

N° d'ordre :30/2010-M/PH

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMÉDIENE  
FACULTÉ DE PHYSIQUE



## Mémoire

**AOURIR Nouria**

*En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER en physique*

Spécialité : Électronique Quantique

*Sujet :*

**Calculs *ab initio* de forces d'oscillateur atomiques dipolaires et quadrupolaires électriques dans la séquence iso-électronique de l'hélium.**

*soutenue publiquement le 13 Juillet 2010, devant le jury composé de :*

M <sup>r</sup> . TALEB A.	Professeur à l'U.S.T.H.B	<i>Président</i>
M <sup>r</sup> . NEMOUCHI M.	Maitre de Conférences à l'U.S.T.H.B	<i>Directeur de mémoire</i>
M <sup>r</sup> . DJEBLI M.	Professeur à l'U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>
M <sup>r</sup> . CHAFA A.	Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>
M <sup>r</sup> . MOUSSAOUI N.	Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Interaction atomes-rayonnement</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Le champ électromagnétique . . . . .	8
1.2.1 Description classique du champ électromagnétique . . . . .	8
1.2.2 Quantification du champ électromagnétique . . . . .	12
1.3 Hamiltonien d'interaction et éléments de matrice . . . . .	15
1.3.1 Approximation dipolaire électrique . . . . .	18
1.3.2 Approximation d'ordre supérieur : les transitions interdites	19
<b>2 Probabilités de transitions radiatives</b>	<b>23</b>
2.1 Introduction . . . . .	23
2.2 Probabilités de transition . . . . .	23
2.2.1 Cas des transitions dipolaires électriques . . . . .	25
2.2.2 Cas des transitions quadrupolaires électriques . . . . .	32
2.3 Comparaison entre transitions E1 et E2 . . . . .	33
2.4 Règles de sélection . . . . .	34
2.4.1 Règle de parité de Laporte . . . . .	35
2.4.2 Règles de sélection en couplage $LSJ$ . . . . .	35
2.5 Durées de vie radiative . . . . .	38

<b>3</b>	<b>Calculs des fonctions d'onde et des énergies de transition</b>	<b>39</b>
3.1	Introduction . . . . .	39
3.2	Méthodes de calculs des fonctions d'onde . . . . .	40
3.2.1	La méthode Hartree-Fock . . . . .	40
3.2.2	Au delà de Hartree-Fock - Effets de corrélation . . . . .	41
3.2.3	La méthode multiconfiguration Hartree-Fock . . . . .	42
3.2.4	L'interaction de configurations . . . . .	43
3.3	Approximation de Breit-Pauli . . . . .	44
3.4	Espace des configurations . . . . .	46
3.5	Programmes de calcul des fonctions d'onde . . . . .	47
3.6	Énergies de transition . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Forces d'oscillateur dipolaires et quadrupolaires électriques dans la séquence iso-électrique de l'hélium</b>	<b>56</b>
4.1	Introduction . . . . .	56
4.2	Forces d'oscillateur dipolaires électriques . . . . .	58
4.3	Forces d'oscillateur quadrupolaires électriques . . . . .	69
4.4	Raie d'intercombinaison $1s^2\ ^1S_0 - 1s2p\ ^3P_1$ . . . . .	73
4.5	Durées de vie radiatives . . . . .	76
	<b>Conclusion</b>	<b>82</b>

## *Remerciements*

Je voudrais tout d'abord exprimer mes plus profonds remerciements à *M<sup>r</sup>* NEMOUCHI Messaoud qui n'a jamais épargné ses efforts pour me conseiller et m'orienter tout le long de ce travail. Qu'il soit aussi chaleureusement remercié pour sa disponibilité, ses remarques critiques et sa patience. Réaliser ma thèse sous sa direction été une expérience extrêmement enrichissante.

Toute ma gratitude va au Professeur TALEB Abdelouahab président de jury de ma thèse pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée et aux autres membres de jury : *M<sup>r</sup>* DJEBLI M Professeur à USTHB, *M<sup>r</sup>* CHAFA A Maître de Conférences à USTHB et *M<sup>r</sup>* MOUSSAOUI N Maître de Conférences à USTHB.

Merci aux membres du laboratoire Électronique Quantique pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé .

Je tiens aussi a souligner l'amabilité dont H. Toufik et T. Amirouche ont fait preuve.

Ma profonde reconnaissance va aux plus chères personnes dans ma vie mon père et ma mère ainsi que mon frère Naim et mes soeurs : Nesrine, Amina, Myada et Widad. Merci pour tout.

Enfin j'adresse un grand merci a mes copines : Nabila B, Yasmina R, Souad K ,Nassima B et une pensée particulière a Farida S, qui m'ont apporté un soutien moral constant durant les moments les plus difficiles.

# Introduction

Les forces d'oscillateur sont la caractéristique principale des transitions atomiques. Leur connaissance s'avère souvent indispensable dans plusieurs domaines, comme par exemple l'astrophysique, la physique des plasmas et depuis récemment l'informatique quantique [1].

Les transitions atomiques correspondent soit à des phénomènes d'absorption d'énergie ou d'émission de photons. Cette dernière se produit suivant plusieurs types de transitions classées comme transitions permises ou interdites, selon leurs règles de sélection. Les transitions permises sont les transitions dipolaires électriques (E1). Elles sont couramment observées dans les laboratoires et leur détection a beaucoup contribué à la détermination de certaines propriétés atomiques comme les durées de vie des états excités. Les transitions interdites [2] sont notamment les transitions dipolaires magnétiques (M1), quadrupolaires électriques (E2) et quadrupolaires magnétiques (M2). Ces transitions étaient observées principalement dans les spectres émis par les objets stellaires. L'intérêt qu'elles représentent en physique des plasmas et en astrophysique a stimulé la mise au point d'expériences pour leur détection dans les laboratoires ; ce qui a permis de déterminer des propriétés d'autres états atomiques et donc d'enrichir la base de données spectroscopiques des atomes. Mais cette dernière souffre encore d'un vide pour un grand nombre de transitions pratiquement indétectables, mais dont la connaissance de leurs propriétés est pourtant indispensable pour une bonne interprétation des

spectres observés. D'où l'importance d'être capable de calculer précisément les forces d'oscillateur de ces transitions.

Dans ce contexte, les éléments de la série iso-électronique de l'hélium constituent les systèmes polyélectroniques les plus simples permettant de tester la fiabilité de certaines méthodes de calcul des forces d'oscillateur. Sur un autre plan, les héliumoïdes sont des éléments d'intérêts astrophysique certain à cause de leur abondance dans l'espace stellaire.

Dans ce travail nous avons calculé les forces d'oscillateur longueur et vitesse des transitions dipolaires électriques (E1) et quadrupolaires électriques (E2) entre les états  $1^1S$ ,  $2^{1,3}S$ ,  $2^{1,3}P^o$ ,  $3^{1,3}D$ , et  $4^{1,3}F^o$  des ions héliumoïdes  $2 \leq Z \leq 15$ . Pour calculer les énergies de transition ainsi que les forces de raie, dont dépendent les forces d'oscillateur, nous avons utilisé les méthodes non-relativistes Hartree-Fock mono- et multi-configurationnelles [3]. Les espaces de configuration représentant les développements des fonctions d'onde multiconfigurationnelle Hartree-Fock sont les espaces issus des formes réduites.

Les effets relativistes ont été ensuite inclus par le biais de l'approximation de Breit-Pauli, afin d'évaluer les forces d'oscillateur des différentes transitions issues du couplage  $LSJ$ . Nous avons tenu compte de toutes les corrections de structure non-fine et de structure fine de l'hamiltonien de Breit-Pauli. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la raie d'intercombinaison  $1^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$ .

Enfin, nous avons estimé les durées de vie radiative des états  $2^{1,3}P^o$ ,  $3^{1,3}D$  et  $4^{1,3}F^o$  en tenant compte des modes de désexcitation E1 et E2.

Le premier chapitre de la thèse présente les éléments de base théoriques permettant de comprendre l'interaction atome-rayonnement. Afin de mettre en évidence le phénomène d'émission spontanée, nous traitons le champ électromagnétique de façon quantique.

Partant des expressions des éléments de matrice de l'opérateur d'interaction ob-

tenues dans le premier chapitre , le deuxième chapitre introduit les probabilités (par unité de temps) de transition des différents processus ainsi que les grandeurs qui leur sont associées (forces de raie, forces d'oscillateur, durées de vie radiative). Dans le troisième chapitre nous décrivons les méthodes de calculs des fonctions d'onde dans les deux approches non-relativiste et relativiste. Nos résultats sur les énergies des transitions étudiées sont présentés et comparés avec d'autres résultats disponibles dans la littérature. Les forces d'oscillateur, probabilités d'émission spontanée et durées de vie radiative sont données dans le quatrième chapitre.

# Chapitre 1

## Interaction atomes-rayonnement

### 1.1 Introduction

Plusieurs phénomènes peuvent se produire suite à une interaction entre des atomes et un rayonnement électromagnétique. Parmi les plus importants, nous pouvons citer l'absorption, l'émission stimulée et l'émission spontanée. Dans l'approche semi-classique où l'atome est décrit de façon quantique alors que le champ électromagnétique est classique, c'est à dire un champ obéissant aux équations de Maxwell, les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée sont expliqués précisément. Cependant l'approche semi-classique est incapable de traiter rigoureusement l'émission spontanée, mais d'autres phénomènes aussi comme les états du rayonnement non classiques [4] (états comprimés, intriqués). Dans ce cas la quantification du champ électromagnétique s'avère indispensable. En effet, ce dernier formalisme basé sur les opérateurs de création et d'annihilation, explique ces trois processus par une modification du nombre de photons dans le rayonnement électromagnétique.

Nous allons présenter dans ce chapitre le traitement théorique de base qui permet d'aboutir aux probabilités de transitions d'absorption et d'émission. Les deux systèmes, atomes et rayonnement, seront décrits à l'aide du formalisme quantique.



Nous commençons le chapitre par une description classique du champ électromagnétique et nous expliquons dans le paragraphe suivant les étapes qui mènent à sa quantification. Nous abordons dans le dernier paragraphe l'étude de l'interaction atomes-rayonnement.

## 1.2 Le champ électromagnétique

### 1.2.1 Description classique du champ électromagnétique

En électromagnétisme classique les champs électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et magnétique  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  créés par une distribution de charge, caractérisée par ses densités de charge  $\rho(\vec{r}, t)$  et de courant  $\vec{J}(\vec{r}, t)$ , sont déterminés par les équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J} \quad (1.4)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  sont respectivement la permittivité et la perméabilité du vide.

En prenant le rotationnel des équations (1.3) et (1.4) et tenant compte de l'égalité vectorielle

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{C}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{C}) - \Delta \vec{C}, \quad (1.5)$$

nous pouvons déduire les équations de propagation des champs électrique et magnétique :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0} \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \vec{J}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.6)$$

$$\Delta \vec{B}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \vec{\nabla} \wedge \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (1.7)$$

Dans l'étude de l'interaction atome-rayonnement nous considérons le rayonnement électromagnétique libre. Dans ce cas  $\rho(\vec{r}, t) = 0$  et  $\vec{J}(\vec{r}, t) = 0$ . Les équations (1.6) et (1.7) se simplifient et deviennent sans second membre :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.8)$$

$$\Delta \vec{B}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.9)$$

Ces équations, combinées avec les équations de Maxwell, admettent comme solution particulière l'onde plane monochromatique transverse (TEM). Nous rappelons qu'une onde plane TEM est une onde où les vecteurs champ électrique, champ magnétique et de propagation  $\vec{k}$  forment un trièdre direct et où  $\|\vec{E}\| = c\|\vec{B}\|$  et  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde .

Des équations (1.2) et (1.3), il apparaît que les champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  dérivent, respectivement, de potentiels scalaire  $\phi(\vec{r}, t)$  et vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ .

Dans le contexte de notre étude (interaction atome-rayonnement) les potentiels sont plus intéressants que les champs électrique et magnétique car ce sont eux qui apparaissent dans l'équation de Schrödinger. Ils sont liés aux champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  par les relations suivantes :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (1.11)$$

On peut alors caractériser un champ électromagnétique par le couple  $(\phi(\vec{r}, t), \vec{A}(\vec{r}, t))$ . Cependant pour un couple de champs  $(\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t))$  donné,  $\phi(\vec{r}, t)$  et  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  ne sont pas uniques. En effet, il est facile de vérifier que tous les couples de potentiels  $(\phi'(\vec{r}, t), \vec{A}'(\vec{r}, t))$  appelés jauges et vérifiant les relations :

$$\begin{cases} \vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t) \\ \phi(\vec{r}, t) \rightarrow \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t} \end{cases} \quad (1.12)$$

où  $\chi(\vec{r}, t)$  est une fonction arbitraire de l'espace et du temps, décrivent le même champ électromagnétique. Une jauge bien adaptée au rayonnement électromagnétique libre ( $\phi(\vec{r}, t) = 0$ ) est la jauge de Coulomb définie par  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ .

Pour obtenir l'équation de propagation du potentiel vecteur associé à un champ électromagnétique, il suffit de substituer les expressions de  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  (1.10) et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  (1.11) qui définissent  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  dans l'équation (1.4) et d'appliquer la relation (1.5).

On obtient :

$$\Delta \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \right) - \mu_0 \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (1.13)$$

Tenant compte de la jauge de Coulomb, cette équation appliquée au rayonnement électromagnétique libre se simplifie et s'écrit :

$$\Delta \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.14)$$

Comme pour les équations (1.6) et (1.7), l'onde plane monochromatique est également solution de cette équation. Nous l'écrivons sous la forme suivante :

$$\vec{A}(\omega, \vec{r}, t) = \vec{A}_0(\omega) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c. \quad (1.15)$$

où  $A_0$  est l'amplitude de l'onde de pulsation  $\omega$  et  $c.c$  est le complexe conjugué du premier terme, de sorte que  $\vec{A}(\omega, \vec{r}, t)$  soit réel.

La condition de jauge  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  entraîne que  $\vec{k} \cdot \vec{A} = 0$ ; ce qui signifie que  $\vec{A}$  est un vecteur transversal (perpendiculaire à la direction de propagation  $\vec{k}$ ). D'après (1.11) il est également perpendiculaire à  $\vec{B}$  et donc parallèle  $\vec{E}$ . L'état général de polarisation d'une onde plane monochromatique peut être décrit par une superposition de deux polarisations linéaires indépendantes des vecteurs polarisation  $\vec{e}_1$  et  $\vec{e}_2$ . Nous pouvons alors écrire le vecteur potentiel  $\vec{A}$  comme suit :

$$\vec{A}(\omega, \vec{r}, t) = \sum_{\eta=1,2} \left[ A_{0\eta}(\omega) \vec{e}_\eta e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c. \right] \quad (1.16)$$

Si le déphasage entre les amplitudes complexes  $A_{01}$  et  $A_{02}$  est nul l'onde est polarisée linéairement. S'il vaut  $\pm \frac{\pi}{2}$  l'onde possède une polarisation circulaire ou elliptique selon que les amplitudes  $A_{01}$  et  $A_{02}$  sont égales ou différentes.

La solution générale de l'équation (1.14) peut être considérée comme une superposition linéaire d'ondes planes de vecteurs d'onde différents :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\eta} \int d^3k \left[ A_{k\eta} \vec{e}_{k\eta} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + c.c. \right] \quad (1.17)$$

Pour quantifier le champ électromagnétique, il est plus commode de développer la solution générale sur une base discrète d'ondes planes. Pour cela on enferme le champ électromagnétique dans un cube de côté  $L$  très grand, puis on impose à chaque mode du champ de rayonnement des conditions de périodicité sur les parois du cube tels que :

$$e^{ik_l l} = e^{ik_l(l+L)}, \quad \text{avec } l = x, y, z \quad (1.18)$$

L'intégrale de la solution générale (1.17) est alors remplacée par une sommation discrète sur une suite de vecteurs  $\vec{k}$  dont les composantes sont  $k_l = \frac{2\pi}{L} n_l$ , où les trois nombres  $n_l$  sont des nombres entiers positifs ou nuls. La solution générale (1.17) devient alors :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_k \sum_{\eta} \left[ A_{k\eta} \vec{e}_{k\eta} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + c.c. \right] \quad (1.19)$$

Connaissant l'expression générale du potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , nous pouvons déduire celles des champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  à partir des relations (1.10) et (1.11).

Nous obtenons :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_k \sum_{\eta} \left[ i\omega_k A_{k\eta} \vec{e}_{k\eta} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + c.c. \right] \quad (1.20)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \sum_k \sum_{\eta} \left[ i\omega_k A_{k\eta} \vec{k} \wedge \vec{e}_{k\eta} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + c.c. \right] \quad (1.21)$$

Nous finissons ce rappel consacré à la description classique du champ électromagnétique en donnant l'expression de l'énergie  $W$  du rayonnement électromagnétique contenue dans un volume  $V$  qui s'écrit :

$$W = \int_V \left( \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}^2 \right) d^3r \quad (1.22)$$

En remplaçant les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ , respectivement, par leurs expressions (1.20) et (1.21), on peut montrer que  $W$  s'écrit simplement :

$$W = 2\epsilon_0 V \sum_{k\eta} \omega_k^2 A_{k\eta} A_{k\eta}^* \quad (1.23)$$

Sachant que  $\omega_k$  et  $A_{k\eta}$  sont les caractéristiques d'un mode du rayonnement électromagnétique se trouvant dans le volume  $V$ , il apparaît d'après (1.23) que l'énergie totale est la somme des énergies associées à chaque mode.

## 1.2.2 Quantification du champ électromagnétique

La première étape consiste à exprimer l'énergie du champ électromagnétique en fonction d'un ensemble de variables canoniques conjuguées  $(\mathcal{Q}_i, \mathcal{P}_i)$ . Ces dernières possèdent le caractère de variables canoniques si les équations de Hamilton qui leurs sont associées permettent de retrouver les équations de Maxwell.

Introduisons les nouvelles variables  $\mathcal{Q}_{k\eta}$  et  $\mathcal{P}_{k\eta}$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{k\eta} &= -i\sqrt{V\epsilon_0}\omega_k(A_{k\eta} - A_{k\eta}^*) \\ \mathcal{Q}_{k\eta} &= \sqrt{V\epsilon_0}(A_{k\eta} + A_{k\eta}^*) \end{aligned} \quad (1.24)$$

il vient alors :

$$W = \frac{1}{2} \sum_{k\eta} (\mathcal{P}_{k\eta}^2 + \omega_k^2 \mathcal{Q}_{k\eta}^2) \quad (1.25)$$

Dans l'étape suivante nous exprimons l'hamiltonien associé au rayonnement électromagnétique à l'aide de (1.25) en remplaçant les variables canoniques par les

opérateurs correspondant  $\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}$  et  $\hat{\mathcal{Q}}_{k\eta}$  :

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_{k\eta} (\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}^2 + \omega_k^2 \hat{\mathcal{Q}}_{k\eta}^2), \quad (1.26)$$

et nous imposons aux opérateurs  $\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}$  et  $\hat{\mathcal{Q}}_{k\eta}$  les relations de commutation canoniques suivantes :

$$[\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}, \hat{\mathcal{Q}}_{k'\eta'}] = i\hbar \delta_{kk'} \delta_{\eta\eta'} \quad (1.27)$$

Il s'agit maintenant de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de cet hamiltonien. Ce problème est grandement simplifié par l'introduction des opérateurs de création  $a^+$  et d'annihilation  $a$  définis comme suit :

$$\begin{aligned} a_{k\eta} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{\mathcal{Q}}_{k\eta} + i\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}) \\ a_{k\eta}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{\mathcal{Q}}_{k\eta} - i\hat{\mathcal{P}}_{k\eta}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Tenant compte des relations (1.27), nous déduisons les relations de commutation entre les opérateurs de création et d'annihilation :

$$[a_{k\eta}, a_{k'\eta'}^+] = \delta_{kk'} \delta_{\eta\eta'}, \quad [a_{k\eta}, a_{k'\eta'}] = [a_{k\eta}^+, a_{k'\eta'}^+] = 0 \quad (1.29)$$

En fonction de ces opérateurs, l'hamiltonien  $H$  s'écrit alors :

$$H = \sum_{k\eta} \hbar\omega_k (a_{k\eta}^+ a_{k\eta} + \frac{1}{2}) = \sum_{k\eta} \hbar\omega_k (N_{k\eta} + \frac{1}{2}) \quad (1.30)$$

où  $N_{k\eta} = a_{k\eta}^+ a_{k\eta}$  est l'opérateur nombre de photons associés au mode caractérisé par la direction de propagation  $\vec{k}$  et la polarisation  $\vec{e}_{k\eta}$  et dont l'équation aux valeurs propres est :

$$N_{k\eta} |n_{k\eta}\rangle = n_{k\eta} |n_{k\eta}\rangle \quad (1.31)$$

$n_{k\eta} = 0, 1, 2, \dots$ , valeurs propres de  $N_{k\eta}$ , sont les nombres de photons pour le mode  $(\vec{k}, \vec{e}_{k\eta})$ , alors que  $|n_{k\eta}\rangle$  sont ses vecteurs propres.

L'expression (1.30) montre que l'hamiltonien est une somme d'hamiltoniens associés aux différents modes  $(\vec{k}, \vec{e}_{k\eta})$ . Comme ces derniers sont indépendants les uns

des autres, les états propres de  $H$  s'écrivent comme un produit tensoriel des états  $|n_{k\eta}\rangle$  :

$$|n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_j\rangle \dots = |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle,$$

où l'indice  $j$  a remplacé les deux indices  $k\eta$ . Les formules qui donnent l'action des opérateurs de création et d'annihilation dans l'espace de ces états sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_j |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j} |n_1, n_2, \dots, n_j - 1, \dots\rangle \\ a_j^+ |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j + 1} |n_1, n_2, \dots, n_j + 1, \dots\rangle \\ a_j |n_1, n_2, \dots, 0, \dots\rangle = 0 \end{array} \right.$$

Par application de  $H$  sur  $|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$  et tenant compte des formules ci-dessus, nous déduisons l'énergie totale associée à cet état :

$$E = \sum_j \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \quad (1.32)$$

Il nous reste maintenant à donner l'expression de l'opérateur potentiel vecteur, indispensable dans l'étude de l'interaction rayonnement-atome. Nous la déduisons en reportant les expressions (1.24) des variables canoniques classiques dans (1.19). En remplaçant ensuite les variables classiques par les opérateurs quantiques associés en fonction de  $a$  et  $a^+$ , on obtient :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_j \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \left[ a_j \vec{e}_j e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_j t)} + a_j^+ \vec{e}_j^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_j t)} \right] \quad (1.33)$$

Dans l'expression ci-dessus, la dépendance de l'opérateur potentiel vecteur avec le temps indique que nous sommes dans le point de vue de Heisenberg. Comme nous utilisons dans la suite le point de vue de Schrödinger (Opérateur indépendant du temps et vecteur d'état dépendant du temps), nous ré-écrivons l'expression de  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  en omettant le temps :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_j \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \left[ a_j \vec{e}_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_j^+ \vec{e}_j^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (1.34)$$

Enfin, nous donnons également les expressions des opérateurs champ électrique et champ magnétique que nous déduisons des relations (1.10) et (1.11) :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}) &= i \sum_j \sqrt{\frac{\hbar\omega_j}{2\epsilon_0 V}} \left[ a_j \vec{e}_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_j^\dagger \vec{e}_j^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \\ \vec{B}(\vec{r}) &= i \sum_j \sqrt{\frac{\hbar\omega_j}{2\epsilon_0 V}} \vec{k} \wedge \left[ a_j \vec{e}_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_j^\dagger \vec{e}_j^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right]\end{aligned}\quad (1.35)$$

### 1.3 Hamiltonien d'interaction et éléments de matrice

L'hamiltonien  $H$  du système constitué d'un atome à  $N$  électrons en interaction avec un champ électromagnétique, caractérisé par son potentiel vecteur  $\vec{A}$  s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[ \vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right]^2 + V + H_r - \sum_{i=1}^N \vec{M}_{s_i} \cdot (\vec{\nabla}_i \wedge \vec{A}(\vec{r}_i)) \quad (1.36)$$

où  $\vec{p}_i$  est la quantité de mouvement de l'électron  $i$  et  $V$  est l'énergie potentielle totale résultant de l'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau.  $H_r$  est l'hamiltonien relatif au rayonnement dont l'expression est donnée par la formule (1.30). Le dernier terme de  $H$  représente l'interaction des moments magnétiques de spin électronique ( $\vec{M}_s = -\frac{e}{m}\vec{s}$ ) avec le champ magnétique du rayonnement ( $\vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r})$ ).

En développant le carré qui se trouve dans l'expression de  $H$ , nous pouvons mettre ce dernier comme la somme de trois termes :

$$H = H_a + H_r + H_I \quad (1.37)$$

où

$$H_a = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \vec{p}_i^2 + V$$

est l'hamiltonien de l'atome isolé et

$$H_I = \sum_{i=1}^N \frac{e}{2m_i} \left[ \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) + \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i \right] + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{2m_i} A^2(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \vec{M}_{s_i} \cdot (\vec{\nabla}_i \wedge \vec{A}(\vec{r}_i)) \quad (1.38)$$



est l'hamiltonien d'interaction. En jauge de Coulomb les deux termes entre crochet sont égaux. Comme nous limitons notre étude aux phénomènes d'absorption et d'émission qui mettent en jeu un seul photon, nous négligeons le terme quadratique en  $\vec{A}^2$ . En effet, ce dernier rend compte notamment des processus à deux photons et de diffusion des photons par les atomes. Par ailleurs, une simple évaluation de l'ordre de grandeur des éléments de matrice des opérateurs  $\frac{e}{m} \vec{s} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}))$  et  $\frac{e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A}$ , entre deux états liés d'un atome monoélectronique, montre que leur rapport est environ égal à  $\frac{a_0}{\lambda}$ . Ce qui suggère que si on se limite aux domaines spectraux utilisés habituellement en spectroscopie, on peut négliger le terme d'interaction magnétique. L'hamiltonien d'interaction se simplifie alors et s'écrit simplement :

$$H_I = \sum_{i=1}^N \frac{e}{m_i} \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) \quad (1.39)$$

Par souci de simplification de l'écriture nous considérons d'abord le cas d'un atome monoélectronique. En remplaçant l'opérateur  $\vec{A}(\vec{r})$  par son expression (1.34) dans (1.39) nous obtenons :

$$\begin{aligned} H_I &= \sum_j \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \left[ a_j(\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + a_j^+(\vec{e}_j^* \cdot \vec{p}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \\ &= H_I^- + H_I^+ \end{aligned} \quad (1.40)$$

avec

$$H_I^- = \sum_j \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} a_j(\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.41)$$

$$H_I^+ = \sum_j \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} a_j^+(\vec{e}_j^* \cdot \vec{p}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.42)$$

Si le terme d'interaction est nul les états propres de l'hamiltonien  $H = H_a + H_r$  s'obtiennent par produit tensoriel des vecteurs propres  $\Psi$  de  $H_a$  relatif à l'atome et ceux du champ de radiation  $|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$  :

$$|\Psi; n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle = \Psi |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$$

Si non  $H_I$  peut être traité comme une perturbation de  $H_a + H_r$ . Ses éléments de matrice sont alors de la forme :

$$\langle \Psi_f; n'_1, n'_2, \dots, n'_j, \dots | H_I | \Psi_i; n_1, n_2, \dots, n_j, \dots \rangle \quad (1.43)$$

où  $|\Psi_i; n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$  est l'état du système atome + rayonnement avant interaction et  $|\Psi_f; n'_1, n'_2, \dots, n'_j, \dots\rangle$  est l'état vers lequel le système a évolué suite à l'interaction.

Supposons qu'un atome dans l'état initial  $\Psi_i$  interagit avec  $n_j$  photons <sup>\*</sup>. La présence de l'opérateur d'annihilation dans l'expression de  $H_I$  va provoquer des transitions vers des états à  $n_j - 1$  photons (absorption d'un photon par l'atome) alors que celle de l'opérateur de création conduira le rayonnement vers des états à  $n_j + 1$  photons (émission d'un photon par l'atome). Tenant compte de (1.2.2), les éléments de matrice de  $H_I^-$  et  $H_I^+$  s'écrivent alors comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f; n_j - 1 | H_I^- | \Psi_i; n_j \rangle &= \left\langle \Psi_f; n_j - 1 \left| \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} a_j (\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right| \Psi_i; n_j \right\rangle \\ &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar n_j}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \langle \Psi_f | (\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f; n_j + 1 | H_I^+ | \Psi_i; n_j \rangle &= \left\langle \Psi_f; n_j + 1 \left| \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_j}} a_j^+ (\vec{e}_j^* \cdot \vec{p}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right| \Psi_i; n_j \right\rangle \\ &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar(n_j + 1)}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \langle \Psi_f | (\vec{e}_j^* \cdot \vec{p}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (1.45)$$

où la notation  $|\Psi_i; n_j\rangle$  représente en réalité l'état  $|\Psi_i; n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle$ .

Les formules (1.44) et (1.45) correspondent respectivement aux phénomènes d'absorption et d'émission d'un photon par les atomes. Par ailleurs, sachant que les probabilités de transition des deux processus sont proportionnelles aux carrés des

\* Rappelons que l'indice  $j$  de  $n$  représente un mode  $(\vec{k}, \vec{e}_j)$  du rayonnement où  $\vec{k}$  est sa direction de propagation et  $\vec{e}_j$  sa polarisation

éléments de matrice ci-dessus, la formule (1.45) nous montre qu'une émission peut avoir lieu pour  $n_j = 0$ , c'est à dire en l'absence de rayonnement ; il s'agit de l'émission spontanée.

Le calcul de (1.44) et (1.45) revient au calcul de l'élément de matrice suivant :

$$\langle \Psi_f | (\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \Psi_i \rangle \quad (1.46)$$

Ce dernier dépend de l'opérateur  $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ . Pour les atomes,  $r$  étant de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr ( $a_0$ ), nous pouvons écrire que  $kr \approx \frac{a_0}{\lambda}$ . Cela signifie que dans le domaine des grandes longueurs d'onde  $kr \ll 1$ . Nous pouvons donc développer l'exponentielle comme suit :

$$e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1 \pm i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \quad (1.47)$$

Si nous assimilons l'opérateur  $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  à l'opérateur identité, nous sommes dans l'approximation des transitions dipolaires électriques (E1). Lorsqu'on tient compte du deuxième terme ( $i\vec{k} \cdot \vec{r}$ ) du développement, nous mettons en évidence les transitions dipolaires magnétiques (M1) et quadrupolaires électriques (E2).

Nous noterons par  $M_{ab}^{E1}$  et  $M_{em}^{E1}$ , respectivement, les éléments de matrice (1.44) et (1.45), quand on remplace  $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  par 1. Les éléments de matrice correspondant au terme  $i\vec{k} \cdot \vec{r}$  seront notés  $M_{ab}^{M1}$  et  $M_{em}^{M1}$  pour les transitions dipolaires magnétiques et  $M_{ab}^{E2}$  et  $M_{em}^{E2}$  pour les transitions quadrupolaires électriques.

### 1.3.1 Approximation dipolaire électrique

Dans cette approximation nous remplaçons, dans (1.46),  $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  par 1 et nous exprimons  $\vec{p}$  à l'aide de la relation de commutation suivante :

$$[\vec{r}, H_a] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p} \quad (1.48)$$

On obtient :

$$\langle \Psi_f | (\vec{e}_j \cdot \vec{p}) e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \Psi_i \rangle = i \frac{m\omega_j}{\hbar} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (1.49)$$

En remplaçant (1.49) par son expression dans (1.44) et (1.45), nous obtenons les amplitudes de transitions dipolaires électriques  $M_{ab}^{E1}$  et  $M_{em}^{E1}$  correspondant respectivement à l'absorption et à l'émission :

$$M_{ab}^{E1} = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega_j n_j}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (1.50)$$

$$M_{em}^{E1} = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega_j (n_j + 1)}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (1.51)$$

Dans le cas d'un atome à N électrons il suffit de remplacer dans les expressions ci-dessus,  $\vec{r}$  par  $\sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ . Nous pouvons alors exprimer ces éléments de matrice en

fonction du moment dipolaire électrique total  $\vec{P} = -\sum_{i=1}^N e\vec{r}_i$  de l'atome :

$$M_{ab}^{E1} = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega_j n_j}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{P} | \Psi_i \rangle \quad (1.52)$$

$$M_{em}^{E1} = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega_j (n_j + 1)}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{P} | \Psi_i \rangle \quad (1.53)$$

### 1.3.2 Approximation d'ordre supérieur : les transitions interdites

On tient compte maintenant du deuxième terme du développement de (1.47). Les éléments de matrice (1.44) et (1.45) se mettent alors sous la forme suivante :

$$\langle \Psi_f; n_j - 1 | H_I^- | \Psi_i; n_j \rangle - M_{ab}^{E1} = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar n_j}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \langle \Psi_f | (\vec{e}_j \cdot \vec{p})(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \Psi_i \rangle \quad (1.54)$$

$$\langle \Psi_f; n_j + 1 | H_I^+ | \Psi_i; n_j \rangle - M_{em}^{E1} = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar(n_j + 1)}{2\epsilon_0 V \omega_j}} \langle \Psi_f | (\vec{e}_j^* \cdot \vec{p})(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \Psi_i \rangle \quad (1.55)$$

Il s'agit alors de calculer l'élément de matrice suivant :

$$\langle \Psi_f | (\vec{e}_j \cdot \vec{p})(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \Psi_i \rangle \quad (1.56)$$

Pour cela il est commode de mettre l'opérateur correspondant sous la forme suivante :

$$(\vec{e}_j \cdot \vec{p})(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{i}{2} \left[ (\vec{e}_j \cdot \vec{p})(\vec{k} \cdot \vec{r}) - (\vec{e}_j \cdot \vec{r})(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right] + \frac{i}{2} \left[ (\vec{e}_j \cdot \vec{p})(\vec{k} \cdot \vec{r}) + (\vec{e}_j \cdot \vec{r})(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right] \quad (1.57)$$

Soient  $T_1$  et  $T_2$ , respectivement les deux termes de (1.57).

### Transition dipolaire magnétique

Le terme  $T_1$  se simplifie grâce à l'égalité vectorielle suivante :

$$(\vec{a} \wedge \vec{b})(\vec{c} \wedge \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$$

Il devient :

$$T_1 = \frac{i}{2} (\vec{k} \wedge \vec{e}_j) \cdot (\vec{r} \wedge \vec{p}) = \frac{i}{2} (\vec{k} \wedge \vec{e}_j) \cdot \vec{l} \quad (1.58)$$

où  $\vec{l}$  est le moment cinétique orbital de l'électron.

Physiquement le terme  $T_1$  représente l'interaction du moment magnétique orbital avec le champ magnétique du rayonnement. Nous rappelons que le moment magnétique orbital est lié au moment cinétique orbital par la relation :  $\vec{\mathcal{M}}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$  où  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  est le magnéton de Bohr. Il est donc tout à fait approprié de rajouter à  $T_1$  le dernier terme de l'hamiltonien (1.36) qui représente l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique du rayonnement. Ce dernier a la même forme que  $T_1$ , mais où on remplace  $\vec{l}$  par  $2\vec{s}$  car le moment magnétique de spin est relié au spin par la relation :  $\vec{\mathcal{M}}_s = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ . La contribution de ces deux interactions magnétiques aux deux éléments de matrice (1.54) et (1.55) est alors donnée par :

$$M_{ab}^{M1} = i \sqrt{\frac{\hbar\omega_j n_j}{2\epsilon_0 c^2 V}} (\vec{k}_u \wedge \vec{e}_j) \cdot \langle \Psi_f | \mu_B (\vec{l} + 2\vec{s}) | \Psi_i \rangle \quad (1.59)$$

$$M_{em}^{M1} = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega_j (n_j + 1)}{2\epsilon_0 c^2 V}} (\vec{k}_u \wedge \vec{e}_j) \cdot \langle \Psi_f | \mu_B (\vec{l} + 2\vec{s}) | \Psi_i \rangle \quad (1.60)$$

Pour obtenir les deux relations ci-dessus, nous avons utilisé  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{k}_u$  et exprimé les moments cinétiques orbital et de spin en unité  $\hbar$ .

Les amplitudes de transitions  $M_{ab}^{M1}$  et  $M_{em}^{M1}$  ci-dessus correspondent à l'approximation dipolaire magnétique car elles dépendent du moment dipolaire magnétique d'un électron dans un atome :  $-\mu_B(\vec{l} + 2\vec{s})$ .

Dans le cas d'un atome à  $N$  électrons, le moment dipolaire magnétique total  $\vec{\mathcal{M}}$  de l'atome est donné par :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\mu_B \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (1.61)$$

Dans ce cas,  $M_{ab}^{M1}$  et  $M_{em}^{M1}$  s'écrivent comme suit :

$$M_{ab}^{M1} = i \sqrt{\frac{\hbar \omega_j n_j}{2\epsilon_0 c^2 V}} (\vec{k}_u \wedge \vec{e}_j) \cdot \langle \Psi_f | \mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) | \Psi_i \rangle \quad (1.62)$$

$$M_{em}^{M1} = -i \sqrt{\frac{\hbar \omega_j (n_j + 1)}{2\epsilon_0 c^2 V}} (\vec{k}_u \wedge \vec{e}_j) \cdot \langle \Psi_f | \mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) | \Psi_i \rangle \quad (1.63)$$

### Transition quadrupolaire électrique

Nous allons maintenant développer le terme  $T_2$  de (1.57) en remplaçant l'impulsion  $\vec{p}$  de l'électron par (1.48). On obtient :

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{i}{2} \left[ (\vec{e}_j \cdot \vec{p})(\vec{k} \cdot \vec{r}) + (\vec{e}_j \cdot \vec{r})(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right] \\ &= \frac{m}{2\hbar} \vec{e}_j \cdot \{ [\vec{r}, H_a] \vec{r} + \vec{r} [\vec{r}, H_a] \} \cdot \vec{k} = \frac{m}{2\hbar} \vec{e}_j \cdot [\vec{r}\vec{r}, H_a] \cdot \vec{k} \end{aligned} \quad (1.64)$$

Les éléments de matrice de  $T_2$  † dans la base des états de l'hamiltonien atomique  $H_a$  prennent donc la forme suivante :

$$\langle \Psi_f | T_2 | \Psi_i \rangle = -\frac{m}{2\hbar} (E_f - E_i) \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{r}\vec{r} | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k} = -\frac{m}{2c} \omega_j^2 \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | \vec{r}\vec{r} | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k}_u \quad (1.65)$$

† Comme la forme tensorielle de l'opérateur vectoriel  $\vec{r}$  est  $rC_q^{(1)}$ , où  $C_q^{(1)}$  est l'harmonique sphérique renormalisée, l'écriture  $\vec{r}\vec{r}$  représente un opérateur de rang 2 dont la forme tensorielle est  $r^2 C_q^{(2)}$ .

La deuxième égalité est obtenue en écrivant que l'énergie  $\hbar\omega_i$  du mode de rayonnement est égale à l'énergie  $E_f - E_i$  de la transition.

Nous pouvons exprimer (1.65) en fonction de l'opérateur quadrupolaire électrique  $Q$  défini par la relation [5] :

$$Q = \vec{r}\vec{r} - \frac{1}{3}r^2\delta_{ij} \quad (1.66)$$

Si nous remarquons que :

$$\vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | r^2\delta_{ij} | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k}_u = \langle \Psi_f | r^2\delta_{ij} | \Psi_i \rangle \vec{e}_j \cdot \vec{k}_u = 0 \quad (1.67)$$

car  $\vec{e}_j \cdot \vec{k} = 0$ , nous pouvons alors écrire :

$$\langle \Psi_f | T_2 | \Psi_i \rangle = -\frac{m}{2c}\omega_j^2 \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | Q | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k}_u \quad (1.68)$$

Cette contribution de l'opérateur  $Q$  aux éléments de matrice (1.54) et (1.55) est appelée contribution quadrupolaire électrique. Elle est représentée par les amplitudes de transition  $M_{ab}^{E2}$  et  $M_{em}^{E2}$  dont les expressions sont :

$$M_{ab}^{E2} = -\frac{e}{2c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_j^3 n_j}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | Q | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k}_u \quad (1.69)$$

$$M_{em}^{E2} = +\frac{e}{2c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_j^3 (n_j + 1)}{2\epsilon_0 V}} \vec{e}_j \cdot \langle \Psi_f | Q | \Psi_i \rangle \cdot \vec{k}_u \quad (1.70)$$

Dans le cas d'un atome à  $N$  électrons nous obtenons les expressions de  $M_{ab}^{E2}$  et  $M_{em}^{E2}$  en remplaçant  $Q$  par  $\sum_{i=1}^N Q_i$ .

# Chapitre 2

## Probabilités de transitions radiatives

### 2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons identifié, jusqu'à l'ordre un, les différents termes décrivant l'interaction entre les atomes et le rayonnement électromagnétique et qui sont responsables des processus d'absorption et d'émission. Nous avons montré que ces derniers sont la conséquence de trois types de transitions : dipolaire électrique, dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Nous avons ensuite exprimé les éléments de matrice des opérateurs qui leur sont associés. Dans ce chapitre nous introduirons les probabilités par unité de temps des transitions atomiques ainsi que les grandeurs qui leur sont associées, comme les forces de raie, les forces d'oscillateur et les durées de vie radiatives.

### 2.2 Probabilités de transition

Considérons un atome se trouvant dans l'état initial  $|i\rangle$ , en interaction avec un champ de radiation décrit par l'état  $|n_{\vec{k},\eta}\rangle$  ( $n$  photons caractérisés par la direction



de propagation  $\vec{k}$  et la polarisation  $\vec{e}_\eta$ ). Supposons alors que l'atome effectue une transition vers un état final  $|f\rangle$ . La probabilité par unité de temps d'une telle transition peut-être déterminée dans le cadre de la théorie des perturbations dépendant du temps. Au premier ordre du développement en perturbation, elle est donnée par :

$$\mathcal{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_I | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega_k) \quad (2.1)$$

où  $\delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega_k)$  est la fonction de Dirac exprimant, dans ce contexte, la conservation de l'énergie totale du système atome-champ électromagnétique. Le signe moins devant  $\hbar\omega_k$  correspond à l'absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega_k$  lors de la transtion  $f \rightarrow i$ , alors que le signe plus correspond à l'émission d'un photon. L'élément de matrice dans (2.1) est l'une des amplitudes de transition d'absorption  $M_{ab}^{E1,M1,E2}$  ou d'émission  $M_{em}^{E1,M1,E2}$  définies dans le premier chapitre. Si nous désignons par  $M_{if}$  cet élément de matrice, la formule (2.1) devient :

$$\mathcal{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega_k) \quad (2.2)$$

La présence de la fonction de Dirac dans les formules ci-dessus nous indique que le rayonnement est décrit par un mode unique (rayonnement monochromatique). En réalité le rayonnement possède une certaine largeur spectrale se traduisant par une distribution continue de modes. La fonction de Dirac doit donc être remplacée par la densité de modes (nombre de modes par unité d'énergie) caractérisant le rayonnement électromagnétique. Si l'on suppose que le rayonnement est enfermé dans un cube de côté  $L$ , nous pouvons calculer le nombre de modes dans l'intervalle spectral à partir des conditions de périodicité (1.18). Nous rappelons que ces dernières permettent d'écrire le vecteur de propagation  $\vec{k}$  comme suit :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \left( n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k} \right)$$

où  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers relatifs.

Le nombre de modes  $dN$  ayant leurs directions de propagation dans l'intervalle  $\vec{k}$

et  $\vec{k} + d\vec{k}$  est par conséquent égal à :

$$dN = dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k^2 dk d\Omega = \frac{V}{8\pi^3} \frac{\omega_k^2}{c^3} d\omega_k d\Omega \quad (2.3)$$

où  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  est l'élément de volume angulaire.

La densité des modes dans le volume  $V$  est alors donnée par la relation :

$$\frac{dN}{\hbar d\omega_k} = \frac{V}{8\pi^3 \hbar c^3} \omega_k^2 d\Omega \quad (2.4)$$

En remplaçant la fonction de Dirac dans (2.2) par la densité des modes  $\frac{dN}{\hbar d\omega_k}$ , nous obtenons la probabilité par unité de temps pour qu'un photon de polarisation  $\vec{e}_\eta$  et de direction de propagation  $\vec{k}$  appartenant à l'élément de volume angulaire  $d\Omega$  soit absorbé ou émis :

$$d\mathcal{W}_{if} = \frac{V\omega_k^2}{4\pi^2 \hbar^2 c^3} |M_{if}|^2 d\Omega \quad (2.5)$$

## 2.2.1 Cas des transitions dipolaires électriques

### Probabilité d'émission spontanée

Les probabilités par unité de temps des transitions dipolaires électriques d'absorption et d'émission de photons  $\vec{k}, \vec{e}_\eta$  sont déterminées en remplaçant  $M_{if}$ , respectivement, par  $M_{ab}^{E1}$  et  $M_{em}^{E1}$  :

$$d\mathcal{W}_{ab}^{E1} = \frac{\alpha\omega_k^3 n_{k\eta}}{2\pi c^2} \left| \vec{e}_\eta \cdot \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2.6)$$

$$d\mathcal{W}_{em}^{E1} = \frac{\alpha\omega_k^3 (n_{k\eta} + 1)}{2\pi c^2} \left| \vec{e}_\eta \cdot \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2.7)$$

où  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$  est la constante de structure fine et  $\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ .

La probabilité totale par unité de temps est obtenue en sommant sur les deux directions de polarisation et en intégrant sur tout le volume angulaire. En nous aidant de la figure (2.1) où nous avons indiqué les deux directions de polarisation

indépendantes  $\vec{e}_{\vec{k}_1}$  et  $\vec{e}_{\vec{k}_2}$  et la direction de propagation  $\vec{k}$ , on peut écrire :

$$\vec{e}_{k1} \cdot \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle = \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right| \sin \theta_k \cos \phi_k \quad (2.8)$$

$$\vec{e}_{k2} \cdot \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle = \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right| \sin \theta_k \sin \phi_k \quad (2.9)$$

$$\sum_{\eta=1}^2 \left| \vec{e}_{\eta} \cdot \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 \sin^2 \theta_k \quad (2.10)$$

Comme

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 \theta_k d\Omega = \frac{8\pi}{3},$$

les probabilités totales par unité de temps, indépendamment de la polarisation et de la direction de propagation s'écrivent :

$$\mathcal{W}_{ab}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3 n}{3c^2} \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

$$\mathcal{W}_{em}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3 (n+1)}{3c^2} \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

où  $n$  est le nombre de photons de pulsation  $\omega$ .

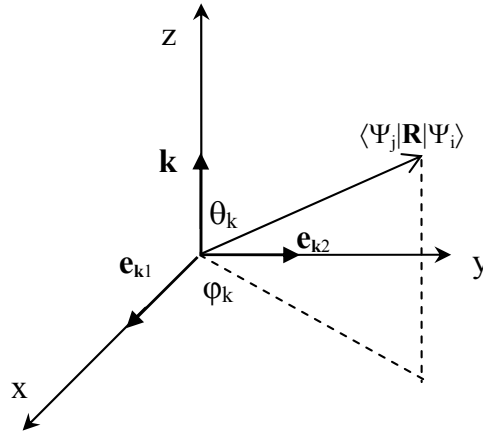


FIG. 2.1 – Polarisation et direction de propagation d'un mode  $(\vec{k}, \vec{e}_{\eta})$

La probabilité par unité de temps d'émission d'un photon donnée par (2.12) est la contribution de deux termes :

$$\mathcal{W}_{em}^{E1} = \mathcal{W}_i^{E1} + \mathcal{W}_s^{E1}$$

avec

$$\mathcal{W}_i^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3 n}{3c^2} \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.13)$$

$$\mathcal{W}_s^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3}{3c^2} \left| \langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.14)$$

Le terme  $\mathcal{W}_i^{E1}$  dépendant de  $n$  et donc de la densité spectrale d'énergie du rayonnement représente la probabilité par unité de temps d'émission stimulée (induite). Le deuxième terme  $\mathcal{W}_s^{E1}$ , indépendant du nombre de photons  $n$  est la probabilité par unité de temps de l'émission spontanée. Ainsi, contrairement aux phénomènes d'absorption et d'émission stimulée, l'émission spontanée se produit pour  $n = 0$ , c'est à dire en l'absence de rayonnement électromagnétique \*.

Désormais, nous nous intéressons à la probabilité d'émission spontanée †. Supposons que l'état initial  $\Psi_i$  (état final  $\Psi_f$ ) est caractérisé par les nombres quantiques  $J'$  et  $M'_J$  ( $J$  et  $M_J$ ) associés respectivement aux opérateurs moments angulaires  $\mathbf{J}'^2$  et  $J'_z$  ( $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ ) ainsi que par  $\gamma'$  ( $\gamma$ ) désignant tout autre nombre quantique pour spécifier précisément l'état atomique. La probabilité d'émission spontanée  $\mathcal{W}_s^{E1}$  (2.14), que nous noterons dorénavant  $A_{(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M')}^{E1}$  devient :

$$A_{(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M')}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3}{3c^2} \left| \langle \gamma JM | \vec{R} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.15)$$

En l'absence de champ magnétique les niveaux  $J$  et  $J'$  sont dégénérés et leurs degrés de dégénérescence sont respectivement égaux à  $(2J + 1)$  et  $(2J' + 1)$ . La transition observée résulte de toutes les transitions possibles entre les sous-niveaux magnétiques. De plus, tous les niveaux  $|JM\rangle$  pour un  $J$  donné sont également peuplés. Dans ce cas la probabilité de transition totale est une moyenne sur les

\* La relation entre  $n$  et la densité d'énergie spectrale  $u(\omega)$  s'obtient en écrivant que l'énergie  $u(\omega)d\omega$  contenue dans l'intervalle spectral  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est égale au produit du nombre de modes dans l'intervalle  $d\omega d\Omega$  (formule 2.3), du nombre de photons  $n$  de pulsation  $\omega$ , de l'énergie  $\hbar\omega$  et du nombre de polarisations indépendantes (2). On trouve  $u(\omega) = \frac{n\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$

† Dans toute la suite du document nous écrirons volontairement probabilité au lieu de probabilité par unité de temps

sous-niveaux  $M'$  de l'état initial et une somme sur les sous-niveaux  $M$  de l'état final :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = \frac{1}{2J' + 1} \sum_{MM'} A_{(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M')}^{E1} \quad (2.16)$$

Dans notre travail, les programmes que nous utilisons pour calculer les éléments de matrice des différents opérateurs sont basés sur l'algèbre de Racah ou algèbre tensorielle [6]. Pour évaluer donc l'élément de matrice de la formule (2.15), nous devons d'abord préciser la forme tensorielle de l'opérateur  $\vec{R}$ . Mais ce dernier étant défini par la relation  $\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ , la composante  $q$  de l'opérateur tensoriel correspondant s'écrit  $R_q^{(1)} = \sum_{i=1}^N r_q^{(1)}(i)$  où  $q = 0, \pm 1$ . En écriture tensorielle l'élément de matrice (2.15) s'écrit alors comme suit :

$$A_{(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M')}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3}{3c^2} \sum_q \left| \langle \gamma JM | R_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2, \quad (2.17)$$

alors que la probabilité totale d'émission spontanée (2.16) devient :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3}{3c^2} \frac{1}{2J' + 1} \sum_{qMM'} \left| \langle \gamma JM | R_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.18)$$

L'application du théorème de Wigner-Eckart à l'élément matriciel d'un opérateur tensoriel ( $O_q^{(k)}$ ) permet de le factoriser en une partie géométrique dépendant des composantes magnétiques (symbole 3-j) et une partie physique indépendante du choix du système de coordonnées (élément de matrice réduit) :

$$\langle \gamma JM | O_q^{(k)} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J || O^{(k)} || \gamma' J' \rangle \quad (2.19)$$

En utilisant les propriétés des règles de somme et d'orthogonalité relatives aux symboles 3-j [7] :

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j_3 j'_3} \delta_{m_3 m'_3} \delta(j_1 j_2 j_3), \quad (2.20)$$

on peut montrer que :

$$\sum_{qMM'} \left| \langle \gamma JM | R_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 = |\langle \gamma J || R^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2 \quad (2.21)$$

D'où l'expression de la probabilité d'émission spontanée en fonction de l'élément de matrice réduit de l'opérateur  $R^{(1)}$  :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = \frac{4\alpha \omega^3}{3c^2} \frac{1}{2J'+1} |\langle \gamma J || R^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2 \quad (2.22)$$

L'opérateur moment dipolaire électrique  $P^{(1)}$  est lié à  $R^{(1)}$  par la relation  $P^{(1)} = -eR^{(1)}$ . Si on exprime l'élément de matrice réduit  $\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle$  en unités atomiques ( $ea_0$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr), l'énergie de transition ( $E(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \hbar\omega$ ) en  $cm^{-1}$  et si on remplace les constantes par leurs valeurs numériques, (2.22) devient :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = 2.0261 \cdot 10^{-6} \frac{1}{2J'+1} (E_{J'} - E_J)^3 |\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2 \quad (s^{-1}) \quad (2.23)$$

### Forces de raie et forces d'oscillateur dipolaires

La force de raie dipolaire pour une transition ( $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ ), notée  $S^{E1}(\gamma' J', \gamma J)$ , est par définition le carré de l'élément de matrice réduit de l'opérateur moment dipolaire électrique :

$$S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) = |\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2 \quad (2.24)$$

C'est une quantité symétrique et indépendante de la fréquence de transition :

$$S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) = S^{E1}(\gamma J, \gamma' J')$$

En fonction de  $S(\gamma' J', \gamma J)$ , la probabilité d'émission spontanée s'écrit :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = 2.0261 \cdot 10^{-6} \frac{1}{2J'+1} (E_{J'} - E_J)^3 S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.25)$$

où  $S^{E1}(\gamma' J', \gamma J)$  est en unités atomiques et  $(E_{J'} - E_J)$  en  $cm^{-1}$ .

Une autre grandeur sans dimension est utilisée pour caractériser les transitions

atomiques. Il s'agit de la force d'oscillateur. Pour la transition dipolaire électrique  $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ , où  $\gamma J$  est l'état initial et  $\gamma' J'$  est l'état final, on définit la force d'oscillateur de la raie d'absorption par la relation [8] :

$$f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{2m\omega}{3e^2\hbar} \frac{1}{2J+1} S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.26)$$

Si on exprime  $S$  en unités atomiques et on remplace  $\omega$  par  $\frac{E_{J'} - E_J}{\hbar}$ , on obtient :

$$f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{2}{3} \frac{ma_0^2}{\hbar^2} (E_{J'} - E_J) \frac{1}{2J+1} S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.27)$$

soit

$$f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{2}{3} (E_{J'} - E_J) \frac{1}{2J+1} S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.28)$$

si l'énergie de transition est exprimée en unités atomiques, ou encore

$$f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') = 3.03755 \cdot 10^{-6} (E_{J'} - E_J) \frac{1}{2J+1} S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.29)$$

si l'énergie de transition est exprimée en  $cm^{-1}$ .

De la même manière on définit la force d'oscillateur de la raie d'émission  $f^{E1}(\gamma' J', \gamma J)$  par :

$$f^{E1}(\gamma' J', \gamma J) = -3.03755 \cdot 10^{-6} (E_{J'} - E_J) \frac{1}{2J+1} S^{E1}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.30)$$

Il faut noter que par définition la force d'oscillateur de la raie d'absorption est une quantité positive alors que celle de la raie d'émission est négative.

On définit également les forces d'oscillateur des raies d'absorption et d'émission, respectivement, par les quantités  $g_J f^{E1}(\gamma J, \gamma' J')$  et  $g_{J'} f^{E1}(\gamma' J', \gamma J)$  où  $g_J = 2J+1$  et  $g_{J'} = 2J' + 1$ . Pour de telles forces d'oscillateur, nous pouvons alors écrire la relation suivante :

$$g_J f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') = -g_{J'} f^{E1}(\gamma' J', \gamma J)$$

A partir de (2.25) et (2.29) nous déduisons l'expression de la probabilité d'émission spontanée en fonction de la force d'oscillateur :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E1} = 0.66702 \frac{2J+1}{2J'+1} (E_{J'} - E_J)^2 f^{E1}(\gamma J, \gamma' J') \quad (s^{-1}) \quad (2.31)$$

## Formalismes longueur et vitesse

Jusque là nous avons exprimé l'opérateur moment dipolaire électrique à l'aide de la relation  $P_q^{(1)} = \sum_{i=1}^N r_q^{(1)}(i)$ , dont les éléments de matrice réduits sont de la forme :

$$\left\langle \gamma J \left\| \sum_{i=1}^N r^{(1)}(i) \right\| \gamma' J' \right\rangle \quad (2.32)$$

Nous pouvons obtenir d'autres formes alternatives à ces éléments de matrice à l'aide de la relation (1.48). En effet, à partir de cette dernière nous pouvons écrire :

$$\langle \gamma JM | [\vec{r} \ H] | \gamma' J' M' \rangle = \frac{i\hbar}{m} \langle \gamma JM | \vec{P} | \gamma' J' M' \rangle$$

Or :

$$\langle \gamma JM | [\vec{r} \ H] | \gamma' J' M' \rangle = (E' - E) \langle \gamma JM | \vec{r} | \gamma' J' M' \rangle$$

Comme :  $\vec{\nabla} = \frac{i}{\hbar} \vec{P}$

On déduit :

$$\left\langle \gamma J \left\| \sum_{i=1}^N \nabla^{(1)}(i) \right\| \gamma' J' \right\rangle = \frac{m(E_{J'} - E_J)}{\hbar^2} \left\langle \gamma J \left\| \sum_{i=1}^N r^{(1)}(i) \right\| \gamma' J' \right\rangle \quad (2.33)$$

Lorsque les grandeurs qui caractérisent une transition dipolaire électrique, comme les probabilités d'émission spontanée, les forces de raie ou les forces d'oscillateur, sont exprimées à l'aide d'éléments de matrice de type (2.32), on parle de formalisme longueur. Si elles sont exprimées en fonction d'éléments de matrice de type (2.33), il s'agit du formalisme vitesse. Il existe d'autres formalismes que nous ne citerons pas, parce qu'ils sont très peu utilisés.

Les deux formalismes longueur et vitesse sont équivalents, c'est à dire donnent des valeurs identiques pour les forces d'oscillateur, lorsque la relation (2.33) est rigoureusement vérifiée. C'est le cas quand les fonctions d'onde associées aux états  $|\gamma JM\rangle$  et  $|\gamma' J' M'\rangle$  sont les fonctions propres exactes de l'hamiltonien électrostatique non-relativiste. Cependant pour les atomes polyélectroniques les fonctions



d'onde ne sont pas connues exactement. Pour cette raison, les forces d'oscillateur  $f_l(\gamma J, \gamma' J')$  et  $f_v(\gamma J, \gamma' J')$  correspondant respectivement aux formalismes longueur et vitesse sont en général différentes. Il est donc intéressant d'utiliser l'accord entre les deux formalismes dans le calcul des forces d'oscillateur, comme un critère de qualité des fonctions d'onde. Il faut noter néanmoins que l'accord entre les deux formalismes est une condition nécessaire mais pas suffisante pour déduire que les fonctions sont précises.

### 2.2.2 Cas des transitions quadrupolaires électriques

Pour établir l'expression de la probabilité par unité de temps d'émission spontanée lors d'une transition quadrupolaire électrique, on répète les étapes du paragraphe précédent. Le point de départ étant évidemment l'amplitude de transition (1.70), où on remplace  $n_j$  par la valeur nulle, car on s'intéresse à l'émission spontanée. On obtient :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E2} = \frac{\alpha \omega^5}{15c^4} \frac{1}{2J' + 1} \sum_{qMM'} \left| \langle \gamma JM | Q | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.34)$$

Par analogie avec l'opérateur tensoriel moment dipolaire électrique  $P_q^{(1)} = \sum_i r_i C_q^{(1)}(i)$ , nous associons au moment quadrupolaire électrique  $Q$  définie par (1.66), l'opérateur tensoriel  $P_q^{(2)}$ . Tenant compte de (1.67), nous pouvons l'écrire comme suit :

$$P_q^{(2)} = \sum_i r_i^2 C_q^{(2)}(i) \quad (2.35)$$

Si nous l'exprimons en unités atomiques ( $a_0^2$ ),  $A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E2}$  devient :

$$A_{(\gamma J \rightarrow \gamma' J')}^{E2} = 1.1199 \cdot 10^{-22} \frac{1}{2J' + 1} (E_{J'} - E_J)^5 \left| \langle \gamma J || P^{(2)} || \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (s^{-1}) \quad (2.36)$$

où l'énergie de la transition  $(E_{J'} - E_J) = \hbar\omega$  est en  $\text{cm}^{-1}$ .

La force de raie est donnée dans ce cas par le carré de l'élément de matrice réduit de l'opérateur  $P^{(2)}$  :

$$S^{E2}(\gamma' J', \gamma J) = \left| \langle \gamma J || P^{(2)} || \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (2.37)$$

La force d'oscillateur d'une transition quadrupolaire électrique est définie comme suit [8] :

$$f^{E2}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{1}{30} \frac{mc}{e^2 \hbar} \left( \frac{\omega}{c} \right)^3 \frac{1}{2J+1} S^{E2}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.38)$$

Si on exprime la force de raie en unités atomiques et on remplace  $\omega$  par  $\frac{E_{J'} - E_J}{\hbar}$ ,  $f^{E2}(\gamma J, \gamma' J')$  devient :

$$f^{E2}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{1}{30} \alpha^2 (E_{J'} - E_J)^3 \frac{1}{2J+1} S^{E2}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.39)$$

où  $(E_{J'} - E_J)$  est en unités atomiques,

$$f^{E2}(\gamma J, \gamma' J') = 1.67902 \cdot 10^{-22} (E_{J'} - E_J)^3 \frac{1}{2J+1} S^{E2}(\gamma' J', \gamma J) \quad (2.40)$$

si l'énergie de transition est en  $\text{cm}^{-1}$ .

De (2.36) et (2.40), nous déduisons la relation entre la probabilité et la force d'oscillateur pour une transition quadrupolaire électrique :

$$A^{E2}(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = 0.66700 \frac{2J+1}{2J'+1} (E_{J'} - E_J)^2 f^{E2}(\gamma J, \gamma' J') \quad (\text{s}^{-1}) \quad (2.41)$$

## 2.3 Comparaison entre transitions E1 et E2

Tenant compte des expressions des forces d'oscillateur  $f^{E1}$  (formule 2.29) et  $f^{E2}$  (formule 2.40), nous déduisons le rapport :

$$\frac{f^{E2}}{f^{E1}} = 5.5 \cdot 10^{-17} \frac{\sigma_{E2}^3 S^{E2}}{\sigma_{E1} S^{E1}} \quad (2.42)$$

où  $\sigma_{E1}$  et  $\sigma_{E2}$  sont respectivement les n'ombres d'ondes des transitions E1 et E2 exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , alors que  $S^{E1}$  et  $S^{E2}$  sont les forces de raie qui leur sont associées. Ces dernières, exprimées en unités atomiques sont du même ordre de grandeur pour un atome neutre. Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{f^{E2}}{f^{E1}} \approx 5.5 \cdot 10^{-17} \frac{\sigma_{E2}^3}{\sigma_{E1}} \quad (2.43)$$

Ainsi, dans le domaine visible où  $\sigma$  est de l'ordre de  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , les transitions quadrupolaire électrique sont de l'ordre de  $10^8$  fois moins probable que les transitions E1.

Le long d'une séquence isoélectronique,  $S^{E2}$  décroît comme  $Z^{-4}$  alors que  $S^{E1}$  décroît comme  $Z^{-2}$ . De plus, pour des transitions inter-configurationnelles, c'est dire vérifiant  $\Delta n \neq 0$  où  $n$  est le nombre quantique principal, l'énergie de transition  $\sigma$  varie comme  $Z^2$ . On déduit que  $f^{E1}$  est indépendante de  $Z$ , alors que  $f^{E2}$  varie comme  $Z^2$ . Le rapport entre les deux forces d'oscillateur est donc proportionnel à  $Z^2$ , soit :

$$\frac{f^{E2}}{f^{E1}} \propto Z^2 \quad (2.44)$$

Pour des transitions vérifiant  $\Delta n = 0$  (par exemple intra-configurationnelles), les énergies de transition sont dues principalement aux interactions de coulomb électrons-électrons. Dans ce cas  $\sigma$  étant proportionnel à  $Z$ , il est facile de voir que le rapport des forces d'oscillateur est indépendant de  $Z$ .

## 2.4 Règles de sélection

De manière générale les règles de sélection liées à une transition sont la conséquence de l'analyse des symétries d'inversion (règle de parité de Laporte) et du type de couplage utilisé pour calculer les éléments de matrice des opérateurs de transition. Dans le premier cas il apparaît que les fonctions d'onde décrivant les états  $\gamma J$  et  $\gamma' J'$  doivent avoir la même parité ou des parités opposés selon que l'opérateur de transition est de parité paire ou impaire. Dans le deuxième cas lorsque le choix du couplage est arrêté, les règles de sélection s'obtiennent suite à l'application du théorème de Wigner-Eckart pour calculer les éléments de matrice des opérateurs de transition.

### 2.4.1 Règle de parité de Laporte

L'élément de matrice d'un opérateur  $O$ , calculé à l'aide des fonctions d'onde  $\Psi_a$  et  $\Psi_b$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle \Psi_a | O | \Psi_b \rangle &= \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_a^*(\vec{r}) O(\vec{r}) \Psi_b(\vec{r}) dx dy dz \\ &= \int \int \int_{\infty}^{-\infty} \Psi_a^*(-\vec{r}) O(-\vec{r}) \Psi_b(-\vec{r}) (-dx) (-dy) (-dz) \quad (2.45)\end{aligned}$$

La deuxième égalité est obtenue en changeant le signe de la variable d'intégration. Si nous désignons par  $p_a$ ,  $p_o$  et  $p_b$ <sup>‡</sup>, respectivement les parités de  $\Psi_a$ ,  $O$  et  $\Psi_b$  de sorte que :  $\Psi_a(-\vec{r}) = (-1)^{p_a} \Psi_a(\vec{r})$ ,  $O(-\vec{r}) = (-1)^{p_o} O(\vec{r})$  et  $\Psi_b(-\vec{r}) = (-1)^{p_b} \Psi_b(\vec{r})$ , nous pouvons alors écrire :

$$\langle \Psi_a | O | \Psi_b \rangle = (-1)^{p_a + p_o + p_b} \langle \Psi_a | O | \Psi_b \rangle \quad (2.46)$$

d'où la règle de parité de Laporte :

$$p_a p_o p_b = +1 \quad (2.47)$$

Ainsi nous déduisons que pour une transition E1, l'opérateur dipolaire électrique  $P_q^{(1)}$  ayant une parité impaire, les fonctions d'onde associées aux deux états de la transition doivent être de parité différente. Les transitions dipolaires électriques lient des états appartenant à des configurations différentes. Les transitions E2 peuvent être intra-configurationnelle puisque la parité de l'opérateur quadrupolaire électrique  $P_q^{(2)}$  étant paire, celles des fonctions d'onde  $\Psi_a$  et  $\Psi_b$  sont forcément identiques.

### 2.4.2 Règles de sélection en couplage $LSJ$

Les opérateurs de transition E1 et E2 ne dépendent pas des coordonnées de spin et commutent avec les opérateurs  $S^2$  et  $S_z$ . Par conséquent leurs matrices sont

<sup>‡</sup> La parité d'un moment multipolaire électrique de rang  $k$  est égale à  $(-1)^k$  et celle d'une fonction d'onde électronique est donnée par  $(-1)^{\sum_i l_i}$

diagonales en  $S$ , d'où la règle de sélection  $\Delta S = 0$  pour les deux types de transitions.

Le théorème de Wigner-Eckart (2.19) appliqué aux deux opérateurs de transition dipolaire et quadrupolaire électrique, fait apparaître le coefficient  $3-j$  de Wigner :

$$\begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & q & M'_{L'} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

pour E1 et le coefficient

$$\begin{pmatrix} L & 2 & L' \\ -M_L & q & M'_{L'} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

pour E2.

Le premier coefficient est non nul si  $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$  avec  $L + L' \geq 1$ , alors que le deuxième est non nul si  $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$  avec  $L + L' \geq 2$ .

En représentation  $LSJ$ , les éléments de matrice réduits intervenant dans les expressions des probabilités de transition E1 et E2 (voir 2.23 et 2.36) sont calculés en leur appliquant les formules de découplage suivantes [9] :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || P^{(1)} || \gamma'(L'S')J' \rangle &= \delta_{SS'} (-1)^{L+S+J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} \\ &\times \langle \gamma L || P^{(1)} || \gamma' L' \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || P^{(2)} || \gamma'(L'S')J' \rangle &= \delta_{SS'} (-1)^{L+S+J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 2 & L' \end{Bmatrix} \\ &\times \langle \gamma L || P^{(2)} || \gamma' L' \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

Les conditions de non-nullité des coefficients  $6-j$  de Wigner nous conduisent, à nouveau, aux règles de sélection sur  $L$ , mais nous imposent d'autres règles de sélection sur le nombre quantique  $J$ , à savoir :  $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$  avec  $J + J' \geq 1$

pour les transitions E1 et  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$  avec  $J + J' \geq 2$  pour les transitions E2.

Enfin, il existe une règle de sélection sur le moment angulaire orbital de l'électron actif (celui qui effectue la transition). En effet, le développement des éléments de matrice réduits  $\langle \gamma L || P^{(1)} || \gamma' L' \rangle$  et  $\langle \gamma L || P^{(2)} || \gamma' L' \rangle$  s'expriment en fonction des éléments matriciels réduits des harmoniques sphériques renormalisées  $C^{(1)}$  et  $C^{(2)}$  :

$$\langle l || C^{(1)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

$$\langle l || C^{(2)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & 2 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

Le premier (deuxième) symbole 3-j ci-dessus est nul sauf si la condition triangulaire<sup>§</sup>  $\Delta(l1l')$  ( $\Delta(l2l')$ ) est vérifiée et si la somme  $l + 1 + l'$  ( $l + 2 + l'$ ) est paire. Nous déduisons alors les règles de sélection suivantes :  $\Delta l = l' - l = \pm 1$  pour les transitions E1 et  $\Delta l = l' - l = 0, \pm 2$  pour les transitions E2.

<sup>§</sup> En algèbre des moments angulaires, la condition triangulaire  $\Delta(j_1 j_2 j_3)$  exprime les trois relations d'inégalités suivantes :  $|j_3 - j_2| \leq j_1 \leq j_3 + j_2$ ,  $|j_3 - j_1| \leq j_2 \leq j_3 + j_1$  et  $|j_2 - j_1| \leq j_3 \leq j_2 + j_1$

TAB. 2.1 – Règles de sélection

Transition E1	Transition E2
Changement de parité $\Delta l = \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1, (\text{sauf } 0 \longleftrightarrow 0)$ $\Delta J = 0, \pm 1, (\text{sauf } 0 \longleftrightarrow 0)$	Pas de changement de parité $\Delta l = 0, \pm 2, (\text{sauf } 0 \longleftrightarrow 0)$ $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, (\text{sauf } 0 \longleftrightarrow 0, 0 \longleftrightarrow 1)$ $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, (\text{sauf } 0 \longleftrightarrow 0, 0 \longleftrightarrow 1, \frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{1}{2})$

## 2.5 Durées de vie radiative

La durée de vie moyenne  $\tau$  d'un état  $|k\rangle$  est donnée par la relation :

$$\tau = \frac{1}{\sum_i A_{ki}} \quad (2.54)$$

où  $\sum_i A_{ki}$  représente la somme des probabilités d'émission spontanée de tous les modes de désexcitation possibles.

Comme il est possible de mesurer expérimentalement les durées de vie radiatives des états excités, leur conversion en forces d'oscillateur permet de les comparer aux forces d'oscillateur théoriques. Inversement à partir de ces dernières on peut déduire les durées de vie radiatives théoriques que l'on compare aux valeurs expérimentales. C'est cette dernière démarche que nous avons utilisé afin de juger la qualité de nos résultats.

# Chapitre 3

## Calculs des fonctions d'onde et des énergies de transition

### 3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les forces d'oscillateur dépendent des énergies de transition et des éléments de matrice réduits des opérateurs de transition. Toutes ces quantités dépendent des fonctions d'onde associées aux états impliqués dans la transition étudiée. Leurs calculs sont donc précédés par celui des fonctions d'onde. Nous avons utilisé l'approche non-relativiste multiconfigurationnelle Hartree-Fock combinée avec l'approximation de Breit-Pauli, dans un schéma d'interaction de configurations [3] pour évaluer les fonctions d'onde associées aux états  $LSJ$ . Dans ce chapitre nous rappelons très brièvement ces méthodes de calculs. Elles sont présentées en détails dans deux manuscrits de thèse précédemment soutenues au laboratoire [10], [11]. A partir des énergies que nous calculons à l'aide de nos fonctions d'onde, nous présentons quelques résultats sur les énergies des transitions E1 et E2 que nous comparons aux valeurs les plus précises de la littérature.



## 3.2 Méthodes de calculs des fonctions d'onde

### 3.2.1 La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock [12] est une méthode variationnelle dans laquelle on prend comme fonction d'essai, en accord avec l'approximation du champ central et le principe de Pauli, une fonction d'état de configuration  $\psi(\gamma LS)$  ou  $(\gamma LS)$  est un terme de la configuration électronique  $\gamma$  dont la forme générale est :

$$(n_1 l_1)^{\omega_1} (n_2 l_2)^{\omega_2} \dots (n_i l_i)^{\omega_i} \dots$$

où  $\omega_i$  est le nombre d'électrons dans l'orbitale  $n_i l_i$ .

Cette dernière est en général une combinaison linéaire de déterminants de Slater ayant pour éléments les spin-orbitales :

$$\phi_{nlm_l m_s} = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (3.1)$$

où  $P_{nl}(r)$ ,  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  et  $\chi_{m_s}$  sont respectivement les fonctions radiales, harmoniques sphériques et de spin. Les paramètres variationnels de la fonction d'état de configuration sont les fonctions d'onde radiales monoélectroniques.

Nous pouvons donc écrire que la fonction  $\psi(\gamma LS)$  est telle que l'énergie correspondante

$$E[\psi(\gamma LS)] = \frac{\langle \psi(\gamma LS) | H | \psi(\gamma LS) \rangle}{\langle \psi(\gamma LS) | \psi(\gamma LS) \rangle} \quad (3.2)$$

soit une quantité stationnaire pour toute variation infiniment petite de chaque fonction radiale.

Dans l'expression ci-dessus  $H$  est l'hamiltonien non-relativiste de l'atome qui s'écrit en unités atomiques :

$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Connaissant l'expression de l'énergie  $E[\psi(\gamma LS)]$  nous pouvons maintenant appliquer le principe variationnel en tenant compte des conditions d'orthonormalisation des orbitales  $nl$ . Celles-ci sont introduites dans la procédure variationnelle par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Soit  $\lambda_{ij}$  le multiplicateur de Lagrange associé à la condition d'orthonormalisation entre les fonctions radiales  $i$  et  $j$  ayant les mêmes moments angulaires électroniques  $l_i = l_j$ . En appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) &+ \sum_{i=1}^m w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r_1) dr_1 \\ &+ \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^m \delta_{l_i l_j} w_i w_j \lambda_{ij} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (3.4)$$

qui doit rester stationnaire pour toute variation infinitésimale des orbitales radiales, on obtient les équations de Hartree-Fock. Il s'agit plus précisément d'un système d'équations intégral-différentielles dont la résolution permet de déterminer les distributions radiales  $P_{n_i l_i}(r)$ , les seules inconnues dans l'expression de la fonction d'onde globale  $\Psi(\gamma LS)$ .

### 3.2.2 Au delà de Hartree-Fock - Effets de corrélation

La solution Hartree-Fock, basée sur la méthode du champ central et le principe variationnel, est une approximation à la solution exacte de l'équation de Schrödinger non-relativiste. Dans ce modèle, les électrons se meuvent indépendamment les uns des autres dans un champ électrique moyen, de symétrie sphérique, dû au noyau et aux autres électrons. En réalité, à cause de leur champ coulombien mutuel, il existe une certaine *corrélation* entre les électrons de sorte qu'ils ne sont plus indépendants les uns des autres dans leur mouvement. La correction au modèle Hartree-Fock qui tient compte du mouvement instantané des électrons est appelée

corrélation. L'écart entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock est connu sous le nom d'énergie de corrélation :

$$E^{corr} = E_{exacte} - E_{HF} . \quad (3.5)$$

L'étude de la corrélation, qui consiste donc à aller au delà de l'approximation Hartree-Fock, peut se faire par la théorie des perturbations ou par une procédure variationnelle. Parmi les méthodes variationnelles qui rendent compte des effets de corrélation, les plus fréquemment utilisées sont l'interaction de configurations (CI) et la méthode multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF).

### 3.2.3 La méthode multiconfiguration Hartree-Fock

Dans cette méthode la fonction propre  $\Psi(\gamma LS)$  d'un système poly-électronique dans l'état  $\gamma LS$  s'exprime comme une combinaison linéaire de fonctions d'états de configurations  $\psi(\gamma_i LS)$ , orthonormées et linéairement indépendantes :

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i^M c_i \psi(\gamma_i LS) \quad \text{avec} \quad \sum_i^M c_i^2 = 1 \quad (3.6)$$

où  $M$  représente le nombre de configurations.

La procédure variationnelle consiste à optimiser (minimiser) l'énergie associée à l'état  $\Psi(\gamma LS)$  simultanément par rapport aux fonctions d'onde radiales  $P_{n_i l_i}(r)$  et aux coefficients de développement  $c_i$ .

Comme pour la dérivation des équations Hartree-Fock, nous pouvons appliquer le principe variationnel à une fonctionnelle  $\mathcal{F}(\gamma LS)$  qui inclut des multiplicateurs de Lagrange pour tenir compte de toutes les contraintes d'orthogonalité et de normalisation :

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a < b} \delta_{l_a l_b} \lambda_{ab} \langle a | b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^M c_s^2 \quad (3.7)$$

où la somme sur  $a$  et  $b$  a lieu sur l'ensemble des orbitales occupées de chaque configuration.  $\lambda_{ab}$  est le paramètre de Lagrange associé à l'orthonormalisation des

fonctions radiales  $P_a(r)$  et  $P_b(r)$ , et  $\mathcal{E}$  est le paramètre de Lagrange associé à la normalisation des coefficients  $c_i$ .

La condition de stationnarité sur les coefficients  $c_i$ , appliquée à la fonctionnelle  $\mathcal{F}(\gamma LS)$ , conduit au système séculaire (3.8) :

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (3.8)$$

où les matrices  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{S}$  sont formées, respectivement, des éléments :

$$H_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | H | \psi(\gamma_j LS) \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle$$

La matrice  $\mathbf{C}$  est composée des  $M$  vecteurs orthonormés  $(c_1, c_2, \dots, c_M)^t$ , alors que  $\mathbf{E}$  est une matrice diagonale dont les éléments sont les  $M$  valeurs des énergies correspondant aux  $M$  fonctions propres issues du calcul.

Quand la condition de stationnarité est appliquée aux distributions radiales, elle conduit, comme pour la procédure Hartree-Fock, à un système d'équations intégral-différentielles. Ce dernier est couplé au système séculaire (3.8) par le biais des coefficients de développement  $c_i$ .

### 3.2.4 L'interaction de configurations

La fonction d'onde est également exprimée à l'aide du développement (3.6), mais où l'on suppose que les fonctions d'onde radiales sont connues. Dans notre cas elles ont été déterminées par la méthode multiconfiguration Hartree-Fock. Seuls les coefficients  $c_i$  sont à déterminer. Pour cela on applique le principe variationnel à la fonctionnelle énergie en imposant sa stationnarité par rapport à la variation de chaque coefficients  $c_i$ , tout en respectant la condition de normalisation de la fonction  $\Psi(\gamma LS)$ .

### 3.3 Approximation de Breit-Pauli

L'hamiltonien général d'un atome poly-électronique où l'on tient compte des effets relativistes est donné par l'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* [13] :

$$\mathcal{H}_{DCB} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_D(i) + \sum_{i<j}^N \left( \frac{1}{r_{ij}} + \mathcal{B}_{ij} \right) \quad (3.9)$$

où  $\mathcal{H}_D(i)$  est l'opérateur de Dirac mono-électronique :

$$\mathcal{H}_D(i) = c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + c^2 \beta_i - \frac{Z}{r_i} \quad (3.10)$$

où  $\boldsymbol{\alpha}_i$  et  $\beta_i$  sont les matrices de Pauli, respectivement à trois et une dimension.

$\mathcal{B}_{ij}$  est l'opérateur de Breit :

$$\mathcal{B}_{ij} = -\frac{1}{2r_{ij}} \sum_{i<j} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (3.11)$$

L'équation relativiste de *Dirac-Coulomb-Breit* est complexe, à cause notamment de la forme en spineur de rang 4 des fonctions d'onde. Cependant dans beaucoup de systèmes atomiques, comme par exemple les atomes légers où la vitesse des électrons est faible devant celle de la lumière, elle peut être réduite à sa forme non-relativiste. Dans ce cas nous obtenons l'équation ordinaire de Schrödinger, incluant les corrections relativistes jusqu'à l'ordre  $\frac{v^2}{c^2}$ , où la fonction d'onde  $\Psi$  devient simplement une fonction à deux composantes. Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir la limite non-relativiste de l'équation de Breit, il existe la transformation de Foldy-Wouthuysen [14]. Cette dernière est une application d'une série de transformations unitaires qui a pour but d'annihiler l'autre fonction d'onde à deux composantes, appelée petite composante. L'hamiltonien obtenu suivant cette approche est appelé hamiltonien de Breit-Pauli. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{BP} = \mathcal{H}_{NR} + \mathcal{H}_{NFS} + \mathcal{H}_{FS} \quad (3.12)$$

où  $\mathcal{H}_{NR}$  est l'hamiltonien non relativiste.

L'opérateur de structure non-fine  $H_{NFS}$  commute avec  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$ , respectivement les

moments cinétiques orbital et de spin. Il provoque seulement un déplacement des niveaux d'énergie caractérisés par les nombres quantiques  $L$  et  $S$ . Il s'écrit :

$$\mathcal{H}_{NFS} = \mathcal{H}_{MC} + \mathcal{H}_{D_1} + \mathcal{H}_{D_2} + \mathcal{H}_{OO} + \mathcal{H}_{SSC} \quad (3.13)$$

où le terme  $\mathcal{H}_{MC}$  représente la correction relativiste à l'énergie cinétique :

$$\mathcal{H}_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^4, \quad (3.14)$$

et les termes  $\mathcal{H}_{D_1}$  et  $\mathcal{H}_{D_2}$ , opérateurs de Darwin respectivement à un corps et deux corps,

$$\mathcal{H}_{D_1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_i} \right), \quad (3.15)$$

$$\mathcal{H}_{D_2} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i<j} \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.16)$$

représentent la correction relativiste à l'énergie potentielle.

$\mathcal{H}_{OO}$  est le terme d'interaction orbite-orbite

$$\mathcal{H}_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i)\mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right\} \quad (3.17)$$

alors que  $\mathcal{H}_{SSC}$  est le terme de contact des spins électroniques

$$\mathcal{H}_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (3.18)$$

L'opérateur  $\mathcal{H}_{FS}$ , appelé opérateur de structure fine, décrit les interactions entre les moments cinétiques de spin et orbitaux des électrons. Il ne commute pas avec  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  mais seulement avec le moment cinétique total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  et est responsable de la décomposition des termes  $LS$  en niveaux  $LSJ$ . Il s'écrit comme la somme de trois termes :

$$\mathcal{H}_{FS} = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SOO} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (3.19)$$

$\mathcal{H}_{SO}$  est l'interaction spin-orbite

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.20)$$

entre le moment magnétique de spin de l'électron  $i$  et le mouvement orbital du même électron.

$\mathcal{H}_{SOO}$  est l'interaction spin-autre-orbite

$$\mathcal{H}_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j). \quad (3.21)$$

Le premier terme représente l'interaction spin-orbite de l'électron  $i$  dans le champ d'un autre électron  $j$  alors que le deuxième terme est l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron  $j$  avec le mouvement orbital de l'électron  $i$ .

Enfin,  $\mathcal{H}_{SS}$  est l'interaction spin-spin

$$\mathcal{H}_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (3.22)$$

La constante  $\alpha$  qui apparaît dans les termes de  $\mathcal{H}_{NFS}$  et  $\mathcal{H}_{FS}$  est la constante de structure fine définie par la relation :  $\alpha \equiv v_0/c \approx 1/137$ , où  $v_0$  est la vitesse de l'électron de l'atome de l'hydrogène sur la première orbite de Bohr.

### 3.4 Espace des configurations

L'application des méthodes d'interaction de configurations et multiconfigurationnelle Hartree-Fock est précédée d'abord par la construction de l'espace de configurations comprenant l'ensemble des CSF, de mêmes parité ( $\pi \equiv (-1)^{\sum_i l_i}$ ) et symétrie  $LS$ , qui interviennent dans le développement de la fonction d'onde atomique (3.6). Dans ce travail nous avons utilisé des espaces de configuration issus des formes réduites. La théorie afférente à cette procédure, proposée par C.F. Fischer [15], est développée en détail dans le livre "The Hartree-Fock Method for Atoms" [12]. Elle est également largement présentée dans une des thèses de magister de notre laboratoire, précédemment soutenue [10].

Nous donnons ci-dessous, pour nos différentes fonctions d'onde les espaces réduits

que nous avons utilisés \* :

$$\begin{aligned}
|1s^2 \ ^1S\rangle &= 1^1S = \{1s^2 ; 2s^2 ; 3s^2 ; 4s^2 ; 2p^2 ; 3p^2 ; 4p^2 ; 3d^2 ; 4d^2 ; 4f^2 ; 5g^2\} \\
|1s2s \ ^1S\rangle &= 2^1S = \{1s2s ; 1s^2 ; 3s^2 ; 4s^2 ; 2p^2 ; 3p^2 ; 4p^2 ; 3d^2 ; 4d^2 ; 4f^2\} \\
|1s2s \ ^3S\rangle &= 2^3S = \{1s2s ; 3s4s ; 2p3p ; 4p5p ; 3d4d\} \\
|1s2p \ ^1P\rangle &= 2^1P = \{1s2p ; 2s3p ; 2p'3d ; 3d'4f\} \\
|1s2p \ ^3P\rangle &= 2^3P = \{1s2p ; 2s3p ; 3s4p ; 2p'3d ; 3d'4f\} \\
|1s3d \ ^1D\rangle &= 3^1D = \{1s3d ; 2p^2 ; 3p^2 ; 2p'4f ; 3d'^2\} \\
|1s3d \ ^3D\rangle &= 3^3D = \{1s3d ; 2s4d ; 2p3p ; 2p'4f ; 3d'4d'\} \\
|1s4f \ ^{1,3}F\rangle &= 4^{1,3}F = \{1s4f ; 2s5f ; 2p3d ; 3p4d ; 3d'4f' ; 2p'5g\} \tag{3.23}
\end{aligned}$$

Le symbole prime qui suit une orbitale  $nl$  d'une configuration donnée, indique une contrainte d'orthogonalité avec une orbitale de la même famille  $nl$ , mais appartenant à une configuration différente.

### 3.5 Programmes de calcul des fonctions d'onde

Les programmes de calcul utilisés appartiennent à la librairie MCHF-ATSP (MCHF-Atomic Structure Package) de Charlotte Froese Fischer [16]. La librairie MCHF-ATSP constituée d'un ensemble de programmes, permet de calculer les fonctions d'onde et plusieurs propriétés atomiques tels que des probabilités de transition, des déplacements isotopiques, des structures hyperfines etc...

Le calcul des fonctions d'onde se fait à l'aide des programmes NONH[17], MCHF[18] et CI[19],

\* Nous utiliserons dans la suite du document la notation spectroscopique suivante, en général adoptée pour les systèmes héliumoïdes :  $1snl \ ^{1,3}L_j = n^{1,3}L_J$



1. Le programme NONH effectue l'intégration angulaire des éléments matriciels de l'hamiltonien non relativiste pour une superposition de CSF (3.6) et produit une liste symbolique d'intégrales radiales mono-électroniques  $I$  et bi-électroniques  $F^k$ ,  $G^k$  et  $R^k$ , accompagnées de leurs coefficients angulaires de pondération.
2. Le programme MCHF utilise la liste d'intégrales de NONH pour construire la matrice de l'opérateur hamiltonien en couplage  $LS$ . Il résout numériquement les équations intégral-différentielles MCHF et détermine les coefficients de mélange  $\{c_i\}$  de la superposition de CSF ainsi que les distributions radiales  $P_{n_i l_i}(r)$  des orbitales constituant les fonctions d'état de configuration  $\psi(\gamma_i LS)$ .
3. Après avoir fixé les distributions radiales obtenues par les calculs MCHF, nous avons utilisé le programme CI pour des calculs d'interaction de configurations.

Les effets relativistes sont introduits à l'aide des corrections de Breit-Pauli. Dans ce cas,

1. Le programme BREIT [20] évalue les coefficients de pondération des intégrales  $I$ ,  $F^k$ ,  $G^k$  et  $R^k$  apparaissant dans les éléments de matrice de l'hamiltonien non-relativiste ainsi que des intégrales  $Z$ ,  $N^k$ ,  $V^k$  et  $S^k$  [21] représentant les interactions de structures fines de l'hamiltonien de Breit-Pauli.
2. Le programme CI utilise alors les fonctions radiales optimisées préalablement par MCHF ainsi que la liste d'intégrales de BREIT pour déterminer les énergies totales et les coefficients de mélange d'une superposition de CSF exprimée en couplage  $LSJ$ .

La figure (3.5) montre l'arborescence des programmes que nous avons utilisé pour le calcul des forces d'oscillateur et appartenant à la librairie ATSP.

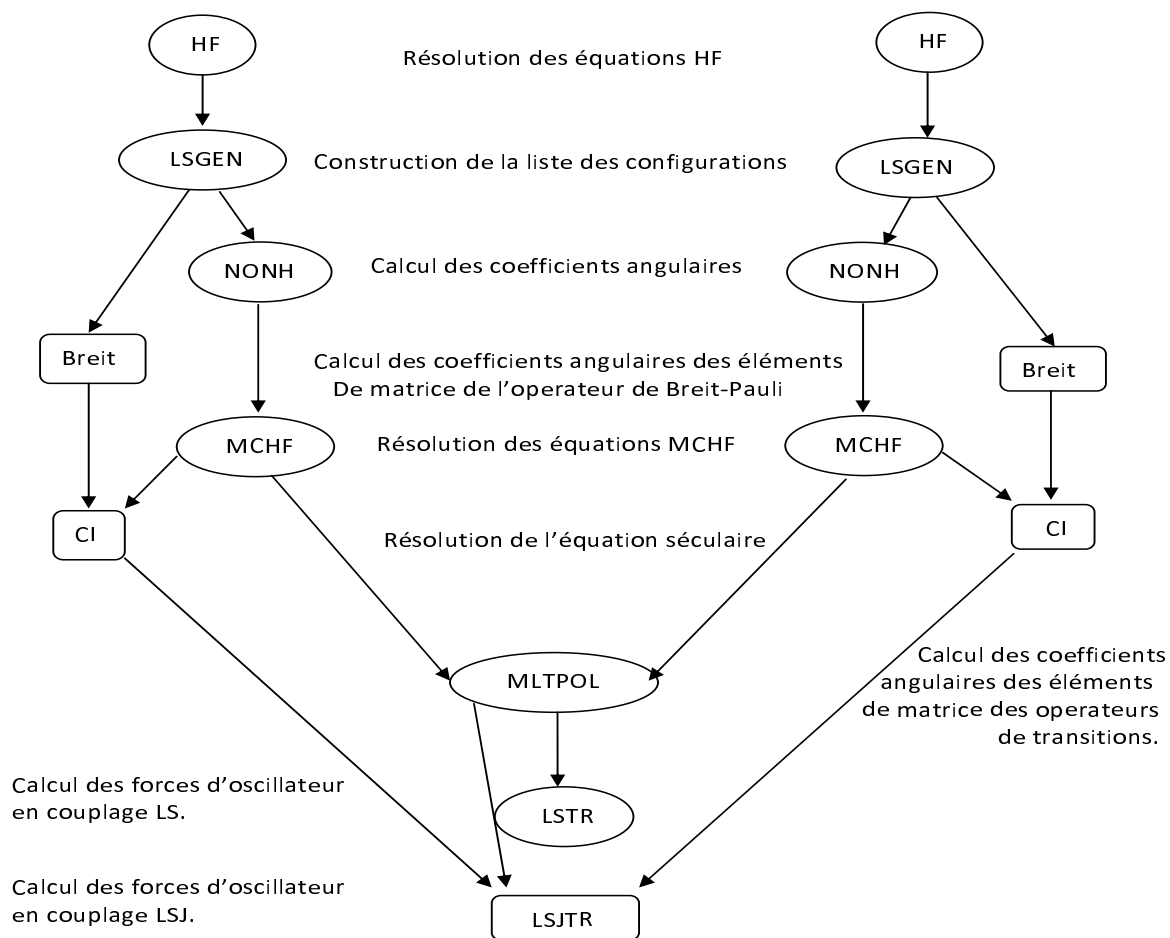


FIG. 3.1 – Programmes de calcul des forces d'oscillateur.

## 3.6 Énergies de transition

Nous présentons dans les tables (3.1) et (3.2) les énergies Hartree-Fock (HF) et multi-configurationnelles Hartree-Fock (MCHF) en unités atomiques (Hartree) des états  $1^1S$ ,  $2^{1,3}S$ ,  $2^{1,3}P$ ,  $3^1,3D$  et  $4^1,3F$  des éléments héliumoides  $2 \leq Z \leq 15$ . L'analyse de ces valeurs pour un état donné, le long de la séquence isoélectronique, montre que les effets de la corrélation électronique diminuent lorsque  $Z$  augmente. En d'autres termes l'interaction coulombienne entre les deux électrons devient négligeable devant l'interaction électrostatique entre le noyau et les deux électrons. En effet, si nous considérons par exemple l'état fondamental  $1^1S$  les valeurs tabulées nous montrent que l'écart relatif sur l'énergie est de 1.4% pour l'hélium et diminue à 0.02% pour le phosphore.

Dans la table (3.3) nous comparons nos énergies de transition non-relativistes MCHF aux mêmes énergies calculées par Cann et Thakkar [22], mais limitées aux héliumoides  $2 \leq Z \leq 10$ . Les valeurs obtenues par ces derniers sont considérées comme très précises car leurs calculs sont basés sur une approche variationnelle utilisant des développements de fonctions d'onde qui décrivent de manière très efficace la corrélation électronique. En effet, leurs fonctions d'onde construites par "Integral-Transform Method" [23] dépendent explicitement de la distance inter-électronique  $r_{12}$ . D'ailleurs, leurs résultats sont en très bon accord avec les valeurs de Drake [24] qui utilise les fonctions d'onde, bien adaptées aux atomes à deux électrons, de type Hylleraas. L'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock combinée avec les développements réduits que nous avons utilisés conduit à des résultats moins précis mais satisfaisants si l'on remarque que les écarts relatifs, pour les différentes transitions le long de la série iso-électronique varient entre  $10^{-4}$  % et  $10^{-2}$  %.

Pour tous les états impliqués dans les transitions étudiées nous avons calculé les

corrections relativistes à l'aide de l'approximation de Breit-Pauli. Nous reportons dans la table (3.4) nos longueurs d'onde (première colonne) des transitions entre états singulet jusqu'à  $n = 4$  que nous comparons avec d'autres travaux [25] (deuxième colonne). Il faut noter que dans les transitions singulet-singulet, seules les corrections relativistes de structures non-fines sont présentes. Dans la table (3.5) nous donnons pour les transitions E2, les longueur d'onde (colonne  $\lambda(a)$ ) que nous déduisons de nos calculs relativistes pour quelques héliumoïdes. Nos valeurs sont comparées à celles de Savokov *et al* (colonne  $\lambda(b)$ ). Ces derniers utilisent une méthode d'interaction de configuration relativiste [26] qui traite les effets relativistes de manière très rigoureuse. L'accord remarquable que nous obtenons avec leurs résultats permet de faire au moins une observation : l'approximation de Breit-Pauli qui est la limite non-relativiste de la théorie de Dirac vers celle de Schrödinger, est encore valable au moins jusqu'à  $Z = 13$ . L'approximation de Breit-Pauli n'est plus valable pour les ions lourds qui nécessitent un traitement purement relativiste par la théorie de Dirac.

TAB. 3.1 – Énergies HF et MCHF en unités atomiques des états  $1s^2\ ^1S$ ,  $1s2s\ ^1,3S$ ,  $1s2p\ ^1,3P$  des éléments héliumoides  $2 \leq Z \leq 15$

Element	$(1s^2)^1S$		$1s2s^1S$		$1s2s^3S$		$1s2p^1P$		$1s2p^3P$	
	HF	MCHF	HF	MCHF	HF	MCHF	HF	MCHF	HF	MCHF
He I	-2.861680	-2.903033	-2.169850	-2.145886	-2.174250	-2.175218	-2.122464	-2.123451	-2.131437	-2.132501
Li II	-7.236415	-7.279018	-5.099208	-5.040697	-5.109358	-5.110708	-4.990106	-4.992168	-5.024669	-5.026526
Be III	-13.611299	-13.654550	-9.279580	-9.184644	-9.295604	-9.297143	-9.106184	-9.108875	-9.171322	-9.173518
B IV	-21.986234	-22.029894	-14.710297	-14.578264	-14.569151	-14.733871	-14.471745	-14.474824	-14.569151	-14.571527
C V	-32.361192	-32.405121	-21.391165	-21.221728	-21.419002	-21.420727	-21.087097	-21.090437	-21.217512	-21.219998
N VI	-44.736164	-44.780284	-29.322113	-29.115106	-29.355873	-29.357651	-28.952354	-28.955877	-29.116158	-29.118717
O VII	-59.111143	-59.155487	-38.503110	-38.258433	-38.542797	-38.544616	-38.067560	-38.071219	-38.264973	-38.267585
F VIII	-75.486126	-75.530504	-48.934137	-48.643464	-48.979757	-48.981605	-48.432739	-48.436503	-48.663897	-48.666549
Ne IX	-93.861113	-93.905581	-60.615189	-60.294993	-60.666740	-60.668613	-60.047900	-60.051748	-60.312896	-60.315577
Na X	-114.236103	-114.280644	-73.546254	-73.188244	-73.603740	-73.605633	-72.913052	-72.916968	-73.211947	-73.214653
Mg XI	-136.611094	-136.655697	-87.727301	-87.331482	-87.790752	-87.792662	-87.028196	-87.032168	-87.361037	-87.363763
Al XII	-160.98608	-161.03074	-103.15838	-102.72454	-103.22777	-103.22970	-102.39334	-102.39735	-102.76015	-102.76290
Si XIII	-187.36108	-187.40578	-119.83947	-119.36793	-119.91480	-119.91674	-119.00847	-119.01253	-119.409298	-119.41205
P XIV	-215.73607	-215.78081	-137.77060	-137.26115	-137.85184	-137.85378	-136.87361	-136.87770	-137.30846	-137.31123

TAB. 3.2 – Énergies HF et MCHF en unités atomiques des états  $1s3d\ ^{1,3}D$  et  $1s4f\ ^{1,3}F$  des éléments héliumoides  $2 \leq Z \leq 15$

Element	$1s3d\ ^1D$		$1s3d\ ^3D$		$1s4f\ ^1F$		$1s4f\ ^3F$	
	HF	MCHF	HF	MCHF	HF	MCHF	HF	MCHF
He I	-2.055546	-2.055592	-2.055572	-2.055609	-2.031250	-2.031253	-2.031250	-2.031252
Li II	-4.722155	-4.722302	-4.722347	-4.722450	-4.624999	-4.625005	-4.625000	-4.625008
Be III	-8.499837	-8.500073	-8.500314	-8.500466	-8.281249	-8.281262	-8.281251	-8.281264
B IV	-13.388609	-13.388915	-13.389439	-13.389628	-12.99999	-13.000016	-13.000002	-13.000019
C V	-19.388480	-19.388840	-19.389704	-19.389919	-18.781248	-18.781268	-18.781255	-18.781273
N VI	-26.499454	-26.499858	-26.501097	-26.501333	-25.624997	-25.625020	-25.625006	-25.625028
O VII	-34.721533	-34.721973	-34.723613	-34.723865	-33.531245	-33.531271	-33.531259	-33.531282
F VIII	-44.054721	-44.055189	-44.057249	-44.057514	-42.499994	-42.500022	-42.500011	-42.500035
Ne IX	-54.499017	-54.499509	-54.502002	-54.502278	-52.531243	-52.531272	-52.531263	-52.531289
Na X	-66.054422	-66.054934	-66.057871	-66.058155	-63.624992	-63.625022	-63.625015	-63.625042
Mg XI	-78.720937	-78.721467	-78.724854	-78.725146	-75.781241	-75.781272	-75.781268	-75.781295
Al XII	-92.498562	-92.499107	-92.502951	-92.503250	-88.999989	-89.000022	-89.000020	-89.000049
Si XIII	-107.38729	-107.38785	-107.39216	-107.39246	-103.28123	-103.28127	-103.28127	-103.28130
P XIV	-123.38714	-123.38771	-123.39248	-123.39279	-118.62498	-118.62502	-118.62502	-118.62505

TAB. 3.3 – Energies non-relativistes (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de transition E1 pour  $2 \leq Z \leq 10$

Transitions	He I		Li II		Be III		B IV		C V	
	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$
$1^1S - 2^1P$	171074.87	171164.16	501866.24	501842.42	997593.93	997467.12	1658063.33	1657842.95	2483172.51	2482897.69
$2^1S - 2^1P$	4923.11	4857.18	10650.16	10430.68	16628.30	16263.57	22701.08	22220.66	28813.70	28243.18
$2^1P - 3^1D$	14891.44	14973.07	59224.14	59468.86	133607.39	134001.51	238317.71	238828.55	373440.23	374044.72
$2^3S - 2^3P$	9374,03	9232,24	18474.50	18218.96	27130.56	26818.36	35628.41	35282.67	44052.75	43685.37
$2^3P - 3^3D$	16873.53	17015.40	66731.71	66981.19	147707.69	148011.67	259384.06	259718.84	401637.67	401995.70
Transitions	N VI		O VII		F VIII		Ne IX			
	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$
$1^1S - 2^1P$	3472919.77	3472599.76	4627285.56	4626933.42	5946273.94	5945889.95	7429853.44	7429464.21		
$2^1S - 2^1P$	34945.42	34303.73	41087.03	40388.17	47234.23	46488.54	53384.47	52600.01		
$2^1P - 3^1D$	539012.84	539690.99	735049.62	735787.63	961559.64	962345.72	1218542.30	1219371.83		
$2^3S - 2^3P$	52437.74	52054.99	60798.95	60404.82	69144.91	68741.88	77480.12	77070.22		
$2^3P - 3^3D$	574427.11	574801.55	777730.00	778117.58	1011536.96	1011933.93	1275836.82	1276244.94		

(a) Ce travail

(b) [22]

TAB. 3.4 – Longueurs d’onde en ( $\text{\AA}$ ) des transitions E1 entre états singulet-singulet pour  $n = 1 - 4$ , calculées en tenant compte des corrections relativistes.

Element	$1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$		$2^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$		$2^1P_1 \rightarrow 3^1D_2$		$3^1D_2 \rightarrow 4^1F_3$	
He I	584.55	584.25	20312.	20584.	6715.2	6678.2	18708.	18 697.
C V	40.258	40.266	3454.3	3524.7	267.70	267.28	749.87	749.60
N VI	28.781	28.786	2839.5	2893.3	185.44	185.22	520.75	520.61
O VII	21.597	21.600	2402.2	2446.6	135.96	135.83	382.59	382.50
Ne IX	13.443	13.446	1821.7	1852.6	81.981	81.925	231.41	231.38
Si XIII	6.6461	6.6466	1181.4	1195.5	39.112	39.098	110.87	110.88

TAB. 3.5 – Longueurs d’onde en ( $\text{\AA}$ ) des transitions E2 pour les ions C V, N VI, O VII, Ne IX et Si XIII

Transitions	C V		N VI		O VII		Ne IX		Si XIII	
	$\lambda(a)$	$\lambda(b)$	$\lambda(a)$	$\lambda(b)$	$\lambda(a)$	$\lambda(b)$	$\lambda(a)$	$\lambda(b)$	$\lambda(a)$	$\lambda(b)$
$1^1S_0 - 3^1D_2$	34.996	34.995	249143	24.914	186.36	18.637	11.550	11.550	5.6810	5.6808
$2^1S_0 - 3^1D_2$	248.45	248.45	174.07	174.07	128.68	128.69	11.566	78.455	37.865	37.860
$2^1P_1 - 4^1F_3$	197.28	197.03	136.74	136.61	100.31	100.23	60.539	60.503	28.916	28.905
$2^3S_1 - 3^3D_3$	224.17	224.17	159.37	159.33	119.06	119.06	73.697	73.697	36.188	36.187
$2^3S_1 - 3^3D_2$	224.17	224.18	159.33	159.33	119.05	119.07	73.704	73.705	36.195	36.198
$2^3S_1 - 3^3D_1$	224.18	224.18	159.33	159.33	119.06	119.07	73.707	73.707	36.199	36.198
$2^3P_2 - 4^3F_4$	186.81	-	130.39	-	96.179	-	58.510	-	28.224	-
$2^3P_2 - 4^3F_3$	186.82	186.69	130.39	130.34	96.180	96.151	58.511	58.505	28.225	28.227
$2^3P_1 - 4^3F_3$	186.77	186.65	130.34	130.29	96.130	96.101	58.459	58.452	28.171	28.171
$2^3P_2 - 4^3F_2$	186.82	186.69	130.39	130.34	96.180	96.151	58.511	58.504	28.225	28.227
$2^3P_1 - 4^3F_2$	186.77	186.65	130.34	130.29	96.130	96.100	58.460	58.451	28.172	28.171
$2^3P_0 - 4^3F_2$	186.78	186.65	130.34	130.29	96.125	96.095	58.449	58.441	28.155	28.156

(a) Ce travail

(b) Savukov et *al* [25]



# Chapitre 4

## Forces d'oscillateur dipolaires et quadrupolaires électriques dans la séquence iso-électrique de l'hélium

### 4.1 Introduction

Dans le chapitre 1, suite à l'étude de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes, nous avons mis en évidence trois types de transitions, dipolaire électrique (E1), quadrupolaire électrique (E2) et dipolaire magnétique (M1). En négligeant les termes d'ordre supérieur dans le développement de l'hamiltonien d'interaction (équation 1.38), nous avons éliminé les processus de transitions multiphotoniques électriques (nE1), magnétiques (nM1) (n est le nombre de photons impliqués), multipolaires électriques  $E_k$  ( $k > 2$ ) et multipolaires magnétiques  $M_k$  ( $k \geq 2$ .) La figure (4.1) représente le diagramme des niveaux d'énergie  $J$  associés aux états que nous avons étudiés dans ce travail \*. Nous indiquons également toutes les transitions E1 et E2 possibles entre ces états ainsi qu'une

\* Le diagramme de la figure (4.1) est certainement valable pour l'hélium mais pas forcément pour tous les héliumoides.

transition M1 et une transition M2. Il faut noter que les transitions M2 sont rarement observables alors que les transitions M1 les plus probables sont celles qui se produisent entre niveaux de structure fine. Dans les systèmes héliumoides la transition M1 ( $1s^2$ )  $^1S \rightarrow (1s2s)$   $^3S$  possède une grande importance en astrophysique [27]. Mais le calcul de sa probabilité d'émission spontanée est très complexe en raison de son caractère purement relativiste [28], [29]. C'est pourquoi nous avons limité notre étude aux transitions E1 et E2.

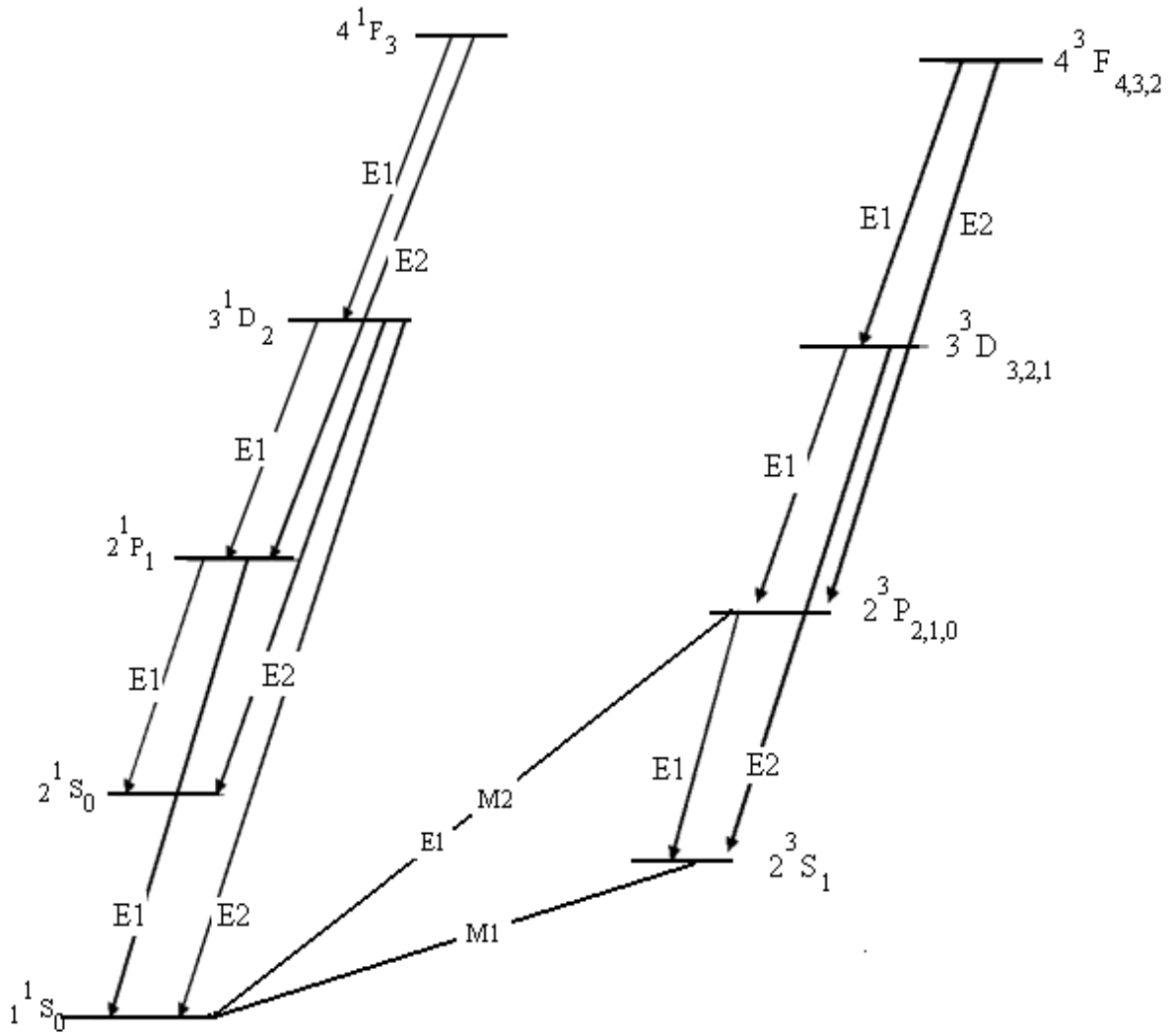


FIG. 4.1 – Diagramme des niveaux d'énergie de l'hélium

Nous présentons dans ce chapitre tous nos résultats de calculs de forces d'oscilla-

teur E1 et E2, ainsi que les grandeurs qui leur sont associées comme les probabilités de transitions et les durées de vie radiatives.

## 4.2 Forces d'oscillateur dipolaires électriques

Les forces d'oscillateur dipolaires et quadrupolaires électriques ont été calculées dans les formes longueur et vitesse. Nous avons utilisé pour cela les programmes de la librairie "Atomic Structure Package" (ATSP) de C.F. Fischer et *al* [30]. Ces programmes utilisent les fonctions d'onde radiales numériques provenant des calculs MCHF.

Nos forces d'oscillateur ont été obtenues en utilisant systématiquement les différences d'énergie calculées. Nous présentons dans la table (4.1) les forces d'oscillateur, longueur et vitesse, que nous avons obtenues à l'aide de fonction d'onde Hartree-Fock et MCHF pour toutes les transitions E1 entre  $n = 1 - 4$  de l'atome d'hélium. L'analyse des résultats de la table (4.1) montre que l'accord entre les deux formalismes est évident dans l'approche MCHF. Au niveau Hartree-Fock le désaccord est particulièrement important pour la transition impliquant l'état  $2^1S$ . En effet comme cet état n'est pas l'état le plus bas de sa symétrie, il est très mal décrit par une approche monoconfigurationnelle étant donné le manque d'orthogonalité à l'état fondamental (Théorème de Hylleraas-Undheim-MacDonald [3]). L'introduction de l'état  $1^1S$  par le biais de l'approche multiconfigurationnelle améliore complètement le résultat et rend l'accord très satisfaisant.

Dans les tables (4.3) et (4.4) nous donnons toutes les forces d'oscillateur, formes longueur et vitesse, des transitions E1 qui se produisent entre les états  $n = 1$  et  $n = 4$  (voir la note de bas de page du paragraphe (3.4) pour la signification de  $n$ ) pour  $3 \leq Z \leq 15$ . Dans la table (4.5) nous comparons nos forces d'oscillateur non-relativistes (colonne  $f(a)$ ) avec celles de Cann et *al* [22] (colonne  $f(b)$ ). Nous

rappelons que ces derniers ont utilisé des fonctions d'onde de très grande qualité (voir paragraphe 3.6), ce qui confère aux valeurs de leurs forces d'oscillateur une grande fiabilité. L'analyse des écarts relatifs des deux valeurs, pour une transition donnée, montre qu'il diminue le long de la séquence isoélectronique. Il est par exemple, dans le cas de la transition  $1^1S \rightarrow 2^1P$ , de 1.22% 0.38% et 0.10%, respectivement pour He I, C V et Ne IX. En effet, lorsque  $Z$  augmente les effets de corrélation ont tendance à diminuer. Notre modèle de corrélation, combinant l'approche multiconfigurationnelle avec la méthode des espaces réduits peut être considéré comme très satisfaisant.

TAB. 4.1 – Forces d'oscillateur Hartree-Fock ( $f_{HF}$ ) et MCHF ( $f_{MCHF}$ ), formes longueur et vitesse, des transitions dipolaires électriques entre les états  $n = 1 - 4$  de l'He.

Transition(E1)	$f_{HF}$		$f_{MCHF}$	
	Longueur	Vitesse	Longueur	Vitesse
$1^1S \rightarrow 2^1P$	0.24479	0.25255	0.27279	0.27294
$2^1S \rightarrow 2^1P$	0.67391	1.22574	0.38451	0.44719
$2^3S \rightarrow 2^3P$	0.56313	0.60505	0.54988	0.54912
$2^1P \rightarrow 3^1D$	0.72400	0.72530	0.71581	0.71957
$2^3P \rightarrow 3^3D$	0.62341	0.62342	0.71581	0.71957
$3^1D \rightarrow 4^1F$	1,01796	1,01797	1.01614	1.01294
$3^3D \rightarrow 4^3F$	1.01672	1.01671	1.01524	1.01836

Nous avons repris tous les calculs précédents, mais en couplage  $LSJ$ . Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent les corrections relativistes ont été évaluées à l'aide de l'approximation de Breit-Pauli. Nous reportons dans la table (4.6) les forces d'oscillateur, les forces de raie et aussi les probabilités d'émission

spontanée, dans l'hélium, que nous comparons aux valeurs affichées par le site web du NIST <sup>†</sup>. Parmi ces dernières, certaines sont expérimentales alors que les autres sont théoriques. Dans les deux cas, elles sont en accord avec nos valeurs. Les tables (4.7), (4.8) et (4.9) affichent les énergies de transition ainsi que les forces d'oscillateur de toutes les transitions précédemment étudiées mais issues cette fois-ci du couplage  $LSJ$ .

Les énergies de transitions relativistes ainsi que les forces d'oscillateur pondérées par le degré de dégénérescence du niveau inférieur ( $gf$ ) de Si XIII sont données dans la table (4.2). Nos résultats (1<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> colonnes ) sont comparés aux valeurs disponibles dans la littérature. Dans les 2<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> colonnes nous donnons les résultats de la référence [31]. Ces auteurs ont utilisés des fonctions d'onde calculées aussi à l'aide de la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock. Seulement la construction de l'espace actif n'est pas précisé dans l'article publié. Nous remarquons un désaccord total sur la valeur de l'énergie et force d'oscillateur de la transition  $2^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$ . En revanche notre valeur est en très bon accord avec la valeur publiée par le NIST et la référence [32]. Les colonnes 3 et 6 contiennent les valeurs obtenues par d'autres auteurs [33], [32] et [34].

<sup>†</sup> National Institute of Standards and Technology

TAB. 4.2 – Énergies et forces d'oscillateur E1 pour Si XIII.

Transition	$\Delta E(cm^{-1})$			gf		
$1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$	15046225	15037433.24	15042118 <sup>a</sup>	0.7558	0.749	0.796 <sup>a</sup>
$2^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$	84645.70	54728.87	83287 <sup>b</sup>	0.0412	0.0264	0.04 <sup>d</sup>
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$	122939.14	113043.39	122743 <sup>c</sup>	0.0960	0.0886	0.058 <sup>d</sup>
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_1$	116223.61	106332.71	115600 <sup>b</sup>	0.0544	0.0497	0.054 <sup>d</sup>
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_0$	114112.70	104726.65	113809 <sup>c</sup>	0.0178	0.0163	0.054 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> - [33]

<sup>b</sup> - NIST

<sup>c</sup> - [34]

<sup>d</sup> - [32]

TAB. 4.3 – Énergies de transition en ua et forces d'oscillateur E1 en couplage  $LS$  pour  $3 \leq Z \leq 15$

Elément	$2^1S \rightarrow 2^1P$			$2^3S \rightarrow 2^3P$			$1^1S \rightarrow 2^1P$		
	$\Delta E$	$gf_l$	$gf_v$	$\Delta E$	$gf_l$	$gf_v$	$\Delta E$	$gf_l$	$gf_v$
Li II	2.286850	0.45264	0.45145	0.048530	0.21850	0.24763	0.084182	0.93925	0.93739
Be III	4.545684	0.54839	0.54708	0.075769	0.15261	0.16799	0.123624	0.64786	0.64742
B IV	7.555069	0.60652	0.6053	0.103439	0.11724	0.12630	0.162343	0.49315	0.49343
C V	11.31468	0.64526	0.64426	0.131291	0.09518	0.10094	0.200728	0.39774	0.39836
N VI	15.82441	0.67280	0.67195	0.159229	0.08010	0.08397	0.238933	0.33314	0.33392
O VII	21.08419	0.69334	0.69262	0.187213	0.06914	0.07185	0.277030	0.28653	0.28739
F VIII	27.09400	0.70924	0.70861	0.215221	0.06082	0.06278	0.315057	0.25134	0.25223
Ne IX	33.85383	0.72190	0.72135	0.243244	0.05428	0.05573	0.353035	0.22384	0.22472
Na X	41.36368	0.73221	0.73173	0.271276	0.04902	0.05010	0.390980	0.20175	0.20175
Mg XI	49.62353	0.74077	0.74034	0.299314	0.04468	0.04550	0.428899	0.18362	0.18448
Al XII	58.63338	0.74798	0.74760	0.327186	0.04103	0.04165	0.466798	0.16849	0.16931
Si XIII	68.39325	0.75415	0.75380	0.355398	0.03796	0.03844	0.504683	0.15565	0.15645
P XIV	78.90311	0.75948	0.75916	0.383443	0.03531	0.03567	0.542556	0.14463	0.14540

TAB. 4.4 – Énergies de transition en ua et Forces d'oscillateur E1 en couplage  $LS$  pour  $3 \leq Z \leq 15$

Elément	$2^1P \rightarrow 3^1D$			$2^3P \rightarrow 3^3D$			$3^1D \rightarrow 4^1F$			$3^3D \rightarrow 4^3F$		
	$\Delta E$	$gf_i$	$gf_v$	$\Delta E$	$gf_i$	$gf_v$	$\Delta E$	$gf_i$	$gf_v$	$\Delta E$	$gf_i$	$gf_v$
Li II	0.269866	2.15011	2.14434	0.304076	5.65789	5.64357	0.097298	5.09058	5.09017	0.097442	15.2217	15.2581
Be III	0.608802	2.13824	2.12764	0.673052	5.77918	5.76268	0.218811	5.08757	5.07616	0.219203	15.2230	15.2496
B IV	1.085909	2.12825	2.11662	1.181899	5.86556	5.84931	0.388899	5.08663	5.07220	0.389609	15.2260	15.2448
C V	1.701597	2.12091	2.10945	1.830080	5.92724	5.91190	0.607572	5.08722	5.07285	0.608646	15.2293	15.2445
N VI	2.456020	2.11552	2.10462	2.617385	5.97285	5.95856	0.874838	5.08760	5.07439	0.876305	15.2322	15.2452
O VII	3.349247	2.11148	2.10124	3.543720	6.00776	5.99450	1.190701	5.08783	5.07586	1.192584	15.2348	15.2461
F VIII	4.381315	2.10837	2.09879	4.609035	6.03527	6.02295	0.555167	5.08797	5.07697	1.557479	15.2370	15.2471
Ne IX	5.552240	2.10592	2.09695	5.813299	6.05747	6.04599	1.968237	5.08806	5.07772	1.970989	15.2390	15.2480
Na X	6.862032	2.10395	2.09554	7.156498	6.07575	6.06502	2.940195	5.08817	5.07970	2.943851	15.2421	15.2497
Mg XI	8.310702	2.10233	2.09443	8.638617	6.09105	6.08099	2.940195	5.08817	5.07970	2.943851	15.2421	15.2497
Al XII	9.898249	2.10099	2.09354	10.25965	6.10405	6.09458	3.499086	5.08817	5.07979	3.503202	15.2434	15.2504
Si XIII	11.62468	2.09986	2.09282	12.01959	6.11521	6.10628	4.106584	5.08819	5.08052	4.111165	15.2446	15.2510
P XIV	13.48999	2.09889	2.09223	13.91843	6.12491	6.11646	4.762692	5.08819	5.08111	4.767740	15.2456	15.2516



TAB. 4.5 – Forces d’oscillateur E1 en couplage  $LS$  pour  $2 \leq Z \leq 10$  : comparaison avec d’autres travaux.

Transitions	He I		Li II		Be III		B IV		C V	
	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$
$1^1S - 2^1P$	0.27279	0.27617	0.45264	0.45662	0.54838	0.55155	0.60652	0.60891	0.64525	0.64706
$2^1S - 2^1P$	0.38451	0.37648	0.21849	0.21258	0.15261	0.14856	0.11724	0.11437	0.09518	0.09305
$2^1P - 3^1D$	0.71581	0.71017	0.7167	0.71161	0.71274	0.70879	0.7094	0.70633	0.70697	0.70449
$2^3S - 2^3P$	0.54988	0.5391	0.31308	0.30794	0.21592	0.21313	0.16438	0.16262	0.13257	0.13138
$2^3P - 3^3D$	0.61686	0.61024	0.62865	0.62465	0.64213	0.63912	0.65858	0.65647	0.65858	0.65647
Transitions	N VI		O VII		F VIII		Ne IX			
	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$	$f(a)$	$f(b)$
$1^1S - 2^1P$	0.67279	0.67419	0.69334	0.69444	0.70923	0.71013	0.72189	0.72262		
$2^1S - 2^1P$	0.08010	0.07848	0.06914	0.06786	0.06082	0.05978	0.05428	0.05343		
$2^1P - 3^1D$	0.70517	0.70313	0.70382	0.70210	0.70279	0.70130	0.70197	0.70067		
$2^3S - 2^3P$	0.11104	0.11017	0.09551	0.09485	0.08378	0.08326	0.07461	0.07419		
$2^3P - 3^3D$	0.66365	0.66180	0.66752	0.66588	0.67058	0.66909	0.67305	0.67169		

(a) Ce travail

(b) [22]

TAB. 4.6 – Énergies de transition, forces d'oscillateur, forces de raie et probabilités de transition E1 en couplage  $LSJ$  dans l'He.

Transitions	$\Delta E(\text{au})$	gf	S(au)	$A(10^8/s)$	
$1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$	0.77956643	0.27274	0.524897	17.747	17.99 *
$2^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$	0.02243435	0.38444	25.70921	0.0207	0.0197
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$	0.04272483	0.91645	32.18145	0.1075	0.1022
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_1$	0.04272543	0.54988	19.30886	0.1075	0.1022
$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_0$	0.04273016	0.18331	6.436284	0.1075	0.1022
$2^1P_1 \rightarrow 3^1D_2$	0.06786063	2.14703	47.46761	0.6352	0.638
$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_3$	0.07689270	2.59035	50.54163	0.7028	0.706
$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_2$	0.07689273	0.46256	9.025292	0.1757	0.176
$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_1$	0.07689290	0.03084	0.601686	0.0195	0.0196
$2^3P_1 \rightarrow 3^3D_2$	0.07689210	1.38768	27.07588	0.5271	0.529
$2^3P_1 \rightarrow 3^3D_1$	0.07689230	0.46256	9.025292	0.2928	0.294
$2^3P_0 \rightarrow 3^3D_1$	0.07688760	0.61671	12.03372	0.3904	0.392
$3^1D_2 \rightarrow 4^1F_3$	0.02433962	5.07971	313.1129	0.1381	0.138
$3^3D_3 \rightarrow 4^3F_4$	0.02435724	6.52545	401.9373	0.1382	0.139
$3^3D_3 \rightarrow 4^3F_3$	0.02435724	0.56393	34.73533	0.0154	0.0155
$3^3D_2 \rightarrow 4^3F_3$	0.02435723	4.51142	277.8826	0.1228	0.124
$3^3D_3 \rightarrow 4^4F_2$	0.02435728	0.01611	0.992438	0.0006	0.000612
$3^3D_2 \rightarrow 4^3F_2$	0.02435727	0.56393	34.73533	0.0215	0.0217
$3^3D_1 \rightarrow 4^3F_2$	0.02435707	3.04519	187.5708	0.1161	0.117

\* Les valeurs de cette colonne sont tirées  
du National Institute of Standards and Technology (NIST)

TAB. 4.7 – Énergies de transition en (ua)et forces d'oscillateur E1 en couplage  $LSJ$  pour  $3 \leq Z \leq 15$ 

Elément	$1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$		$2^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$		$2^1P_1 \rightarrow 3^1D_2$		$3^1D_2 \rightarrow 4^1F_3$		$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$		$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_1$		$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_0$	
	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf
Li II	2.28689	0.45259	0.04854	0.21852	0.26988	2.14992	0.09730	5.09001	0.84247	0.52213	0.08424	0.31325	0.08426	0.10445
Be III	4.54606	0.54836	0.07584	0.15275	0.60887	2.13819	0.21882	5.08713	0.12387	0.36060	0.12381	0.2163	0.12387	0.07212
B IV	7.55641	0.60656	0.10368	0.11753	1.08611	2.12841	0.38893	5.08644	0.16303	0.27510	0.16280	0.16482	0.16288	0.05497
C V	11.3181	0.64537	0.13191	0.09564	1.70208	2.12129	0.60764	5.08725	0.20226	0.22263	0.20166	0.13318	0.20172	0.04441
N VI	15.8316	0.67301	0.16047	0.08074	2.45703	2.11619	0.87498	5.08790	0.24192	0.18737	0.24063	0.11182	0.24059	0.03727
O VII	21.0977	0.69369	0.18968	0.07008	3.35114	2.11247	1.19096	5.08846	0.28232	0.16221	0.27987	0.09648	0.27960	0.03213
F VIII	27.1173	0.70975	0.21948	0.06206	4.38455	2.10974	1.55560	5.08896	0.32379	0.14349	0.31954	0.08497	0.31882	0.02826
Ne IX	33.8912	0.72259	0.25012	0.05586	5.55743	2.10771	1.96894	5.08943	0.36666	0.12914	0.35978	0.07603	0.35831	0.02524
Na X	41.4208	0.73311	0.28180	0.05096	6.86997	2.10621	2.43098	5.08993	0.41130	0.11790	0.40074	0.06892	0.39812	0.02282
Mg XI	49.7073	0.74190	0.31478	0.04704	8.32236	2.10511	2.94176	5.09047	0.45813	0.10896	0.44258	0.06315	0.43830	0.02085
Al XII	58.7521	0.74937	0.34938	0.04387	9.91479	2.10433	3.50130	5.09099	0.50759	0.10177	0.48546	0.05840	0.47889	0.01920
Si XIII	68.5569	0.75582	0.38568	0.04126	11.6475	2.10382	4.10964	5.09158	0.56016	0.09597	0.52956	0.05444	0.51995	0.01782
P XIV	7.91233	0.76146	0.42420	0.03913	13.5208	2.10352	4.76680	5.09220	0.61638	0.09127	0.57509	0.05110	0.56149	0.01663

TAB. 4.8 – Énergies de transition en (ua)et forces d'oscillateur E1 en couplage  $LSJ$  pour  $3 \leq Z \leq 15$ 

Elément	$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_3$		$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_2$		$2^3P_1 \rightarrow 3^3D_2$		$2^3P_2 \rightarrow 3^3D_1$		$2^3P_1 \rightarrow 3^3D_1$		$2^3P_0 \rightarrow 3^3D_1$	
	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf	$\Delta E$	gf
Li II	0.304085	2.640074	0.304085	0.4714407	0.304086	1.414359	0.304093	0.031429	0.304094	0.471454	0.304069	0.628554
Be III	0.673095	2.696783	0.673090	0.481565	0.673155	1.444831	0.673092	0.032104	0.673156	0.481611	0.673100	0.642095
B IV	1.182026	2.737260	1.182008	0.488789	1.182240	1.466654	1.182008	0.032585	1.182240	0.488884	1.182160	0.651802
C V	1.830370	2.766196	1.830323	0.493951	1.830926	1.482339	1.830314	0.032929	1.830917	0.494111	1.830853	0.658791
N VI	2.617961	2.787672	2.617858	0.497779	2.435438	1.494075	2.617829	0.033185	2.619123	0.498019	2.619158	0.664034
O VII	3.544751	2.804179	3.544554	0.500718	3.547005	1.503194	3.544486	0.033380	3.546937	0.501054	3.547212	0.668124
F VIII	4.610747	2.817261	4.610402	0.50304	4.614646	1.510522	4.610266	0.033535	4.614510	0.503492	4.615239	0.6714294
Ne IX	5.815983	2.827882	5.815421	0.50493	5.822291	1.51657	5.815179	0.03366	5.822049	0.50550	5.823529	0.67417
Na X	7.160514	2.836708	7.159644	0.50649	7.170199	1.52172	7.159247	0.03376	7.169802	0.50721	7.172429	0.67652
Mg XI	8.644408	2.844170	8.643120	0.50781	8.658669	1.52617	8.642504	0.03385	8.658052	0.50868	8.662332	0.67858
Al XII	10.267748	2.85058	10.265905	0.50894	10.288034	1.53011	10.264992	0.03392	10.287120	0.50999	10.293684	0.68042
Si XIII	12.030622	2.856168	12.028063	0.509921	12.058662	1.533655	12.026757	0.033991	12.057355	0.511163	12.066974	0.682093
P XIV	13.933132	2.861097	13.929665	0.510783	13.970955	1.536890	13.927853	0.034047	13.969143	0.512230	13.982736	0.683638

TAB. 4.9 – Énergies de transition et forces d'oscillateur E1 en couplage  $LSJ$  pour  $3 \leq Z \leq 15$ 

Elément	$3^3D_3 \rightarrow 4^3F_4$		$3^3D_3 \rightarrow 4^3F_3$		$3^3D_2 \rightarrow 4^3F_3$		$3^3D_3 \rightarrow 4^3F_2$		$3^3D_2 \rightarrow 4^3F_2$		$3^3D_1 \rightarrow 4^3F_2$	
	$\Delta E(\text{au})$	gf	$\Delta E(\text{au})$	gf	$\Delta E(\text{au})$	gf	$\Delta E(\text{au})$	gf	$\Delta E(\text{au})$	gf	$\Delta E(\text{au})$	gf
Li II	0.097443	6.522783	0.097442	0.563696	0.097443	4.509605	0.097443	0.016105	0.097443	0.563701	0.097442	3.043955
Be III	0.219209	6.523505	0.219208	0.563757	0.219213	4.510160	0.219208	0.016107	0.219213	0.563770	0.219211	3.044335
B IV	0.389628	6.525056	0.389624	0.563888	0.3896426	4.511317	0.3896240	0.016111	0.3896418	0.563913	0.3896420	3.045134
C V	0.608690	6.526631	0.608681	0.564021	0.608728	4.512521	0.608677	0.016115	0.608725	0.564062	0.608733	3.045977
N VI	0.876394	6.528125	0.876374	0.564146	0.876477	4.513697	0.876365	0.016118	0.876468	0.564206	0.876497	3.046814
O VII	1.192745	6.529481	1.192707	0.564258	1.192903	4.5148085	1.192687	0.0161214	1.192884	0.5643419	1.192953	3.0476199
F VIII	1.557749	6.530720	1.557681	0.564359	1.558026	4.515867	1.557645	0.016124	1.557989	0.564470	1.558125	3.048404
Ne IX	1.971415	6.531836	1.971304	0.564448	1.971866	4.516870	1.971241	0.016126	1.971803	0.564591	1.972045	3.049163
Na X	2.433753	6.532889	2.433582	0.564531	2.434451	4.517859	2.433481	0.016128	2.434350	0.564709	2.434747	3.049925
Mg XI	2.944778	6.533875	2.944523	0.5646072	2.945811	4.5188312	2.944369	0.0161308	2.945657	0.5648244	2.946273	3.0506881
Al XII	3.504502	6.534811	3.50413	0.564678	3.505980	4.519798	3.503911	0.016132	3.505754	0.564938	3.506668	3.051460
Si XIII	4.112942	6.535712	4.112434	0.564745	4.114994	4.520770	4.112114	0.016134	4.114674	0.565052	4.115980	3.052249
P XIV	4.770114	6.536589	4.769426	0.564809	4.772893	4.521754	4.768985	0.016135	4.772452	0.565167	4.774264	3.053059

### 4.3 Forces d'oscillateur quadrupolaires électriques

Les forces d'oscillateur quadrupolaires électriques sont beaucoup plus faibles que les forces E1, d'où la difficulté d'observer expérimentalement les transitions E2 dans les laboratoires. Leur présence par contre étant remarquée dans les spectres stellaires, une bonne interprétation de ces derniers par les modèles astrophysiques requiert en général la connaissance des probabilités de transition. Cependant, notre recherche bibliographique nous a montré qu'il existe peu de publications sur les transitions E2 dans les héliumoïdes.

Nous présentons dans la table (4.10) nos valeurs des forces d'oscillateur  $gf$  (forme longueur) et de probabilités d'émission spontanée  $A^{E2}$  des différentes transitions E2 se produisant entre  $n = 1$  et  $n = 4$  dans l'hélium, en l'absence d'effets relativistes. Dans la dernière colonne de la même table nous donnons les valeurs calculées par Godefroid et Verhagen [35] à l'aide du même formalisme. Nous constatons un bon accord entre les deux résultats.

Dans la table (4.11) nous reportons les mêmes résultats pour l'ensemble des héliumoïdes  $3 \leq Z \leq 15$ .

Dans la table (3.5) nous avons comparé nos longueurs d'onde des différentes transitions E2 en couplage  $LSJ$  avec celles de Savukov et *al* [25] pour les héliumoïdes C V, N VI, O VII, Ne IX et Si XII. Les mêmes auteurs ont également publié les probabilités d'émission spontanée  $A^{E2}$  des transitions. Connaissant leurs longueurs d'onde, nous avons déduit leurs forces d'oscillateur  $gf^{E2}$  à partir de la formule (2.41). Leurs valeurs  $gf^{E2}$  ainsi que les nôtres sont présentées dans la table (4.12). Nous remarquons un bon accord pour l'ensemble des transitions sauf pour  $2^1P_1 \rightarrow 4^1F_3$ ,  $2^3P_1 \rightarrow 4^3F_3$  et  $2^3P_2 \rightarrow 4^3F_3$ . Le désaccord se traduit par des rapports entre les deux valeurs de l'ordre de 1.6 pour les quatre éléments N VI, O VII, Ne IX et Si XII, alors qu'il est de 2.8 pour C V. Comme ces auteurs ne

donnent pas les valeurs de leurs forces de raie, nous n'avons pas trouvé de réponse à ce désaccord.

TAB. 4.10 – Énergies de transition en (ua), forces d'oscillateur ( $gf$ ) et probabilités d'émission spontanée ( $A^{E2}$ ) dans l'hélium

Transitions	$\Delta E$	$gf(10^{-5})$	$A(10^4/s)$	$gf(10^{-5})$ [35]
$1^1S \rightarrow 3^1D$	0.8474411	0.02783	0.1283761	0.0280
$2^1S \rightarrow 3^1D$	0.0902941	0.19489	0.0102079	0.1948
$2^3S \rightarrow 3^3D$	0.1196091	0.60911	0.0186602	0.6093
$2^1P \rightarrow 4^1F$	0.0921993	0.15987	0.0062361	0.1581
$2^3P \rightarrow 4^3F$	0.1012488	0.39167	0.0061414	0.3871

TAB. 4.11 – Énergies de transition en ua et forces d'oscillateur quadrupolaires électriques pour  $3 \leq Z \leq 15$

Elément	$1^1S \rightarrow 3^1D$		$2^1S \rightarrow 3^1D$		$2^1P \rightarrow 4^1F$		$2^3S \rightarrow 3^3D$		$2^3P \rightarrow 4^3F$	
	$\Delta E$	$gf$	$\Delta E$	$gf$	$\Delta E$	$gf$	$\Delta E$	$gf$	$\Delta E$	$gf$
Li II	2.556716	0.19550	0.318395	0.72858	0.367163	0.64629	0.388259	2.39568	0.415175	1.60278
Be III	5.154486	0.54025	0.684574	1.58837	0.827613	1.43893	0.796676	5.21602	0.892255	3.70630
B IV	8.640979	1.06843	1.189348	2.77578	1.474814	2.53735	1.344243	9.03947	1.571509	6.71927
C V	13.01628	1.78198	1.832887	4.29160	2.309168	3.94399	2.030808	13.8575	2.438725	10.6469
N VI	18.28043	2.68169	2.615248	6.13622	3.330857	5.65664	2.856318	19.6670	3.493690	15.4914
O VII	24.43344	3.76795	3.536460	8.30983	4.539948	7.67537	3.820750	26.4664	4.736304	21.2537
F VIII	31.47532	5.04099	4.596535	10.8126	5.936481	10.0003	4.924091	34.2552	6.166515	27.9344
Ne IX	39.40607	6.50094	5.795483	13.6445	7.520476	12.6314	6.166335	43.0327	7.784289	35.5337
Na X	48.22571	8.14787	7.133309	16.8056	9.291945	15.5687	7.547477	52.7989	9.589611	44.0518
Mg XI	57.93423	9.98185	8.610015	20.2960	11.25090	18.8124	9.067515	63.5536	11.58247	53.4890
Al XII	68.53164	12.0029	10.22543	24.1149	13.39733	22.3624	10.72645	75.2966	13.76285	63.8452
Si XIII	80.01793	14.2111	11.98008	28.2646	15.73126	26.2187	12.52427	88.0279	16.13075	75.1206
P XIV	92.39310	16.6064	13.87343	32.7429	18.25268	30.3814	14.46099	10.1747	18.68617	87.3152



TAB. 4.12 – Forces d'oscillateur E2 en  $10^{-5}$  en couplage  $LSJ$

transitions	C V		N VI		O VII		Ne IX		Si XIII	
$1^1S_0 \rightarrow 3^1D_2$	1.7832	1.7776	2.6847	2.6592	3.7743	3.7049	6.5209	6.1991	14.309	12.059
$2^1S_0 \rightarrow 3^1D_2$	4.2985	4.2774	6.1512	6.0896	8.3396	8.1862	13.729	13.076	28.646	24.283
$2^1P_1 \rightarrow 4^1F_3$	3.9458	1.4007	5.6612	3.5332	7.6846	4.7138	12.658	7.6566	26.344	16.301
$2^3S_1 \rightarrow 3^3D_1$	2.7780	2.7713	3.9467	3.9335	5.3174	5.2946	8.6700	8.6109	17.868	17.627
$2^3S_1 \rightarrow 3^3D_2$	4.6302	4.5999	6.5780	6.5006	8.8628	8.6852	14.452	13.739	29.790	25.204
$2^3S_1 \rightarrow 3^3D_3$	6.4827	6.4657	9.2103	9.1809	12.410	12.355	20.238	20.098	41.731	41.146
$2^3P_0 \rightarrow 4^3F_2$	1.1839	1.1809	1.7238	1.7179	2.3668	2.3563	3.9646	3.9351	8.4267	8.2901
$2^3P_1 \rightarrow 4^3F_2$	1.1840	1.1809	1.7237	1.7179	2.3664	2.3559	3.9624	3.9338	16.182	8.2633
$2^3P_2 \rightarrow 4^3F_2$	0.1690	0.1687	0.2459	0.2456	0.3375	0.3370	0.5645	0.5631	8.4117	1.1897
$2^3P_1 \rightarrow 4^3F_3$	2.3681	0.8365	3.4475	2.1645	4.7328	2.9271	7.9249	4.8657	16.173	10.819
$2^3P_2 \rightarrow 4^3F_3$	1.1831	0.4257	1.7218	1.0661	2.3627	1.4301	3.9520	2.3237	16.143	4.7921

## 4.4 Raie d'intercombinaison $1s^2 \ ^1S_0 - 1s2p \ ^3P_1$

La transition dipolaire électrique  $1s^2 \ ^1S_0 - 1s2p \ ^3P_1$ , interdite par la règle de sélection  $\Delta S = 0$ , devient possible grâce notamment aux mélanges des termes  $2^1P$  et  $2^3P$  pour la valeur de  $J = 1$ . Pour l'expliquer, rappelons que dans ce contexte les éléments de matrice des opérateurs de transition sont exprimés en couplage  $LSJ$ . Dans ce cas la fonction d'onde totale  $\Psi(\gamma LSJ)$  est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration, exprimées dans la représentation  $\{|LSJ\rangle\}$ , qui peuvent avoir différentes valeurs  $LS$  mais qui correspondent à la même valeur de  $J$

$$\Psi(\gamma LSJ) = \sum_i^M a_i \Phi(\gamma_i L_i S_i J). \quad (4.1)$$

Les coefficients de développement sont déterminés en diagonalisant la matrice d'interaction dont les éléments sont de la forme :

$$\langle \Phi(\gamma_i L_i S_i J) | H_{BP} | \Phi(\gamma_j L_j S_j J) \rangle, \quad (4.2)$$

où  $H_{BP}$  est l'hamiltonien de Breit-Pauli et où  $\Phi(\gamma_i L_i S_i J)$  et  $\Phi(\gamma_j L_j S_j J)$  sont de même parité.

Ainsi, nous pouvons exprimer la fonction d'onde associée à l'état  $(1s2p) \ ^3P_1$  comme suit :

$$\Psi(1s2p \ ^3P_1) = c_1 \Phi(1s2p \ ^3P_1) + c_2 \Phi(1s2p \ ^1P_1) \quad (4.3)$$

Si nous calculons l'élément de matrice de l'opérateur de transition dipolaire électrique  $P_q^1$  à l'aide de (4.3), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle (1s2p) \ ^3P_1 | P_q^{(1)} | (1s)^2 \ ^1S_0 \rangle &= c_1 \langle (1s2p) \ ^3P_1 | P_q^{(1)} | (1s)^2 \ ^1S_0 \rangle \\ &+ c_2 \langle (1s2p) \ ^1P_1 | P_q^{(1)} | (1s)^2 \ ^1S_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

Alors que le premier terme de la somme ci-dessus est nul du fait que  $\Delta S \neq 0$ , le deuxième terme vérifie toutes les règles de sélection d'une transition dipolaire

électrique et est donc différent de zéro. Grâce donc au mélange des termes  $^1P$  et  $^3P$ , la transition  $1s^2\ ^1S_0 - 1s2p\ ^3P_1$ , appelée raie d'intercombinaison, devient possible.

Nous avons calculé la force d'oscillateur de cette raie d'intercombinaison pour les héliumoides  $2 \leq Z \leq 15$ . Les développements de fonctions d'onde (4.1) que nous avons pris sont des combinaisons linéaires de toutes les symétries appartenant à l'espace réduit de l'état  $1s2p\ ^3P$  (voir 3.23) pour  $J = 1$  plus l'état  $1s2p\ ^1P_1$ .

La procédure de calcul consiste à calculer d'abord les coefficients  $c_i$  du développement (4.1). Pour cela nous utilisons une méthode d'interaction de configuration, où les fonctions radiales utilisées sont celles déjà obtenues par la méthode MCHF. Les coefficients sont ensuite obtenus en résolvant l'équation séculaire (3.8) qui consiste à diagonaliser la matrice associée à l'hamiltonien de Breit-Pauli.

Nous donnons dans la table (4.13) le coefficient de mélange de la fonction d'onde associée à l'état  $|2^1P_1\rangle$  dans le développement de  $\Psi(2^3P_1)$  le long de la séquence isoélectronique. Comme nous le remarquons la contribution de  $\Psi(2^1P_1)$  dans le développement de  $\Psi(2^3P_1)$  passe de 0.02% pour l'He I à 7.4% pour le P XIV. En d'autres termes le mélange est d'autant plus important que  $Z$  est grand. En effet, dans un traitement en perturbation à l'ordre un, nous savons que les coefficients  $c_i$  sont inversement proportionnels à la différence d'énergie entre les deux états  $2^1P_1$  et  $2^3P_1$ . Or comme cette dernière diminue le long d'une séquence isoélectronique, le coefficient  $c_i$  devrait augmenter.

Dans la table (4.15), nous donnons nos forces d'oscillateur de la raie d'intercombinaison pour les héliumoides  $2 \leq Z \leq 15$ . Elles sont comparées à celles de Drake [36]. Pour l'hélium, l'écart relatif entre les deux valeurs est de 25%. Il passe à 9.5% pour le fluor, pour descendre à 5.8% pour le Phosphore. Le désaccord assez important que nous remarquons pour l'hélium est dû à un mauvais traitement de la corrélation électronique de notre part. Les espaces de Drake sont beaucoup plus

complets que les nôtres et ses fonctions d'onde de type hylleraas sont nettement plus précises. Comme les effets de corrélation électronique diminue lorsque  $Z$  augmente, nos valeurs se rapprochent de celles de Drake. Mais les effets relativistes étant plus importants, lorsque  $Z$  croît, nous concluons que l'approximation de Breit-Pauli est encore valable pour  $Z = 15$ .

TAB. 4.13 – Coefficients de mélange de  $2^1P_1$  dans le développement de  $\Psi(2^3P_1)$  pour  $2 \leq Z \leq 15$ .

Elément	Coefficient	Elément	Coefficient
He I	0.0002358	F VIII	0.0171358
Li II	0.0007023	Ne IX	0.0233227
Be III	0.0015984	Na X	0.0307868
B IV	0.0030573	Mg XI	0.0396085
C V	0.0052126	Al XII	0.0498477
N VI	0.0081948	Si XIII	0.0615392
O VII	0.0121296	P XIV	0.0746881

TAB. 4.14 – Durées de vie radiative en ns des états  $(1s2p)^{1,3}P$ ,  $(1s3d)^{1,3}D$  et  $(1s4f)^{1}F$

États	$\tau$	$\tau$ [37]	$\tau_{ex}$
$(1s2p)^{1}P$	0.5628	0.5553	0.560(14) [38]
$(1s3d)^{1}D$	15.74	15.69	15.3(3) [39]
$(1s4f)^{1}F$	72.421	72.29	74(2) [40]
$(1s2p)^{3}P$	93.04	97.89	105(5) [41]
$(1s3d)^{3}D$	14.23	14.14	14.2(6)[40]
$(1s4f)^{3}F$	72.375	-	71.6(3) [42]

TAB. 4.15 – Forces d’oscillateur E1 de la transition  $1^1S_0 - 2^3P_1$  pour  $2 \leq Z \leq 15$ .

Elément	f	f [36]
He I	$2.074 \cdot 10^{-8}$	$2.774 \cdot 10^{-8}$
Li II	$2.770 \cdot 10^{-7}$	$3.289 \cdot 10^{-7}$
Be III	$1.639 \cdot 10^{-6}$	$1.857 \cdot 10^{-6}$
B IV	$6.407 \cdot 10^{-6}$	$7.082 \cdot 10^{-6}$
C V	$1.937 \cdot 10^{-5}$	$2.107 \cdot 10^{-5}$
N VI	$4.915 \cdot 10^{-5}$	$5.300 \cdot 10^{-5}$
O VII	$1.097 \cdot 10^{-4}$	$1.175 \cdot 10^{-4}$
F VIII	$2.221 \cdot 10^{-4}$	$2.369 \cdot 10^{-4}$
Ne IX	$4.159 \cdot 10^{-4}$	$4.424 \cdot 10^{-4}$
Na X	$7.311 \cdot 10^{-3}$	$7.764 \cdot 10^{-4}$
Mg XI	$1.219 \cdot 10^{-3}$	$1.294 \cdot 10^{-3}$
Al XII	$1.943 \cdot 10^{-3}$	$2.061 \cdot 10^{-3}$
Si XIII	$2.958 \cdot 10^{-3}$	$3.159 \cdot 10^{-3}$
P XIV	$4.404 \cdot 10^{-3}$	$4.679 \cdot 10^{-3}$

## 4.5 Durées de vie radiatives

Le calcul précis de la durée de vie d’un état à partir des forces d’oscillateur nécessite la connaissance de tous les modes de désexcitation possibles de cet état. Les processus connus parmi ces derniers sont les transitions multipolaires électriques (Ei), multipolaires magnétiques (Mi), multiphotonique (nEi, nMi, nEi+mMj, où n et m sont les nombres de photons impliqués dans la transition). Par exemple l’état  $2^3P_2$  peut se désexciter par processus E1 vers l’état  $2^3S_1$ , ou par processus M2 vers l’état  $1^1S_0$ . Pour certains héliumoides comme Al XII dont le spin nucléaire est non nul, la transition E1  $2^3P_2 \rightarrow 1^1S_0$  est également possible grâce au mélange

hyperfine [43]. Ce qui nous donne au total trois modes de désexcitation à partir de l'état  $2^3P_2$ . La durée de vie radiative est dans ce cas la contribution des trois probabilités d'émission spontanée associés aux trois modes de transition.

Nous avons calculé nos durées de vie radiatives en tenant compte des seuls modes de désexcitation E1 et E2. Nous donnons dans la table (4.14) nos valeurs (1<sup>ère</sup> colonne) des durées de vie des états  $2^{1,3}P$ ,  $3^{1,3}D$  et  $4^{1,3}F$  de l'atome d'hélium, déduites des probabilités de transition  $A$ . Dans la deuxième colonne sont présentées les valeurs de Drake [37], alors que dans la troisième colonne nous donnons des valeurs expérimentales. Dans les tables suivantes (4.16, 4.17, 4.18 et 4.19) les valeurs de  $A^{E1}$  et  $A^{E2}$  représentent les probabilités totales d'émission spontanée, respectivement dipolaire et quadrupolaire électrique, à partir de chacun des états.  $\tau$  est notre valeur de la durée de vie radiative, alors que  $\tau^J$  est une valeur de la littérature. A noter que dans ces quatre dernières tables, le chiffre entre parenthèse représente une puissance de 10.

Les durées de vie pour lesquelles nous avons des valeurs de comparaison dans la littérature, celle de l'état  $2^3P_2$  de P XIV ( $\tau=4,488$  ns) a attiré notre attention. Nous calculons, en effet, un écart relatif de l'ordre de 20% par rapport à la valeur expérimentale ( $\tau^j=3.6$  ns) [44]. En réalité, en plus du mode de désexcitation E1 vers l'état  $2^3S_1$ , le mode M2 est également possible à partir de l'état  $2^3P_2$  vers l'état fondamental (voir figure 4.1). Comme le mode M2 est proportionnel à  $Z^8$  (le mode E1 est proportionnel à  $Z$ ), il pourrait expliquer la différence entre les deux valeurs.

TAB. 4.16 – Probabilités de transition  $A^{E1}$  et  $A^{E2}$  en ( $s^{-1}$ ) et durées de vie radiatives  $\tau$  en  $s$ .

	$2^1P_1$	$2^3P_0$	$2^3P_1$	$2^3P_2$	$3^1D_2$	$3^3D_1$	$3^3D_2$	$3^3D_3$	$4^1F_3$	$4^3F_2$	$4^3F_3$
He I											
$A_{E1}$	1.7767(9)	1.0751(7)	1.0747(7)	1.0747(7)	6.3517(7)	7.0270(7)	7.0277(7)	7.0278(7)	1.3808(7)	1.3816(7)	1.3817(7)
$A_{E2}$					1.3850(3)	1.8657(2)	1.8657(2)	1.8657(2)	6.2332(1)	6.1377(1)	6.1384(1)
$\tau$	5.6284(-10)	9.3014(-8)	9.3049(-8)	9.3049(-8)	1.5743(-8)	1.4230(-8)	1.4230(-8)	1.4229(-8)	7.2421(-8)	7.2379(-8)	7.2374(-8)
Li II											
$A_{E1}$	2.5351(10)	2.3824(7)	2.3818(7)	2.3810(7)	1.006(9)	1.1203(9)	1.1204(9)	1.1203(9)	2.2114(8)	2.2107(8)	2.2107(8)
$A_{E2}$					8.6839(4)	7.7391(3)	7.7390(3)	7.7391(3)	3.9979(3)	3.9520(3)	3.9522(3)
$\tau$	3.9446(-11)	4.1974(-8)	4.1985(-8)	4.199(-8)	9.939(-10)	8.9261(-10)	8.9253(-10)	8.9261(-10)	4.5219(-9)	4.5233(-9)	4.5233(-9)
Be III											
$A_{E1}$	1.2136(11)	3.5546(7)	3.5850(7)	3.5553(7)	5.0929(9)	5.6079(9)	5.6083(9)	5.6072(9)	1.1178(9)	1.1189(9)	1.1190(9)
$A_{E2}$					9.2237(5)	7.1010(4)	7.1009(4)	7.1012(4)	4.5237(4)	4.5146(4)	4.5148(4)
$\tau$	8.2399(-12)	2.8132(-8)	2.7894(-8)	2.8126(-8)	1.9631(-10)	1.7831(-10)	1.7830(-10)	1.7834(-10)	8.9457(-10)	8.9369(-10)	8.9361(-10)
B IV											
$A_{E1}$	3.7090(11)	4.6848(7)	5.059(7)	4.6980(7)	1.6132(10)	1.7559(10)	1.7559(10)	1.7552(10)	3.5311(9)	3.5363(9)	3.5363(9)
$A_{E2}$					5.3819(6)	3.5079(5)	3.5079(5)	3.5081(5)	2.5342(5)	2.5406(5)	2.5404(5)
$\tau$	2.6961(-12)	2.1345(-8)	1.9766(-8)	2.1283(-8)	6.1967(-11)	5.6949(-11)	5.6949(-11)	5.6972(-11)	2.8317(-10)	2.8276(-10)	2.8276(-10)

TAB. 4.17 – Probabilités de transition  $A^{E1}$  et  $A^{E2}$  en ( $s^{-1}$ ) et durées de vie radiatives  $\tau$  en  $s$ .

	$2^1P_1$	$2^3P_0$	$2^3P_1$	$2^3P_2$	$3^1D_2$	$3^3D_1$	$3^3D_2$	$3^3D_3$	$4^1F_3$	$4^3F_2$	$4^3F_3$
C V											
$A_{E1}$	88534(7)	5.805(7)	8.396(7)	5.851(7)	39.487(9)	42.566(9)	42.561(9)	42.533(9)	8.620(9)	8.633(9)	8.633(9)
$A_{E2}$					203.52(5)	12.290(5)	12.291(5)	12.292(5)	9.661(5)	9.701(5)	9.699(5)
$\tau(s)$	1.129(-12)	1.722(-8)	1.194(-8)	1.708(-8)	2.531(-11)	2.349(-12)	2.349(-12)	2.349(-11)	1.159(-10)	1.158(-12)	1.158(-12)
$\tau^J(s)$	1.128(-12)	1.764(-8)	1.195(-8)	1.747(-8)	2.530(-11)	2.355(-12)	2.355(-12)	2.355(-11)	1.158(-10)	1.158(-12)	1.159(-12)
N VI											
$A_{E1}$	18064.871(8)	6.9306(7)	19.854(7)	7.0462(7)	8208.839(7)	87.8041(9)	8.777(10)	8.768(10)	2.8847(6)	1.790(10)	1.790(10)
$A_{E2}$					6.0408(7)	3.4565(6)	3.4567(6)	3.4573(6)	1.7877(10)	2.8998(6)	2.8984(6)
$\tau(s)$	5.535(-13)	1.442(-8)	5.036(-9)	1.419(-8)	1.247(-11)	1.138(-11)	1.139(-11)	1.140(-11)	5.592(-11)	5.585(-11)	5.585(-11)
$\tau^J(s)$	5.537(-13)	1.471(-8)	4.931(-9)	1.443(-8)	1.217(-11)	1.142(-11)	1.143(-11)	1.143(-11)	5.591(-11)	5.585(-11)	5.587(-11)
O VII											
$A_{E1}$	3.3067(12)	8.069(7)	5.9412(8)	8.3078(7)	1.5243(11)	1.6203(11)	1.6194(11)	1.6171(11)	3.312(10)	3.317(10)	3.317(10)
$A_{E2}$					1.5167(8)	8.3393(6)	8.340(6)	8.342(6)	7.276(6)	7.320(6)	7.314(6)
$\tau(s)$	3.024(-13)	1.239(-8)	1.683(-9)	1.204(-8)	6.553(-12)	6.171(-12)	6.174(-12)	6.183(-12)	3.018(-11)	3.014(-11)	3.014(-11)
$\tau^J(s)$	3.029(-13)	1.259(-8)	1.625(-9)	1.216(-8)	6.555(-12)	6.194(-12)	6.199(-12)	6.198(-12)	3.018(-11)	3.014(-11)	3.016(-11)



TAB. 4.18 – Probabilités de transition  $A^{E1}$  et  $A^{E2}$  en ( $s^{-1}$ ) et durées de vie radiatives  $\tau$  en  $s$ 

	$2^1P_1$	$2^3P_0$	$2^3P_1$	$2^3P_2$	$3^1D_2$	$3^3D_1$	$3^3D_2$	$3^3D_3$	$4^1F_3$	$4^3F_2$	$4^3F_3$
F VIII											
$A_{E1}$	5.5893(12)	9.2276(7)	1.8117(9)	9.6663(7)	2.6061(11)	2.7561(11)	2.7539(11)	2.7488(11)	5.6521(10)	5.6609(10)	5.6597(10)
$A_{E2}$					3.3699(8)	1.7967(7)	1.7969(7)	1.7975(7)	1.6222(7)	1.6329(7)	1.6310(7)
$\tau(s)$	1.7891(-13)	1.0837(-8)	5.5196(-10)	1.0345(-8)	3.8321(-12)	3.6280(-12)	3.6309(-12)	3.6377(-12)	1.76687(-11)	1.7659(-11)	1.7663(-11)
$\tau(s)$		1.08(-8)		1.01(-8)							
Ne IX											
$A_{E1}$	8.885(12)	1.041(8)	5.140(9)	1.115(8)	4.182(11)	4.4054(11)	4.400(11)	4.390(11)	9.055(10)	9.070(10)	9.067(10)
$A_{E2}$					6.818(8)	3.548(7)	3.548(7)	3.550(7)	3.291(7)	3.314(7)	3.196(7)
$\tau(s)$	1.125(-13)	9.605(-9)	1.94(-10)	8.967(-9)	2.387(-12)	2.269(-12)	2.272(-12)	2.277(-12)	1.104(-11)	1.102(-11)	1.102(-11)
$\tau^J(s)$	1.130(-13)	9.706(-9)	1.865(-10)	8.854(-9)	2.388(-12)	2.281(-12)	2.286(-12)	2.284(-12)	1.104(-11)	1.103(-11)	1.103(-11)
Na X											
$A_{E1}$	1.3470(13)	1.1622(8)	1.3356(10)	1.2815(8)	6.3874(11)	6.7049(11)	6.6953(11)	6.6756(11)	1.3805(11)	1.3829(11)	1.3823(11)
$A_{E2}$					1.2813(9)	6.5400(7)	6.5417(7)	6.5454(7)	6.1984(7)	6.2468(7)	6.2340(7)
$\tau$	7.4239(-14)	8.6043(-9)	7.4872(-11)	7.8033(-9)	1.5624(-12)	1.4913(-12)	1.4934(-12)	1.4978(-12)	7.2405(-12)	7.2279(-12)	7.2310(-12)

TAB. 4.19 – Probabilités de transition  $A^{E1}$  et  $A^{E2}$  en ( $s^{-1}$ ) et durées de vie radiatives  $\tau$  en  $s$ 

	$2^1P_1$	$2^3P_0$	$2^3P_1$	$2^3P_2$	$3^1D_2$	$3^3D_1$	$3^3D_2$	$3^3D_3$	$4^1F_3$	$4^3F_2$	$4^3F_3$
Mg XI											
$A_{E1}$	1.9631(13)	1.2867(8)	3.1948(10)	1.4694(8)	9.3688(11)	9.8076(11)	9.7899(11)	9.7548(11)	2.0219(11)	2.0255(11)	2.0244(11)
$A_{E2}$					2.2684(9)	1.1396(8)	1.1400(8)	1.1408(8)	1.0992(8)	1.1085	1.1056(8)
$\tau(s)$	5.0938(-14)	7.8945(-9)	3.1301(-11)	6.8054	1.0648(-12)	1.0195(-12)	1.0213(-12)	1.0250(-12)	4.9431(-12)	4.9342(-12)	4.9370(-12)
$\tau(s)$			2.9(-11)								
Al XII											
$A_{E1}$	2.7702(13)	1.4149(8)	7.1040(10)	1.6849(8)	1.3292(12)	1.3884(12)	1.3853(12)	1.3793(12)	2.8645(11)	2.8700(11)	2.8682(11)
$A_{E2}$					3.8228(9)	1.8955(8)	1.8963(8)	1.8979(8)	1.8548(8)	1.8718(8)	1.8659(8)
$\tau(s)$	3.6098(-14)	7.0676(-9)	1.4076(-11)	5.935(-9)	7.5017(-13)	7.2015(-13)	7.2176(-13)	7.2490(-13)	3.4887(-12)	3.4820(-12)	3.4842(-12)
$\tau(s)$			1.28(-11)								
Si XIII											
$A_{E1}$	3.804(13)	1.547(8)	1.472(11)	1.935(8)	1.833(12)	1.912(12)	1.907(12)	1.897(12)	3.946(11)	3.955(11)	3.951(11)
$A_{E2}$					6.181(9)	3.031(8)	3.033(8)	3.036(8)	3.002(8)	3.032(8)	3.020(8)
$\tau(s)$	2.629(-14)	6.464(-9)	5.740(-12)	5.167(-9)	5.437(-13)	5.229(-13)	5.243(-13)	5.271(-13)	2.532(-12)	2.526(-12)	2.529(-12)
$\tau^J(s)$	2.662(-14)	6.466(-9)	6.440(-12)	4.288(-9)	5.441(-13)	5.278(-13)	5.300(-13)	5.293(-13)	2.536(-12)	2.532(-12)	2.533(-12)
P XIV											
$A_{E1}$	5.1053(13)	1.6844(8)	2.9207(11)	2.2282(8)	2.4709(12)	2.5726(12)	2.5644(12)	2.5493(12)	5.3107(11)	5.3224(11)	5.3175(11)
$A_{E2}$					9.6478(9)	4.6894(8)	4.6923(8)	4.6979(8)	4.6896(8)	4.7402(8)	4.719(8)
$\tau(s)$	1.9587(-14)	5.9368(-9)	3.4238(-12)	4.4879(-9)	4.0313(-13)	3.8864(-13)	3.8987(-13)	3.9219(-13)	1.8813(-12)	1.8771(-12)	1.8789(-12)
$\tau(s)$				3.6(-9)							

# Conclusion

Nous avons utilisé la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock combinée avec des espaces de configuration de formes réduites pour calculer les forces d'oscillateur, formes longueur et vitesse des transitions (E1) :  $1^1S \rightarrow 2^1P$ ,  $2^1S \rightarrow 2^1P$ ,  $2^3S \rightarrow 2^3P$ ,  $2^1P \rightarrow 3^1D$ ,  $2^3P \rightarrow 3^3D$ ,  $3^1D \rightarrow 4^1F$  et  $3^3D \rightarrow 4^3F$  et des transitions (E2) :  $1^1S \rightarrow 3^1D$ ,  $2^1S \rightarrow 3^1D$ ,  $2^3S \rightarrow 3^3D$ ,  $2^1P \rightarrow 4^1F$  et  $2^3P \rightarrow 4^3F$  des ions héliumoïdes He I, Li II, Be III, B IV, C V, N VI, O VII, F VIII, Ne IX, Na X, Mg XI, Al XII, Si XIII et P XIV. Les forces d'oscillateur sont purement théoriques puisque les énergies de transition dont elles dépendent ont été également calculées. Nous avons d'ailleurs évalués ces dernières dans les deux approches non-relativiste et relativiste. Les corrections relativistes ont été incluses par le biais de l'approximation de Breit-Pauli et où les coefficients de développement des fonctions d'onde sont optimisés dans un schéma d'interaction de configurations.

Afin d'étudier l'effet de la corrélation électronique sur les forces d'oscillateur, nous sommes partis d'un calcul Hartree-Fock suivi de calculs multiconfigurationnels, en augmentant progressivement la taille de l'espace réduit associé à chaque état. Cette stratégie a été appliquée aux deux formalismes longueur et vitesse. Aux espaces réduits les plus importants, c'est à dire lorsque la corrélation électronique est correctement introduite, l'accord entre les formes longueur et vitesse est très satisfaisant.

L'analyse de nos résultats le long de la séquence iso-électronique montre que les

effets de corrélation diminuent lorsque la charge nucléaire de l'héliumöide augmente.

L'introduction des effets relativistes par le biais de l'approximation de Breit-Pauli conduit à des forces d'oscillateur en accord, en général, avec l'expérience ou d'autres travaux théoriques. Nous concluons que pour  $2 \leq Z \leq 15$ , le traitement des effets relativistes ne nécessite pas l'utilisation de la théorie de Dirac.

Nous devons noter que pour les trois transitions quadripolaires électriques  $2^1P_1 \rightarrow 4^1F_3$ ,  $2^3P_1 \rightarrow 4^3F_3$  et  $2^3P_2 \rightarrow 4^3F_3$  nos forces d'oscillateur E2 diffèrent d'environ un facteur deux d'un autre calcul [25] basé sur une méthode d'interaction de configurations relativiste. Les auteurs de ce calcul n'ayant pas publié leurs forces de raie, nous sommes incapables d'expliquer ce désaccord, d'autant plus que nos énergies de transition sont en très bon accord avec les leurs.

Les durées de vie que nous avons déduites à partir des probabilités de transition, par l'intermédiaire des forces d'oscillateur calculées, sont en bon accord avec d'autres travaux et l'expérience.

# Bibliographie

- [1] Gorshkov, A. V., Rey, A. M., Daley, A. J., Boyd, M. M., Ye, J., Zoller, P., and Lukin, M. D. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 110503 (2009).
- [2] Marrus, R. and Mohr, P. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 14, 181–224. Academic Press, NY (1978).
- [3] Fischer, C. F., Brage, T., and Jönsson, P. *Computational Atomic Structure - An MCHF Approach*. Institute of Physics Publishing, Bristol, (1997).
- [4] Le Bellac, M. *Physique Quantique*. EDP Sciences, CNRS Editions, Paris, (2003).
- [5] Weissbluth, M. *Atoms and Molecules*. Academic Press, (1978).
- [6] Edmonds, A. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press, New Jersey, (1957).
- [7] Cowan, R. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, (1981).
- [8] Shore, B. and Menzel, D. *Principles of Atomic Spectra*. John Wiley and Sons, NY, (1968).
- [9] Judd, B. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw–Hill Book Company, Inc., NY, (1963).
- [10] Haderbache, T. Thèse de Magster, USTHB (2008).
- [11] Touat, A. Thèse de Magster, USTHB (2009).

- [12] Fischer, C. F. *The Hartree-Fock method for Atoms. A numerical approach.* John Wiley and Sons, New York, (1977).
- [13] Grant, I. *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules.* Springer, (2007).
- [14] Foldy, L. and Wouthuysen, S. *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [15] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **13**, 502–521 (1973).
- [16] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 369–398 (1991).
- [17] Hibbert, A. and Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 417–430 (1991).
- [18] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 431–454 (1991).
- [19] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 473–485 (1991).
- [20] Hibbert, A., Glass, R., and Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 455–472 (1991).
- [21] Fischer, C. F., Gaigalas, G., and Godefroid, M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **30**, 3333–3342 (1997).
- [22] Cann, N. and Thakkar, A. *Phys. Rev. A* **46**, 5397 (1992).
- [23] Thakkar, A. and Smith, V. *Phys. Rev. A* **15**, 1 (1977).
- [24] Drake, G. *Handbook of Atomic and Molecular Physics.* Springer, (2006).
- [25] Savukov, I., Johnson, W., and Safronova, U. *At. Data Nucl. Data Tables* **85**, 83 (2003).
- [26] DERSON, B. and ALTHER, H., editors. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics.*, volume 35, (1995).
- [27] Gabriel, A. and Jordan, C. *Nature* **221**, 947 (1969).
- [28] Drake, G. W. F. *Phys. Rev. A* **3**, 908–915 (1971).
- [29] Nemouchi, M. and Godefroid, M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **42** (2009).

- [30] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 399–405 (1991).
- [31] Özdemir, L. and Ürer, G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **103**, 281 (2007).
- [32] Lin, C., Johnson, W., and Dalgarno, A. *Phys. Rev. A* **15**, 154–161 (1977).
- [33] Coutinho, L. and Trigueirosa, A. **72**, 485 (2003).
- [34] Plante, D., Johnson, W., and Sapirstein, J. *Phys. Rev. A* **49**, 3519 (1994).
- [35] Godefroid, M. and Verhaegen, G. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **13**, 3081 (1980).
- [36] Drake, G. *Phys. Rev. A* **19**, 1387 (1979).
- [37] Drake, G. and Morton, D. *Astrophys. J. Suppl. Series* **170**, 251 (2007).
- [38] Zitnik, M., Stanic, A., Bucar1, K., Lambourne, J. G., Penent, F., Hall, R., and Lablanquie, P. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **36**, 4175 (2003).
- [39] Kono, A. and Hattori, S. *Phys. Rev. A* **29**, 2981 (1984).
- [40] Oppen, G., Perschmann, W.-D., and Szostak, D. *Z. Phys.A–Atoms and Nuclei* **286**, 243 (1978).
- [41] Lifshitz, J. and Sands, R. H. *Bull. Am. Phys. Soc.* **10**, 1214 (1965).
- [42] Bukow, H., Henry, G., and Rinke, M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **10**, 2347 (1977).
- [43] Armourt, I. A., Silver, J. D., and Traberti, E. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **14**, 3563 (1981).
- [44] Deschepper, P., Lebrun, P., Palffy, L., and Pellegrin, P. *Phys. Rev. A* **26**, 1271 (1982).