_{vp}(Li)_k$	$\Lambda_{en}(Li)_k$	$\Lambda_{vp}(H)_k$	$\Lambda_{en}(H)_k$	$\Lambda_q(H)_k$
1	3.468	3.464	3.477	3.942	3.564
2	2.942	2.914	2.954	2.956	3.018
3	2.452	2.409	2.465	2.457	2.512
4	2.001	1.946	2.013	1.999	2.046
5	1.586	1.526	1.599	1.580	1.620
6	1.209	1.149	1.222	1.202	1.235
7	0.872	0.813	0.884	0.865	0.892
8	0.576	0.520	0.586	0.570	0.590
9	0.321	0.373	0.330	0.317	0.333
10	0.115	0.181	0.123	0.115	0.123
11	-0.010	-0.035	-0.008	-0.012	9.3-11
12	-0.147	-0.192	-0.144	-0.150	-0.138
13	-0.349	-0.409	-0.346	-0.352	-0.342
14	-0.584	-0.667	-0.586	-0.590	-0.582
15	-0.739	-1.005	-0.856	-0.858	-0.853

tableau IV-2 : Valeurs des grandeurs réduites  $\Lambda_k$  pour le multiplet diamagnétique impair du lithium

$n=30, M=0, B=1,65T.$



**Figure IV.4** - Mise en évidence du changement de signe de la grandeur  $\Lambda$  au passage du minimum d'écart entre composantes du multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T du lithium  
 a - Ecart d'énergie entre composantes  $K$  et  $K + 1$   
 b - Grandeurs réduites  $\Lambda_K$

- le changement de signe de  $\Lambda_K$  s'effectue systématiquement entre  $K = 10$  et  $K = 11$ . Ceci est visualisé sur la figure IV.4 :

. courbe a : écarts en mK entre composantes successives du multiplet  $n = 30, M = 0, B = 1.65$  T du lithium (reprise de la courbe en trait plein de la figure IV.3),

. courbe b : les valeurs  $\Lambda_q(H)_K$  sont affectées d'une barre d'erreur qui représente le désaccord maximal entre valeurs de la ligne K du tableau IV.2.

### Conclusion

Le point singulier des écarts entre composantes consécutives du multiplet  $n = 30, M = 0, B = 1.65$  T du lithium, observée entre les composantes  $K = 10 - K = 11$  est liée de manière évidente au changement de signe de la quantité  $\Lambda_K$ . Nous apportons donc ici une confirmation expérimentale de l'existence, prévue par la théorie, de deux classes d'états, chacune caractérisée par le signe de la constante approchée du diamagnétisme.

D'un autre point de vue, ceci signifie que la structure du multiplet diamagnétique impair  $n = 30, M = 0, B = 1.65$  T du lithium peut être interprétée par des théories développées pour l'atome d'hydrogène à la limite des champs faibles. On retrouve ici le fait que pour  $n = 30, B = 1.65$  T, l'effet non coulombien de l'état  $30 p$  du lithium est négligeable devant l'interaction diamagnétique, l'état  $30 p$  est alors complètement "entré" dans le multiplet assurant au multiplet impair  $n = 30, M = 0, B = 1.65$  T du lithium un comportement quasi-hydrogénoïde [ch II § III.3 (Braun-alcalins)].

Le spectre expérimental du multiplet impair  $n = 30, M = 0, B = 1.65$  T du lithium peut donc être considéré comme une illustration des théories de diamagnétisme, développées pour l'hydrogène, à la limite des champs faibles.

D'après la théorie de Solov'ev (ch II, § I), ayant mis en évidence le changement du signe de  $\Lambda$  à l'intérieur du multiplet, on peut parler de classes d'états, et d'états "hauts" et "bas".



I.2.d - Propriétés des niveaux hauts et bas du multiplet diamagnétique impair expérimental du lithium  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T

Les études théoriques (ch II) développées pour l'hydrogène à la limite des champs faibles, donnent un certain nombre d'informations quant au nombre d'états de chaque classe, et au comportement particulier des niveaux extrêmes de chaque groupe.

- Nombre de niveaux de chaque classe

Le spectre expérimental réalisé sur le lithium à  $B = 1.65$  T et caractérisé par les valeurs  $n = 30$  et  $M = 0$  est composé de 10 niveaux impairs pour la partie supérieure et de 5 niveaux impairs pour la partie inférieure, nombres qui sont en accord avec la description hydrogénoïde (éq II.117). Cependant, nous n'avons pour l'instant accès à aucune information quant à la dégénérescence éventuelle des uns et des autres, nous serons amenés à faire de larges commentaires sur ce point par la suite.

- Structures rotationnelle et vibrationnelle des niveaux extrêmes

Les théories semi-classiques et quantiques développées pour le diamagnétisme hydrogénoïde, conduisent à des expressions approchées de l'énergie des niveaux les plus hauts et des niveaux les plus bas du multiplet :

. la structure rotationnelle des états les plus hauts se traduit par l'expression de l'énergie :

$$E_{\gamma} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 5 - 4\sqrt{5} \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} + \frac{9}{2} \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2} \right] \quad (M = 0) \quad (IV.2)$$

où  $k$  est un entier  $k = 0, 1, 2$

(éq II.44, II.71 et II.115)

. la structure vibrationnelle avec correction d'anharmonicité, pour les états les plus bas, s'écrit :

$$E_{\gamma} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 4\sqrt{5} \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} - 12 \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2} \right] \quad (M = 0) \quad (IV.3)$$

où  $k$  est un entier  $k = 0, 1, 2$

(éq II.45, II.73 et II.114)

Ces développements peuvent être utilisés pour interpréter nos résultats expérimentaux, comme nous allons le montrer maintenant. Pour cela, plus tôt que de conserver l'entier  $K$ , on introduit la dépendance en  $K$ , numéro de la composante, en substituant  $K$  par  $(K - K_0)$  avec  $K_0 = K_{\min}$  ou  $K_0 = K_{\max}$ .

L'énergie de la composante  $K$  du multiplet  $n$ ,  $M = 0$ ,  $\gamma = \frac{B}{B_c}$  s'écrit alors sous la forme quadratique :

$$E_\gamma = -\frac{1}{2n^2} + E_0 + E_1(K - K_0) + \frac{E_2}{2}(K - K_0)^2 \quad (\text{IV.4})$$

(expression valable pour les niveaux extrêmes)

. Pour les états les plus hauts :

$$\begin{aligned} K_0 = 1 ; E_0 &= \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 5 - \frac{2\sqrt{5}}{n} + \frac{9}{8n^2} \right] \\ E_1 &= \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ -\frac{4\sqrt{5}}{n} + \frac{9}{2n^2} \right] \cdot 2 \\ E_2 &= 2 \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ \frac{9}{2n^2} \right] \cdot 4 \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Remarque :

Les facteurs 2 et 4 dans les expressions de  $E_1$  et  $E_2$  proviennent du fait que si  $(K - K_0)$  varie d'une unité,  $k$  varie de 2 unités, les expressions (IV.2) et (IV.3) étant données sans distinction de parité.

. Pour les états les plus bas :

$$\begin{aligned} K_0 = 15 ; E_0 &= \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ \frac{2\sqrt{5}}{n} - \frac{3}{n^2} \right] \\ E_1 &= \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ \frac{4\sqrt{5}}{n} + \frac{12}{n^2} \right] (-1) \\ E_2 &= 2 \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ -\frac{12}{n^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

Remarque :

Le facteur  $(-1)$  dans l'expression de  $E_1$  provient du fait que la variation de  $k$  d'une unité positivement correspond à la variation  $(K - K_0)$  d'une unité négativement.

		valeurs calculées mk	valeurs expérimentales mk
états du haut	$E_0$	2658	2450±30
	$E_1$	-321	-300±24
	$E_2$	22	16±16
états du bas	$E_0$	80	40±30
	$E_1$	-156	-155±24
	$E_2$	-15	-26±16

tableau IV-3

: Valeurs des coefficients apparaissant dans le développement (IV-4) de l'énergie diamagnétique, pour les états extrêmes du multiplet  $n=30$ ,  $M=0$ ,  $B=1.65T$  du lithium. Les valeurs expérimentales sont issues des données expérimentales de la colonne a du tableau IV-1, affectées des erreurs estimées.

Dans le tableau IV.3, sont comparées les valeurs des quantités  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , calculées à l'aide des expressions (IV.5) et (IV.6) ou déduites des résultats expérimentaux donnant les énergies de 3 composantes extrêmes, en bas et en haut du multiplet impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T du lithium. Il résulte de cette comparaison, un bon accord entre théorie et expérience, en particulier en ce qui concerne les signes des différentes quantités. Nos résultats expérimentaux justifient donc les développements en structure rotationnelle ou vibrationnelle avec correction d'anharmonicité pour les états les plus hauts et les plus bas de la multiplicité.

I.2.e - Répartition des forces d'oscillateur entre les composantes du multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1,65$  T du lithium

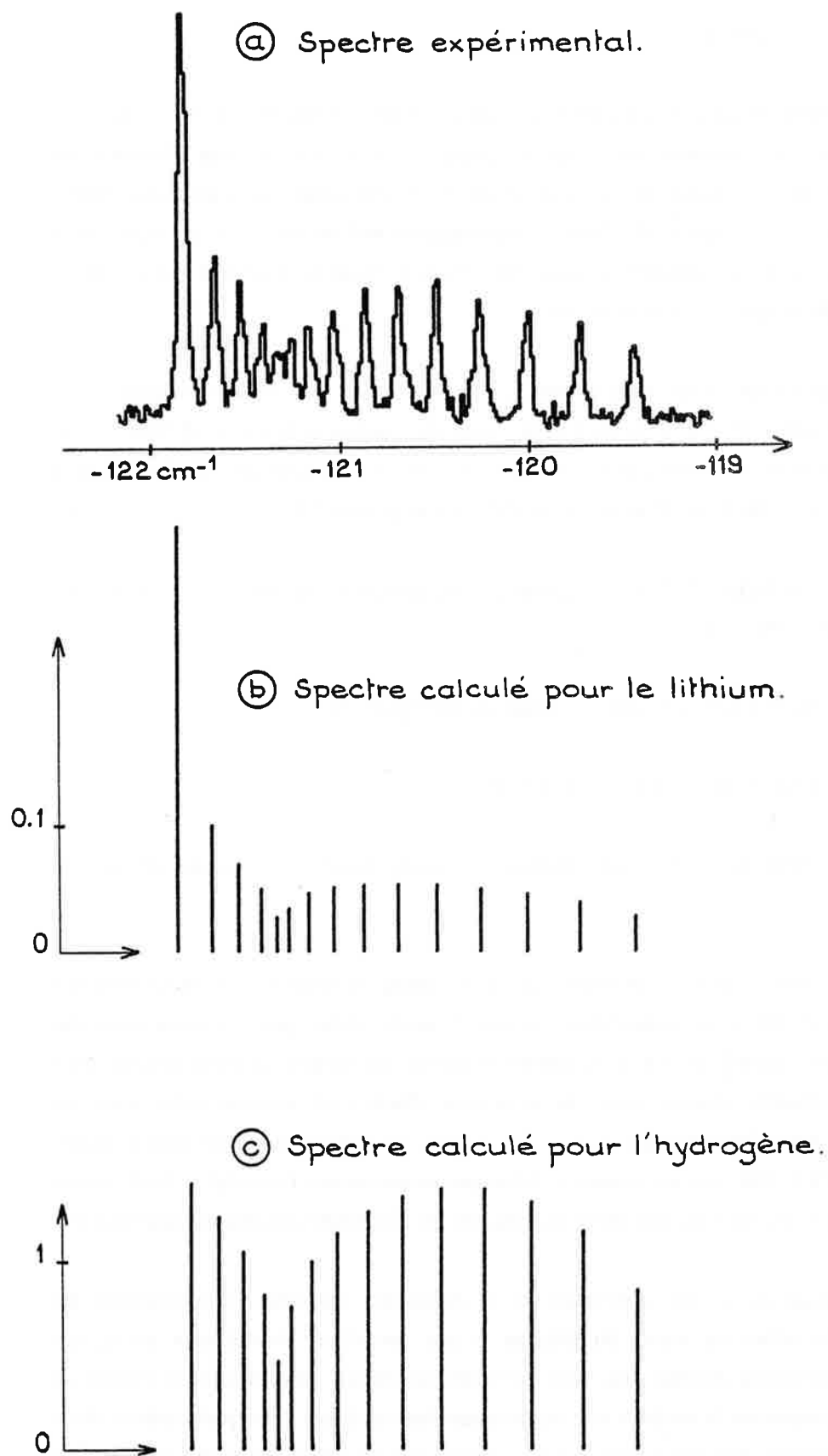
La répartition des forces d'oscillateur entre les composantes (figure IV.5.a) s'est avérée particulièrement bénéfique dans le cas de l'excitation en polarisation  $\pi$ . En effet, comme nous l'avons déjà montré toutes les composantes sont suffisamment excitées ; de plus, l'intensité des raies évolue de manière différente dans chaque classe de niveaux :

- . décroissance rapide pour les niveaux bas,
- . variation plus douce, passant par un maximum pour les niveaux hauts.

Cette répartition de forces d'oscillateur est complètement confirmée par le calcul de diagonalisation effectué pour le lithium et représenté par le diagramme de la figure IV.5.b.

Les forces d'oscillateur du spectre analogue calculé pour l'hydrogène (figure IV.5.c) sont réparties sur l'ensemble du multiplet de manière sensiblement uniforme, elles présentent les deux comportements différents correspondant aux parties haute et basse. Elles sont cependant globalement plus importantes (facteur 10 sur l'échelle des ordonnées). Ceci est lié au caractère non hydrogénoïde très prononcé de l'état fondamental du lithium ( $\delta_s = 0,399$ ), qui introduit un facteur 4 sur les intégrales radiales de transition dipolaire électrique  $\langle 2s | r | np \rangle$  calculées dans l'hydrogène par rapport aux intégrales correspondantes calculées dans le lithium.

Enfin, une dernière remarque pour signaler l'intensité particulièrement importante des raies les plus profondes ( $K = 15,14$ ) pour le lithium, par rapport aux autres composantes. Ce phénomène ne se retrouve pas pour l'hydrogène et est lié au caractère non coulombien de l'état p. Cet effet sera moins visible à valeurs de  $n$  ou de  $B$  plus élevées, c'est-à-dire dans des situations où le caractère non coulombien devient faible par rapport à l'interaction diamagnétique. Nous reviendrons sur ces deux points au paragraphe I.3.b.



**Figure IV.5** - Multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65$  T :  
 comparaison entre le spectre expérimental enregistré pour le  
 lithium (a) et les spectres théoriques calculés pour le lithium (b)  
 et l'hydrogène (c)

### Conclusion du paragraphe I.2

Le spectre du multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1,65$  T du lithium constitue la première confirmation expérimentale des théories élaborées ces dernières années dans le cadre du diamagnétisme de l'hydrogène à la limite des champs faibles. La mise en évidence de deux comportements différents, liés au signe de la constante approchée du mouvement  $\Lambda$ , pour les niveaux d'une multiplicité donnée est un résultat tout à fait original et très important.

Nous allons maintenant étudier comment évolue cette structure lorsque l'un des paramètres varie : ce peut être l'intensité du champ magnétique à  $n$  et  $M$  fixés (§ I.3), la valeur de  $n$  à  $B$  et  $M$  fixés (§ I.4) ou les deux (§ I.5). Des spectres d'excitation des états  $M = 1$  ont aussi été enregistrés et sont commentés au paragraphe I.6.

### I.3 - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 0$ du lithium lorsque $B$ croît

Les valeurs choisies pour le champ magnétique sont :

$$B = 1,65 \text{ T}, B = 1,94 \text{ T} \text{ et } B = 2,33 \text{ T}.$$

Les trois spectres expérimentaux correspondants sont représentés sur la figure IV.6.

Les caractéristiques générales de la structure du multiplet mises en évidence au paragraphe précédent, se conservent lorsque  $B$  croît. D'une part, la répartition des forces d'oscillateur parmi les 15 composantes présente les mêmes caractéristiques pour chaque enregistrement. D'autre part, le minimum d'écart en énergie entre raies est toujours localisé entre les composantes  $K = 10 - K = 11$  comme le montre plus précisément la figure IV.7. On met en évidence ici expérimentalement l'unicité de la structure diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$ , ceci indépendamment de l'intensité du champ magnétique.

Cependant, il est intéressant de se demander comment cette structure est perturbée par les effets de coeur du lithium et par les effets de mélange de  $n$ , qui interviennent vraisemblablement pour des intensités de champ magnétique de l'ordre de 2 T. Nous nous proposons de réaliser une étude quantitative de ces deux phénomènes. Pour cela, nous analysons les grandeurs réduites  $\Lambda_K$ , introduites au début de ce chapitre et nous procédons en deux étapes :

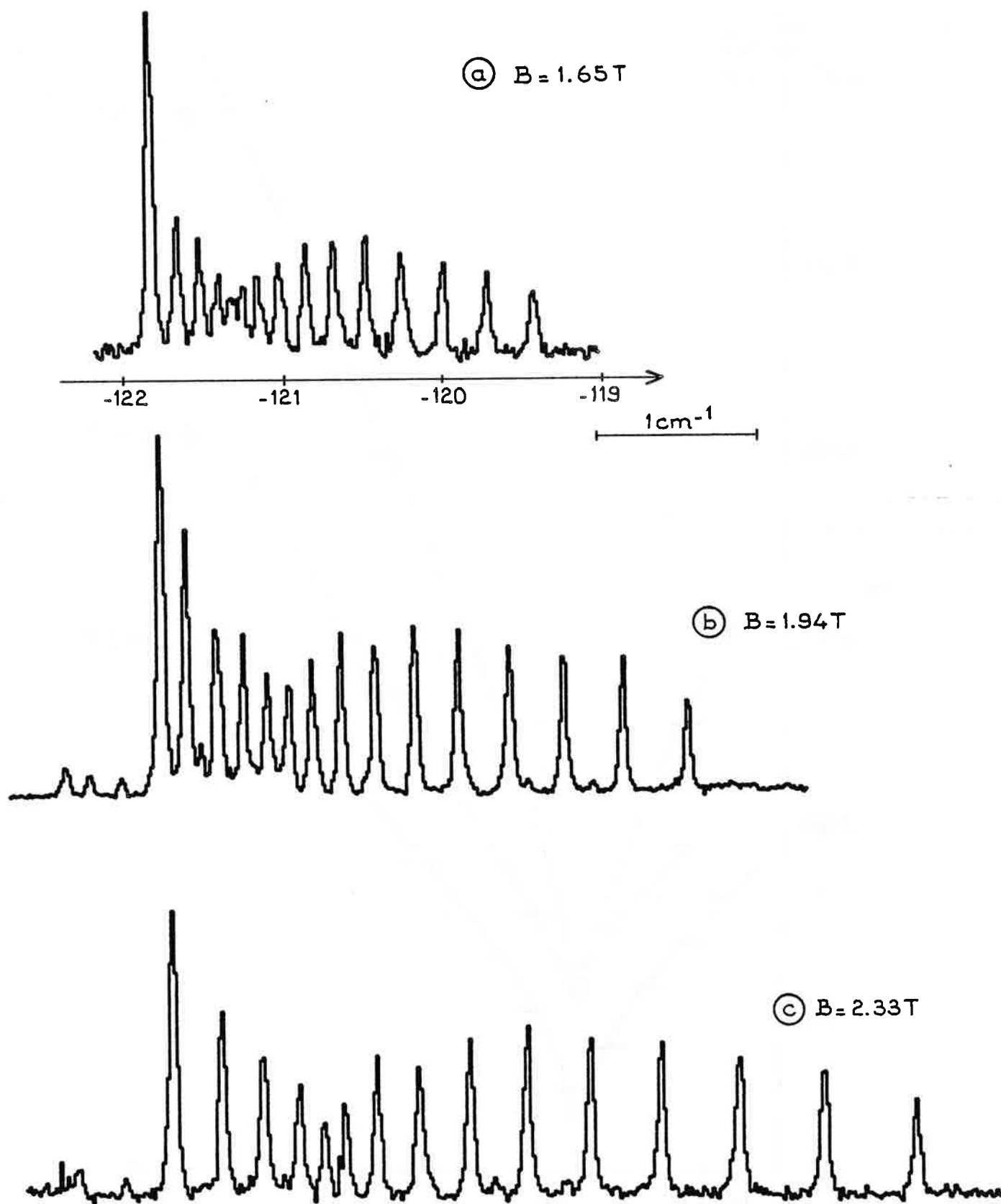


Figure IV.6 - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium, enregistrée pour trois valeurs croissantes du champ magnétique

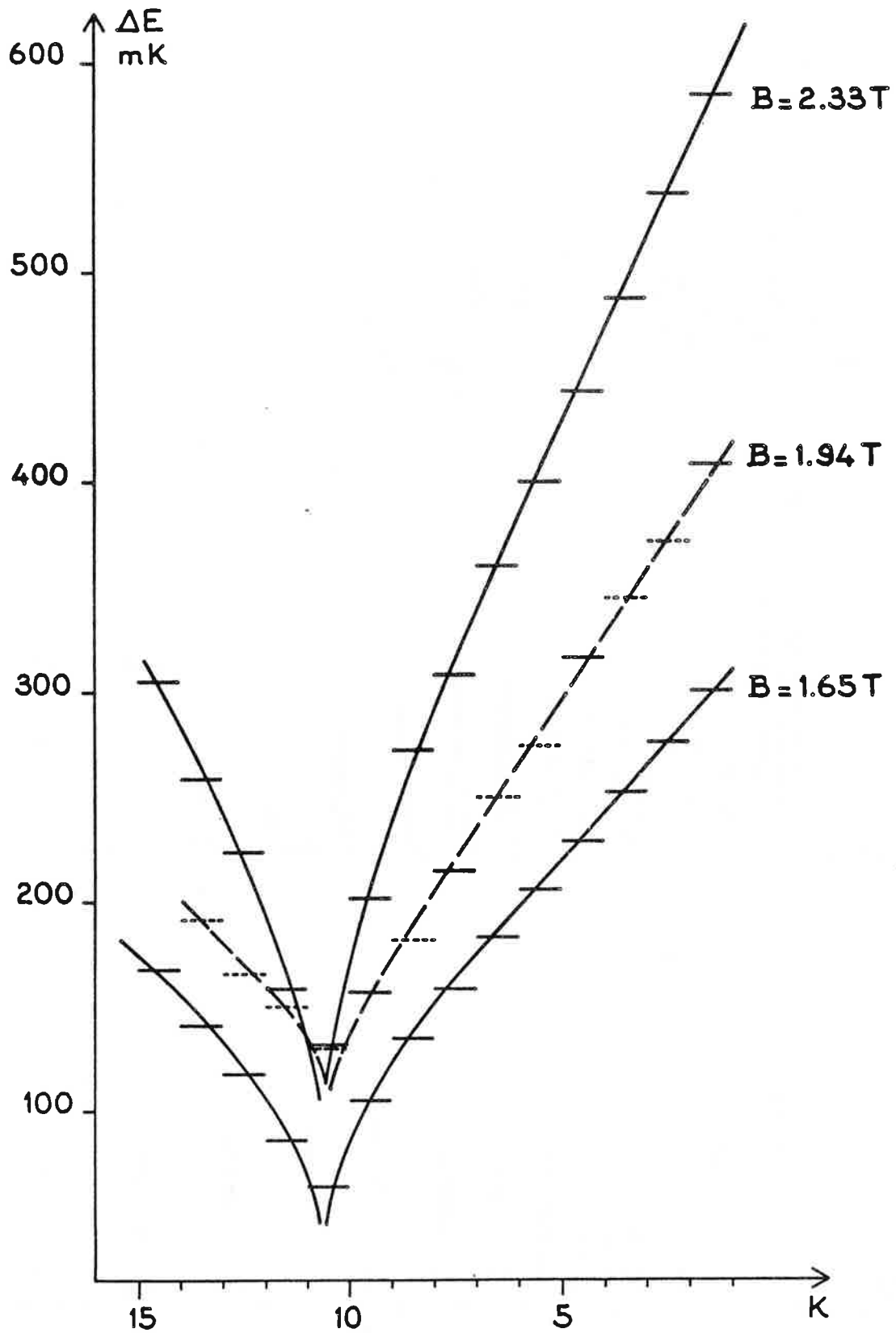


Figure IV.7 - Evolution des écarts expérimentaux entre composantes successives pour le multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium enregistré pour trois valeurs du champ magnétique



K	champ évanescent $10^{-3}/2T$									
	1.65T		1.94T		2.33T					
	$\Lambda_q$ (H)	$\Lambda_{vp}$ (H)	$\Lambda_{en}$ (H)	$\Lambda_{vp}$ (H)	$\Lambda_{en}$ (H)	$\Lambda_{vp}$ (H)	$\Lambda_{en}$ (H)	$\Lambda_{vp}$ (H)	$\Lambda_{en}$ (H)	$\Lambda_{en}$ (H)
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	
1	3.564	3.5631	3.5630	3.4773	3.4942	3.4036	3.4699	3.2507	3.4343	
2	3.018	3.0168	3.0168	2.9536	2.9556	2.8989	2.9336	2.7845	2.9011	
3	2.512	2.5107	2.5106	2.4654	2.4570	2.4260	2.4375	2.3428	2.4083	
4	2.046	2.0448	2.0447	2.0135	1.9985	1.9861	1.9816	1.9278	1.9559	
5	1.620	1.6193	1.6193	1.5987	1.5803	1.5805	1.5659	1.5416	1.5439	
6	1.235	1.2345	1.2345	1.2217	1.2024	1.2104	1.1905	1.1860	1.1723	
7	0.892	0.8908	0.8908	0.8836	0.8652	0.8771	0.8557	0.8631	0.8411	
8	0.590	0.5892	0.5892	0.5856	0.5696	0.5823	0.5623	0.5753	0.5512	
9	0.333	0.3315	0.3315	0.3300	0.3172	0.3287	0.3119	0.3258	0.3039	
10	0.123	0.1238	0.1238	0.1234	0.1147	0.1230	0.1114	0.1222	0.1064	
11	faible	-0.0077	-0.0077	-0.0077	-0.0123	-0.0077	-0.0140	-0.0076	-0.0167	
12	-0.138	-0.1441	-0.1441	-0.1438	-0.1500	-0.1436	-0.1522	-0.1431	-0.1557	
13	-0.342	-0.3464	-0.3464	-0.3461	-0.3517	-0.3458	-0.3537	-0.3452	-0.3568	
14	-0.582	-0.5862	-0.5862	-0.5860	-0.5899	-0.5858	-0.5912	-0.5853	-0.5933	
15	-0.853	-0.8566	-0.8566	-0.8565	-0.8579	-0.8564	-0.8584	-0.8562	-0.8592	

tableau IV-4 : Variation des grandeurs  $\Lambda(H)^k$  en fonction de l'intensité du champ magnétique pour le multiplet diamagnétique impair  $n=30$   $M=0$ , B de l'hydrogène.

	$\delta \text{ vp(H)}$			$\delta \text{ en(H)}$		
	B=1.65T	B=1.94T	B=2.33T	B=1.65T	B=1.94T	B=2.33T
1	0.0858	0.1595	0.3124	0.0688	0.0931	0.1287
2	0.0632	0.1179	0.2323	0.0612	0.0832	0.1157
3	0.0453	0.0847	0.1679	0.0536	0.0731	0.1023
4	0.0313	0.0587	0.1170	0.0462	0.0631	0.0888
5	0.0206	0.0388	0.0777	0.0390	0.0534	0.0754
6	0.0128	0.0241	0.0485	0.0321	0.0440	0.0622
7	0.0072	0.0137	0.0277	0.0256	0.0351	0.0497
8	0.0036	0.0069	0.0139	0.0196	0.0269	0.0380
9	0.0015	0.0028	0.0057	0.0143	0.0196	0.0276
10	0.0004	0.0008	0.0016	0.0091	0.0124	0.0174
11	0.0000	0.0000	0.0001	0.0046	0.0063	0.0090
12	-0.0003	-0.0005	-0.0010	0.0059	0.0081	0.0116
13	-0.0003	-0.0006	-0.0012	0.0053	0.0073	0.0104
14	-0.0002	-0.0004	-0.0009	0.0037	0.0050	0.0071
15	-0.0001	-0.0002	-0.0004	0.0013	0.0018	0.0026

a                    b                    c                    d                    e                    f

Tableau IV-5 : Estimation de l'effet de mélange de n sur les vecteurs propres et sur les énergies des états du multiplet diamagnétique impair  $n=30, M=0$  de l'hydrogène pour B croissant  $\delta = \{ \Lambda(H)_{B \neq 0}, -\Lambda(H)_B \}$

a - Etude de l'effet de mélange de  $n$  en évaluant l'importance de cet effet dans l'hydrogène.

b - Etude de l'effet non coulombien en supposant en première approximation que les deux phénomènes sont additifs et que l'effet de mélange de  $n$  peut être évalué à partir de a .

### I.3.a - Estimation de l'évolution de l'effet de mélange de $n$ lorsque $B$ croît

Sur le tableau IV.4 est porté l'ensemble des quantités réduites  $\Lambda_K$  calculées pour les états impairs  $n = 30$ ,  $M = 0$  de l'hydrogène

. colonne a :  $\Lambda_q$  (H) issues de la quantification semi-classique, indépendantes de  $B$ .

. colonnes b - c :  $\Lambda_{vp}$  (H) et  $\Lambda_{en}$  (H) pour  $B = \sqrt{10^{-3}}$  T. On est ici à la limite des champs évanescents, où l'effet de mélange de  $n$  est nul, d'où  $\Lambda_{vp}$  (H) $_K = \Lambda_{en}$  (H) $_K$ . Ces valeurs confirment les  $\Lambda_q$  (H) et permettent de déterminer la valeur  $K = 11$  pour laquelle, en module,  $\Lambda_q$  (H) est très faible.

. colonnes d - e (resp. f - g, resp. h - i) :  $\Lambda_{vp}$  (H) et  $\Lambda_{en}$  (H) pour  $B = 1,65$  T (resp. 1,94 T, resp. 2,33 T).

Pour chaque colonne  $\Lambda$  (H) $_K$  change de signe au passage  $K = 10 - K = 11$  montrant que l'effet diamagnétique "idéal" est encore prépondérant.

Pour une valeur de  $K$  donnée, les  $\Lambda$  (H) $_K$  sont légèrement différents, ces écarts sont reportés dans le tableau IV.5 :

. colonnes a, b et c : la valeur portée est

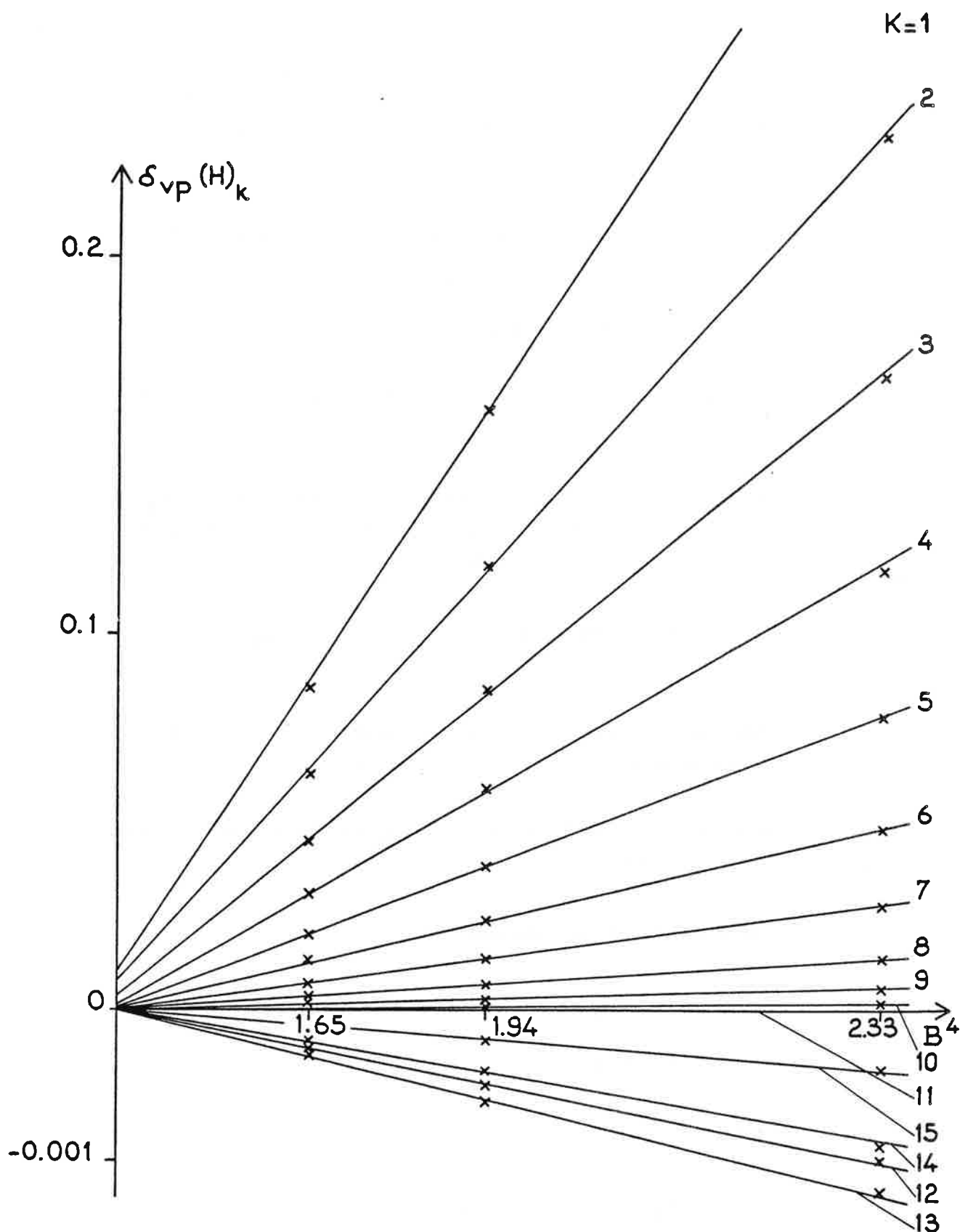
$$\delta_{vp} \text{ (H)} = \Lambda_{vp} \text{ (H)}_B \simeq 0 - \Lambda_{vp} \text{ (H)}_B \quad (\text{IV.7})$$

pour  $B = 1,65$  T, 1,94 T et 2,33 T.

. colonnes d, e et f :

$$\delta_{en} \text{ (H)} = \Lambda_{en} \text{ (H)}_B \simeq 0 - \Lambda_{en} \text{ (H)}_B \quad (\text{IV.8})$$

pour  $B = 1,65$  T, 1,94 T et 2,33 T.



**Figure IV.8** - Effets dus à l'interaction entre multiplets différents : modifications apportées aux états propres, dans le multiplet diamagnétique impair  $n = 30, M = 0$  de l'hydrogène (on a porté la quantité  $\delta_{vp}(H)_K = [\Lambda_{vp}(H)_{B \approx 0} - \Lambda_{vp}(H)_B]_K$  en fonction de  $B^4$  ; on remarquera que l'échelle ordonnées négatives est dilatée)

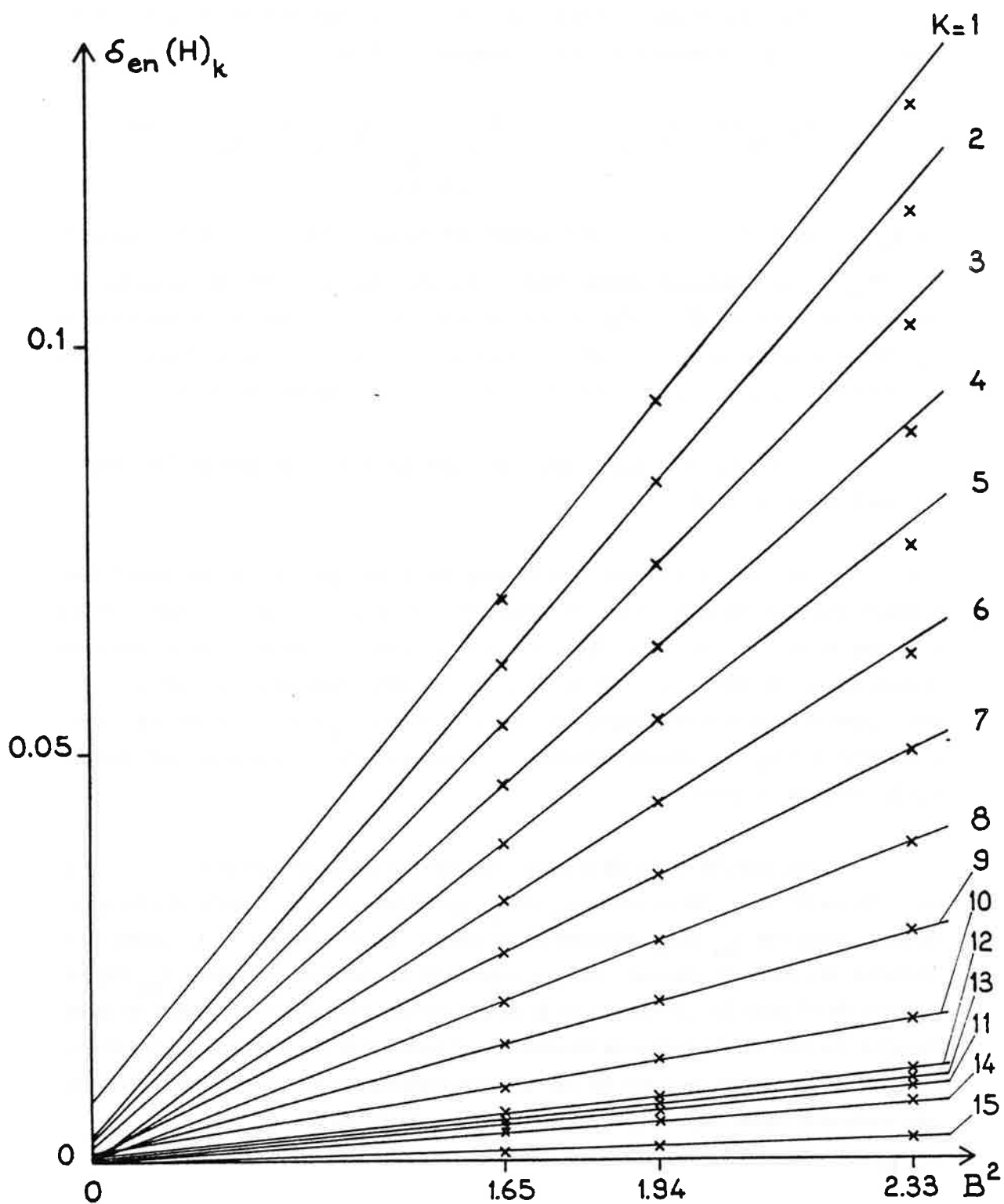


Figure IV.9 - Effets dus à l'interaction entre multiplets différents : modifications apportées aux énergies des niveaux du multiplet diamagnétique  $n = 30, M = 0$  de l'hydrogène (on a porté la quantité  $\delta_{en}(H)_K = [\Lambda_{en}(H)_{B \approx 0} - \Lambda_{en}(H)_B]_K$  en fonction de  $B^2$ )

Ces valeurs traduisent l'effet de mélange de  $n$  sur les vecteurs propres des états  $[\delta_{vp}]$  et sur les énergies  $[\delta_{en}]$ .

Pour une valeur de  $B$  non évanescence et au premier ordre de la théorie des perturbations on peut exprimer les vecteurs propres sous la forme

$$\phi_{n, \Lambda_K}(B) = \phi_{n, \Lambda_K}(B \simeq 0) + B^2 \sum_{\substack{(n', \Lambda_{K'}) \\ \neq (n, \Lambda_K)}} a_{n', \Lambda_{K'}} \phi_{n', \Lambda_{K'}}(B \simeq 0)$$

où  $\phi_{n, \Lambda_K}(B \simeq 0)$  désigne des états propres différents de l'opérateur  $\hat{\Lambda}$ . Les quantités  $\Lambda_{vp}(H)_K$ , valeurs moyennes de l'opérateur  $\Lambda$ , diffèrent donc des  $\Lambda(H)$  du diamagnétisme idéal par un terme en  $B^4$ . La figure IV.8 confirme ce résultat : on y a représenté l'écart  $\delta_{vp}(H)$  en fonction de  $B^4$  pour les 15 valeurs de  $K$  et l'on obtient un faisceau de droites pratiquement issues de l'origine. De plus, on constate que ces droites présentent :

- des pentes positives pour les états hauts du multiplet et décroissantes lorsque  $K$  passe de 1 à 11,

- des pentes négatives pour les états bas du multiplet et beaucoup plus faibles (facteur 100 sur l'échelle). Leur variation avec  $K$  n'est pas monotone. Ceci met en évidence le fait que les deux classes d'états du multiplet diamagnétique adoptent un comportement différent vis-à-vis de l'interaction entre multiplets différents. Enfin, remarquons que les valeurs et signes des pentes des droites  $\delta_{vp}(B^4)$  dépendent des valeurs et signes de  $\Lambda(H)_K$  pour chaque composante ; une proportionnalité directe ne peut pourtant pas être mise en évidence.

Au premier ordre de la théorie des perturbations, les énergies sont données à un terme en  $B^4$  près ; les quantités  $\Lambda_{en}(H)_K$ , grandeurs réduites à partir des énergies, diffèrent donc des  $\Lambda_{en}(H)_K$  diamagnétiques idéales par un terme en  $B^2$ . La figure IV.9 confirme là encore ce résultat : on y a représenté la variation de l'écart  $\delta_{en}(H)$  en fonction de  $B^2$  pour les 15 valeurs de  $K$  et l'on obtient un ensemble de droites issues de l'origine. Le fait que les pentes de ces droites sont positives et décroissantes avec  $K$  indique que l'effet de mélange de  $n$  sur les énergies des composantes du multiplet se traduit par une croissance moins rapide que celle donnée par la loi en  $B^2$ , ( $\delta_{en} = \Lambda_{en} B$  évan -  $\Lambda_{en} B$ ) ; cet effet est d'autant plus important que le niveau est plus excité.

Le comportement différent des deux classes d'états n'apparaît pas ici de manière aussi évidente que précédemment, cependant on remarque que les pentes des droites  $\delta_{en}(B^2)$  n'évolue pas de manière aussi régulière pour K passant de 11 à 15 que pour K passant de 1 à 10.

### I.3.b - Estimation de l'évolution de l'effet non coulombien lorsque B croît

Un tableau des valeurs  $\Lambda(\text{Li})_{K, B}$  similaire au tableau IV.4 a été dressé pour le lithium à partir des calculs de diagonalisation. Nous ne le présentons pas ici mais nous en déduisons les quantités

$$\delta_{vp}(\text{Li})_B = \Lambda_{vp}(\text{H})_B - \Lambda_{vp}(\text{Li})_B \quad (\text{IV.9})$$

pour chaque valeur de K, et pour les trois valeurs de B. En supposant les effets de coeur du lithium et les effets de mélange de n complètement découplés, les quantités  $\delta_{vp}(\text{Li})_B$  représentent une estimation de la répartition de l'interaction non coulombienne sur les vecteurs propres des états du multiplet impair  $n = 30, M = 0$ .

Les valeurs  $\delta_{vp}(\text{Li})_B$  sont données dans le tableau IV.6 et permettent de tracer les courbes de la figure IV.10.

On constate que chaque composante est de moins en moins sensible à l'effet non coulombien au fur et à mesure que B croît. Le multiplet impair du lithium a donc tendance à se comporter de manière de plus en plus hydrogénoïde.

Remarquons de plus que la composante  $K = 15$  présente le caractère non coulombien le plus élevé, ceci est à relier au fait que cette composante correspond à la "partie p" la plus importante, comme le montre la répartition des intensités observée.

L'analyse que nous venons de réaliser a permis de chiffrer des effets faibles qui sont des écarts au diamagnétisme idéal mais sur lesquels il était nécessaire de s'attarder. Seule une étude expérimentale systématique de l'évolution de la structure d'un multiplet diamagnétique (n, M fixés) en fonction de B pouvait permettre de mettre en évidence des effets aussi fins.

K	B=1.65T	B=1.94T	B=2.33T
1	0.0093	0.0056	0.0037
2	0.0116	0.0071	0.0041
3	0.0134	0.0075	0.0038
4	0.0125	0.0074	0.0034
5	0.0127	0.0070	0.0030
6	0.0127	0.0063	0.0026
7	0.0116	0.0055	0.0021
8	0.0096	0.0046	0.0018
9	0.0090	0.0038	0.0014
10	0.0084	0.0037	0.0018
11	0.0023	0.0001	$\approx 0$
12	0.0032	-0.0003	-0.0011
13	0.0029	-0.0015	-0.0020
14	-0.0020	-0.0069	-0.0051
15	-0.0116	-0.0506	-0.0197

tableau IV-6 : Estimation de la répartition de l'effet non coulombien sur les composantes du multiplet impair  $n=30$ ,  $M=0$ ,  $B$  du lithium, pour trois valeurs de  $B$ .  
La quantité portée est  $\delta_{vp}(Li)_k = \Lambda_{vp}(H)_B - \Lambda_{vp}(Li)_B$



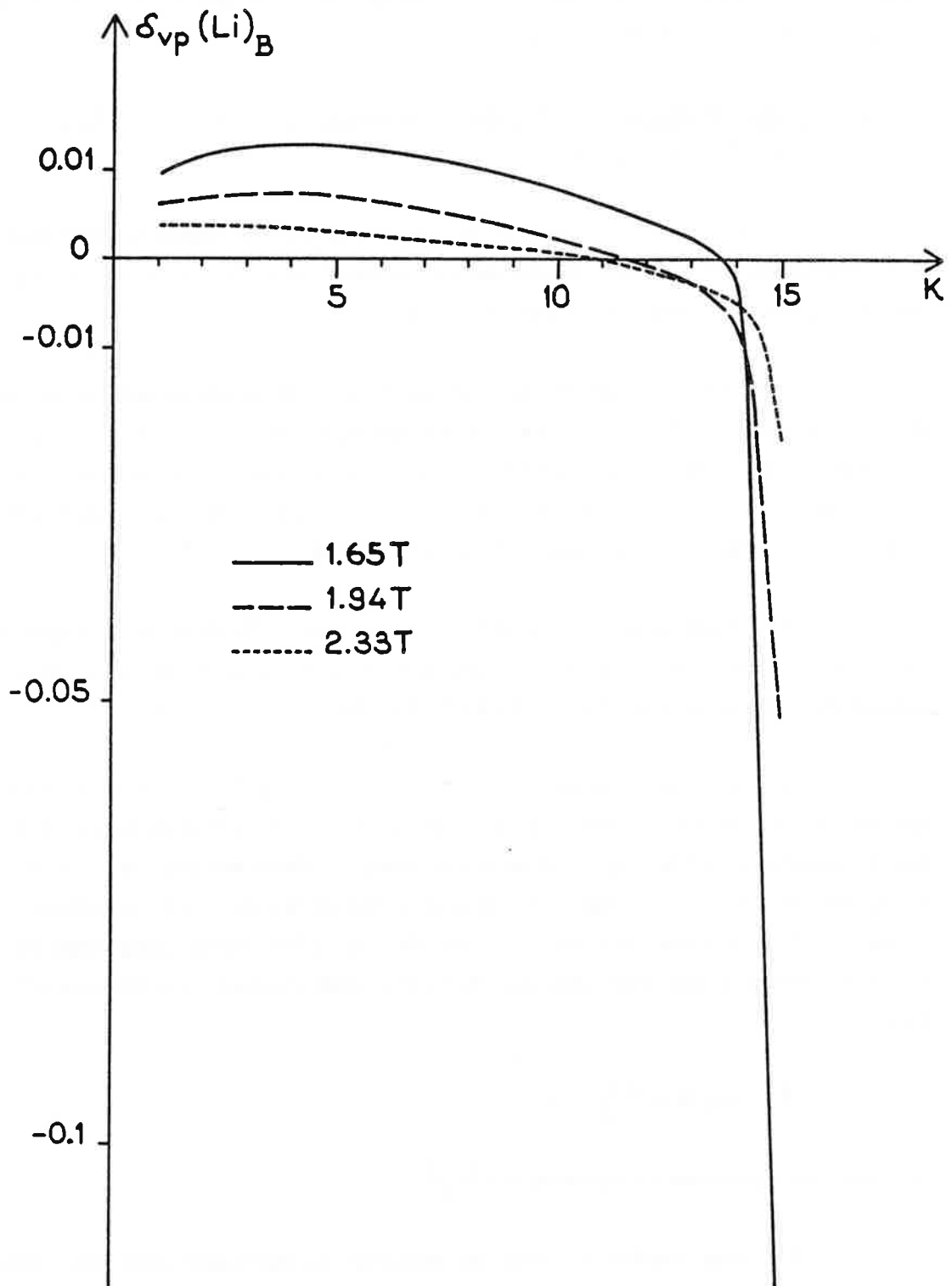


Figure IV.10 - Estimation de la répartition de l'effet non coulombien pour chaque composante du multiplet impair  $n = 30$ ,  $M = 0$ , B du lithium

Nous allons maintenant examiner une série de multiplets diamagnétiques impairs du lithium correspondant à des valeurs de  $n$  successives et obtenus pour  $B = 2,33$  T, ( $n = 30, n = 31, n = 32$ ).

I.4 - Multiplets diamagnétiques impairs successifs  $n = 30, n = 31, n = 32, M = 0,$   
 $B = 2,33$  T du lithium

La figure IV.11 représente le spectre expérimental réalisé en polarisation  $\pi$  et correspondant aux multiplets diamagnétiques successifs  $n = 30, n = 31, n = 32$  impairs du lithium pour un champ magnétique de 2,33 T.

On atteint ici une région du diagramme (E, B) située au-delà de la limite des champs faibles ( $\gamma^2 n^7 \simeq 3$ ). La distance qui sépare les multiplets consécutifs est inférieure à leur extension, et le multiplet  $n = 33$  jouxte directement le multiplet  $n = 32$ . Nous allons montrer dans le premier paragraphe (§ I.4.a) que le caractère fondamental de la structure diamagnétique est conservé dans ces conditions.

Le deuxième paragraphe (§ I.4.b) est consacré à l'analyse fine de l'écart à la structure diamagnétique idéale, dû aux effets de mélange de  $n$ , les effets de coeur du lithium étant négligeables pour  $B = 2,33$  T (Cf. § I.3.b).

Les multiplets impairs  $n = 30$  et  $31, M = 0, B = 2,33$  T du lithium comprennent 15 composantes alors que le multiplet  $n = 32, M = 0$  en comporte 16. Pour étudier quelque grandeur que ce soit (écarts en énergie, valeurs des grandeurs réduites  $\lambda$ , évaluation des effets de mélange de  $n$ ), on ne peut plus se référer, comme précédemment, au numéro K de la composante. On peut cependant identifier chaque composante par la valeur de l'entier  $k$ , qui intervient dans la règle de quantification semi-classique (Ch. II § I.4)

$$\oint L_{\perp}(\theta) d\theta = \left(\frac{k + \frac{1}{2}}{n}\right) \pi$$

et référer toute grandeur à la quantité  $x = \frac{k + \frac{1}{2}}{n}$ .

Les états impairs du haut du multiplet correspondent alors aux valeurs impaires de  $k$  :  $k = 1, 3, 5, 7$  ordonnés par énergie décroissante ; les états impairs du bas du multiplet correspondent, quant à eux, aux valeurs successives  $k = 0, 1, 2, 3$  classés par énergie croissante.

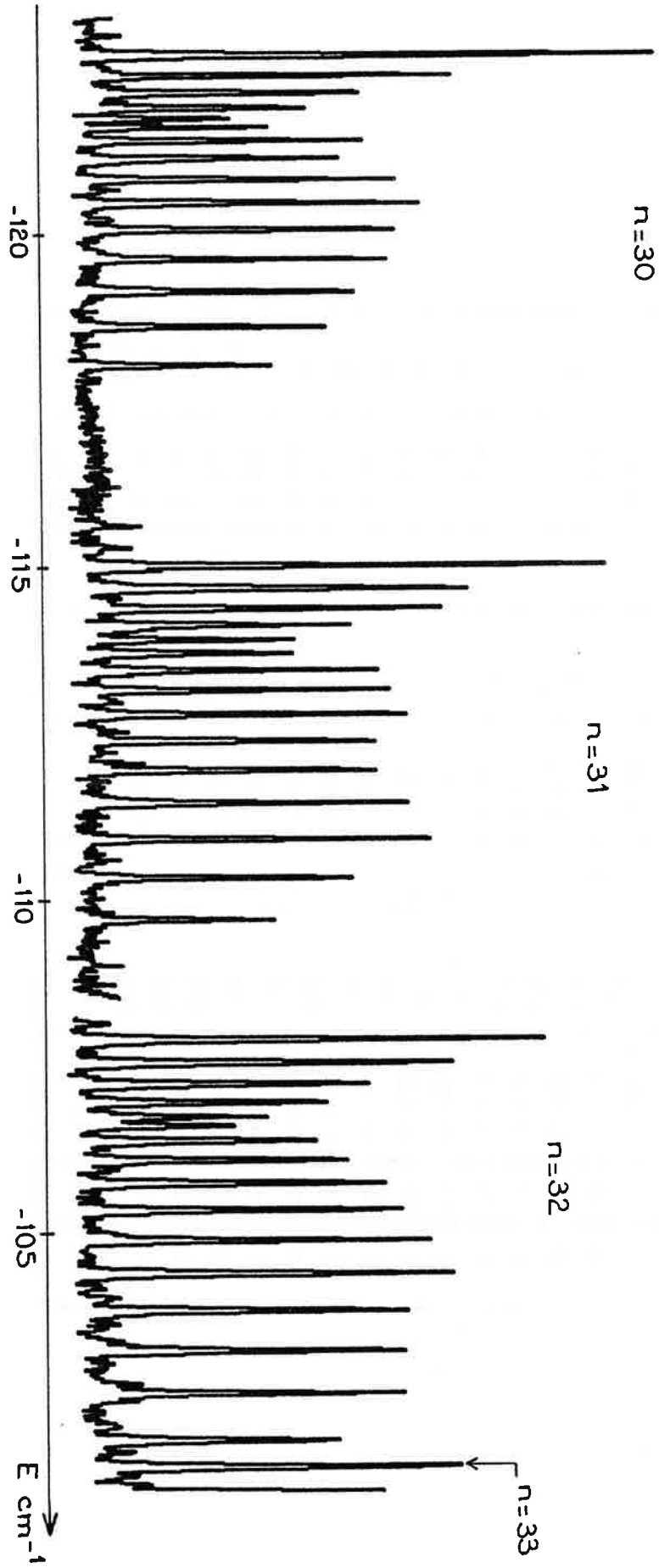


Figure IV.11 - Spectre expérimental réalisé en polarisation  $\pi$  à  $B = 2.33 \text{ T}$  et montrant trois multiplets successifs

K	n = 30			n = 31			n = 32		
	k	x	$\Delta E_{mk}^{exp}$	k	x	$\Delta E_{mk}$	k	x	$\Delta E_{mk}$
1	1	0.050	584	1	0.048	630	1	0.047	705
2	3	0.117	537	3	0.112	582	3	0.109	639
3	5	0.183	487	5	0.177	544	5	0.172	603
4	7	0.250	443	7	0.242	488	7	0.234	555
5	9	0.317	400	9	0.306	443	9	0.297	500
6	11	0.383	360	11	0.371	401	11	0.359	455
7	13	0.450	308	13	0.435	364	13	0.422	403
8	15	0.517	273	15	0.500	297	15	0.484	346
9	17	0.583	202	17	0.565	257	17	0.547	292
10	19	0.650	132	19	0.629	201	19	0.609	233
11	4	0.700	159	4	0.710	222	21	0.672	133
12	3	0.766	224	3	0.774	249	4	0.719	216
13	2	0.833	259	2	0.839	305	3	0.781	272
14	1	0.900	305	1	0.903	344	2	0.844	324
15	0	0.966	—	0	0.968	—	1	0.906	350
16	—	—	—	—	—	—	0	0.969	—

tableau IV-7 : Ecart en énergie entre composantes des multiplets n, M=0  
 B=2.33T du lithium  
 (k et x sont définis au § I-4)

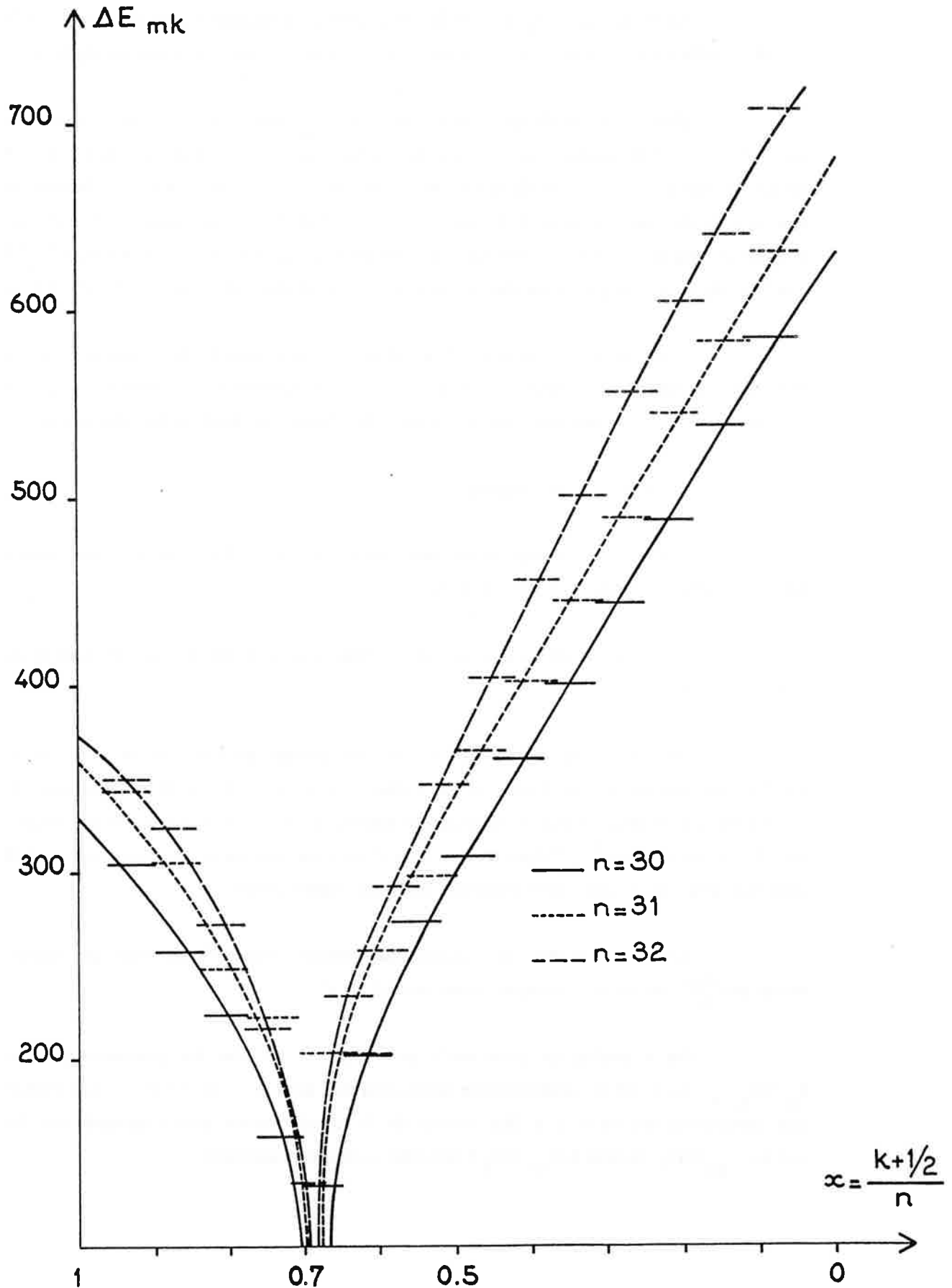


Figure IV.12 - Evolution des écarts expérimentaux entre composantes du multiplet impair  $n$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2.33$  T du lithium, pour trois valeurs successives de  $n$  (la définition de l'abscisse  $x$  est donnée au ch. IV § 1.4)

Rappelons que  $\int_C L_{\perp}(\theta) d\theta$  représente dans l'espace des phases  $[\theta, L_{\perp}(\theta)]$  une aire définie par le contour C. La totalité de l'aire de l'espace des phases est égale à  $\pi$ .

Cette aire totale est décrite par les  $N_{III}$  états de la classe III (haut du multiplet), indépendamment de leur parité, et par les  $N_I = N_{II}$  états des classes I et II dégénérés deux à deux (bas du multiplet). Ceci suggère de caractériser les niveaux du haut par la grandeur  $x$  et ceux du bas par la grandeur  $(1 - 2x)$ , on obtient ainsi une abscisse qui varie de 0 à 1. La jonction entre les deux tronçons s'opère pour  $x = x_0 = \frac{\pi - \theta_0}{\pi} = 0,704$ , où  $\theta_0$  est l'angle au sommet du double cône  $\Omega$ , défini par  $\cotg \theta_0 = 2$ , (Ch. I, § I).

L'intérêt de ce procédé est qu'il permet de comparer des données obtenues expérimentalement ou par calcul, pour des multiplets de valeurs de  $n$  différentes. Il aurait pu être utilisé dans les paragraphes précédents mais n'aurait pas modifié les conclusions.

#### I.4.a - Ecart entre composantes

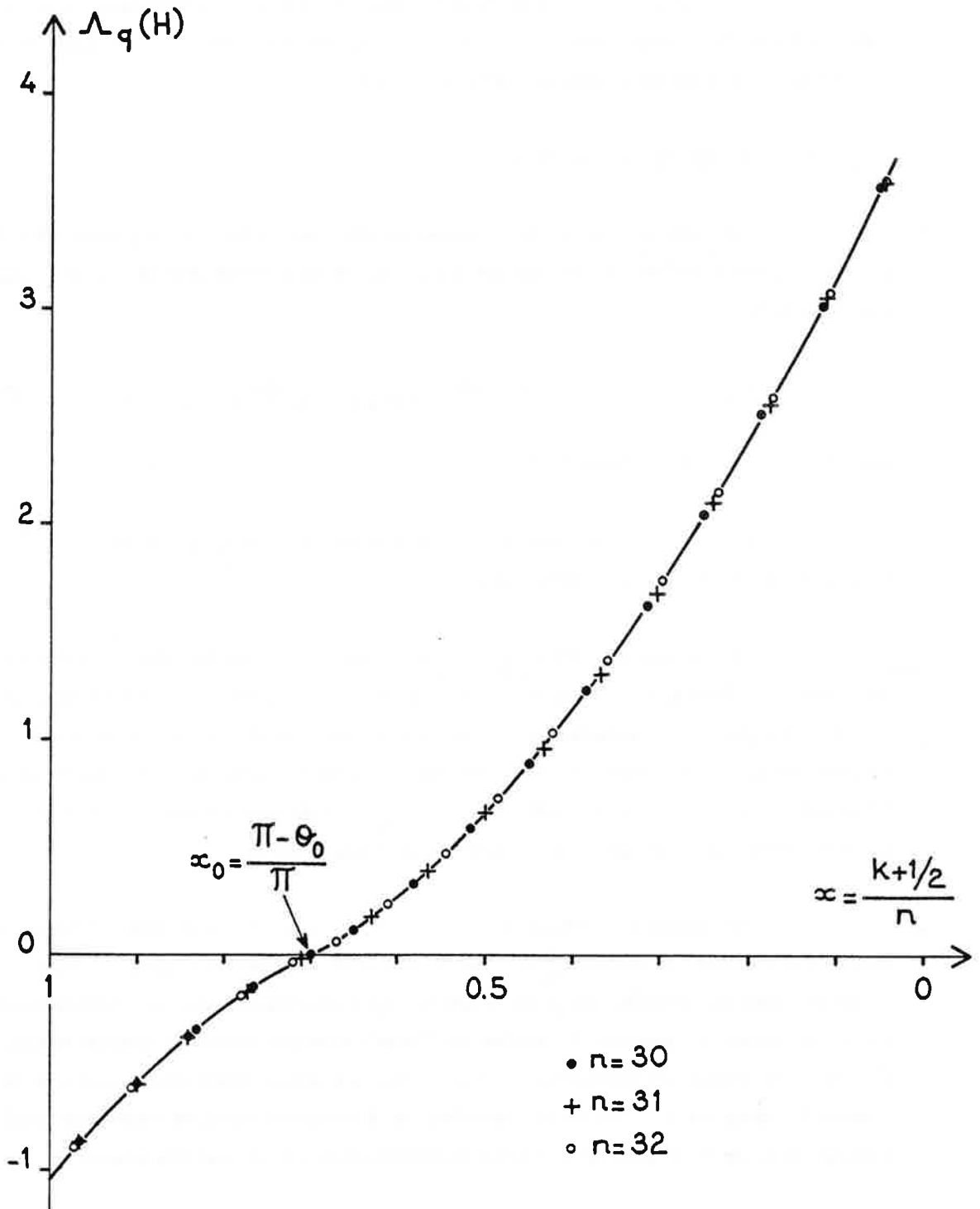
Les écarts en énergie entre composantes successives d'un multiplet sont donnés dans le tableau IV.7 pour  $n = 30, 31$  et  $32$ .

Ces valeurs sont expérimentales, mais sont confirmées par les calculs de diagonalisation.

Sur la figure IV.12, ces valeurs sont portées en fonction de l'abscisse  $x$ , définie précédemment. Les trois courbes obtenues pour  $n = 30, 31$  et  $32$  présentent le point singulier caractéristique de la structure diamagnétique pour une abscisse très voisine de 0,7, valeur de  $x_0 = \frac{\pi - \theta_0}{\pi}$ . Ceci montre donc l'indépendance en  $n$ , donc en énergie de la condition aux limites régissant l'existence des deux classes d'états.

Les trois courbes sont approximativement homothétiques dans un rapport voisin de  $(\frac{n_2}{n_1})^3$ , les écarts diamagnétiques variant en  $n^3$ .

On a profité de cette étude pour calculer de plus les grandeurs réduites  $\Lambda_q(H)_{n, K}$  issues de la quantification semi-classique pour  $n = 30, 31$  et  $32$ . Les valeurs sont complétées quand il y a lieu (limite de la quantification semi-classique) par les valeurs  $\Lambda_{en}(H)_K$  (égales à  $\Lambda_{vp}(H)_K$ ) calculées à champ évanescent.



**Figure IV.13** - Unicité de la structure du multiplet diamagnétique à la limite des champs faibles (définition de  $\Lambda_q(H)$  : ch IV § préliminaire ; définition de l'abscisse  $x$  : ch IV § I.4)

La figure IV.13 rassemble ces valeurs en fonction de l'abscisse  $x$  précédemment définie. La courbe unique qui les porte s'annule à la valeur  $x_0$  de jonction. Elle prouve donc l'unicité de la structure diamagnétique.

#### I.4.b - Effets de mélange de $n$

Cette étude procède de la même manière que celle du paragraphe I.3.b. Elle consiste à estimer l'effet de mélange de  $n$  sur chaque composante d'un multiplet  $n$ , par le calcul de la quantité :

$$\delta_{vp} (H)_{n, B = 2,33 \text{ T}} = \Lambda (H)_{n, B \text{ évan}} - \Lambda_{vp} (H)_{n, B = 2,33 \text{ T}} \quad (\text{IV.10})$$

pour  $n = 30, 31$  et  $32$  (tableau IV.8).

On se limite ici aux valeurs moyennes de l'opérateur  $\hat{\Lambda}$  sur les vecteurs propres issus des calculs de diagonalisation.

Les valeurs  $\delta_{vp} (H)_{n, B = 2,33 \text{ T}}$  sont portées en fonction de l'abscisse  $x$ , précédemment choisie, sur la figure IV.14. Il en résulte un comportement différent vis-à-vis de l'interaction de mélange de  $n$  pour les niveaux hauts et bas du multiplet : les niveaux hauts  $y$  sont beaucoup plus sensibles et d'autant plus que l'on considère une composante plus excitée et les quantités  $\delta_{vp} (H)_{n, B = 2,33 \text{ T}}$  sont du même signe que les grandeurs  $\Lambda_K$ . Ces conclusions sont similaires à celles du paragraphe I.3.b.

Les courbes obtenues pour  $n = 30, 31$  et  $32$  sont approximativement homothétiques dans un rapport  $(\frac{n_2}{n_1})^\alpha$  avec  $\alpha$  voisin de la valeur 14. Qualitativement, le terme correctif du premier ordre de la théorie des perturbations, sur les vecteurs propres est proportionnel à l'élément de matrice de l'hamiltonien perturbateur diamagnétique, en  $n^4$ , et inversement proportionnel à l'écart  $\Delta E$  d'énergie entre deux niveaux de  $n$  consécutifs, donc en  $n^{-3}$ . La valeur moyenne de  $\hat{\Lambda}$  comporte alors un terme correctif de mélange de  $n$ , en  $(n^7)^2$  donc en  $n^{14}$ . C'est approximativement ce que l'on trouve ici.

#### Remarque :

Nous avons montré au paragraphe I.3.b que l'effet non coulombien pouvait être considéré comme négligeable pour le multiplet diamagnétique impair  $n = 30, M = 0$ .  $B = 2,33 \text{ T}$  du lithium. Quand  $n$  croît à  $B$  donné, il tend à décroître encore, nous ne ferons donc pas ici d'estimation qualitative de ce phénomène.



K	n = 30		n = 31		n = 32	
	$\frac{k + \frac{1}{2}}{n}$	$\delta_{vp} \text{ (H)}$	$\frac{k + \frac{1}{2}}{n}$	$\delta_{vp} \text{ (H)}$	$\frac{k + \frac{1}{2}}{n}$	$\delta_{vp} \text{ (H)}$
1	0.05	0.3124	0.048	0.4807	0.047	0.6936
2	0.117	0.2323	0.112	0.3615	0.109	0.5323
3	0.183	0.1679	0.177	0.2646	0.172	0.3986
4	0.25	0.1170	0.242	0.1871	0.234	0.2894
5	0.317	0.0777	0.306	0.1269	0.297	0.2020
6	0.383	0.0485	0.371	0.0813	0.359	0.1340
7	0.45	0.0277	0.435	0.0484	0.422	0.0829
8	0.517	0.0139	0.5	0.0257	0.484	0.0466
9	0.583	0.0057	0.565	0.0115	0.547	0.0226
10	0.65	0.0016	0.629	0.0036	0.609	0.0085
11	0.7	0.0001	0.710	-0.0010	0.672	0.0020
12	0.766	-0.0010	0.774	-0.0014	0.719	-0.0010
13	0.833	-0.0012	0.839	-0.0019	0.781	-0.0017
14	0.9	-0.0009	0.903	-0.0015	0.844	-0.0030
15	0.966	-0.0004	0.968	-0.0005	0.906	-0.0022
16					0.969	-0.0007

tableau IV-8 : Répartition de l'effet de mélange de n sur les vecteurs propres des états du multiplet impair n, M=0, B=2,3T du Lithium

$$\delta_{vp} \text{ (H)} = A_{vp} \text{ (H)}_{B=0} - A_{vp} \text{ (H)}_B.$$

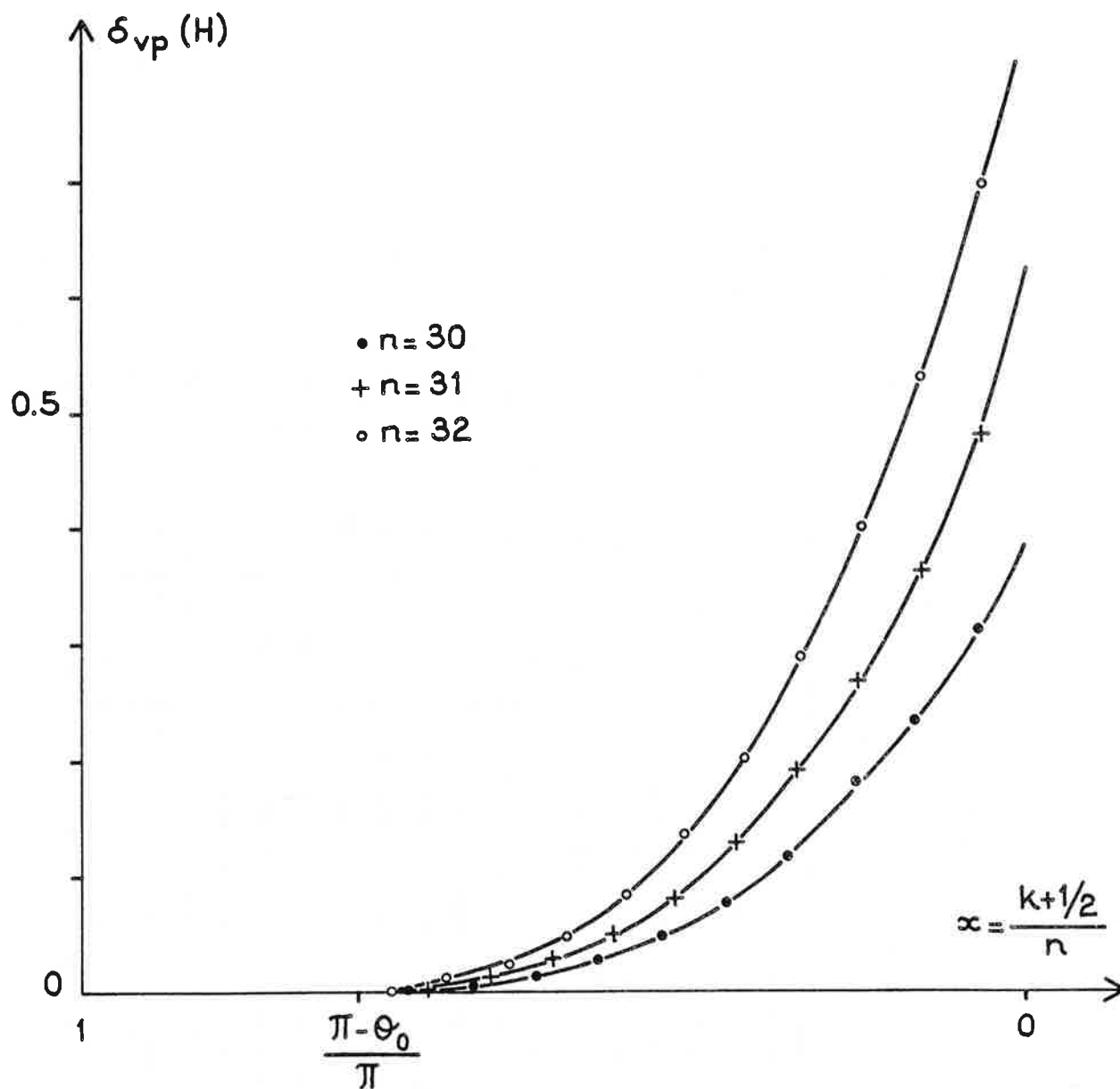


Figure IV.14 - Répartition de l'effet de mélange de  $n$  sur les vecteurs propres des états du multiplet  $n$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2.33 \text{ T}$

Nous allons considérer maintenant un domaine d'énergie et de champ magnétique beaucoup plus vaste où évoluent plusieurs multiplets consécutifs impairs  $M = 0$  du lithium sous l'action d'un champ magnétique croissant.

### I.5 - Diagramme (énergie - champ magnétique) en polarisation $\pi$

Avec les différents enregistrements effectués en polarisation  $\pi$ , nous avons tracé le diagramme de la figure IV.15 qui représente l'énergie des niveaux en fonction du carré du champ magnétique.

Les courbes empiriques qui permettent de suivre un niveau nommé  $|n, K\rangle$  à la limite des champs faibles, sont approximativement des droites. Les droites  $E_{n, K}(B^2)$  pour les différentes composantes  $K$  d'un même multiplet  $n$  se croisent toutes au même endroit du diagramme en champ magnétique nul. Ce point correspond approximativement à l'énergie du niveau  $n$  pour l'atome d'hydrogène isolé. Le comportement diamagnétique de l'énergie des niveaux impairs du lithium est donc quasi-hydrogénoïde. Nous avons déjà mis en évidence ce fait, en particulier dans l'étude quantitative de la répartition de l'effet non coulombien sur les composantes des multiplets obtenus à différentes valeurs de  $B$  (§ I.6.c.β).

On constate que les multiplets s'interpénètrent sans qu'il y ait de modification fondamentale dans l'évolution de l'énergie des niveaux en fonction de  $B^2$ . L'effet de mélange de  $n$  se traduit sur les énergies, par une légère courbure vers le bas des courbes empiriques ; ce décalage avait déjà été révélé lors de l'étude quantitative du paragraphe I.6.c.α. Il est alors justifié de nommer les niveaux par continuité adiabatique avec la région de champs faibles. La pente des droites empiriques de la figure IV.15 est proportionnelle à la valeur moyenne de  $\rho^2$  ( $\rho$  projection du rayon vecteur sur le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$ ) dans l'état  $K$  et donne ici une indication sur la localisation de "l'état  $K$ ". On peut alors conclure à l'extension de la fonction d'onde des états bas le long de l'axe  $Oz$  du champ magnétique et à la localisation plus proche du plan  $z = 0$  pour les états hauts.

Pour terminer ce paragraphe, il nous a semblé intéressant d'étudier le spectre expérimental obtenu en polarisation  $\pi$  à  $B = 3,502$  T dans la région d'énergie située entre  $-115 \text{ cm}^{-1}$  et  $-102 \text{ cm}^{-1}$  (verticale encadrée sur la figure IV.15). Les multiplets  $n = 30, 31$  et  $32$  se recouvrent déjà largement, nous pouvons cependant nommer chaque composante par continuité adiabatique avec la région de champ faible. Ceci permet d'isoler dans le spectre expérimental (figure IV.16) les quinze composantes issues de la structure diamagnétique impaire  $n = 31, M = 0, B$  (raies grisées de la figure IV.16). La répartition

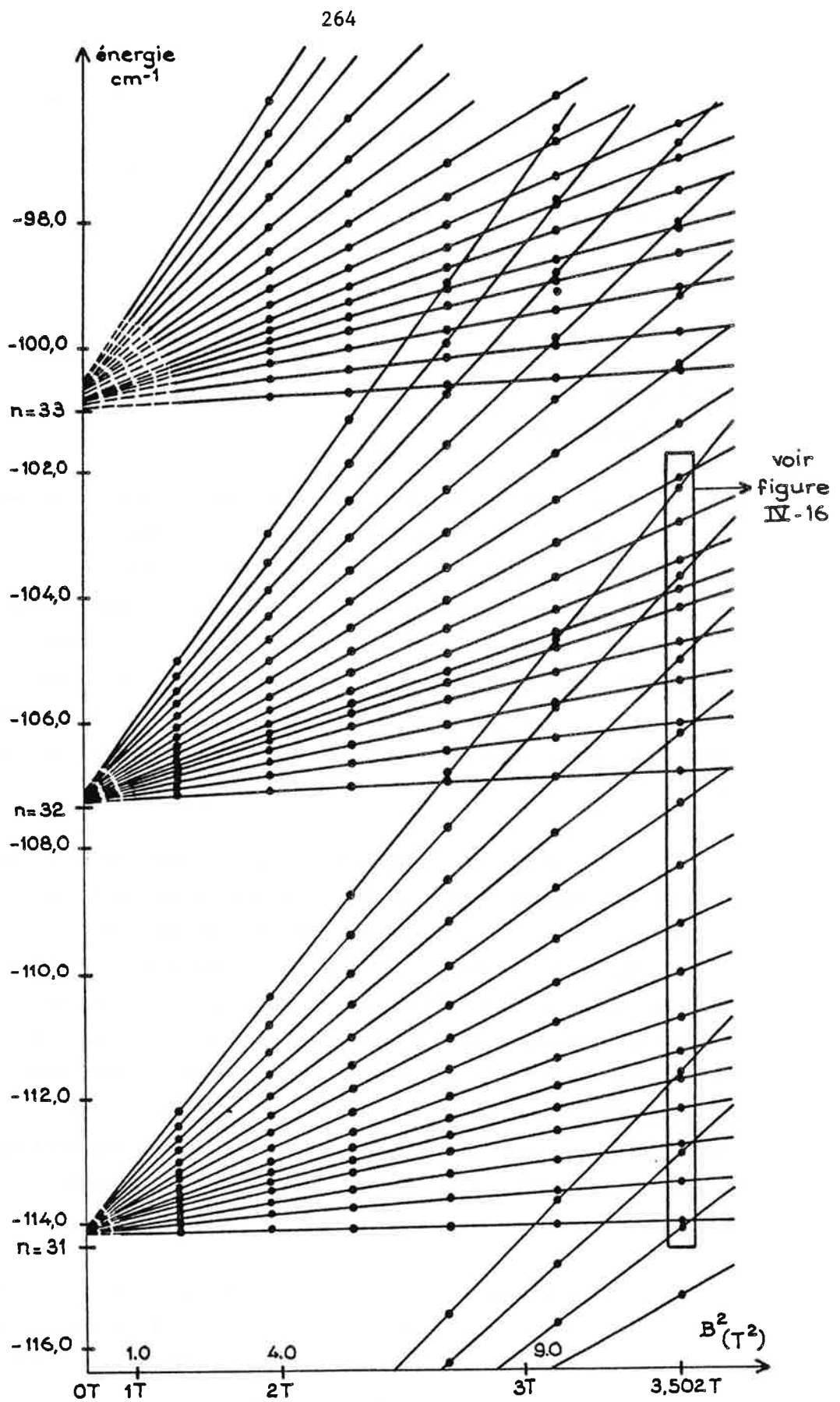


Figure IV.15 - Diagramme des niveaux d'énergie en fonction du carré du champ magnétique en polarisation  $\pi$  ; les points indiqués sont les points expérimentaux

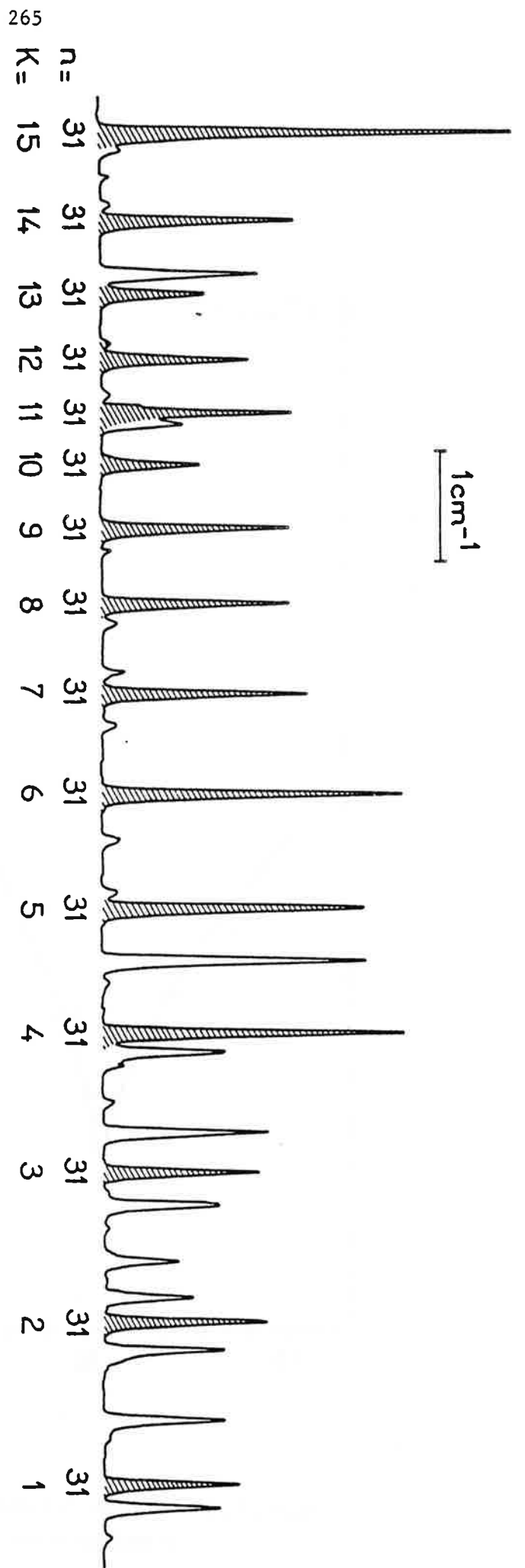
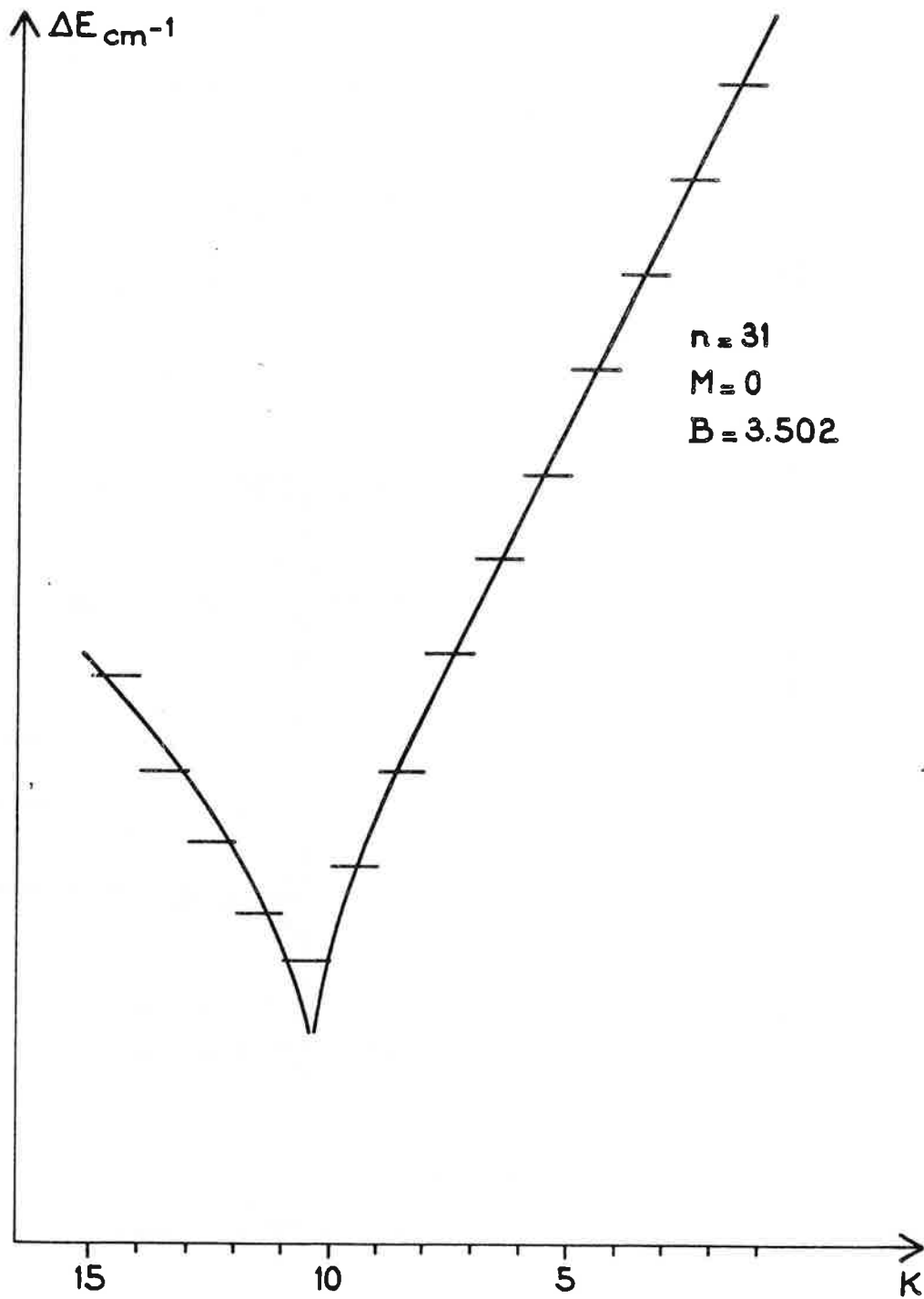


Figure IV.16 - Spectre expérimental réalisé en polarisation  $\pi$  pour  $B = 3.502$  T



**Figure IV.17** - Evolution de l'écart entre raies notées  $n = 31$  K, du spectre expérimental réalisé en polarisation  $\pi$  à  $B = 3.502$  T

d'intensité parmi ces composantes est modifiée par rapport à celle rencontrée dans le cas d'un multiplet bien isolé. Ce phénomène résulte d'effet d'interférences entre les intensités de composantes de multiplets successifs qui s'anticroisent, c'est donc un effet de mélange de  $n$ .

Cependant, il est remarquable que la structure diamagnétique, en ce qui concerne les écarts entre raies est conservée comme le montre la figure IV.17 où l'on retrouve le point singulier habituel situé entre les composantes  $K = 10$  et  $11$ .

Ceci tend à prouver que les caractéristiques de la structure en énergie dans un multiplet diamagnétique, se conservent bien au-delà de la limite des champs faibles et même existent encore quand les multiplets de  $n$  successifs se recouvrent.

#### I.6 - Structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 1$ , $B = 1,94$ T du lithium

Le spectre expérimental du multiplet diamagnétique impair  $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $B = 1,94$  T du lithium est reproduit sur la figure IV.18.a.

Comme nous l'avons déjà signalé, il correspond à la superposition de deux spectres identiques décalés en énergie de la quantité  $\hbar\omega_c$  ( $\omega_c$  fréquence cyclotron). La demi-somme de ces deux spectres permet de supprimer le terme paramagnétique, on obtient alors le diagramme de la figure IV.18.b.

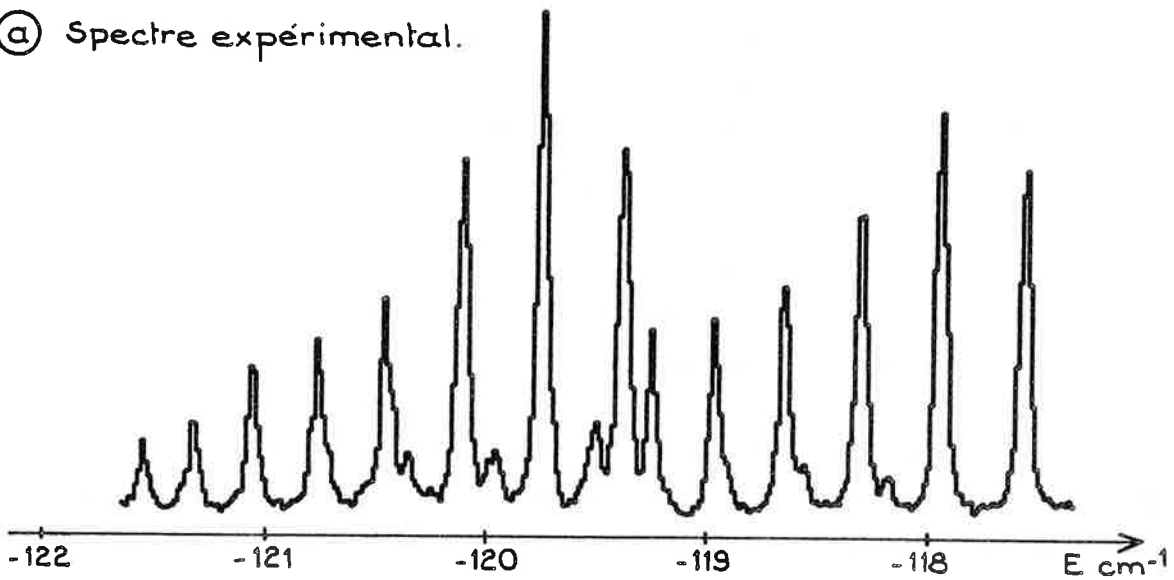
La répartition des forces d'oscillateur parmi les composantes du multiplet est telle que seulement dix composantes parmi les 15 existant a priori ont une intensité suffisante pour être observables.

Le calcul de diagonalisation (figure IV.18.c) confirme les énergies absolues des raies observées, leur intensité et indique qu'elles correspondent aux niveaux les plus hauts du multiplet, d'où la numérotation  $K = 1, 2$  à  $10$ .

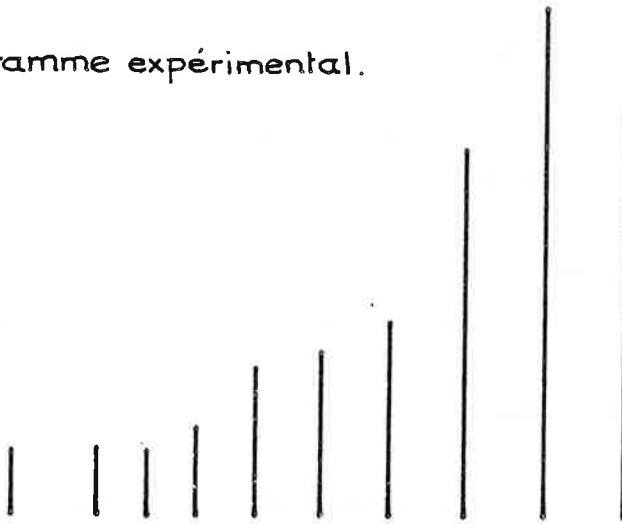
Comme précédemment nous nous intéressons ici à un certain nombre de propriétés de ce spectre :

. variation des écarts entre composantes à relier au signe de la grandeur réduite  $\Lambda$ ,

(a) Spectre expérimental.



(b) Diagramme expérimental.



(c) Diagramme calculé.

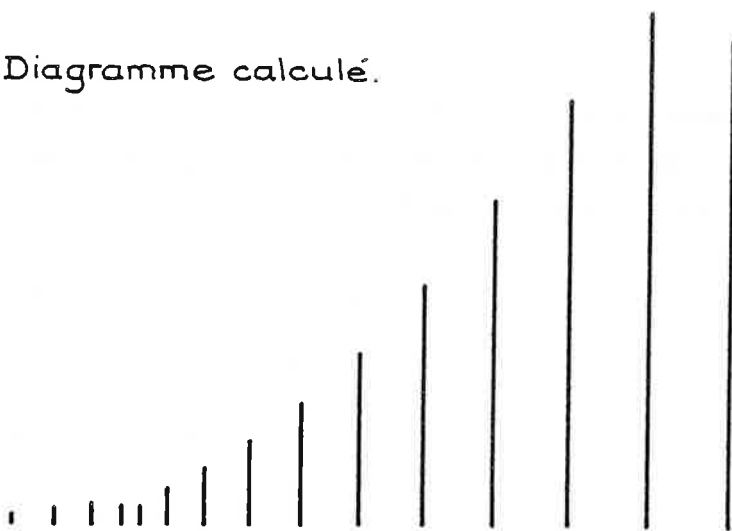


Figure IV.18 - Multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $|M| = 1$ ,  $B = 1.94$  T du lithium

a - Spectre expérimental : observation des spectres  $M = + 1$  et  $M = - 1$

b - Diagramme expérimental obtenu en éliminant la contribution du terme paramagnétique

c - Diagramme théorique



- . répartition des forces d'oscillateur par comparaison avec l'hydrogène,
- . évolution de la structure pour des champs magnétiques croissants.

#### I.6.a - Etude des écarts entre composantes

Les écarts en énergie entre composantes successives sont regroupés dans la colonne a du tableau IV.9, et portés sur le diagramme de la figure IV.19, affectés de leur barre d'erreur estimée à 8 mK. Ces données sont confirmées et complétées par le calcul de diagonalisation (colonne b) réalisé pour le lithium. L'écart entre composantes successives subit une variation très analogue à celle observée dans le cas  $M = 0$  (Ch. IV § I.2) : décroissance pour  $K$  variant de 15 à 11 puis croissance pour  $K$  variant de 11 à 1. Cette évolution est matérialisée par la courbe en trait plein de la figure IV.16. Elle présente un point singulier au passage  $K = 12 - K = -11$ .

Le tracé analogue, obtenu à partir des valeurs calculées pour l'hydrogène est présenté sur la même figure en traits pointillés. Il ne s'écarte de la courbe du lithium que pour les valeurs les plus faibles de  $K$ , correspondant à des niveaux très affectés par les effets de coeur, comme nous le montrerons plus loin.

Tout comme dans le cas des spectres  $\pi$ , ce point singulier est dû à l'interaction diamagnétique et est caractéristique de l'existence de deux types d'états, dépendant du signe de  $\Lambda$ , comme le montrent le tableau IV.9 et la figure IV.19. Sur cette dernière, les grandeurs portées sont les  $\Lambda_q$  (H) (colonne d tableau IV.9) obtenues par quantification semi-classique et confirmées, sauf pour les plus faibles en module d'entre elles, par le calcul de diagonalisation réalisé sur l'hydrogène à champ évanescent (colonne e tableau IV.9). Ces valeurs sont affectées d'une barre d'erreur correspondant à l'écart maximal entre  $\Lambda_q$  (H) et  $\Lambda_{vp, en}$  (H, Li) calculés à  $B = 1,94$  T (colonnes f, g, h).

#### I.6.b - Répartition des forces d'oscillateur parmi les composantes du multiplet diamagnétique impair $n = 30$ , $M = 1$ , $B = 1,94$ T

Comme nous l'avons déjà signalé, la répartition particulière des forces d'oscillateur, observée dans le spectre expérimental, est pleinement confirmée par le calcul de diagonalisation réalisé sur le lithium.

K	écarts moyens obs.	écarts calculés Li	écarts calculés H	$\Lambda_q$ (H)	$\Lambda_{vp}$ (H) B=0T	$\Lambda_{vp}$ (H) 1,94T	$\Lambda_{en}$ (H) 1,94T	$\Lambda_{vp}$ (Li) 1,94T
1	373±8	376	421	3.8477	3.8468	3.6633	3.7488	3.5976
2	361±8	363	390	3.2816	3.2806	3.1433	3.1925	3.1401
3	341±8	341	361	2.7555	2.7545	2.6545	2.6764	2.6678
4	312±8	316	329	2.2695	2.2685	2.1980	2.2005	2.2133
5	299±8	290	300	1.8240	1.8230	1.7752	1.7648	1.7880
6	263±8	262	268	1.4191	1.4179	1.3873	1.3694	1.3969
7	241±8	232	238	1.0549	1.0539	1.0356	1.0145	1.0424
8	219±8	202	206	0.7324	0.7314	0.7216	0.7006	0.7262
9		168	171	0.4530	0.4518	0.4473	0.4287	0.4503
10		122	124	0.2188	0.2180	0.2165	0.2021	0.2183
11		85	85	0.0385	0.0464	0.0461	0.0381	0.0469
12		133	133	-0.0568	-0.0668	-0.0665	-0.0740	-0.0654
13		167	167	-0.2387	-0.2415	-0.2410	-0.2495	-0.2399
14		190	192	-0.4619	-0.4643	-0.4637	-0.4705	-0.4630
15				-0.7178	-0.7199	-0.7197	-0.7234	-0.7193

tableau IV-9 : Données expérimentales et calculées relatives au multiplet diamagnétique impair n=30, M=1, B=1,94T.

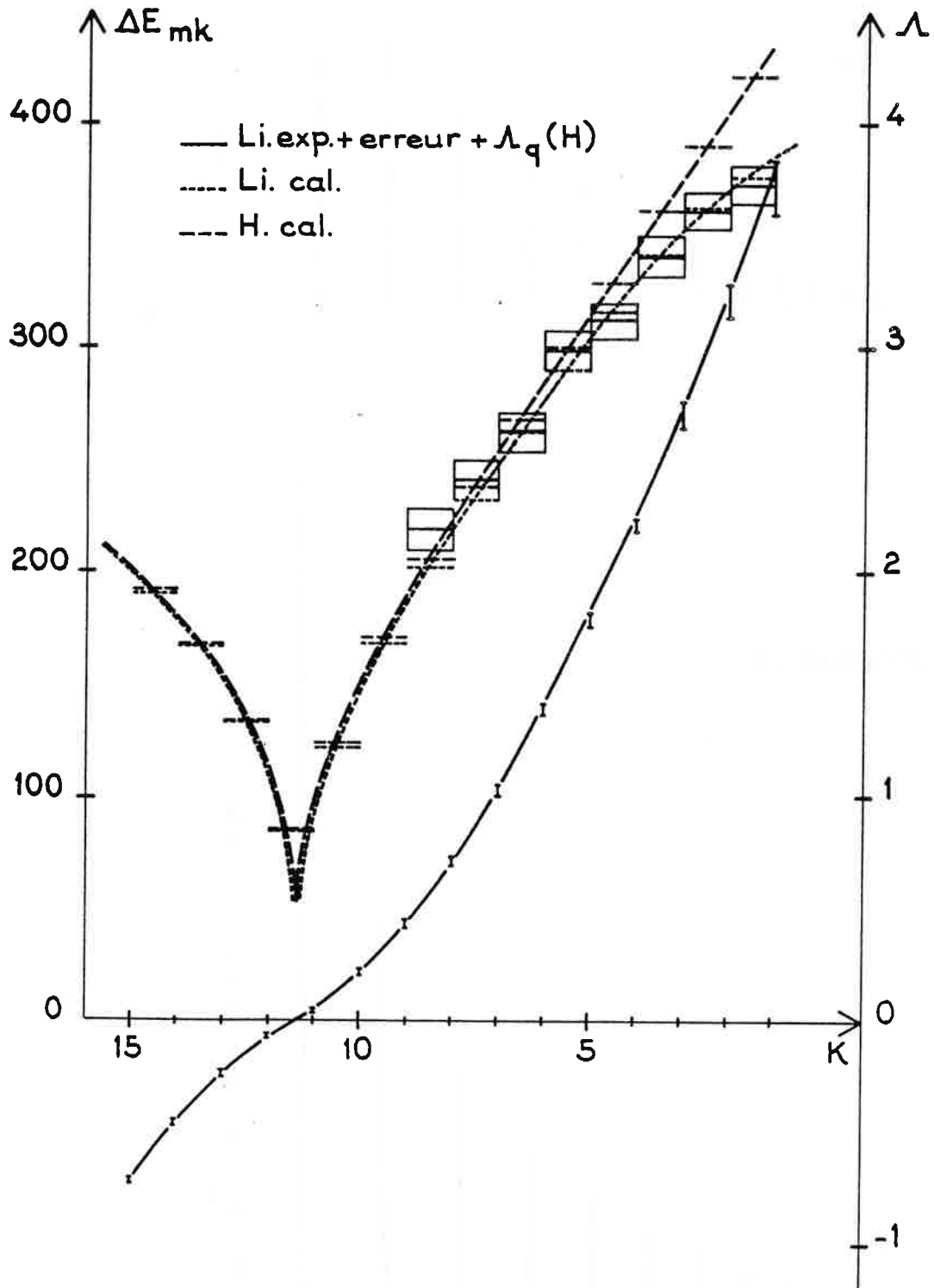


Figure IV.19 - Variation de l'écart entre composantes du multiplet diamagnétique  
 $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $B = 1.94$  T. Mise en évidence du changement de  
 signe de  $\Lambda$  au passage  $K = 11$ ,  $K = 12$

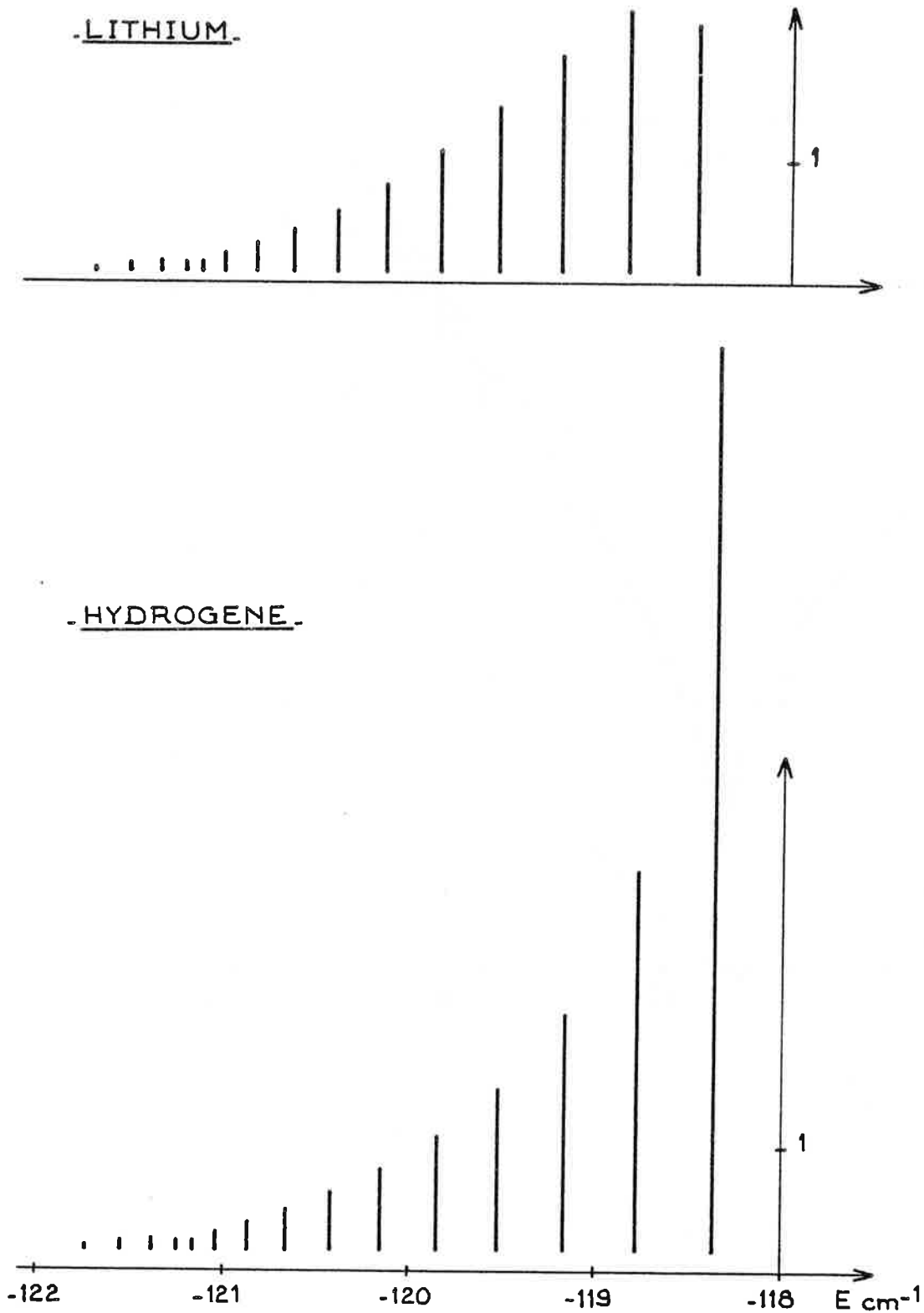


Figure IV.20 - Comparaison de la répartition des forces d'oscillateur entre les composantes des multiplets diamagnétiques  $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $B = 1.94$  T du lithium et de l'hydrogène

Sur la figure IV.20, cette répartition d'intensité est comparée à celle obtenue par le calcul pour l'atome d'hydrogène. Si l'allure générale est identique, il est à noter que la raie  $K = 1$  est pour l'hydrogène environ quatre fois plus intense et que la décroissance des intensités des composantes successives  $K = 2, 3, 4 \dots$  etc est plus prononcée dans le cas de l'hydrogène. Les effets de cœur du lithium sont responsables de ces phénomènes, et nous reviendrons sur ce point (§ I.6.c). Néanmoins on constate que l'interaction non coulombienne affecte principalement les niveaux les plus excités contrairement au cas  $M = 0$ .

#### I.6.c - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique impair $n = 30, M = 1$ du lithium quand B croît

Le multiplet diamagnétique impair  $n = 30, M = 1$  du lithium, obtenu expérimentalement pour  $B = 2,33$  T est présenté sur la figure IV.21, en comparaison avec le multiplet qui vient d'être décrit.

L'allure générale de la répartition des intensités est conservée, et l'étude des écarts expérimentaux et calculés, entre raies, conduirait au point singulier caractéristique du diamagnétisme. Nous n'entrerons donc pas plus avant dans des considérations générales.

Néanmoins, nous allons consacrer la fin de ce paragraphe à une analyse quantitative analogue à celle réalisée au paragraphe I.3 et destinée à évaluer les effets de  $n$ -mixing et les effets de cœur présents dans les deux spectres obtenus en polarisation  $\sigma$  pour  $B = 1,94$  T et  $B = 2,33$  T.

##### $\alpha$ - Estimation de l'effet de mélange de $n$

Une estimation quantitative de l'effet de mélange de  $n$  peut être obtenue à partir des grandeurs  $\Lambda_{KB}$  relatives à l'hydrogène.

Les quantités  $\delta_{vp}(H) = \Lambda_{vp}(H)_B \text{ évan} - \Lambda_{vp}(H)_B$ , calculées pour  $B = 1,94$  T et  $B = 2,33$  T (colonnes a et b tableau III.10) évaluent la modification par rapport au diamagnétisme idéal due au mélange de  $n$  et apparaissant dans les vecteurs propres des états. Les conclusions sont similaires à celles obtenues dans le cas  $M = 0$  :

##### variation en $B^4$ de $\delta_{vp}(H)$ :

En effet  $(\frac{2,33}{1,94})^4 \approx 2$ , valeur approximative du rapport entre les quantités des colonnes a et b.

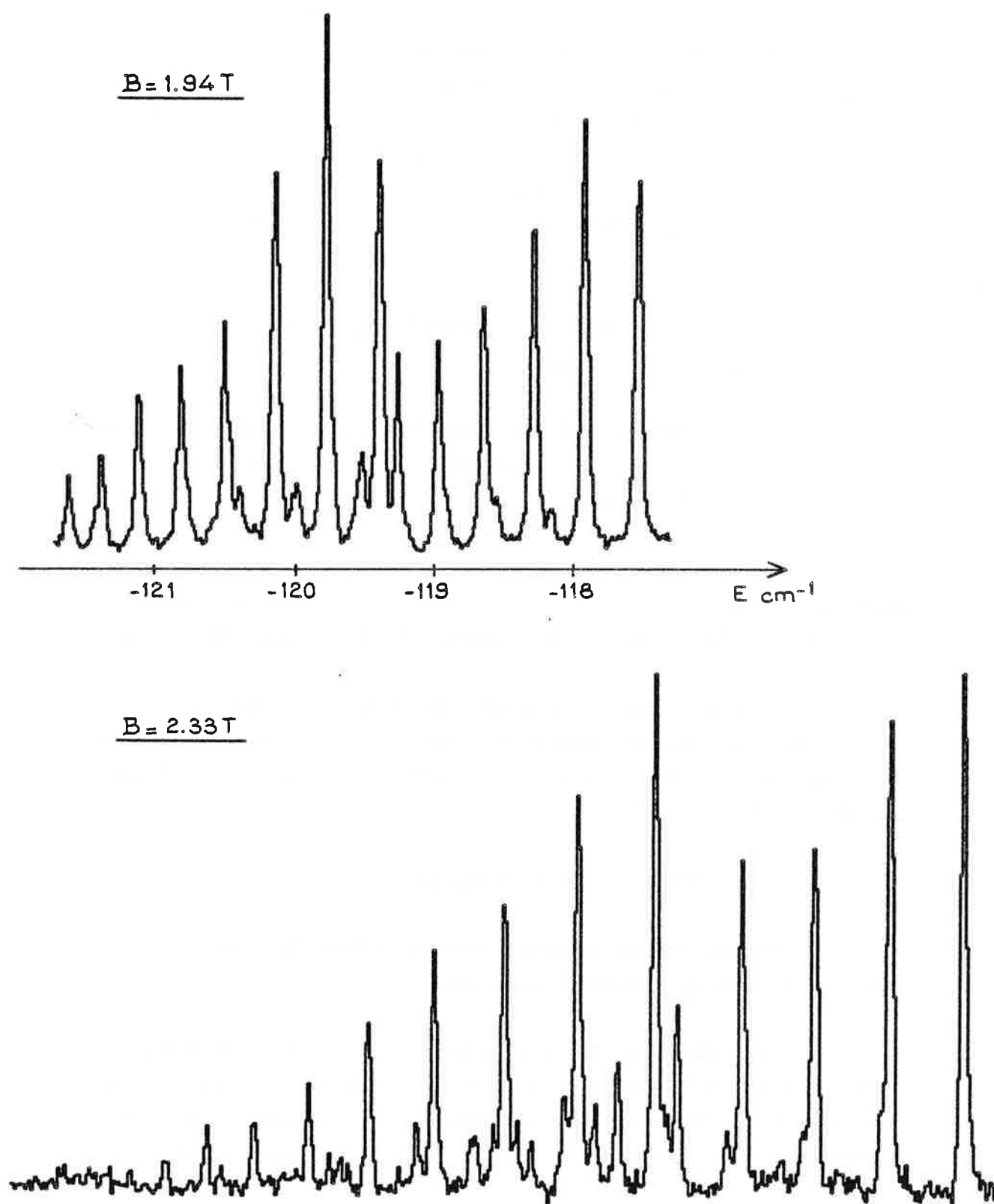


Figure IV.21 - Spectres expérimentaux obtenus en polarisation  $\sigma$  pour  $B = 1.94 \text{ T}$  et  $2.33 \text{ T}$  ( $n = 30$ )

K	$\delta_{vp} (H)_B$		$\frac{\delta_{vp} (H)}{\delta_{vp} (H)}_{B=1, 94T}$	$\delta_{en} (H)_B$		$\frac{\delta_{en} (H)}{\delta_{en} (H)}_{B=1, 94T}$	$\delta_{vp} (Li)_B$	
	B=1, 94T	B=2, 33T		B=1, 94T	B=2, 33T		B=1, 94T	B=2, 33T
1	0.1835	0.3584	1.95	0.0980	0.1350	1.38	0.0657	0.0348
2	0.1373	0.2696	1.96	0.0881	0.1222	1.39	0.0032	-0.0036
3	0.1000	0.1977	1.98	0.0781	0.1090	1.39	-0.0133	-0.0090
4	0.0705	0.1403	1.99	0.0680	0.0955	1.40	-0.0153	-0.0082
5	0.0478	0.0956	2	0.0582	0.0820	1.41	-0.0128	-0.0062
6	0.0306	0.0616	2.01	0.0485	0.0685	1.41	-0.0096	-0.0044
7	0.0183	0.0369	2.02	0.0394	0.0557	1.41	-0.0068	-0.0029
8	0.0098	0.0199	2.03	0.0308	0.0436	1.42	-0.0046	-0.0019
9	0.0045	0.0091	2.02	0.0231	0.0326	1.41	-0.0030	-0.0011
10	0.0015	0.0031	2.07	0.0159	0.0225	1.41	-0.0018	-0.0007
11	0.0005	0.0006	1.2	0.0083	0.0117	1.41	-0.0010	-0.0002
12	-0.0003	-0.0006	2.	0.0072	0.0104	1.44	-0.0011	-0.0005
13	-0.0005	-0.0011	2.2	0.0080	0.0114	1.42	-0.0011	-0.0004
14	-0.0006	-0.0011	1.83	0.0062	0.0088	1.42	-0.0007	-0.0003
15	-0.0002	-0.0005	2.5	0.0035	0.0050	1.43	-0.0004	-0.0001

tableau IV-10

: Estimation de l'effet de mélange de n et de l'effet non coulombien sur les composantes du multiplet n=30 M=1, B du lithium.

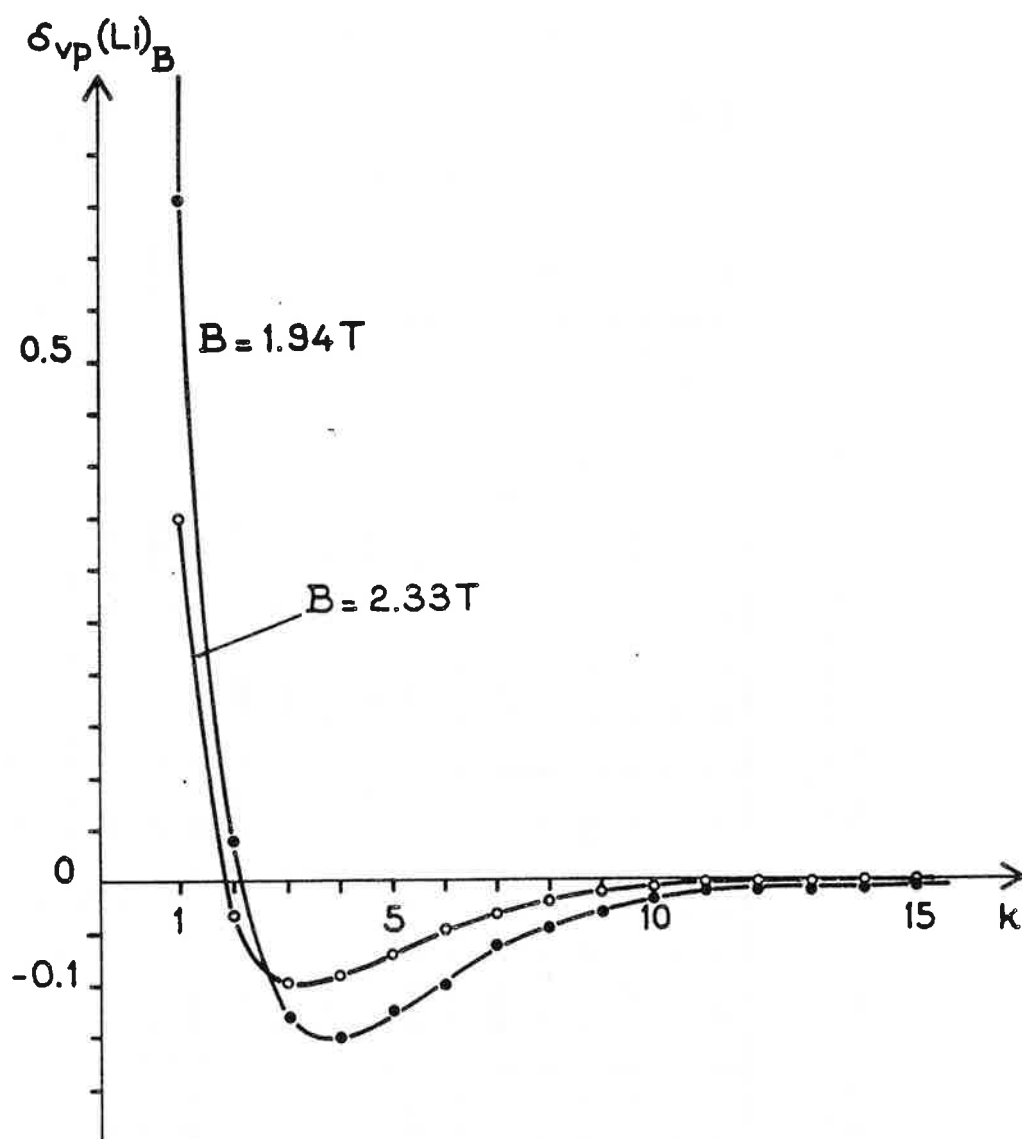


Figure IV.22 - Répartition de l'effet non coulombien sur les composantes du multiplet impair  $n = 30, M = 1, B$  du lithium



. comportements différents des états hauts et bas :

L'interaction de mélange de n "suit" les variations de  $\Lambda$ .

Les quantités  $\delta_{en}(H) = \Lambda_{en}(H)_{B \text{ évan}} - \Lambda_{en}(H)_B$  calculées pour  $B = 1,94$  T et  $B = 2,33$  T (colonnes c et d du tableau IV.10) évaluent l'écart au diamagnétisme idéal par l'effet de mélange de n et apparaissant dans les énergies des niveaux. Les conclusions sont, là encore, similaires au cas  $M = 0$  :

. variation en  $B^2$  de  $\delta_{en}(H)$  :

En effet  $(\frac{2,33}{1,94})^2 \simeq \sqrt{2}$ , valeur approximative du rapport entre les quantités portées dans les colonnes c et d.

. la correction est toujours du même signe : l'interaction entre multiplets voisins tend à décaler les énergies vers le bas ; cet effet est d'autant plus fort que le niveau est plus haut dans la multiplicité.

$\beta$  - Estimation de la répartition de l'effet non coulombien sur les différentes composantes et de son évolution quand B croît

Comme précédemment, on peut estimer quantitativement l'effet non coulombien sur la composante K en calculant la quantité

$$\Delta \delta_{vp}(Li)_{K, B} = \Lambda_{vp}(H)_{K, B} - \Lambda_{vp}(Li)_{K, B},$$

portée dans les colonnes e et f du tableau IV.10 pour  $B = 1,94$  T et  $B = 2,33$  T.

On constate que ce sont les niveaux les plus excités, qui sont les plus entachés d'effet non coulombien.

En particulier, la perturbation non coulombienne est la plus ressentie par le niveau  $K = 1$ , contrairement au cas  $M = 0$  pour lequel le même phénomène impliquait la composante  $K = 15$ .

La répartition des effets de cœur sur les composantes du multiplet  $M = 1$  est représentée sur la figure IV.22 pour les deux valeurs de champ magnétique considérées.

Il s'avère que globalement, ces effets diminuent quand  $B$  croît. De plus, leur répartition le long du multiplet explique les différences observées entre les intensités des composantes hydrogénéoïdes et lithiumoïdes (§ I.6.b).

Nous allons maintenant considérer un domaine d'énergie et de champ magnétique beaucoup plus vaste, où évoluent plusieurs multiplets consécutifs impairs,  $M = 1$  du lithium sous l'action d'un champ magnétique croissant. L'interpénétration effective de multiplets voisins génère des anticroisements de niveaux dont la taille peut être expliquée par les effets de coeur du lithium.

#### I.7 - Diagramme (énergie - champ magnétique) en polarisation $\sigma$

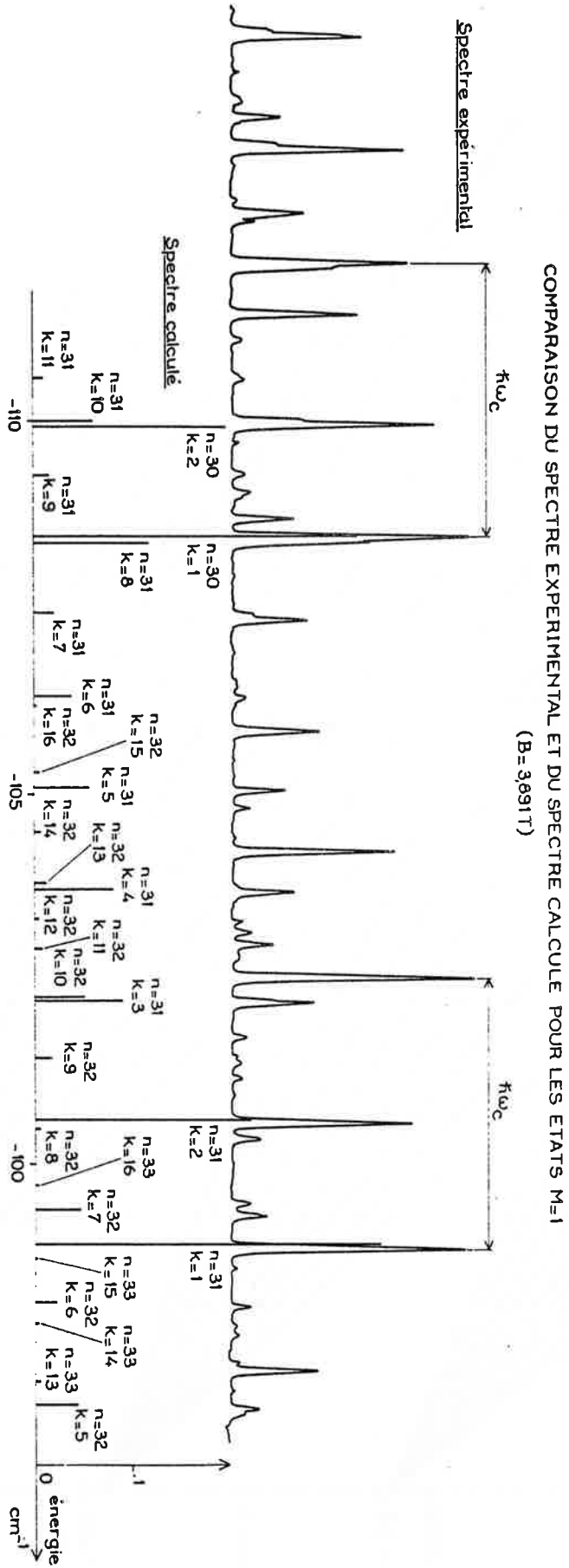
Le spectre expérimental obtenu en polarisation  $\sigma$  à  $B = 3,89$  T dans la région d'énergie correspondant aux niveaux  $n = 31$  et  $32$  sans champ, est présenté sur la figure IV.23. Les multiplets de  $n$  successifs s'interpénètrent mais on reconnaît aisément la répartition caractéristique des intensités parmi les composantes.

L'accord entre le spectre expérimental et le diagramme issu des calculs de diagonalisation est excellent.

Ceci permet d'identifier les structures et d'utiliser la notation  $n, K$  définie à la limite des champs faibles. L'analyse des répartitions d'intensité dans le spectre théorique montre l'existence d'effets d'interférences entre raies d'énergies voisines mais associées à des multiplets différents. Ainsi par exemple les raies  $(n, K)$   $(32,7)$  et  $(32,10)$  ont des intensités supérieures à celles attendues dans un multiplet isolé. Ceci est dû à des interférences avec les raies voisines  $(31,1)$  et  $(31,3)$  respectivement.

Ce spectre est un exemple parmi de nombreux autres. L'ensemble de ces enregistrements, tous effectués en polarisation  $\sigma$  et à des champs magnétiques différents, a permis de tracer un diagramme, représentant la variation de l'énergie des niveaux en fonction du carré du champ magnétique. Ce diagramme  $(E, B^2)$  pour  $M = +1$ , est présenté sur la figure IV.24.

Sur ce diagramme, purement expérimental, ne figurent que les niveaux observés, il manque donc un certain nombre de composantes à chaque multiplet.



**Figure IV.23** - Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé pour les états  $M = 1$  ( $B = 3.891 \text{ T}$ ) du lithium  
 (Sur le spectre théorique ne figurent que les états  $M = + 1$  alors que sur le spectre expérimental on observe les états  $M = + 1$  et  $M = - 1$ . On a tenu compte sur le spectre théorique du terme paramagnétique afin d'assurer les coïncidences sur la figure)

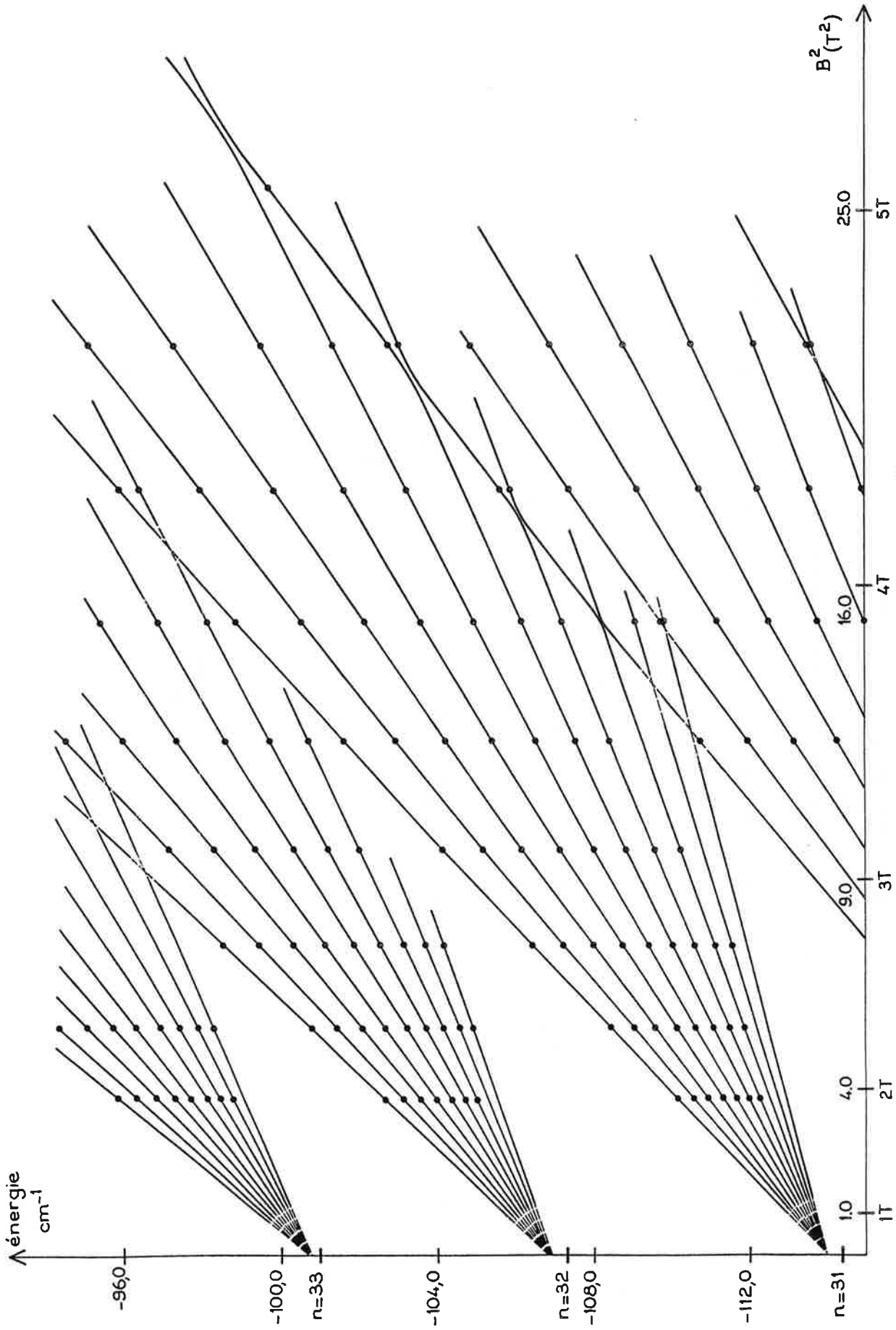


Figure IV.24 - Diagramme représentant l'énergie des niveaux en fonction du champ magnétique en polarisation  $\sigma$

Les propriétés de ce diagramme sont très analogues à celles données au paragraphe I.5 en polarisation  $\pi$  :

- . les courbes empiriques  $E = f(B^2)$  sont approximativement des droites,
- . elles semblent provenir du multiplet  $n$  de l'hydrogène en champ magnétique nul,
- . l'effet de mélange de  $n$  se traduit par une courbure des courbes empiriques vers les énergies décroissantes,
- . il est justifié de nommer les niveaux  $(n, K)$  par continuité adiabatique avec la région de champ faible.

Le diagramme  $(E, B^2)$  tracé à partir des spectres obtenus en polarisation  $\sigma$  permet de localiser des anticroisements entre niveaux de multiplets successifs. Ainsi, des études expérimentales systématiques des anticroisements entre le niveau  $n = 30, K = 1$  et  $n = 31, K = 5, 6, 7$  et  $8$  ont été effectuées et sont rapportées dans l'Annexe III de ce mémoire, sous la forme d'un article publié dans "Journal of Physics B" [40]. Il s'avère que les largeurs mesurées pour les anticroisements peuvent être interprétées comme provenant essentiellement des effets de coeur du lithium. Les effets dus au couplage entre multiplets différents (termes d'ordre supérieur ou égal à  $B^4$ ) apportent une contribution beaucoup plus faible qui n'a pu être mise en évidence dans ces expériences. Nous ne reviendrons donc pas sur ces résultats.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude expérimentale de l'atome de lithium soumis à des champs magnétique et électrique statiques et parallèles. Ce travail a pour but d'étudier les effets du couplage entre états de parité différentes, induits par le champ électrique et d'analyser le comportement des deux classes de niveaux du multiplet diamagnétique sous l'action de cette interaction supplémentaire. Les résultats originaux obtenus permettent de mettre en évidence les caractéristiques fondamentales de la structure Stark du multiplet diamagnétique de l'hydrogène et aussi de montrer quelles sont les modifications apportées à ce spectre idéal par les effets de coeur du lithium et les interactions entre multiplets successifs.



## II - ATOME DE LITHIUM SOUMIS A DES CHAMPS MAGNETIQUE ET ELECTRIQUE STATIQUES ET PARALLELES

L'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'atome de lithium soumis à des champs magnétique et électrique statiques et parallèles peut être classé en quatre paragraphes, les trois premiers traitant du cas  $M = 0$  et le dernier du cas  $M = 1$ .

Dans le cas où  $M = 0$ , nous étudions d'abord l'évolution du multiplet diamagnétique sous l'action d'un champ électrique croissant (§ II.1) puis l'évolution du multiplet Stark sous l'action d'un champ magnétique croissant (§ II.2). Chaque spectre expérimental est caractérisé par la valeur du paramètre  $\beta$ , introduit au chapitre II, qui mesure l'importance relative des interactions diamagnétique et Stark. On rappelle ici son expression :

$$\beta = \frac{12}{5} \frac{f}{n^2 \gamma^2}$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{B}{B_c} \text{ et } f = \frac{F}{F_c} \text{ avec } B_c = 2,35 \cdot 10^5 \text{ T}$$

$$\text{et } F_c = 5,14 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$$

La comparaison de spectres expérimentaux obtenus à  $n$ ,  $B$  et  $F$  variables, mais à même valeur du paramètre  $\beta$  fait l'objet du paragraphe II.3.

Enfin, l'évolution du multiplet diamagnétique  $M = 1$  sous l'action d'un champ électrique croissant, est étudiée dans le paragraphe II.4.

Les champs électrique et magnétique étant parallèles,  $M$  est un nombre quantique exact. L'interaction due au champ électrique a pour effet de mélanger des états de parité totale différente. Le spectre d'un multiplet  $(n, M)$  donné comporte donc  $n - |M|$  composantes. Pour interpréter ce spectre il est nécessaire de connaître la structure en énergie du multiplet diamagnétique PAIR de l'atome de lithium obtenu à  $F = 0$ . Rappelons que la théorie prévoit que pour  $F = 0$ , le multiplet diamagnétique complet de l'hydrogène comporte des états profonds localisés suivant la direction de  $B$  et dégénérés, chaque doublet étant formé d'un état pair et d'un état impair, et des états excités localisés dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$ , non dégénérés pour lesquels états pair et impair alternent (Ch. III § I, II, III). La localisation des états extrêmes est indépendante de l'atome considéré, en particulier elle est la même pour l'hydrogène et le lithium.

L'étude de Braun portant sur la structure diamagnétique des multiplets de faible valeur de  $|M|$  pour les atomes alcalins [32], (Ch. II, § III.4) a montré que la répartition en énergie des états pairs et impairs était très différente de celle apparaissant pour l'hydrogène. Ces résultats ont été confirmés dans le cas du lithium par nos calculs de diagonalisation.

Pour les états  $M = 0$ , aux intensités de champ magnétique qui nous intéressent ici, typiquement inférieures à 2,5 T, l'état ns est encore isolé du multiplet diamagnétique incomplet n. La structure de ce multiplet incomplet comporte toujours deux parties distinctes. Cependant, les états profonds sont non dégénérés et états pairs (notés  $I_p$ ) et états impairs ( $I_{imp}$ ) alternent ; par contre, les états excités sont groupés pour former des doublets quasi-dégénérés, chacun d'eux comportant un état pair ( $III_p$ ) et un état impair ( $III_{imp}$ ) et contrairement à l'hydrogène, l'état de plus haute énergie est impair. Le tableau IV.11 présente les énergies calculées pour les états du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$  de l'atome de lithium soumis à un champ de 2,33 T. On constate que l'écart en énergie entre les deux états  $III_p$  et  $III_{imp}$  constituant un doublet dans la partie haute du multiplet diamagnétique  $M = 0$  du lithium est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  donc inférieure à la résolution expérimentale. Ainsi même si l'application d'un champ électrique faible parallèle au champ magnétique permettait d'exciter les états pairs en introduisant une composante impaire dans les fonctions propres correspondantes, les structures du doublet dans la partie haute du spectre ne seraient pas observables avec le dispositif expérimental utilisé. Les états profonds du multiplet  $I_p$  et  $I_{imp}$  sont quant à eux alternés. De plus, l'état 30 s, dont l'énergie non perturbée est égale à  $-122,921 \text{ cm}^{-1}$ , subit un déplacement dû au terme diamagnétique dans le sens des énergies croissantes ; cependant pour l'intensité du champ étudiée il reste isolé du multiplet incomplet, l'écart en énergie étant de l'ordre de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ .

La structure particulière du multiplet diamagnétique des états  $M = 0$  du lithium est étroitement liée à la valeur des défauts quantiques représentant le caractère non coulombien de ce spectre.

En effet, seuls les états s ont un caractère non hydrogénoïde prononcé ( $\delta_s \sim 0,39$ ,  $\delta_p \sim 0,05$ ) et le multiplet incomplet  $M = 0$  comporte alors  $n - 1$  états. La distorsion de la structure diamagnétique se manifeste dans ce cas par l'apparition de doublets dans le haut du multiplet. Le même phénomène devrait être observé pour les multiplets diamagnétiques  $M = 0$  du potassium, du rubidium et du césium, spectres dans lesquels trois défauts quantiques  $\delta_s$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_d$  sont importants [Braun 32].



M=0

parité	énergie cm <sup>-1</sup>	écarts cm <sup>-1</sup>	K
IIIItmp	-117.096	0.012	1
IIID	-117.108		
IIItmp	-117.686	0.011	2
IIID	-117.695		
IIItmp	-118.227		3
IIID	-118.233	0.006	
IIItmp	-118.723		4
IIID	-118.723	<0.001	
IIID	-119.169		5
IIItmp	-119.174	0.005	
IIID	-119.571		6
IIItmp	-119.579	0.008	
IIID	-119.929		7
IIItmp	-119.939	0.010	
IIID	-120.242		8
IIItmp	-120.253	0.011	
IIID	-120.509		9
IIItmp	-120.519	0.010	
IIID	-120.727		10
IIItmp	-120.729	0.002	
IIID	-120.857		11
IIItmp	-120.911	0.054	
IIID	-121.019	0.108	12
IIItmp	-121.117	0.098	
IIID	-121.246	0.129	13
IIItmp	-121.364	0.118	
IIID	-121.512	0.148	14
IIItmp	-121.653	0.141	
IIID	-121.817	0.164	15
IIItmp	-122.428	0.389	

M=1

parité	énergie cm <sup>-1</sup>	écarts cm <sup>-1</sup>	K
IIIItmp	-116.930	0.151	1
IIID	-117.081	0.390	
IIItmp	-117.471	0.192	2
IIID	-117.663	0.335	
IIItmp	-117.998	0.204	3
IIID	-118.202	0.293	
IIItmp	-118.495	0.200	4
IIID	-118.695	0.259	
IIItmp	-118.954	0.190	5
IIID	-119.144	0.228	
IIItmp	-119.372	0.178	6
IIID	-119.550	0.178	
IIItmp	-119.749	0.199	7
IIID	-119.911	0.162	
IIItmp	-120.084	0.173	8
IIID	-120.227	0.143	
IIItmp	-120.373	0.146	9
IIID	-120.496	0.123	
IIItmp	-120.615	0.119	10
IIID	-120.715	0.100	
IIItmp	-120.788	0.063	11
IIID	-120.899		
IIItmp	-120.911	0.012	12
IIID	-121.100	0.003	13
IIItmp	-121.103		
IIID	-121.341	0.002	14
IIItmp	-121.616		
IIID	-121.617	0.001	15

tableau IV-11

: Energies calculées pour le multiplet diamagnétique total n=30, B=2.33T  
M=0 et |M|=1 de l'atome de Lithium.  
K : numéro donné aux états impairs observés expérimentalement

Les états s n'interviennent pas dans l'étude des états  $|M| \geq 1$  : le multiplet diamagnétique  $|M| = 1$  du lithium a un caractère quasi-hydrogénoïde compte tenu de la faible valeur  $\delta_p$ . Les énergies des états du multiplet  $n = 30$   $|M| = +1$  calculées pour le lithium soumis à un champ magnétique de 2,35 T figurent dans le tableau IV.11. Les niveaux du bas du multiplet sont dégénérés ; l'écart entre les deux composantes du doublet, qui dans le cas présent est égal à  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , est toutefois bien supérieur à la valeur correspondante attendue dans l'hydrogène (inférieure à  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ).

Rappelons que dans l'étude du diamagnétisme de l'hydrogène (Ch. II, § III et IV) nous avons introduit trois classes d'états I, II et III. Les états bas ont des fonctions d'onde obtenues par combinaison linéaire antisymétrique et symétrique des fonctions d'onde des états notés I et II, définis sans ambiguïté à partir des points tournants des règles de quantification semi-classiques (Ch. II, § I à III). Les états du haut sont notés III.

En présence d'un faible champ électrique additionnel, les états dégénérés I et II de l'hydrogène présentent des moments dipolaires non nuls et opposés, et évoluent sans se coupler quand F croît. La structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde présente alors trois classes d'états I, II et III dont les limites d'existence sont données dans le tableau II.3, en fonction des valeurs de  $\beta$  et de  $\Lambda_\beta$ .

Dans le cas du lithium, les états du bas du multiplet de parité déterminée sont caractérisés par  $I_p$  et  $I_{imp}$ . Si on traite les effets du coeur par perturbation, les fonctions propres  $I_p$  et  $I_{imp}$  s'obtiennent en diagonalisant les effets dus à la partie non coulombienne du potentiel central  $\Delta V(r)$  sur la base des états I et II de l'hydrogène. De même, les états du haut du multiplet  $III_p$  et  $III_{imp}$  s'obtiennent en diagonalisant  $\Delta V(r)$  sur la base III. Ainsi, dans le cas du lithium, un faible champ électrique additionnel va aussi donner naissance à trois classes d'états. D'une part, deux classes, notées I et II, par analogie avec l'hydrogène, issues des classes  $I_p$  et  $I_{imp}$  respectivement, présentant des moments dipolaires nuls à F faible, et couplées entre elles par les effets de coeur du lithium. Nous ferons apparaître ce couplage dans la notation, en ajoutant une parenthèse : (I + II). La troisième classe d'états est notée III, elle est issue des paires pseudo-dégénérées  $III_p$  et  $III_{imp}$  à F = 0.

Compte tenu de la localisation spatiale des états dans le multiplet diamagnétique, les états (I + II), bien que non dégénérés, sont très sensibles à la perturbation + fz ; par contre, les états III sont peu affectés par le champ électrique et conservent une parité relativement bien définie même pour des intensités importantes de F.

Quand  $F$  croît encore, une classe d'états va disparaître, nous noterons I et III les deux classes restantes, là encore par analogie avec l'hydrogène.

Nous allons montrer dans la suite que nos spectres expérimentaux obtenus pour le lithium, peuvent être interprétés en termes de classes d'états et qu'ils permettent de mettre en évidence les limites entre classes obtenues dans l'étude de l'hydrogène.

Signalons de plus que, du fait du fort défaut quantique de l'état ns il est impossible de comparer finement les grandeurs réduites  $\Lambda_{vp, \text{en}}(\text{Li})$  et  $\Lambda_{vp, \text{en}}(\text{H})$  des structures Stark - diamagnétique  $M = 0$  lithiomoïdes et hydrogénoïdes, et donc de réaliser des analyses quantitatives comme précédemment (Ch. IV, § I B seul). Cependant, nous pourrons utiliser les quantités  $\Lambda_{\beta, \text{en}}(\text{Li})$  directement issues des énergies observées, pour placer sur les spectres les quantités  $\Lambda_{\beta} = -1 \pm 10\beta$ ,  $25\beta^2$  et  $4 + 5\beta^2$ .

### II.1 - Evolution de la structure du multiplet diamagnétique n, M = 0, B du lithium sous l'action d'un champ électrique $\vec{F}$ parallèle à $\vec{B}$ et croissant

L'ensemble des spectres expérimentaux réalisés en polarisation  $\pi$  à B donné et en champ électrique croissant peuvent être classés en quatre séries, chacune d'elles mettant l'accent sur une propriété différente :

#### a - Evolution globale du multiplet

Nous disposons de 6 spectres réalisés à  $B = 2,33$  T qui montrent bien l'évolution globale du multiplet diamagnétique  $n = 30$ .

#### b - Anticroisements dans la région de présence des classes (I + II) couplées par effet non coulombien :

Cette série, composée de 9 spectres réalisés à  $B = 2,33$  T, permet d'étudier en détail l'évolution du multiplet  $n = 31$  aux faibles valeurs de  $\beta$ , et d'observer les anticroisements dus au couplage par effet de coeur des niveaux (I - II).

#### c - Transformation des états de classe III en classe I et apparition du multiplet Stark du lithium

Les cinq spectres de cette série, obtenue à champ magnétique plus faible ( $B = 1,65$  T), permettent d'observer l'évolution du multiplet  $n = 30$ , pour des valeurs plus grandes de  $\beta$ .

d - Anticroisement entre l'état le plus profond du multiplet diamagnétique  $n_2 = 30$  et le doublet le plus excité du multiplet diamagnétique  $n_1 = 29$

II.1.a - Evolution globale du multiplet :  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2,33$  T,  $0 \leq \beta \leq 0,264$

Les spectres expérimentaux correspondants sont présentés sur la figure IV.25. Il apparaît clairement que les niveaux hauts et bas du multiplet adoptent un comportement fondamentalement différent. La partie haute, composée en champ électrique nul, de doublets pair-impair quasi-dégénérés, subit peu de modification, la répartition d'intensité et les écarts entre composantes restant sensiblement identiques. La partie basse, quant à elle, se transforme radicalement : apparition de nouvelles composantes et changement total dans la répartition des intensités. On voit en particulier apparaître une zone d'énergie basse où les composantes acquièrent un comportement Stark linéaire (équidistance en énergie et répartition d'intensité caractéristique de l'effet Stark linéaire de l'hydrogène pour  $M = 0$ ) et une zone d'énergie intermédiaire où l'on ne reconnaît pas a priori une structure particulière, Stark ou diamagnétique.

Etudions plus en détail deux exemples choisis parmi ces six spectres :

$$F = 15 \text{ V/cm } (\beta = 0,0722) \text{ et } F = 50 \text{ V/cm } (\beta = 0,2639).$$

Sur la figure IV.26 sont regroupés ces deux spectres et les diagrammes correspondants obtenus par calcul de diagonalisation. Ceux-ci reproduisent bien les énergies et intensités observées et permettent de plus de localiser en énergie les raies qui ne sont pas visibles expérimentalement (taux d'excitation trop faible et structures non résolues).

A l'aide des valeurs  $\Lambda_{\beta}$ , en (Li), directement issues des énergies (Cf. § préliminaire), on peut repérer les quantités limites entre classes hydrogénoïdes :

$$- 1 \pm 10 \beta, 25 \beta^2 \text{ et } 4 + 5 \beta^2 \text{ (Cf. tableau II.3)}$$

sur les diagrammes de la figure IV.26, et ainsi décrire les spectres en termes de classes d'états.

Le multiplet observé pour  $F = 15 \text{ V/cm } (\beta = 0,0792 < \frac{1}{5})$  comprend :

. 7 états de classe I, les plus bas du multiplet.

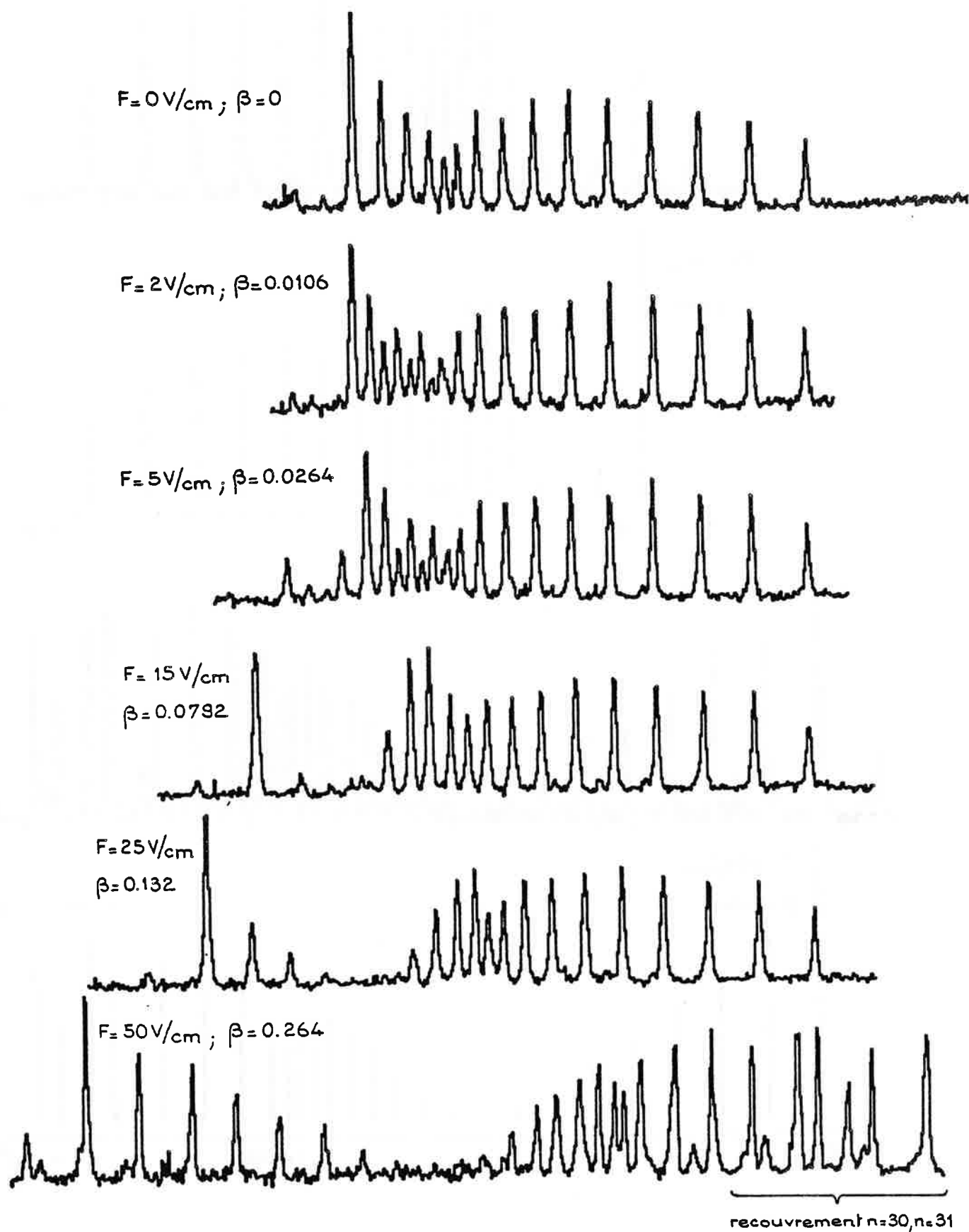
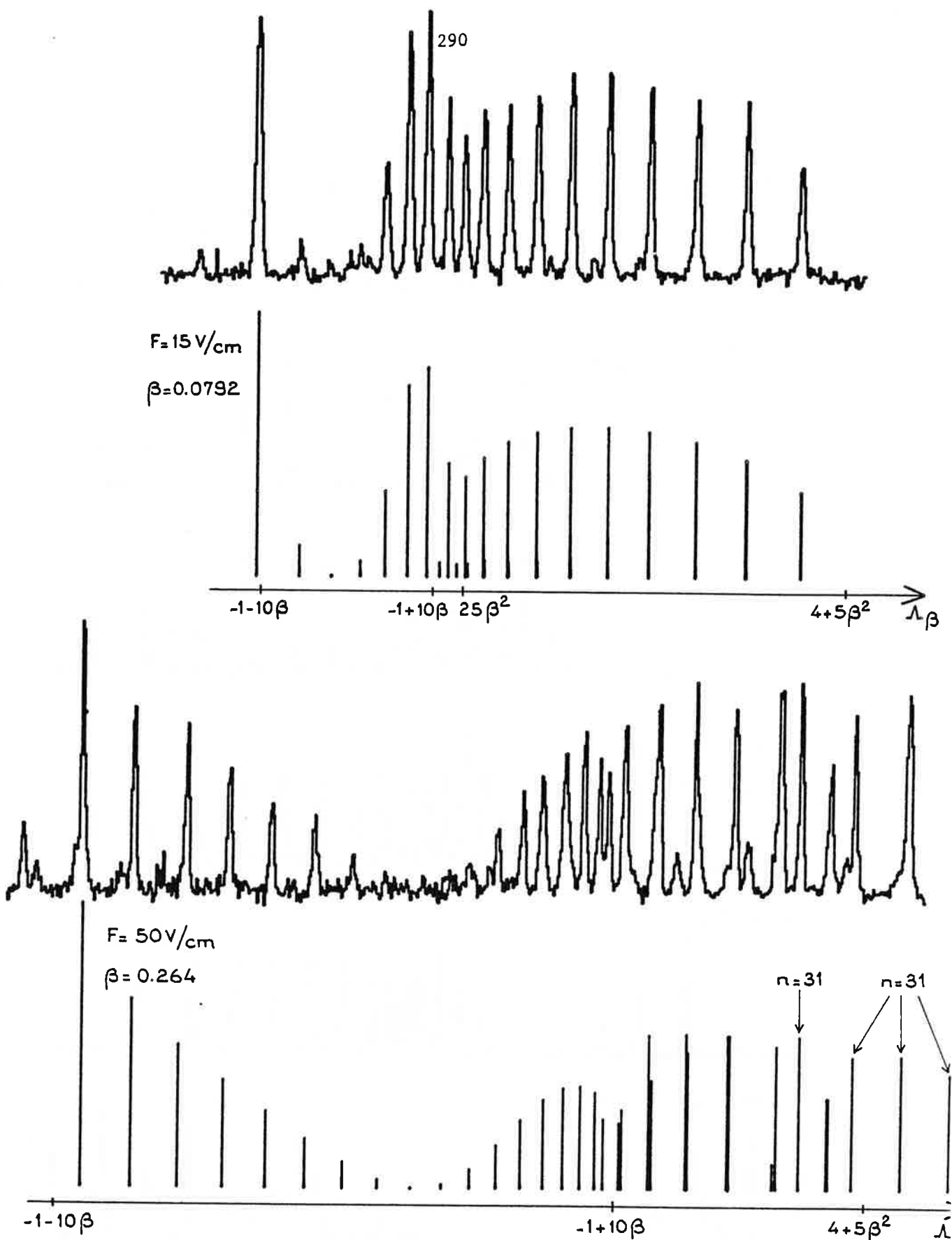


Figure IV.25 - Spectres expérimentaux obtenus pour le lithium en polarisation  $\pi$ , à  $B = 2.33 \text{ T}$  et montrant l'évolution du multiplet  $n = 30, M = 0$  sous l'action d'un champ électrique croissant



**Figure IV.26** - Multiplet diamagnétique du lithium  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2.33 \text{ T}$  perturbé par un champ électrique parallèle au champ magnétique : comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés par diagonalisation

La répartition d'intensité est de type Stark hydrogénoïde et les états sont équidistants si on ne considère pas l'état le plus profond. En effet, l'état issu de 30 s qui correspond à la transition la plus intense a encore une énergie inférieure à  $-1 - 10\beta$  donné par la limite inférieure de la classe I dans le cas de l'hydrogène.

. 3 états de classes (I + II).

. 20 états de classe III organisés en 10 paires pseudo-dégénérées selon un schéma très proche de celui de la partie haute du multiplet à  $F = 0$ .

Le multiplet obtenu à  $F = 50\text{V/cm}$  ( $\beta = 0,2639 > 1/5$ ) comprend, quant à lui :

. aucun état des classes (I + II), en accord avec le fait que  $\beta$  est supérieur à  $1/5$ .

. 18 états de la classe I, les 9 plus profonds sont organisés en structure Stark  $M = 0$ ,  $F = 50\text{ V/cm}$  du lithium (répartition des intensités et équidistance). Le niveau issu de 30 s a réintégré les limites hydrogénoïdes.

. 12 états de la classe III organisés en 6 paires pseudo-dégénérées de structure diamagnétique habituelle. La valeur de  $\beta$  est en effet telle que par rapport au spectre précédent, un certain nombre de niveaux III ont été transformés en niveaux I.

Dans ce spectre les états bas du multiplet  $n = 31$  commencent à recouvrir le haut du multiplet  $n = 30$ . Nous reviendrons sur les phénomènes d'anticroisements qui accompagnent cette interpénétration dans le paragraphe II.1.d.

Ainsi, bien que le multiplet considéré ici soit entaché d'effets non coulombiens et soit perturbé par des effets de mélange de  $n$ , il peut être interprété en termes de classes d'états définies pour l'hydrogène à la limite des champs faibles. Dès lors, il est particulièrement intéressant de présenter l'évolution de la structure en fonction des valeurs croissantes du champ électrique sous la forme d'un diagramme du plan  $(E, F)$  (figure IV.27 où les données expérimentales ont été complétées par les calculs de diagonalisation). Ce diagramme peut être comparé à celui calculé par quantification semi-classique, pour l'hydrogène et à la limite des champs faibles (figure IV.28), c'est-à-dire en négligeant totalement les interactions entre multiplets différents.

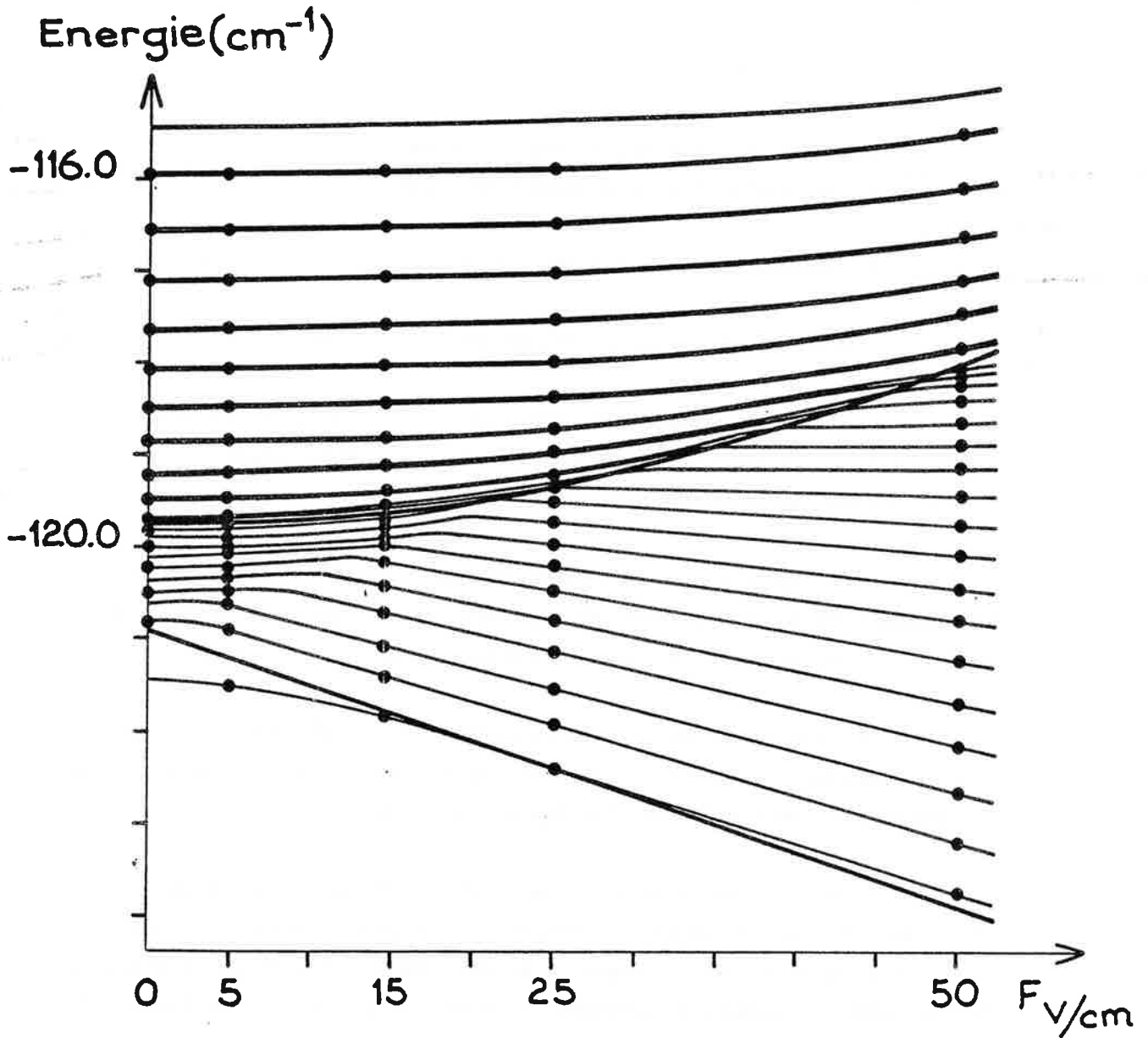


Figure IV.27 - Diagramme d'évolution des énergies des niveaux du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $B = 2.33$  T du lithium sous l'action d'un champ électrique croissant parallèle au champ magnétique

- Energie des états observés expérimentalement
- Energie calculée par diagonalisation
- Limites d'extension du multiplet diamagnétique hydrogénoïde



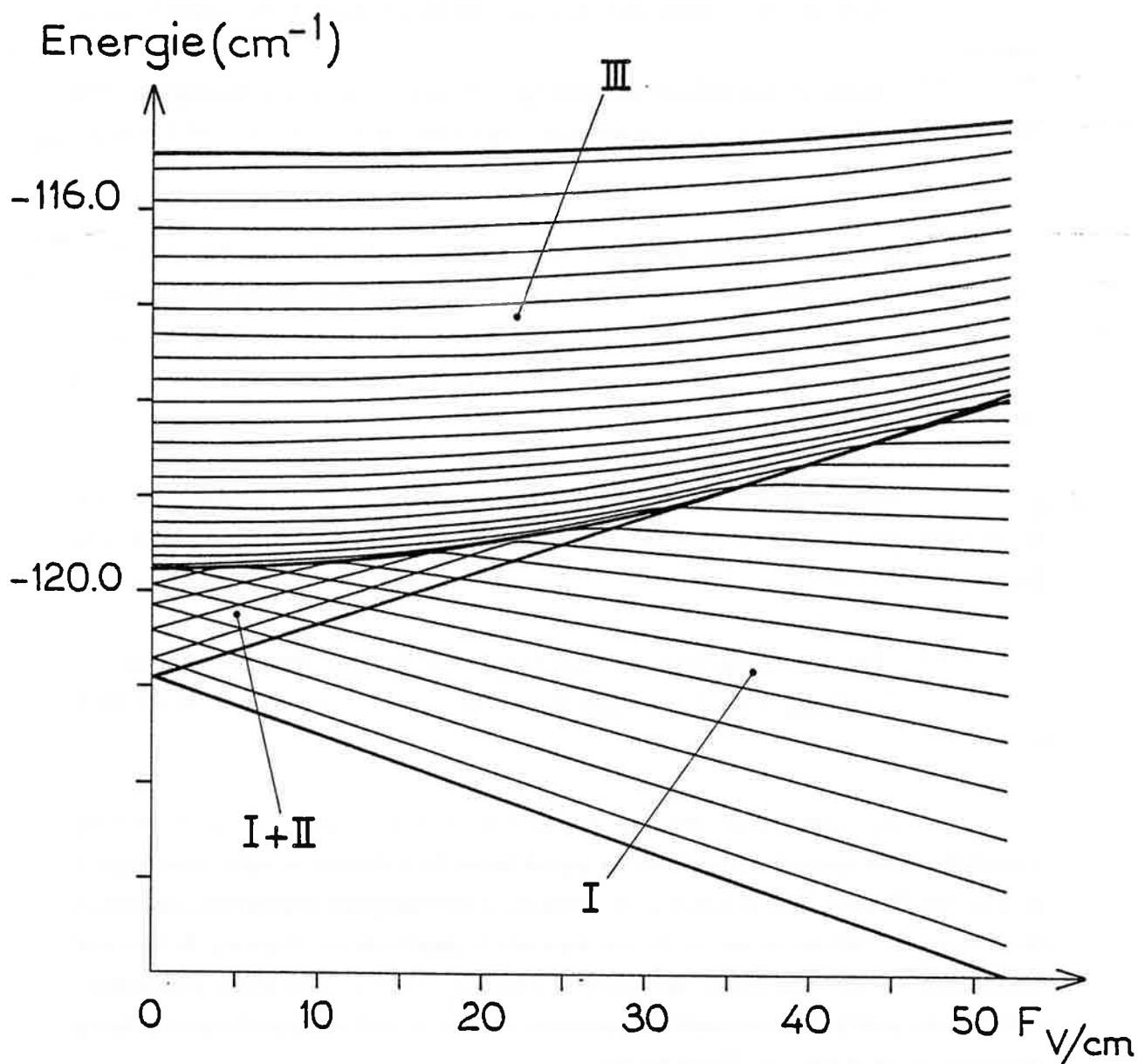


Figure IV.28 - Diagramme d'évolution des énergies des niveaux du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $B = 2.33$  T de l'hydrogène sous l'action d'un champ électrique croissant  
(Les énergies sont calculées par la méthode de quantification semi-classique valable pour un multiplet isolé)

L'allure globale des deux figures est identique, en particulier pour ce qui concerne les limites des différentes classes d'états. Cependant, l'interaction non coulombienne introduit certaines modifications que nous avons déjà soulignées et qui apparaissent très clairement sur les figures IV.27 et 28 :

- . forts anticroisements dans la région où les classes (I + II) existent simultanément,
- . quasi-dégénérescence des états III. Elle subsiste tant que l'énergie de l'état III considéré diffère de celle de la quasi-barrière donnée par  $\Lambda_\beta = -1 + 10\beta$  pour  $\beta > 1/5$ .

Quand le champ électrique croît, les deux classes (I + II) couplées se transforment en une seule notée I, dont les états prennent un comportement hydrogénoïde ; en particulier l'état issu de l'état 30 se rejoint le multiplet et ne se distingue plus des autres. De plus, la quasi-dégénérescence des états III, effet purement non coulombien, est levée au passage de la quasi-barrière.

Enfin, quand on augmente l'intensité du champ électrique appliqué les effets de mélange de  $n$  se font de plus en plus sentir. Nous reviendrons sur ce point dans les paragraphes II.1.c et d.

II.1.b - Etude des anticroisements dans la région de présence des classes (I + II) couplées par effet non coulombien (multiplet  $n = 31$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2,33$  T,  $0 \leq \beta \leq 0,13$ )

La figure IV.29 regroupe les neuf spectres expérimentaux correspondants. L'examen de ces spectres indique que la partie haute du multiplet ne subit pratiquement aucune modification. Elle se compose de 10 paires d'états III quasi-dégénérées. Les valeurs de  $\beta$  sont trop faibles et aucun de ces états n'a la possibilité de "franchir la barrière" matérialisée ici par une flèche indiquant la limite  $\Lambda_\beta = 25\beta^2$ . Des effets d'interpénétration entre multiplets  $n$  successifs apparaissent pour les états d'énergies élevées au champ électrique de 25 V/cm (Cf. figure IV.29).

La partie basse du multiplet subit, quant à elle, d'importantes modifications, en tous points semblables à celles décrites dans le paragraphe II.1.a : les composantes de la partie basse du multiplet acquièrent une structure Stark linéaire  $M = 0$  pendant qu'apparaissent de nouvelles raies dans la région d'énergie intermédiaire.

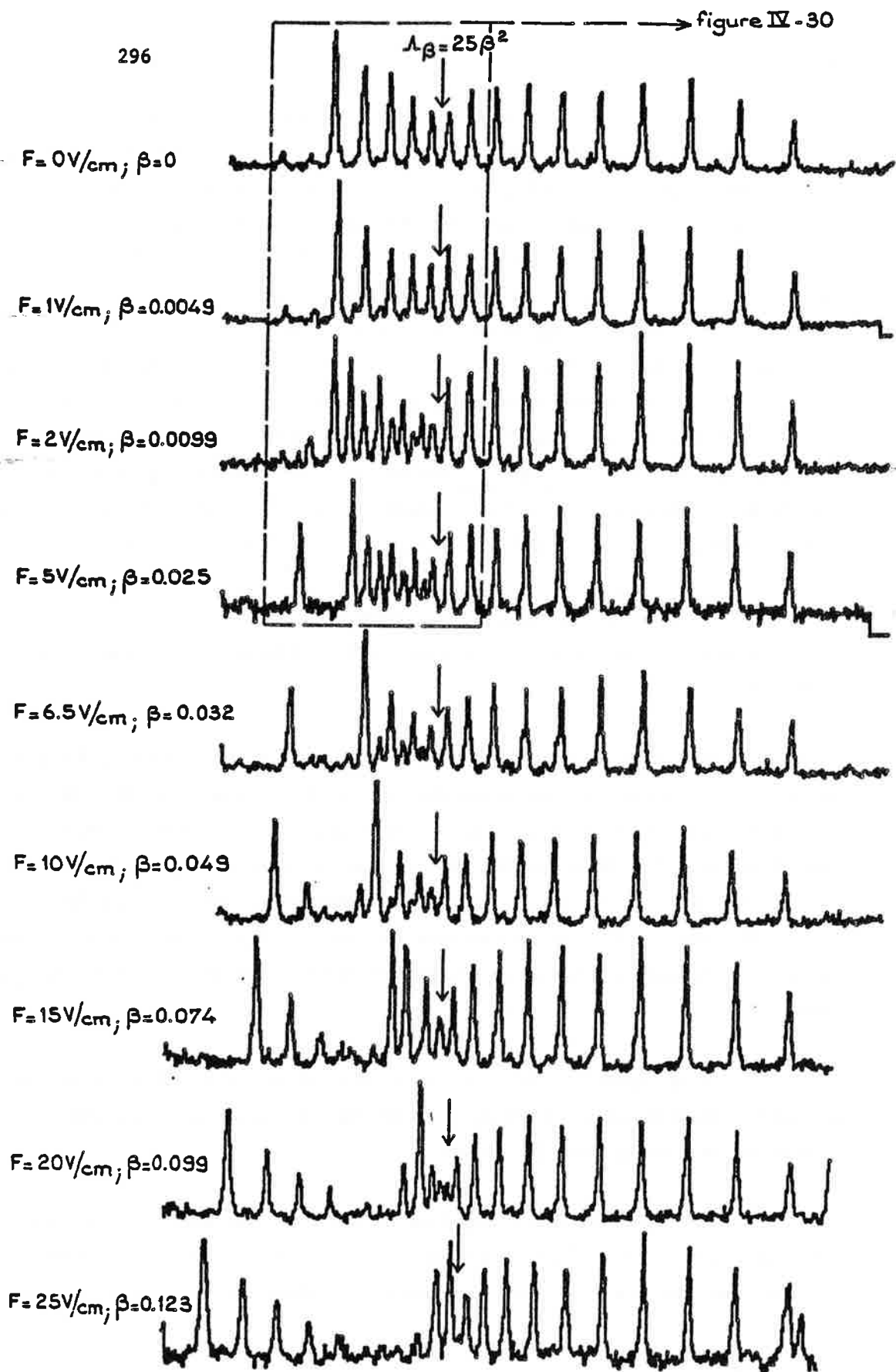
A partir de cette série de spectres, on peut réaliser une analyse détaillée des anticroisements entre états de classes (I + II) du lithium, ces effets étant dus au caractère non coulombien de l'atome étudié. Pour cela, on s'intéresse à la partie basse des spectres dans le domaine des faibles valeurs de  $\beta$ . Les diagrammes correspondants obtenus par calcul de diagonalisation sont présentés sur la figure IV.30. Les états notés I sont issus des états pairs  $I_p$  non excités à  $F = 0$ , les états II sont issus des états impairs  $I_{imp}$  observables à  $F = 0$ . Ces deux classes (I + II) couplées par les effets de coeur du lithium sont présentes entre les limites hydrogénéoïdes :  $-1 + 10\beta \leq \Lambda_\beta \leq 25\beta^2$ . On constate d'une part, que l'énergie des états ne varie pratiquement pas pour  $F$  (ou  $\beta$ ) croissant. Aux très faibles valeurs de  $\beta$ , le moment dipolaire de chaque état est en effet nul. De plus, pour  $F = 0$ , on part d'une situation où états  $I_p$  et  $I_{imp}$  sont alternés ; les interactions qu'un état subit du fait de la présence d'états perturbateurs situés de part et d'autre de lui sont du même ordre de grandeur si bien que globalement l'énergie de cet état ne varie pas.

D'autre part, on assiste à une évolution d'ensemble de chaque classe d'états I et II, particulièrement visible sur le comportement collectif des intensités des raies observées.

Par exemple, entre 0 et 3 V/cm, les états I disparaissent tandis que les niveaux II apparaissent, ce phénomène est inversé entre 3 et 6 V/cm. Dans la zone de valeurs de  $F$  (ou de  $\beta$ ) explorées, on assiste donc à deux anticroisements qui impliquent la totalité des états (I + II) et que l'on peut localiser approximativement à  $F = 1,5$  V/cm ( $\beta = 0,0064$ ) et  $F = 4,5$  V/cm ( $\beta = 0,0223$ ). Ces valeurs sont celles pour lesquelles on peut prévoir les deux premiers croisements pour les états I et II pour l'hydrogène. Ces anticroisements sont associés à des effets d'interférences totalement destructives ou constructives.

Nous apportons donc ici la preuve expérimentale d'un comportement d'ensemble des états notés I d'une part, et des états II d'autre part, que l'on sait être couplés par les effets de coeur du lithium.

Ceci confirme donc l'hypothèse de l'existence de deux classes d'états pour  $-1 + 10\beta \leq \Lambda_{en}(\text{Li}) \leq 25\beta^2$ , dans le cas du lithium et apporte un élément déterminant dans la compréhension de la structure Stark du multiplet diamagnétique d'un atome alcalin.



**Figure IV.29** - Multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 2.33$  T du lithium perturbé par un champ électrique parallèle au champ magnétique : mise en évidence de phénomènes d'anticroisements entre états (I + II)



II.1.c - Transformation entre états de classes III et I et apparition de la structure Stark du lithium (multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1,65$  T,  $1/5 \leq \beta \leq 1,1$ )

La figure IV.31 regroupe les cinq spectres expérimentaux correspondants. Les valeurs de  $\beta$  étant supérieures à  $1/5$ , seules les classes d'états I et III sont présentes. Ces deux classes sont séparées par la "quasi-barrière"  $\Lambda_\beta = -1 + 10\beta$ , repérée sur les spectres :

.  $F = 20$  V/cm ;  $\beta = 0,210$  : le multiplet obtenu présente 7 doublets d'états III pseudo-dégénérés organisés selon la structure diamagnétique habituelle. Des 23 états I, seuls 16 sont observables expérimentalement. La structure Stark linéaire de la partie basse du spectre ne se reconnaît pas encore.

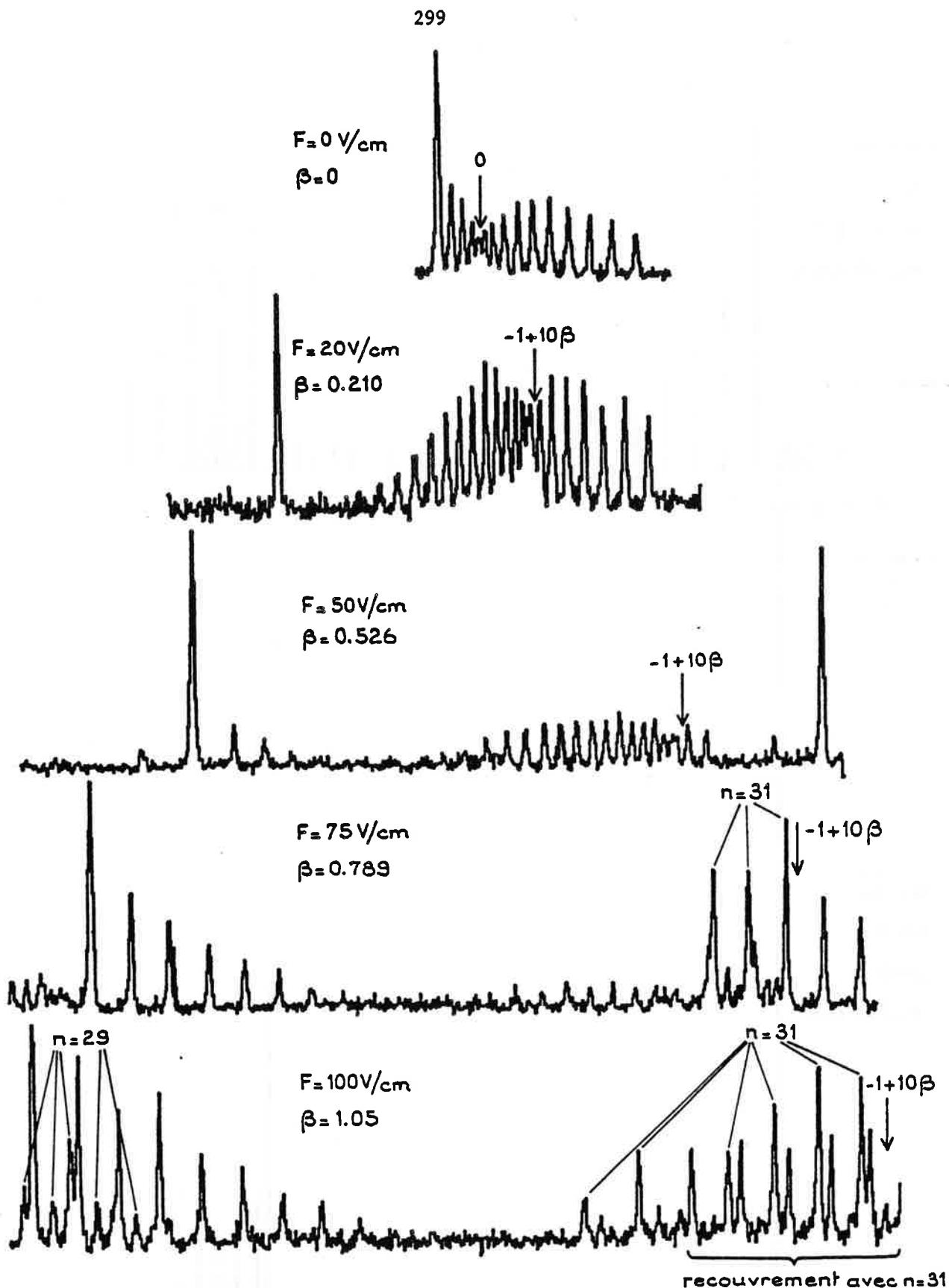
.  $F = 50$  V/cm ;  $\beta = 0,526$  : il n'existe plus que deux doublets d'états III pseudo-dégénérés et une structure très proche de la structure Stark linéaire  $M = 0$ ,  $F = 50$  V/cm du lithium (voir la figure I.1) apparaît dans la partie basse du spectre.

.  $F = 75$  V/cm ;  $\beta = 0,789$  : il y a ici recouvrement des multiplets  $n = 30$  et  $n = 31$ . Le spectre est ici uniquement composé de niveaux du groupe I. Les effets de mélange de  $n$  modifient sensiblement les intensités mais perturbent assez peu les positions en énergie des niveaux hauts. Les diagrammes de la figure IV.32 montrent ici encore, l'analogie entre la structure des états bas du spectre et la structure Stark  $M = 0$ ,  $F = 75$  V/cm du lithium, en ce qui concerne les énergies relatives et la distribution des forces d'oscillateur.

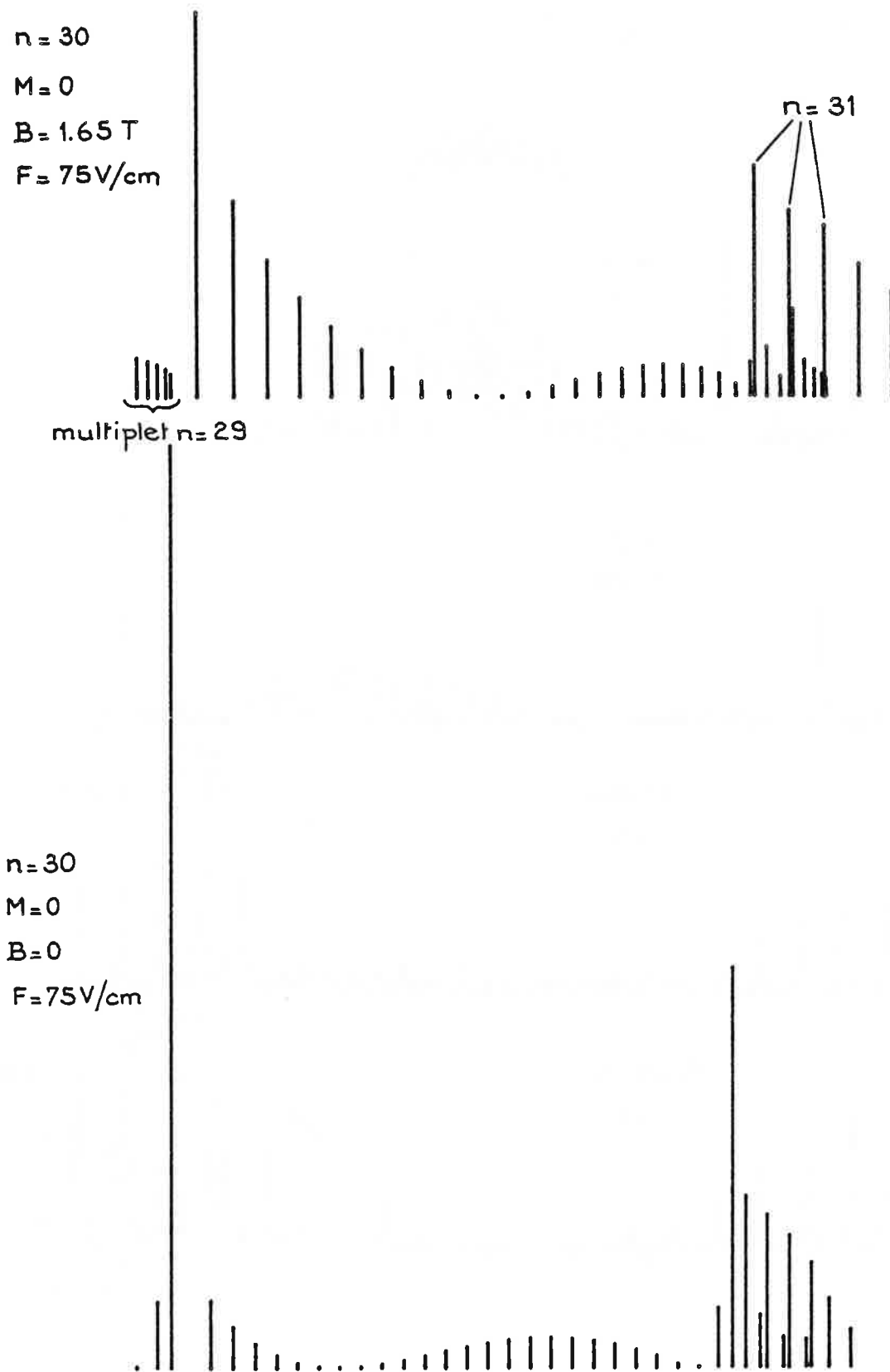
.  $F = 100$  V/cm ;  $\beta = 1,05$  : les multiplets  $n = 29$ ,  $30$  et  $31$  se recouvrent maintenant très largement ; il est cependant possible de distinguer, en partie, la structure Stark des états du bas du spectre.

Pour synthétiser ces résultats on a tracé le diagramme d'évolution des énergies des états du multiplet diamagnétique  $M = 0$  du lithium sous l'influence d'un champ électrique croissant (figure IV.33). Celui-ci correspond au domaine de valeurs de  $\beta$  supérieures à  $1/5$  et complète celle obtenue au paragraphe II.1.a.

Notons que l'on n'a pas fait figurer sur cette carte, les niveaux issus des multiplets  $n = 29$  et  $n = 31$  et que l'on a utilisé les résultats de diagonalisation pour compléter les observations expérimentales.

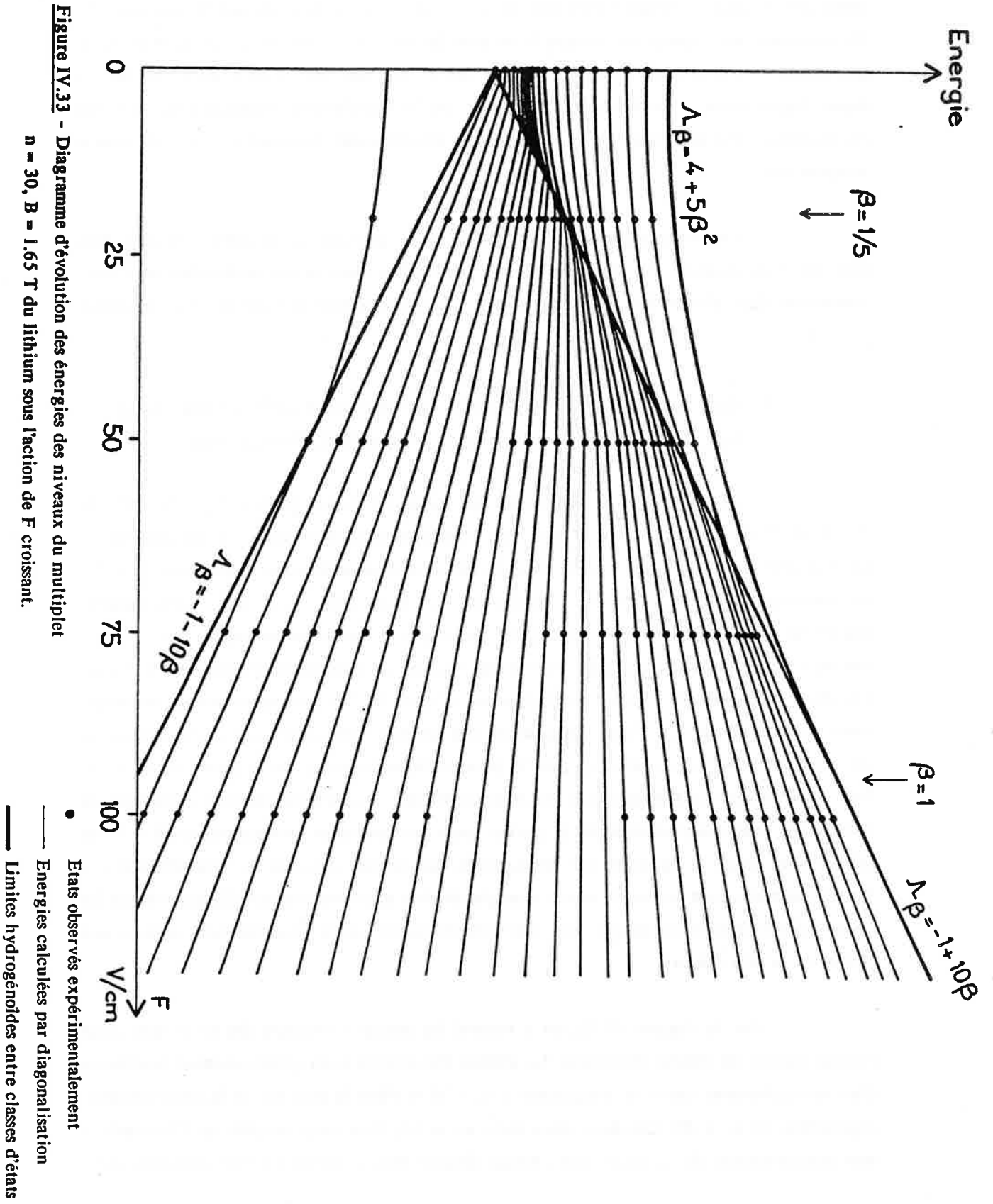


**Figure IV.31** - Multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65 \text{ T}$  du lithium pour des intensités importantes du champ électrique : transformation entre états des classes III et I et apparition de la structure Stark de l'atome de lithium



**Figure IV.32** - Comparaison de la structure Stark du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 1.65 \text{ T}$ ,  $F = 75 \text{ V/cm}$  et du multiplet Stark pur  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 75 \text{ V/cm}$ , dans le cas du lithium (les énergies réelles diffèrent d'un facteur proportionnel à  $B^2$ )





**Figure IV.33** - Diagramme d'évolution des énergies des niveaux du multiplet

$n = 30$ ,  $B = 1.65$  T du lithium sous l'action de  $F$  croissant.

En conclusion, les limites entre classes d'états définies pour l'hydrogène dans le cas des champs faibles se retrouvent pour le lithium. Les phénomènes liés à l'effet de coeur du lithium, anticroisements des états (I + II) et quasi-dégénérescence des états III, disparaissent aux champs électriques forts pour laisser place à une structure de type Stark. Les effets de mélange de  $n$  affectent assez peu les positions en énergie, si ce n'est par un léger déplacement vers les basses énergies. Ils se manifestent essentiellement par des phénomènes d'interférences qui modifient sensiblement l'intensité des différentes composantes.

Dans le paragraphe suivant nous allons analyser de manière beaucoup plus fine l'interpénétration de deux multiplets consécutifs dans le cas particulier de l'anticroisement d'un niveau I du multiplet  $n$  avec une paire pseudo-dégénérée III du multiplet  $(n - 1)$ .

#### II.1.d - Anticroisement entre l'état le plus profond du multiplet diamagnétique $n_2 = 30$ et le doublet le plus excité du multiplet diamagnétique $n_1 = 29$

Lors de l'étude de l'évolution du multiplet diamagnétique  $n_2 = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B = 3,11$  T du lithium sous l'action d'un champ électrique croissant, il est possible de prévoir que la composante I la plus basse va pénétrer dans le multiplet précédent  $n_1 = 29$ , au voisinage de  $F = 27$  V/cm. L'interaction entre cet état et les deux états pseudo-dégénérés de la paire III  $n_1 = 29$  la plus haute génère un anticroisement à trois niveaux que nous analysons ici. Pour cela, nous avons réalisé une série de neuf spectres à balayage lent dans la région (E, F) de l'anticroisement (figure IV.34), le pas en champ électrique étant de 1 V/cm ou 0,5 V/cm. Certains de ces spectres présentent trois raies résolues, ce qui signifie que l'anticroisement lève la pseudo-dégénérescence de la paire III  $n_1 = 29$ . Pour la première fois nous avons donc pu confirmer expérimentalement l'existence de deux états quasi-dégénérés dans la partie haute du multiplet diamagnétique  $M = 0$  du lithium. De plus, il apparaît sur ces spectres que la raie centrale est peu affectée par l'anticroisement : son intensité et son énergie absolue sont très peu modifiées alors que les deux raies extrêmes échangent leur intensité et voient varier leur position relative par rapport à la raie centrale.

Sur la figure IV.35, on a reporté les énergies absolues des trois raies pour chaque valeur du champ électrique. Le schéma d'évolution ainsi obtenu montre l'existence d'un anticroisement entre la composante I  $n_2 = 30$  et l'état le plus bas de la paire pseudo-dégénérées III  $n_1 = 29$ . Ces deux états sont, en effet, fortement couplés par l'interaction non coulombienne du lithium, car chacun d'entre eux présente un fort caractère pair.

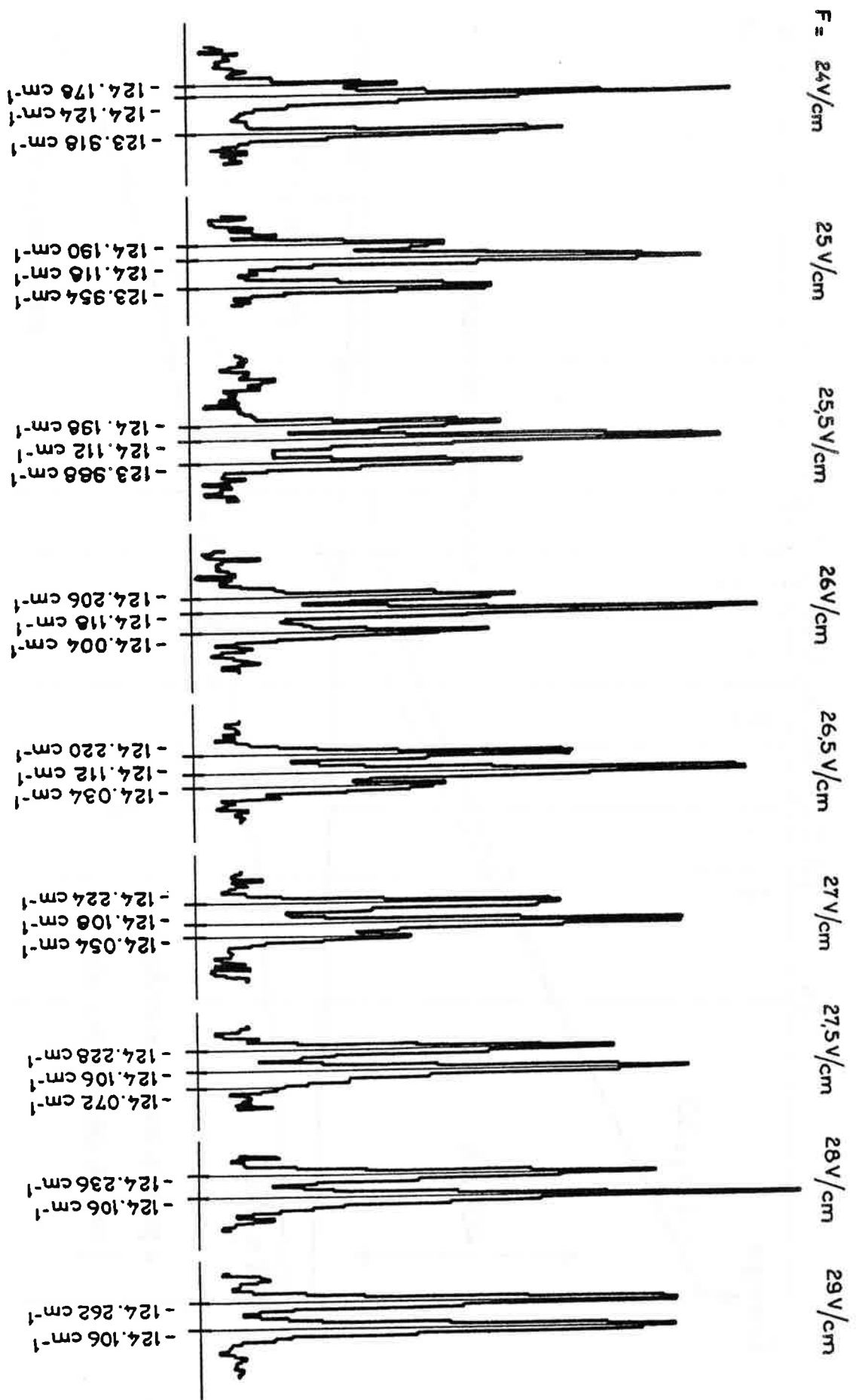


Figure IV.34 - Effet d'anticroisement entre l'état le plus profond du multiplet diamagnétique  $n_2 = 30$  et le doublet le plus excité du multiplet diamagnétique  $n_1 = 29$  dans le lithium  $M = 0$ ,  $B = 3.11$  T

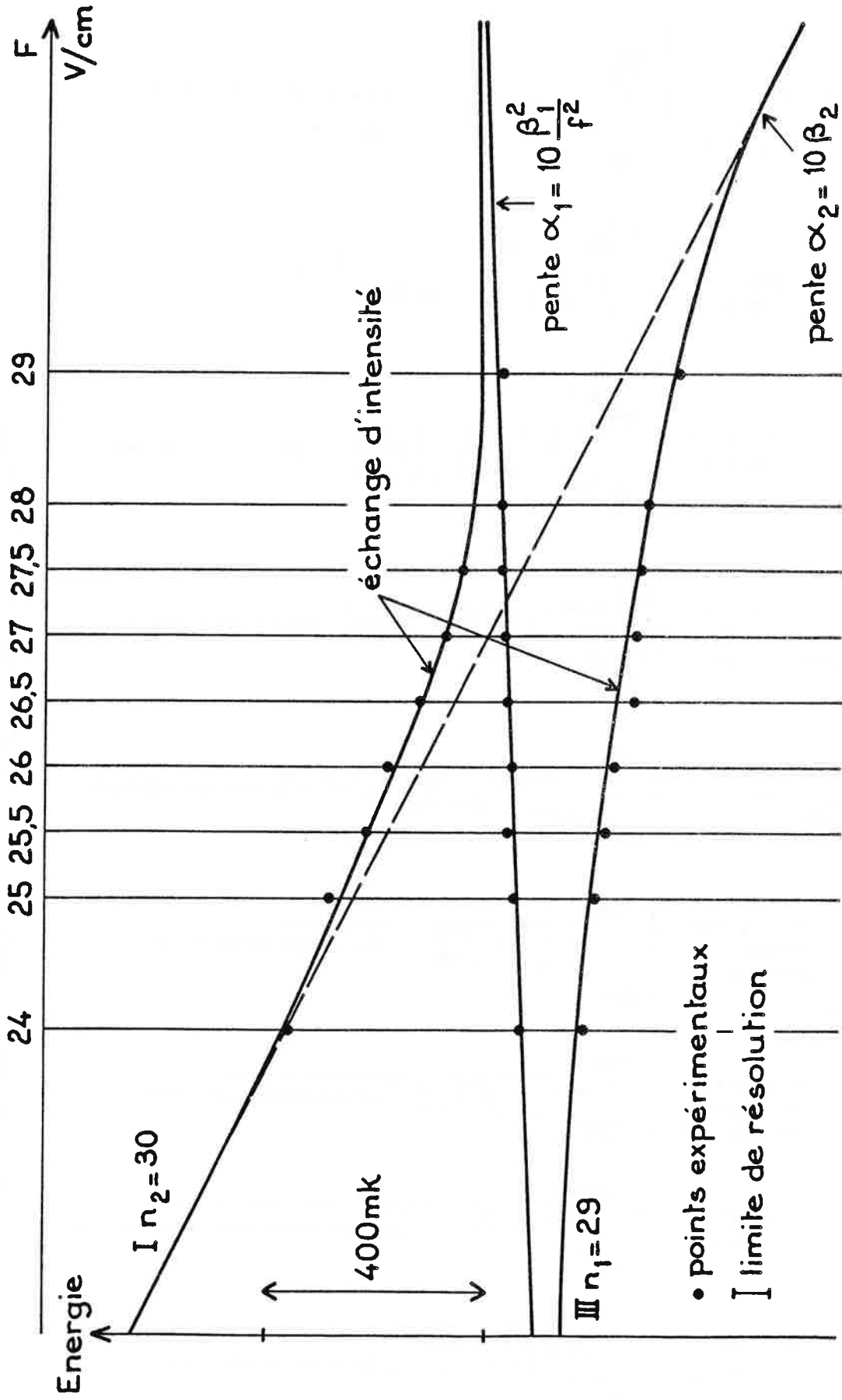


Figure IV.35 - Anticroisement entre le doublet le plus excité du multiplet  $n_1 = 29$   
 et l'état le plus profond du multiplet  $n_2 = 30$  du lithium ( $M = 0$ ,  
 $B = 3.11 \text{ T}$ )

D'une part, la composante I  $n_2 = 30$  est corréllée adiabatiquement à l'état 30 s à  $F = 0$ . D'autre part, le plus bas état de la paire III  $n_1 = 29$  est issu d'un état III<sub>p</sub> à  $F = 0$  et nous avons déjà montré que le champ électrique modifie peu la répartition de parité à l'intérieur d'une paire III du lithium. Par contre, le plus haut état III de la paire  $n_1 = 29$  présente un fort caractère impair et interagit peu avec les deux autres états.

A partir de la figure IV.35, on peut aussi montrer que l'anticroisement, modifie peu le comportement en énergie des composantes au-delà de l'anticroisement. Pour cela, on a tracé l'évolution de l'énergie de la composante I  $n_2 = 30$  la plus profonde sous l'action d'un champ électrique croissant. Il s'agit de la droite de pente  $\alpha_2 = -\frac{10\beta_2}{f}$  avec  $\beta_2 = \frac{12}{5} \cdot \frac{f}{n_2^2 \gamma^2}$  ( $n_2 = 30$  et  $\beta_2 \simeq 0,074$ ) et qui passe par le point expérimental le plus haut du spectre réalisé à  $F = 24$  V/cm.

La paire III  $n_1 = 29$  évolue linéairement avec une pente  $\frac{1}{f} \cdot \frac{d}{df} (5\beta_1^2) = \frac{10\beta_1^2}{f^2}$  avec  $\beta_1 = \frac{n_2^2}{n_1^2} \beta_2 = 1,07 \beta_2$  ( $n_1 = 29$ ) et passant par le point expérimental milieu du spectre réalisé à 24 V/cm. On constate alors que l'un des niveaux III  $n_1 = 29$  évolue de manière purement diamagnétique sans être affecté par les interactions de mélange de n, alors que les deux autres niveaux sont fortement perturbés par l'anticroisement mais reprennent ensuite un comportement diamagnétique. La paire pseudo-dégénérée se reforme alors après l'anticroisement.

## II.2 - Evolution du multiplet Stark n, M = 0, F du lithium sous l'action d'un champ magnétique croissant, parallèle au champ électrique

L'ensemble des spectres expérimentaux réalisés en polarisation  $\pi$  à F donné et en champ magnétique croissant se rapporte tous au multiplet n = 30. Ils permettent de tracer de manière empirique le diagramme d'évolution de l'énergie des composantes du multiplet Stark en fonction du paramètre  $1/\beta$ , proportionnel à  $B^2$ . Ce sera l'objet du premier paragraphe (§ II.2.a). A partir de spectres expérimentaux réalisés en balayage plus lent et avec un pas en champ magnétique plus faible, il nous est possible d'examiner des détails de ce diagramme : la formation d'une paire d'états pseudo-dégénérés III (§ II.2.b) ainsi que la formation des niveaux II couplés aux niveaux I (§ II.2.c).

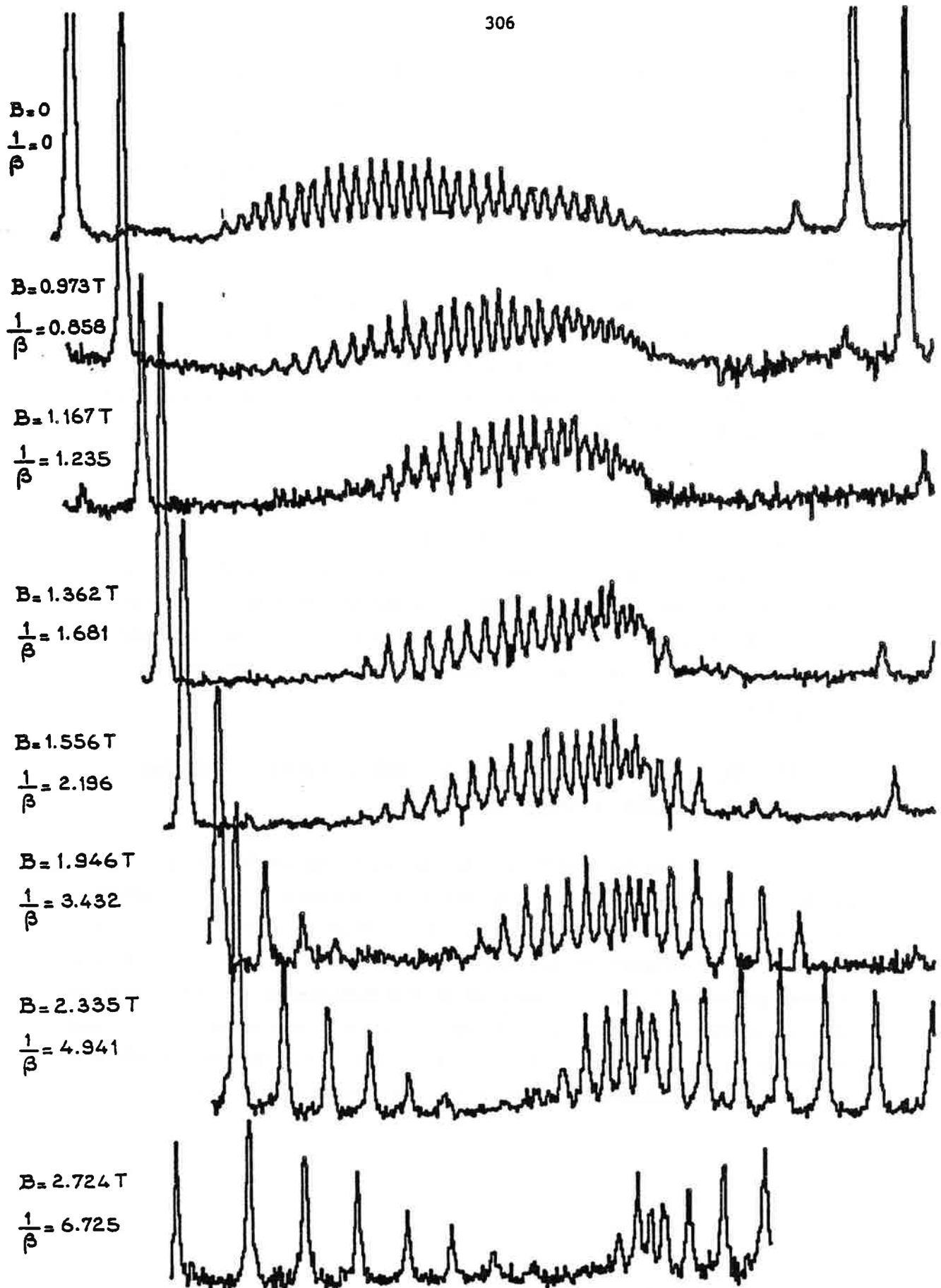


Figure IV.36 - Evolution de la structure Stark du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38.5 \text{ V/cm}$  sous l'action d'un champ magnétique croissant

II.2.a - Evolution globale du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38,5$  V/cm  
 ( $0 \leq 1/\beta \leq 6,73$ )

Nous disposons d'un ensemble de 8 spectres expérimentaux réalisés à un champ électrique constant de 38,5 V/cm (voir figure IV.36). Les valeurs de champ magnétique  $B$  choisies, permettent de couvrir le domaine de valeurs de  $1/\beta$  comprises entre 0 et 6,73.

$\alpha$  - Caractères généraux

L'interaction diamagnétique augmente l'énergie de chacune des composantes. On observe alors dans la partie haute des spectres, un resserrement des raies, puis l'apparition de la structure diamagnétique habituelle, constituée de paires pseudo-dégénérées, dont le nombre augmente quand  $B$  croît. La partie basse des spectres est elle aussi modifiée par l'apparition de nouvelles raies.

$\beta$  - Etude détaillée de quelques spectres

. Multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38,5$  V/cm,  $B = 0$  du lithium

Le multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium (figure IV.37) présente une première composante issue de l'état 30 s, très intense donc interagissant fortement avec l'état 30 p. Elle est isolée des 29 composantes du reste du multiplet, qui sont elles-mêmes approximativement équidistantes. Ce phénomène, lié au fort défaut quantique de l'état 30 s s'accompagne d'une répartition d'intensité parmi les composantes très différente de celle que l'on observe pour l'hydrogène [41].

A partir des valeurs  $\Lambda_{\beta}$ , en (Li) calculées, on a marqué les limites du multiplet Stark hydrogénoïde pour  $1/\beta = 0$  soit  $\frac{1 + \Lambda_{\beta}}{\beta} = \pm 10$ ; la raie intense issue de l'état 30 s se trouve à l'extérieur de ces limites.

. Multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38,5$  V/cm,  $B = 1,56$  T du lithium

La valeur de  $1/\beta$  est égale dans ce cas à 2,196, c'est donc une valeur intermédiaire entre  $1/\beta = 1$  et  $1/\beta = 5$ . Le multiplet Stark  $M = 0$  du lithium perturbé par le champ magnétique, présente ici les deux classes de niveaux I et III. en effet, on reconnaît aisément (figure IV.38) trois paires pseudo-dégénérées d'états III dans la partie haute du spectre située entre les limites hydrogénoïdes  $+10$  et  $5(\beta + 1/\beta)$  (Ch. II). Dans

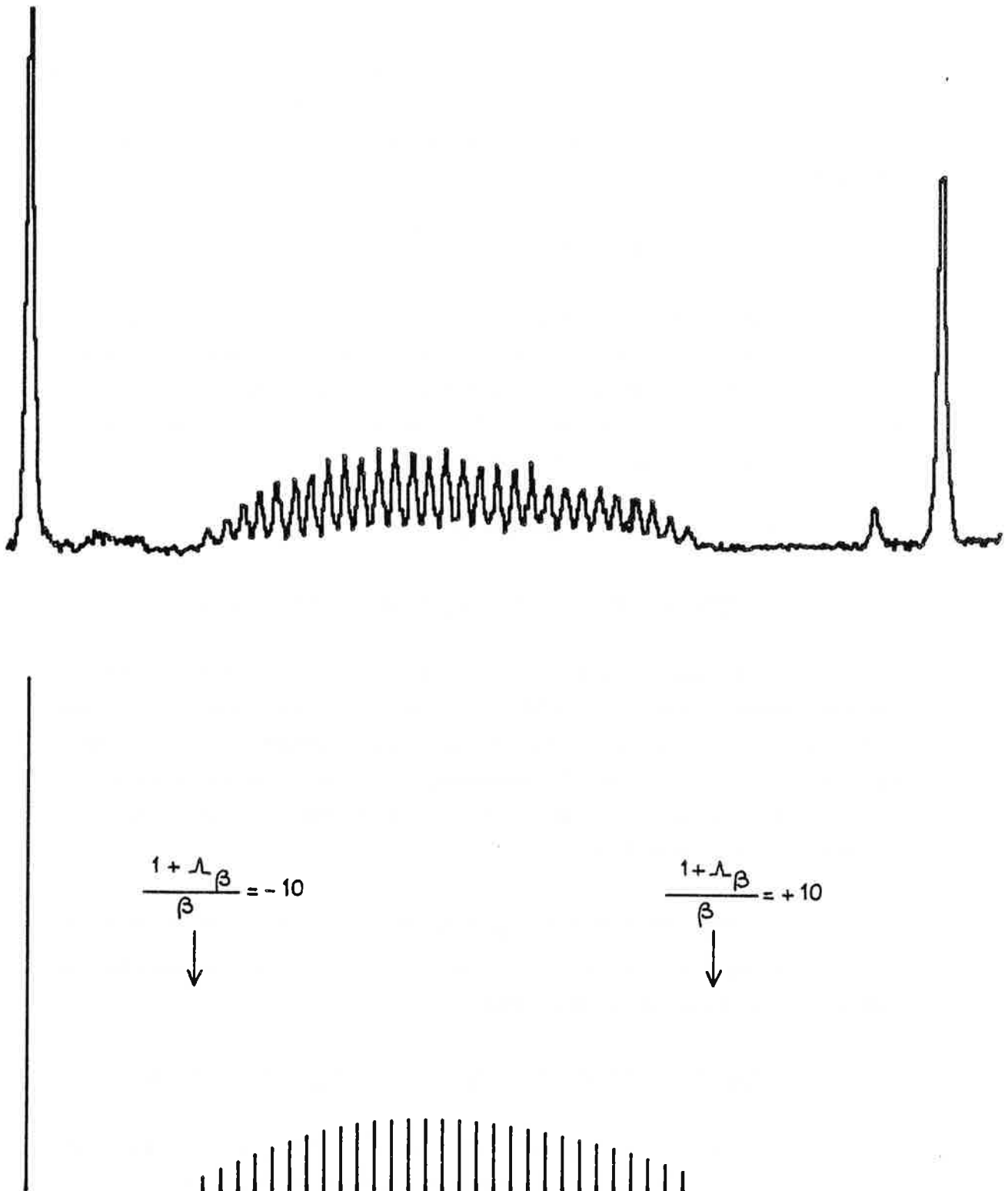


Figure IV.37 - Spectres expérimental et calculé du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  
 $F = 38.5$  V/cm du lithium



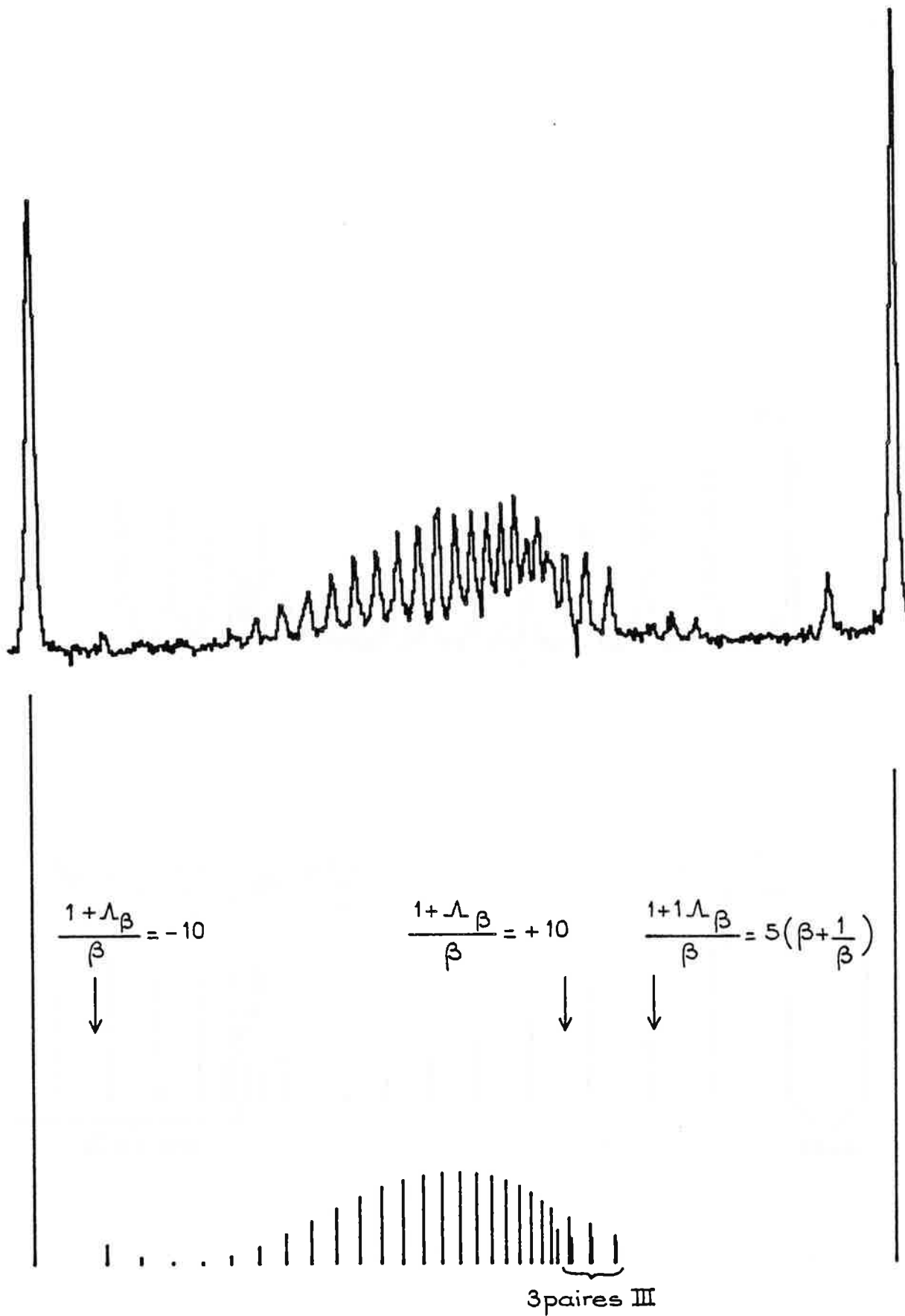


Figure IV.38 - Spectres expérimental et calculé du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  
 $F = 38.5$  V/cm,  $B = 1.556$  T du lithium ( $1/\beta = 2.196$ )

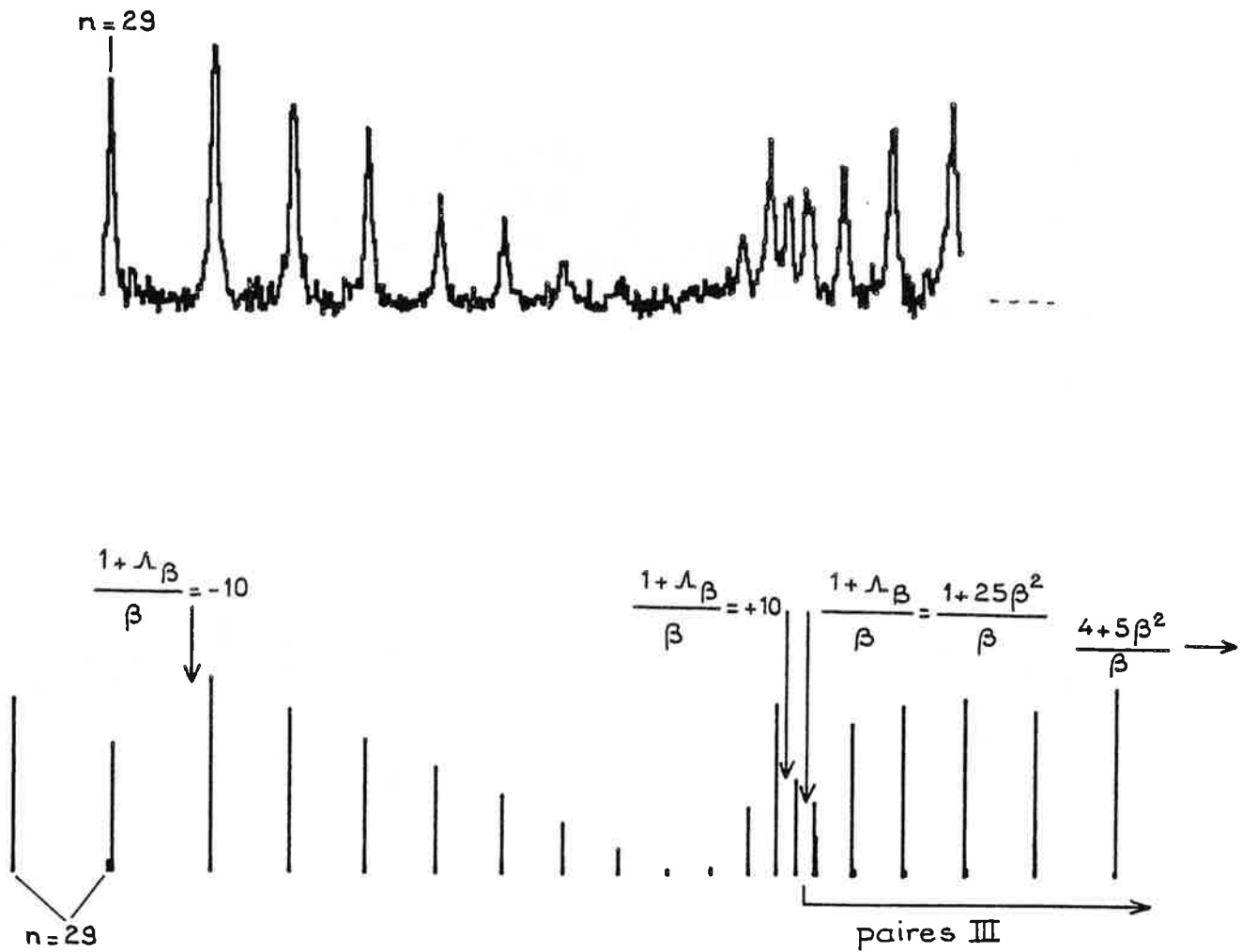


Figure IV.39 - Spectres expérimental et calculé du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  
 $F = 38.5$  V/cm,  $B = 2.724$  T du lithium ( $1/\beta = 6.725$ )  
 (seul le début de la structure est enregistré)

la région d'énergie intermédiaire, la structure Stark est peu modifiée alors qu'une nouvelle structure s'établit dans la partie basse du spectre. La composante issue de l'état 30 s n'a pas encore rejoint les limites hydrogénéoïdes.

Multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38,5$  V/cm,  $B = 2,724$  T du lithium

$1/\beta$  est ici égal à 6,725. Pour cette valeur de  $1/\beta$  supérieure à 5 le spectre présente des états I, II et III (figure IV.39). Les paires pseudo-dégénérées de niveaux III apparaissent au-delà de la limite hydrogénéoïde  $\frac{1 + 25\beta^2}{\beta}$  (Cf. Chapitre II) ; elles s'organisent selon la structure diamagnétique  $M = 0$  habituelle du lithium (écarts, répartition d'intensité et paire composée de deux raies d'intensités différentes) ; la partie basse du multiplet  $n = 31$  a commencé à recouvrir cette partie du spectre.

La partie basse du spectre commence à s'organiser aussi selon la structure diamagnétique  $M = 0$  habituelle du lithium avec une répartition des intensités perturbée par l'approche du multiplet  $n = 29$ . La bande étroite d'énergie, comprise entre les limites hydrogénéoïdes  $+ 10$  et  $\frac{1 + 25\beta^2}{\beta}$  comprend un niveau de type I ou II.

$\gamma$  - Diagramme d'évolution

L'ensemble de ces spectres, complétés par les calculs de diagonalisation, a permis de tracer le diagramme d'évolution de l'énergie des composantes du multiplet Stark  $M = 0$  du lithium, sous l'action d'un champ magnétique croissant (figure IV.40) ; ce diagramme est à comparer avec le diagramme correspondant calculé par quantification semi-classique pour l'hydrogène (figure IV.41).

Les conclusions sont très semblables à celles obtenus au paragraphe II.1 : le multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium évolue dans un champ magnétique croissant d'une manière globalement hydrogénéoïde. Les limites des différentes classes de niveaux, définies pour l'hydrogène, sont respectées si ce n'est la composante issue de l'état 30 s qui nécessite un champ magnétique suffisamment fort pour rejoindre le reste du multiplet. Les différences essentielles entre les deux diagrammes résident dans l'existence, d'une part, de paires d'états III pseudo-dégénérées et, d'autre part, d'anticroisements entre niveaux I et II. Ces deux phénomènes sont étudiés en détail dans les paragraphes suivants.

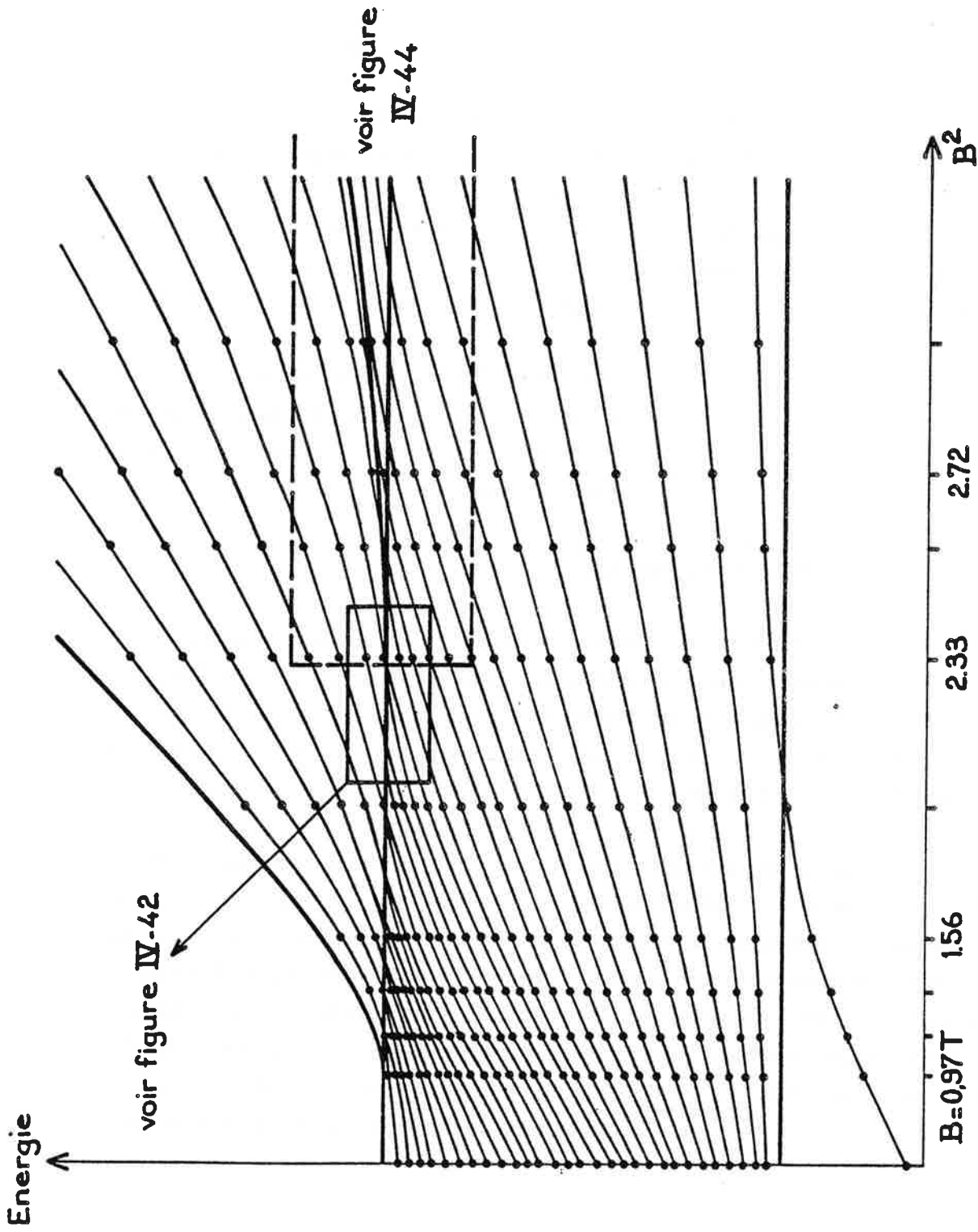


Figure IV.40 - Evolution de l'énergie des niveaux du multiplet Stark  $n = 30$ ,  
 $M = 0$ ,  $F = 38.5$  V/cm du lithium sous l'action d'un champ  
 magnétique croissant

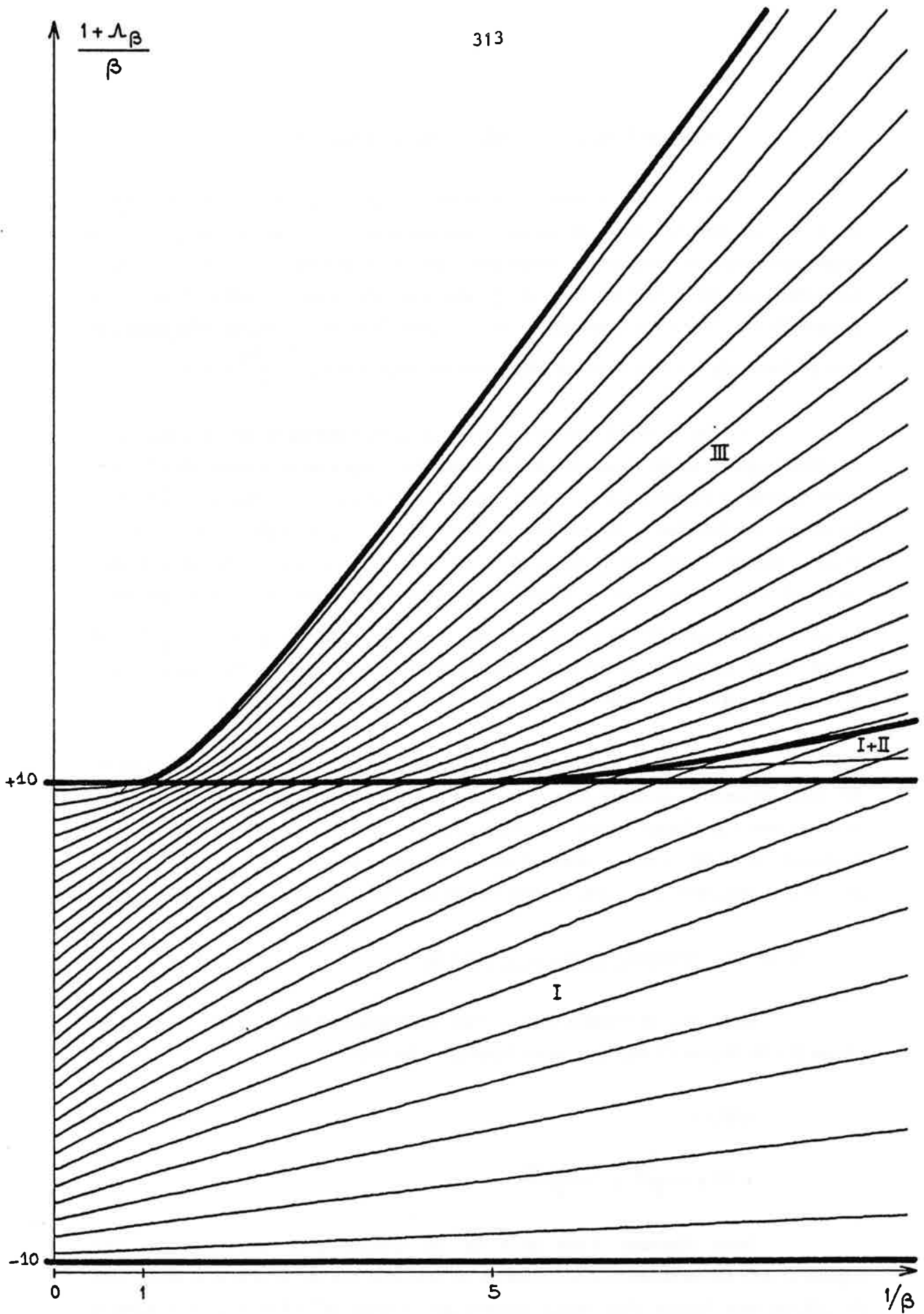


Figure IV.41 - Diagramme calculé d'évolution du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38.5$  V/cm de l'hydrogène sous l'action d'un champ magnétique croissant

### II.2.b - Formation d'une paire pseudo-dégénérée d'états III

Afin d'étudier la transformation de deux états I du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ , B, F du lithium en une paire pseudo-dégénérée d'états III sous l'action d'un champ magnétique croissant, nous avons réalisé une série de 10 spectres pour  $F = 40$  V/cm en balayant lentement B de 1,95 T à 2,45 T, soit pour des valeurs de  $1/\beta$  de 3,30 à 5,24 (figure IV.42). Pour chaque enregistrement, on s'est limité aux quelques raies situées de part et d'autre de la limite hydrogéoïde entre les classes I et III :  $\frac{1 + \Lambda}{\beta} = + 10$ .

La figure IV.42 constitue donc un agrandissement de la zone indiquée sur le diagramme global de la figure IV.40. Le champ électrique a ici une valeur de 40 V/cm, donc légèrement différente de celle pour laquelle a été réalisé le diagramme complet. Ceci n'a aucune conséquence sur les conclusions. Pour  $1/\beta = 3,711$ , le multiplet est constitué de 6 paires pseudo-dégénérées d'états III et de 18 états I. Sur la figure IV.42, on observe la formation de la septième paire d'états pseudo-dégénérés III pour  $1/\beta = 4,5$ , puis de la huitième paire pour  $1/\beta = 5,1$ . Les deux états I les plus proches de la limite  $\frac{1 + \Lambda}{\beta} = 10$  se regroupent au passage de cette barrière, les courbes expérimentales d'évolution de leur énergie en fonction de  $1/\beta$  (ou de  $B^2$ ) voient alors leur concavité changer de sens.

Les calculs de diagonalisation indiquent que lorsque ces paires se constituent, les deux composantes apparaissent avec la même intensité, les états présentant sensiblement la même partie p. Quand B croît, l'intensité d'une des composantes croît, donc son poids p augmente, et simultanément l'intensité de l'autre composante décroît. Ceci est en accord avec le fait que, pour  $1/\beta$  grand, les états III ont une parité parfaitement déterminée.

### II.2.c - Anticroisement entre niveaux (I + II)

Nous nous intéressons ici à la zone du diagramme (E,  $1/\beta$ ) où coexistent les classes (I + II) (figure IV.40). Ses limites hydrogéoïdes sont :

$$1/\beta \geq 5$$

$$+ 10 \leq \frac{1 + \Lambda}{\beta} \leq \frac{1 + 25 \beta^2}{\beta}$$

Nous disposons d'une série de 16 spectres pour couvrir cette zone (figure IV.43). Ils correspondent à l'évolution du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38,8$  V/cm du lithium sous l'action d'un champ magnétique croissant de 2,335 T ( $1/\beta = 4,90$ ) à 3,46 T ( $1/\beta = 10,7$ ).

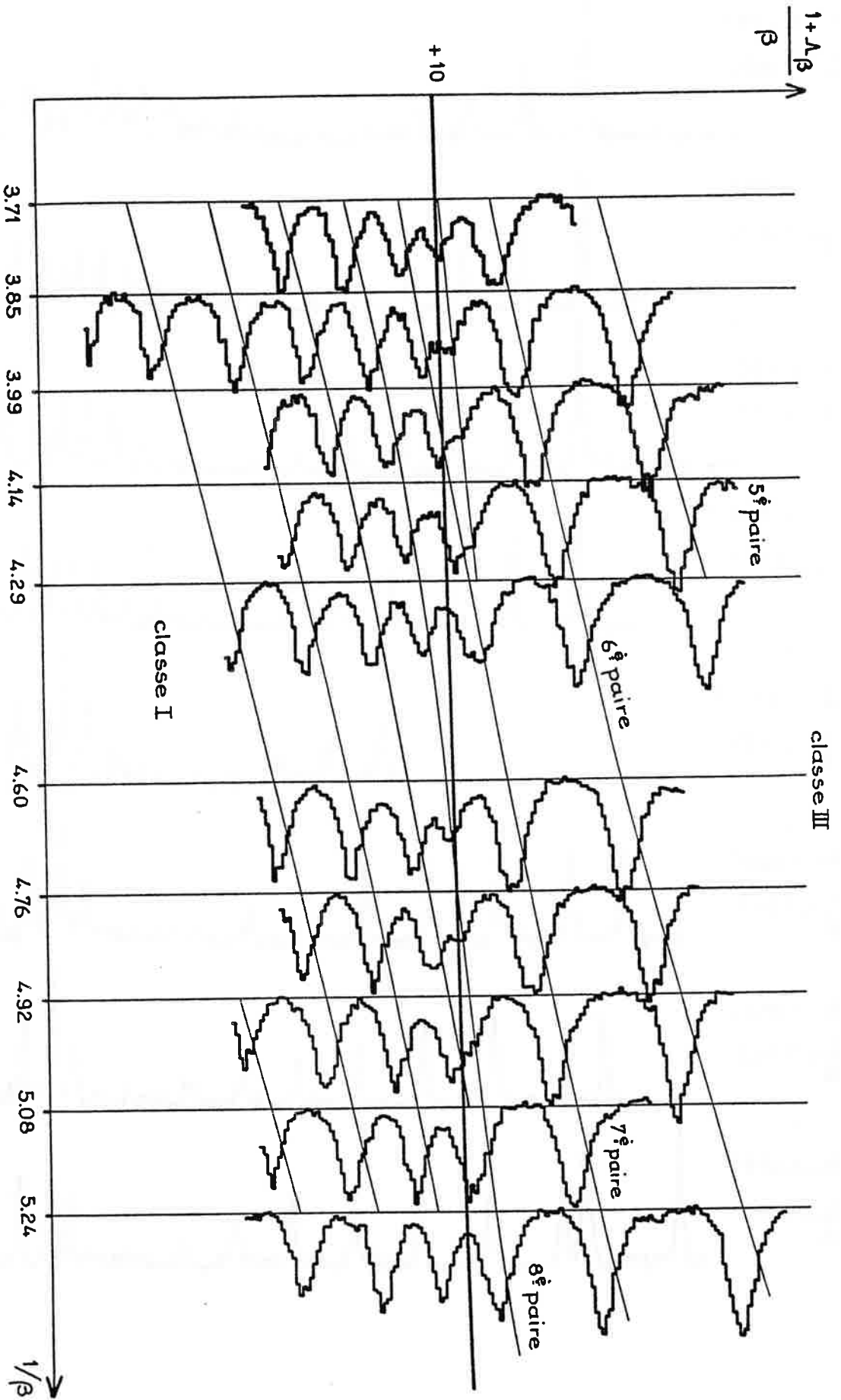
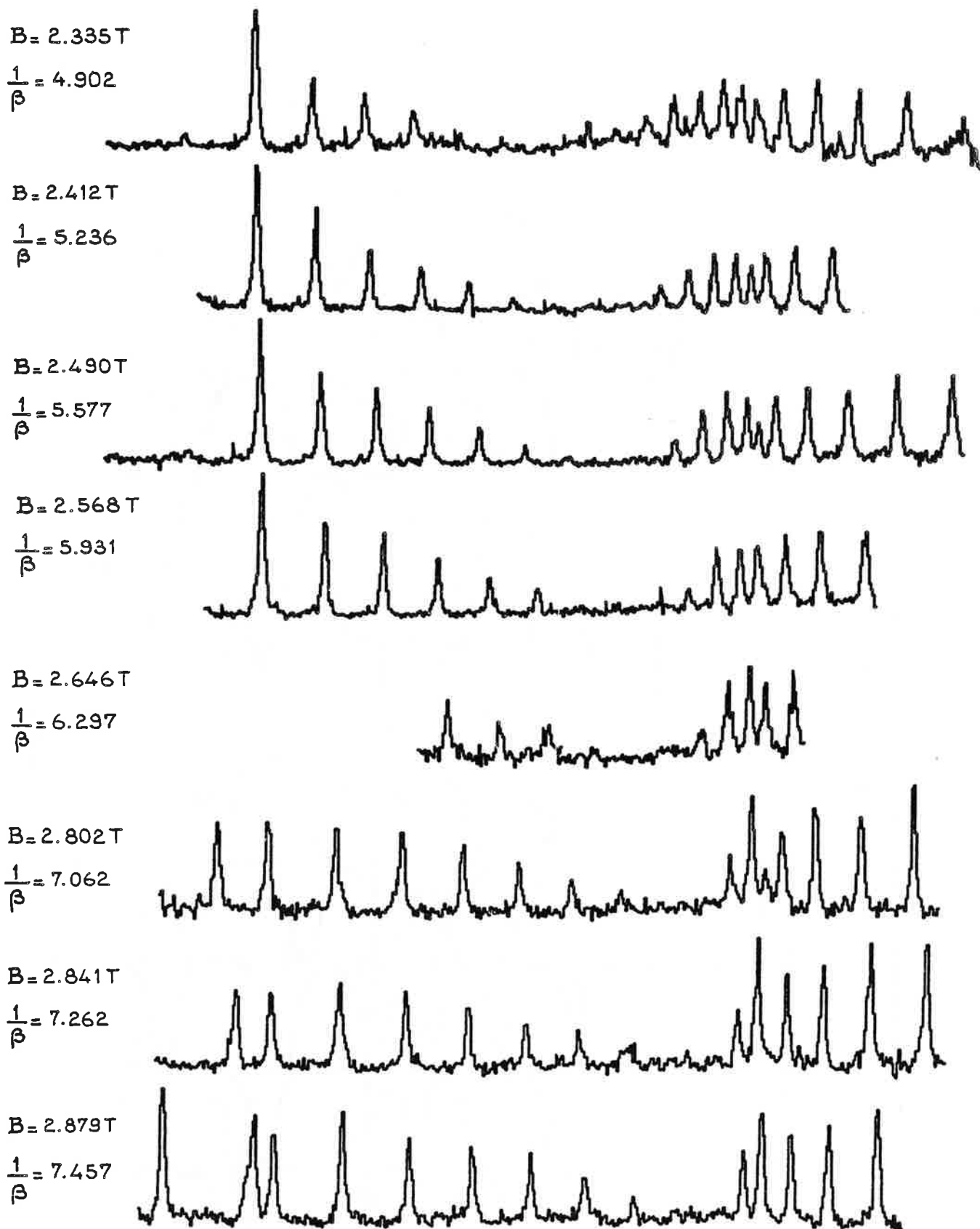


Figure IV.42 - Formation de paires d'états III issues de deux états I : multiplet

$n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 40$  V/cm du lithium pour B variant de  
1.95 T à 2.45 T





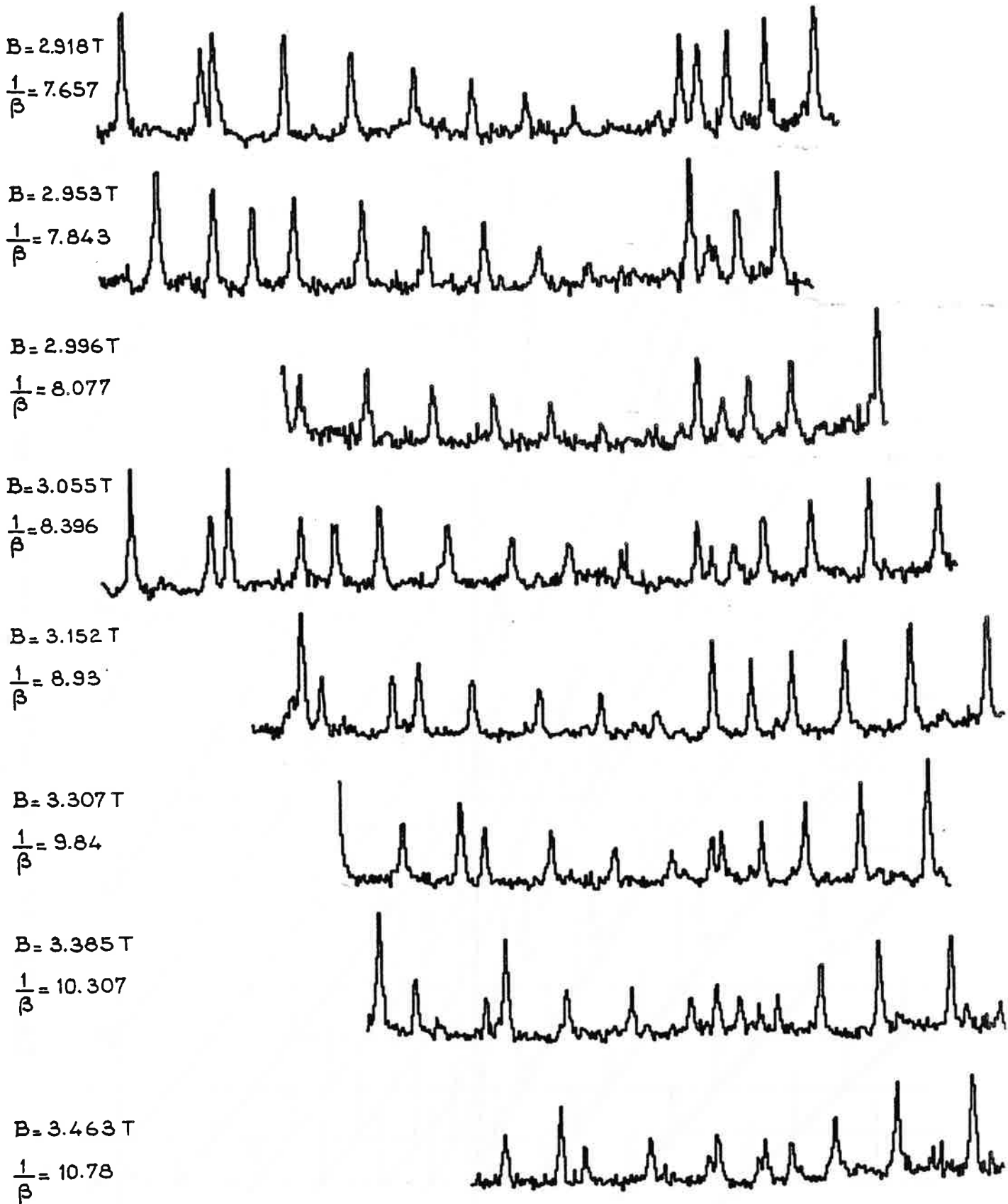


Figure IV.43 - Spectres expérimentaux obtenus pour le lithium et montrant l'évolution du multiplet Stark  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $F = 38.8$  V/cm soumis à un champ magnétique croissant

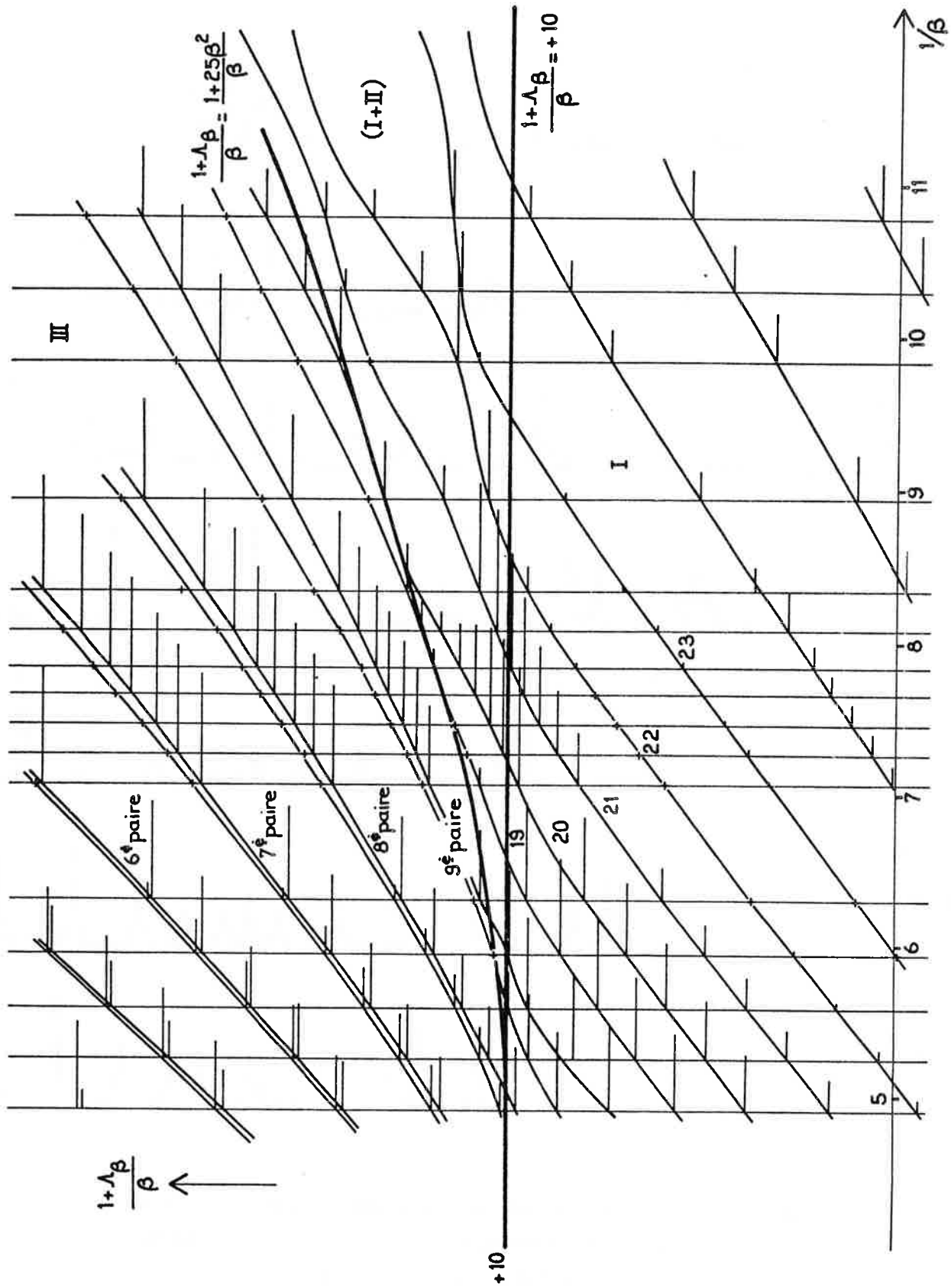


Figure IV.44 - Formation des classes d'états (I + II) couplées par effet non coulombien dans l'évolution du multiplet Stark  $M = 0$  du lithium sous l'action d'un champ magnétique croissant

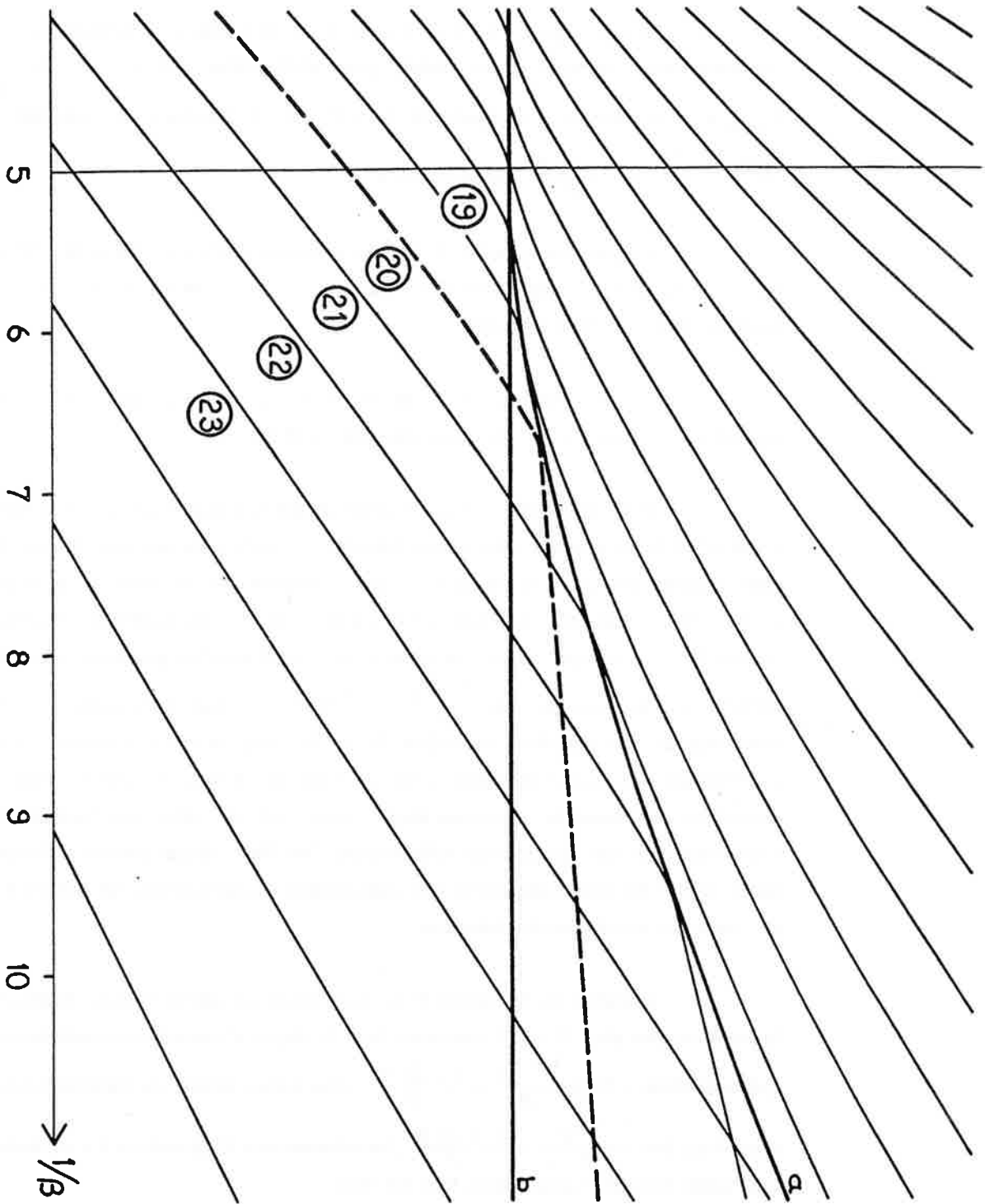


Figure IV.45 - Diagramme d'évolution des niveaux du multiplet Stark  $M = 0$  de l'hydrogène sous l'action de  $B$  croissant

a - Limite hydrogénéoïde  $\frac{1+A}{\beta} = \frac{1+25}{\beta}$

b - Limite hydrogénéoïde  $\frac{1+A}{\beta} = +10$

Pour montrer la formation des classes (I + II) couplées par le caractère non coulombien du potentiel central dans le lithium, nous allons nous appuyer sur les résultats calculés par diagonalisation.

Sur la figure IV.44 on a reporté les diagrammes correspondant aux spectres expérimentaux (énergie et intensité) pour différentes valeurs de  $1/\beta$ . Les valeurs  $\Lambda_\beta$ , en (Li) permettent d'indiquer sur cette figure les limites hydrogénéoïdes  $\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta} = +10$  et  $\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta} = \frac{1 + 25 \beta^2}{\beta}$  entre classes d'états.

Le premier spectre de la figure correspond à une valeur de  $1/\beta$  inférieure à 5 ( $1/\beta = 4,902$ ) ; il comprend des états I et 7 paires pseudo-dégénérées d'états III, la huitième paire est en formation.

La neuvième paire d'états III se forme au voisinage de  $1/\beta \simeq 6$ , selon un processus identique à celui décrit précédemment (§ II.2.b).

Pour interpréter ce qui se passe quand  $1/\beta$  croît à partir de la valeur 6, nous avons tracé le diagramme équivalent donnant l'évolution en énergie des états de l'hydrogène (figure IV.45). Les énergies  $y$  sont calculées par la méthode semi-classique de quantification. Les états sont numérotés à partir du haut du multiplet. On constate que le niveau 19 à un comportement analogue à celui des états d'énergie supérieure. L'état 20 se réfléchit sur la quasi-barrière  $\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta} = \frac{1 + 25 \beta^2}{\beta}$  et croise les niveaux 21, 22, 23 etc et c'est l'état 21 qui complète l'ensemble d'états III. Dans le cas du lithium, il est nécessaire d'introduire des anticroisements pour décrire les effets de coeur, ceci permet de reproduire parfaitement le schéma expérimental. On voit ainsi que les états 19, 20 et 21 s'anticroisent et que par passage adiabatique, c'est l'état 20 qui complète l'ensemble de 10 paires d'états III quasi-dégénérés. On remarquera en particulier, les échanges d'intensité qui s'opèrent lors des anticroisements.

A partir de la valeur 9 de  $1/\beta$ , toutes les paires pseudo-dégénérées III sont formées, et des états (I + II) coexistent dans la région d'énergie correspondant aux limites hydrogénéoïdes  $+10 \leq \frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta} \leq \frac{1 + 25 \beta^2}{\beta}$ . Plus aucun niveau ne traversera maintenant la quasi-barrière  $\frac{1 + \Lambda_\beta}{\beta} = \frac{1 + 25 \beta^2}{\beta}$ ; les niveaux qui l'approchent s'y réfléchissent et le mot "quasi-barrière" prend alors tout son sens.

Remarque : La pseudo-dégénérescence des paires 9 et 10 est en réalité plus forte que celle apparente sur la figure IV.44. Ce phénomène est dû au fait que la base de diagonalisation n'est pas assez étendue pour le domaine de valeurs de  $E$ ,  $B$  et  $F$  considéré ici, où interviennent des effets de mélange de  $n$ .

Le but des paragraphes II.1 et II.2 était d'examiner la structure Stark du multiplet diamagnétique du lithium, en conservant l'un des deux paramètres  $B$  ou  $F$  fixe et en faisant varier l'autre. Un moyen de synthétiser l'ensemble de ces résultats consiste à comparer plusieurs spectres obtenus dans des conditions différentes de valeurs de  $B$  et  $F$  mais tels que le rapport  $\beta$  des interactions Stark linéaire et diamagnétique soit le même.

Dans le cas idéal de l'atome d'hydrogène à la limite des champs faibles, les structures à même  $\beta$  sont absolument identiques à un facteur d'échelle (en  $B^2$ ) sur les énergies. Les trois exemples choisis dans le paragraphe suivant montrent que ce n'est plus vrai dans le cas du lithium. La structure des niveaux bas des spectres est en effet très proche d'une structure Stark linéaire, et est donc très sensible à l'interaction non coulombienne.

### II.3 - Exemples de structures $n = 30$ , $M = 0$ , $B$ , $F$ du lithium à valeur du paramètre $\beta$ constante

La structure Stark du multiplet diamagnétique du lithium comprend qualitativement deux parties.

D'une part, les états du haut s'organisent en paires pseudo-dégénérées selon une structure très proche de celle observée dans la partie haute du multiplet diamagnétique à  $F = 0$ . Ce schéma est peu sensible aux intensités des champs si ce n'est par le nombre de paires. L'effet de cœur du lithium est responsable de la pseudo-dégénérescence et l'effet de mélange de  $n$  modifie peu la structure sinon localement par des anticroisements.

D'autre part, les états du bas non dégénérés s'organisent en un schéma global proche de celui observé dans la partie basse du multiplet Stark du lithium.

Cette structure, liée au caractère Stark du spectre, dépend fortement de la valeur de  $F$  à cause du fort défaut quantique de l'état  $n_s$  : à faible champ électrique, la composante issue de l'état  $n_s$  se détache du groupe des 29 autres composantes. Dans le

lithium la répartition des intensités dans le multiplet incomplet s'organise selon un schéma proche de la structure Stark  $M = 1$  hydrogénoïde. A champ électrique plus fort, la structure évolue vers celle du multiplet Stark  $M = 0$  hydrogénoïde, plus ou moins perturbée par les effets de mélange de  $n$  (Ch. I).

Ainsi, à valeurs de  $\beta$  voisines, deux structures du lithium obtenues pour deux couples de valeurs  $(B, F)$  n'auront pas la même allure dans la partie d'énergie basse, si les deux valeurs impliquées de  $F$  sont très différentes. Par contre, elles dépendront peu de  $B$ . C'est ce que nous allons montrer dans les trois exemples suivants. Notons que l'extension totale du multiplet dépend de  $B^2$ .

### II.3.a - $\beta$ voisin de 0,8 ( $1/\beta \simeq 1,25$ )

La figure IV.46 regroupe deux spectres expérimentaux  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B, F$  du lithium correspondant à  $\beta$  voisin de 0,8 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{figure IV.46.a : } F = 38,5 \text{ V/cm ; } B = 1,167 \text{ T} \\ \text{figure IV.46.b : } F = 75 \text{ V/cm ; } B = 1,65 \text{ T} \end{array} \right.$$

Chacun de ces multiplets est composé de deux paires pseudo-dégénérées d'états III et de 26 états I organisés selon une structure proche de la structure Stark,  $M = 0$ ,  $F = 38,5$  V/cm ou 75 V/cm (données dans le § II). Dans le premier cas, le niveau issu de l'état 30 s reste détaché du multiplet alors qu'il s'y intègre dans le deuxième cas.

### II.3.b - $\beta$ voisin de 0,26 ( $1/\beta \simeq 3,7$ )

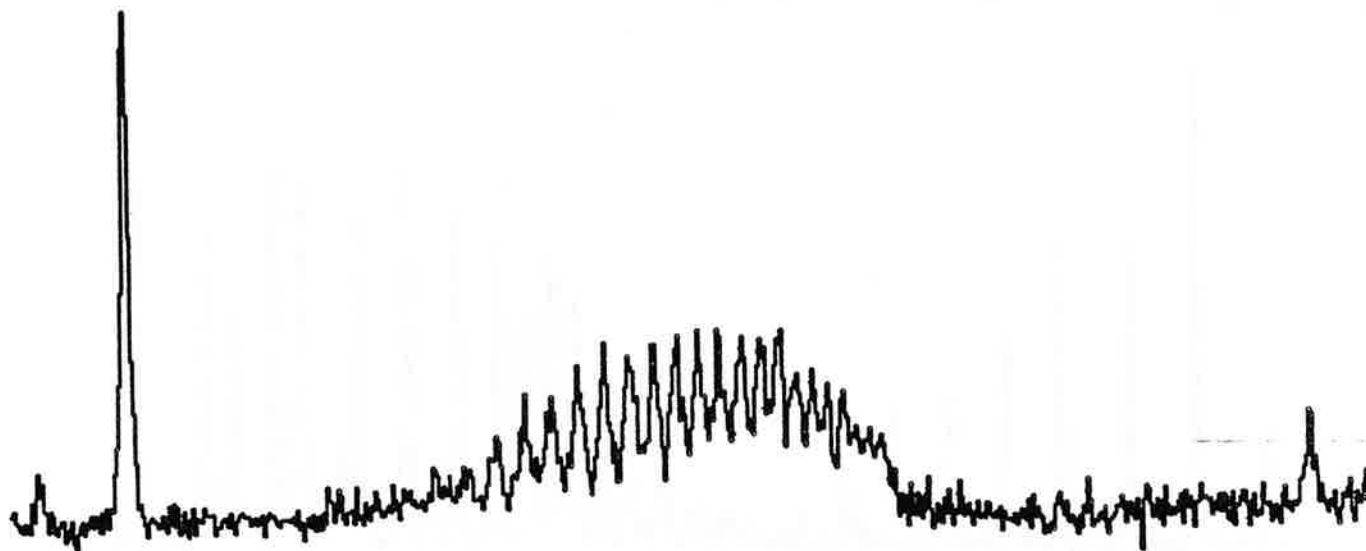
La figure IV.47 regroupe deux spectres expérimentaux  $n = 30$ ,  $M = 0$ ,  $B, F$  du lithium correspondant à  $\beta$  voisin de 0,26 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{figure IV.47.a : } F = 50 \text{ V/cm ; } B = 2,33 \text{ T} \\ \text{figure IV.47.b : } F = 38,5 \text{ V/cm ; } B = 1,946 \text{ T} \end{array} \right.$$

Chacun de ces multiplets est composé de 6 paires pseudo-dégénérées d'états III. Les structures des états bas, proches des structures Stark correspondantes sont en fait moins différentes que dans le cas précédent (II.3.a) car les valeurs de  $F$  impliquées sont plus voisines. Globalement ces deux structures ont la même allure ; celle obtenue pour les valeurs de  $B$  et  $F$  les plus grandes, est perturbée par les effets de pénétration de multiplets successifs (Cf. figure IV.47.a).

$n = 30, M = 0$ 

(a)  $F = 38,5 \text{ V/cm}$        $B = 1,167 \text{ T}$



(b)  $F = 75 \text{ V/cm}$        $B = 1,65 \text{ T}$

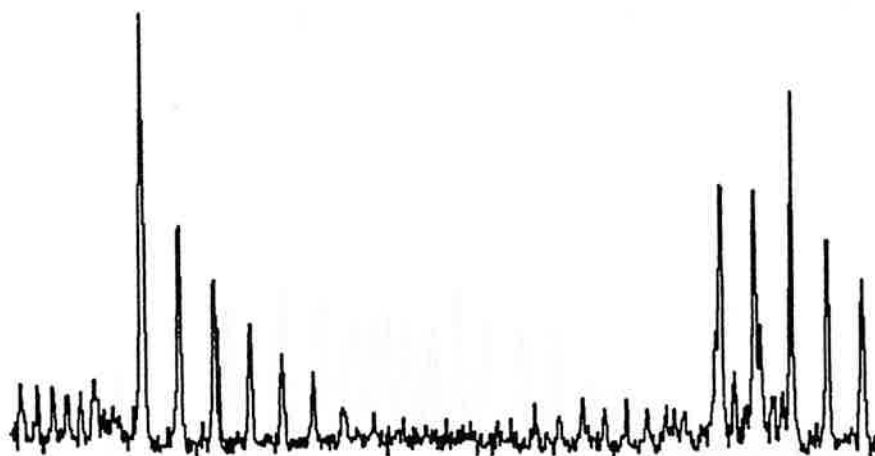


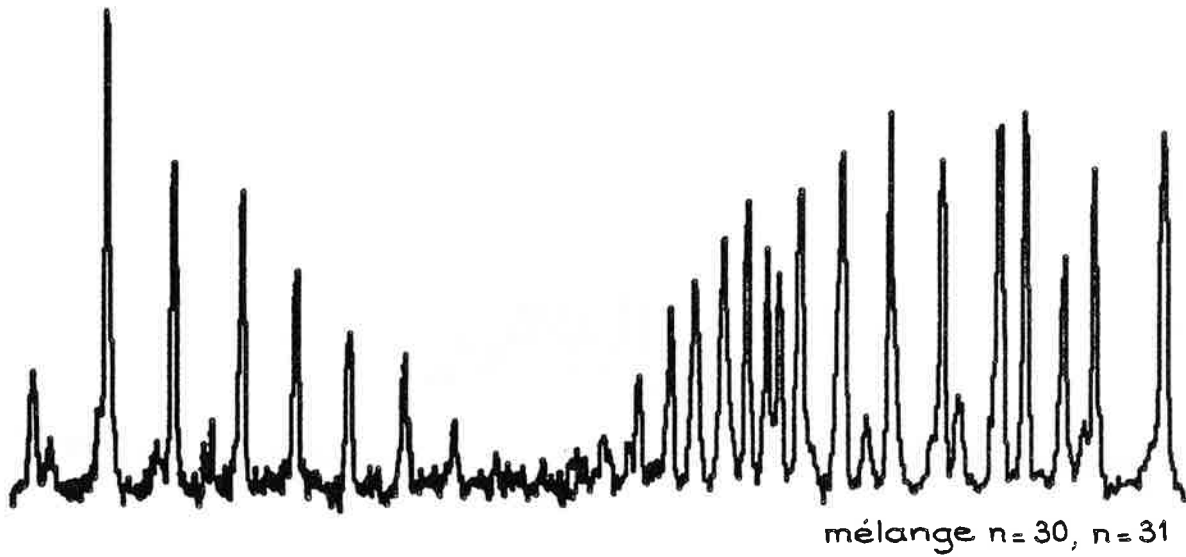
Figure IV.46 - Comparaison entre les structures du multiplet  $n = 30, M = 0$  du lithium soumis à des champs électrique et magnétique parallèles, pour une valeur  $\beta \approx 0.8$

a -  $F = 38.5 \text{ V/cm}$ ,  $B = 1.167 \text{ T}$ ,  $\beta = 0.810$

b -  $F = 75 \text{ V/cm}$ ,  $B = 1.65 \text{ T}$ ,  $\beta = 0.789$

$n=30, M=0$ 

(a)  $F=50\text{V/cm}$   $B=2.33\text{T}$



(b)  $F=38.5\text{V/cm}$   $B=1.946\text{T}$

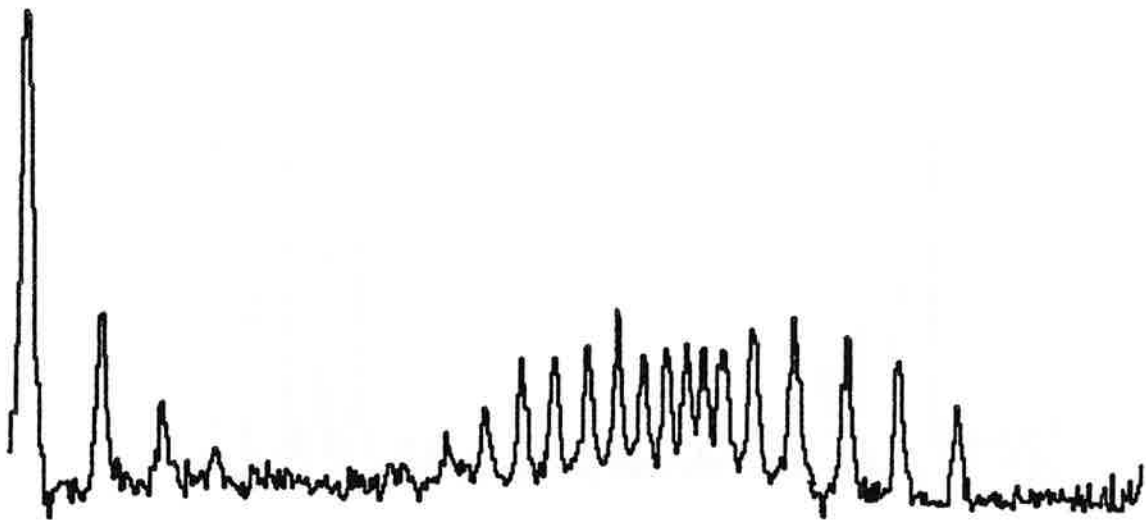


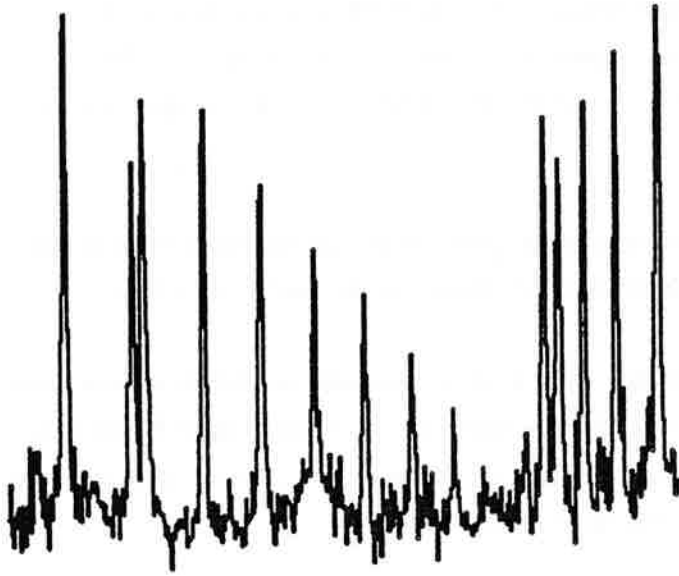
Figure IV.47 - Comparaison entre les structures du multiplet  $n = 30, M = 0$  du lithium soumis à des champs électrique et magnétique parallèles, pour une valeur  $\beta \simeq 0.28$

a -  $F = 50\text{ V/cm}$ ,  $B = 2.33\text{ T}$ ,  $\beta = 0.264$

b -  $F = 38.5\text{ V/cm}$ ,  $B = 1.95\text{ T}$ ,  $\beta = 0.291$



(a)  $F = 38.5 \text{ V/cm}$        $B = 2.95 \text{ T}$



(b)  $F = 25 \text{ V/cm}$        $B = 2.33 \text{ T}$

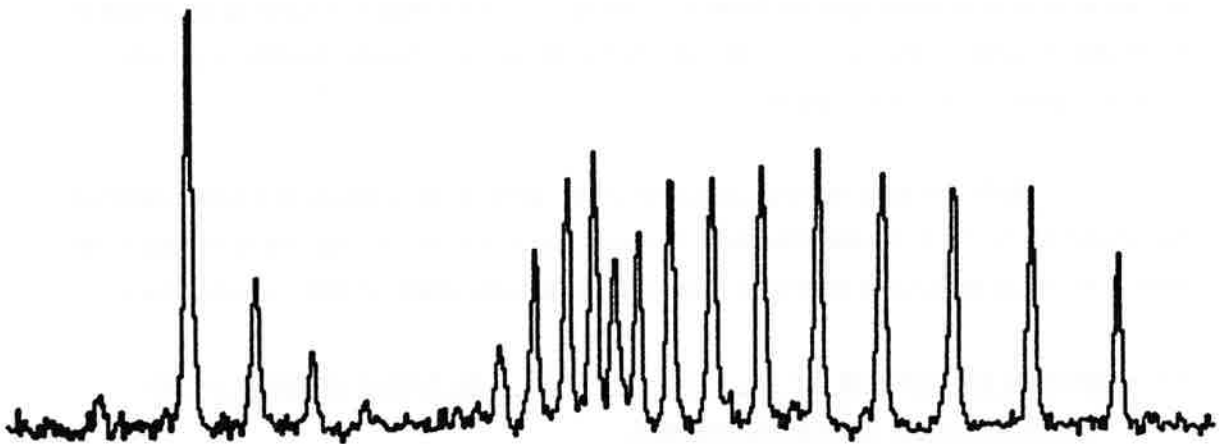


Figure IV.48 - Comparaison entre les structures du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 0$  du lithium soumis à des champs électrique et magnétique parallèles, pour une valeur  $\beta \approx 0.126$

a -  $F = 38.5 \text{ V/cm}$ ,  $B = 2.95 \text{ T}$ ,  $\beta = 0.127$

b -  $F = 25 \text{ V/cm}$ ,  $B = 2.33 \text{ T}$ ,  $\beta = 0.126$

### II.3.c - $\beta$ voisin de 0,126 ( $1/\beta \simeq 7,9$ )

Les deux spectres expérimentaux de la figure IV.48 présentent les 10 paires pseudo-dégénérées d'états III, caractéristiques de la structure diamagnétique  $M = 0$  du lithium. Sur la figure IV.48.a :  $F = 38,5$  V/cm ;  $B = 2,953$  T et sur la figure IV.48.b :  $F = 25$  V/cm ;  $B = 2,33$  T.

Remarquons que nous sommes ici en présence d'anticroisements entre niveaux I et II dans la région intermédiaire d'énergie pour chacun de ces spectres ( $\beta < 1/5$ ).

La structure des états du bas obéit à un schéma assez proche du schéma Stark pour  $F = 38,5$  V/cm et possède un plus fort caractère diamagnétique pour  $F$  plus faible ( $F = 25$  V/cm). Ceci est particulièrement visible sur les écarts entre raies, pratiquement constant dans le premier cas et décroissant dans le deuxième.

Ces quelques exemples illustrent très qualitativement les remarques faites au début. Ils donnent une idée globale de la structure Stark du multiplet diamagnétique  $M = 0$  du lithium.

Ces structures sont fortement perturbées par les effets de cœur du lithium, dus au fort défaut quantique de l'état ns. Nous allons maintenant examiner la structure du multiplet diamagnétique n, B du lithium perturbé par un champ électrique parallèle  $F$  croissant, pour la valeur + 1 de  $M$ .

Seuls les états  $np$  correspondent à des défauts quantiques non nuls ; l'analyse des spectres  $|M| = + 1$  présentée dans le paragraphe II.4 de ce chapitre correspond par conséquent à des structures beaucoup plus proches de la situation idéale hydrogénoïde.

### II.4 - Structure du multiplet $n = 30, M = 1, B = 2,33$ T du lithium perturbé par un champ électrique $F$ parallèle croissant

Nous disposons de 6 spectres expérimentaux obtenus en polarisation  $\sigma$ . Ils sont regroupés sur la figure IV.49 et correspondent aux valeurs suivantes de champ électrique :

$$F = 0 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0)$$

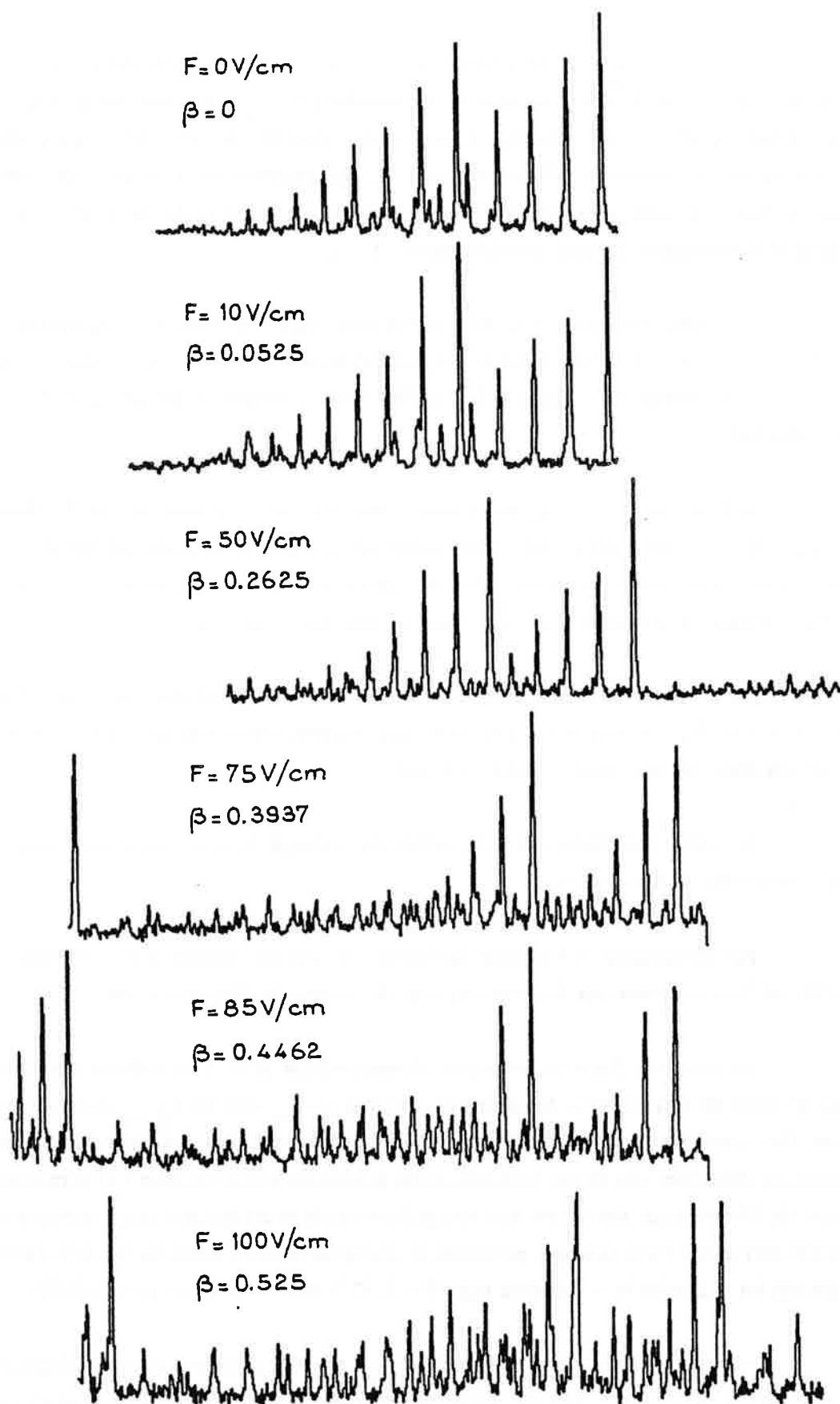
$$F = 10 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0,0525)$$

$$F = 50 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0,2625)$$

$$F = 75 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0,3937)$$

$$F = 85 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0,4462)$$

$$F = 100 \quad \text{V/cm} \quad (\beta = 0,525)$$



**Figure IV.49** - Structure du multiplet diamagnétique du lithium  $n = 30$ ,  $M = \pm 1$ ,  
 $B = 2.33 \text{ T}$ , excité en polarisation  $\sigma$ , et perturbé par un champ  
 électrique croissant parallèle au champ magnétique

Chaque spectre expérimental est formé par la superposition des deux structures  $M = -1$  et  $M = +1$  décalées de la quantité  $\gamma = \hbar\omega_c$ . Seule une comparaison au spectre théorique obtenu par diagonalisation, permet d'identifier les structures enregistrées. De plus, la répartition d'intensité entre les composantes du multiplet en champ électrique nul, est telle que seule la partie haute du spectre a un taux d'excitation suffisant pour être observée expérimentalement (§ I.6.b).

A champ électrique nul, nous avons déjà signalé que les 29 composantes du multiplet  $n = 30$ ,  $M = 1$ , B du lithium s'organisent en une structure très voisine de celle prévue pour l'hydrogène (Cf. début § II Ch. IV). Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe II.4.a.

Sur la figure IV.49, on constate que, au fur et à mesure que le champ électrique croît, de nombreuses raies apparaissent dans la partie basse du spectre. Du fait de leur faible intensité, et du mélange des deux spectres à  $M = \pm 1$ , il est très difficile de mettre en évidence l'apparition d'une structure de type Stark linéaire.

La partie haute du spectre est peu perturbée par le champ électrique, seule son extension en énergie augmente. Des raies peu intenses, issues des états pairs à  $F$  nul apparaissent entre les raies déjà présentes à  $F$  nul.

A champ électrique fort, des effets de mélange de  $n$  se produisent, compliquant l'interprétation des spectres.

Au paragraphe II.4.a, nous analysons les spectres obtenus à  $F = 0$  V/cm et 50 V/cm en les comparant aux diagrammes issus des calculs de diagonalisation.

La structure Stark du multiplet diamagnétique  $M = 1$  du lithium étant très proche de celle de l'hydrogène, les quantités réduites  $\Lambda_{\beta, \text{en}}$  (Li) et  $\Lambda_{\beta, \text{vp}}$  (Li) sont très voisines des quantités hydrogénoïdes équivalentes. On peut alors réaliser des analyses quantitatives détaillées, du même type que celles présentées au paragraphe I et permettant de juger de l'importance des effets non coulombiens et de ceux dus aux interactions entre multiplets différents. Cette analyse, présentée au paragraphe II.4.b concerne les différentes composantes du multiplet  $M = 1$  obtenu pour  $B = 2,33$  T et  $F = 10$  V/cm ( $\beta = 0,0525$ ).

Pour cela, on comparera les valeurs  $\Lambda_{\beta, \text{vp}}$  (Li) calculées pour le lithium et pour  $\beta = 0,0525$  ( $B = 2,33$  T,  $F = 10$  V/cm) aux valeurs  $\Lambda_{\beta, \text{vp}}$  (H) représentatives du cas hydrogénoïde idéal à la limite des champs faibles, c'est-à-dire correspondant à la même

valeur de  $\beta$ , mais à des champs électrique et magnétique évanescents ( $B = 2,33 \sqrt{10^{-3}} \text{ T}$  et  $F = 10^{-2} \text{ V/cm}$ ).

A cause du petit nombre de composantes observables expérimentalement, nous ne sommes pas en mesure de construire un diagramme montrant l'évolution de l'énergie des niveaux du multiplet diamagnétique  $M = 1$  du lithium sous l'action d'un champ électrique croissant.

#### II.4.a - Analyse de quelques spectres expérimentaux $n = 30, |M| = + 1, B = 2,33 \text{ T}$ , F du lithium

##### $\alpha$ - Champ électrique nul

Sur la figure IV.50, sont présentés le spectre expérimental du multiplet diamagnétique  $M = 1$  du lithium et le spectre théorique correspondant calculé par diagonalisation.

Rappelons les propriétés essentielles d'un tel spectre :

- . les 29 composantes sont comprises entre les limites hydrogénéoïdes  $\Lambda_{\beta=0} \simeq - 1$  et  $+ 4$ ,

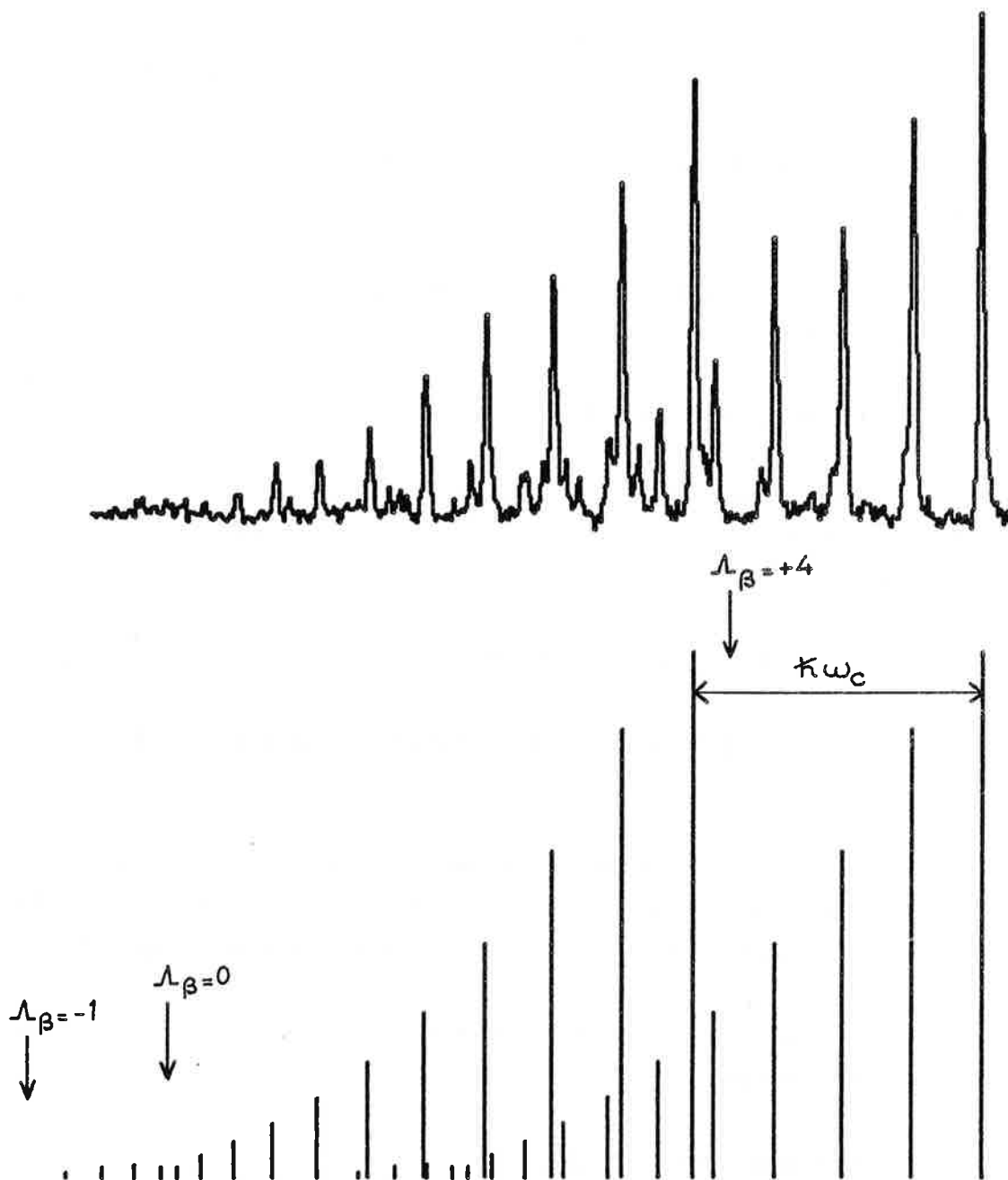
- . les états pairs et impairs III sont alternés dans la partie haute du spectre ( $\Lambda > 0$ ) et sont au nombre de 21, tandis que la partie basse ( $\Lambda < 0$ ) est composée de 4 doublets dégénérés pair-impair I et II. Cette structure est très voisine du schéma hydrogénéoïde,

- . la répartition des forces d'oscillateur est telle que seules quelques composantes du haut sont visibles.

##### $\beta$ - Champ électrique de 50 V/cm

Sur la figure IV.51 est reproduit le spectre expérimental  $M = 1$  obtenu à  $F = 50 \text{ V/cm}$  ( $\beta = 0,2628$ ).

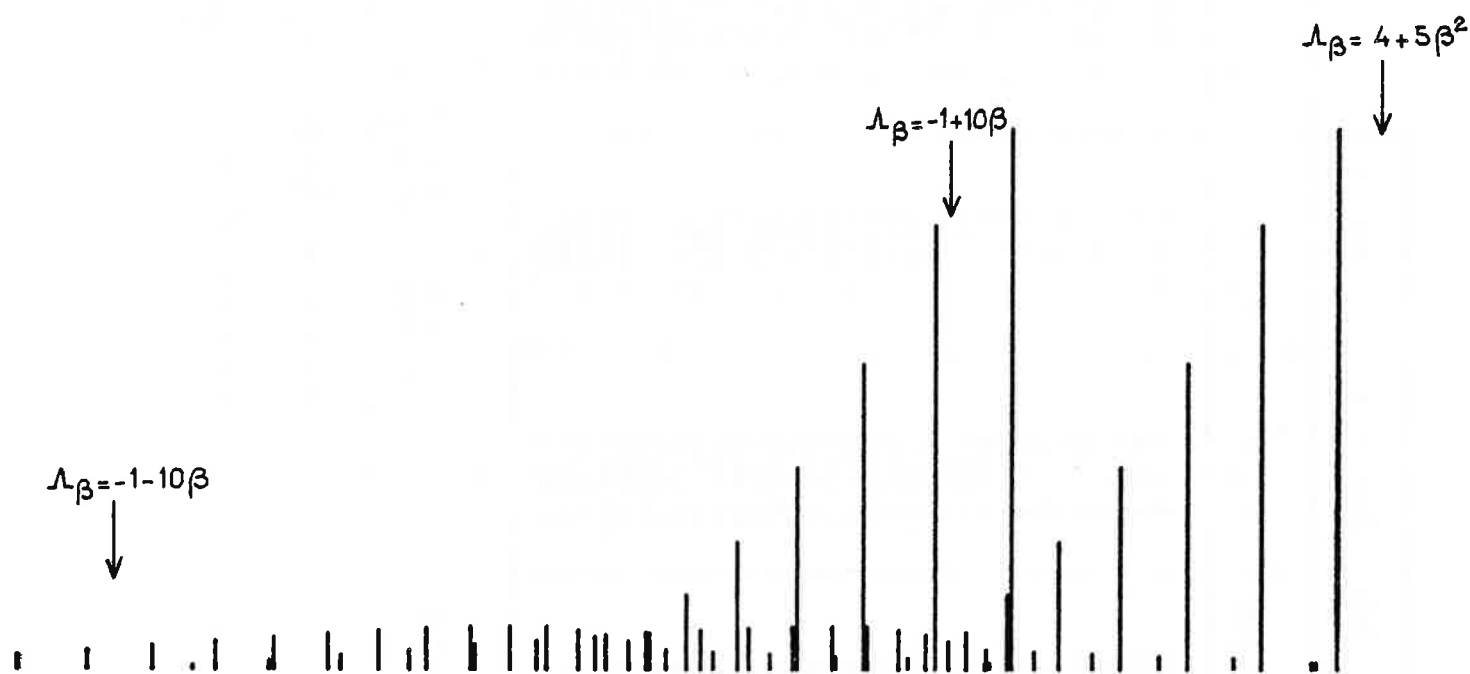
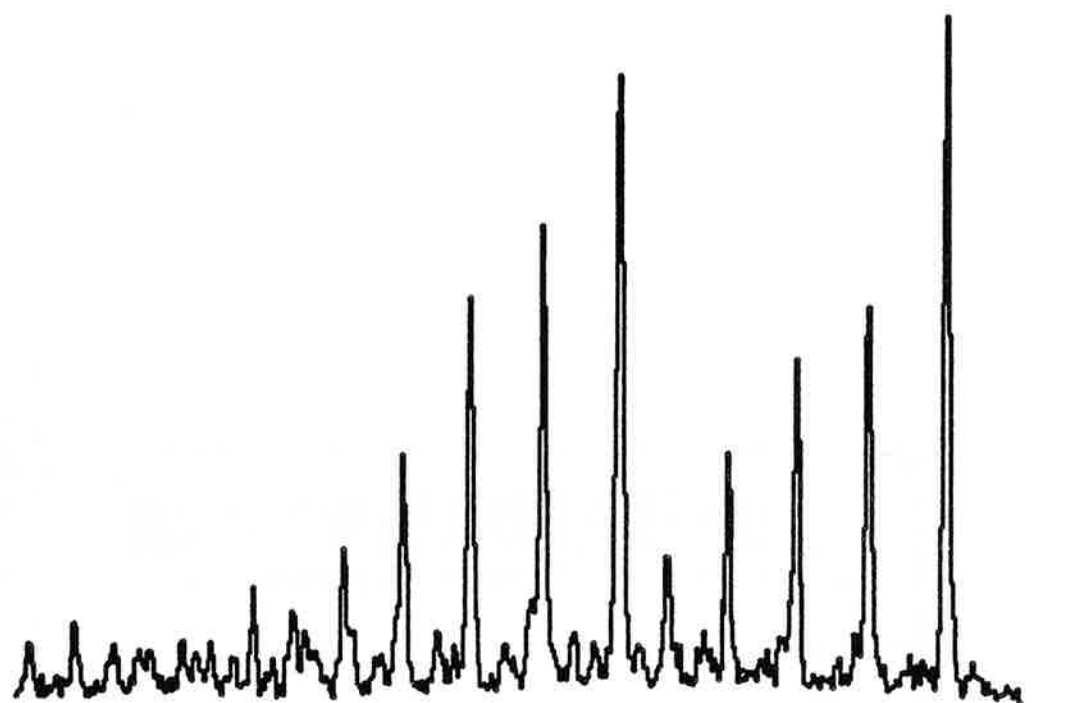
La partie haute du spectre est maintenant composée de 12 états III, dont la structure est assez voisine de celle observée à  $F = 0 \text{ V/cm}$ , à ceci près que le mélange de parité, induit par le champ électrique fait apparaître les états intermédiaires issus des états pairs à  $F = 0 \text{ V/cm}$ .



**Figure IV.50** - Spectre diamagnétique du multiplet  $n = 30$ ,  $M = \pm 1$ ,  $B = 2.33$  T du lithium

a - Spectre expérimental

b - Spectre théorique



**Figure IV.51** - Structure Stark du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $|M| = + 1$ ,

$F = 50$  V/cm,  $B = 2.33$  T du lithium

a - Spectre expérimental

b - Spectre théorique

$F^{\circ}0$	$B^{\circ}0$	$F=10$ V/cm	$B=2.33T$	$\delta$ mé. n.	$\delta$ non coul.
$\Lambda_{vp}(H)=\Lambda_{en}(H)$	$\Lambda_{vp}(H)$	$\Lambda_{vp}(Li)$			
3.8606	3.4982	3.4638		-0.3624	0.0344
3.5730	3.2576	3.2575		-0.3154	0.0001
3.2954	3.0224	3.0261		-0.2730	-0.0037
3.0279	2.7932	2.7931		-0.2347	0.0001
2.7704	2.5700	2.5789		-0.2004	-0.0089
2.5231	2.3534	2.3534		-0.1697	0.0000
2.2859	2.1434	2.1514		-0.1425	-0.0080
2.0589	1.9405	1.9405		-0.1184	0.0000
1.8421	1.7448	1.7509		-0.0973	-0.0061
1.6356	1.5567	1.5567		-0.0789	0.0000
1.4393	1.3763	1.3805		-0.0630	-0.0042
1.2534	1.2040	1.2040		-0.0494	0.0000
1.0781	1.0400	1.0428		-0.0381	-0.0028
0.9133	0.8847	0.8848		-0.0286	-0.0001
0.7593	0.7384	0.7402		-0.0209	-0.0018
0.6162	0.6016	0.6016		-0.0146	0.0000
0.4845	0.4747	0.4757		-0.0098	-0.0010
0.3646	0.3583	0.3584		-0.0063	-0.0001
0.2573	0.2537	0.2542		-0.0036	-0.0005
0.1642	0.1623	0.1624		-0.0019	-0.0001
0.0906	0.0897	0.0898		-0.0009	-0.0001
0.0235	0.0238	0.0243		0.0003	-0.0005
-0.0504	-0.0502	-0.0501		0.0002	-0.0001
-0.1479	-0.1462	-0.1458		0.0017	-0.0004
-0.2457	-0.2455	-0.2454		0.0002	-0.0001
-0.3644	-0.3612	-0.3609		0.0032	-0.0003
-0.6141	-0.6106	-0.6103		0.0035	-0.0003
-0.8931	-0.8901	-0.8900		0.0030	-0.0001
-1.1989	-1.1972	-1.1972		0.0017	0.0000

tableau IV-12 : Estimation de la répartition de l'effet non coulombien et de l'effet de mélange de n sur les composantes du multiplet n=30, B=2,33T, M=1, F=10V/cm du lithium.

d : effet de mélange de n  $\delta_{\text{mél. n}} = \Lambda_{\text{vp}, B, F}^{(H)} - \Lambda_{\text{vp}, B, F^{\circ}0}^{(H)}$

e : effet non coulombien  $\delta_{\text{non coul}} = \Lambda_{\text{vp}, B, F}^{(H)} - \Lambda_{\text{vp}, B, F^{\circ}0}^{(Li)}$



La partie basse du multiplet s'est considérablement modifiée ; elle n'est plus composée que de niveaux I (puisque  $\beta > 1/5$ ) et est organisée en une structure très proche du schéma Stark  $M = 1$ ,  $F = 50$  V/cm (Ch. I figure I.1).

La structure Stark du multiplet diamagnétique  $|M| = +1$  du lithium est très voisine du schéma idéal prévu par la théorie.

Il est très peu perturbé par l'effet de coeur du lithium, provenant uniquement du défaut quantique de l'état  $np$  ( $\delta_p = 0,053$ ), et par les effets de mélange de  $n$ . Au paragraphe suivant nous allons chiffrer ces deux interactions dans le cas particulier où  $F = 10$  V/cm.

II.4.b - Estimation de la répartition de l'effet non coulombien et de l'effet de mélange de  $n$  sur les composantes du multiplet  $n = 30$ ,  $|M| = +1$ ,  $B = 2,33$ T,  $F = 10$  V/cm du lithium

Cette estimation repose sur la comparaison des quantités réduites  $\Lambda_{\beta, vp}$  calculées pour l'hydrogène et le lithium dans des conditions différentes (tableau IV.12) :

. les quantités  $\Lambda_{\beta, vp}$  (H ou Li) [colonnes a et b] sont calculées à partir des vecteurs propres obtenus par diagonalisation pour  $F = 10$  V/cm,  $B = 2,33$  T,  $n = 30$  ( $\beta = 0,0525$ ),

. les quantités  $\Lambda_{\beta, vp}$  (H) [colonne c] sont calculées par diagonalisation pour  $F = 10^{-2}$  V/cm,  $B = 2,33 \sqrt{10^{-3}}$  T,  $n = 30$ , donc pour la même valeur de  $\beta$ , mais à champs  $\vec{B}$  et  $\vec{F}$  évanescents, elles représentent donc le cas idéal où les effets d'interaction entre multiplets sont nuls.

La différence entre les quantités :

$$\Lambda_{\beta} [B, F]_{vp}^{(H)} \text{ et } \Lambda_{\beta} [B \simeq 0, F \simeq 0]_{vp}^{(H)} \text{ [colonne d]}$$

permet d'évaluer l'importance de l'interaction de mélange de  $n$  sur chaque composante du multiplet. Les nombres obtenus sont en valeur absolue supérieurs à ceux indiqués dans le tableau IV.10 et concernant le même phénomène pour le même multiplet à  $F = 0$  V/cm. En effet, l'interaction avec le champ électrique tend à augmenter l'étendue complète en énergie du multiplet et favorise ainsi l'effet de mélange de  $n$ .

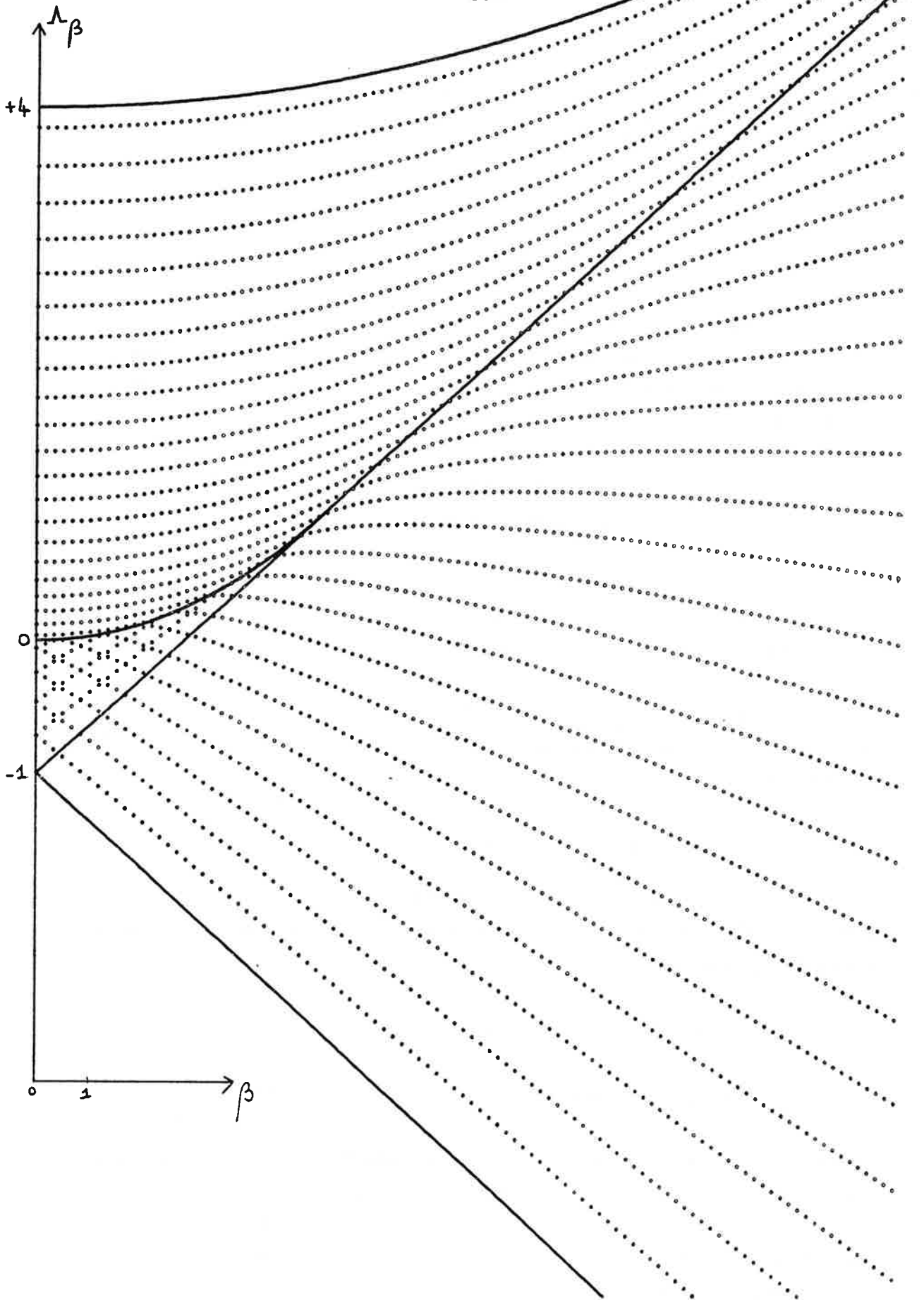


Figure IV.52 - Diagramme calculé montrant l'évolution du multiplet diamagnétique  $n = 30$ ,  $M = 1$ ,  $B = 2.33$  T de l'hydrogène sous l'action d'un champ électrique croissant, parallèle à  $\vec{B}$

En faisant l'hypothèse habituelle d'additivité des deux interactions perturbatrices, on obtient une estimation de la répartition de l'effet non coulombien sur les composantes du multiplet, en examinant l'écart entre les quantités :

$$\Lambda_{\beta} [B, F]_{vp} \text{ (H) et } \Lambda_{\beta} [B, F]_{vp} \text{ (Li) [colonne e]}$$

On retrouve alors que pour certains états, la contribution des effets de coeur est quasi-négligeable : il s'agit des états issus des états pairs du multiplet diamagnétique ( $F = 0$  V/cm). Cet effet est particulièrement visible dans la partie d'énergie haute où le caractère de parité de l'état est bien conservé.

La répartition de la même interaction sur les autres états est tout à fait comparable à ce que l'on avait observé pour le même multiplet à champ électrique nul (tableau IV.10).

Les conclusions déduites de ces deux études sont donc tout à fait conformes à ce que l'on pouvait prévoir.

#### Conclusion du paragraphe II.4 :

Pour conclure ce paragraphe relatif à la structure Stark du multiplet diamagnétique  $|M| = 1$  du lithium, nous ajoutons la figure IV.52, qui représente le diagramme d'évolution de l'énergie des niveaux du multiplet diamagnétique  $M = 1$  de l'hydrogène à  $F$  croissant, calculé par quantification semi-classique. Nous ne la comparons pas ici à un diagramme équivalent expérimental pour le lithium, n'étant pas en mesure d'observer les niveaux du bas. Néanmoins nous savons maintenant que ces deux schémas seraient très voisins, la structure  $|M| = 1$  du lithium n'étant que très peu perturbée par les effets de coeur.

Conclusion du chapitre IV :

L'étude systématique des spectres expérimentaux réalisés pour l'atome de lithium en présence de champ magnétique et électrique parallèles permet de décrire très précisément la structure Stark du multiplet diamagnétique du lithium. Les propriétés caractéristiques prévues par la théorie pour l'atome d'hydrogène et à la limite des champs faibles ont été mises en évidence sans aucune ambiguïté. Les effets perturbateurs dus au coeur atomique et aux interactions de mélange de multiplets sont, à maintes reprises, évoqués et parfaitement cernés. La conclusion fondamentale de cette étude est que les caractéristiques de la structure diamagnétique subsistent bien au-delà de la limite des champs faibles et qu'elles seront donc probablement responsables des propriétés des spectres décrivant d'autres zones du diagramme (E, B).

**CONCLUSION**



L'expérience de spectroscopie laser à haute résolution sur jet atomique de lithium, développée au Laboratoire Aimé Cotton, a permis d'étudier de façon systématique les spectres de photoexcitation à partir de l'état fondamental, en lumière polarisée et en présence de champs électrique et magnétique parallèles.

Les spectres obtenus constituent la première mise en évidence expérimentale de la structure diamagnétique d'un multiplet complet et ils permettent d'analyser les modifications subies par cette structure sous l'action d'un champ électrique d'intensité variable.

Ces spectres ont pu être interprétés grâce au développement de deux méthodes numériques de type différent :

- D'une part, des calculs de diagonalisation, prenant en compte explicitement les effets dus au cœur dans l'atome de lithium, ont conduit à identifier sans aucune ambiguïté les structure observées en comparant énergies et intensités pour les spectres expérimentaux et théoriques. Ceci nous a permis d'évaluer quantitativement l'importance des effets non coulombiens et des effets liés aux interactions entre multiplets différents. Nous avons ainsi pu montrer que ceux-ci n'affectaient en rien les phénomènes fondamentaux existants pour l'hydrogène.

- D'autre part, une approche semi-classique nous a permis de quantifier les énergies des états de l'hydrogène soumis à des champs électrique et magnétique parallèles et faibles, et de mettre en évidence les phénomènes fondamentaux liés à l'interaction diamagnétique.

Ces résultats constituent un ensemble de tout premier choix pour la compréhension du diamagnétisme atomique. Ainsi, l'existence de deux classes d'états dans le multiplet hydrogénoïde, caractérisées par deux symétries extrêmes approchées différentes, est maintenant complètement acquise, et nos résultats expérimentaux illustrent sans ambiguïté les théories récemment développées.

La constante du mouvement approchée  $\Lambda$  apparaît comme l'élément clé permettant d'aborder l'interprétation physique des phénomènes intervenant dans le diamagnétisme. Généralisant cette étude au cas où le multiplet diamagnétique de l'hydrogène est perturbé par un champ électrique parallèle au champ magnétique, nous avons pu identifier une nouvelle constante du mouvement approchée  $\Lambda_{\beta}$ , dont nous avons

déterminé les valeurs par une méthode de quantification semi-classique. L'analyse du comportement du multiplet diamagnétique soumis à un champ électrique additionnel, permet de préciser certaines notions obtenues dans l'étude du diamagnétisme pur, concernant en particulier la symétrie, la dégénérescence et la localisation spatiale des fonctions d'onde des états appartenant à chacune des deux classes.

L'addition d'une champ électrique fait apparaître trois classes d'états, l'existence et l'extension en énergie de ces trois classes dépendant des intensités relatives des interactions Stark linéaire et diamagnétique. De plus, en faisant varier les intensités des deux champs, la structure évolue continûment entre les deux situations extrêmes : multiplet Stark linéaire et multiplet diamagnétique pur. Nous avons présenté une interprétation graphique des différentes classes d'états apparaissant dans l'évolution de la structure d'un multiplet lorsque l'intensité d'un des champs augmente, la seconde étant maintenue constante. Les résultats expérimentaux obtenus pour le lithium confirment les caractéristiques générales de ces diagrammes et les quelques modifications que nous avons observées ont toutes pu être attribuées aux effets non coulombiens.

C'est parce qu'il nous était possible de faire varier dans un grand domaine tous les paramètres du problème (intensités des champs, domaine spectral exploré) tout en conservant les qualités de notre dispositif expérimental (haute résolution, définition rigoureuse des directions relatives du jet atomique, des champs extérieurs et de la polarisation du rayonnement exciteur) que nous avons pu réaliser cette analyse systématique de la structure Stark d'un multiplet diamagnétique. De plus, notre étude dépasse la zone des champs faibles : nous avons montré que, lorsque des multiplets successifs commencent à s'interpénétrer et à se perturber mutuellement, il y a conservation, au moins en première approximation de la structure caractéristique du multiplet diamagnétique. En effet, ce sont les états caractérisés par des valeurs de  $\Lambda$  voisines mais appartenant à des multiplets différents qui interagissent préférentiellement. Cette propriété est spécialement bien vérifiée pour les états les plus excités du multiplet diamagnétique. Ceci traduit le fait que les états de symétrie  $0(3)_{\lambda}$  sont associés aux trajectoires de l'espace des phases qui restent les plus stables quand l'intensité du champ magnétique croît. Ces états sont localisés dans le plan perpendiculaire au champ magnétique et ce sont ces états qui donneront naissance aux résonances de Quasi-Landau [16] apparaissant aux énergies voisines de la limite d'ionisation de l'atome non perturbé [42, 43]. Ces structures ont pu expérimentalement être mises en évidence dans les spectres



de photoexcitation à un photon à partir du niveau fondamental ou d'un niveau peu excité puisque les fonctions d'onde de ces états se développent de façon préférentielle sur des harmoniques sphériques décrites par des faibles valeurs de  $l$  [44].

Nous avons mis en évidence expérimentalement l'existence d'une singularité dans les structures des multiplets diamagnétiques, celle-ci correspondant à l'énergie  $\Lambda = 0$ . Les états d'énergie voisine de  $\Lambda = 0$  ont un caractère très particulier puisqu'ils correspondent à un mouvement s'effectuant au voisinage immédiat du sommet d'une barrière de potentiel. Ce mouvement a intrinsèquement un caractère instable : quand l'intensité du champ magnétique croît, la perturbation créée par des états voisins issus de multiplets différents affecte profondément les trajectoires classiques des électrons et fait apparaître un mouvement irrégulier (chaos) [44, 45]. Des études récentes ont montré que ce phénomène est très intimement lié à l'existence de la singularité  $\Lambda = 0$  [46, 47, 48].

Les conditions expérimentales requises pour observer le "chaos" sont très sévères : une parfaite définition des états peuplés par le processus d'excitation et des méthodes de spectroscopie à haute résolution s'avèrent indispensables. De plus, l'interprétation des spectres expérimentaux est délicate compte tenu de l'existence de régularités dans la distribution des forces d'oscillateur superposées au "chaos" dans la distribution des niveaux d'énergie [48, 49].

Compte tenu des performances de notre dispositif expérimental, il serait souhaitable d'explorer de façon systématique tout le domaine spectral s'étendant depuis la zone d'observation de multiplets isolés, jusqu'à la zone d'énergie supérieure à la limite d'ionisation.

Une expérience sur jet d'hydrogène atomique est actuellement en cours de mise au point au Laboratoire Aimé Cotton. Elle permettra d'étudier les points que nous venons de mentionner, dans le cas idéal pour le physicien atomiste, où l'on peut s'affranchir de l'interaction non coulombienne. De plus, l'excitation en deux étages de l'atome d'hydrogène permettra d'atteindre des états de nombre quantique azimuthal  $M$  différent.

Enfin, l'étude des structures atomiques en présence de champs électrique et magnétique statiques et de directions quelconques, en particulier perpendiculaires, reste un domaine très ouvert ; l'absence de symétrie commune aux interactions impliquées représentant la première difficulté à l'ébauche de toute théorie.

Ce travail de thèse d'état n'a que la prétention de constituer une toute petite pierre du grand édifice que représente le problème général de l'atome en champ magnétique. Il me reste à espérer que le physicien atomiste puisse trouver en ces pages quelques idées précises sur ce phénomène curieux qu'est le diamagnétisme.

## ANNEXE AI

 $L_{\perp}(\theta)$  MOMENT CONJUGUE DE LA VARIABLE  $\theta$ 

On considère la trajectoire d'un électron soumis au potentiel de Coulomb perturbé par l'interaction diamagnétique à la limite des champs faibles. C'est une ellipse de Kepler, dans le cas d'une énergie totale  $E_0$  négative, dont les paramètres varient lentement dans le temps.

Son équation est, en coordonnées polaires :

$$R = \frac{L^2}{1 + A \cos \psi} \text{ (u.a.)} \quad (1)$$

où  $\vec{L}$  est le moment angulaire total  
et  $\vec{A}$  le vecteur de Runge-Lenz, avec  $\vec{L} \cdot \vec{A} = 0$ .

L'ellipse est contenue dans un plan perpendiculaire à  $\vec{L}$ . L'origine des coordonnées en est un foyer et  $\vec{A}$  est dirigé suivant son grand axe.  $\psi$  repère le point courant de la trajectoire par rapport à la direction de  $\vec{A}$ .

Dans un repère orthonormé arbitraire Oxyz, le vecteur  $\vec{A}$  est repéré par deux angles (Figure AI.1).

- .  $\theta$  angle entre l'axe Oz du champ magnétique et  $\vec{A}$ .
- .  $\phi$  qui repère la direction de la projection de  $\vec{A}$  dans le plan xOy, notée (D).

On choisit comme coordonnées généralisées les angles  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$ . La différentielle de l'action de l'électron s'écrit alors

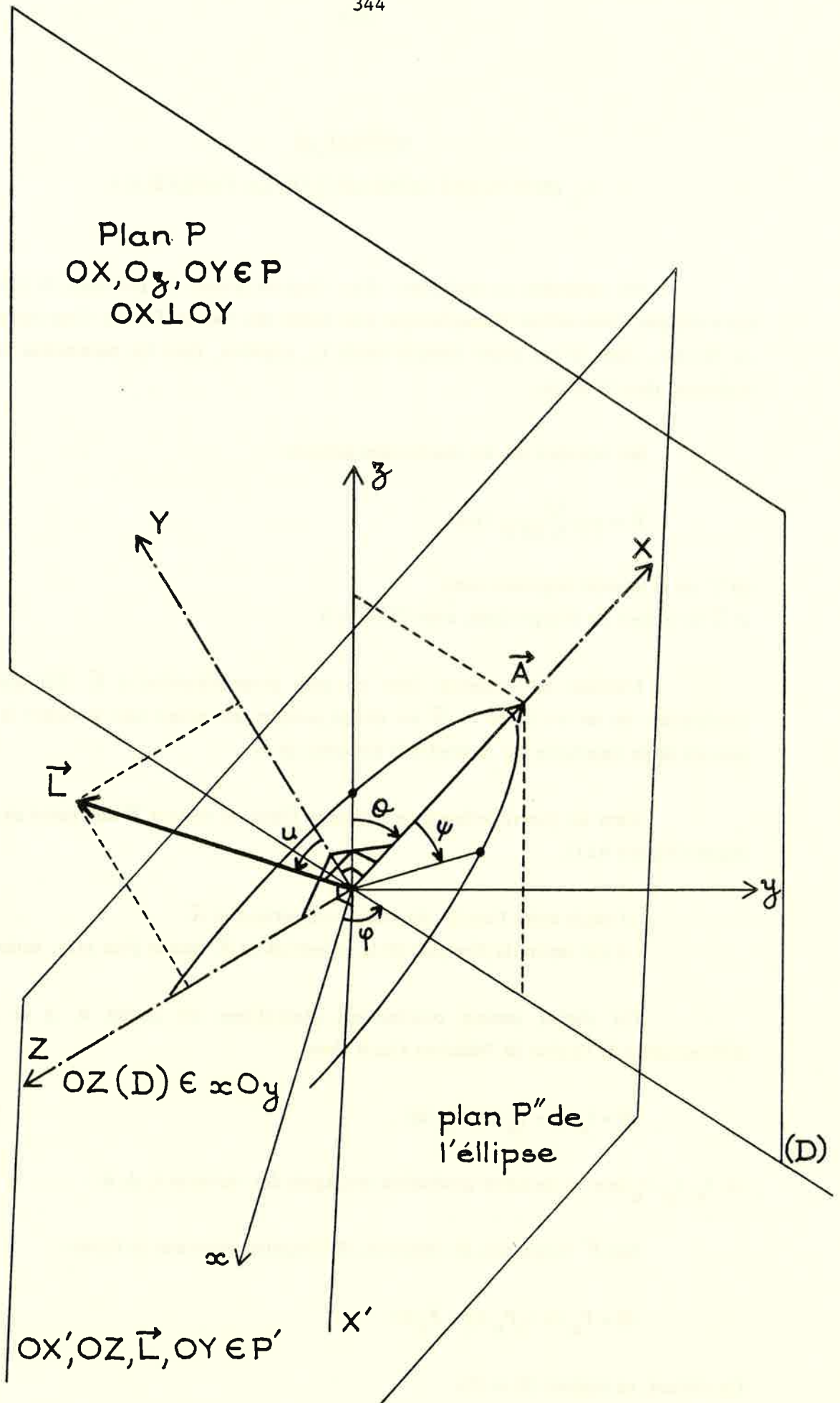
$$dS = I_{\theta} d\theta + I_{\phi} d\phi + I_{\psi} d\psi \quad (2)$$

où  $I_{\theta}$ ,  $I_{\phi}$ ,  $I_{\psi}$  sont les moments généralisés conjugués des variables  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\psi$ .

Soit  $\vec{P}$  l'impulsion de l'électron,  $dS$  s'exprime alors sous la forme :

$$dS = P_x dx + P_y dy + P_z dz \quad (3)$$

On obtient, en égalant (2) et (3).



$$\left[ \begin{array}{l} I_{\theta} = P_x \frac{\partial x}{\partial \theta} \Big|_{\phi, \psi} + P_y \frac{\partial y}{\partial \theta} \Big|_{\phi, \psi} + P_z \frac{\partial z}{\partial \theta} \Big|_{\phi, \psi} \end{array} \right. \quad (4)$$

$$I_{\phi} = P_x \frac{\partial x}{\partial \phi} \Big|_{\theta, \psi} + P_y \frac{\partial y}{\partial \phi} \Big|_{\theta, \psi} + P_z \frac{\partial z}{\partial \phi} \Big|_{\theta, \psi} \quad (5)$$

$$I_{\psi} = P_x \frac{\partial x}{\partial \psi} \Big|_{\theta, \phi} + P_y \frac{\partial y}{\partial \psi} \Big|_{\theta, \phi} + P_z \frac{\partial z}{\partial \psi} \Big|_{\theta, \phi} \quad (6)$$

On cherche ici à calculer  $I_{\theta}$ ,  $I_{\phi}$  et  $I_{\psi}$ .

Pour cela on introduit une coordonnée intermédiaire  $u$  comme suit : soit  $P$  le plan contenant l'axe  $Oz$  et le vecteur  $\vec{A}$ , on définit dans  $P$  deux axes perpendiculaires  $OX$  dirigé selon  $\vec{A}$  et  $OY$  déduit de  $OX$  par rotation directe de  $\frac{\pi}{2}$ . On complète le trièdre orthonormé avec un axe  $OZ$ . L'axe  $OZ$  définit la direction perpendiculaire du plan  $P$ , il est contenu dans le plan  $xOY$  et est perpendiculaire à  $(D)$ . Le moment angulaire  $\vec{L}$ , de direction perpendiculaire à celle de  $\vec{A}$ , est entièrement contenu dans le plan  $YOZ$  (noté  $P'$ ), il est repéré par son angle  $u$  avec  $OY$  (Cf. Figure AI.1).

Le changement de repères  $OXYZ$  en  $Oxyz$  s'écrit pour les coordonnées de  $\vec{L}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_X = 0 \\ L_Y = L \cos u \\ L_Z = L \sin u \end{array} \right. \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} L_x = L [-\cos u \cos \theta \cos \phi + \sin u \sin \phi] \\ L_y = L [-\cos u \cos \theta \sin \phi - \sin u \cos \phi] \\ L_z = L \cos u \sin \theta \end{array} \right. \quad (7)$$

Le plan  $P''$  de la trajectoire de l'électron est perpendiculaire à  $\vec{L}$  et contient  $\vec{A}$ , on choisit alors deux axes pour le définir :  $OX$  (direction de  $\vec{A}$ ) et  $OX'$ , perpendiculaire à  $\vec{L}$  et contenu dans le plan  $OYZ$ .  $OX$  et  $OX'$  sont perpendiculaires. Le rayon vecteur  $\vec{R}$  qui repère l'électron a pour coordonnées :

$$\vec{R} \left\{ \begin{array}{l} R_X = R \cos \psi \\ R_{X'} = R \sin \psi \end{array} \right. \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R_x = R_X \sin \theta \cos \phi \\ R_y = R_X \sin \theta \sin \phi \\ R_z = R_X \cos \theta \end{array} \right. \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R_x = -R_Y \cos \theta \cos \phi \\ R_y = -R_Y \cos \theta \sin \phi \\ R_z = R_Y \sin \theta \end{array} \right. \quad (8) \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R_x = R_Z \sin \phi \\ R_y = -R_Z \cos \phi \\ R_z = 0 \end{array} \right.$$

Les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  de l'électron dans le repère  $Oxyz$  sont données par les expressions :

$$\begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{L^2}{1 + A \cos \psi} \begin{pmatrix} \cos \psi \sin \theta \cos \phi - \sin \psi (\sin u \cos \theta \cos \phi + \cos u \sin \phi) \\ \cos \psi \sin \theta \sin \phi - \sin \psi (\sin u \cos \theta \sin \phi - \cos u \cos \phi) \\ \cos \psi \cos \theta + \sin \psi \sin u \sin \theta \end{pmatrix} \quad (9)$$

Calcul de  $I_\theta$  :

On déduit de (9) l'expression des dérivées partielles qui interviennent dans la relation (4) :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial \theta} \\ \frac{\partial z}{\partial \theta} \end{pmatrix} \Big|_{\phi, \psi} = \frac{L^2}{1 + A \cos \psi} \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \psi \cos \phi + \sin \psi \sin u \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \sin u \sin \theta \cos \phi \\ - \cos \psi \sin \theta + \sin \psi \sin u \cos \theta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (\sin \psi \sin u \sin \phi - \sin \psi \cos u \cos \theta \cos \phi) \frac{du}{d\theta} \\ - (\sin \psi \sin u \cos \phi + \sin \psi \cos u \cos \theta \sin \phi) \frac{du}{d\theta} \\ + (\sin \psi \cos u \sin \theta) \frac{du}{d\theta} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Rq :  $u$  ne dépend que de  $\theta \Rightarrow$  dérivée droite

d'où

$$I_\theta = \vec{P} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial \theta} \Big|_{\phi, \psi} = + \vec{R} \wedge \vec{P} \cdot \begin{pmatrix} - \sin \phi \\ + \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{L \sin \psi}{1 + A \cos \psi} \vec{P} \cdot \vec{L} \frac{du}{d\theta} \quad (11)$$

$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{P}$  d'où  $\vec{P} \cdot \vec{L} = 0$ , le deuxième terme de (11) est donc nul. D'autre part, d'après (7)

$$(\vec{R} \wedge \vec{P}) \cdot \begin{pmatrix} - \sin \phi \\ + \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} = -L_Z \quad (12)$$

Or,  $L_Z$  est la composante de  $\vec{L}$  dans la direction perpendiculaire au plan  $P$  qui contient  $\vec{A}$  et  $Oz$ ,  $L_Z$  s'identifie donc avec la quantité notée  $L_\perp(\theta)$  dans la référence [22]

d'où

$$\boxed{I_\theta = -L_\perp(\theta)} \quad (13)$$

Remarque :

Les relations qui existent entre  $\vec{L}$  et  $\vec{A}$  impliquent que :

$$L_{\perp}(\theta) = \pm \left[ n^2 \left( 1 + \frac{\Lambda}{1 - 5 \sin^2 \theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

où  $\Lambda$  est la constante approchée du diamagnétisme.

La règle de quantification semi-classique liée à l'existence de  $\Lambda$  s'écrit donc (en choisissant le signe - dans (14) pour n'avoir que des quantités positives)

$$\int |L_{\perp}(\theta)| d\theta = \int \left[ n^2 \left( 1 + \frac{\Lambda}{1 - 5 \sin^2 \theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} d\theta = \pi \left( k + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

$k = 0, 1, 2, \dots$

(bornes de l'intégration à déterminer, Cf. Ch. II).

Calcul de  $I_{\phi}$  : de (9) on déduit

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \phi} | \psi, \theta \\ \frac{\partial y}{\partial \phi} | \psi, \theta \\ \frac{\partial z}{\partial \phi} | \psi, \theta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{vmatrix} \quad (16)$$

$$\text{d'où } I_{\phi} = \vec{P} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial \phi} | \psi, \theta = xP_Y - yP_X$$

$$\text{d'où } \boxed{I_{\phi} = L_Z} \quad (17)$$

Le moment généralisé conjugué de la coordonnée généralisée  $\phi$  est la composante du moment cinétique  $\vec{L}$  suivant l'axe Oz, qui est une constante du mouvement.

La règle de quantification semi-classique qui en découle est évidente, elle fait apparaître le nombre quantique azimutal M et elle est déjà implicitement contenue dans les relations (14) et (15).

Calcul de  $I_\psi$  : d'après (6)

$$I_\psi = \vec{P} \cdot \frac{d\vec{R}}{d\psi} \Big|_{\phi, \theta} \quad (18)$$

En faisant apparaître dans l'équation (18), la vitesse angulaire  $\dot{\psi} = \frac{d\psi}{dt}$  on obtient

$$I_\psi = \vec{P} \cdot \frac{d\vec{R}}{dt} \cdot \frac{1}{\dot{\psi}} \Big|_{\phi, \theta} \quad (19)$$

en unités atomiques  $\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{P}$  (20)

et  $\dot{\psi} = [-2 E_0]^{3/2}$  (21)

où  $E_0$  est l'énergie de l'électron, c'est-à-dire une constante du mouvement

d'où  $I_\psi = \frac{P^2}{[-2 E_0]^{3/2}}$  (22)

D'après le théorème du Viriel

$$P^2 = -2 E_0 \quad (23)$$

d'où

$$I_\psi = \frac{1}{\sqrt{-2 E_0}} \quad (24)$$

La règle de quantification semi-classique associée au moment généralisé  $I_\psi$ , fait donc apparaître le nombre quantique principal  $n$ , lié à  $E_0$  par la relation habituelle

$$E_0 = -\frac{1}{2 n^2} \quad (25)$$

Résumé des résultats

$$\begin{aligned} I_\theta &= L_\perp(\theta) \\ I_\phi &= L_z \\ I_\psi &= \frac{1}{\sqrt{-2 E_0}} \end{aligned}$$



ANNEXE AII

DEVELOPPEMENT DE LA LOI DE QUANTIFICATION DE SOLOV'EV  
DANS LES DEUX CAS EXTREMES OU  $\Lambda \simeq +4$  ET  $\Lambda \simeq -1$

$$\Lambda > 0 ; \Lambda \simeq 4 ; \theta \simeq \pi/2$$

$$\begin{aligned} L_{\perp}(\theta) &= n \left[ \frac{1 - 5 \sin^2 \theta + \Lambda}{1 - 5 \sin^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \\ L_{\perp}(\theta) &= n \left[ \frac{+4 - \Lambda - 5 \cos^2 \theta}{+4 - 5 \cos^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \\ L_{\perp}(\theta) &= 0 \text{ pour } \cos^2 \theta_1 = \frac{4 - \Lambda}{5} \text{ petit} \end{aligned} \quad (1)$$

on pose  $4 - \Lambda = \epsilon^2$  petit

$$L_{\perp}(\theta) = 0 \text{ pour } \theta_1 = \frac{\pi}{2} - \alpha_0 \text{ et } \theta_2 = \frac{\pi}{2} + \alpha_0 \Rightarrow \theta_1 + \theta_2 = \pi$$

et

$$\sin^2 \alpha_0 = \frac{4 - \Lambda}{5} = \frac{\epsilon^2}{5}$$

$$\begin{aligned} \frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} &= \frac{1}{n} \int_{\theta_1}^{\theta_2} L_{\perp}(\theta) d\theta \quad \theta = \frac{\pi}{2} + \alpha \\ &= \int_{-\alpha_0}^{+\alpha_0} \left[ \frac{4 - \Lambda - 5 \sin^2 \alpha}{4 - 5 \sin^2 \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} d\alpha \\ \frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} &= 2 \int_0^{\alpha_0} \left[ \frac{4 - \Lambda - 5 \sin^2 \alpha}{4 - 5 \sin^2 \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} d\alpha \text{ avec } \sin^2 \alpha_0 = \frac{\epsilon^2}{5} \text{ petit} \end{aligned} \quad (2)$$

Changement de variable :

On pose  $\sin \alpha = x$

$$\cos \alpha d\alpha = dx \Rightarrow d\alpha = \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \text{ et } x_0 = \sin \alpha_0 = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} > 0$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = 2 \int_0^{x_0} \left[ \frac{\epsilon^2 - 5x^2}{4 - 5x^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \text{ avec } x_0 = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}}$$

Changement de variable :

On pose  $x = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} y$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = 2 \int_0^1 \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} \cdot \left[ \frac{\epsilon^2 (1 - y^2)}{4 (1 - \frac{\epsilon^2}{4} y^2) (1 - \frac{\epsilon^2}{5} y^2)} \right]^{\frac{1}{2}} dy \quad (3)$$

Développement limité

$$(1 - \frac{\epsilon^2}{4} y^2) (1 - \frac{\epsilon^2}{5} y^2) = 1 - \frac{9}{20} \epsilon^2 y^2$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon^2}{\sqrt{5}} \int_0^1 [(1 - y^2) (1 + \frac{9}{20} \epsilon^2 y^2)]^{\frac{1}{2}} dy$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon^2}{\sqrt{5}} \int_0^1 (1 - y^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \frac{9}{40} \epsilon^2 y^2) dy \quad (4)$$

Intégration

$$\int_0^1 \sqrt{1 - y^2} dy = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 z dz = \frac{1}{2} [z + \frac{1}{2} \sin 2z]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi}{4}$$

$$y = \sin z \quad \begin{cases} z_1 = 0 \\ z_2 = \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

$$dy = \cos z dz$$

$$\int_0^1 \sqrt{1 - y^2} \cdot y^2 \cdot dy = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 z \sin^2 z dz = \frac{1}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 (2z) dz$$

$$2z = u$$

$$= \frac{1}{8} \int_0^{\pi} \sin^2 u du = \frac{1}{16} [u - \frac{1}{2} \sin 2u]_0^{\pi} = \frac{\pi}{16}$$

$$2 dz = du$$

$$\frac{(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon^2}{\sqrt{5}} \cdot \frac{1}{4} [1 + \epsilon^2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{9}{40}] \quad (5)$$

on pose

$$X = 4 \sqrt{5} \cdot \frac{k + \frac{1}{2}}{n}$$

Equation du second degré en  $\epsilon^2$  :

$$\epsilon^4 + \frac{160}{9}\epsilon^2 - \frac{160}{9}X = 0$$

$$\Delta = \left(\frac{80}{9}\right)^2 + \frac{160}{9}X = \left(\frac{80}{9}\right)^2 \left[1 + \frac{9}{40}X\right]$$

$$\text{d'où } \epsilon^2 = -\frac{80}{9} + \frac{80}{9} \left[1 + \frac{9}{40}X\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Energie diamagnétique :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} (5 - \epsilon^2) \quad (7)$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[5 + \frac{80}{9} - \frac{80}{9} \left[1 + \frac{9}{40}X\right]^{\frac{1}{2}}\right]$$

$$\left[1 + \frac{9}{40}X\right]^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{9}{80}X - \frac{1}{8} \cdot \frac{9}{40} \cdot \frac{9}{40} \cdot X^2$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[5 - X + \frac{1}{84} \cdot \frac{9}{40} \cdot \frac{9}{40} \cdot \frac{80}{9} X^2\right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[5 - X + \frac{9}{160} \cdot X^2\right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[5 - 4\sqrt{5} \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} + \frac{9}{2} \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2}\right] \quad (8)$$

niveaux du haut

$$\Lambda < 0 ; \Lambda \simeq -1$$

$$L_{\perp}(\theta) = n \cdot \left[ \frac{1 + \Lambda - 5 \sin^2 \theta}{1 - 5 \sin^2(\theta)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1')$$

$$L_{\perp}(\theta) = 0 \text{ pour } \theta_1 = 0 \text{ et } \theta_2 \text{ tel que } \sin^2 \theta_2 = \frac{1 + \Lambda}{5} = \frac{\epsilon^2}{5} \text{ petit}$$

Changement de variable :

$$\sin \theta = x$$

$$\cos \theta \, d\theta = dx \text{ de } x_1 = 0 \text{ à } x_2 = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}}$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \int_0^{\frac{\epsilon}{\sqrt{5}}} \left[ \frac{\epsilon^2 - 5x^2}{1 - 5x^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (2')$$

Changement de variable :

$$x = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} y$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon}{\sqrt{5}} \int_0^1 \left[ \frac{\epsilon^2(1-y^2)}{(1-\epsilon^2 y^2)(1-\frac{\epsilon^2}{5} y^2)} \right]^{\frac{1}{2}} dy \quad (3')$$

Développement limité :

$$(1 - \epsilon^2 y^2) \left(1 - \frac{\epsilon^2}{5} y^2\right) \simeq 1 - \frac{6}{5} \epsilon^2 y^2$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon^2}{\sqrt{5}} \int_0^1 \sqrt{(1-y^2)} \left(1 + \frac{3}{5} \epsilon^2 y^2\right) dy \quad (4')$$

Intégration :

$$\int_0^1 \sqrt{1-y^2} \, dy = \frac{\pi}{4}$$

$$\text{et } \int_0^1 y^2 \cdot \sqrt{1-y^2} \, dy = \frac{\pi}{16}$$

$$\frac{\pi(k + \frac{1}{2})}{n} = \frac{\epsilon^2}{\sqrt{5}} \left[1 + \frac{3}{20} \epsilon^2\right] \frac{\pi}{4} \quad (5')$$

on pose

$$X = 4 \sqrt{5} \cdot \frac{k + \frac{1}{2}}{n}$$

Equation du second degré en  $\epsilon^2$  :

$$\epsilon^4 + \frac{20}{3} \epsilon^2 - \frac{20}{3} X = 0$$

$$\Delta = \left(\frac{10}{3}\right)^2 + \frac{20}{3} X = \left(\frac{10}{3}\right)^2 \left[1 + \frac{6}{10} X\right]$$

$$\text{d'où } \epsilon^2 = -\frac{10}{3} + \frac{10}{3} \left[1 + \frac{3}{5} X\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6')$$

Energie diamagnétique :

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \epsilon^2 \quad (7')$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[-\frac{10}{3} + \frac{10}{3} \left[1 + \frac{3}{5} X\right]^{\frac{1}{2}}\right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[-\frac{10}{3} + \frac{10}{3} \left(1 + \frac{3}{10} X - \frac{1}{8} \cdot \frac{3}{5} \cdot \frac{3}{5} X^2\right)\right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[X - \frac{3}{20} X^2\right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[4 \sqrt{5} \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} - 12 \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2}\right] \quad (8')$$

niveaux du bas

Formules trouvées par Solov'ev :

$$\Lambda > 0 \quad E_D = \frac{\omega^2 n^2}{8} \left[5 (2k + 1)^2 + 10 n^2 - \sqrt{5} (2k + 1) \left[5 (2k + 1)^2 + 16 n^2\right]^{\frac{1}{2}}\right]$$

$$E_D = \frac{\omega^2 n^4}{4} \left[5 + 10 \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2} - 4 \sqrt{5} \frac{(k + \frac{1}{2})}{n}\right] \quad \omega = \frac{\gamma}{2}$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[5 - 4 \sqrt{5} \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})}{n} + 10 \cdot \frac{(k + \frac{1}{2})^2}{n^2}\right]$$

$$\frac{9}{2}$$

Le facteur 10 de  $(k + \frac{1}{2})^2$  est en réalité  $\frac{9}{2}$ .

$$\underline{\Lambda < 0} \quad E_D = \omega^2 n^2 \sqrt{5} \left(k + \frac{1}{2}\right) \left[ \left[ 5(2k+1)^2 + n^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \sqrt{5}(2k+1) \right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2}{4} n^2 \sqrt{5} \left(k + \frac{1}{2}\right) \left[ -2\sqrt{5} \left(k + \frac{1}{2}\right) + n \right]$$

$$E_D = \frac{\gamma^2 n^4}{16} \left[ 4\sqrt{5} \frac{\left(k + \frac{1}{2}\right)}{n} - 40 \frac{\left(k + \frac{1}{2}\right)^2}{n^2} \right]$$

Le facteur  $(-40)$  de  $\left(k + \frac{1}{2}\right)^2$  est en réalité égal à  $(-12)$ .

## LETTER TO THE EDITOR

**Anticrossing effects in odd Rydberg states of Li in the presence of a magnetic field**

P Cacciani, E Luc-Koenig, J Pinard, C Thomas and S Liberman

Laboratoire Aimé Cotton†, Centre National de la Recherche Scientifique, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

Received 16 May 1986

**Abstract.** Odd Rydberg states of lithium in a uniform magnetic field have been excited from the ground state by  $\sigma$  polarised light. In the recorded energy range, as the field strength increases, several adjacent diamagnetic  $n$  manifolds overlap and narrow anticrossings are observed. In spite of the small value of the quantum defect involved ( $\delta_p = 0.053$ ), the core effects are responsible for the major part of the recorded anticrossing widths.

Since the evidence from some numerical methods (Zimmerman *et al* 1980) of very small anticrossings in the calculated spectrum of highly excited states of hydrogen in the presence of a magnetic field, numerous theoretical studies have been devoted to the analysis of the properties of the diamagnetic Hamiltonian. The specific symmetry of the Coulomb potential leads to the existence of an approximate constant of motion valid within a given manifold to first order in  $B^2$  (Solov'ev 1982, Gay and Delande 1983).

The projection on a given  $n$  shell of the total Hamiltonian may be written as the equivalent operator (in au)

$$H_D^{nn} = -(1/2n^2) + (\gamma^2 n^2 / 16)(n^2 + m^2 + 3 + n^2 \hat{\Lambda}) \quad (1)$$

where  $m$  is the azimuthal quantum number,  $\gamma = B/B_c$  (with  $B_c = 2.35 \times 10^5$  T) and  $\hat{\Lambda} = 4A^2 - 5A_z^2$  ( $A$  is the Runge-Lenz vector).

The eigenvalues  $\lambda_k$  ( $4 \geq \lambda_k \geq -1$ ) of the  $\hat{\Lambda}$  operator and the corresponding eigenstates  $|n, k, m\rangle$  are labelled by the integer  $k$  (Delande and Gay 1981) in order of decreasing energy. The limiting value  $\lambda = 0$ , which depends neither on  $n$  nor on  $B$ , defines two classes of states corresponding to wavefunctions localised in two non-overlapping domains of space.

The results quoted above have been obtained in a perturbative approach by neglecting the diamagnetic interaction  $H_D^{nn'}$  between states belonging to different manifolds. The existence of these couplings is responsible, on the one hand, for the contribution of the order of  $B^4$  to the diamagnetic shifts and, on the other hand, for the size of the anticrossing occurring in the  $n$  mixing region. Quantitative information on these points is very scarce and consequently experimental investigations are of the great interest.

† The Laboratoire Aimé Cotton is associated with the Université Paris-Sud.

This letter reports some experimental results obtained for the structure of odd states of lithium in the presence of a magnetic field. By varying the strength of the field it has been possible to analyse the evolution of the spectra from the weak-field limit (inter- $l$  mixing regime) to the region where adjacent manifolds overlap and exhibit anticrossings (inter- $n$  mixing regime). For odd states of lithium the quantum defects are smaller than or equal to  $\delta_p = 0.053$ . As we have shown in the study of a diamagnetic manifold (Cacciani *et al* 1986) the non-Coulombic part  $\Delta V$  of the Hamiltonian has a very small effect on the diamagnetic energies, but it affects the wavefunctions more significantly.

As the anticrossings involve the contribution of two different states, the analysis of such a non-diagonal effect is very sensitive to the determination of the wavefunctions. Consequently, in the present situation, in addition to  $H_D^{nn'}$ , it is necessary to take into account the additional coupling  $\Delta V$  arising in the lithium atom due to the ionic core.

The experimental set-up has already been described (Cacciani *et al* 1986); we recall its main features. The lithium atoms of an atomic beam are excited, in a one-photon absorption process, by a pulsed tunable laser beam propagating perpendicularly to the atomic beam direction. In the interaction region the magnetic field is produced by a pair of superconducting coils; its direction is parallel to the atomic beam in order to get rid of motional electric field effects. Depending on the  $\pi$  or  $\sigma$  polarisation of the light, odd states with either  $M_L = 0$  or  $M_L = \pm 1$  can be reached.

Systematic recordings of spectra for increasing values of  $B$  in the vicinity of the  $n = 31$  manifold have been obtained in the case of  $\sigma$  excitation (figure 1). These results have allowed us to draw the diagram shown in figure 2. This represents the energy evolution of the different components of manifolds  $n = 30$  to 33 plotted against the square of the magnetic field strength. Not all of the components of each  $n$  manifold

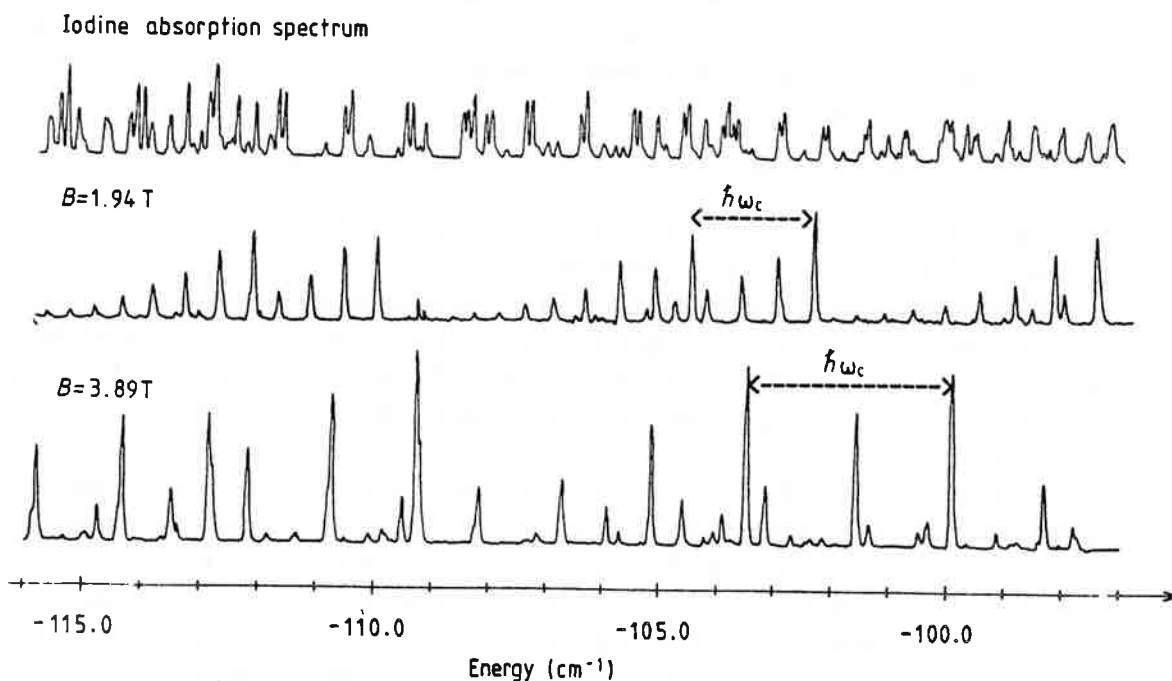
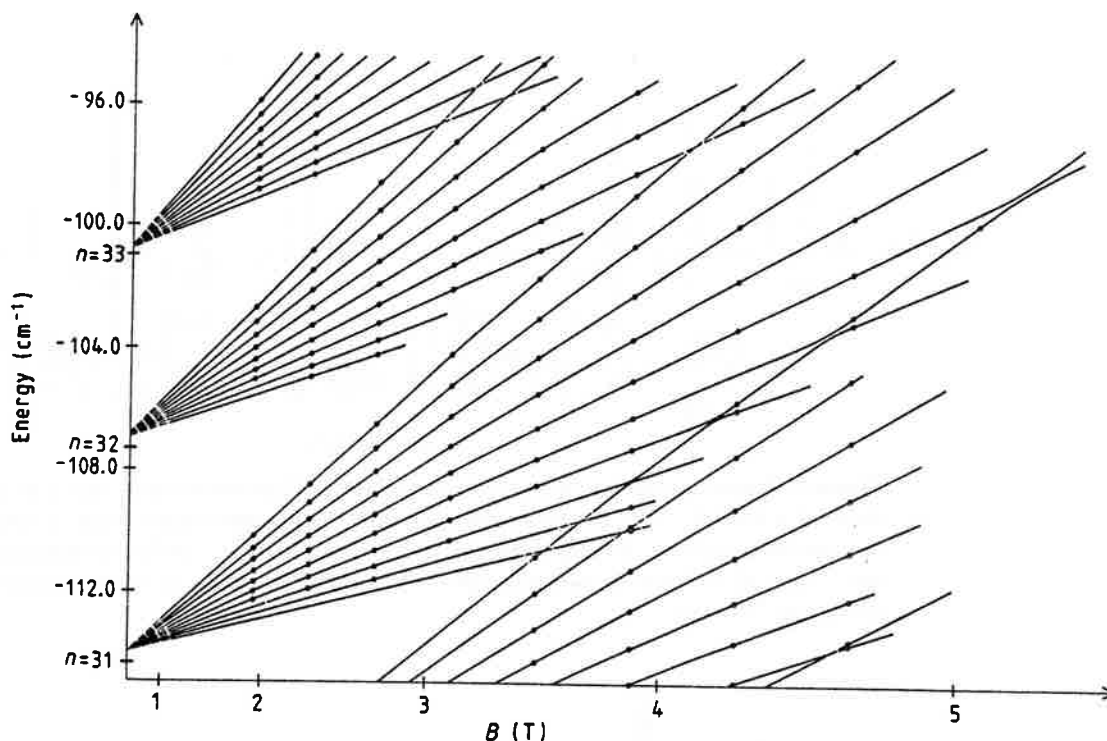


Figure 1. Experimental spectra of odd states of lithium in  $\sigma$  polarisation in the presence of a magnetic field. The  $M_L = +1$  and  $M_L = -1$  lines are separated by the paramagnetic term  $\hbar\omega_c$  ( $\omega_c$  is the cyclotron frequency). The iodine absorption spectrum gives an absolute calibration for the energy.





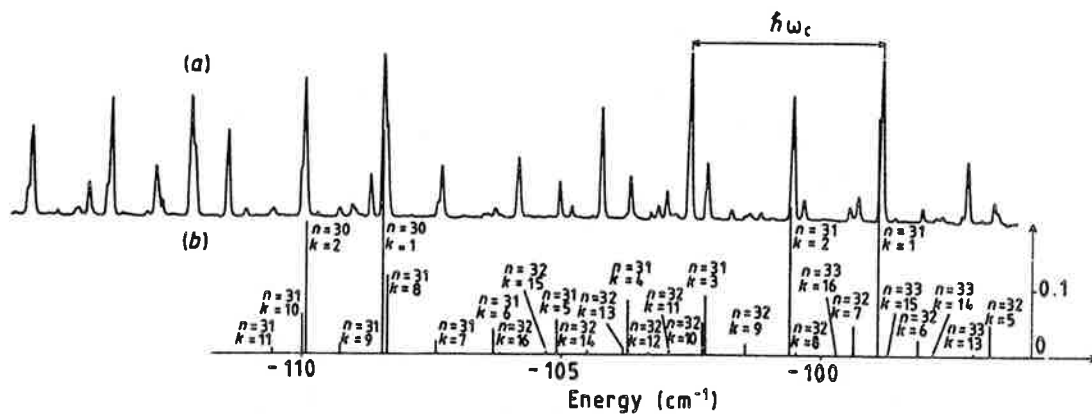
**Figure 2.** Energy of odd states  $|M_L|=1$  of lithium as a function of the magnetic field (plotted on a squared scale). The energy is measured from the zero-field ionisation limit. The dots are deduced from the experimental spectra disregarding the paramagnetic term.

are observable, because of the oscillator strength distribution. In the region represented in the diagram many level crossings occur. Nevertheless in a first approximation the general quadratic variation in  $B$  of the energy of a given state observed in the weak-field limit remains valid even after level anticrossings (inter- $n$  mixing region).

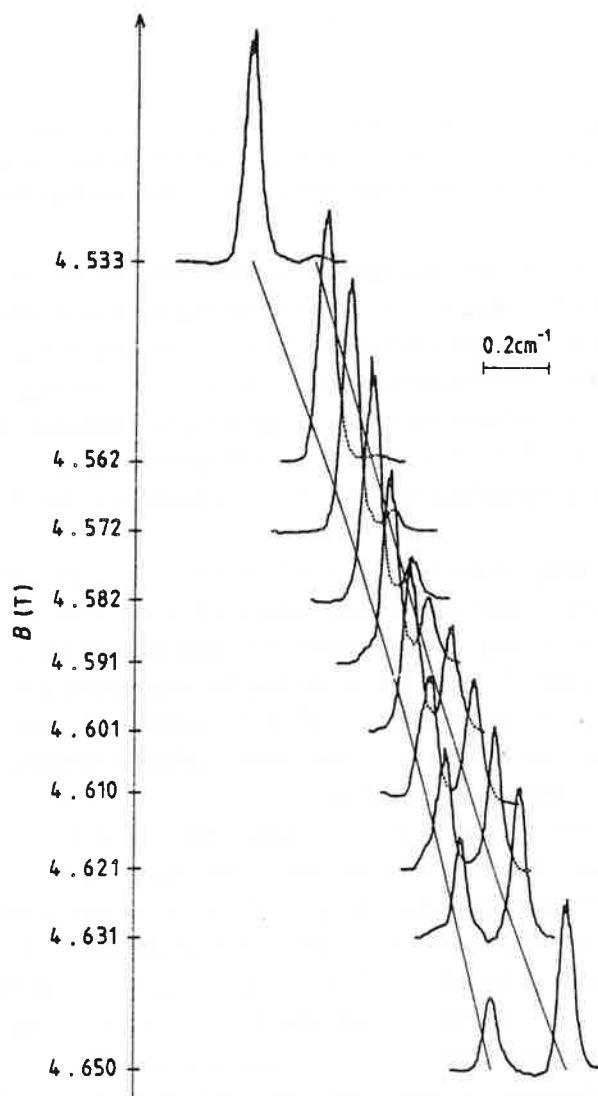
The consecutive crossings observed in  $\sigma$  polarisation between the  $n=30$ ,  $k=1$  level and the components  $k=5, 6, 7, 8$  of the  $n=31$  manifold have been studied in detail (each component of a manifold is labelled by extending the  $k$  notation of the weak-field limit).

Figure 3 shows a recording obtained at  $B=3.891$  T. Such an intricate spectrum was reproduced rather well by diagonalising the matrix of the diamagnetic Hamiltonian, taking into account explicitly the non-Coulombic interaction in the Li atom. In particular, the asymmetric profiles of some lines can be interpreted as a near crossing of two interacting levels; for example, the  $n=30$ ,  $k=1$  level interacts with the  $n=31$ ,  $k=8$  level which, therefore, presents an anomalously high intensity compared with the  $k=7$  and  $k=9$  levels of the same manifold.

For each crossing studied, a series of recordings has permitted us to follow the evolution of the energy and intensity of the two interacting lines. Such a series is displayed in figure 4: one observes that the energy difference passes through a minimum value. In figure 5 we have reported the experimental data deduced from our recordings; they have been compared with calculated values using a diagonalisation of the diamagnetic Hamiltonian on a lithium eigenfunction basis. The agreement is good for the energy positions and the intensity ratio of the two lines. However, it is worth noticing that the width of the anticrossing is larger by several orders of magnitude than the value expected from the exponential  $n$  dependence calculated for hydrogen (Zimmerman 1982).



**Figure 3.** Excitation spectrum from the ground state of lithium in the presence of a magnetic field ( $B = 3.891$  T). (a) Experimental spectrum for  $\sigma$  polarisation. This is composed of two identical patterns, corresponding to  $M_L = -1$  and  $M_L = +1$ , shifted by the paramagnetic term  $\hbar\omega_c$ . (b) Calculated spectrum obtained by diagonalisation of the diamagnetic Hamiltonian for  $M_L = +1$ .



**Figure 4.** Experimental recordings of two lines for different field strengths in the near crossing region.

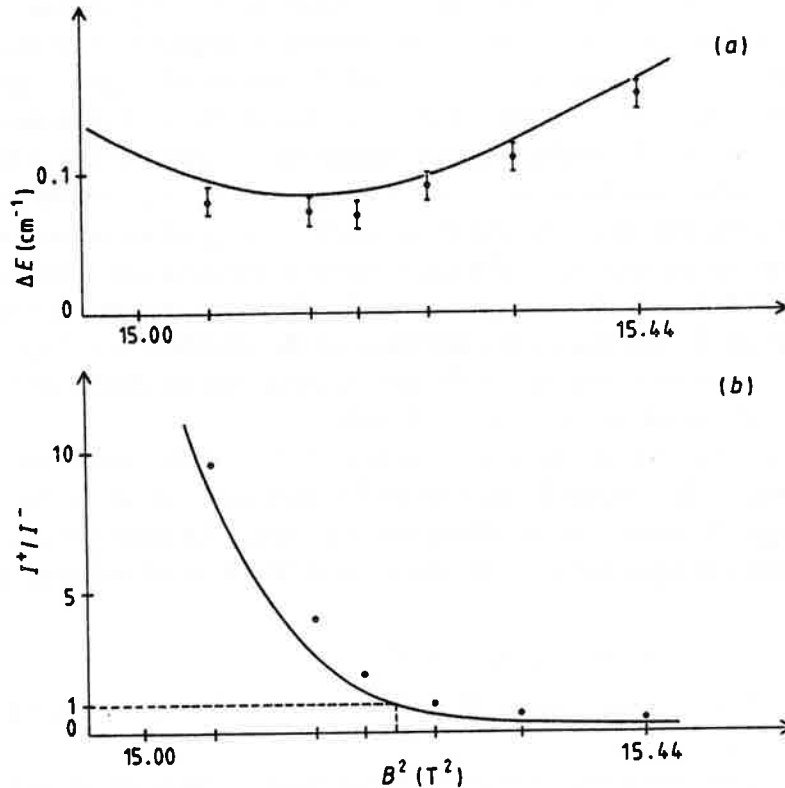


Figure 5. Field dependence of the energy spacing (a) and intensities (b) in the vicinity of the anticrossing  $|n=30, k=1, M=+1\rangle$  and  $|n=31, k=8, M=+1\rangle$ . Dots, experimental data; full curve, calculated data obtained from diagonalisation.

The main features of the recorded anticrossings can be analysed in a two-level model (Cohen-Tannoudji *et al* 1977). Assuming that  $\psi_1$  and  $\psi_2$  are eigenstates of the hydrogen atom in the presence of a  $B$  field obtained by the diagonalisation of  $H_D$  within an  $n$  manifold, then the energy of these states varies quadratically with  $B$ . For states belonging to two consecutive manifolds a crossing appears at  $B = B_x$ . The energy difference is given by

$$2\Delta(B) = E_2(B) - E_1(B) = A(B_x^2 - B^2) \quad A > 0. \quad (2)$$

In the total Hamiltonian, these two states are coupled through the interaction  $W_{12}(B)$  ( $\geq 0$ ) resulting from  $\Delta V$  and  $H_D^{nn'}$ . For a given field strength  $B$ , the exact eigenfunctions  $\psi_{\pm}$  and eigenvalues  $E_{\pm}$  can be expressed in terms of  $\theta(B)$  defined by

$$\begin{aligned} \cot \theta(B) &= \Delta(B) / W_{12}(B) & 0 \leq \theta < \pi \\ E_+ - E_- &= 2W_{12} / \sin \theta \\ \psi_+ &= \psi_1 \cos(\theta/2) + \psi_2 \sin(\theta/2) \\ \psi_- &= -\psi_1 \sin(\theta/2) + \psi_2 \cos(\theta/2). \end{aligned} \quad (3)$$

These two states are excited from a common lower state  $\psi_0$  and the intensities are proportional to

$$I_{\pm} = |\langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_{\pm}(B) \rangle|^2. \quad (4)$$

The  $B$  dependence of  $I_{\pm}$  is connected to the unperturbed transition matrix elements  $T_1 = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_1 \rangle$  and  $T_2 = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_2 \rangle$ . For  $B \ll B_x$ ,  $\psi_+$  and  $\psi_-$  correspond respectively to the unperturbed  $\psi_2$  and  $\psi_1$  (see equation (2)) and for  $B \gg B_x$  to  $\psi_1$  and  $\psi_2$ . In the experimental situation,  $\psi_1$  corresponds to the state labelled  $|n, k=1\rangle$  and  $\psi_2$  to  $|n+1, k'\rangle$

with  $k' = 5, 6, 7, 8$ . In the  $\sigma$  excitation process,  $|T_1| \gg |T_2|$ , so that, as the field strength increases, the intensity of the transition corresponding to  $\psi_-$  is continuously transferred to the other,  $\psi_+$ , and for  $B \approx B_x$ ,  $I_+$  and  $I_-$  are nearly equal. In the same range of field strength the energy difference  $E_+ - E_-$  passes through a minimum; when the field dependence of  $W_{12}$  is negligible this minimum is equal to  $2W_{12}(B_x)$ .

This two-level model is very useful in understanding the behaviour of the energy spacing and the intensities in the immediate vicinity of an anticrossing. In particular, it allows one to deduce from the experimental observation a value of the strength of the coupling between the two states involved. However this model fails far from the crossing point. In particular the intensity of the smallest line does not vanish after the crossing as expected (see figure 4); this feature can be explained by considering the interactions between more than two levels.

In order to evaluate the contribution of  $\Delta V$  to the value of  $W_{12}(B_x)$  measured experimentally, the method introduced by Komarov *et al* in the study of the Stark anticrossings (Komarov *et al* 1980) can be used. As only the quantum defect  $\delta_p$  of the  $l = 1$  states is significant in the study of odd states of lithium,  $\Delta V_{12}$  can be written as

$$\Delta V_{12} = 2|a_1||a_2|\delta_p/(nn')^{3/2} \quad (5)$$

where  $a_1$  and  $a_2$  are the amplitudes of the p components in the wavefunctions  $\psi_1$  and  $\psi_2$  respectively.

In table 1 we have reported our experimental values concerning the widths of the anticrossings and the corresponding values of  $\Delta V_{12}$  deduced from equation (5). The experimental and calculated values are quite similar and show that the width of the anticrossing is mainly due to the non-Coulombic part of the Hamiltonian.

**Table 1.** Experimental values of the strength of the coupling  $V_{12}$  at the anticrossing between the states  $\psi_1$  and  $\psi_2$ . Evaluation of the contribution  $\Delta V_{12}$  associated with the non-Coulombic part of the central potential deduced from Komarov's model (Komarov *et al* 1980).  $a_1$  and  $a_2$  are the amplitudes of the p component in the wavefunctions  $\psi_1$  and  $\psi_2$ . Slight disagreement may occur due to the presence of a third level belonging to the  $n = 32$  manifold with a high  $k$  value.

$\psi_1$	$ a_1 $	$\psi_2$	$ a_2 $	$\Delta V_{12}$ (theory) ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )	$W_{12}$ (experiment) ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )
$ n = 30, K = 1\rangle$	-0.650	$ n' = 31, K = 8\rangle$	-0.141	75	$70 \pm 7$
$ n = 30, K = 1\rangle$	-0.650	$ n' = 31, K = 7\rangle$	0.167	89	$96 \pm 7$
$ n = 30, K = 1\rangle$	-0.650	$ n' = 31, K = 6\rangle$	0.197	105	$120 \pm 7$
$ n = 30, K = 1\rangle$	-0.650	$ n' = 31, K = 5\rangle$	0.231	123	$156 \pm 7$
$ n = 31, K = 1\rangle$	0.636	$ n' = 32, K = 6\rangle$	0.197	94	$100 \pm 7$

In addition to this, the study of the level crossing  $|n = 31, k = 1\rangle |n = 32, k = 6\rangle$  shows that the width of the anticrossing, and consequently the strength of the perturbation, decreases with increasing  $n$ .

We have performed a similar experiment for  $\pi$  excitation. In this case all the components of a manifold can be detected and level crossing between the highest level of an  $n$  manifold and the lowest level  $k = k_{\text{max}}$  of the following one can be studied. In fact the two corresponding unperturbed lines have comparable oscillator strengths  $|T_1| \sim |T_2|$ , so that the intensity of one line vanishes at the crossing while the total

intensity appears in the other. This phenomenon makes it difficult to evaluate the width of the crossing experimentally; this has been estimated to be less than  $30 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  whereas our approximate calculation (equation (5)) gives  $45 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

In the present experiment, the diamagnetic structure of the odd states of lithium has been followed from the  $l$ -mixing region to the  $n$ -mixing region where anticrossings occur. In the range studied, the variation with increasing  $B$  of the diamagnetic shift does not differ significantly from the quadratic law even when adjacent manifolds overlap. Consequently, the equivalent operator  $H_D^{nn'}$  obtained in the first-order perturbative treatment remains approximately valid in the beginning of the  $n$ -mixing region. Furthermore, the measurement of the width of anticrossings has allowed us to determine the strength of the coupling between the two involved odd states of Li in the presence of a  $B$  field. The comparison with the results of a simple theoretical model introducing only the core effects demonstrates that this latter contribution is responsible for the major part of the interaction.

Even if the influence of  $H_D^{nn'}$  at the anticrossing cannot be quantitatively measured, it is possible to assert that it is certainly smaller by at least one order of magnitude than the non-Coulombic effect associated with the small quantum defect  $\delta_p$ . A study of the diamagnetic interaction through the analysis of level anticrossings would need further experiments on more hydrogenic states in order to remove most of the non-Coulombic effects.

## References

- Cacciani P, Luc-Koenig E, Pinard J, Thomas C and Liberman S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1124-7  
Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloë F 1977 *Mécanique Quantique I* (Paris: Hermann) ch IV  
Delande D and Gay J C 1981 *Phys. Lett.* **82A** 393-8  
Gay J C and Delande D 1983 *Comment At. Mol. Phys.* **13** 275-97  
Komarov I V, Grozdanov T P and Janev R K 1980 *J. Phys. B. At. Mol. Phys.* **13** L573-6  
Solov'ev E A 1982 *Sov. Phys.-JETP* **55** 1017-22  
Zimmerman M L 1982 *J. Physique Coll.* **2** 113-26  
Zimmerman M L, Kash M M and Kleppner D 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1092-4



## REFERENCES

- 1 C. Chardonnet, thèse 3ème cycle, Paris VI, (1983)
- 2 L. D. Landau et E.M. Lifschitz, "Mécanique Quantique" ed MIR, Moscou (1966)
- 3 D. A. Harmin, "Atomic Excitation and Recombination in External Fields" ed Nayfeh and Clark Gordon and Breach Science Publishers (1985)
- 4 F. A. Jenkins and E. Segré, Phys. Rev. 55, 52, (1939)
- 5 L. D. Landau et E.M. Lifschitz, "Mécanique", ed. MIR Moscou (1966)
- 6 W. E. Cook and T.F. Gallagher, Phys. Rev. A 17, 1226 (1978)
- 7 C. Cohen - Tannoudji, B. Diu et F. Laloe, "Mécanique quantique", Hermann, Paris (1973)
- 8 F. Penent, thèse 3ème cycle, Paris VI, (1984)
- 9 H. A. Bethe and E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of one or two electron atoms", Springer Verlag, Berlin, (1957)
- 10 V. A. Fok, Z. Phys., 98, 145, (1935)
- 11 M. Bander and C. Itzykson, Rev. Mod. Phys., 38, 330, (1966)
- 12 M. Petrachene et E. Trifonov, "Applications de la théorie des groupes à la Mécanique Quantique", Masson, Paris, (1970)
- 13 W. Pauli, Z. Phys., 36, 336, (1926)
- 14 D. Delande, thèse 3ème cycle, Paris VI, (1981)
- 15 Etats de Landau
  - \* L. D. Landau, Z. Phys., 64, 629, (1930)
  - \* E. R. Smith, R. J. W. Henry, R. F. O'Connell and A. K. Rajagopal, Phys. Rev. D 6, 3700, (1972)
  - \* H. Friedrich, Phys. Rev. A 26, 1827, (1982)
  - \* S. Nuzzo and M. R. C. McDowell, J. Phys. B 16, 3895, (1983)
- 16 Résonances de Quasi-Landau
  - \* W. R. S. Garton and F. S. Tomkins, Astrophys. J. 158, 839, (1969)
  - \* A. R. Edmonds, J. Phys. B 6, 1603, (1973)
  - \* A. F. Starace, J. Phys. B 6, 585, (1973)
  - \* R. H. Garstang, Rep. Prog. Phys. 40, 105, (1977)

MEMORANDUM

TO : THE SECRETARY OF DEFENSE

FROM : THE ASSISTANT SECRETARY OF DEFENSE FOR PERSONNEL

SUBJECT: [Illegible]

1. [Illegible]

2. [Illegible]

3. [Illegible]

4. [Illegible]

5. [Illegible]

6. [Illegible]

7. [Illegible]

8. [Illegible]

9. [Illegible]

10. [Illegible]

11. [Illegible]

12. [Illegible]

13. [Illegible]

14. [Illegible]

15. [Illegible]

16. [Illegible]

17. [Illegible]

18. [Illegible]

19. [Illegible]

20. [Illegible]

21. [Illegible]

22. [Illegible]

23. [Illegible]

24. [Illegible]

25. [Illegible]



- \* A. R. P. Rau, J. Phys. B 12, L193, (1979)
- \* J. C. Gay, D. Delande, F. Biraben, J. Phys. B 13, L729, (1980)
- \* J. C. Castro, M. L. Zimmerman, R. G. Hulet and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 45, 1780 (1980)
- \* D. Delande Thèse de 3ème cycle, Paris VI, (1981)
  - D. Delande and J. C. Gay, Phys. Lett. 82A, 393, (1981)
  - D. Delande and J. C. Gay, Phys. Lett. 82A, 399, (1981)
- \* J. A. C. Gallas and R. F. O'Connell, J. Phys. B 15, L593, 1982
  - J. A. C. Gallas and R. F. O'Connell, J. Phys. B 15, L75, 1982
  - J. A. C. Gallas and R. F. O'Connell, J. Phys. B 15, L309, 1982
- \* S. Feneuille, Phys. Rev. A 26, 673, (1982)
- \* J. A. C. Gallas, E. Gerck and R. F. O'Connell, Phys. Rev. Lett. 50, 324, (1983)
- 17 M. L. Zimmerman, M. M. Kash, D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 45, 1092, (1980)
- 18 M. L. Zimmerman, M. M. Kash et G.R. Welch, J. de Physique C2 43, 113, (1982)
  - D. Delande and J. C. Gay, Phys. Lett. 82A, 393, (1981)
- 19 D. Delande and J. C. Gay, Phys. Lett. 82A, 399, (1981)
- 20 M.J. Seaton, Rep. Prog. Phys., 46, 167, (1983)
- 21 C. Fabre, Y. Kaluzny, R. Calabrese, Liang Jun, P. Goy and S. Haroche, J. Phys. B 17, 3217, (1984)
  - E. A. Solovev, JETP Letters 34, 265, (1981)
- 22 E. A. Solovev, Sov. Phys. JETP 55, 1017, (1982)
- 23 C. W. Clark, Phys. Rev. A 24, 605, (1981)
- 24 J. J. Labarthe, J. Phys. B 14, L467, (1981)
- 25 D.R. Herrick, Phys. Rev. A 26, 323, (1982)
- 26 T. P. Grozdanov and E. A. Solov'ev, J. Phys. B 17, 555 (1984)
- 27 J. C. Gay, D. Delande, F. Biraben, F. Penent, J. Phys. B 16, L693, (1983)
- 28 M.L. Zimmerman, R. C. Hulet, D. Kleppner, Phys. Rev. A 27, 2731, (1983)
- 29 J. C. Gay and D. Delande, Comments At. Mol. Phys. 13, 275 (1983)



- 30 D. Wintgen and H. Friedrich, J. Phys. B 19, 1261, (1986)
- 31 { P.A. Braun, Sov. Phys. JETP 57, 492, (1983)  
 { P.A. Braun and E.A. Solov'ev, Sov. Phys. JETP, 59, 38, (1984)
- 32 P.A. Braun, J. Phys. B 16, 4323, (1983)
- 33 P. Cacciani, E. Luc-Koenig, J. Pinard, C. Thomas, S. Liberman, Phys. Rev. Lett. 56, 1467, (1986)
- 34 P. Cacciani, thèse 3ème cycle, Paris VI (1984)
- 35 \* W. R. S. Garton and F. S. Tomkins, Astrophys. J. 158, 839, (1969)
- \* R. J. Fonck, D. H. Tracy, D. C. Wright et F. S. Tomkins, Phys. Rev. Lett. 40, 1366, (1978)
- \* K. T. Lu, F. S. Tomkins, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, Phys. Rev. Lett. 41, 1034, (1978)
- \* N. P. Economou, R. R. Freeman, P. F. Liao, Phys. Rev. A 18, 2506, (1978)
- \* J. C. Gay, D. Delande, F. Biraben, J. Phys. B 13, L729, (1980)
- 36 { S. Liberman, L. Cabaret, J. Pinard et A. Taleb, Revue du Cethelec, 3ème trimestre 1983  
 { L. Cabaret, Mémoire Ingénieur C.N.A.M., (1982)
- 37 { J. Juncar et J. Pinard, Optics Commun. 14, 438, (1975)  
 { M. F. Moussely, Thèse de Docteur-Ingénieur, Orsay, (1982)
- 38 M. Klapisch Comp. Phys. Com. 2, 239 (1971)
- 39 { P. Cacciani, E. Luc-Koenig, J. Pinard, C. Thomas and S. Liberman, Phys. Rev. Lett. 56, 1124 (1986)  
 { S. Liberman, P. Cacciani, E. Luc-Koenig, J. Pinard, C. Thomas "Laser' 85", STS PRESS, McLean, VA, 321, (1986)
- 40 P. Cacciani, E. Luc-Koenig, J. Pinard, C. Thomas and S. Liberman, J. Phys. B 19, L519 (1986)
- 41 M. L. Zimmerman, M.G. Littman, M.M. Kash and D. Kleppner, Phys. Rev. A 20, 2251, (1979)
- 42 J. C. Gay. "Atoms in unusual situations" Nato - Asi - Institut des Etudes Scientifiques de Cargese (1985)
- J. P. Briand Editor, Plenum (1986)
- 43 D. Delande, A. Steitz and J. C. Gay  
 Oji International Seminar on Highly Excited States of Atoms and Molecules (Fuji-Yoshida, Japan 1986)
- 44 D. Richards, J. Phys. B 16, 749, (1983)



- 45 J. B. Delos, S. K. Knudson and D. W. Noid, Phys. Rev. A 28, 7, (1983)
- 46 M. Robnik, J. Phys. A 14, 3195 (1981)
- 47 D. Delande and J. C. Gay, Phys. Rev. Lett. 57 2006, (1986)
- 48 D. Delande and J. C. Gay, Comments At. Mol. Phys. 19, 35, 1986)
- 49 J. Main, G. Wiebusch, A. Holle and K. H. Welge, Phys. Rev. Lett. 57, 2789, (1986)



# INTRATEC

10. IMPASSE LATÉCOÈRE  
78140 VÉLIZY-VILLACOUBLAY  
☎ 946-96-63





NOM THOMAS CARRE

PRENOM Claudine

TITRE

Etats de Rydberg atomiques en champs magnétique et électrique parallèles :

- spectroscopie à haute résolution sur jet atomique de lithium
- mise en évidence expérimentale et analyse théorique de la structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde.

RESUME

C'est dans le cadre du très vaste problème de l'atome en présence de champs magnétique (B) et électrique (F) statiques que s'inscrit ce travail de thèse d'état. A cause des symétries très différentes des trois interactions impliquées : coulombienne, diamagnétique et électrique, on ne peut pas trouver de solution analytique exacte même dans le cas simple de l'atome d'hydrogène et pour des directions confondues des deux champs appliqués.

A la limite des champs faibles et parallèles, où les interactions électrique et diamagnétique peuvent être traitées au premier ordre de la théorie des perturbations dans un sous-espace d'états hydrogénoïdes dégénérés de n et M donnés, il est possible de développer un certain nombre d'analyses afin de prévoir théoriquement les caractéristiques de la structure Stark du multiplet diamagnétique hydrogénoïde.

Notre expérience de spectroscopie à haute résolution, sur jet atomique, a fourni la première mise en évidence expérimentale de la structure diamagnétique ( $B \neq 0$ ,  $F=0$ ) d'un multiplet complet sur l'exemple des états impairs de  $M=0$  et  $\pm 1$  du lithium, qui peuvent être considérés quasi-hydrogénoïdes ( $\delta p=0.053$ ).

L'étude expérimentale de l'évolution des énergies des niveaux du multiplet diamagnétique ( $F=0$ ) ou Stark ( $B=0$ ) du lithium sous l'action d'un champ électrique ou magnétique croissant a confirmé les résultats théoriques obtenus pour l'hydrogène, le coeur atomique n'entraînant que des modifications locales.

MOTS CLES

Diamagnétisme, champ magnétique, jet atomique de lithium, spectroscopie à haute résolution, vecteur de Runge-Lenz, multiplet diamagnétique - Stark.

