

☆ ☆ CHAPITRE II ☆ ☆

"LES ATOMES TRES EXCITES EN INTERACTION AVEC LE RAYONNEMENT"

Le chapitre précédent nous a permis de nous familiariser avec les états très excités des atomes et leurs inhabituelles propriétés. Nous allons maintenant utiliser les outils et les images physiques du chapitre I pour déterminer et, le cas échéant, calculer de manière aussi précise que possible le comportement de tels atomes dans leur interaction avec leur environnement. Cette interaction est, bien entendu, en général électromagnétique. Nous avons choisi de diviser cette étude en deux parties : la première, qui constitue le présent chapitre, traite des interactions entre un état de Rydberg et les modes du champ électromagnétique libre -fussent-ils vides de photons-. Le chapitre III donnera quelques idées générales sur l'interaction entre un atome très excité et des champs électriques ou magnétiques statiques, ainsi que sur l'effet des collisions.

Précisons maintenant l'ordre dans lequel nous exposerons les différentes propriétés décrites dans ce chapitre : nous commencerons par l'interaction avec les modes vides du champ, c'est-à-dire l'émission spontanée de ces niveaux. Nous étudierons ensuite l'effet d'une onde électromagnétique extérieure résonnante sur une transition donnée, l'effet du rayonnement thermique, puis les propriétés liées à l'interaction avec une onde électromagnétique non résonnante.

Comme les ordres de grandeur des propriétés physiques des états très excités sont en général complètement différents de ceux des états fondamentaux ou peu excités "habituels", ces effets, bien connus dans ces derniers états, prennent parfois un côté surprenant dans les états très excités. L'objet de ce chapitre (et du suivant) est de mettre l'accent sur ces aspects inhabituels.

A. DUREES DE VIE DES ETATS EXCITES

Ce bref paragraphe va nous permettre de décrire les propriétés essentielles des durées de vie des états très excités. Si on appelle $\gamma_{a \rightarrow b}$ la probabilité de desexcitation spontanée de l'état a vers l'état b, il est bien

connu que $\gamma_{a \rightarrow b}$ est donné par l'expression (31) :

$$\gamma_{a \rightarrow b} = \frac{4}{3} \alpha \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} |\langle a | r | b \rangle|^2 \quad (\text{II.1})$$

où α est la constante de structure fine. Réécrivons cette expression en unités atomiques, sachant que $Ry = \frac{e^2}{2a_0}$

$$\gamma_{a \rightarrow b} = \frac{\alpha^4}{6} \frac{c}{a_0} \left(\frac{E_{ab}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_a^b}{a_0} \right)^2 = 2,68 \times 10^9 \left(\frac{E_{ab}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_a^b}{a_0} \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

Les niveaux de départ et d'arrivée sont en fait dégénérés. Il faut donc moyenner sur les différents états initiaux et sommer sur les différents états finals. On obtient finalement :

$$\gamma_{nl \rightarrow n'l'} = 2,68 \times 10^9 \frac{\max(l, l')}{2l+1} \left(\frac{E_{nl}^{n'l'}}{Ry} \right)^3 \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{II.3})$$

La durée de vie totale τ_{nl} d'un niveau donné s'obtient à partir de la somme des $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ sur tous les niveaux $n'l'$ connectés à nl et d'énergie inférieure à celui-ci :

$$\tau_{nl} = \left(\sum_{\substack{n'l' \\ E_{n'l'} < E_{nl}}} \gamma_{nl \rightarrow n'l'} \right)^{-1} \quad (\text{II.4})$$

Les taux de transfert partiels $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ apparaissent donc comme le produit de deux facteurs variant en sens opposés : le facteur $(E_{nl}^{n'l'})^3$ lié à la densité de modes accessibles au photon spontané, croît rapidement lorsque le niveau $n'l'$ s'éloigne du niveau nl . Le facteur de couplage $(R_{nl}^{n'l'})^2$ décroît, lui, dans le même temps. L'effet total sur $\gamma_{nl \rightarrow n'l'}$ mérite donc un examen plus approfondi.

1. LES DUREES DE VIE DANS LE CAS DU COEUR PONCTUEL

Nous utilisons ici les caractéristiques des éléments de matrice que nous avons établies dans le paragraphe I.E :

■ pour les valeurs de n' peu différentes de n , $R_{n\ell}^{n'\ell'}$ varie proportionnellement à $n^2(A \Delta n^{-5/3} + B \Delta n^{-7/3})$ dès que $\Delta n \gtrsim 2$; $E_{n\ell}^{n'\ell'}$ est, lui, proportionnel à $\Delta n/n^3$; γ varie donc comme $n^{-5} \Delta n^{-1/3} (1 - 0,22 \Delta n^{-2/3})^2$, c'est-à-dire que, pour une valeur donnée de n , il diminue très lentement avec Δn , plus lentement que $\Delta n^{-1/3}$. Les taux de transfert vers les niveaux voisins sont donc pratiquement constants dans cette zone. Le premier d'entre eux valant :

$$\gamma_{n\ell \rightarrow n-1, \ell'} \approx 2,22 \times 10^9 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} n^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.5})$$

la durée de vie partielle sur la transition liant un état de Rydberg à son voisin inférieur immédiat est donc approximativement 1,4 ms pour $n = 20$, 11 ms pour $n = 30$, 46 ms pour $n = 40$, et croît très rapidement avec le nombre quantique principal.

■ pour les écarts énergétiques plus importants, lorsque n' est petit devant n tout en restant grand devant 1, l'élément de matrice, comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.E, est proportionnel à $n^{11/6} n'^{-3/2}$. L'écart d'énergie tend à devenir constant par rapport à n , valant $1/n^2$. Le taux de transfert varie alors comme $n^{-3} n'^{-7/3}$: lorsque n' diminue et se rapproche des faibles valeurs, le taux de transfert croît maintenant rapidement avec n' .

■ Lorsque n' est proche de 1, il faut utiliser les formules (I.129) à (I.131) : la dépendance en n de $R_{n\ell}^{n'\ell'}$ est simplement $n^{-3/2}$, alors que la dépendance en n' devient plus compliquée, son expression faisant intervenir des fonctions hypergéométriques confluentes. Le taux $\gamma_{n\ell}^{n'\ell'}$, se factorise en une partie dépendant de n' multiplié par n^{-3} .

Pour donner une idée de la variation avec n' de $\gamma_{n\ell}^{n'\ell'}$, le tableau suivant donne les valeurs du facteur $\gamma_{n\ell}^{n'\ell'} \times n^3$, indépendant de n , dans le cas d'une transition $nP \rightarrow n'S$:

n'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\gamma_{nP \rightarrow n'S} \times n^3$ ($\times 10^7 \text{ s}^{-1}$)	419	61,4	20,7	9,68	5,42	3,39	2,29	1,63	1,21	0,931

Le taux de transfert d'un niveau de Rydberg donné vers un niveau $n'S$ décroît donc très rapidement avec n' (comme n'^{-2} pour $n' \gg 5$, plus lentement au début). Le plus fort taux est donc celui liant le niveau très excité avec l'état le moins excité compatible avec les règles de sélection dipolaire électrique. Par exemple, dans le cas particulier de la desexcitation d'un niveau nP vers la série S , le rapport de branchement est d'environ 79% pour la transition $nP \rightarrow 1S$.

Pour une transition atteignant un niveau peu excité donné $|n'l' \rangle$, le taux de transfert varie proportionnellement à n^{-3} , donc décroît beaucoup moins avec n que le taux de transition spontanée entre niveaux de Rydberg voisins (formule (II.5)) : plus n croît et plus les transitions vers les niveaux les plus bas sont favorisés.

Au total, l'émission spontanée d'un niveau de Rydberg peuple un très grand nombre de niveaux inférieurs : il y a transfert essentiellement vers les niveaux les plus profonds, mais il y a aussi un transfert important vers les niveaux proches du niveau de départ; la desexcitation d'un état très excité s'accompagne donc d'une émission non négligeable d'ondes de très grande longueur d'onde (microondes pour n de l'ordre de quelques dizaines). C'est ce qui est expérimentalement observé en radioastronomie où l'on détecte l'émission d'ondes millimétriques rayonnées par les états très excités des atomes du milieu interstellaire (11). Pour calculer la durée de vie totale d'un niveau de Rydberg $|n\ell \rangle$ donné, il faut donc sommer tous ces taux de desexcitation partiels. Or, nous l'avons vu, la contribution essentielle vient des transitions vers les niveaux les plus liés (lorsque le moment cinétique du niveau croît, ceci est cependant de moins en moins vrai). Pour toutes ces transitions, les taux $\gamma_{n\ell \rightarrow n'l'}$ sont proportionnels à n^{-3} . Il en résulte que la probabilité totale de desexcitation d'un niveau $n\ell$ va être proportionnelle à n^{-3} . D'un point de vue expérimental, cette propriété est très importante, car elle assure un caractère de plus en plus stable aux états les plus excités des atomes. Ainsi, les niveaux S de n supérieur à 800 dans l'hydrogène ont une durée de vie supérieure à la seconde. Notons que l'on retrouve le facteur n^{-3} dans le taux de desexcitation, qui est aussi proportionnel à la fréquence de rotation de l'électron autour du noyau : on peut donc dire que le nombre

de "révolutions" effectuées par l'électron avant de se desexciter est constant et indépendant de la taille de l'orbite sur laquelle se trouve l'électron. Cela peut se comprendre aisément par un raisonnement quasi-classique : l'électron ne rayonne que lorsqu'il est fortement accéléré, c'est-à-dire principalement lorsqu'il passe au périhélie de son orbite très excentrique; à ce moment, comme nous l'avons vu au début du chapitre I, son orbite est pratiquement indépendante de l'énergie : le temps de desexcitation reflète simplement le nombre de passages de l'électron au périhélie.

Que se passe-t-il alors lorsque l'orbite devient de plus en plus circulaire, c'est-à-dire lorsque ℓ augmente ? Classiquement, l'accélération de l'électron diminue et tend vers une constante : la probabilité de desexcitation va donc décroître avec ℓ . Quantiquement, cela apparaît à travers deux propriétés : tout d'abord, les états de basse énergie accessibles correspondent à des transitions de fréquence de plus en plus basse. Un niveau $|n\ell\rangle$ ne peut atteindre au mieux que le niveau $|\ell, \ell-1\rangle$, par une transition d'énergie voisine de Ry/ℓ^2 . Le facteur ω^3 figurant dans la probabilité de transition donne une variation en $1/\ell^6$ à $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. En outre, le recouvrement des fonctions d'onde est moins grand et l'élément de matrice dipolaire décroît lui aussi avec ℓ . La durée de vie d'un niveau $n\ell$ croît donc très rapidement avec ℓ . On peut calculer simplement la limite pour les niveaux de moment cinétique maximum. En effet, le niveau $|n, n-1\rangle$ ne peut se desexciter que sur le niveau $|n-1, n-2\rangle$. Lorsque n est grand, l'élément de matrice correspondant tend vers la constante $a_0/4$ et l'écart énergétique vaut environ $2Ry/n^3$. D'où :

$$\gamma_{n, n-1} = 6,70 \times 10^8 n^{-9} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.6})$$

La durée de vie d'un tel niveau "circulaire" est supérieure à la seconde dès que $n = 10$.

2. EFFET DU COEUR

Nous allons voir que les conclusions générales énoncées pour l'hydrogène sont largement valables pour les alcalins. Cela est évident pour les orbites non pénétrantes, où l'effet du coeur est une faible perturbation. Examinons donc uniquement le cas des orbites pénétrantes.

En ce qui concerne les transitions $n\ell \rightarrow n'\ell'$ pour lesquelles n est grand et n' n'est pas de l'ordre de l'unité, les ordres de grandeur des éléments de matrice et des écarts d'énergie sont les mêmes que pour l'hydrogène, la seule différence étant l'apparition d'un facteur sinusoïdal dans l'élément de matrice de période proche de 2 en $\Delta\nu$ (équation (I.166)) qui rend compte des effets d'interférence constructive ou destructive entre fonctions d'onde déphasées par le défaut quantique. Nous avons vu que ce facteur tendait $\frac{\cos\pi(\Delta\nu+0,18)}{\cos 0,18\pi}$ dès que $\Delta\nu$ est supérieur à quelques unités. En général, ce facteur modifie peu les taux de desexcitation sur ces transitions de grande longueur d'onde (il multiplie les probabilités γ dans le sodium par un facteur 0,43 pour les transitions $S \rightarrow P$, 0,38 et 0,33 pour les transitions $P \rightarrow S$ et $P \rightarrow D$, 1,40 et 1,05 pour les transitions $D \rightarrow P$ et $D \rightarrow F$). Lorsque la différence des défauts est proche de 0,3, il peut y avoir cependant annulation quasi totale de l'élément de matrice, par un phénomène analogue à celui qui se produit dans le continuum (74).

Il est par contre beaucoup plus difficile d'énoncer des propriétés générales pour l'émission spontanée vers les niveaux les plus bas. En effet, nous ne disposons pas d'expression simple donnant l'élément de matrice en fonction des nombres quantiques effectifs lorsque l'un des niveaux correspond à un état très lié. Les calculs numériques à partir des fonctions d'onde hydrogénoïdes permettent tout de même de calculer les taux de transfert $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. La figure 17 donne la variation de $\gamma_{28S \rightarrow nP}$ en fonction de ν pour $n \leq 15$ dans le cas du sodium (valeurs calculées par GOUNAND, réf. (46)) et dans le cas de l'hydrogène (valeurs calculées à l'aide de l'expression (I.131)). On constate une différence d'un facteur 2 pour les petites valeurs de n , qui décroît ensuite rapidement lorsque n grandit. Dans ce cas, le taux de transfert est plus grand pour le sodium que pour l'hydrogène; dans d'autres cas, l'effet peut jouer dans l'autre sens (niveaux P du sodium par exemple).

Dans le cas des alcalins comme pour l'hydrogène, un niveau très excité donné se desexcite principalement vers les niveaux les plus bas. Ceci a plusieurs conséquences générales : la première est que la probabilité totale de desexcitation va varier comme ν^{-3} en première approximation puisque $E_{n\ell}^{n'\ell'}$

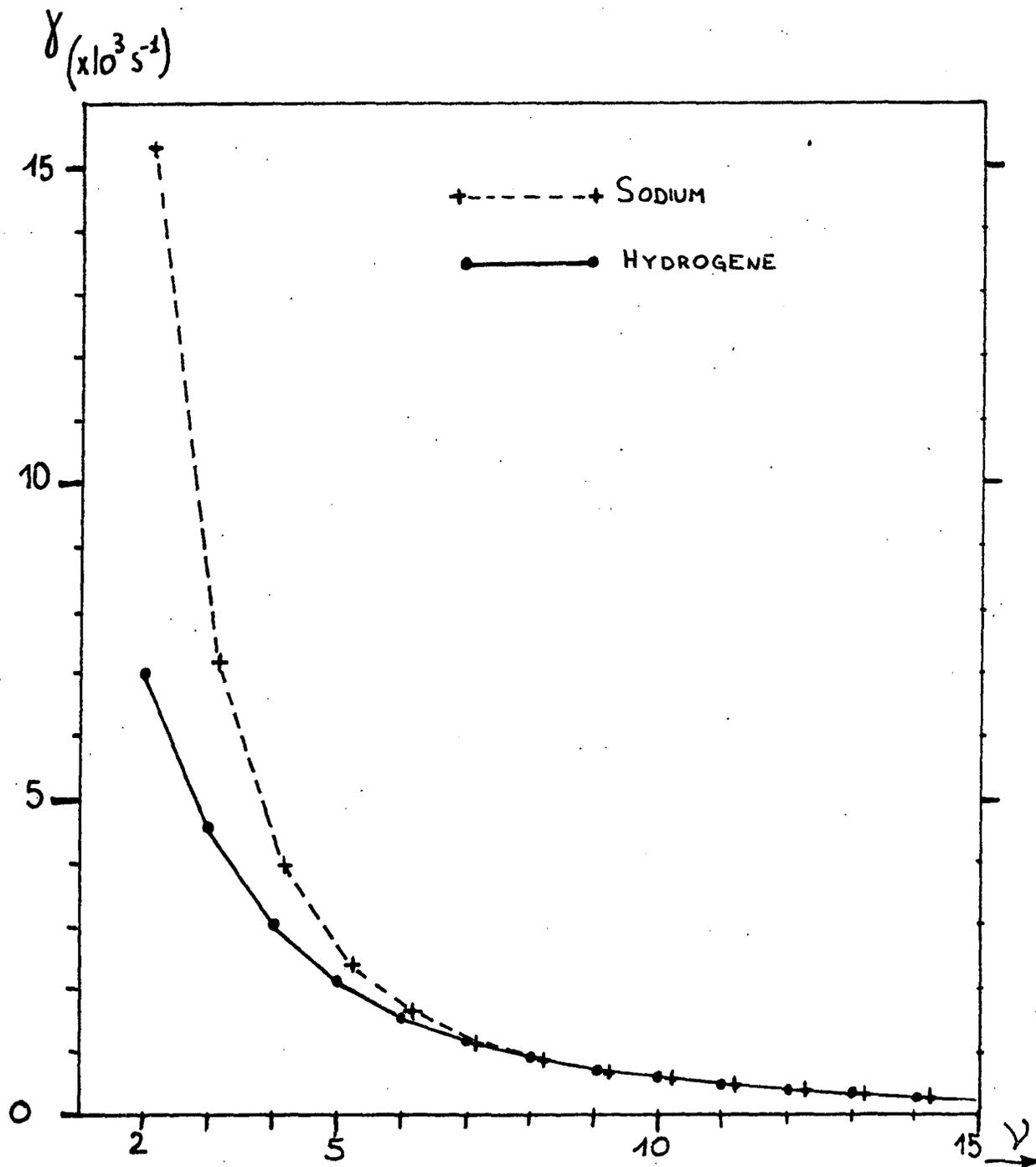


FIGURE 17 : Taux de transferts spontanés $\gamma_{28S} \rightarrow nP$ dans l'hydrogène et dans le sodium

tend vers une valeur indépendante de n lorsque $n' \sim 1$ et que $R_{nl}^{n'l'}$, sensible uniquement aux valeurs de la fonction d'onde de l'état très excité dans une région bornée de l'espace autour du noyau est, de ce fait, proportionnel à $v^{-3/2}$. La seconde est qu'en général γ_{nl} va être plus petit que pour l'hydrogène; en effet les fréquences des photons spontanés émis par les alcalins sont plus faibles que pour l'hydrogène, en raison des plus faibles énergies de liaison de l'électron de valence dans les alcalins; le facteur correctif sur le terme en ω^3 vaut $\left[\frac{l' - 1}{v(n_0, l')} \right]^6$, où $v(n_0, l')$ est le nombre quantique effectif du niveau le plus lié accessible depuis l'état de Rydberg $|nl\rangle$. Ce facteur peut être notablement différent de 1. Dans le cas du sodium, il vaut $1/18,5$ pour une transition aboutissant au 3S et $1/4,2$ pour une transition aboutissant au 3P. Lorsque ce facteur est très petit, il peut nettement l'emporter sur les faibles modifications des éléments de matrice par rapport à l'hydrogène. C'est le cas des niveaux P des alcalins, seuls niveaux liés par émission spontanée aux niveaux S les plus profonds, qui ont les plus importants défauts quantiques. C'est ce qui explique que tous les niveaux P des alcalins ont une durée de vie notablement plus grande que les niveaux P de l'hydrogène.

GOUNAND (46) a calculé numériquement les durées de vie des alcalins pour $n \leq 28$. Les valeurs obtenues varient selon une loi AV^{+x} , avec les coefficients A et x suivants, dans le cas du sodium

	S	P	D
x (Na)	3,00	3,11	2,99
A (Na) (ns)	1,38	8,35	0,86
A (Hydrogène) (ns)	1,92	0,19	0,53
x (Hydrogène)	3	3	3

On constate que $x_{Na} \sim 3$, ce qui confirme les conclusions énoncées précédemment. Les coefficients A des niveaux S et D, liés principalement à la série nP diffèrent dans le sodium faiblement par rapport à l'hydrogène. L'effet est beaucoup plus grand pour les niveaux P, ce qui leur confère un caractère

métastable même par rapport aux niveaux S et D du sodium. Cette propriété se retrouve dans tous les alcalins, pour des raisons identiques; elle aura certaines implications expérimentales dont nous tirerons profit dans la partie expérimentale de ce travail.

3. LE LAMB-SHIFT

Examinons pour mémoire l'autre effet lié au couplage de l'atome avec les modes vides du champ électromagnétique.

Le déplacement radiatif spontané est proportionnel à la valeur de la fonction d'onde à l'origine (²⁶). On s'attend donc à une variation en ν^{-3} de ce déplacement. Dans l'hydrogène, il est responsable de la levée de dégénérescence entre niveaux de même valeur de J et de différentes valeurs de l . Entre les niveaux $nS_{1/2}$ et $nP_{1/2}$, il vaut :

$$\Delta E \approx \frac{8,456}{n^3} \text{ GHz} \quad (\text{II.7})$$

il est, par exemple, de l'ordre de 313 kHz dans la multiplicité $n = 30$.

Dans les alcalins, les niveaux de moments cinétiques différents voient leur dégénérescence levée par l'interaction électrostatique avec le coeur. La correction radiative apparaîtra donc comme une faible modification du défaut quantique et apparaît donc comme très difficilement accessible à l'expérience, à cause des incertitudes sur le calcul des défauts quantiques.

B. INTERACTION AVEC UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE RESONNANTE

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que lorsqu'un état très excité interagissait avec les modes vides du champ électromagnétique, l'effet du très important accroissement avec n des éléments de matrice du dipôle électrique entre niveaux proches, spécifique de tels états excités, était en fin de compte masqué par le petit nombre de modes accessibles du champ

électromagnétique aux basses fréquences. Si maintenant, on considère l'interaction avec un seul mode rempli correspondant à une fréquence de transition de l'atome, la densité de modes ne joue évidemment plus aucun rôle. L'effet spécifique lié à la grande dimension de l'atome dans un état très excité joue alors pleinement.

1. TRANSITIONS DIPOLAIRES A UN PHOTON

Considérons une onde électromagnétique dont la fréquence est résonnante pour la transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell+1\rangle$, de polarisation rectiligne, dont le spectre en fréquence recouvre la largeur homogène de la raie atomique. Appelons $d\phi/d\nu$ la densité spectrale du flux énergétique incident. La probabilité de transition par unité de temps du niveau $|n\ell\rangle$ vers le niveau $|n'\ell'\rangle$ induite par l'onde extérieure, $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$, s'écrit (75), en moyennant sur les états initiaux possibles :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{4\pi^2\alpha}{h} \frac{1}{2\ell+1} \left(\sum_m |\langle n\ell m | z | n'\ell' m \rangle|^2 \right) \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.8})$$

Or

$$\sum_m |\langle n\ell m | z | n'\ell' m \rangle|^2 = \frac{\max(\ell, \ell')}{3} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \quad (\text{II.9})$$

Il vient donc :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{4\pi^2\alpha}{3h} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.10})$$

Pour une densité de flux constante, le taux de transfert varie donc comme le carré de l'élément de matrice du dipôle. Numériquement :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} (s^{-1}) = 4,062 \times 10^{11} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \frac{d\phi}{d\nu} W \times m^{-2} \times Hz^{-1} \quad (\text{II.11})$$

On peut aussi s'intéresser au taux de transfert par photon incident. On obtient alors une section efficace d'absorption $\sigma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ en rapportant la probabilité à un flux numérique de 1 photon par m^2 et par s dans une bande de fréquence $\Delta\nu$ donnée. On obtient :

$$\sigma_{nl \rightarrow n'l'} = \frac{4\pi^2\alpha}{3} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \frac{\nu}{\Delta\nu} \left(R_{nl}^{n'l'} \right)^2 \quad (\text{II.12})$$

numériquement :

$$\sigma_{nl \rightarrow n'l'} (\text{\AA}^2) = 2,69 \times 10^{-2} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{R_{nl}^{n'l'}}{a_0} \right)^2 \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (\text{II.13})$$

Le facteur maximum que l'on peut gagner sur $R_{nl}^{n'l'}$ lorsqu'on passe des états de faible valeur de n aux états de Rydberg est proche de n^2 , pour les transitions entre niveaux voisins. Il est donc facile de voir ainsi que les états très excités absorberont préférentiellement des ondes de grande longueur d'onde plutôt que des ondes du domaine optique ou ultra-violet et qu'ils les absorberont avec une efficacité énorme puisqu'on gagne un facteur n^4 sur la probabilité. Cette propriété est certainement une des plus intéressantes des propriétés "exotiques" des états de Rydberg.

L'expression (I.177) des éléments de matrice entre niveaux de Rydberg voisins conduit à l'expression numérique suivante pour la probabilité de transition :

$$w_{nl \rightarrow n'l'} (s^{-1}) \approx 9,14 \times 10^{11} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} n_c^4 g_o^2 (\nu - \nu') \frac{d\phi}{d\nu} \left(W/m^2.Hz \right) \quad (\text{II.14})$$

avec $n_c = \frac{2\nu\nu'}{\nu+\nu'}$, g_o donné par la réf. (51) (voir figure 15), ν et ν' étant les nombres quantiques effectifs des 2 niveaux.

Si un rayonnement extérieur de fréquence appropriée couple extrêmement efficacement les états de Rydberg entre eux, la même puissance incidente résonnante pour une transition avec les niveaux bas donnera par contre une probabilité infime de transition, puisqu'on perd un facteur n^3 sur les transitions entre niveaux fortement liés, donc n^7 sur les transitions entre états de Rydberg.

Donnons quelques ordres de grandeur pour fixer les idées; le flux énergétique Φ incident en W/cm^2 émis dans une bande de largeur fixe égale à

100 MHz par exemple, nécessaire pour saturer une transition $nS \rightarrow n'P$ dans l'hydrogène en une microseconde vaut :

$$\begin{aligned} \phi &= 2,7 \text{ mW/cm}^2 \text{ pour une transition } 2S \rightarrow 3P & (\lambda = 6559 \text{ \AA}) \\ \phi &= 15 \text{ W/cm}^2 \text{ pour une transition } 2S \rightarrow 30P & (\lambda \approx 3660 \text{ \AA}) \\ \phi &= 300 \text{ nW/cm}^2 \text{ pour une transition } 29S \rightarrow 30P & (\lambda \approx 1,17 \text{ mm}) \end{aligned}$$

ce qui correspond à un nombre de photons par cm^2 respectivement de 9×10^{15} , 3×10^{19} , et 10^{14} . L'effet est encore plus important si on cherche la puissance nécessaire pour saturer la transition pendant la durée de vie de l'état excité, à largeur de bande excitatrice $\Delta\nu$ fixe, puisque l'on gagne un facteur supplémentaire n^{-3} .

Nous verrons, dans un chapitre ultérieur, comment tirer profit de cette sensibilité pour faire des états très excités des atomes des détecteurs très efficaces de rayonnement basse fréquence.

2. TRANSITIONS DIPOLAIRES MULTIPHOTONIQUES

L'ensemble des niveaux de Rydberg voisins d'un niveau donné présente deux propriétés :

- 2 niveaux quelconques sont reliés par un très fort dipôle électrique
- les écarts énergétiques entre niveaux sont petits.

Il en résulte que les probabilités de transition multiphotonique sont considérables entre niveaux de Rydberg, puisqu'un élément de matrice de l'opérateur effectif de la transition multiphotonique (⁷⁶) apparaît comme le quotient d'éléments de matrice du dipôle par des écarts d'énergie entre niveaux. Pour une transition à deux photons par exemple, il faut remplacer l'élément de matrice dipolaire $q\mathcal{E}R_{n\ell}^{n'\ell'}$ où \mathcal{E} est l'amplitude classique de champ électrique incident par l'élément de matrice de l'opérateur Q :

$$\langle n\ell || Q || n'\ell' \rangle = \sum_{n''\ell''} q^2 \mathcal{E}^2 R_{n\ell}^{n''\ell''} \frac{1}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} R_{n''\ell''}^{n'\ell'} \quad (\text{II.15})$$

Explicitons cette expression pour une transition entre niveaux voisins.

L'élément de matrice est donné par l'expression (I.177). Appelons

$\nu_{nl} = n - \delta_l(n)$, $\nu_{n'l'}$, $\nu_{n''l''}$ les nombres quantiques effectifs des niveaux $|nl\rangle$, $|n'l'\rangle$, $|n''l''\rangle$. A résonance, la fréquence de l'onde est donnée par :

$$2\hbar\omega = E_{n'l'} - E_{nl} \approx \frac{2Ry}{n^3} (\nu_{n'l'} - \nu_{nl}) = \frac{e^2}{a_0} \frac{\nu_{n'l'} - \nu_{nl}}{n^3} \quad (\text{II.16})$$

Il vient donc :

$$\langle nl || Q || n'l' \rangle \approx 9\pi a_0^3 g^2 n^7 \sum_{n''l''} \frac{g_0(\nu_{n''l''} - \nu_{nl}) g_0(\nu_{n'l'} - \nu_{n''l''})}{\nu_{n''l''} - \frac{1}{2}(\nu_{nl} + \nu_{n'l'})} \quad (\text{II.17})$$

(nous n'avons considéré ici comme états intermédiaires donnant une contribution importante à l'élément de matrice que les états $|n''l''\rangle$ d'énergie peu différente de celle des niveaux $|nl\rangle$ et $|n'l'\rangle$). La variation du couplage avec n est donc ici très importante, puisque proportionnelle à la septième puissance de n , au lieu de la deuxième pour les transitions à un photon. De manière générale, une transition à N photons fait intervenir un élément de matrice (plus précisément son carré) comportant N éléments de matrice dipolaires à diviser par $(N-1)$ dénominateurs d'énergie : sa dépendance en n est donc $\frac{(n^2)^N}{(n^{-3})^{N-1}} = n^{5N-3}$. On conçoit donc que pour une intensité donnée du champ électrique incident, il existe une valeur-seuil de n au-dessus de laquelle les effets multiphotoniques prédominent sur l'effet linéaire par rapport à la puissance incidente, et que ce seuil est d'autant plus bas que l'onde incidente est plus intense et que l'on s'intéresse à des transitions entre niveaux de plus grande valeur de l . On trouve l'ordre de grandeur de ce seuil en écrivant l'égalité entre l'énergie de couplage $q\&R$ et l'écart énergétique entre niveaux de parités opposées, soit :

$$q\&R \approx \frac{2Ry}{n^3} \quad (\text{II.18})$$

pour des transitions entre niveaux consécutifs de faible moment cinétique ($\Delta\nu \approx 1$), soit :

$$\& \approx \frac{1}{n^5} \&_c \quad (\text{II.19})$$

où $\mathcal{E}_c = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$ est le champ électrostatique coulombien moyen vu par l'électron dans son état fondamental ($\approx 5,3 \times 10^{11}$ V/m). En termes de flux, cela correspond à $\phi_{\min} = \frac{3,76 \times 10^{16}}{n^{10}}$ W/cm², qui vaut 3,6 W/cm² pour $n = 40$, 60 mW pour $n = 60$ (dans une bande de fréquence inférieure ou égale à la largeur du niveau atteint).

Au-delà de ce seuil, un calcul perturbatif n'est plus capable de rendre compte des phénomènes, puisque le développement en puissance de \mathcal{E} ne converge plus. En particulier, la probabilité d'ionisation devient non négligeable, et lorsqu'on balaie la fréquence de l'onde incidente, on observe une probabilité d'absorption formant un "continuum" et non plus une série de pics bien séparés. Une manière de traiter alors le problème est l'approche semi-classique, dans laquelle on traite classiquement à la fois l'onde électromagnétique intense et l'électron très excité (⁷⁷).

Enfin, mentionnons le fait que la probabilité de certaines transitions multiphotoniques peut être accrue lorsqu'il y a quasi-coïncidence entre la position d'un niveau $|n'l\rangle$ et la position d'un "niveau virtuel" intermédiaire d'énergie $E_{n'l} + ph\nu$. C'est ce qui se passe par exemple dans le cas de transitions à 2 photons $nS \rightarrow (n+k)S$ avec k impair dans les atomes alcalins. Nous avons en effet noté précédemment que dans tous les alcalins la différence des défauts quantiques des niveaux S et P était proche de 1/2. Il en résulte que le dénominateur d'énergie de l'expression (II.17) est pratiquement nul pour le niveau relais $(n + \frac{k-1}{2})P$. En effet, le dénominateur de l'expression (II.17) s'écrit :

$$v_{n'l} - \frac{v_{n'l} + v_{n'l'}}{2} = n + \frac{k-1}{2} - \epsilon_P - \frac{2n + k - 2\epsilon_S}{2} = \epsilon_S - \epsilon_P - \frac{1}{2} \quad (\text{II.20})$$

Il vaut -0,0066 pour le $P_{3/2}$ et -0,0075 pour le $P_{1/2}$ dans le cas du sodium. On gagne ainsi un facteur de l'ordre de 2×10^4 sur la probabilité de transition par rapport à une configuration sans quasi-coïncidence.

Donnons enfin l'expression explicite de la probabilité de transition à deux photons (⁷⁶) $w_{n'l \rightarrow n'l'm}$:

$$W_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm'} = 16\pi^2 \alpha^2 \left| \sum_{n''\ell''} \frac{\langle n\ell m | z | n''\ell'' m'' \rangle \langle n''\ell'' m'' | z | n'\ell' m' \rangle}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} \right|^2 \frac{\phi^2}{\Gamma} \quad (\text{II.21})$$

où ϕ est le flux électromagnétique incident et Γ la largeur de la transition observée (en supposant la source spectralement plus fine que la transition).

3. TRANSITIONS MULTIPOLAIRES

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au cas des transitions dipolaires électriques mettant en jeu un état très excité d'un atome. Il nous faut aussi nous poser la question de l'importance d'effets multipolaires d'ordre supérieur.

Notons tout d'abord que les effets magnétiques ne sont en général pas amplifiés comme les effets électriques lorsqu'on s'intéresse aux états très excités : en effet, si la surface de la "boucle de courant" associée à un état très excité croît avec n , le courant qui circule dans cette boucle, proportionnel à la vitesse de l'électron sur son orbite, lui, décroît : l'effet total est proportionnel à ℓ et donc indépendant de n . Il n'est important que si on s'intéresse aux orbites circulaires, correspondant à $\ell = n-1$, où le moment magnétique croît comme n (alors que, nous l'avons vu, le dipôle électrique liant deux orbites circulaires consécutives est, dans ce cas, indépendant de n).

Plaçons-nous dans le cas des états excités de faible moment cinétique, les seuls étudiés expérimentalement à l'heure actuelle au laboratoire. Les termes successifs du développement multipolaire viennent du développement en série de l'exponentielle de propagation $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$; on peut donc considérer que le rapport des ordres de grandeur des effets des moments cinétiques successifs est de l'ordre de kr , ou plus exactement de $k \frac{\langle r^{D+1} \rangle}{\langle r^D \rangle}$ lorsqu'on passe du moment d'ordre 2^D au moment d'ordre 2^{D+1} . Deux cas se présentent alors :

■ Pour les transitions connectant des niveaux de Rydberg entre eux, $k = \omega/c$ varie proportionnellement à n^{-3} pour un écart Δn constant. Les éléments de matrice des puissances de r entre deux états de Rydberg voisins vont être peu différents des valeurs moyennes de ces mêmes puissances dans un état de

où $\mathcal{E}_c = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$ est le champ électrostatique coulombien moyen vu par l'électron dans son état fondamental ($\approx 5,3 \times 10^{11}$ V/m). En termes de flux, cela correspond à $\phi_{\min} = \frac{3,76 \times 10^{16}}{n^{10}}$ w/cm², qui vaut 3,6 w/cm² pour $n = 40$, 60 mW pour $n = 60$ (dans une bande de fréquence inférieure ou égale à la largeur du niveau atteint).

Au-delà de ce seuil, un calcul perturbatif n'est plus capable de rendre compte des phénomènes, puisque le développement en puissance de \mathcal{E} ne converge plus. En particulier, la probabilité d'ionisation devient non négligeable, et lorsqu'on balaie la fréquence de l'onde incidente, on observe une probabilité d'absorption formant un "continuum" et non plus une série de pics bien séparés. Une manière de traiter alors le problème est l'approche semi-classique, dans laquelle on traite classiquement à la fois l'onde électromagnétique intense et l'électron très excité (77).

Enfin, mentionnons le fait que la probabilité de certaines transitions multiphotoniques peut être accrue lorsqu'il y a quasi-coïncidence entre la position d'un niveau $|n \ell\rangle$ et la position d'un "niveau virtuel" intermédiaire d'énergie $E_{n\ell} + p h\nu$. C'est ce qui se passe par exemple dans le cas de transitions à 2 photons $nS \rightarrow (n+k)S$ avec k impair dans les atomes alcalins. Nous avons en effet noté précédemment que dans tous les alcalins la différence des défauts quantiques des niveaux S et P était proche de 1/2. Il en résulte que le dénominateur d'énergie de l'expression (II.17) est pratiquement nul pour le niveau relais $(n + \frac{k-1}{2})P$. En effet, le dénominateur de l'expression (II.17) s'écrit :

$$v_{n''\ell''} - \frac{v_{n\ell} + v_{n'\ell'}}{2} = n + \frac{k-1}{2} - \epsilon_P - \frac{2n + k - 2\epsilon_S}{2} = \epsilon_S - \epsilon_P - \frac{1}{2} \quad (\text{II.20})$$

Il vaut -0,0066 pour le $P_{3/2}$ et -0,0075 pour le $P_{1/2}$ dans le cas du sodium. On gagne ainsi un facteur de l'ordre de 2×10^4 sur la probabilité de transition par rapport à une configuration sans quasi-coïncidence.

Donnons enfin l'expression explicite de la probabilité de transition à deux photons (76) $w_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm'}$:

$$w_{n\ell m \rightarrow n'\ell'm'} = 16\pi^2 \alpha^2 \left| \sum_{n''\ell''} \frac{\langle n\ell m | z | n''\ell'' m \rangle \langle n''\ell'' m | z | n'\ell' m \rangle}{E_{n\ell} - E_{n''\ell''} - \hbar\omega} \right|^2 \frac{\phi^2}{\Gamma} \quad (\text{II.21})$$

où ϕ est le flux électromagnétique incident et Γ la largeur de la transition observée (en supposant la source spectralement plus fine que la transition).

3. TRANSITIONS MULTIPOLAIRES

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au cas des transitions dipolaires électriques mettant en jeu un état très excité d'un atome. Il nous faut aussi nous poser la question de l'importance d'effets multipolaires d'ordre supérieur.

Notons tout d'abord que les effets magnétiques ne sont en général pas amplifiés comme les effets électriques lorsqu'on s'intéresse aux états très excités : en effet, si la surface de la "boucle de courant" associée à un état très excité croît avec n , le courant qui circule dans cette boucle, proportionnel à la vitesse de l'électron sur son orbite, lui, décroît : l'effet total est proportionnel à ℓ et donc indépendant de n . Il n'est important que si on s'intéresse aux orbites circulaires, correspondant à $\ell = n-1$, où le moment magnétique croît comme n (alors que, nous l'avons vu, le dipôle électrique liant deux orbites circulaires consécutives est, dans ce cas, indépendant de n).

Plaçons-nous dans le cas des états excités de faible moment cinétique, les seuls étudiés expérimentalement à l'heure actuelle au laboratoire. Les termes successifs du développement multipolaire viennent du développement en série de l'exponentielle de propagation $e^{i\vec{k}\vec{r}}$; on peut donc considérer que le rapport des ordres de grandeur des effets des moments cinétiques successifs est de l'ordre de kr , ou plus exactement de $k \frac{\langle r^{D+1} \rangle}{\langle r^D \rangle}$ lorsqu'on passe du moment d'ordre 2^D au moment d'ordre 2^{D+1} . Deux cas se présentent alors :

■ Pour les transitions connectant des niveaux de Rydberg entre eux, $k = \omega/c$ varie proportionnellement à n^{-3} pour un écart Δn constant. Les éléments de matrice des puissances de r entre deux états de Rydberg voisins vont être peu différents des valeurs moyennes de ces mêmes puissances dans un état de

Rydberg, sauf pour certaines valeurs de n où il y aura interférence destructive entre les oscillations de l'intégrand. Or il est facile de voir ⁽²⁶⁾ que $\langle r^p \rangle$ est proportionnel à n^{2p} pour les très grandes valeurs de n . Le facteur $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ varie donc comme $\frac{1}{n^3} \times n^2 = \frac{1}{n}$ donc décroît lorsqu'on augmente la valeur de n .

■ Pour les transitions liant un état de Rydberg $|n\ell\rangle$ à un niveau peu excité $|n_0\ell'\rangle$, le vecteur d'onde k tend vers une valeur indépendante de n . D'autre part, l'élément de matrice de $\langle r^p \rangle$ fait intervenir le produit de la fonction d'onde radiale $R_{n\ell}(r)$ par la fonction $r^p R_{n_0\ell'}(r)$ qui ne prend de valeurs notables que dans une région bornée autour de l'origine. $\langle r^p \rangle$ est donc, pour les très grandes valeurs de n , proportionnel à $n^{-3/2}$, c'est-à-dire proportionnel à une puissance de n indépendante de p . Il en résulte que le facteur $k \frac{\langle r^{p+1} \rangle}{\langle r^p \rangle}$ tend, lorsque n tend vers l'infini, vers une valeur indépendante de n . Les effets multipolaires sur de telles transitions sont donc du même ordre de grandeur que sur des transitions entre niveaux peu excités : la probabilité de transition multipolaire décroît en $1/n^3$ de la même manière que pour les transitions dipolaires électriques.

La conclusion de ce paragraphe est que les transitions multipolaires électriques d'ordre supérieur à 2 ne présentent pas le même intérêt que les transitions dipolaires électriques, car elles ne bénéficient pas du même facteur d'amplification lorsque n croît. Seules les transitions quadripolaires électriques entre niveaux excités croissent avec n proportionnellement à n pour les éléments de matrice, proportionnellement à n^2 pour les probabilités de transition. Tous les autres effets multipolaires dans les niveaux de faible moment cinétique sont constants ou décroissent avec n .

4. PHOTOIONISATION

Le calcul des sections efficaces de photoionisation est un problème difficile, qui a fait l'objet de nombreuses études ⁽³⁹⁾⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾. Nous nous contenterons ici d'estimer l'ordre de grandeur de deux effets, qui nous seront utiles pour certains calculs ultérieurs.

Le premier est la photoionisation au seuil. Sa probabilité par unité de temps est facile à calculer, puisqu'il suffit d'extrapoler les phénomènes qui se produisent pour les valeurs négatives infiniment petites de l'énergie. Pour les très grandes valeurs de n' , nous avons vu, dans la partie I.E, que le carré de l'élément de matrice du dipôle variait comme $\nu'^{-3} \nu'^{1/3}$. Calculons maintenant la probabilité d'exciter, à partir du niveau $n\ell$, l'atome dans une bande d'énergie $(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon)$ au voisinage de $E = 0$

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \sum_{n'} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} d\epsilon' \frac{dn'}{d\epsilon'} w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \quad (\text{II.22})$$

Or $\epsilon = -\frac{Ry}{\nu^2}$, donc $\frac{dn'}{d\epsilon} = \frac{1}{2Ry} \nu'^3$. Il vient donc :

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \frac{1}{2Ry} \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} \nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} d\epsilon' \quad (\text{II.23})$$

A la limite $\nu' \rightarrow \infty$, le produit $\nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ est indépendant de n' donc de ϵ . La probabilité est alors proportionnelle à la bande d'énergie considérée :

$$w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) = \frac{\Delta\epsilon}{2Ry} \left(\nu'^3 w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} \right) = \frac{\Delta\epsilon}{2Ry} \nu'^{1/3} A_{\ell\ell'} \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.24})$$

si on appelle $A_{\ell\ell'}$, le coefficient indépendant de ν et ν' dans la probabilité de transition $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. C'est cette expression que l'on peut prolonger analytiquement de l'autre côté de la limite d'ionisation. L'ionisation a lieu alors dans la bande d'énergie définie par la largeur spectrale $\Delta\nu$ de la source de rayonnement utilisée. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon+\Delta\epsilon) &= \frac{h}{2Ry} A_{\ell\ell'} \nu'^{1/3} \Phi \\ &= 1,47 \times 10^{-4} \cos^2 \pi(\epsilon_{\ell} - \epsilon_{\ell'} + 0,18) \times \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \nu'^{1/3} \Phi \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

où Φ est le flux total incident. Cette probabilité croît lorsqu'on monte dans les niveaux (donc qu'on décroît simultanément la fréquence de l'irradiation) comme $\nu'^{1/3}$, c'est-à-dire grosso modo comme la surface de l'atome excité.

Calculons comme deuxième exemple la probabilité de photoionisation avec des photons de grande énergie par rapport à l'énergie de liaison de l'état excité dans le cas du coeur ponctuel. Plus précisément, définissons la variable x par :

$$h\nu = \frac{Ry}{x^2} \quad (\text{II.26})$$

Nous nous limitons ici à des valeurs de x de quelques unités (photons optiques ou dans le proche infrarouge) ou inférieures ou égales à 1 (photons ultraviolets ou X). Et nous supposons bien entendu $n \gg x$. Dans ces conditions, l'énergie de l'électron éjecté est peu différente de $h\nu = \frac{Ry}{x^2} = \frac{\alpha^2 mc^2}{2x^2}$, son impulsion $\hbar\vec{k}$ vaut alors en module $\frac{\alpha mc}{x} = \frac{p_0}{x}$ où p_0 est l'unité d'impulsion des unités atomiques. La règle d'or de Fermi donne alors la valeur de la probabilité d'ionisation par unité de temps et d'angle solide de l'électron éjecté :

$$\frac{dw}{d\Omega} = \frac{q^2 K L^3}{16\pi^2 \hbar^3 m \omega^2} \left| \langle \phi_{\vec{k}}^{\rightarrow} | \vec{E} \cdot \vec{p} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} | n\ell m \rangle \right|^2 \quad (\text{II.27})$$

Un ordre de grandeur (qui se rapprochera très bien de la valeur exacte si $x < 1$) peut se calculer en approchant l'état $|\phi_{\vec{k}}^{\rightarrow}\rangle$ du continuum par une onde plane $|\vec{k}\rangle$. On obtient alors :

$$\frac{dw}{d\Omega} = \frac{\pi \hbar^2 q^2 K (E_0 \cdot \vec{k})^2}{2m\omega^2} \left| \langle \vec{k}-\vec{k} | n\ell m \rangle \right|^2 \quad (\text{II.28})$$

$\vec{k}-\vec{k}$ est l'impulsion transférée au cours de l'ionisation; la probabilité est donc proportionnelle à $F_{n\ell m}(\vec{k}-\vec{k})$ où $F_{n\ell m}(p)$ est la fonction d'onde en représentation p de l'état atomique. Vu les hypothèses faites, $|\vec{k}| \gg |\vec{k}'|$, il vient donc, après avoir intégré sur les angles et moyenné sur les valeurs initiales possibles de m :

$$w_{n\ell} = \frac{\pi \hbar^2 q^2 E^2 K^3}{6m\omega^2} F_{n\ell}^2(K) \quad (\text{II.29})$$

où $F_{n\ell}$ est la partie radiale de la fonction d'onde. Nous pouvons alors calculer, dans le cas du coeur ponctuel, la probabilité $w_{n\ell}$ en nous servant des expressions du paragraphe I.8.2, par exemple dans le cas $\ell = 0$. Dans ce cas :

p 31

$$F_{n0}(p) = \sqrt{\frac{32}{\pi}} n^{3/2} \sin^4 \frac{\theta}{2} \frac{\sin n\theta}{\sin \theta} \quad (\text{en unités atomiques}) \quad (\text{II.30})$$

avec $\frac{\theta}{2} = \text{Arctg} \frac{p_0}{np} = \text{Arctg} \frac{x}{n} \approx \frac{x}{n}$. D'où :

$$F_{n0}(p) = \frac{8}{\pi} n^{-3/2} x^3 \sin 2x \quad (\text{II.31})$$

Cette expression est meilleure que l'expression (I.11) de la référence (26) car elle est valable aussi pour $x \gtrsim 1$. D'où la probabilité :

$$w_{n0} = \frac{4}{3} \frac{q^2 E^2}{m^2 \omega^2} n^{-3} x^3 \sin^2 2x \quad (\text{II.32})$$

Celle-ci est proportionnelle à n^{-3} et décroît donc, à x fixé, lorsqu'on s'approche de la limite d'ionisation; en effet, l'électron a de plus en plus un caractère d'électron libre, et donc a de plus en plus de difficultés à absorber un photon. D'autre part, la variation est précisément ce facteur n^{-3} que l'on trouve décidément partout. En effet, pour pouvoir encaisser la quantité de mouvement $\vec{K}-\vec{k}$ qui est très grande, l'électron doit être fortement lié, donc avoir une grande vitesse. Cela ne peut se produire que lorsque l'électron est proche du noyau; d'où le facteur n^{-3} qui traduit simplement la fréquence de passage de l'électron dans une région limitée de l'espace autour du noyau. La dépendance par rapport au photon est $\frac{1}{\omega^2} x^3 \sin^2 2x$, soit le facteur $v^{-3/2}$ bien connu dans la photoionisation à grande énergie (26) lorsque $x \ll 1$ ($h\nu \gg Ry$). Le facteur $\sin^2 2x$ montre que la probabilité croît moins vite que ce facteur lorsque v diminue. Il rend aussi compte d'une annulation de w_{n0} pour une valeur donnée de v ($x = \pi/2$). Une telle annulation subsiste dans des théories beaucoup plus élaborées et plus exactes (81).

C. TRANSFERTS DE POPULATION SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT THERMIQUE

Le paragraphe précédent a mis l'accent sur la très grande sensibilité des états de Rydberg aux rayonnements de grande longueur d'onde. Or, il existe constamment autour de nous un rayonnement de faible puissance et dont

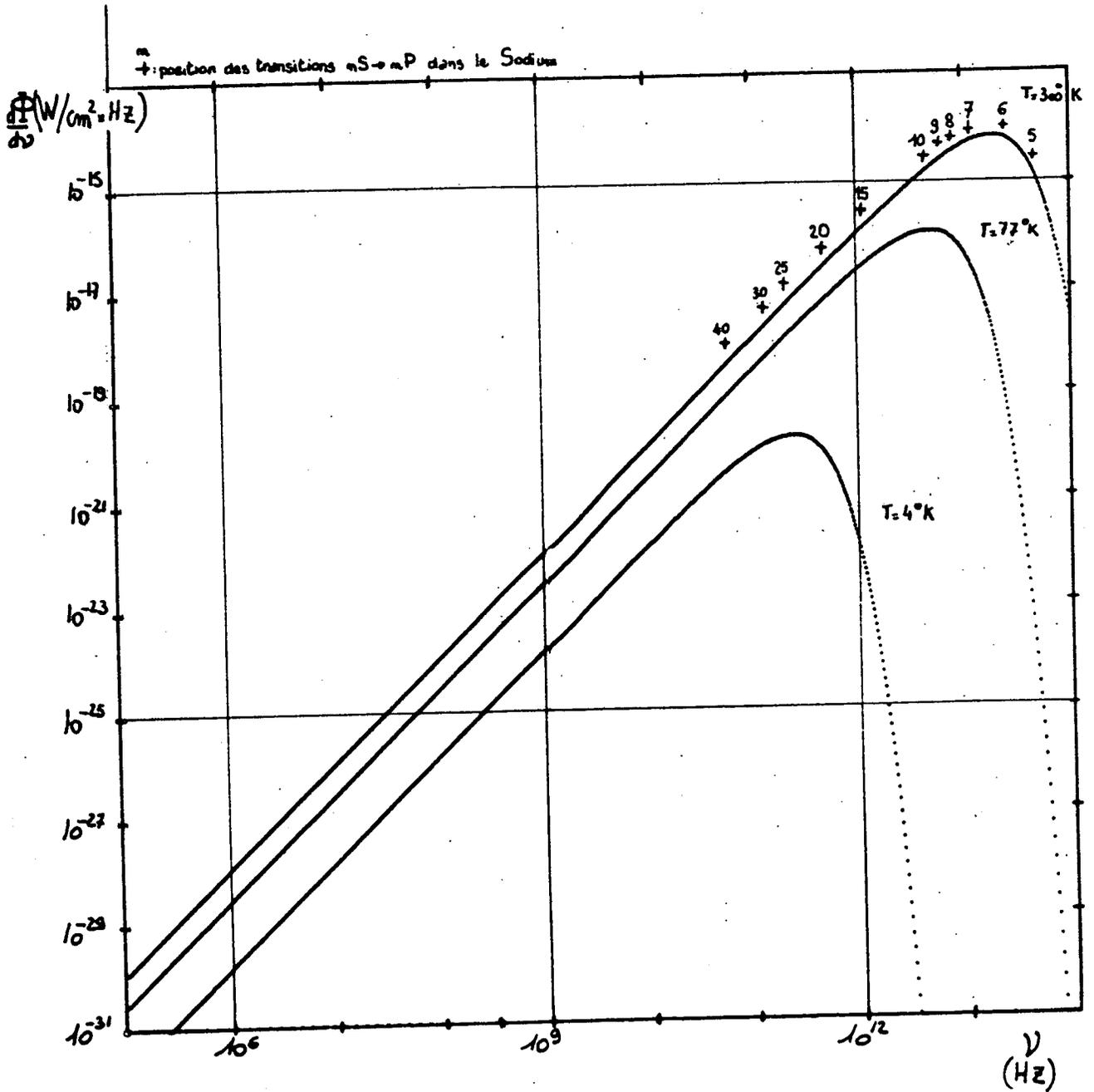


Fig - 18

le maximum se situe dans les fréquences submillimétriques ou infrarouge : c'est le rayonnement thermique aux températures usuelles. Tout atome très excité, produit au laboratoire, est soumis de la part des parois de l'enceinte qui l'entourent à un tel rayonnement. Celui-ci, ayant un spectre continu, peut transférer les atomes de l'état initial créé à n'importe lequel des autres niveaux reliés au premier par un couplage dipolaire électrique et peut aussi ioniser l'atome. L'émission spontanée de l'atome est, de ce fait, modifiée, puisque la désexcitation a lieu non pas en présence de l'état fondamental du champ électromagnétique, appelé vide de photons, mais en présence des photons thermiques à la température de l'enceinte. Cet effet, qui peut être assez important dans certains niveaux excités, a été mis en évidence depuis peu par plusieurs expériences sur les états très excités ⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾. La disparition de tels effets lorsqu'on refroidit l'enceinte à 4°K a aussi été observée ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾.

La figure 18 permet de nous familiariser avec la répartition spectrale de l'énergie du rayonnement thermique aux 3 températures couramment accessibles au laboratoire : 300°K, 77°K et 4°K. Le flux incident par unité de fréquence est donné par la formule de Planck :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II.33})$$

A 300°K, 77°K et 4°K, le maximum d'énergie thermique est rayonné aux longueurs d'onde respectives : 17 μ , 66 μ et 1,3 mm. Pour les longueurs d'onde plus grandes que ces valeurs, le flux est donné à une très bonne approximation par la formule de Rayleigh Jeans :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi k}{c^2} \nu^2 T \quad (\text{II.34})$$

Lorsqu'on se rapproche de la limite $kT \sim h\nu$, le terme suivant du développement de la distribution de Bose-Einstein est nécessaire, qui devient :

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^2} \left(kT - \frac{1}{2} h\nu \right) \quad (\text{II.35})$$

Pour les fréquences encore plus grandes, le flux d'énergie thermique chute très brutalement avec ν , sur une distance de quelques kT . On peut donc se représenter grossièrement cette distribution comme une loi en $\nu^2 T$ pour ν inférieur à $3kT$, et $\frac{d\phi}{d\nu} = 0$ pour ν supérieur à cette valeur.

La fréquence des transitions entre niveaux de Rydberg voisins est de l'ordre de (ou inférieure à) 10^{12} Hz dès que n est supérieur ou égal à 15. Pour de telles transitions où $h\nu \ll kT$, le nombre de photons thermiques par mode est grand devant 1 et c'est la formule linéaire en T et proportionnelle à ν^2 qui est valable. Pour les transitions reliant un niveau de Rydberg aux états peu excités, on se trouve au contraire de l'autre côté du maximum de la distribution de Planck, là où le flux thermique par unité de fréquence décroît très vite et devient rapidement négligeable.

D'après la formule (II.10), le taux de transfert est donné par :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = \frac{32\pi^3 \alpha}{3c^2} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(R_{n\ell}^{n'\ell'} \right)^2 \frac{\nu^3}{e \frac{h\nu}{kT} - 1} \quad (\text{II.36})$$

Ce n'est autre que le taux d'émission spontanée sur la transition $n\ell \rightarrow n'\ell'$ donné par la formule (II.1) multiplié par le nombre $N_\nu = \frac{1}{e \frac{h\nu}{kT} - 1}$ de photons

thermiques présents dans le mode. Notons une importante différence entre émission spontanée et transferts sous l'effet du rayonnement thermique : la première n'a lieu que vers des niveaux d'énergie plus basse, puisque l'atome ne peut prendre aucune énergie au champ; les seconds ont lieu vers tous les niveaux, quelle que soit leur énergie.

Numériquement, dans la région de Rayleigh-Jeans, le taux de transfert est donné par la formule :

$$w_{n\ell \rightarrow n'\ell'} = 1,698 \times 10^4 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{E_{n\ell \rightarrow n'\ell'}}{Ry} \right)^2 \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \times T \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.37})$$

$$= 5,09 \times 10^6 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \left(\frac{E_{n\ell \rightarrow n'\ell'}}{Ry} \right)^2 \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.38})$$

à 300°K

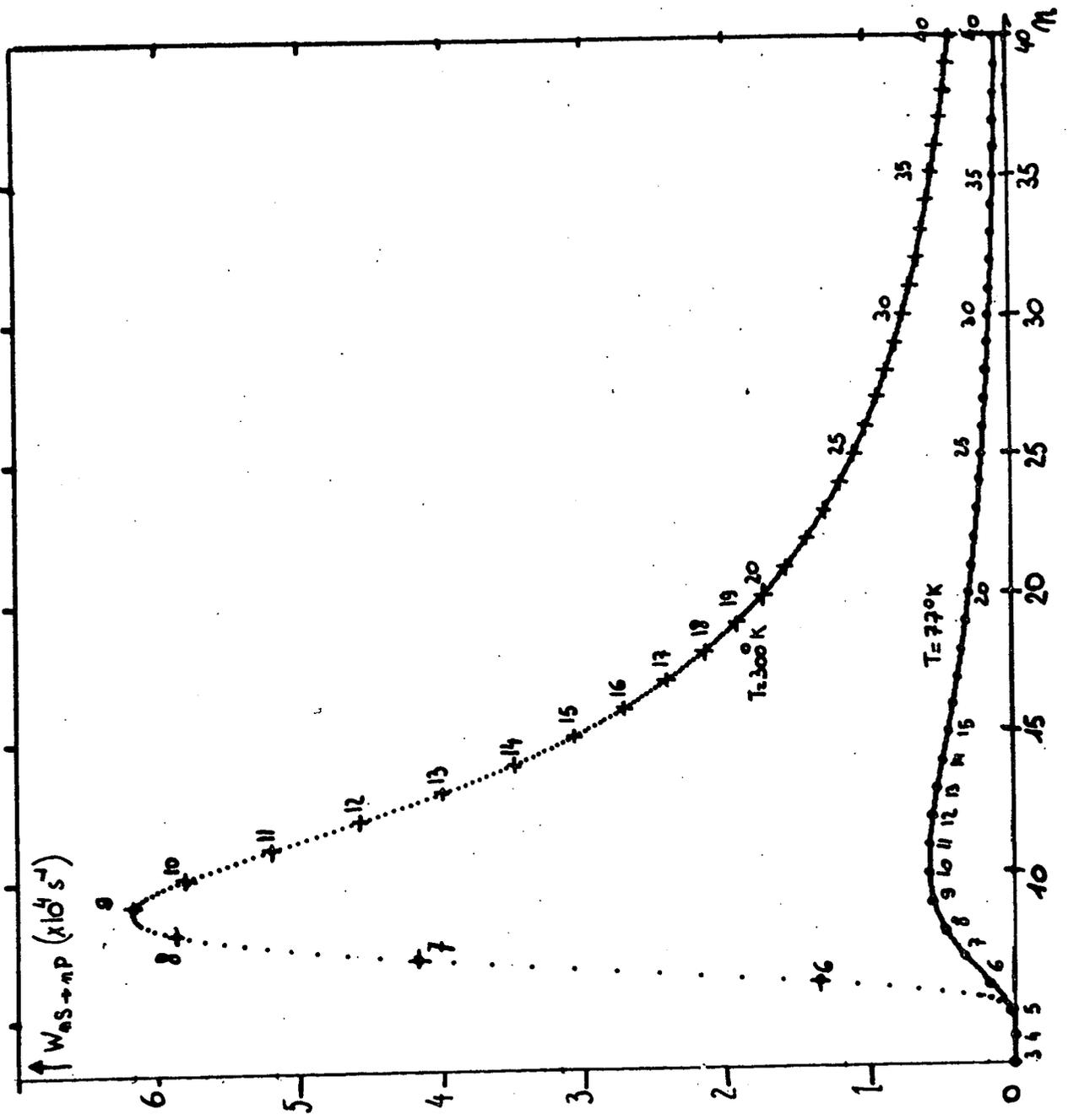


Fig. 19

1. TRANSFERT ENTRE NIVEAUX DE RYDBERG CONSECUTIFS

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les transitions qui sont les plus sensibles au rayonnement électromagnétique sont celles qui connectent deux états de Rydberg consécutifs. On peut donc s'attendre à ce que ce soit celles-ci qui donneront une probabilité de transfert thermique par unité de temps maximale. Le problème n'est en fait pas si simple, car nous ne sommes, bien entendu, pas maîtres de la fréquence de telles transitions, qui ne tombent donc pas forcément au maximum de la distribution de Planck !

Supposons donc que nous sommes dans la région où $d\phi/d\nu$ est proportionnel à ν^2 , c'est-à-dire à E^2 . D'après (II.37), il en résulte que le taux de transfert est proportionnel à $E^2 R^2$, c'est-à-dire à $\left(\frac{2}{n^2}\right)^2 (n^2)^2 = \frac{4}{n^2}$ pour des transitions entre niveaux consécutifs ($\Delta n = 1$). A température donnée, le transfert diminue lorsque n augmente car l'augmentation de la sensibilité des atomes ne suffit pas à compenser la diminution de l'énergie thermique à la fréquence de la transition. Ceci n'est évidemment vrai que tant que $kT \gg h\nu$. Pour les niveaux très bas, la fréquence de transition se situe au-delà du maximum et la probabilité chute de nouveau. On s'attend donc à un maximum de la probabilité dans des niveaux moyennement excités de l'atome.

Prenons l'exemple de l'absorption de rayonnement thermique sur la transition $nS \rightarrow nP$ dans le sodium. Sur la figure 18, les croix indiquent les fréquences de telles transitions : on remarque que c'est la transition 7S-7P qui se trouve au voisinage du maximum à température ambiante. Si on calcule maintenant la probabilité de transition en prenant pour élément de matrice de R la formule d'interpolation complète de la référence (51), valable même pour n petit, on obtient les courbes de la figure 19, calculées pour les températures 300°K et 77°K (les probabilités à 4°K seraient peu différentes de 0 à cette échelle). Le transfert maximum a lieu pour la transition 9S-9P où il vaut $6,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, puis décroît avec n , tout en restant dans le domaine 10^4 s^{-1} tant que n est inférieur à 26. Le temps minimum de transfert thermique sur de telles transitions est de 16 μs pour $n = 9$. Mais ce n'est pas la quantité la plus intéressante à calculer, car il faut évidemment comparer ce temps à la durée de vie de l'atome, qui est par exemple de 618 ns dans le

niveau 9S. Le rapport $x = \frac{w_{nS \rightarrow nP}}{\gamma_{nS}}$ du taux de transfert thermique au taux de désexcitation spontané nous renseignera mieux sur le pourcentage des atomes transférés dans le niveau nP en régime stationnaire. $w_{nS \rightarrow nP}$ étant proportionnel à n^{-2} et γ_{nS} à n^{-3} , le rapport x va, lui, croître lorsqu'on s'élève dans les niveaux excités. Il est donné sur la figure 20 pour les températures 300°, 77° et 4°. A température ambiante et pour les niveaux autour de $n = 30$, ce rapport est de l'ordre de 10%. Il ne vaut plus que quelques % à la température de l'azote et quelques 10^{-3} à celle de l'hélium. En extrapolant aux très grandes valeurs de n, on peut prédire que le transfert sur la transition considérée sera égal au transfert spontané pour $n \approx 110$. Pour ces grandes valeurs de n, le rayonnement thermique est suffisant pour thermaliser les différents niveaux excités à partir du niveau peuplé avant la désexcitation de l'ensemble de ces niveaux. Mais cette thermalisation a lieu dans un temps relativement long, de l'ordre de quelques millisecondes.

2. DEPEUPLEMENT D'UN NIVEAU DE RYDBERG DONNE

Le rayonnement thermique apparaît donc suffisamment efficace pour transférer de manière non négligeable les atomes d'un état très excité à l'état immédiatement voisin. Mais il agit évidemment sur toutes les transitions possibles à partir du niveau initialement peuplé, notamment sur des transitions dont la fréquence est voisine de la fréquence du maximum d'émission thermique. Il nous faut donc répondre à la question : après un temps t_0 après l'excitation d'un niveau $|n\ell\rangle$ donné, quelle est la répartition de population sur les différents niveaux $|n'\ell'\rangle$ (incluant le continuum) induite par le rayonnement thermique ?

a) Transferts vers les niveaux voisins

Considérons un niveau $|n\ell\rangle$ de n suffisamment grand pour qu'il ne se trouve pas au maximum de la courbe de la figure 18 ($n > 10$). Lorsque $\Delta n = n' - n$ croît, la fréquence de la transition croît, donc se rapproche du maximum de la courbe; simultanément, le couplage dipolaire décroît. L'effet total est proportionnel au produit de $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)^2$, variation avec Δn du flux du corps noir dans la région de Rayleigh-Jeans où nous nous trouvons, par

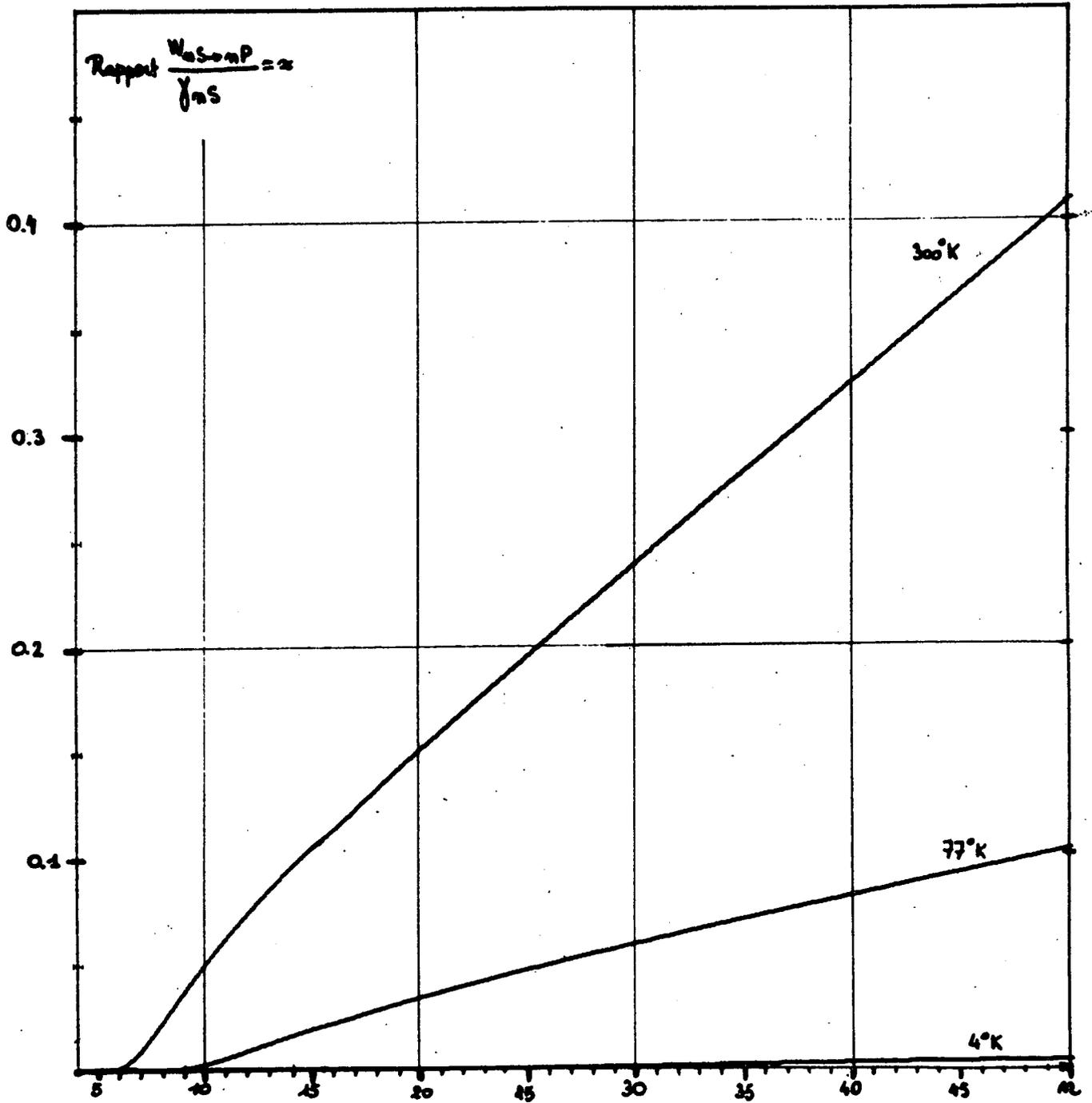


Fig. 20

$n^4 \Delta v^{-10/3} (1 - 0,2177 \Delta v^{-2/3})^2$, variation avec Δn du carré de l'élément de matrice selon la formule (I.134). L'effet total est en $1/v^2 \Delta v^{-4/3} (1 - 0,2177 \Delta v^{-2/3})^2$ donc décroît assez rapidement avec l'écart énergétique des niveaux considérés, et cela quel que soit le signe de Δv (émission stimulée ou absorption de photons thermiques).

b) Transferts vers des niveaux moins excités

Examinons maintenant le cas des transitions vers des niveaux de grande valeur de n' mais situés cependant beaucoup plus bas en énergie que le niveau peuplé, c'est-à-dire le cas $1 \ll n' \ll n$. L'élément de matrice varie alors comme $v^{-3/2} v'^{1/6}$ et la fréquence de la transition est peu différente de Ry/v'^2 . Supposons alors $n' > 15$: nous nous trouvons dans ce cas toujours dans la région en v^2 de la distribution du corps noir. La variation avec n et n' du taux de transfert est cette fois-ci $\frac{1}{v'^4} \times (v^{-3} v'^{1/3}) = v'^{-1/3} v^{-3}$. Le taux de transfert croît alors légèrement lorsque le niveau n' devient de moins en moins excité, mais de manière nettement moins accentuée que les taux spontanés sur les mêmes transitions (qui, eux, varient en v^3 et non pas en v^2). D'autre part, ce taux varie comme v^{-3} , le rapport entre celui-ci et le taux de désexcitation de départ est donc constant : on s'attend donc, en régime stationnaire, à des populations de ces niveaux n' indépendante du nombre quantique principal du niveau initialement peuplé.

Cet accroissement des taux de transfert est cependant peu accentué, d'une part à cause de la faible puissance de $1/v'$, et d'autre part à cause de la limite inférieure de validité de la formule qui est relativement élevée ($v > 13$). Pour des transitions vers des niveaux encore moins excités, proches du niveau fondamental, on assiste à une brutale chute des probabilités de transition qui tendent très rapidement à devenir négligeables, à cause de la très rapide variation en $e^{-hv/kT}$ du flux thermique dans la région haute fréquence.

On observe ainsi deux maxima dans la dépendance de $w_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$ en fonction de n' : le premier, w_1 , lorsque $|n'\ell'| >$ est le niveau énergétiquement le plus proche du niveau $|n\ell >$, le second, w_2 , lorsque la fréquence de la transition $n\ell \rightarrow n'\ell'$ tombe au voisinage du maximum du rayonnement thermique. Le rapport w_1/w_2 vaut :

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^2 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 = \left(\frac{2n'^2}{n^3} \right)^2 \left(\frac{0,3 n^2}{1,3 n^{-3/2} n'^{11/6}} \right)^2 \quad (\text{II.39})$$

$$\frac{w_1}{w_2} \approx 0,2 n n'^{1/3} \quad (\text{II.40})$$

Pour n très grand, le maximum du flux thermique à 300°K est obtenu sur la transition vers le niveau $n' = 13$. On a alors

$$\frac{w_1}{w_2} \approx 0,5 n \quad (\text{II.41})$$

Le second maximum est donc très rapidement négligeable devant le premier, lorsque n croît.

La figure 21 donne comme exemple les transferts à 300°K à partir des niveaux 15S, 15P, 15D en fonction du niveau $|n'\ell' >$ d'arrivée calculés à l'aide des éléments de matrice de la référence ⁽⁴⁶⁾. On observe bien un maximum accentué des taux de transferts pour les niveaux contigus énergétiquement du niveau considéré. Cela n'est cependant pas vrai dans le cas des transitions entre niveaux de grande valeur de ℓ , comme c'est le cas du transfert 15D \rightarrow nF. En effet, comme la différence des défauts quantiques est alors très faible, la fréquence de la transition $n\ell \rightarrow n\ell \pm 1$ est beaucoup plus petite que pour les transitions entre niveaux de faible moment cinétique et le flux de rayonnement thermique proportionnel à ν^2 est aussi très faible. Dans ce cas, ce sont les transitions $n\ell \rightarrow n\pm 1, \ell \pm 1$ qui donnent les contributions maximales.

c) Transfert vers la limite d'ionisation

Intéressons-nous maintenant aux transitions reliant le niveau de Rydberg peuplé aux niveaux encore plus excités, très proches de la limite d'ionisation. Dans ce cas aussi, la fréquence de la transition se rapproche du maximum du flux thermique, ce maximum étant cependant situé au-delà de la limite d'ionisation dès que l'on excite des niveaux de nombre quantique effectif supérieur à 13. Selon la formule (II.36) et l'expression (I.145) de l'élément de matrice dipolaire, le taux de transfert est proportionnel à :

$$\nu'^{-3} \nu^{11/3} \left(\frac{1}{\nu^2} \right)^3 \frac{1}{\frac{Ry}{ekT} \frac{1}{\nu^2} - 1} = \nu'^{-3} \times \nu^{-7/3} \frac{1}{\frac{Ry}{ekT} \frac{1}{\nu^2} - 1} \quad (\text{II.42})$$

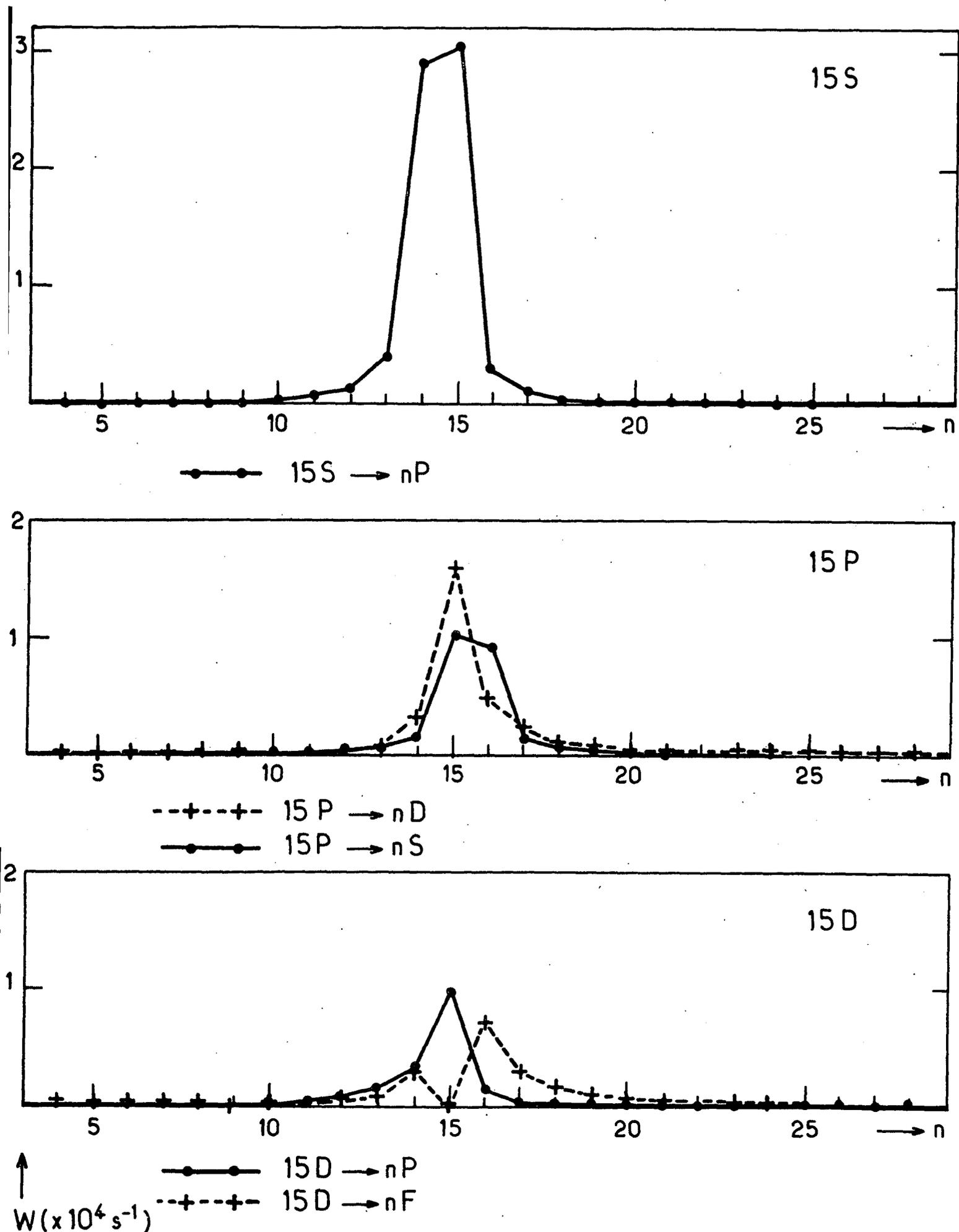


Fig.21 - Taux de transfert des niveaux $n = 15$

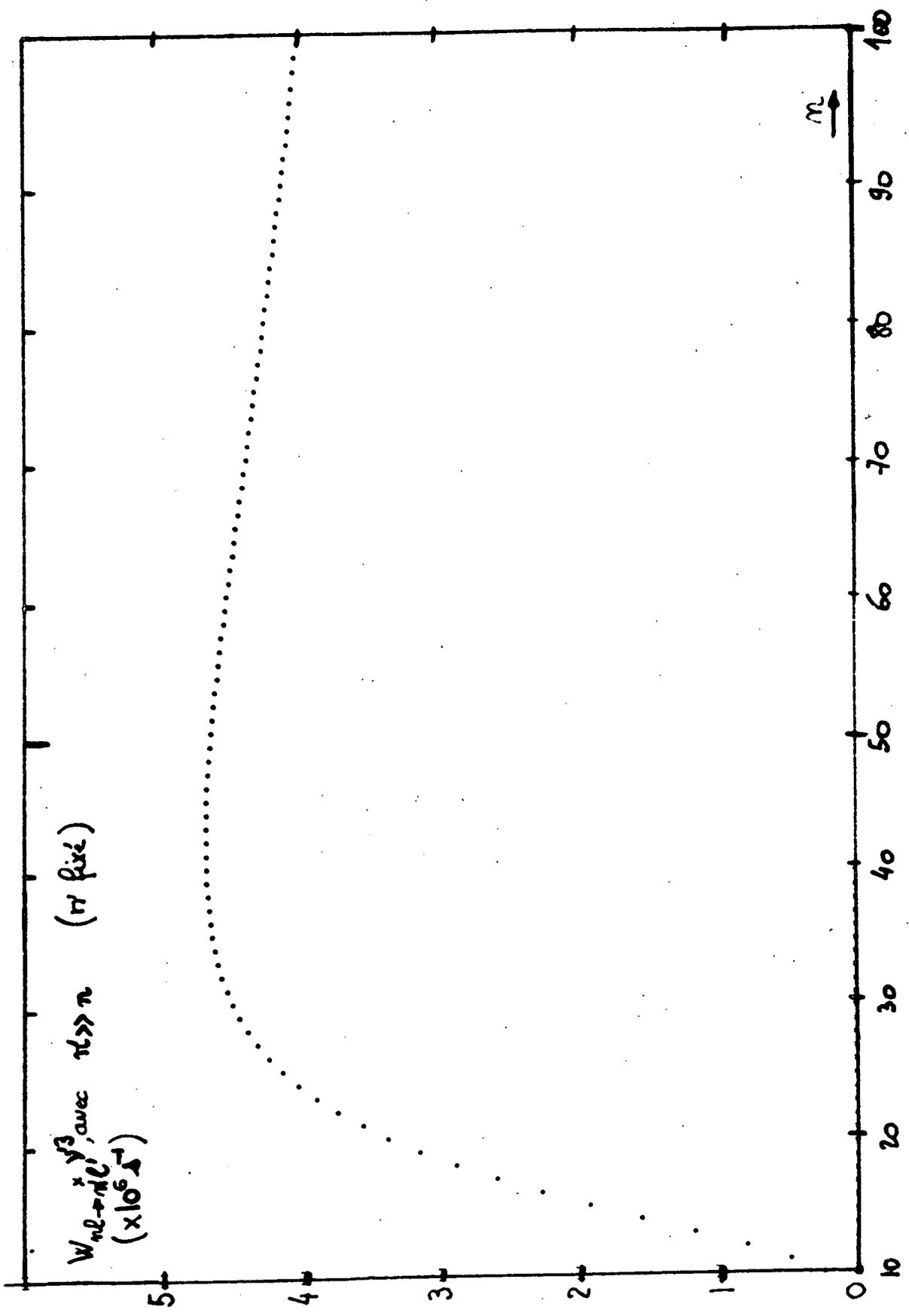


Fig. 22

La variation en fonction du nombre quantique du niveau de départ est donnée sur la figure 22. Le taux de transfert croît lorsqu'on excite un niveau de plus en plus élevé, puis décroît très lentement en $\nu^{-1/3}$ pour les très grandes valeurs de ν , passant par un maximum pour $n \sim 43$.

Numériquement, à 300°K, en utilisant la formule (I.180) dans sa limite $\nu' \rightarrow \infty$ et en développant la fonction de Bose-Einstein au deuxième ordre en $h\nu/kT$, on obtient :

$$w_{nl \rightarrow n'l'} = 1,21 \times 10^7 \frac{\max(l, l')}{2l+1} \nu'^{-3} \nu^{-1/3} \cos^2 \pi(\Delta\nu + 0,18) \left(1 - \frac{263}{\nu^2} \right) \quad (\text{II.43})$$

D'autre part, la dépendance du taux de transfert par rapport au niveau d'arrivée $|n'l' \rangle$ est une décroissance très rapide en ν'^{-3} . En fait, lorsque n' devient très grand, il devient difficile de distinguer les différents niveaux de Rydberg, dont les écarts énergétiques deviennent minuscules. Il est par contre beaucoup plus facile de regarder un ensemble de niveaux de Rydberg dans une tranche d'énergie donnée $\Delta\varepsilon$ par exemple. La probabilité de transfert $w_{nl}(\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon)$ est alors la somme de toutes les probabilités vers tous les niveaux contenus dans cette tranche :

$$w_{nl}(\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon) = \sum_{n'} w_{nl \rightarrow n'l'} = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon + \Delta\varepsilon} d\varepsilon \frac{dn'}{d\varepsilon} w_{nl \rightarrow n'l'} \quad (\text{II.44})$$

$$w_{nl}(\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon) = \frac{\Delta\varepsilon}{2Ry} (\nu'^3 w_{nl \rightarrow n'l'}) \quad (\text{II.45})$$

Lorsque ν' tend vers l'infini, cette probabilité tend vers une valeur finie non nulle.

La figure 23 donne la valeur du produit $\nu'^3 w_{nl \rightarrow n'l'}$ en fonction du niveau d'arrivée $n'P$, pour différents niveaux de départ $|nS \rangle$ dans le sodium, en utilisant la formule d'interpolation valable dès que $n' - n$ est supérieur à quelques unités. On observe une rapide décroissance de la probabilité de transfert par bande d'énergie lorsque $n' - n$ est proche de l'unité, suivie d'une saturation à une valeur indépendante de n' . Pour fixer un ordre

de grandeur, le transfert du niveau 25S vers tous les niveaux n'P de n' > 60 dans le sodium à 300°K aura pour probabilité :

$$w_{25S} \left(\frac{Ry}{(60)^2}, 0 \right) = 1,0 \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.46})$$

soit un temps de transfert de 10 ms. Cette probabilité est environ 100 fois plus faible que la probabilité du transfert du 25S vers le niveau le plus proche 25P et environ 500 fois plus petite que la probabilité de désexcitation spontanée du niveau 25S. Cet effet peut donc apparaître comme négligeable.

Il est en fait aisément décelable : il suffit d'observer les populations des différents niveaux dans l'atome en laissant l'atome évoluer sous l'effet du rayonnement thermique pendant un temps long devant la durée de vie du niveau peuplé initialement; le transfert vers les niveaux inférieurs et vers les niveaux supérieurs proches du niveau initial n'est plus visible, car tous ces niveaux, de durée de vie analogue à celle du niveau de départ, se sont désexcités vers l'état fondamental. La population des niveaux de durée de vie supérieure au délai d'observation est seule visible : on observera par exemple que, plusieurs centaines de μs après l'excitation du niveau 25S du sodium, une fraction de quelques millièmes du nombre d'atomes initialement excités subsiste dans les états de nombre quantique supérieur à 60.

d) Transfert au-delà de la limite d'ionisation

A 300°K, la grandeur kT est la 1/526ème partie du Rydberg, ce qui signifie qu'un "photon thermique" d'énergie kT peut ioniser un atome excité dans un niveau de nombre quantique effectif supérieur à 23. En fait, l'énergie thermique est rayonnée jusqu'à une énergie de $3kT$ environ : toute la partie du rayonnement thermique d'énergie comprise entre Ry/n^2 et $3kT$ contribue à l'ionisation du niveau $n\ell$. Aux températures usuelles, l'énergie maximale du photoélectron résultant $3kT - \frac{Ry}{n^2}$ est cependant faible devant le Rydberg. Une première estimation de la probabilité de photoionisation consiste à extrapoler à $E > 0$ l'expression $w_{n\ell}(\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon)$ obtenue dans la partie du spectre discret proche de la limite d'ionisation, comme indiqué dans la partie II.B.4. On obtient :

$$w_{n\ell}^{ionisation} \approx 0,60 \times 10^7 \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell+1} \cos^2 \pi(\Delta\nu + 0,18) \nu^{-1/3} \left(\frac{3kT}{Ry} - \frac{1}{\nu^2} \right) \left(1 - \frac{Ry}{2kT \nu^2} \right) \quad (\text{II.47})$$

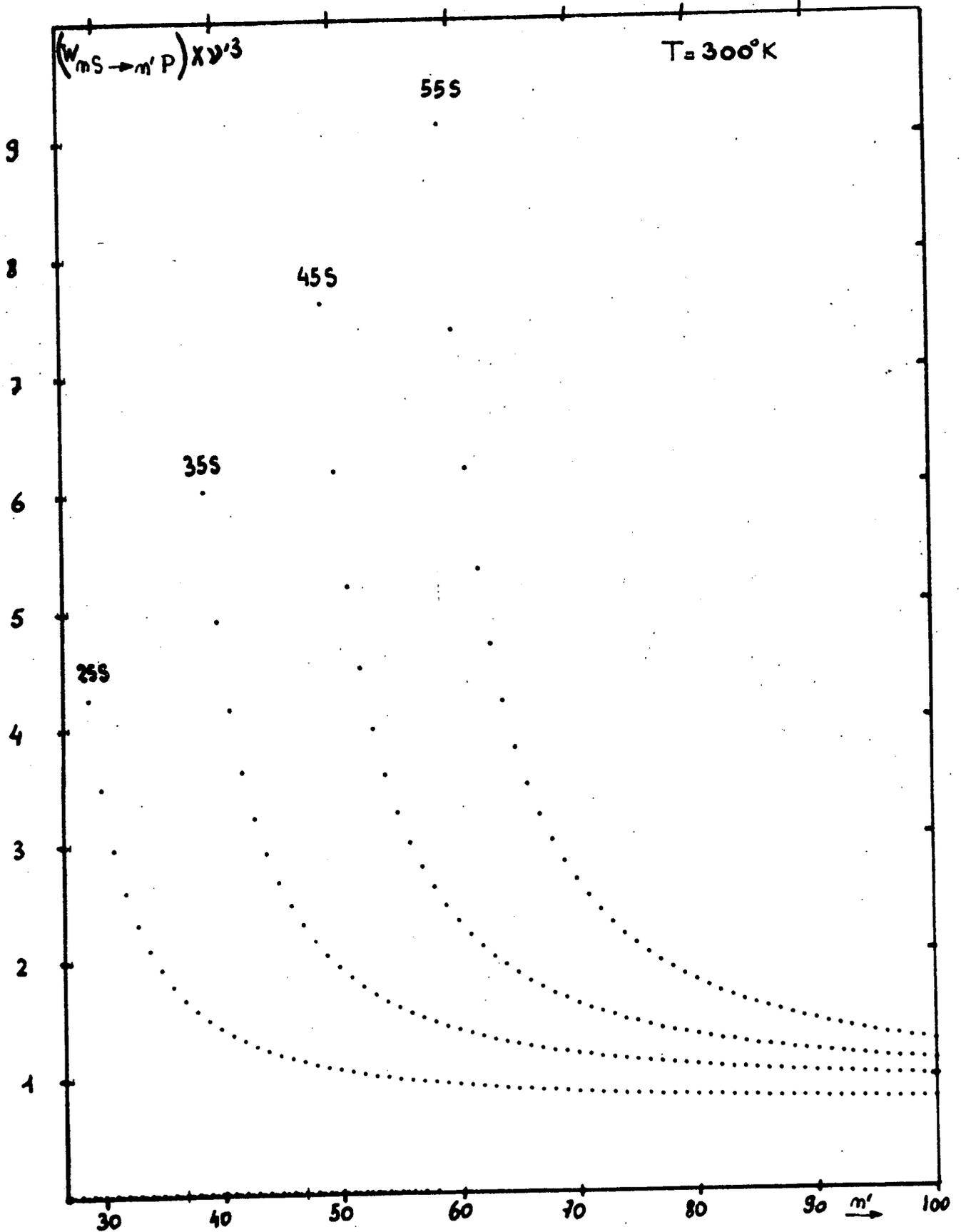


Fig. 23

Cette probabilité décroît lentement lorsque ν augmente. Elle vaut $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour le niveau 25S, c'est-à-dire environ 20% du transfert 25S \rightarrow 25P. Une telle formule tenant compte uniquement de la probabilité d'ionisation au seuil ne représente évidemment qu'une estimation de la probabilité réelle de photoionisation. Il faut en fait extrapoler la variation du défaut quantique aux valeurs de $E > 0$. Il en résulte une variation de la densité d'élément de matrice lorsque E est positif non nul. Ces calculs de section efficace de photoionisation des niveaux excités des alcalins ⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾ montrent qu'il en résulte en générale une diminution de la section efficace par rapport à sa valeur au seuil qui passe par un minimum ou même s'annule ⁽⁸¹⁾ pour une valeur donnée de l'énergie du photon. L'expression donnée ci-dessus représente donc une surestimation de la valeur réelle. Cependant, l'échelle des variations des sections efficaces apparaît plutôt être de l'ordre de quelques centièmes de Rydberg alors que la bande d'énergie qui nous intéresse est ici de quelques millièmes de l'énergie de Rydberg après la limite d'ionisation. Nous sommes donc en droit de supposer que l'ordre de grandeur donné par (II.47) est le bon.

e) Durée de vie effective d'un niveau donné

Si on compare entre eux les transferts à partir d'un niveau $|n\ell\rangle$ donné, on s'aperçoit que ce qui l'emporte de beaucoup est le transfert vers les niveaux les plus proches. Puis vient la somme des transferts vers les niveaux de grande valeur de n et au-delà de la limite d'ionisation. Le taux de transfert thermique total suivra donc, en première approximation, la variation du taux de transfert entre niveaux consécutifs donné par le paragraphe II.C.2.a. Il sera maximum pour n autour de 0 et décroîtra lentement ensuite.

Si on utilise les valeurs des éléments de matrice calculées par GOUNAND ⁽⁴⁶⁾, on obtient les valeurs suivantes des taux de transfert à 300°K des niveaux $n = 9$ et $n = 15$, comparées avec les valeurs correspondantes des taux de transfert spontanés dans le sodium :

$ n\ell\rangle$	$ 9S\rangle$	$ 9P\rangle$	$ 9D\rangle$	$ 15S\rangle$	$ 15P\rangle$	$ 15D\rangle$
$w_{\text{thermique}}$	11,3	8,1	4,8	7,1	5,5	3,9
$\gamma_{\text{spontané}}$	161,7	17,60	146,7	28,5	3,16	31,8

($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$)

Pour calculer ces valeurs, nous avons sommé les taux de transfert du niveau considéré vers tous les niveaux $n'\ell'$ avec $n' \leq 28$. On peut estimer que la contribution des niveaux d'énergie supérieure au niveau $n = 28$ est de l'ordre de 0,1 à 0,2 (10^4 s^{-1}). La variation en n des taux est proche de celle du facteur $1/\nu$. Un fait intéressant à noter est que $w_{\text{thermique}}$ décroît régulièrement avec ℓ , tandis que le taux de désexcitation spontanée ne décroît de la même manière que pour les grandes valeurs de ℓ ; pour les petites valeurs de ℓ , γ passe par un minimum très prononcé pour $\ell = 1$. Les niveaux P vont donc être relativement plus affectés que les autres niveaux par le rayonnement thermique (cet effet a été signalé pour la première fois dans la référence (82)), et ce d'autant plus que n est plus grand, puisque w_{th} décroît comme ν^{-2} et γ_{sp} comme ν^{-3} . Pour les grandes valeurs de ν ($\nu > 30$), la durée de vie des niveaux P sera principalement due aux transferts thermiques.

Le raisonnement précédent n'est valable que pour des temps très courts, où les "cascades" (montantes ou descendantes) depuis un niveau peuplé par rayonnement thermique vers le niveau initial sont négligeables. Pour les temps plus longs, le comportement des populations n'est plus exponentiel. On va assister à une diffusion de la population du niveau initialement peuplé vers les niveaux voisins, avec, concurremment, une désexcitation de l'ensemble de ces niveaux vers les niveaux les moins excités. Par exemple, le rapide transfert de la population du niveau "métastable" P vers ses voisins S ou D, de durées de vie beaucoup plus courtes, va donner au niveau P une durée de vie analogue à celle des niveaux S ou D. Dans le chapitre VI de ce mémoire, nous calculerons plus en détail ces transferts en fonction du temps, dans le cas d'un exemple simple.

D. DEPLACEMENT DES NIVEAUX PAR UNE ONDE QUASI RESONNANTE

Il est maintenant bien connu (88) qu'une irradiation a un effet double sur un système quantique : elle provoque des transitions réelles entre les niveaux d'énergie stationnaires du système; ce sont les effets de transfert de population qui nous ont occupé au début du chapitre. Mais aussi, par l'intermédiaire d'absorptions et de réémissions (ou l'inverse) virtuelles de

photons de l'onde incidente, elle modifie la position des niveaux d'énergie du système. Ce sont ces déplacements de niveaux qui vont être l'objet de l'étude de la fin de ce chapitre.

D'une manière générale, et si le flux incident est suffisamment faible pour permettre un calcul de perturbation à l'ordre le plus bas, le déplacement d'un niveau $|i\rangle$ sous l'effet d'une onde lumineuse d'amplitude classique \mathcal{E} à la fréquence ν s'écrit, en supposant le désaccord de fréquence $|\nu - \nu_{if}|$ grand devant les largeurs des niveaux i et f ($\nu_{if} = \frac{E_i - E_f}{h}$) :

$$\Delta E_i = q^2 \frac{\mathcal{E}^2}{4} \sum_f z_{if}^2 \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \quad (\text{II.48})$$

f étant tout autre niveau connecté à i par couplage dipolaire électrique. Lorsque $E_f > E_i$, c'est le premier terme de la parenthèse qui contribue principalement au déplacement lorsqu'il y a des quasi-résonances; c'est le second dans le cas $E_f < E_i$. Réécrivons le déplacement en fonction du flux incident $\Phi = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}^2 c$ et de la constante de structure fine :

$$\Delta E_i = \alpha h \Phi \sum_f z_{if}^2 \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \quad (\text{II.49})$$

Dans le cas du déplacement d'un niveau de structure fine $|n\ell J m_J\rangle$ d'un atome, on peut le mettre sous la forme :

$$\Delta E_{|n\ell J m_J\rangle} = \alpha h \Phi \left\{ \sum_{n'\ell'} \frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}{}^2}{n\ell} A(\ell, \ell', J, m_J) \left(\frac{1}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'} - h\nu} + \frac{1}{E_{n\ell} - E_{n'\ell'} + h\nu} \right) \right\} \quad (\text{II.50})$$

Le facteur $A(\ell, \ell', J, m_J)$ est un facteur angulaire provenant de la décomposition des vecteurs $|n\ell J m_J\rangle$ sur la base découplée $|n\ell m_L\rangle |S m_S\rangle$ et de la valeur moyenne de $\cos\theta$ entre les kets $|l m_L\rangle$ et $|l' m_L'\rangle$. Ce facteur est le même, dans le cas d'un champ polarisé linéairement, que pour l'effet Stark statique et, en particulier, ne lève pas la dégénérescence des niveaux qui diffèrent par le signe de m . On peut mettre l'expression (II.50) sous la forme :

$$\Delta E_{|n\ell J m_J\rangle} = \frac{1}{\epsilon_0 c} \Phi \cdot \left(\alpha_0(\nu) + \alpha_2(\nu) \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \right) \quad (\text{II.51})$$

où α_0 et α_2 ne dépendent plus que de ℓ et J et sont les polarisabilités dynamiques à la fréquence ν respectivement scalaire et tensorielle. Le premier terme décrit un déplacement global de la multiplicité, le second une levée de dégénérescence, de valeur moyenne nulle, entre les sous-niveaux Zeeman du niveau de structure fine.

Pour les considérations générales sur les déplacements, nous nous intéresserons simplement au facteur radial, puisque le coefficient angulaire $A(\ell, \ell', J, m_J)$ est toujours de l'ordre de 1. Lorsque nous calculerons précisément l'effet sur un niveau donné, ce coefficient sera bien entendu inclus.

1. ORDRE DE GRANDEUR DES DEPLACEMENTS

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord étudier les déplacements des niveaux lorsque l'atome est illuminé par une onde monochromatique quasi résonnante pour une transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n+\Delta n, \ell'\rangle$ entre états de Rydberg, c'est-à-dire de grande longueur d'onde. En effet, ici encore, on peut s'attendre à un effet maximal pour de telles fréquences, à la fois à cause des grands éléments de matrice dipolaire et des petits dénominateurs d'énergie. L'autre intérêt d'une telle étude est purement pratique; en effet, si l'on veut faire de la spectroscopie à haute résolution sur les fréquences de transition entre niveaux de Rydberg, il est important de connaître les déplacements énergétiques des niveaux, susceptibles de fausser la mesure finale. Cela est particulièrement utile dans le cas des transitions à deux photons qui utilisent justement une quasi-résonance sur un niveau relais.

Nous supposons que l'onde est suffisamment hors résonance pour que, quels que soient n et n' , $|\nu_{n\ell}^{n'\ell'} - \nu|$ soit grand devant la largeur en fréquence des niveaux de Rydberg. L'expression du déplacement, ou plutôt de sa partie scalaire $\Delta E^0 = h\Delta\nu^0$ se simplifie et s'écrit, en fréquence :

$$\Delta\nu^0 = \frac{1}{h} \Delta E^0 \approx \frac{\alpha a_0^2}{h} \Phi \sum_{n'\ell'} \left(\frac{R_{n\ell}^{n'\ell'}}{a_0} \right)^2 \frac{1}{\nu_{n\ell}^{n'\ell'} - \nu} \quad (\text{II.52})$$

Numériquement :

$$\Delta\nu^0 = 3,087 \times 10^{10} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \frac{\phi}{\Delta\nu} \text{ en unités S.I.} \quad (\text{II.53})$$

Si la fréquence du photon est très proche de la fréquence de la transition

$$|n_0 l_0\rangle \rightarrow |n'_0 l'_0\rangle, \text{ seul le terme } \frac{(R_{n_0 l_0}^{n'_0 l'_0})^2}{\nu_{n_0 l_0}^{n'_0 l'_0} - \nu} \text{ comptera dans la somme : les deux}$$

seuls niveaux appréciablement déplacés seront les niveaux $|n_0, l_0\rangle$ et $|n'_0 l'_0\rangle$. Pour un désaccord de fréquence donné et pour un flux incident donné, l'effet croîtra donc comme la quatrième puissance du nombre quantique principal. Pour donner un ordre de grandeur, un flux aussi faible que 1 mW/cm^2 , avec un désaccord de fréquence de 100 MHz , sur une transition entre niveaux consécutifs, donnera lieu à un déplacement de l'ordre de 25 GHz pour $n \approx 30$! Cependant, la puissance nécessaire pour saturer la transition décroît très vite avec n . Le déplacement au seuil de saturation est indépendant de n , donc en général très faible.

Supposons maintenant que nous illuminons l'atome par une onde millimétrique de fréquence quelconque, simplement de l'ordre de grandeur des fréquences de transitions entre niveaux de Rydberg consécutifs, donc par exemple de l'ordre de 100 GHz pour $n \approx 30$. Les énergies $E_{n\ell} \pm h\nu$ n'ont alors aucune raison de se rapprocher beaucoup de l'énergie d'un niveau voisin : le désaccord de fréquence maximum sera de l'ordre de la moitié de l'écart entre deux niveaux consécutifs soit 50 GHz . Le déplacement est donc 500 fois plus faible que précédemment, mais reste tout de même important, de l'ordre de 5 MHz pour 1 mW/cm^2 . L'effet exact est certainement légèrement plus faible à cause de compensations partielles entre les contributions des niveaux supérieur et inférieur, et à cause de la présence du terme antirésonnant, mais la valeur précédente donne le bon ordre de grandeur dans la plupart des cas.

En fait, les effets de déplacements lumineux de niveaux sont plus complexes, à cause de la quasi-périodicité du diagramme énergétique aux grandes valeurs de n : s'il y a quasi-résonance pour une transition donnée $|n\ell\rangle \rightarrow |(n_0-1)l'\rangle$ par exemple, le désaccord de fréquence n'est pas tellement dif-

férent sur la transition $|(n_0 + \Delta n) \ell\rangle \rightarrow |(n_0 + \Delta n - 1) \ell\rangle$. Tous les niveaux $|n\ell\rangle$ avec $n \approx n_0$ et $|n\ell'\rangle$ avec $n \approx n_0 - 1$ seront appréciablement déplacés. La situation se complique encore si la différence des défauts quantiques $\epsilon_\ell - \epsilon_{\ell'}$ est proche de 0,5 (comme c'est le cas des niveaux S et P des alcalins). Il y a aussi dans ce cas quasi-résonance sur la transition $n_0 \ell - n_0 \ell'$ dont l'effet se conjugue avec le premier.

Plus précisément, la différence entre la fréquence de la transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell'\rangle$ et la fréquence de la transition $|n\pm 1, \ell\rangle \rightarrow |n'\pm 1, \ell'\rangle$ vaut, pour les grandes valeurs de ν et avec $\nu' \approx \nu$, $\mp \frac{6(\nu' - \nu)}{\nu} Ry$ ($\nu/3$ fois moins que la fréquence de la transition), par exemple $24 \times (\nu' - \nu)$ GHz pour $\nu \approx 30$. Supposons le désaccord sur la transition initiale petit devant cette valeur, il en résulte un déplacement du niveau $\nu + p$ égal en grandeur et en signe à :

$$\Delta\nu(|\nu+p\rangle) = \frac{\alpha a_0^2}{h} \phi \frac{\nu^4}{6Ry (\nu' - \nu)} \frac{1}{p} \quad (\text{II.54})$$

pour $p \neq 0$.

Le déplacement, avec les valeurs précédentes $\nu \approx 30$, $\phi = 1 \text{ mW/cm}^2$, est encore de l'ordre de 25 MHz pour $p = \pm 1$.

Un cas intéressant sur le plan expérimental est celui d'une onde exactement à résonance sur la transition $|n\ell\rangle \rightarrow |n'\ell'\rangle$. Le déplacement des deux niveaux reliés par la transition est nul si on s'intéresse uniquement au système à 2 niveaux. Il y a cependant quasi-résonance sur les transitions adjacentes. La mesure de la fréquence de transition va donc être perturbée par ce déplacement lumineux, dont il importe de calculer l'ordre de grandeur. La figure 24 montre le schéma des niveaux, en accentuant la variation des écarts énergétiques avec n . Appelons ν , ν' les nombres quantiques effectifs des niveaux ℓ et ℓ' . L'irradiation lumineuse se trouve à la fréquence $\frac{2Ry}{\nu^3} (\nu' - \nu)$. Le désaccord de fréquence sur la transition $|n'\ell'\rangle \rightarrow |(n+1)\ell\rangle$ qui déplace le niveau $n'\ell'$ vaut :

$$\frac{2Ry}{(\nu+1)^3} \left[(\nu+1-\nu') - (\nu'-\nu) \right] = \frac{2Ry}{(\nu+1)^3} \left[2\nu - 2\nu' + 1 \right] \quad (\text{II.55})$$

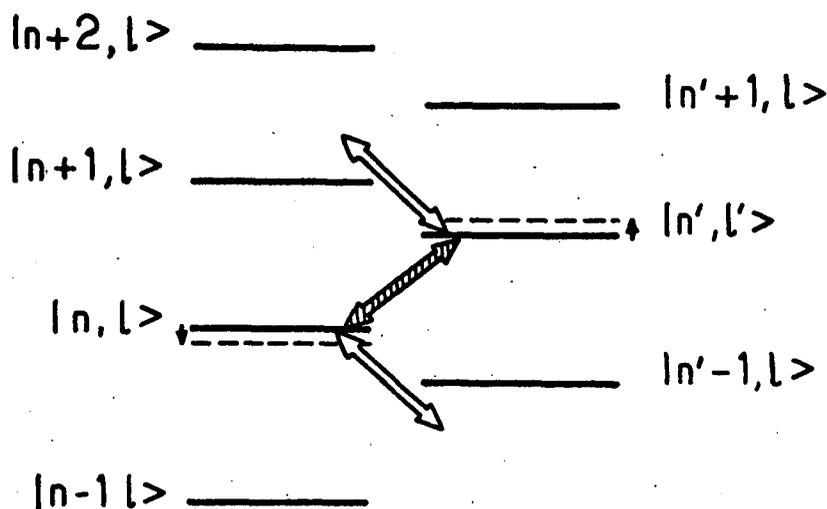


FIGURE 24

Le désaccord de fréquence sur la transition $|nl\rangle \rightarrow |(n'-1)l'\rangle$ qui déplace le niveau nl vaut :

$$\frac{2R}{\nu^3} \left[(\nu - (\nu'-1)) - (\nu'-\nu) \right] = \frac{2R}{\nu^3} \left[2\nu - 2\nu' + 1 \right] \quad (\text{II.56})$$

Au premier ordre en $1/\nu$, l'écart énergétique est le même, donc les déplacements des niveaux sont les mêmes, en valeur absolue. Leurs signes diffèrent cependant puisque les niveaux de départ et d'arrivée d'une transition irradiée par une onde quasi-résonnante sont déplacés dans des sens opposés. Dans le cas de la figure 24, $\nu' - \nu > \frac{1}{2}$, la série l se rapproche légèrement de la limite d'ionisation, cependant que la série l' devient légèrement plus liée. La fréquence de la transition $|nl\rangle \rightarrow |n'l'\rangle$ est donc augmentée d'une valeur proportionnelle au flux incident. Dans le cas général, $2\nu - 2\nu' + 1 = 2(\epsilon_{l'} - \epsilon_l) + 1$ est de l'ordre de 0,5 et on obtient des déplacements lumineux non spécialement

quasi-résonnants doubles de la valeur donnée précédemment (10 MHz pour 1 mW/cm^2 vers $\nu \approx \nu' \approx 30$). L'effet devient nettement plus important si $2(\epsilon_\ell - \epsilon_{\ell'}) + 1$ est proche de 0, comme c'est le cas pour les transitions S-P dans les alcalins. Par exemple dans le sodium $2(\epsilon_P - \epsilon_S) + 1 = 0,014$, et le déplacement devient de l'ordre de 400 MHz pour 1 mW/cm^2 . Les puissances utilisées pour mesurer les transitions dans une expérience réelle sont cependant beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10^{-12} W/cm^2 et le déplacement de la transition est alors inférieur au hertz, donc inobservable.

2. DEPLACEMENT D'UNE TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE NIVEAUX S

Dans la partie expérimentale de cet exposé, nous décrivons une expérience de mesure des transitions à deux photons entre les niveaux nS et $(n+1)S$ du sodium à très haute résolution. Or, à cause de la puissance (plus grande que pour les transitions à 1 photon) nécessaire pour observer ces transitions, à cause de l'utilisation de quasi-résonances sur des niveaux intermédiaires, les déplacements des niveaux nS et $(n+1)S$ peuvent être de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la position de la résonance. Il est donc indispensable de calculer précisément ces déplacements.

Dans ce cas, le champ électromagnétique incident ne lève pas la dégénérescence des deux sous-niveaux $m_J = \pm 1/2$ et le facteur angulaire de couplage $A(0, 1, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ vaut $1/3$. La fréquence du photon vaut, à l'ordre le plus bas en $1/n$:

$$\nu_0 = \frac{1}{2h} \left(\frac{2Ry}{n^3} (n+1 - \epsilon_S - (n - \epsilon_S)) \right) = \frac{Ry}{hn^3} \quad (\text{II.57})$$

le niveau relais de la transition (voir figure 25) est le niveau nP qui est situé légèrement au-dessus du milieu de la transition $nS \rightarrow (n+1)S$, avec un désaccord de fréquence $\Delta\nu$ valant :

$$\Delta\nu \approx \frac{2Ry}{hn^3} \left(n - \epsilon_P - (n - \epsilon_S) - \frac{1}{2} \right) = \frac{0,014 Ry}{hn^3} \quad (\text{II.58})$$

Il est de l'ordre de 1,6 GHz pour $n \approx 30$. Le photon est alors quasi-résonnant non seulement pour les transitions $nS \rightarrow nP$ et $(n+1)S \rightarrow nP$, mais aussi sur les

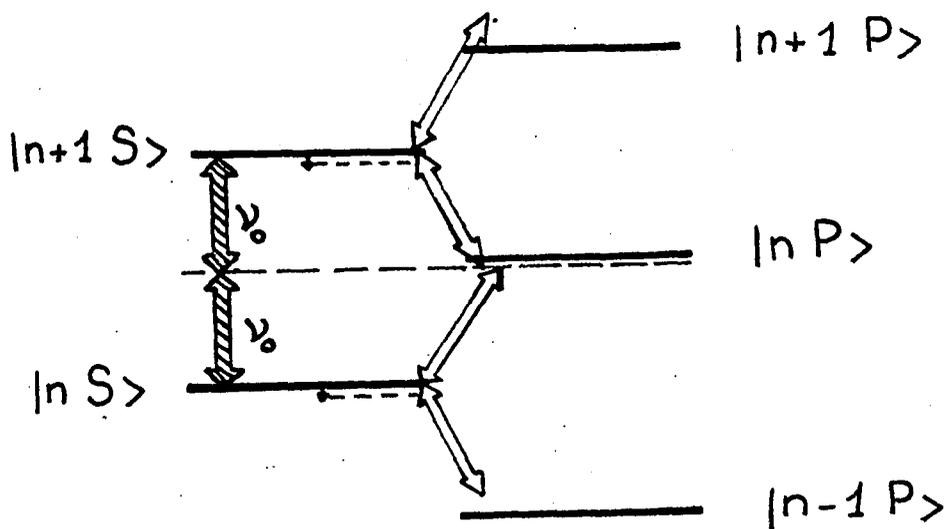


FIGURE 25.

transitions $nS \rightarrow (n-1)P$ et $(n+1)S \rightarrow (n+1)P$ qui affectent aussi la position des niveaux nS et $(n+1)S$ intéressés par la transition.

La transition $(n+1)S \rightarrow (n+1)P$ est à la fréquence de la transition $nS - nP$ diminuée d'une quantité proportionnelle à $1/n^4$. Sa fréquence ν_1 vaut

$$\nu_1 = \nu_{nS \rightarrow nP} - \frac{6Ry}{hn^4} (\epsilon_S - \epsilon_P) \approx \nu_{nS \rightarrow nP} - \frac{3Ry}{hn^4} \quad (\text{II.59})$$

La transition $nS \rightarrow (n-1)P$ est à la fréquence ν_{-1} donnée par :

$$\nu_{-1} \approx \nu_{(n+1)S \rightarrow nP} + \frac{3Ry}{hn^4} \quad (\text{II.60})$$

Les désaccords de fréquence $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_{-1}$ valent donc respectivement :

$$\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_0 = \Delta\nu_0 - \frac{3Ry}{hn^4} = \frac{Ry}{hn^3} \left(0,014 - \frac{3}{n} \right) \quad (\text{II.61})$$

$$\Delta\nu_{-1} = \nu_{-1} - \nu_0 = -\Delta\nu_0 + \frac{3Ry}{hn^4} = \frac{Ry}{hn^3} \left(-0,014 + \frac{3}{n} \right) \quad (\text{II.62})$$

Pour n compris entre 20 et 40, ce qui correspond aux conditions expérimentales, c'est le facteur $3/n$ de variation de l'écart énergétique qui l'emporte (cela n'est plus vrai pour $n > 200$); le signe des désaccords de fréquence change donc. Si on néglige la contribution des autres niveaux et celle des termes antirésonnants, on obtient l'expression suivante des déplacements :

$$\Delta E_{(n+1)S} = \frac{\alpha}{3} \phi \left(+ \frac{(R_{(n+1)S}^{(n+1)P})^2}{\Delta v_1} - \frac{(R_{(n+1)S}^{nP})^2}{\Delta v_0} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$\Delta E_{nS} = \frac{\alpha}{3} \phi \left(- \frac{(R_{nS}^{nP})^2}{\Delta v_0} + \frac{(R_{nS}^{(n+1)P})^2}{\Delta v_{-1}} \right) \quad (\text{II.64})$$

Pour chacun des niveaux, les éléments de matrice étant peu différents les uns des autres, c'est le terme en $1/\Delta v_0$ qui l'emporte : les niveaux nS et $(n+1)S$ sont donc tous deux déplacés vers des valeurs plus négatives en énergie. L'effet résultant sur la transition elle-même est donc un effet différentiel, qui croît comme "seulement" n^3 puisque chacun des déplacements est en n^4 . Numériquement, pour $n = 39$, et en prenant les expressions exactes des énergies et des éléments de matrice, on obtient :

$$\frac{1}{h} \Delta E_{40S} = -7,73 \times 10^7 \times \phi \text{ (Hz)} \quad (\text{II.65})$$

$$\frac{1}{h} \Delta E_{39S} = 7,45 \times 10^7 \times \phi \text{ (Hz)} \quad (\text{II.66})$$

avec ϕ en W/m^2 . Soit des déplacements de 75 kHz pour un flux de l'ordre de $10^{-7} W/cm^2$, ordre de grandeur typique des flux utilisés. Le déplacement de la résonance elle-même est heureusement la moitié de la différence entre les deux déplacements, soit :

$$\Delta v \text{ (résonance)} = 1,38 \times 10^6 \phi \quad (\text{II.67})$$

Ce déplacement est alors de l'ordre du kilohertz pour $10^{-7} W/cm^2$. Nous verrons, dans la partie expérimentale, qu'il n'affecte que de manière négligeable la précision de nos mesures.

E. DEPLACEMENTS DES NIVEAUX PROVOQUES PAR UNE ONDE DE GRANDE FREQUENCE

Le paragraphe précédent a montré que des ondes de "basse fréquence", de l'ordre de grandeur des fréquences de transition entre niveaux excités, mais pas forcément choisies pour être exactement à résonance, provoquaient d'importants effets sur la position des niveaux excités. Cet effet n'est que le pendant "dispersif" de l'effet d'absorption des ondes basse fréquence résonnantes; tous deux augmentent de la même manière lorsqu'on s'intéresse à des états de plus en plus excités. On pourrait de même montrer que l'indice du milieu constitué par les états de Rydberg présente de très grandes variations dans ce domaine de longueur d'onde. Si on s'intéresse maintenant à l'action sur ces états d'un rayonnement de haute fréquence, on sait qu'ils l'absorbent peu lorsque le rayonnement est résonnant; on est donc amené à conclure que les effets dispersifs associés vont aussi être peu importants.

Le problème mérite cependant un examen plus approfondi, car le nombre infini de transitions dont il faut sommer les effets peut compenser la faible contribution de chacune des transitions.

1. EFFET A L'ORDRE LE PLUS BAS

Une première approximation consiste donc à prendre la formule générale (II.48) et à calculer son expression à la limite $h\nu \gg |E_i - E_f|$ quel que soit le niveau f . Le terme d'ordre 0 est nul à cause de la compensation des termes résonnants et antirésonnants. Le terme d'ordre 1 s'écrit :

$$\Delta E_i = - \frac{q^2 g^2}{2} \frac{1}{h^2 \nu^2} \sum_f z_{if}^2 (E_i - E_f) \quad (\text{II.68})$$

Le déplacement fait donc intervenir (comme dans le calcul de l'indice du milieu) les forces d'oscillateurs f_{if} des différentes transitions :

$$f_{if} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_i - E_f) z_{if}^2 \quad (\text{II.69})$$

D'où :

$$\Delta E_i = - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{4m\omega^2} \sum_f f_{if} \quad (\text{II.70})$$

Or, il est bien connu, d'après la règle de THOMAS-REICHE-KÜHN, que :

$$\sum_f f_{fi} = -\sum_f f_{if} = 1 \quad (\text{II.71})$$

On obtient finalement une expression très simple pour le déplacement du niveau i :

$$\Delta E_i = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{4m\omega^2} = \mathcal{E}_v \quad (\text{II.72})$$

Ce déplacement est indépendant du niveau i lui-même et déplace de la même manière tous les états de Rydberg. En fait \mathcal{E}/ω est l'amplitude du potentiel vecteur \vec{A} de l'onde incidente et $\frac{\mathcal{E}^2}{2\omega^2}$ est le carré de la valeur moyenne de ce potentiel au cours du temps :

$$\Delta E_i = \frac{q^2}{2m} \overline{A^2(t)} \quad (\text{II.73})$$

Le déplacement est simplement la valeur moyenne du terme quadratique $\frac{q^2 \vec{A}^2}{2m}$ provenant du hamiltonien $\frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2$. On peut facilement montrer que \mathcal{E}_v est l'énergie cinétique moyenne d'un électron libre vibrant dans le champ de l'onde électromagnétique incidente (les termes linéaires en \vec{A} se moyennant à 0 au cours du temps). On peut aussi l'écrire de la manière suivante, en fonction du flux incident :

$$\Delta E_i = \frac{qh}{m} \frac{\Phi}{\omega^2} \quad (\text{II.74})$$

Pour donner un ordre de grandeur, un flux incident de l'ordre de 1 MW/cm^2 dans l'ultra-violet (par exemple un laser à azote à 3300 \AA) ou de 100 kW/cm^2 à 1μ (par exemple un laser Nd YAG) provoque un déplacement de l'ordre de $2,5 \text{ MHz}$. Ce déplacement faible, vu la puissance mise en jeu pour le provoquer, n'est visible que sur une transition reliant l'état fondamental à un état très excité, car l'approximation haute fréquence n'est pas valable pour les transitions à partir de l'état fondamental. Il a récemment été mis en évidence expérimentalement par PINARD et LIBERMAN (⁸⁹), sur la transition

5S → 48p du rubidium irradié par un laser Nd YAG de 1 MW/cm². La fréquence d'un tel laser est cependant un peu trop basse pour que les effets quasi-résonnants soient complètement négligés.

2. CALCUL DETAILLE DES EFFETS LIES A UNE IRRADIATION HAUTE FREQUENCE

Le calcul à l'ordre le plus bas est insuffisant pour expliquer des déplacements différents pour les différents niveaux de Rydberg, puisqu'il assimile l'électron à un électron libre. D'autre part, sa validité nécessite l'hypothèse $\hbar\omega \gg R_y$, c'est-à-dire limite l'application du calcul à une irradiation avec des rayonnements de très courte longueur d'onde (ultra-violet lointain, rayons X) difficiles à manipuler. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer les approximations. Une première méthode consiste à pousser le développement de l'expression (II.48) en puissances de $\frac{E_n - E_{n'}}{\hbar\omega}$. Le terme suivant s'écrit alors :

$$\Delta E_i^{(2)} = - \frac{q^2 g^2}{2} \frac{1}{h^4 v^4} \sum_f z_{if}^2 (E_i - E_f)^3 \quad (\text{II.75})$$

la sommation s'étendant sur tous les niveaux intermédiaires possibles du spectre discret et du spectre continu.

Nous allons, dans la suite de ce paragraphe, utiliser une toute autre approche, qui permettra d'éviter cette resommation d'un nombre infini de termes. Cette approche est plus générale et s'applique à une gamme de problèmes plus vaste que l'étude du déplacement des états de Rydberg, car elle ne spécifie pas la forme exacte du champ qui lie l'électron (qui peut être un champ électrique ou un champ magnétique). Elle a été exposée dans un article paru au Journal de Physique (90) que nous reproduisons en appendice de cette thèse. Le lecteur, désireux de connaître le détail de la méthode, a tout intérêt à se reporter à cet appendice (le détail du calcul des différents termes ne figure pas dans cet article. Ces calculs, quoique un peu longs, sont toutefois sans difficulté).

Nous donnons cependant, dans le paragraphe suivant, un aperçu sur la méthode et sur les résultats obtenus pour ne pas contraindre le lecteur intéressé principalement par le calcul des déplacements lumineux des états de Rydberg à un trop long détour.

a) Idée générale de la méthode. Résultats

Le problème posé est le suivant : calculer les modifications de la dynamique d'un électron faiblement lié lorsqu'il est irradié par une onde électromagnétique dont la fréquence ω est nettement supérieure à toutes ses fréquences propres.

L'électron, lié par un champ électrostatique \vec{E}_0 ou un champ magnétique \vec{B}_0 est caractérisé par un hamiltonien \mathcal{H}_e . Le champ électromagnétique incident, quantifié, est caractérisé par le hamiltonien $\mathcal{H}_f = \hbar\omega a^\dagger a$ (a^\dagger et a opérateurs de création et d'annihilation du mode considéré). Le hamiltonien \mathcal{H}_I décrit l'interaction entre l'onde et le système électronique. Notons que la quantification du rayonnement n'est ici pas du tout indispensable, elle est cependant pratique parce qu'elle permet de traiter uniquement des hamiltoniens indépendants du temps et aussi parce qu'elle permet de faire une comparaison fructueuse entre les effets stimulés par le rayonnement extérieur, en prenant un état du champ avec N photons présents et les effets spontanés, en prenant le vide de photons comme état du champ.

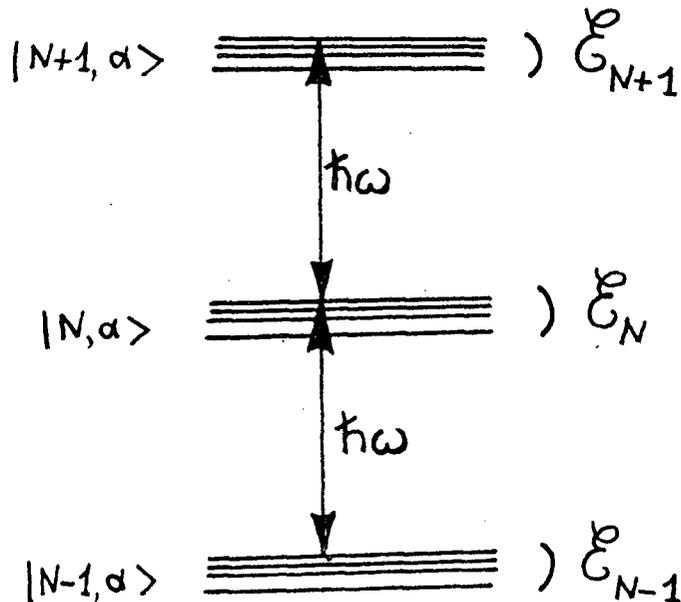


FIGURE 27

Appelons $\epsilon_\alpha, \epsilon_\beta \dots$ les énergies propres du hamiltonien \mathcal{H}_e et $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \dots$ ses vecteurs propres. Le diagramme énergétique du système électrons + photons sans interaction aura l'allure de la figure 27 : des multiplicités ϵ_N nettement séparées entre elles par l'énergie du photon, à cause de l'hypothèse haute fréquence.

L'interaction \mathcal{H}_I se divise en deux parties : une partie "diagonale" qui couple entre eux les différents états $|N, \alpha\rangle$ avec N constant; une partie "non diagonale" qui couple entre elles les multiplicités. Nous nous plaçons alors à la limite perturbative, dans laquelle ce couplage entre multiplicités est petit devant $\hbar\omega$. Il est alors possible de trouver une transformation unitaire qui "découple" les multiplicités en annulant (à un ordre donné de perturbation) la partie non diagonale du hamiltonien transformé (⁹¹). Dans la nouvelle représentation, les photons restent spectateurs, et on obtient ainsi un "hamiltonien effectif" \mathcal{H}_{eff} qui rend compte de l'"habillage" du système électronique par les photons haute fréquence, c'est-à-dire tient compte d'absorption et d'émission virtuelles (ou l'inverse) de photons par l'électron.

Le hamiltonien effectif \mathcal{H}_{eff} obtenu de cette manière, qui est donné sous sa forme complète à la page 999 de l'article, a été calculé en supposant remplies trois conditions :

- 1) $|\mathcal{E}_\alpha - \mathcal{E}_\beta| \ll \hbar\omega$ (hypothèse haute fréquence)
- 2) $\hbar\omega \ll mc^2$ (le photon n'induit pas d'effets relativistes)
- 3) condition sur le flux lumineux incident que l'on peut mettre sous la forme : $\mathcal{E}_v \ll \hbar\omega$, où \mathcal{E}_v est l'énergie de vibration (introduite au paragraphe précédent) de l'électron lorsqu'il est uniquement soumis à l'onde électromagnétique.

Chacun des termes nouveaux qui apparaissent dans le hamiltonien peut être facilement interprété en termes classiques. Toutes les interprétations reposent sur le fait que le mouvement de l'électron est la somme d'un mouvement lent dû au couplage faible avec les champs statiques et d'un mouvement très rapide de vibration sous l'effet de l'onde haute fréquence. Les termes nouveaux de \mathcal{H}_{eff} apparaissent alors comme la moyenne sur plusieurs périodes $2\pi/\omega$ des effets liés à cette vibration.

Donnons l'expression de ce hamiltonien effectif dans le cas où l'électron est lié par un potentiel électrostatique $\phi(r)$, sans champ magnétique statique extérieur :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_e + \mathcal{E}_v - \frac{\mathcal{E}_v}{mc^2} \frac{p^2}{2m} + e\phi \quad (\text{II.76})$$

• le premier terme correctif à \mathcal{H}_e est simplement l'énergie de vibration de l'électron; nous l'avons obtenu, dans le paragraphe précédent, comme expression limite des déplacements quasi-résonnants. Ce terme ne dépend pas du potentiel qui lie l'électron et apparaît comme un déplacement global de toutes les énergies du système. On peut l'interpréter comme une variation de la masse de l'électron qui passe de m à $m + \frac{\mathcal{E}v}{c^2}$;

• le deuxième terme s'interprète alors simplement comme la modification de l'énergie cinétique de l'électron résultant de cette variation de masse. En effet, si on développe en puissance de $\mathcal{E}v/mc^2$ l'énergie cinétique

$$\frac{p^2}{2 \left(m + \frac{\mathcal{E}v}{c^2}\right)}, \text{ on obtient exactement ce terme.}$$

• le troisième terme est égal au terme (II.75) écrit sous forme de somme infinie au début de ce paragraphe. Le potentiel ϕ' est donné par :

$$\phi'(r) = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{4 m^2 \omega^4} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{V}) (\vec{\epsilon}^* \cdot \vec{V}) \phi(r) \quad (\text{II.77})$$

dans lequel $\vec{\epsilon}$ est le vecteur unitaire (pas nécessairement réel) décrivant l'état de polarisation de l'onde. Ce terme a une signification très claire : lors de sa vibration autour de son point d'équilibre \vec{r}_0 , l'électron "explore" les valeurs du potentiel dans une région finie de l'espace. Soit $\vec{r}_0 \cos \omega t$ son mouvement de vibration (dans le cas d'une polarisation linéaire); l'énergie potentielle moyennée au cours du temps s'écrit alors :

$$e\phi(\vec{r}_0 + \vec{r}_0 \cos \omega t) = e\phi(r) + e \vec{r}_0 \cdot \vec{V} \phi(r) \cos \omega t + \frac{e}{2} (\vec{r}_0 \cdot \vec{V})^2 \phi \cos^2 \omega t \quad (\text{II.78})$$

$$= \phi(r) + \frac{e}{4} (\vec{r}_0 \cdot \vec{V})^2 \phi \quad (\text{II.79})$$

Or l'amplitude du mouvement classique est donnée par $\frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \vec{\epsilon}$: on retrouve bien l'expression (II.77). Le raisonnement est analogue pour une polarisation circulaire de l'onde (N.B.).

(N.B.) Signalons une différence de notation entre l'article reproduit en appendice et ce chapitre pour éviter des confusions. Dans tout le chapitre II, \mathcal{E} représente l'amplitude classique du champ incident $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} \vec{\epsilon} \cos \omega t$. Dans l'article, la même notation représente la valeur efficace du champ incident. Toutes les expressions proportionnelles à \mathcal{E}^2 dans l'article sont donc à diviser par 2 si on veut les transcrire en fonction de l'amplitude du champ classique.

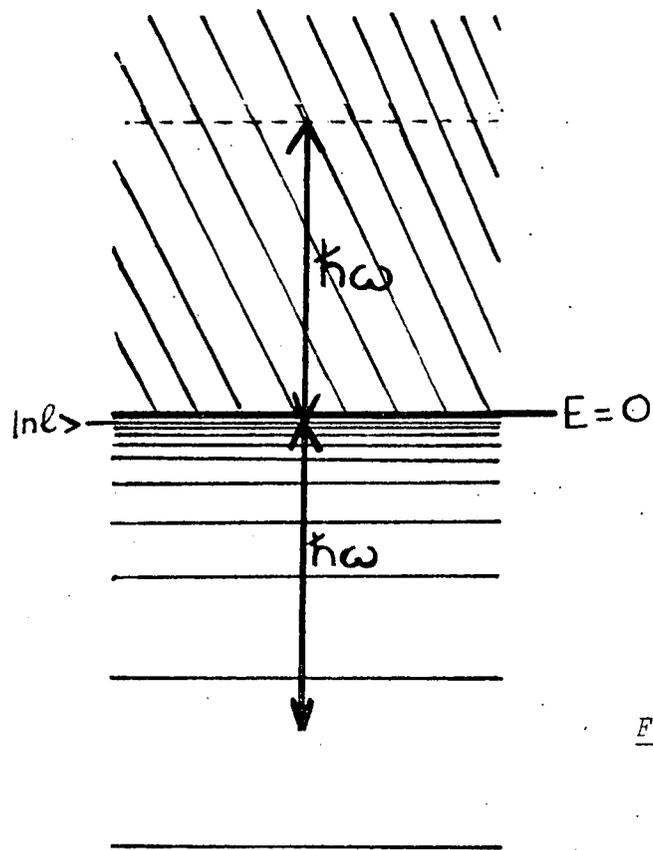


FIGURE 28

Ce terme correctif $e\phi'(r)$ a donc une interprétation analogue à celle du terme de Darwin où la vibration est le Zitterbewegung de l'électron et à celle du déplacement de Lamb, où la vibration résulte de l'interaction de l'électron avec les fluctuations du vide. On peut parler ici de "Lamb-shift stimulé" par l'onde incidente haute fréquence.

Notons finalement qu'à ce niveau d'approximation, l'irradiation lumineuse ne modifie pas les interactions liées au spin de l'électron. De telles modifications apparaissent si on pousse le calcul de perturbation à un ordre supérieur.

b) Application au calcul du déplacement des états très excités

Une discussion détaillée de ces effets figure aux pages 1002 à 1004 de l'article. Nous en donnons ici les grandes lignes, avec certains compléments; puis nous calculons précisément l'effet dans un cas expérimentalement réalisable.

Nous supposons que l'atome très excité, dans un niveau $|n\ell\rangle$, est illuminé par une onde de fréquence ν . Définissons le paramètre x par la relation :

$$h\nu = \frac{Ry}{x^2} \quad (\text{II.80})$$

Les conditions d'applicabilité stricte de la méthode exigent que $h\nu \gg Ry$, c'est-à-dire $x \ll 1$. Cependant, nous allons voir qu'elle peut s'étendre, sous certaines conditions, à des ondes de fréquence plus basse, plus précisément :

$$h\nu \gg \frac{Ry}{n^2} \quad \text{c'est-à-dire} \quad x \ll n \quad (\text{II.81})$$

Nous supposons donc la fréquence de l'onde grande devant les fréquences de Bohr de transitions entre le niveau $|n\ell\rangle$ et les niveaux proches. La condition haute fréquence n'est donc pas remplie pour les transitions vers les niveaux les moins excités et vers les états de grande énergie du continuum (voir figure 28). Dans ce dernier cas, il y a de plus transition réelle et photoionisation de l'état initial.

Nous avons vu qu'un état $|n\ell\rangle$ donné était principalement couplé avec les niveaux voisins par le dipôle électrique, tandis qu'il était très peu couplé avec les niveaux très liés et les niveaux ionisés de "grande" énergie (par rapport à $E_{n\ell}$). On peut donc penser que cette extension de la validité de la théorie est légitime. Nous en discuterons plus quantitativement à la fin de ce paragraphe.

Nous allons tout d'abord examiner les effets des trois termes nouveaux dans le hamiltonien effectif sur le spectre énergétique :

- Le premier terme, que nous avons déjà examiné dans le paragraphe II.E.1, déplace tous les niveaux de Rydberg d'une même quantité. Son effet n'est visible que sur une transition vers le fondamental
- Le deuxième terme corrige l'énergie cinétique de l'électron. Comme il commute avec \vec{L} , il est diagonal dans la base $|n\ell m\rangle$ et ne lève pas la dégénérescence Zeeman. Il est responsable du déplacement δ_n^2 qui vaut :

$$\delta_n^2 = - \frac{\hbar v}{2mc^2} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \quad (\text{II.82})$$

soit, dans le cas du coeur ponctuel :

$$\delta_n^2 = - \frac{\hbar v}{2mc^2} \frac{Ry}{n^2} \quad (\text{II.83})$$

ce qui revient à multiplier la constante de Rydberg par la quantité $\frac{\hbar v}{2mc^2 n^2}$; cet effet, relativiste par rapport à la vitesse de vibration de l'électron dans l'onde, est en général négligeable.

- Le troisième terme fait intervenir la courbure du potentiel au point où se trouve l'électron. On conçoit donc qu'il sera principalement dû aux valeurs du potentiel à l'intérieur du coeur et proches du noyau, comme le hamiltonien de structure fine. La seule conclusion générale qu'on puisse donc tirer, dans le cas des orbites pénétrantes, est donc que l'effet sera proportionnel à v^{-3} , et surtout important pour les états S.

Dans le cas d'une irradiation par une onde polarisée linéairement le long de Oz, le déplacement est proportionnel à l'élément de matrice de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$; il lève donc la dégénérescence Zeeman des niveaux, d'une manière analogue à un champ électrique statique.

Pour en obtenir un ordre de grandeur, calculons-le dans le cas du coeur ponctuel (p. 1003 de l'article).

- les niveaux S sont déplacés de la quantité δ_{nS}^3 :

$$\delta_{nS}^3 = \frac{8}{3} \epsilon_v n^{-3} \left(\frac{Ry}{M\omega} \right)^2 = \frac{8}{3} \epsilon_v n^{-3} x^4 \quad (\text{II.84})$$

- les niveaux de $\ell \neq 0$ voient leur dégénérescence levée (le centre de gravité du multiplet restant fixe) de la quantité $\delta_{n\ell m}^3$ valant, dans le cas de la polarisation linéaire :

$$\delta_{n\ell m}^3 = \frac{16}{(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \times \frac{3m^2 - \ell(\ell+1)}{\ell(\ell+1)} \epsilon_v n^{-3} x^4 \quad (\text{II.85})$$

L'écart entre niveaux extrêmes varie comme $1/\ell^3$ aux grandes valeurs de ℓ .

Le déplacement, proportionnel à n^{-3} , est équivalent à une modification du défaut quantique du niveau considéré. Cette modification, différente selon les différentes valeurs de ℓ , sera nettement visible sur une transition entre niveaux excités de moments cinétiques différents. On ne verra par contre qu'un effet différentiel sur une transition S-S à deux photons.

Donnons, pour finir, des ordres de grandeur. Pour déplacer le niveau 30S de 1 MHz, il faut un flux de $3,5 \times 10^7$ W/cm² vers 5000 Å ($x \approx 2,5$) et de $2,9 \times 10^6$ W/cm² dans l'infrarouge proche ($x = 3,41$ à $1,06 \mu$). Pour écarter les sous-niveaux d'un niveau D de la même quantité, il faut des flux 9 fois plus grands et pour déplacer la résonance 30S - 31S de la même quantité, des flux 10 fois plus grands. Cela représente des puissances considérables en continu. Il suffit de les maintenir pendant le temps nécessaire à la mesure de la fréquence de transition, soit environ 10 μ s. En focalisant le faisceau sur 1 mm², l'énergie par pulse incident est alors de 3,5 J dans le visible, 290 mJ à 1,06 μ . Cette dernière valeur est aisément réalisable avec les lasers Nd:YAG disponibles actuellement. Ajoutons que ce calcul est valable pour l'hydrogène et que l'effet est certainement plus grand dans le sodium que dans l'hydrogène. En effet, ce qui intervient est l'élément de matrice $\langle n\ell | \rho(r) | n\ell \rangle$ où ρ est la densité de charge du coeur. Celui-ci est

certainement supérieur à e (valeur pour l'hydrogène) et inférieur à $11e$ (valeur pour le noyau de sodium) à cause de l'écrantage partiel de la charge du noyau par les électrons du cœur.

Il nous reste maintenant à comparer le déplacement ainsi calculé avec les effets concurrents possibles. La discussion de la page 1003 de l'article montre que ceux-ci deviennent certainement négligeables si on s'intéresse aux états de grande valeur de λ . Nous allons ici tenter de préciser les ordres de grandeur pour les petites valeurs de λ , qui sont plus facilement accessibles expérimentalement.

Le premier effet concurrent est celui des transitions réelles vers les niveaux résonnants du spectre continu, c'est-à-dire la photoionisation du niveau considéré. Cet effet ne sera pas gênant si le temps pendant lequel l'atome reste dans son état lié permet une mesure suffisamment précise de l'énergie de ce niveau, c'est-à-dire si :

$$\frac{\delta}{\hbar} \gg w_{\text{photoionisation}} \quad (\text{II.86})$$

Nous avons calculé, dans le paragraphe II.B.4, la probabilité $w_{\text{photoionisation}}$ pour un niveau nS et pour un photon d'énergie $\frac{Ry}{x^2}$ avec $x \ll n$. Elle vaut :

$$w_{n0} \sim \frac{4q^2 E^2}{3m\hbar\omega^2} n^{-3} x^3 \sin^2 2x = \frac{1}{\hbar} \frac{16}{3} \frac{e}{v} n^{-3} x^3 \sin^2 2x \quad (\text{II.87})$$

La condition (II.86) devient indépendante de n et du flux incident. Elle s'écrit simplement :

$$\frac{x}{2 \sin^2 x} \gg 1 \quad (\text{II.88})$$

Celle-ci est certainement vérifiée pour $x \ll 1$; lorsque x est de l'ordre de l'unité, elle ne l'est pas, sauf si on s'approche de la valeur qui annule $\sin^2 2x$. Ce modèle simplifié montre donc l'importance de l'effet d'ionisation directe du niveau considéré pour $x \sim 1$. Pour le limiter au maximum, il faut minimiser le terme oscillant, c'est-à-dire se rapprocher le plus possible du minimum de Cooper dans la photoionisation. Nous avons de plus uniquement

calculé la photoionisation d'un niveau S. En utilisant les relations de récurrence entre polynômes de Gegenbauer, c'est-à-dire entre fonctions d'onde de l'hydrogène en représentation p, on peut montrer que, dans la région $1 \lesssim x \ll n$, les fonctions d'onde sont divisées par x chaque fois que l augmente d'une unité. La probabilité de photoionisation est donc divisée par un facteur proche de x^2 (aux facteurs d'intégration angulaire près), donc diminue, ce qui peut paraître naturel puisque la photoionisation a lieu lorsque l'électron est proche du coeur et que la distance minimale entre l'électron et le noyau augmente avec l. Dans le même temps, le déplacement du niveau ne décroît que comme $1/l^3$. La condition (II.86) sera donc de mieux en mieux remplie lorsque l croît.

Il nous faut maintenant considérer l'effet sur le déplacement lumineux des niveaux pour lesquels l'approximation haute fréquence n'est certainement pas réalisée, c'est-à-dire situés à plus de $h\nu$ de part et d'autre du niveau considéré et pour lesquels le développement en puissances de $\Delta E/h\nu$ ne converge pas. Le déplacement exact s'écrit, nous l'avons vu (éq. (II.48)) :

$$\Delta E_{n\ell m} = \frac{q^2 g^2}{2} \sum_{n'\ell'} (z_{n\ell m}^{n'\ell' m})^2 \frac{E_{n\ell} - E_{n'\ell'}}{(E_{n\ell} - E_{n'\ell'})^2 - h^2 \nu^2} \quad (\text{II.89})$$

et nous cherchons à l'approcher par les deux premiers termes du développement en puissances de $\frac{E_{n\ell} - E_{n'\ell'}}{h\nu}$, qui donnent les déplacements δ_1 et δ_3 dont nous venons de discuter. La différence d entre $\Delta E_{n\ell}$ et ces deux termes peut s'écrire :

$$d = \Delta E_{n\ell} - \delta_1 - \delta_3 = \frac{q^2 g^2}{2} \times \sum_{n'\ell'} (z_{n\ell m}^{n'\ell' m})^2 (E_{n\ell} - E_{n'\ell'}) \left[\frac{1}{(E_{n\ell} - E_{n'\ell'})^2 - h^2 \nu^2} + \frac{1}{h^2 \nu^2} + \frac{(E_{n\ell} - E_{n'\ell'})^2}{h^4 \nu^4} \right] \quad (\text{II.90})$$

$$d = \frac{q^2 g^2}{2} \sum_{n'\ell'} (z_{n\ell m}^{n'\ell' m})^2 \frac{(E_{n\ell} - E_{n'\ell'})^5}{h^4 \nu^4 [(E_{n\ell} - E_{n'\ell'})^2 - h^2 \nu^2]} \quad (\text{II.91})$$

Lorsque les niveaux f sont "proches", c'est-à-dire que $|E_{n\ell} - E_{n'\ell'}| < h\nu$, leur contribution à d donne des termes plus petits que ceux apparaissant dans δ_1 et δ_3 .

Dans la somme figurent ensuite les niveaux quasi résonnants pour lesquels $E_{n\ell} - E_{n'\ell'} \sim h\nu$. Leur contribution dépend beaucoup de la quasi résonance exacte entre le photon et la transition. Il est facile d'évaluer leur contribution d_{QR} , car ils sont en nombre très petit. Appelons $\Delta\nu$ le défaut d'énergie $\Delta\nu = E_{n\ell} - E_{n'\ell'} - h\nu$. Elle vaut :

$$d_{QR} \sim \epsilon_v \frac{m\omega^2}{h\Delta\nu} (z_{n\ell m}^{n'\ell'm})^2 \quad (\text{II.92})$$

d_{QR} peut être aussi grand que désiré si $\Delta\nu$ est très petit. Il existe donc autour de chaque niveau $n'\ell'$ une bande de fréquence de largeur $2\Delta\nu_0$: si l'énergie $E_i - h\nu$ tombe dans cette bande, les effets quasi résonnants sont dominants. L'élément de matrice $(z_{n\ell m}^{n'\ell'm})^2$ variant comme n^{-3} , la largeur de la bande ne dépendra pas de n ; elle ne dépendra pas non plus de l'intensité ϵ de l'onde incidente. En prenant comme approximation de l'élément de matrice l'expression (I.145) valable pour $n' \gg n \gg 1$, d_{QR} est égal à δ_3 pour la valeur suivante de $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu_0 = \frac{(1,3)^2}{16} \left(\frac{Ry}{h} \right) x^{-8} n'^{11/3} = \left(\frac{(1,3)^2}{16} x^{-6} n'^{11/3} \right) \times \nu \quad (\text{II.93})$$

Pour que le niveau de nombre quantique principal n' soit résonnant, dans l'hypothèse $n \gg n'$, il faut que $n' \sim x$. Pour x de l'ordre de quelques unités, $\Delta\nu_0$ est alors environ 1% de la fréquence ν des photons incidents ($\Delta\nu_0 \sim 6$ THz pour 5000 Å, 2 THz pour 1,06 μ). La bande où les effets quasi résonnants sont importants a donc une grande largeur. Ils sont cependant facilement calculables, par l'expression (II.90), car le nombre de termes à calculer est au maximum de 2.

Pour les niveaux plus profonds encore, que nous nommerons $|n_0 \ell_0 \rangle$, on a rapidement $E_{n\ell} - E_{n_0 \ell_0} \gg h\omega$, vu la rapide variation des écarts d'énergie dans cette région. On peut donc écrire leur contribution d_p sous la forme :

$$d_p \sim - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2h^4 \nu^4} \sum_{n_0 \ell_0} (E_{n\ell} - E_{n_0 \ell_0})^3 (z_{n\ell m}^{n_0 \ell_0 m})^2 \quad (\text{II.94})$$

On reconnaît ici les termes en $\omega^3 R^2$ qui apparaissent dans les taux de transition spontanée $\gamma_{n\ell \rightarrow n'\ell'}$. Plus précisément, dans le cas $\ell = 0$ (où il n'y a pas de levée de dégénérescence) :

$$d_p \sim \frac{\epsilon_v mc^2}{2\hbar \omega^2 \alpha} \sum_{n_0 \ell_0} \gamma_{nS \rightarrow n_0 \ell_0} \quad (\text{II.95})$$

Or, nous avons montré, dans le paragraphe II.A, que la durée de vie d'un niveau très excité $|n\ell\rangle$ était principalement due aux transferts vers les niveaux les plus liés, c'est-à-dire les niveaux $|n_0 \ell_0\rangle$. Un bon ordre de grandeur de d_p est donc fonction du taux de désexcitation spontanée du niveau $|n\ell\rangle$, $\gamma_{n\ell}$ par la formule :

$$d_p \sim \frac{\epsilon_v mc^2}{2\alpha \hbar \omega} \frac{\gamma_{nS}}{\omega} = \frac{1}{\alpha^3} \frac{\epsilon_v}{Ry} x^4 \hbar \gamma_{nS} \quad (\text{II.96})$$

Comparons alors d_p à la correction haute fréquence δ^3 dans le cas d'un niveau nS de l'hydrogène :

$$\frac{d_p}{\delta^3} \sim \frac{3}{8\alpha^3} \frac{n^3 \hbar \gamma_{nS}}{Ry} \quad (\text{II.97})$$

Ce rapport est aussi indépendant de n et de l'intensité de l'onde incidente.

Pour les niveaux nS de l'hydrogène $n^3 \gamma_{nS} \sim 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. On en déduit

$\frac{d_p}{\delta^3} \sim 2.10^{-2}$: les niveaux profonds contribuent peu au déplacement.

Considérons maintenant les niveaux d'énergie positive d'énergie E supérieure ou égale à $E_0 = h\nu - E_{n\ell}$. Les effets quasi-résonnants au voisinage de cette valeur sont faibles, vu le caractère continu du spectre : si l'élément de matrice dipolaire varie lentement au voisinage de E_0 , il y a compensation entre les contributions des niveaux immédiatement supérieurs et immédiatement inférieurs. Seul subsiste un effet non résonnant, dû à l'ensemble du spectre d'énergie supérieure à E_0 . Un calcul analogue à celui de la photoionisation, c'est-à-dire en assimilant l'état final à une onde plane et en prenant une forme approchée de la fonction d'onde en représentation p montre que la contribution de ces niveaux au déplacement est de l'ordre du taux de photoionisation $\gamma_{n\ell}$, c'est-à-dire en général non négligeable pour les états S , mais tendant à le devenir lorsque ℓ augmente.

En conclusion de ce paragraphe, on peut faire plusieurs remarques :

■ La première est l'extraordinaire insensibilité des états très excités au rayonnement haute fréquence, puisque des photons d'énergie très supérieure à l'énergie de liaison de l'électron n'ont pour effet que de déplacer légèrement les énergies de ces états, et d'une quantité appréciable uniquement lorsque le flux incident est très intense.

■ La seconde est l'importance du spectre continu pour le calcul de ces effets : il est facile de voir que ce sont les transitions virtuelles vers les niveaux d'énergie voisine de 0 qui contribuent le plus au déplacement calculé. Ces niveaux "utiles" au déplacement se trouvent dans une bande qui s'étend d'autant plus loin dans le spectre continu que λ est plus petit. Pour les très faibles valeurs de λ , cette bande déborde légèrement du domaine de validité de l'approximation haute fréquence.

Pour comparer la présente théorie à des résultats expérimentaux, il vaut donc mieux étudier le déplacement des transitions de λ non nul, par exemple entre niveaux D du sodium.

3. DEPLACEMENT DES NIVEAUX SOUS L'EFFET DU RAYONNEMENT THERMIQUE

La formule (II.48) donnant le déplacement d'un niveau i peut aisément être étendue au cas d'un rayonnement sur un spectre large, défini par sa densité de flux incident :

$$\Delta E_i = \alpha h \int d\nu \sum_f z_{if}^2 \mathcal{P} \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) \frac{d\phi}{d\nu} \quad (\text{II.98})$$

c'est-à-dire, dans le cas du corps noir :

$$\Delta E_i = \frac{8\pi h^2 \alpha}{c^2} \int \frac{d\nu \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sum_f \mathcal{P} \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E_f - h\nu} + \frac{1}{E_i - E_f + h\nu} \right) z_{if}^2 \quad (\text{II.99})$$

Pour les mêmes raisons de compensation avancées précédemment dans le cas d'une répartition continue d'état et d'une onde monochromatique, les effets liés à la partie quasi résonnante du spectre sont très faibles (nous avons ici affaire à une répartition continue de fréquences et à un spectre discret d'états). Regardons par exemple la contribution des fréquences proches de la

fréquence ν_{if} de transition avec le niveau de Rydberg voisin (là où les effets de transitions réelles sont les plus grands). Dans cette région, pour n suffisamment grand, le flux thermique est proportionnel à ν^2 , et la contribution quasi-résonnante est proportionnelle à :

$$\int \nu^2 \mathcal{P} \mathcal{P} \left(\frac{1}{\nu_{if} - \nu} \right) d\nu = \int^{\nu_{if} - \epsilon} \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_{if} - \nu} + \int_{\nu_{if} + \epsilon} \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_{if} - \nu} \quad (\text{II.100})$$

Développons ν^2 au voisinage de $\nu = \nu_{if}$. La contribution quasi résonnante vaut alors $4\epsilon \nu_{if}$ à l'ordre le plus bas en ϵ . La partie principale qui intervient ici n'a pas une largeur 2ϵ nulle, mais une largeur de l'ordre de γ . La partie quasi résonnante du déplacement vaut alors :

$$\Delta E_{if} \approx \frac{16\pi \alpha}{c} kT z_{if} \nu_{if} \gamma \quad (\text{II.101})$$

soit environ $\frac{0,2}{n^2}$ Hz pour les états S de l'hydrogène. Ce déplacement est donc complètement négligeable et décroît lorsque n croît. Cela est dû principalement à la très faible valeur de la largeur γ des niveaux de Rydberg.

L'effet résiduel est donc dû à la variation de l'intégrand pour les valeurs non quasi résonnantes. Une première approximation consiste alors à appliquer l'approximation haute fréquence, puisque le maximum du flux thermique à 300° , comme nous l'avons vu, se situe à des fréquences plus grandes que l'énergie d'ionisation dès que $n > 13$. On obtiendra donc un déplacement indépendant du niveau de Rydberg considéré, égal à l'intégrale de δ^1 sur toutes les fréquences, soit :

$$\Delta E = \frac{\alpha h}{4\pi^2 m} \int_0^\infty \frac{1}{\nu^2} \frac{d\phi}{d\nu} = \frac{2}{\pi} \frac{h^2 \alpha}{mc^2} \int_0^\infty \frac{\nu d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II.102})$$

L'intégrale se calcule exactement. On trouve finalement :

$$\Delta E = \frac{\pi}{6} \alpha^3 \frac{(kT)^2}{Ry} \quad (\text{II.103})$$

soit 2,4 kHz à température ambiante. Cet effet, calculé pour la première fois pour les états de Rydberg par COOKE et GALLAGHER (82), et discuté pour

les états très liés dans les références ⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾ , n'est pas complètement négligeable, par exemple pour des expériences à haute résolution sur des transitions entre le fondamental et les états de Rydberg ⁽⁹⁴⁾ ⁽⁹⁵⁾

Il n'entre par contre pas en ligne de compte lorsqu'on mesure des transitions entre niveaux de Rydberg.

