

Résumé

Vers 1950, Wigner a introduit l'idée de modéliser la réalité physique par un ensemble de matrices aléatoires en étudiant les niveaux d'énergie des noyaux atomiques lourds. Depuis lors, le domaine de la théorie des matrices aléatoires s'est considérablement développé, avec des applications allant des fluctuations sur les marchés économiques aux spectres atomiques complexes. Le but de ce court article est de passer en revue plusieurs tentatives d'application des concepts de base de la théorie des matrices aléatoires à la structure et aux transitions radiatives des atomes et des ions, en utilisant les matrices aléatoires initialement introduites par Wigner dans le cadre de l'ensemble orthogonal gaussien. Certaines propriétés intrinsèques de la physique des atomes complexes, qui pourraient être éclairées par la théorie des matrices aléatoires, sont présentées.

1 Introduction

Les propriétés structurelles et radiatives des ions multichargés sont cruciales pour les études des plasmas chauds de laboratoire et astrophysiques. Les calculs numériques détaillés, cependant, sont compliqués et parfois même impossibles. En effet, lorsque les conditions thermodynamiques sont telles que plusieurs couches sont ouvertes, le nombre total de configurations électroniques et de raies de transition dipolaire électrique peut devenir énorme. Dans ce cas, le calcul devient numériquement intraitable. Les spectres atomiques complexes [1] peuvent être caractérisés par des méthodes statistiques (globales), particulièrement si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés générales et aux régularités. Le spectre atomique en tant que distribution de niveaux d'énergie ou de raies spectrales peut par exemple être décrit par ses moments statistiques, qui définissent son centre de gravité, sa largeur, son asymétrie (skewness), sa netteté (kurtosis) et d'autres caractéristiques moyennes [2]. Un nombre limité de moments permet de décrire approximativement les spectres complexes par des ensembles de transitions non résolues [3], de révéler les propriétés statistiques des spectres, d'analyser l'influence relative des différentes interactions, d'étudier les changements dans les séquences atomiques ou isoélectroniques, d'examiner le mélange de configurations, etc. Le premier problème est de trouver des expressions explicites de ces caractéristiques moyennes [4, 5], sans aucun calcul détaillé du spectre. Le second problème est le choix de la fonction de modélisation [6, 7]. Disposer de formules explicites pour un certain nombre de premiers moments permet de restaurer approximativement l'enveloppe du spectre de rayonnement. Les études de variation de ces caractéristiques statistiques le long des séquences isoélectroniques fournissent une mine d'informations sur les interactions intra-atomiques [8].

Cependant, une telle approche statistique ne fournit aucune information sur les lois de corrélation internes d'un ensemble de transitions. Elle ne donne aucune indication sur l'occurrence possible de phénomènes chaotiques.

La théorie des matrices aléatoires (RMT) [9, 10, 11, 12] est une approche stochastique qui repose sur l'hypothèse que la matrice hamiltonienne représente un ensemble de matrices réelles finies caractérisées par les valeurs de leurs éléments, qui sont définis par leur probabilité différentielle d'occurrence.

La distribution de probabilité de la matrice est supposée consister en un produit de distributions pour les éléments de matrice individuels (c'est-à-dire les éléments de matrice sont statistiquement indépendants). L'ensemble orthogonal gaussien (GOE) de Wigner consiste en des matrices symétriques réelles où la distribution des éléments diagonaux est donnée par une gaussienne de moyenne nulle et de variance deux fois celle des éléments hors diagonale. De toute évidence, les éléments de matrice du système réel ne sont pas distribués indépendamment. Cependant, la validité de l'approximation peut être testée sur les prédictions faites pour le spectre des valeurs propres. La RMT prédit la façon dont les niveaux adjacents sont corrélés (“répulsion” statistique des niveaux).

L'application réussie de la RMT à l'étude de la distribution des niveaux d'énergie des atomes et des ions est rappelée dans la section 2., et son extension au calcul des raies dipolaires électriques (E1) dans la section 3.. Une alternative intéressante, le modèle de matrice aléatoire à deux corps, est également expliquée dans la section 3.. Dans la section 4., plusieurs propriétés inexpliquées des spectres atomiques complexes sont présentées, dans une tentative de les relier à la RMT. La section 5. est la conclusion.

2 Niveaux d'énergie

Dans le modèle atomique à champ central, l'hamiltonien est diagonalisé dans des configurations électroniques. La distribution des éléments de matrice est si complexe qu'elle peut être considérée comme aléatoire. Dans la RMT, tous les éléments d'une matrice symétrique réelle du GOE de Wigner sont des variables aléatoires indépendantes obéissant à une distribution gaussienne. Les valeurs propres d'une matrice aléatoire sont fortement corrélées ; par exemple, deux valeurs propres adjacentes se “repoussent” mutuellement. La distribution des valeurs propres elles-mêmes tend à devenir gaussienne lorsque le nombre de particules en interaction augmente. En revanche, des nombres choisis au hasard ne sont pas corrélés. Plus précisément, si les espacements des niveaux sont considérés comme un ensemble de nombres $x_{i+1} = x_i + s$ avec $x_1 = 0$ tel que s soit une variable aléatoire [13], leur distribution obéit à la loi de Poisson :

$$p(s) ds = e^{-s} ds. \quad (1)$$

Avec des corrélations aléatoires des éléments de matrice s de H , les espacements des niveaux suivent la conjecture de Wigner

$$p(s) ds = \frac{\pi}{2} s e^{-\pi s^2/4} ds, \quad (2)$$

qui est valable dans le GOE. En fait, le GOE représente un cas particulier d'une grande famille d'ensembles qui ont tous le même comportement spectral.

Rosenzweig et Porter [14] ont tracé la distribution empirique des espacements entre plus proches voisins pour les niveaux de parité impaire du Hf neutre ($Z=72$). La distribution de Wigner (voir équation (2)) s'est avérée donner un excellent accord qualitatif avec la distribution empirique. Plus tard, Flambaum et al. [15] ont étudié les distributions des espacements des niveaux $J^\pi = 4^+$ du Ce ($Z=58$). Ils ont trouvé que les espacements expérimentaux des niveaux étaient en bon accord avec la distribution de Wigner. O'Sullivan et al. [16] ont souligné que la prise en compte de l'interaction de configuration est cruciale pour obtenir une distribution de Wigner pour les espacements des niveaux. Les états à un électron se mélangent et produisent un spectre de niveaux analogue à celui

des noyaux composés. En fait, si le rapport du paramètre moyen d'interaction coulombienne hors diagonale sur l'espacement moyen des niveaux est grand, le modèle à une seule particule ne tient plus et les états se mélangent fortement de sorte que seuls le moment angulaire total J et la parité π sont de bons nombres quantiques.

L'étude de la distribution des espacements entre niveaux adjacents permet de vérifier dans quelle mesure la densité des niveaux s'écarte des limites de Poisson et de Wigner (dérivée d'une gaussienne) [17, 18]. Dans le GOE, une distribution χ^2 peut être dérivée de la loi de Porter-Thomas [19, 20] pour la force des raies (voir section 4.3.).

Bohigas, Giannoni et Schmidt [21] ont conjecturé que le spectre d'un système chaotique est fortement lié au spectre d'une matrice aléatoire. Plus précisément, ils ont trouvé que les fluctuations des niveaux du billard quantique de Sinai sont cohérentes avec les prédictions du GOE, ce qui confirmait que la RMT est fortement liée au chaos quantique et que les lois de fluctuation sont universelles. En fait, pour les systèmes classiques, les processus non intégrables suivent la distribution de Wigner, tandis que les propriétés des systèmes intégrables obéissent à une statistique poissonnienne. L'extrapolation des systèmes chaotiques classiques aux systèmes quantiques a été discutée par exemple par Connerade et al. [22, 23]. Yukawa a retrouvé les prédictions du GOE sans introduire a priori d'ensembles de matrices aléatoires. Au moyen des lois statistiques usuelles des systèmes classiques à plusieurs corps, il a proposé une fonction de distribution des niveaux qui effectue une transition du type Poisson au type gaussien selon la valeur d'un seul paramètre caractéristique de l'hamiltonien.

3 Raies dipolaires électriques

Alors que la position des raies d'absorption dépend des valeurs propres, leur force est principalement gouvernée par les vecteurs propres. Dans un code de structure atomique, la majeure partie du temps est consacrée à la diagonalisation des matrices hamiltoniennes et à la construction de la matrice de transition dipolaire. La majeure partie de l'effort de calcul réside dans la construction des éléments de matrice hors diagonale des matrices hamiltoniennes bloquées. Cela se comprend aisément car ces éléments de matrice sont formés non seulement d'opérateurs à un corps (comme les éléments de matrice de transition) mais aussi d'opérateurs d'interaction coulombienne à deux corps.

3.1 La RMT comme outil de simplification du calcul exact

Dans leur travail [25], Wilson et al. ont calculé les termes diagonaux de la matrice hamiltonienne dans un couplage pur en utilisant le code de structure atomique de Cowan [26] et ont peuplé les éléments hors diagonale statistiquement au-delà du GOE selon une fonction de distribution bi-gaussienne. Ils ont observé un nombre disproportionnellement grand d'éléments hors diagonale de faible amplitude et ont remarqué que les éléments de matrice les plus grands relient des états de base où la couche parente est également de terme spectroscopique commun. Une analyse détaillée a montré que les éléments les plus grands sont distribués selon les prédictions du GOE, tandis que les plus petits sont distribués comme une gaussienne de largeur beaucoup plus petite (conjecture bi-gaussienne).

3.2 Le modèle d'interaction aléatoire à deux corps

La RMT ne décrit pas beaucoup de propriétés importantes des systèmes réalistes à plusieurs corps, ses prédictions étant limitées à la statistique des niveaux, aux propriétés de localisation des états propres, etc. Le modèle d'interaction aléatoire à deux corps (TBRIM) [27, 28, 29, 30] a été introduit comme une approche intermédiaire basée sur un modèle mathématique simple avec des interactions aléatoires qui, cependant, prend en compte les caractéristiques les plus importantes des systèmes à plusieurs corps : les orbitales, les interactions à deux corps et le principe d'exclusion de Pauli. Il consiste en un système de fermions (n fermions répartis dans m orbitales avec des énergies ϵ_i distribuées entre 0 et 1, voir Réfs. [31, 32, 33, 34]). Ensuite, tous les états possibles avec n fermions sont construits, l'état k étant caractérisé par $n_i^{(k)} = 0$ ou 1, avec $i = 1, \dots, m$. La matrice hamiltonienne est telle que

$$H_{kl} = \sum_{i=1}^m n_i^{(k)} \epsilon_i \delta_{kl} + V_{kl}, \quad (3)$$

et V_{kl} est distribué aléatoirement dans l'intervalle $[-V_0, V_0]$ et est posé égal à 0 si les états k et l diffèrent de plus de deux orbitales. δ_{kl} est le symbole de Kronecker. La densité d'états s'avère être une gaussienne :

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(E-E_c)^2/2\sigma^2}, \quad (4)$$

centrée en

$$E_c = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N H_{kk} \quad (5)$$

et ayant une variance

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N H_{kk}^2 - E_c^2 + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \Delta E_k^2 \rangle, \quad (6)$$

où

$$\langle \Delta E_k^2 \rangle = \sum_{p=1, p \neq k}^N H_{kp}^2. \quad (7)$$

Le nombre N est la taille de la matrice d'interaction aléatoire à deux corps :

$$N = mn = \frac{m!}{n!(m-n)!}. \quad (8)$$

et la parcimonie r de la matrice est donnée par [35] :

$$r = \frac{1}{N} [1 + n(m-n) + n(n-1)(m-n)(m-n-1)/4]. \quad (9)$$

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne conduit à l'expression suivante des fonctions d'onde :

$$|\psi^{(i)}\rangle = \sum_{j=1}^N C_j^{(i)} |\phi_j\rangle, \quad (10)$$

où les coefficients $C_j^{(i)}$, définis par

$$C_j^{(i)} = \frac{1}{\rho(E_j)} \frac{\gamma_j}{\pi} \frac{1}{(E - E_j)^2 + \gamma_j^2}, \quad (11)$$

sont les composantes des états propres en termes de la base $|\phi_j\rangle$. La valeur d'espérance $E_j = H_{jj}$ représente l'énergie de l'état $|\phi_j\rangle$ de l'atome à plusieurs électrons et

$$\gamma_j = \langle \Delta E_j^2 \rangle = \sum_{i=1}^N |C_j^{(i)}|^2 (E_j - E^{(i)})^2 = \sum_{p=1, p \neq j}^N H_{jp}^2, \quad (12)$$

où $E^{(i)}$ est l'énergie de l'état $|\psi^{(i)}\rangle$. L'interaction de configuration conduit au “redressement” du spectre. Cet effet est un résultat direct de la répulsion des niveaux. Il se manifeste fortement dans les parties des spectres où l'espacement moyen des niveaux est bien plus petit que l'élément de matrice typique H_{ij} ($i \neq j$).

Dans les spectres atomiques complexes, si une interaction donnée mélange efficacement les états “naturels” de la base, les états du système sont des états composites avec les nombres d'occupation fractionnaires des orbitales

$$n_s = \langle \psi^{(i)} | a_s^+ a_s | \psi^{(i)} \rangle = \sum_{k=1}^N |C_k^{(i)}|^2 \langle \phi_k | a_s^+ a_s | \phi_k \rangle, \quad (13)$$

où a^+ et a représentent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de seconde quantification. Angom et al. [36] ont montré, par une analyse statistique des valeurs propres et des fonctions propres du Sm I pour $J = 0^+$ et $J = 4^+$, que les atomes avec un nombre suffisamment grand d'électrons actifs présentent des caractéristiques du TBRIM. La densité d'états prédite par le TBRIM est gaussienne et une densité d'états de type gaussien a également été observée dans les spectres du Sm IX par O'Sullivan et al. [16]. Le fait que certaines quantités puissent être obtenues sans diagonalisation de la matrice hamiltonienne peut être utile pour le calcul des taux de transition [35, 37].

4 Propriétés intrinsèques des spectres

Dans cette section, nous mentionnons quelques propriétés intéressantes des ensembles de transitions de raies E1 qui ne sont pas encore entièrement comprises et pour lesquelles la RMT pourrait apporter des explications.

4.1 Cicatrices de symétries

Dans les ensembles de transitions des spectres atomiques complexes, certains sous-ensembles bien définis de raies portent les signatures, appelées cicatrices, de leur annulation dans un ou plusieurs couplages purs. Les symétries sont essentielles dans l'approche des systèmes à n particules. En physique atomique et moléculaire, certains travaux actuels traitent de situations complexes de basse symétrie. Par exemple, la haute symétrie de l'atome d'hydrogène, lorsqu'elle est brisée par un champ externe, peut conduire au chaos quantique. Cependant, il a été montré par Delande et Gay [38] que, pour ce système, des effets de symétrie peuvent aussi être détectés, sous forme de cicatrices dans la distribution jointe des nombres d'onde des raies et des forces d'oscillateur. Dans leur article, Bauche et Bauche-Arnoult [39] ont présenté quelques cicatrices de symétries dans la distribution des intensités des raies dans les spectres atomiques complexes. Ils ont trouvé que dans un type particulier d'ensemble de transitions, on peut définir des sous-ensembles de raies dont

les raies sont, en moyenne, nettement plus faibles ou plus fortes que les autres. Le fait qu’elles soient plus faibles est trivial lorsque le couplage physique est proche d’un couplage extrême où elles s’annulent. Cela a été montré numériquement, au moyen de calculs raie par raie, dans les cas de deux ensembles de transitions particuliers $d^4 \rightarrow d^3p$ et $d^8 \rightarrow d^7p$. Les auteurs ont souligné qu’un tel phénomène peut persister très loin de ce couplage, ce qui était plutôt inattendu. De telles cicatrices sont les traces de la structure mathématique de la distribution des intensités, qui reste observable dans des situations extrêmement complexes. Les cicatrices correspondantes sont différentes de celles exhibées par Delande et Gay [38], puisqu’elles ne sont pas produites par un champ externe ; elles sont observées dans la distribution des intensités sans référence aux nombres d’onde des raies et elles se produisent dans les systèmes atomiques à plusieurs électrons.

4.2 Nature fractale des spectres atomiques

Learner [40] a trouvé ce qu’il a appelé une “loi inattendue” liée au nombre de raies faibles dans un spectre. Le logarithme $\log(N_k)$ du nombre de raies dont les intensités se situent entre $2^k I_0$ et $2^{k+1} I_0$ est une fonction linéaire décroissante de k . Dans l’exemple de Learner (spectre du Fe I), la valeur de I_0 est choisie de telle manière que cette loi soit valable pour $1 \leq k \leq 9$ (9 octaves) lorsque environ 1500 raies dans la plage de longueurs d’onde $290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 550 \text{ nm}$ sont considérées. Si p est la pente, on a $N_k = N_0 \times 10^{-kp}$. Le nombre de raies est divisé par 10^p lorsque la taille de l’intervalle est multipliée par deux. Une dimension caractéristique d est donc donnée par

$$\frac{1}{10^p} = 2^d, \quad (14)$$

c’est-à-dire

$$d = -\frac{p}{\log_{10}(2)}. \quad (15)$$

Learner a remarqué que $p \approx \log_{10}(2)/2$. Dans ce cas, $d \approx -1/2$ et il sera montré dans un travail futur que la dimension fractale de Hausdorff associée à la règle de Learner est proche de $1/3$. Le lien entre le comportement fractal et la RMT n’est pas évident, mais existe définitivement [41]. Un excès de raies faibles est également observé dans ce cas, comme dans l’approche de la Réf. [25]. Bauche et al. ont relié cet excès aux effets de couplage [42] lorsque le couplage physique est proche d’un couplage pur, et aux cicatrices de symétries dans le cas opposé.

4.3 La loi des nombres anormaux

L’observation par Newcomb [43] que les premières pages des tables de logarithmes étaient plus utilisées que les dernières a conduit à la conjecture que les chiffres significatifs de nombreux ensembles de données naturelles ne sont pas équi-probablement distribués, mais d’une manière qui favorise les chiffres significatifs plus petits. Par exemple, le premier chiffre significatif (c’est-à-dire le premier chiffre non nul) sera 6 plus fréquemment que 7 et les trois premiers chiffres significatifs seront 439 plus souvent que 462. Benford a fourni une fonction de distribution de probabilité pour les chiffres significatifs, qui stipule que la probabilité que le premier chiffre significatif d_1 soit égal à k est donnée par [44] :

$$P(d_1 = k) = \log_{10} \left(1 + \frac{1}{k} \right). \quad (16)$$

Il a été découvert récemment (voir Réf. [45]) que la distribution des raies dans un ensemble de transitions donné suit très bien la loi logarithmique de Benford des chiffres significatifs. Cela indique que la distribution des chiffres reflète la symétrie due aux règles de sélection. Si les transitions étaient gouvernées par des processus aléatoires non corrélés, chaque chiffre serait équi-probable.

La loi de Benford n'est toujours pas entièrement comprise mathématiquement. Cependant, elle s'applique si le système est gouverné par des processus multiplicatifs [46]. En effet, un processus multiplicatif aléatoire correspond à un processus additif dans un espace logarithmique. Comme nous l'avons vu précédemment, dans la RMT de Wigner, l'hamiltonien est défini dans le GOE par un ensemble de matrices symétriques réelles pour lesquelles la distribution de probabilité est un produit des distributions pour les éléments de matrice individuels H_{kl} , considérés comme des variables stochastiques, et la variance de la distribution pour les éléments diagonaux est deux fois celle des éléments hors diagonale. La force de raie S est proportionnelle à $|\langle i|\vec{D}|j\rangle|^2$, où $\vec{D}$ est l'opérateur dipolaire et $|i\rangle$ et $|j\rangle$ sont des vecteurs propres de l'hamiltonien. Par conséquent, les forces de raie impliquent des quantités telles que des produits de H_{kl} et l'on a

$$\log S = \log \zeta + \log S', \quad (17)$$

où ζ est une variable stochastique et S et S' deux forces différentes. Le théorème central limite stipule que la distribution de probabilité que la valeur de la $n^{\text{ième}}$ force soit S sera gaussienne avec une variance $\propto n^{1/2}$. Dans la limite infinie, la distribution s'approchera d'une constante K , de sorte que l'on a

$$\int P(\log S) d(\log S) = K \int \frac{dS}{S}. \quad (18)$$

La probabilité P que le premier chiffre significatif d_1 de S soit k en base 10 est donnée par

$$P(d_1 = k) = \int_k^{k+1} \frac{dS}{S} / \int_1^{10} \frac{dS}{S} = \log_{10} \left(1 + \frac{1}{k} \right), \quad (19)$$

qui est exactement l'équation (16). Cet argument repose sur l'idée que les fluctuations sont gouvernées par des processus multiplicatifs impliquant une variable stochastique. Les éléments de matrice de l'hamiltonien sont des variables stochastiques corrélées et le produit de telles variables conduit à la distribution logarithmique de Benford des chiffres.

Un autre argument peut être invoqué pour comprendre la validité de la loi de Benford pour l'analyse des spectres atomiques complexes. Comme nous l'avons vu dans la section 2., Porter et Thomas ont montré que les amplitudes des raies entre tous les niveaux de deux matrices aléatoires obéissent à une distribution gaussienne [19, 20], qui est

$$D(S) = \frac{L}{\sqrt{2\pi\langle S \rangle S}} \exp \left[-\frac{S}{2\langle S \rangle} \right], \quad (20)$$

où L et $\langle S \rangle$ sont respectivement le nombre de raies et la valeur moyenne de la force de raie S (la force est le carré de l'amplitude) dans un ensemble (J, J') . Lorsque des nombres sont tirés d'une distribution exponentielle, ils obéissent automatiquement à la loi de Benford. Par conséquent, lorsque le terme exponentiel domine dans $D(S)$, ce qui est souvent le cas sauf près de l'origine (c'est-à-dire pour les raies très faibles), la loi de Benford s'applique.

La RMT contient des symétries approximatives, qui ne sont pas suffisantes pour décrire le voisinage des couplages de Russell-Saunders (LS) et jj [39, 47]. Cependant, nous avons trouvé que même lorsque la RMT est censée être inappropriée, c’est-à-dire près d’un couplage pur, les forces de raie s’ajustent encore à la loi de Benford. Cela est dû au fait que même si le nombre de raies faibles émergentes est important (lorsque le terme $\frac{1}{\sqrt{S}}$ domine dans la loi de Porter-Thomas (20)), le nombre de décades est suffisamment grand pour que le poids de ces raies faibles soit négligeable dans l’occurrence statistique des chiffres.

Puisque la loi de Benford peut être expliquée en termes d’une dynamique gouvernée par des processus stochastiques multiplicatifs, la RMT est probablement une voie intéressante pour le calcul de grands ensembles de transitions dipolaires atomiques et la loi de Benford peut aider à clarifier l’existence de différentes classes de variables gaussiennes stochastiques.

5 Conclusion

La théorie des matrices aléatoires offre un nouveau type de description statistique des systèmes désordonnés. Elle concerne les propriétés statistiques des séquences de valeurs propres. Depuis ses débuts dans le domaine de la physique nucléaire, cette description s’est avérée s’appliquer à la description statistique des valeurs propres d’un système quantique chaotique. Bien que les séquences de niveaux qui proviennent de ces différents systèmes physiques suivent des distributions globales différentes, les propriétés de fluctuation qu’elles exhibent semblent être universelles. Cette universalité est une propriété importante de la RMT mais, comme toute description statistique, des informations détaillées d’un système sont perdues. La force et la pertinence de la RMT résident dans le fait que les propriétés de fluctuation de la séquence de valeurs propres d’un système sont indépendantes de sa structure détaillée. Au contraire, les propriétés de fluctuation d’une telle séquence dépendent uniquement des symétries globales du système (qui sont appelées “couplages” en spectroscopie atomique). La RMT peut donc être utilisée pour obtenir un aperçu des propriétés de symétrie d’un système en étudiant les propriétés statistiques de sa séquence de valeurs propres correspondante. Depuis les années cinquante, la RMT s’est considérablement développée, et est même devenue un domaine d’étude à part entière. Avec cette croissance, les outils mathématiques développés permettent aux ensembles de matrices aléatoires de modéliser les propriétés structurelles et radiatives des atomes complexes rencontrés dans les plasmas d’ions multichargés.

Remerciements : L’auteur tient à remercier O. Peyrusse pour les discussions stimulantes et pour avoir suggéré des références intéressantes.

Références

- [1] B. R. Judd, Rep. Prog. Phys. **48**, 907 (1985).
- [2] M. G. Kendall and A. Stuart, *Advanced Theory of Statistics* (Hafner, New York, 1969), Vol. 1.
- [3] G. R. Harrison and M. H. Johnson, Phys. Rev. **38**, 757 (1931).
- [4] C. Bauche-Arnoult, J. Bauche and M. Klapisch, Phys. Rev. A **20**, 2424 (1979).
- [5] R. Karazija, *Sums of Atomic Quantities and Mean Characteristics of Spectra* (Mokslas, Vilnius, 1991), in russian.
- [6] F. Gilleron, J.-Ch. Pain, J. Bauche and C. Bauche-Arnoult, Phys. Rev. E **77**, 026708 (2008).

- [7] J.-Ch. Pain, F. Gilleron, J. Bauche and C. Bauche-Arnoult, High Energy Density Phys. **5**, 294 (2009).
- [8] Z. Rudzikas, *Theoretical Atomic Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [9] M. Mehta, *Random Matrices and the Statistical Theory of Energy Levels* (Academic, New York, 1967).
- [10] T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey and S. S. M. Wong, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 385 (1981).
- [11] H. S. Camarda and P. D. Georgopoulos, Phys. Rev. Lett. **50**, 7 (1983).
- [12] H. Kunz, *Matrices aléatoires en physique* (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998), in french.
- [13] J. Bauche and C. Bauche-Arnoult, Comp. Phys. Rep. **12**, 1 (1990).
- [14] N. Rosenzweig and C. E. Porter, Phys. Rev. **120**, 1698 (1960).
- [15] V. V. Flambaum, A. A. Gribakina and M. G. Kozlov, Phys. Rev. A **50**, 267 (1994).
- [16] G. O'Sullivan, P. K. Carroll, P. Dunne, R. Faulkner, C. McGuinness and N. Murphy, J. Phys. B **32**, 1893 (1999).
- [17] G. Casati and L. Molinari, Phys. Rev. Lett. **64**, 1851 (1990).
- [18] M. Feingold, D. M. Leitner and M. Wilkinson, Phys. Rev. Lett. **66**, 986 (1991).
- [19] C. E. Porter and R. G. Thomas, Phys. Rev. **104**, 483 (1956).
- [20] C. E. Porter, *Statistical Theories of Spectra : Fluctuations* (Academic Press, New York, 1965).
- [21] O. Bohigas, M. J. Giannoni and C. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **52**, 1 (1984).
- [22] J. P. Connerade, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **30**, L31 (1997).
- [23] J. P. Connerade, *Highly Ionized Atoms*, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics (Cambridge University Press, Cambridge, 1998), vol. 9.
- [24] T. Yukawa, Phys. Rev. Lett. **54**, 1883 (1985).
- [25] B. G. Wilson, F. Rogers and C. Iglesias, Phys. Rev. A **37**, 2695 (1988).
- [26] R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra* (University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1981).
- [27] J. B. French and S. S. M. Wong, Phys. Lett. B **35**, 5 (1970).
- [28] O. Bohigas and J. Flores, Phys. Lett. B **34**, 261 (1971).
- [29] O. Bohigas and J. Flores, Phys. Lett. B **35**, 383 (1971).
- [30] O. Bohigas and M. J. Giannoni, Annals of Physics **89**, 393 (1975).
- [31] V. V. Flambaum, F. M. Izrailev and G. Casati, Phys. Rev. E **54**, 2136 (1996).
- [32] V. V. Flambaum and F. M. Izrailev, Phys. Rev. E **56**, 5144 (1997).
- [33] Ph. Jacquod and D. L. Shepelyansky, Phys. Rev. Lett. **79**, 1837 (1997).
- [34] B. Georgeot and D. L. Shepelyansky, Phys. Rev. Lett. **79**, 4365 (1997).
- [35] V. V. Flambaum, A. A. Gribakina and G. F. Gribakin, Phys. Rev. A **58**, 230 (1998).
- [36] D. Angom and V. K. B. Kota, Phys. Rev. A **67**, 052508 (2003).
- [37] Y. V. Fyodorov and Y. Alhassid, Phys. Rev. A **58**, R3375 (1998).
- [38] D. Delande and J.-C. Gay, Phys. Rev. Lett. **59**, 1809 (1987).
- [39] J. Bauche and C. Bauche-Arnoult, Phys. Rev. Lett. **69**, 7 (1992).
- [40] R. C. M. Learner, J. Phys. B **15**, L891 (1982).
- [41] M. S. Hussein and M. P. Pato, Physica A **285**, 383 (2000).
- [42] J. Bauche, C. Bauche-Arnoult and J.-F. Wyart, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **51**, 41 (1994).
- [43] S. Newcomb, Am. J. Math. **4**, 39 (1881).
- [44] F. Benford, Proc. Am. Philos. Soc. **78**, 551 (1938).
- [45] J.-Ch. Pain, Phys. Rev. E **77**, 012102 (2008).
- [46] L. Pietronero, E. Tossati, V. Tossati and A. Vespignani, Physica A **293**, 551 (2001).
- [47] C. Bauche-Arnoult, J. Bauche and M. Klapisch, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **24**, 1 (1991).