

**STRUCTURE HYPERFINE ET MOMENT MAGNETIQUE
NUCLEAIRE DU PLUTONIUM 239**

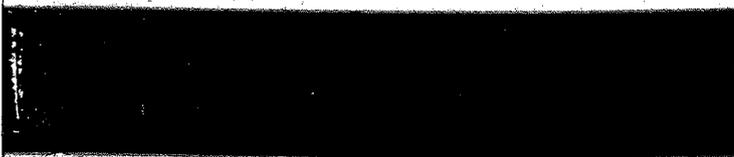
**MEMOIRE PRESENTE A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES**

par M. R. J. CHAMPEAU

**ELEVE A L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE
SAINT-CLOUD**

22 octobre 1960
22 Octobre 1960

**JURY : M. JACQUINOT
M. CHABBAL
M. BLAISE**



STRUCTURE HYPERFINE ET MOMENT MAGNETIQUE
NUCLEAIRE DU PLUTONIUM 239

MEMOIRE PRESENTE A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

par M. R. J. CHAMPEAU

ELEVE A L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE

JURY :

PLAN du MEMOIRE

1ère PARTIE - Les fondements théoriques de la Structure hyperfine

- 1° - Introduction.
- 2° - Interaction magnétique entre les électrons et le noyau.
- 3° - Interaction électrostatique entre les électrons et le noyau.
- 4° - La structure hyperfine des raies. Le facteur d'intervalle A .
- 5° - Calcul des facteurs d'intervalle a des électrons individuels.
- 6° - Calcul des facteurs de séparation A_J pour les atomes alcalino-terrestres et les systèmes qui peuvent leur être assimilés.

2ème PARTIE - Dispositif expérimental

- 1° - Le spectromètre FABRY-PEROT photoélectrique
- 2° - Les sources

3ème PARTIE - Résultats

- 1° - Bref aperçu des travaux sur les spectres du plutonium I et II.
 - 2° - Liste des raies étudiées, Mesure des valeurs de J et des structures hyperfines.
 - 3° - Calcul du moment magnétique nucléaire du plutonium 239.
-

INTRODUCTION

Par les données qu'elles apportent sur la constitution du noyau, les études de structure hyperfine comptent, à l'heure actuelle, parmi les problèmes les plus intéressants de la spectroscopie optique.

Le laboratoire AIME COTTON à BELLEVUE, dirigé par Monsieur le Professeur JACQUINOT est équipé de spectromètres FABRY-PERO photoélectriques qui, par leurs qualités de luminosité et les résolvances très élevées qu'ils permettent d'atteindre sont des dispositifs remarquablement adaptés à ces études.

L'analyse des structures hyperfines de quelques raies du Plutonium II a été faite grâce à un de ces appareils et on a pu en déduire une valeur du moment magnétique nucléaire du Plutonium 239.

1ère PARTIE

FONDEMENTS THEORIQUES de la STRUCTURE HYPERFINE

I - INTRODUCTION

Les mesures spectroscopiques permettent de connaître les interactions entre le cortège électronique et le noyau, d'une part, entre les électrons eux-mêmes, d'autre part. Tant que les résolvances utilisées ne sont pas trop grandes, les premières peuvent, le plus souvent, se réduire à l'action d'un centre ponctuel électrisé immobile (le noyau) sur des particules mobiles (les électrons). Mais si on examine les phénomènes d'un peu plus près, on s'aperçoit que chaque raie résultant de ce schéma est en réalité formée d'un nombre, quelquefois élevé, de composantes.

Il faut donc admettre que le noyau possède une certaine extension et son action électromagnétique ne peut-être assimilée à celle d'une charge ponctuelle ; enfin, conformément d'ailleurs aux lois de la mécanique classique, il n'est pas immobile.

De ces hypothèses, il résulte que la longueur d'onde d'une raie correspondant à une transition bien déterminée du système électronique doit dépendre :

.../..

- De l'isotope de l'élément qui émet la raie. Dans le spectre les raies correspondant aux différents isotopes sont décalées les unes par rapport aux autres : c'est le déplacement isotopique.
- De la manière dont les cortèges électroniques initial et final sont couplés avec le noyau. Chaque niveau de structure fine résultant de l'interaction des électrons avec le noyau considéré comme une charge ponctuelle est décomposé en un "multiplet hyperfin".

L'étude de ces phénomènes permet de fournir des renseignements sur les caractéristiques du noyau : spin et moment magnétiques, moment quadrupolaire, en particulier. Ces données sont d'un grand intérêt quand on cherche l'arrangement des nucléons dans le noyau.

La théorie de la structure hyperfine que nous allons développer maintenant a été exposée de façon très complète dans le traité de Kopfermann sur les moments nucléaires [1] et il suffira de rappeler l'essentiel des résultats obtenus.

La structure des multiplets hyperfins résulte de l'interaction magnétique et de l'interaction électrostatique entre le noyau et les électrons.

II - INTERACTION MAGNETIQUE ENTRE LE NOYAU et LES ELECTRONS

1° - Expression générale -

D'après l'électromagnétisme classique, si \vec{A} désigne le potentiel vecteur de l'induction magnétique créée par le noyau et \vec{j} la densité de courant créée par le mouvement des électrons, la valeur de l'énergie d'interaction est :

$$W = - \int \vec{A} \cdot \vec{j} \, d\tau$$

En première approximation, mais néanmoins avec une précision très satisfaisante, nous considérerons le noyau comme un aimant ponctuel de moment magnétique μ_I , situé en un point O. L'énergie d'interaction magnétique est alors simplement :

$$W = - \vec{\mu}_I \cdot \vec{H}(O)$$

si $\vec{H}(O)$ désigne l'induction magnétique produite au point O par les électrons.

2° - Facteur de Landé nucléaire -

Le moment magnétique $\vec{\mu}_I$ résulte de la composition des moments magnétiques orbitaux et de spin des nucléons ; le spin nucléaire \vec{I} résulte de la composition des moments cinétiques orbitaux et de spin de ces mêmes nucléons. Comme dans le cas du cortège électronique on définit un facteur de Landé nucléaire par la relation :

$$g_I = \frac{\mu_I}{\mu_n} \cdot \frac{1}{I}$$

où μ_n désigne le magnéton protonique, souvent appelé, à tort, magnéton nucléaire :

$$\mu_n = \frac{e}{2m_p} \hbar$$

(m_p est la masse du proton et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

g_I apparaît donc comme le rapport du moment magnétique nucléaire, mesuré en magnéttons protoniques au spin du noyau. C'est la définition la plus naturelle et la plus heureuse en pratique du facteur de Landé nucléaire. Mais, on peut aussi mesurer μ_I en magnéttons de Bohr :

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar$$

où m_e désigne la masse de l'électron.

On définit alors un autre facteur g'_I :

$$g'_I = \frac{\mu_I}{\mu_B} \frac{1}{I}$$

qui est le rapport du moment magnétique nucléaire, mesuré en magnétons de Bohr, au spin du noyau.

L'interaction magnétique du noyau et des électrons vaut :

$$W = - \vec{\mu}_I \cdot \vec{H}(O)$$

$$\text{Soit : } W = - \mu_I \cdot H(O) \cos \left[\vec{\mu}_I, \vec{H}(O) \right]$$

3° - Facteur d'intervalle A -

Mais d'après la théorie des perturbations, l'énergie perturbatrice qu'on doit ajouter à l'énergie des niveaux de structure fine est égale à la valeur moyenne de W .

On montre que cette énergie peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E_{I,J} = \bar{W} = A I J \cos (\vec{I}, \vec{J})$$

où \vec{J} désigne le moment angulaire total, J le nombre quantique interne des électrons, et A une constante appelée facteur d'intervalle qui ne dépend que du niveau de structure fine considéré [2].

On sait de plus que les vecteurs \vec{I} et \vec{J} sont couplés pour former un vecteur \vec{F} , moment angulaire total de l'atome. Les vecteurs \vec{I} et \vec{J} précessent autour de \vec{F} de sorte que l'angle qu'ils forment a une grandeur constante dans le temps :

$$\cos (\vec{I}, \vec{J}) = \frac{F^2 - I^2 - J^2}{2 I J}$$

.../..

Pour raccorder ce résultat avec le résultat rigoureux que seule peut fournir la mécanique ondulatoire, il y a lieu de remplacer F^2 , I^2 , J^2 respectivement par $F(F+1)$, $I(I+1)$, $J(J+1)$.

Il vient alors :

$$\Delta E_{I, J} = A \frac{C}{2}$$

$$\text{où } C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$$

L'énergie des niveaux hyperfins correspondant à un niveau de structure fine donné s'écrit donc :

$$E_F = E_J + \frac{A}{2} \left[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) \right]$$

Remarque:

On montre que l'ensemble des électrons qui appartiennent à une couche ou à une sous-couche complète crée un champ magnétique nul sur le noyau.

Il en résulte que tous les électrons du cœur atomique et ceux des électrons optiques qui forment une sous-couche complète ne contribuent pas directement aux séparations hyperfines.

III - INTERACTION ELECTROSTATIQUE

Il faut ajouter au potentiel électrostatique coulombien créé par la charge du noyau des termes d'ordre plus élevé. Le noyau possède un plan de symétrie et ne peut donc pas avoir de moment dipolaire mais il peut, par contre, avoir un moment quadrupolaire et des moments d'ordre pair plus élevé. Mais le moment quadrupolaire est le seul qui soit, en général, mis en évidence dans les mesures de spectroscopie optique. D'autre part, pour tous les noyaux, comme le plutonium 239, dont le spin est $\frac{1}{2}$, le moment quadrupolaire électrique ne peut être mis en évidence par spectroscopie.

Enfin, l'effet de l'entraînement du noyau par le mouvement des électrons et celui qui résulte du volume fini du noyau ne fournissent par une décomposition des raies d'un isotope déterminé mais influent seulement sur les longueurs d'onde des raies émises par les différents isotopes d'un élément, lors d'une transition déterminée.

IV - La STRUCTURE HYPERFINE des RAIES et le FACTEUR d'INTERVALLE A

D'après ce qui précède tous les niveaux de structure de nombre quantique J sont décomposés en $(2I + 1)$ ou $(2J + 1)$ sous-niveaux hyperfins suivant que I est plus petit ou plus grand que J .

Les composantes hyperfines d'une raie résultent des transitions électroniques entre les niveaux hyperfins résultant de deux niveaux de structure fine différents. Toutes les transitions ne sont pas permises. Il existe, pour le nombre quantique F , une règle de sélection analogue à celle qui existe pour J :

$\Delta F = \pm 1$ ou 0 à laquelle il faut ajouter que la transition $F = 0 \rightarrow F = 0$ est interdite.

La différence des longueurs d'onde entre les diverses composantes hyperfines permet d'avoir des renseignements sur les intervalles d'énergie entre les niveaux hyperfins et d'atteindre ainsi le facteur A. Pourtant, dans le cas le plus général, le passage des structures hyperfines des raies aux facteurs d'intervalle A n'est pas simple. Il ne semble pas utile de donner de règles générales. Nous verrons comment le calcul peut être mené dans les cas particuliers qui se présenteront.

Nous avons défini le facteur d'intervalle A_J relatif à un niveau de structure fine de nombre quantique J par la relation :

$$\Delta E_{I, J} = A_J I J \cos (\vec{I}, \vec{J})$$

C'est une définition légitime : I et J sont, en effet, des constantes du mouvement quel que soit le mode de couplage des électrons.

Mais il n'est pas possible, dans le cas général, de trouver une expression de A_J en fonction du moment magnétique nucléaire et des seuls nombres quantiques globaux. Pour calculer A_J , il faut exprimer que l'énergie d'interaction globale est la somme des interactions résultant des spins et des mouvements orbitaux des divers électrons.

$$\Delta E_{I, J} = A_J I J \cos (\vec{I}, \vec{J}) = \sum_i (\Delta E_{I, s_i} + \Delta E_{I, l_i})$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta E_{I, s_i} &= a_{s_i} I s_i \cos (\vec{I}, \vec{s_i}) \\ \Delta E_{I, l_i} &= a_{l_i} I l_i \cos (\vec{I}, \vec{l_i}) \end{aligned}$$

La détermination du facteur A_J comporte donc deux étapes. :

- Calcul des facteurs d'intervalle a_{s_i} et a_{l_i} des électrons individuels
- Calcul des valeurs moyennes $\cos (\vec{I}, \vec{s_i})$ et $\cos (\vec{I}, \vec{l_i})$

V - CALCUL des FACTEURS d'INTERVALLE "a" des
ELECTRONS INDIVIDUELS

1° - Expression générale -

l'énergie
Par définition, d'interaction due au mouvement orbital de l'électron de nombre quantique l, s'écrit :

$$\Delta W_{l, l} = - \vec{\mu}_l \cdot \vec{H}_e(O)$$

où $\vec{H}_e(O)$ désigne le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron à l'emplacement du noyau.

On sait que : $\vec{H}_e(O) = \frac{K_m}{r^3} \vec{r} \wedge e\vec{v}$

Or, $m(\vec{r} \wedge \vec{v}) = \vec{l} \hbar$

D'autre part : $\vec{\mu}_l = g'_l \frac{e}{2m} \hbar \vec{l}$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \Delta W_{l, l} &= \frac{1}{2} K_m \frac{1}{r^3} \left(\frac{e}{m} \hbar\right)^2 g'_l \vec{l} \cdot \vec{l} \\ &= \frac{1}{2} K_m \frac{1}{r^3} g'_l \left(\frac{e}{m} \hbar\right)^2 l l \cos(\vec{l}, \vec{l}) \end{aligned}$$

D'autre part, l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le moment de spin de l'électron est donnée par la formule classique :

$$\Delta W_{l, s} = K_m \frac{\mu_l \mu_s}{r^3} \left[\cos(\vec{l}, \vec{s}) - 3 \cos(\vec{r}, \vec{s}) \cos(\vec{r}, \vec{l}) \right]$$

Le moment de spin de l'électron est égal à un magnéton de Bohr si l'on néglige la correction de Schwinger (qui ne peut d'ailleurs être mise en évidence par spectroscopie optique)

.../...

Dont :

$$\vec{\mu}_s = -2 \frac{e}{2m} \hbar \vec{s}$$

$$\vec{\mu}_I = \frac{e}{2m} \hbar g_I \vec{I}$$

Il vient donc :

$$\Delta W_{I, s} = K m \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \hbar \right)^2 g_I I s \times \frac{1}{r^3} \times$$

$$\times \left[- \cos(\vec{I}, \vec{s}) + 3 \cos(\vec{r}, \vec{s}) \cos(\vec{r}, \vec{I}) \right]$$

L'énergie d'interaction totale entre le moment nucléaire et l'électron est donc :

$$\Delta W = K m \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \hbar \right)^2 \frac{1}{r^3} g_I \times$$

$$\times \left[I \cos(\vec{I}, \vec{I}) - I s \cos(\vec{I}, \vec{s}) + \right.$$

$$\left. + 3 I s \cos(\vec{I}, \vec{r}) \cos(\vec{r}, \vec{s}) \right]$$

Mais c'est la valeur moyenne dans le temps de cette expression qu'il faut prendre. Et pour cela, il faut chercher les valeurs moyennes des divers cosinus.

L'énergie d'interaction ΔW que nous venons de calculer est celle d'un électron pris dans un système quelconque qui peut avoir un ou plusieurs électrons optiques.

En introduisant l'hypothèse supplémentaire que le système possède un seul électron optique, nous pourrons franchir une étape nouvelle, qui sera la détermination de la valeur moyenne de l'expression entre crochets.

En effet, pour un système à un seul électron optique (atomes hydrogénéoides ou alcalins), les deux vecteurs \vec{l} et \vec{s} admettent une résultante \vec{j} et sont animés d'un mouvement de précession rapide autour de ce vecteur de sorte que leurs valeurs moyennes sont des vecteurs de même direction et de même sens que \vec{j} .

On peut donc écrire :

$$\vec{l} \cdot \vec{l} = l l \cos(\vec{l}, \vec{j}) \cos(\vec{j}, \vec{l})$$

$$\begin{aligned} \text{D'où} \quad \cos(\vec{l}, \vec{l}) &= \frac{\vec{l} \cdot \vec{l}}{l l} \\ &= \cos(\vec{l}, \vec{j}) \cos(\vec{j}, \vec{l}) \end{aligned}$$

Et de même :

$$\cos(\vec{l}, \vec{s}) = \cos(\vec{l}, \vec{j}) \cdot \cos(\vec{j}, \vec{s})$$

Une méthode analogue permet de trouver les valeurs moyennes des deux autres cosinus qu'on rencontre dans la formule.

En notant $\overline{\frac{1}{r}}$ la valeur moyenne de $\frac{1}{r}$, la valeur moyenne de l'énergie d'interaction qui fournit la séparation des niveaux, s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E &= K_m \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \hbar \right)^2 \overline{\frac{1}{r}} g_l' l j \cos(\vec{l}, \vec{j}) \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{j} \cos(\vec{l}, \vec{j}) - \frac{s}{2j} \cos(\vec{j}, \vec{s}) + \frac{3}{2} \frac{s}{j} \frac{\cos(\vec{j}, \vec{l})}{\cos(\vec{l}, \vec{s})} \right] \end{aligned}$$

Goudsmit [3] a montré par la méthode des sommes des énergies que l'expression entre crochets valait $\frac{12}{j^2}$

ΔE devient alors :

$$\Delta E = K_m \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \hbar \right)^2 \overline{\frac{1}{r}} g_l' \frac{12}{j^2} l j \cos(\vec{l}, \vec{j})$$

Mais $\vec{i} \cdot \vec{j} \cos(\vec{i}, \vec{j}) = \vec{i} \cdot \vec{j}$

Or, $\vec{F} = \vec{i} + \vec{j}$

$$\vec{F}^2 = \vec{i}^2 + \vec{j}^2 + 2 \vec{i} \cdot \vec{j}$$

$$\vec{i} \cdot \vec{j} = \frac{1}{2} (F^2 - i^2 - j^2)$$

Il vient donc :

$$\Delta E = K_m \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \hbar\right)^2 \frac{1}{r^3} g_i \frac{1}{j^2} \frac{1}{2} (F^2 - i^2 - j^2)$$

$$\text{L'expression } a_j = \frac{1}{2} K_m \left(\frac{e}{m} \hbar\right)^2 \frac{1}{r^3} g_i \frac{1}{j^2}$$

est le coefficient de séparation de l'électron considéré.

Il est à noter que l'expression de ce facteur a_j fait seulement intervenir le fait que les vecteurs \vec{s} et \vec{l} sont couplés pour former une résultante \vec{j} . Cette expression sera donc encore valable et utile dans le cas des systèmes à plusieurs électrons optiques couplés suivant le schéma (j, j).

2° - Cas des atomes hydrogénéoïdes -

En restreignant une nouvelle fois la généralité du problème envisagé, c'est-à-dire en considérant seulement le cas des atomes hydrogénéoïdes, nous allons pouvoir donner une valeur du facteur $\frac{1}{r^3}$ qui intervient dans a_j

La valeur déduite de la théorie de Bohr est la suivante :

$$\frac{1}{r^3} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l^3}$$

où a_0 désigne le rayon de la première orbite de Bohr dans le cas de l'hydrogène, Z la charge du noyau du système hydrogénéoïde étudié.

Si K_e désigne la constante électrostatique du vide dans un système d'unités quelconque, on sait que :

$$a_0 = K_e \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

D'autre part, la constante de Rydberg vaut :

$$R = \frac{1}{K_e^2} \times \frac{2^2 m e^4}{h^3 C}$$

La constante dite de structure fine :

$$\alpha = \frac{1}{K_e} \frac{e^2}{\hbar C}$$

et l'on sait que dans un système cohérent d'unités $K_e K_m C^2 = 1$

On constate alors que :

$$K_m \times \frac{1}{2} \left(\frac{e \hbar}{m} \right)^2 = K_m \cdot 2 \mu_B^2 = a_0^3 R \alpha^2 h C$$

où μ_B désigne l'expression du magnéton de Bohr dans le système d'unités considéré.

Ces modifications vont nous permettre de donner à a_j une apparence un peu plus simple :

$$a_j = a_0^3 R \alpha^2 h C \times \frac{Z^3}{a_0 n^3 l^3} g_l' \frac{l^2}{j^2}$$

$$a_j = \cancel{a_0^3} R \alpha^2 h C \cdot \frac{Z^3}{n^3 l^3} g_l' \frac{l^2}{j^2}$$

Cette formule doit subir certaines modifications déduites de la mécanique ondulatoire :

l^2 doit être remplacé par $l(l+1)$

j^2 " " " $j(j+1)$

l^3 " " " $l(l+\frac{1}{2})(l+1)$

.../..

L'expression définitive de a_j est alors :

$$a_j = \frac{R h C \alpha^2 Z^3}{n^3 (1 + \frac{1}{2}) j (j + 1)} g'_I$$

Et en faisant des substitutions analogues dans l'expression de ΔE :

$$\Delta E = a_j \frac{1}{2} F (F + 1) - I (I + 1) - j (j + 1)$$

REMARQUE -

Tous les calculs que nous avons fait supposent essentiellement que l est différent de 0 et ne sont donc pas valables pour les électrons s . Pourtant, la relation qui fournit a_j est encore valable dans ce cas.

On a alors : $j = \frac{1}{2}$ et :

$$a_j = \frac{1}{2} = a_s = \frac{8}{3} \frac{R h C \alpha^2 Z^3}{n^3} g'_I$$

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction est encore donnée par la même formule que dans le cas précédent :

$$\Delta E = \frac{1}{2} a_s \left[F (F + 1) - I (I + 1) - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right]$$

On observera que l'effet d'un électron $p_{\frac{1}{2}}$ est égal au tiers de celui d'un électron s situé sur la même couche et que celui d'un électron $p_{\frac{3}{2}}$ est égal au $\frac{1}{15}$ de celui d'un électron s situé sur la même couche.

.../..

3° - Cas des atomes alcalins -

Le seul élément nouveau, par rapport au cas des atomes hydrogénéoïdes réside dans la détermination de la valeur moyenne $\frac{1}{r^3}$ qui intervient dans l'expression de a_j .

La théorie classique va nous permettre d'en donner une expression qui, moyennant quelques corrections ultérieures, fournit d'excellents résultats. Cette théorie est la même que celle qu'on a employée pour interpréter la structure fine des spectres des alcalins.

L'ensemble des électrons autres que l'électron optique est considéré comme un tout appelé le coeur atomique. L'orbite de l'électron optique se compose de deux portions :

- l'une effectuée à l'extérieur du coeur atomique et pour laquelle l'électron est soumis à un champ de forces centrales identique à celui que produirait le noyau si sa charge était égale à eZ_a (charge effective du noyau).
- l'autre effectuée à l'intérieur du coeur atomique et pour laquelle l'électron est soumis au champ de forces centrales analogue à celui que créerait un noyau de charge effective ~~valant~~ eZ_i .

La première partie de l'orbite est parcourue en un temps T_a , la seconde en un temps T_i et le temps de parcours total est T . Pour trouver la valeur moyenne $\frac{1}{r^3}$ il suffit d'affecter les valeurs moyennes relatives à une orbite qui serait complètement extérieure ou complètement intérieure des poids :

$$\frac{T_a}{T} \text{ et } \frac{T_i}{T} : \frac{1}{r^3} = \frac{T_i}{T} \frac{1}{r_a^3} + \frac{T_a}{T} \frac{1}{r_a^3}$$

.../...

Les valeurs moyennes relatives aux orbites complètement externes ou complètement internes sont tout simplement celles des atomes hydrogénéoïdes :

$$\frac{1}{r_i^3} = \frac{Z_i^3}{a_o^3 n_i^3 l^3} \quad \frac{1}{r_a^3} = \frac{Z_i^3}{a_o^3 n_a^3 l^3}$$

où n_i et n_a désignent les nombres quantiques totaux effectifs de la trajectoire intérieure et de la trajectoire extérieure, respectivement.

Le temps de parcours total T de l'électron est extrêmement voisin du temps de parcours total sur une orbite de Képler elliptique totalement extérieure au coeur atomique :

$$T \simeq T_a$$

$$T_a = K_e^2 \frac{n_a^3 h^3}{4\pi^2 m \cdot e^4 Z_a^2}$$

De même

$$T_i = K_e^2 \frac{n_i^3 h^3}{4\pi^2 m \cdot e^4 Z_i^2}$$

Il vient :

$$\frac{1}{r^3} = \frac{1}{a_o^3} \left[\frac{Z_i^3}{n_i^3 l^3} \cdot \frac{n_i^3}{n_a^3} \cdot \frac{Z_a^2}{Z_i^2} + \frac{Z_a^3}{n_a^3 l^3} \right]$$

$$= \frac{1}{a_o^3 n_a^3 l^3} (Z_i Z_a^2 + Z_a^3)$$

$$\frac{1}{r^3} = \frac{1}{a_o^3 n_a^3 l^3} Z_a^2 (Z_i + Z_a)$$

Mais on peut supposer que la charge effective du noyau quand l'électron est à l'intérieur du coeur est beaucoup plus grande que lorsqu'il à l'extérieur. On obtient donc :

$$Z_i + Z_a \simeq Z_i \quad \text{et :}$$

$$\frac{1}{r^3} = \frac{Z_i Z_a^2}{a^3 n_a^3 l^3}$$

Pour pouvoir effectivement calculer $\frac{1}{r^3}$, il peut donc connaître :

- Z_i dont la valeur reste voisine du nombre atomique Z du noyau, du moins pour les électrons s et p des atomes lourds
- Z_a qui vaut 1 pour les atomes neutres, 2 pour les atomes ionisés une fois, etc...
- n_a peut être déduit des données spectroscopiques si le spectre de l'élément considéré est assez bien connu.

L'énergie E de l'électron situé sur une telle orbite pénétrante vaut en effet :

$$E = - \frac{R h C Z_a^2}{n_a^2}$$

Si les données spectroscopiques sont suffisantes pour fournir E , on peut en déduire n_a .

Avec cette valeur de $\frac{1}{r^3}$, l'expression du coefficient de séparation a_j prend la forme :

$$a_j = \frac{R h C \alpha^2 Z_a^2 Z_i}{n_a^3 (1 + \frac{1}{2}) j (j + 1)} g'_l$$

Et pour les électrons s :

$$a_s = \frac{8}{3} \frac{R h C \alpha^2 Z_i Z_a^2}{n_a^3} g'_I$$

Ces formules sont dites formules de Goudsmit.

Pour obtenir un bon accord entre ces formules et l'expérience, on doit les corriger par divers facteurs :

$$\rightarrow Fr(j, Z_i) = \frac{4j(j + \frac{1}{2})(j + 1)}{\rho(4\rho^2 - 1)}$$

(où ρ désigne la quantité : $\sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z_i^2}$)
est introduit par la théorie de Dirac.

$\rightarrow \frac{dn_a}{dn}$ qui rend compte de la variation du nombre quantique effectif n_a en fonction du nombre quantique n de l'électron.

$\rightarrow (1 - \delta)$ correction de Breit - Crawford - Schawlow [4] qui fait intervenir le fait que le noyau a une certaine étendue dans laquelle sa charge est répartie.

$\rightarrow (1 - \xi)$, correction de Bohr - Weisskopf [5] qui résulte du fait que le noyau n'est pas un moment magnétique simplement ponctuel mais possède une étendue où le magnétisme est reparti.

\rightarrow Enfin une correction supplémentaire qui ne s'applique pas aux électrons $Hr(1, Z)$, d'origine analogue à $Fr(j, Z)$.

Les formules de Goudsmit pour les facteurs de séparation deviennent définitives : pour les électrons s.

$$a_s = \frac{8}{3} R h C \alpha^2 \frac{Z_i Z_a^2}{n_a^3} \frac{dn_a}{dn} Fr(j, Z_i) \times (1 - \xi)(1 - \delta) g'_I$$

.../...

Pour les autres électrons :

$$a_j = \frac{R h C \alpha^2 Z_0^2 Z_i}{n_a^3 \left(1 + \frac{1}{2}\right) j \left(j + \frac{1}{2}\right)} g_l' Fr(j, Z) (1 - \epsilon) (1 - \delta) \frac{1}{H_r(1, Z_i)}$$

Les résultats déduits de l'étude expérimentale de la structure fine montrent que Z_i a les valeurs suivantes :

$$Z_i = Z \quad \text{pour les électrons s}$$

$$Z_i = Z - 4 \quad \text{pour les électrons p}$$

$$Z_i = Z - 11 \quad \text{pour les électrons d}$$

VI - CALCUL du FACTEUR d'INTERVALLE A_j POUR les ATOMES ALCALINO-TERREUX et les SYSTEMES QUI PEUVENT LEUR ETRE ASSIMILES

Nous examinerons seulement le cas restreint suivant : un seul électron s est responsable des séparations hyperfines.

Dans ce cas, le facteur d'intervalle a_s de l'électron responsable de la structure hyperfine est celui que nous avons calculé dans le cas des atomes alcalins ; en effet, comme nous l'avons vu, sa définition en fait une grandeur indépendante du couplage des électrons.

Mais la relation entre le facteur d'intervalle a_s de l'électron individuel et le facteur d'intervalle A_j de la configuration, n'est facile à établir que dans deux cas particuliers : celui du couplage de Russel- Saunders et celui du couplage (j, j).

.../...

1° - Cas du couplage de Russel-Saunders -

Les spins des électrons sont couplés entre eux et forment une résultante \vec{S} qui peut être considérée comme la somme géométrique du spin total \vec{S} des (n - 1) électrons qui n'interviennent pas directement dans la séparation hyperfine et du spin s de l'électron responsable de la structure hyperfine :

$$\vec{S} = \vec{S} + \vec{s}$$

Les moments orbitaux des n électrons sont couplés de la même manière et forment une résultante \vec{L} , qui est aussi la résultante des moments orbitaux des (n - 1) électrons non responsables de la séparation hyperfine.

\vec{L} et \vec{S} sont, à leur tour, couplés et forment une résultante \vec{J} (fig. 1).

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction vaut :

$$\Delta E = a_s I s \overline{\cos(\vec{I}, \vec{s})}$$

où a_s est fourni par la formule de Goudsmit - Fermi Segré et $\overline{\cos(\vec{I}, \vec{s})}$ représente la valeur moyenne de $\cos(\vec{I}, \vec{s})$ qu'il s'agit d'évaluer.

Pour cela, on emploie la méthode habituelle qui utilise les angles de grandeur constante et conduit au résultat :

$$\Delta E_{IJ} = a_s I s \cos(\vec{J}, \vec{S}) \cos(\vec{S}, \vec{s}) \cos(\vec{I}, \vec{J})$$

Or, par définition du facteur d'intervalle A_J du niveau de nombre quantique J, on a :

$$\Delta E_{I, J} = A_J I. J. \cos(\vec{I}, \vec{J})$$

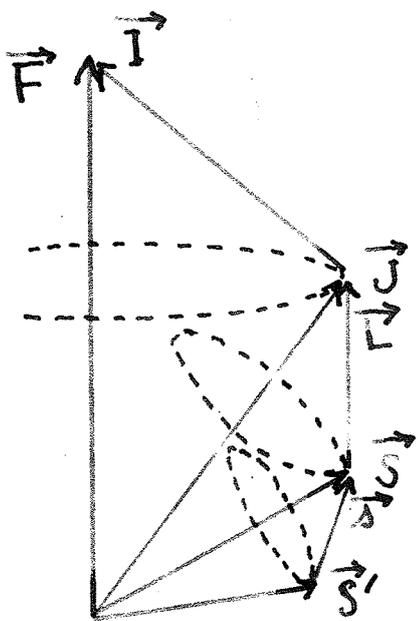


Figure 1

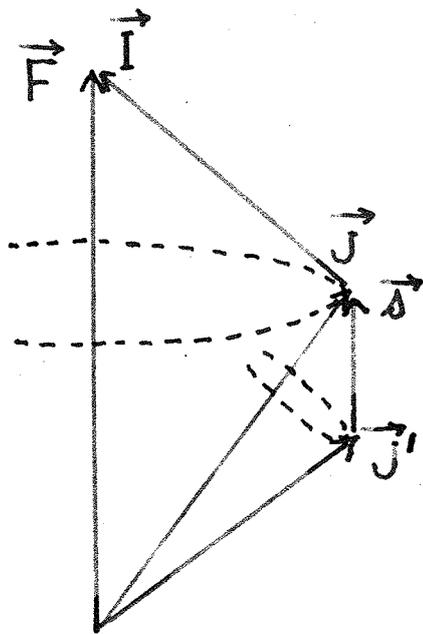


Figure 2

Les divers cosinus sont substitués par les expressions usuelles, en fonction des nombres quantiques et il vient :

$$A_J = a_s \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)} \times \frac{S(S+1) + s(s+1) - S'(S'+1)}{2S(S+1)}$$

2° - Cas du couplage (j, j) -

L'interaction spin-orbite de chaque électron est grande devant l'interaction coulombienne des électrons. Chaque spin se trouve donc couplé avec le moment orbital de l'électron correspondant pour former une résultante \vec{j} . Tous les \vec{j} individuels sont ensuite couplés entre eux et fournissent le moment cinétique total des électrons qui, à son tour est couplé avec le moment cinétique du noyau \vec{I} pour former le moment cinétique total de l'atome \vec{F} (fig. 2).

Il en résulte que le moment angulaire \vec{J} des (n - 1) électrons qui ne fournissent pas, par eux-mêmes, de séparation hyperfine est couplé avec le moment angulaire du même électron qui est identique à son spin puisque nous considérons ici un électron s.

\vec{s} et \vec{J} sont donc animés d'un mouvement de précession autour de leur résultante J.

Comme toujours :

$$E_{I, J} = a_s \overline{I s \cos(\vec{I}, \vec{s})} = A_J \overline{I J \cos(\vec{I}, \vec{J})}$$

On commence donc par chercher la valeur moyenne de $\cos(\vec{I}, \vec{s})$, grâce aux angles de grandeur constante puis on substitue les divers cosinus que cette méthode introduit par les expressions usuelles en fonction des nombres quantiques de sorte qu'il vient en fin de compte :

$$A_J = a_s \frac{J(J+1) + s(s+1) - J'(J'+1)}{2J(J+1)}$$

3° - Méthodes de calcul générales -

Le plus souvent, les électrons obéissent à un mode de couplage intermédiaire entre les deux schémas extrêmes que nous venons d'envisager. Les valeurs de A_J peuvent alors se calculer en fonction de a_s par deux méthodes :

a) La méthode des sommes d'énergie

Cette méthode est très utile, parce qu'elle permet de s'affranchir complètement de la connaissance du mode de couplage des électrons.

Le résultat qu'elle fournit est le suivant :

On considère tous les niveaux qui dérivent d'une certaine configuration et les facteurs d'intervalle A_J correspondants. La règle des sommes fournit alors des relations entre des sommes de plusieurs facteurs A_J et le facteur d'intervalle de l'électron individuel a_s . Ces relations sont indépendantes du mode de couplage ; elles s'appliquent, en particulier, aux cas du couplage de Russel-Saunders ou du couplage (j, j).

b) La méthode du couplage intermédiaire

Si le spectre de l'atome étudié est assez bien connu, on peut mesurer l'écart qui existe entre le mode de couplage auquel il obéit et le couplage de Russel-Saunders : pour mesurer cette déviation, on peut, par exemple, comparer la disposition des niveaux d'un multiplet à celle qui résulterait de la règle de Landé ou bien comparer les facteurs g de Landé réels à ceux qu'on calcule en couplage L, S. Des calculs fondés sur la mécanique quantique permettent, alors, dans certains cas de relier le facteur d'intervalle a_s de l'électron individuel aux facteurs d'intervalle A_J des niveaux.

2ème PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - Le SPECTROMETRE FABRY-PEROT PHOTOELECTRIQUE

Cet appareil a été imaginé en 1948 par JACQUINOT et DUFOUR [6]. Il a été décrit dans diverses publications : J. BROCHARD, R. CHABBAL, H. H. CHANTREL et P. JACQUINOT [7] et J. BLAISE [8] et dans les thèses de R. CHABBAL [9] et H. CHANTREL [10]. Nous nous contenterons donc d'un rappel sommaire du montage représenté par la figure 3.

L'étalon FABRY-PEROT est placé dans une enceinte qui permet de l'isoler de l'extérieur ; il est précédé d'un monochromateur qui isole la bande spectrale dans laquelle se trouve la raie à étudier ; le centre du système d'anneaux est focalisé sur un diaphragme circulaire derrière lequel se trouve un photomultiplicateur. Pour explorer le spectre, on modifie le chemin optique entre les lames de l'étalon en faisant varier la pression dans l'enceinte.

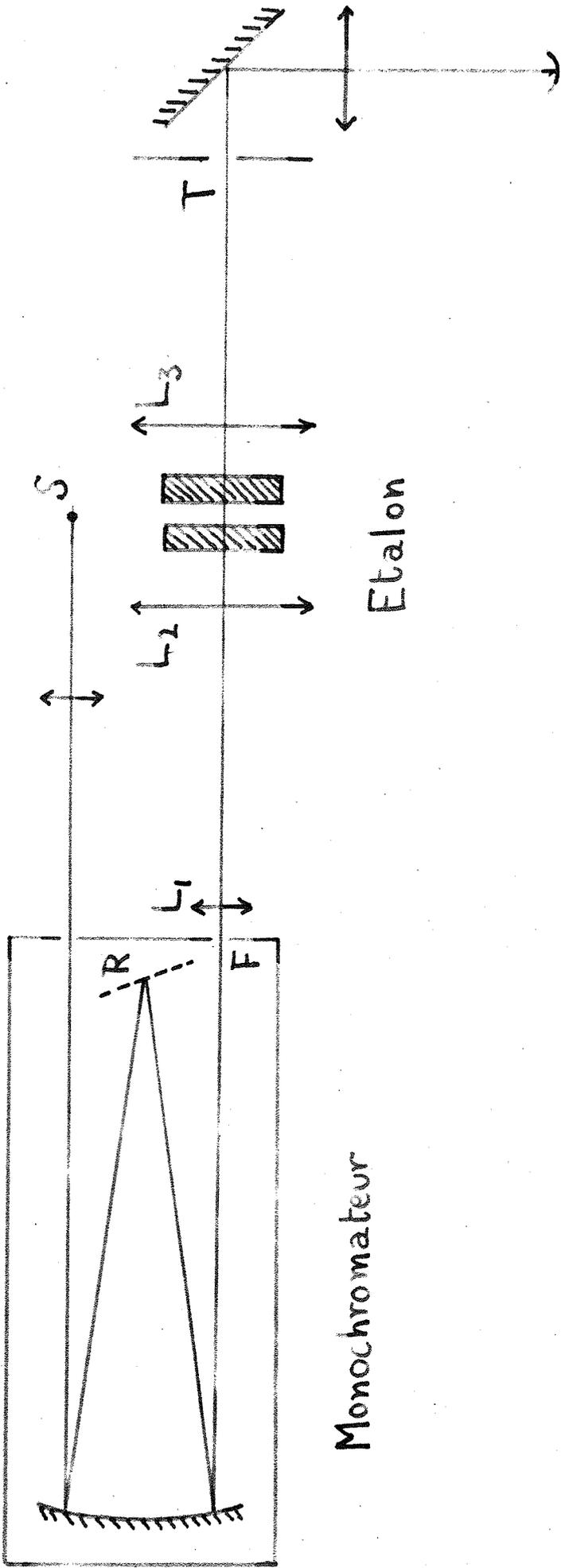
Voici quelques caractéristiques des principales parties de l'appareil :

1° - Le monochromateur -

C'est un spectromètre à réseau de type Ebert-Fastie. Il permet d'isoler un intervalle d'environ 1 \AA .

La fente de sortie F et le réseau R du monochromateur sont respectivement conjugués, grâce aux lentilles L_1 , L_2 , L_3 , des lames de l'étalon et du trou explorateur T.

Toute l'optique est en quartz, ce qui permet, le cas échéant, d'utiliser le spectromètre dans l'ultra-violet.



Monochromateur

Etalon

Photo-
multiplicateur

Figure 3

2° - L'étalon Fabry-Pérot -

Les lames employées sont recouvertes de 7 ou 9 couches diélectriques alternées: sulfure de zinc et cryolithe, ce qui permet d'atteindre un pouvoir réflecteur élevé, tout en conservant une absorption très faible.

Les lames sont supportées par deux types de montures :

Dans le premier, chaque lame est fixée à une couronne concentrique en acier par l'intermédiaire de 3 lames ressort. L'écartement entre les couronne est obtenu par trois cales de silice fondue. On règle la distance des lames et leur parallélisme approché en faisant glisser l'une d'elles dans son support. Le réglage fin du parallélisme est obtenu par pression de ressorts sur la couronne qui supporte une des lames. Ce dispositif permet de donner à l'étalon pratiquement toute épaisseur désirée ; malheureusement, les vibrations du laboratoire rendent quelquefois le réglage un peu instable.

Dans le second type, l'épaisseur de l'étalon est déterminée par trois cales de silice collées par contact optique sur la surface des lames elles-mêmes. Le réglage d'un tel étalon est très stable mais l'épaisseur en est fixée, ne varietur.

3° - Récepteur -

Le récepteur est constitué d'une cellule photomultiplicatrice RCA du type 1 P 21, refroidie à l'azote liquide. La tension entre dynodes est réglable ; on la fixe, en général, à une valeur comprise entre 50 et 100 volts. La cellule est couplée, par un adaptateur d'impédance à un potentiomètre électronique MECI.

4° - Exploration des anneaux d'interférence -

Le principe de l'exploration est la variation du chemin optique obtenue par variation de la pression de l'air dans lequel est plongé l'étalon.

On sait que l'indice de l'air est relié à la masse spécifique par la relation de Gladstone

$$\frac{n - 1}{\mu} = \text{Cste}$$

Or, la masse spécifique est proportionnelle à la pression à une température donnée et, finalement, si a et b sont des constantes, on a :

$$n = ap + b$$

De plus, si e est l'épaisseur de l'étalon et K l'ordre d'interférence :

$$2ne = K \lambda$$

On voit donc que, si la pression varie linéairement en fonction du temps, la longueur d'onde qui fournit un maximum d'interférence au centre du système d'anneaux varie, elle aussi, en fonction linéaire du temps.

Pour faire varier la pression, on commence par faire le vide dans la cloche de l'étalon puis on met celle-ci en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau. La pression dans la cloche peut donc varier entre une pression pratiquement nulle et la pression atmosphérique H. Mais l'introduction de l'air dans la cloche par le robinet à pointeau n'est pas rigoureusement linéaire. On peut admettre que la défiance garde une valeur satisfaisante pourvu que la pression dans la cloche ne dépasse pas le tiers de la pression atmosphérique. On fait donc varier la pression entre 0 et $\frac{H}{3}$.

La variation d'épaisseur optique totale qu'on peut ainsi obtenir est proportionnelle à l'épaisseur e de l'étalon, donc à l'ordre d'interférence K et aussi à la résolution du spectromètre puisque : $R = NK$ (où N désigne la finesse enregistrée). Or, pour balayer un ordre, il faut effectuer un changement d'épaisseur optique égal à la longueur d'onde. Le nombre d'ordres q que l'on peut balayer est donc, pour une longueur d'onde déterminée, proportionnel à la résolution : $q = Cste \times R$

Pour $R = 10^6$, q est environ de 3, si on fait varier la pression de l'air de 0 à $\frac{H}{3}$ et si $\lambda = 5000 \text{ \AA}$.

On peut dire aussi que l'intervalle spectral balayé vaut :

$$\Delta \lambda = \lambda \frac{\Delta n}{n}$$

Il est donc indépendant de la résolution. Or, l'intervalle spectral libre, est inversement proportionnel à la résolution ; il existe, par conséquent, une résolution limite au-dessous de laquelle, l'intervalle spectral balayé est inférieur à l'intervalle spectral libre ; dans les mêmes conditions que ci-dessus, on peut admettre que pour $R < 3 \cdot 10^5$, il n'est plus possible d'effectuer le balayage linéaire d'un ordre d'interférence avec le dispositif employé. Ce cas ne s'est d'ailleurs jamais produit et il n'a pas été nécessaire d'employer un autre dispositif pour la rentrée d'air.

II - Les SOURCES

1° - La lampe à cathode creuse -

C'est un dispositif classique et il n'est pas nécessaire de refaire ici sa description. La coupe de la figure 4 fournit les précisions nécessaires sur la lampe que nous avons utilisée.

La cathode contenait du plutonium métallique comportant environ 97 % de ^{239}Pu et 3 % ^{240}Pu , fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique ; elle était refroidie à l'azote liquide.

cathode creuse

écrou (laiton)

joint torique

fenêtre quartz

tête de lampe
(laiton)

support réglable
anode

"raccord bag"

tube inox $\varnothing=20\text{mm}$

cylindre verre

anode (aluminium)

pièce en laiton

écrou (laiton)

joint indium

cathode creuse
(aluminium)

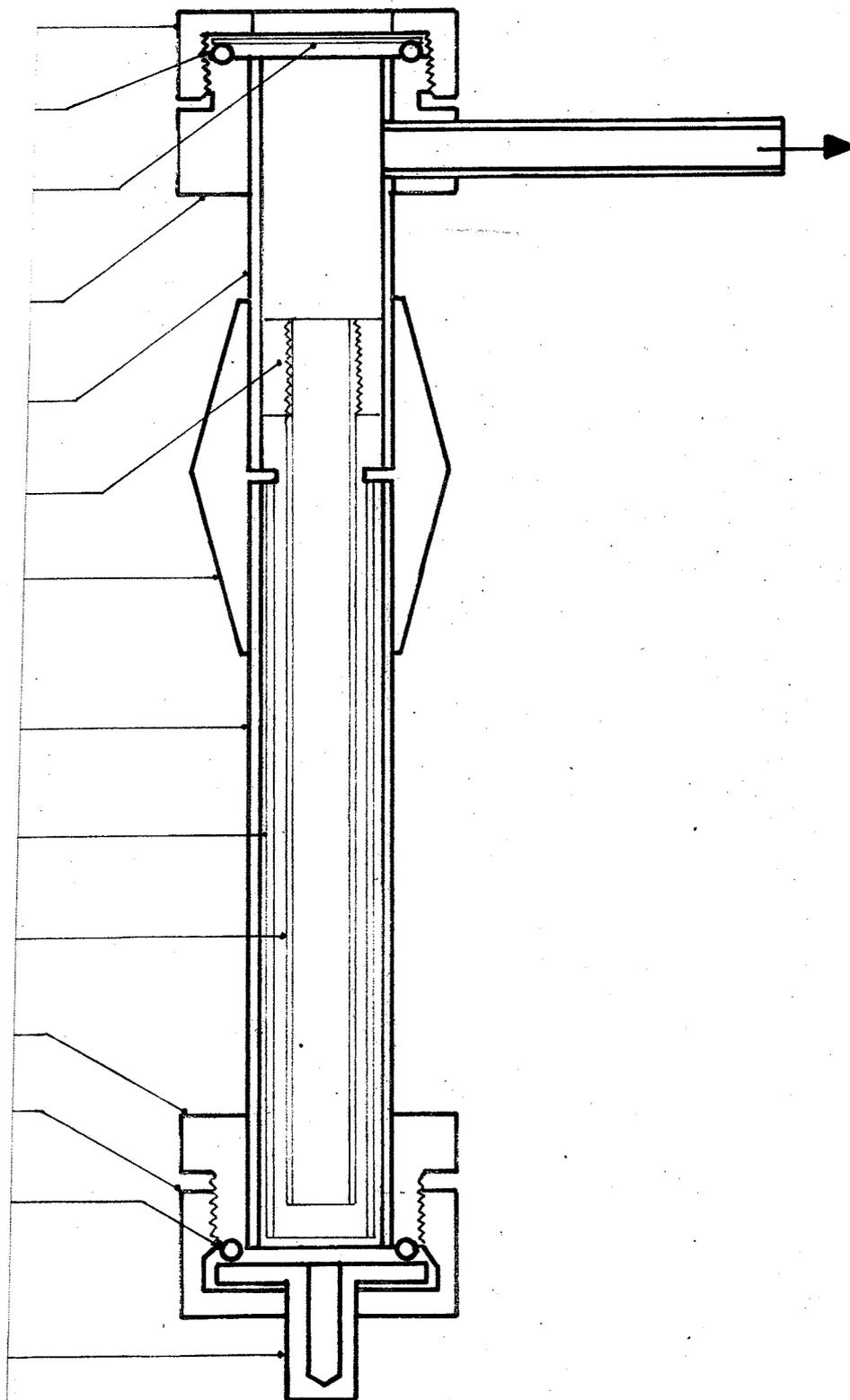


Fig 4

Etant donné les très grands dangers présentés par la manipulation du plutonium, le dispositif qui permet de faire le vide dans la lampe et d'y introduire du néon sous faible pression était placé avec la lampe elle-même dans une "boîte à gants" qui les isolait hermétiquement de l'extérieur.

Les courants utilisés variaient de 10 à 40 mA.

On sait que le principal avantage de la lampe à cathode creuse refroidie à l'azote liquide est de fournir des raies très fines et d'intensité convenable, ce qui permet d'atteindre des résolvances très élevées.

2° - Tube à décharge sans électrodes -

Le tube utilisé fourni par l'Atomic Energy Authority contenait de l'iodure de plutonium. L'excitation était obtenue par un magnétron générateur de hautes fréquences : (2450 MH)

L'excitation dans ce tube est beaucoup plus énergique que dans la cathode creuse et nous avons été surpris d'observer que les raies du premier spectre d'étincelle du plutonium étaient émises avec une très grande intensité plus grande, peut-être, que celle des raies d'arc, alors que la lampe à cathode creuse fournit presque exclusivement les raies d'arc.

Le tube sans électrodes fournit un flux lumineux très grand, mais lorsqu'il a atteint son état de régime, sa température est assez élevée (de l'ordre de 500°) et les raies émises sont bien plus larges que celles de la cathode creuse, ce qui est un grave inconvénient quand on a besoin de résolvances élevées ; de plus, le tube émet en dehors des raies, un spectre continu qui peut être gênant.

Enfin, la luminance du tube manque de constance et quand on l'utilise pour émettre les raies, il n'est guère possible de faire une mesure précise des intensités relatives des composantes : on ne peut guère espérer une précision supérieure à 5 % ce qui est en général insuffisant pour en déduire des résultats surs.

3ème PARTIE

RESULTATS

I - BREF APERCU des TRAVAUX sur les SPECTRES
du PLUTONIUM 239

Les études de structure hyperfine dans les spectres du plutonium ont été faites essentiellement par VAN DEN BERG et KLINKENBERG [1], d'une part, et par STRIGANOV, KOROSTYLEVA et DONTSOV [12], d'autre part.

VAN DEN BERG et KLINKENBERG ont déduit la valeur $\frac{1}{2}$ du spin du plutonium 239 de leurs études spectroscopiques ; ce résultat a été confirmé plus tard par les expériences de résonance paramagnétique de BLEANEY, LLEWELLYN, PRYCE et HALL [13], par les résultats de spectroscopie optique de STRIGANOV et al. [12] et, par les études de résonance magnétique de HUBBS, MARRUS, NIEREMBERG et WORCESTER [14] et [15].

VAN DEN BERG et KLINKENBERG ainsi que STRIGANOV et al. utilisaient, comme source, une lampe à cathode creuse refroidie à l'eau et analysaient, la lumière au moyen d'un spectrographe comportant un étalon de FABRY-PEROT suivi d'un ensemble de prismes.

Les premiers utilisaient des courants moins intenses (120 mA) que les seconds (300 mA). L'excitation plus douce de VAN DEN BERG et KLINKENBERG explique que seulement 15 % environ des raies qu'ils ont étudiées, appartiennent au spectre d'étincelle ; les listes de STRIGANOV et al. contiennent une proportion de raies d'étincelle bien plus élevée. D'autre part, si on considère les raies communes aux listes des deux groupes d'auteurs, on constate de larges écarts entre les intensités relatives, ce qui s'explique aussi par les différences entre les conditions d'excitation.

D'autre part, en raison des difficultés d'application de la méthode de spectrométrie photographique, le montage spectrographique de ces auteurs ne leur permettait pas d'effectuer une mesure précise des rapports d'intensité des composantes de structure hyperfine, ce qui les avait conduit à admettre des configurations électroniques erronées pour le niveau fondamental du plutonium neutre.

Le spectromètre FABRY-PEROT photoélectrique se prête, au contraire, très bien à la mesure des rapports d'intensité ; des études de structure hyperfine effectuées avec cet appareil ont permis de montrer récemment que la configuration fondamentale du plutonium I était probablement $5f^6 7s^2$ [16], conformément d'ailleurs au résultat de HUBBS et al. [15] obtenus par résonance magnétique.

D'autre part, Mc NALLY et GRIFFIN [17] ont établi, par étude de l'effet Zeeman que la configuration fondamentale du plutonium II était $5f^6 7s$. Ils ont donné les nombres d'onde et les valeurs de J de plusieurs niveaux appartenant soit aux multiplets 6F et 8F de cette configuration, soit à d'autres configurations excitées. Ces résultats nous ont permis d'attribuer une classification aux raies du plutonium II que nous avons étudiées.

II - LISTE des RAIES ETUDIÉES. MESURE des VALEURS de J et des STRUCTURES HYPERFINES

1° - Principe de la mesure des valeurs de J -

Rappelons que le spin du plutonium 239 est $\frac{1}{2}$; pour le spectre du plutonium II, qui comporte un nombre impair d'électrons optiques, les valeurs de J sont demi-entières ; de ces deux résultats, il résulte que les valeurs de F sont entières.

.../..

Dans le cas général, si les valeurs de J du niveau de départ et du niveau d'arrivée sont égales, la raie comporte quatre composantes, sauf si $J = \frac{1}{2}$, car la transition $F = 0 \rightarrow F = 0$, est interdite. Deux de ces composantes sont intenses et leurs intensités sont différentes ; les deux autres beaucoup plus faibles sont d'égale intensité : on les appelle quelquefois des satellites.

Si la transition correspond, au contraire à $\Delta J = \pm 1$, la raie ne comporte que trois composantes : deux sont intenses, une est faible.

Dans le cas le plus favorable (qui ne s'est pas présenté ici) toutes les composantes sont résolues. Or, les intensités relatives des diverses composantes de structure hyperfine sont déduites en fonction des valeurs de J par les relations classiques et on les trouve dans des tables [1] ; inversement, la mesure des hauteurs des diverses composantes permet de trouver, sans ambiguïté, les valeurs de J des deux niveaux.

Un autre cas est celui où l'un des niveaux ne présente pas de séparation hyperfine ; on observe alors deux composantes seulement ; le rapport de leurs intensités est simplement égal au rapport des poids statistiques des deux niveaux hyperfins séparés soit :

$$\frac{2F_1 + 1}{2F_2 + 1} = \frac{2(J + \frac{1}{2}) + 1}{2(J - \frac{1}{2}) + 1} = \frac{J + 1}{J}$$

Dans le cas le plus général, l'un des deux niveaux a une séparation beaucoup plus faible et toutes les composantes ne peuvent être résolues. Les satellites sont alors englobées dans les composantes principales et l'enregistrement de la raie présente deux composantes complexes dont le rapport de leurs intensités est compris entre celui des deux composantes intenses du premier cas et $\frac{J + 1}{J}$.

.../..

Si la stabilité de la source est parfaite et si aucune raie étrangère ne vient perturber l'enregistrement de la raie étudiée, on peut admettre que dans tous les cas, le rapport des intensités des deux composantes complexes principales de l'enregistrement fournit la valeur de J du niveau qui a la plus large séparation, au moins à une unité près.

Mais, comme nous l'avons vu, les fluctuations d'intensité du tube sans électrodes étaient assez importantes et nous avons seulement pu attribuer à J une valeur déterminée lorsque le rapport des intensités des deux composantes principales observées était supérieur à 1,30. Pour des valeurs plus petites de ce rapport, nous ne pouvons attribuer à J aucune valeur déterminée ; nous pouvons seulement affirmer que la valeur de J est élevée : supérieure ou égale à $\frac{7}{2}$.

Les résultats obtenus par cette méthode montrent que les valeurs de J trouvées, coïncident bien, dans tous les cas, avec celles de la classification déduites des valeurs de Mc NALLY et GRIFFIN ce qui confirme cette classification.

2° - La mesure des séparations hyperfines des raies -

Chaque nombre porté dans le tableau de la page suivante dans les colonnes "structure hyperfine" représente la distance entre les deux composantes principales de l'enregistrement.

Les schémas de la figure 5 sont établis dans le cas où la séparation hyperfine du niveau inférieur est plus grande que celle du niveau supérieur et, de plus, pour des transitions $\Delta J = 0$; ils correspondent à toutes les dispositions possibles des deux multiplets hyperfins : chacun de ceux-ci peut être, en effet, soit normal (le niveau qui correspond à la valeur de F la plus grande est le plus profond), soit inversé.

.../..

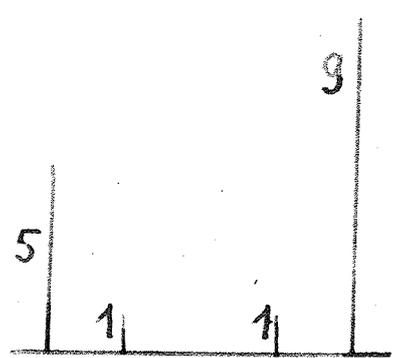
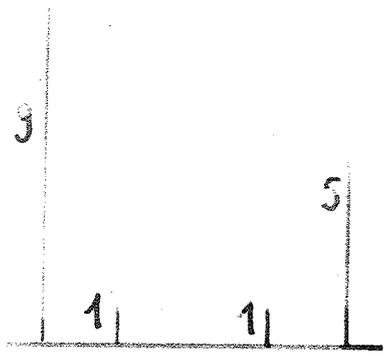
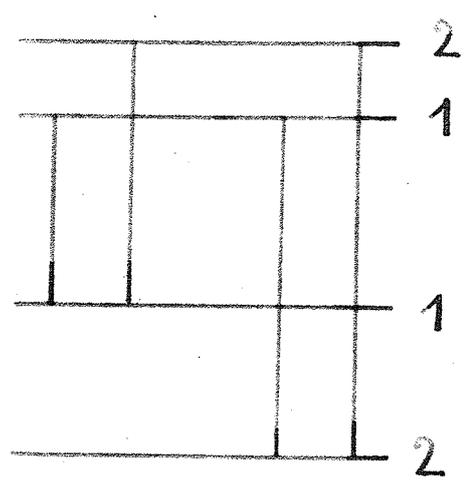
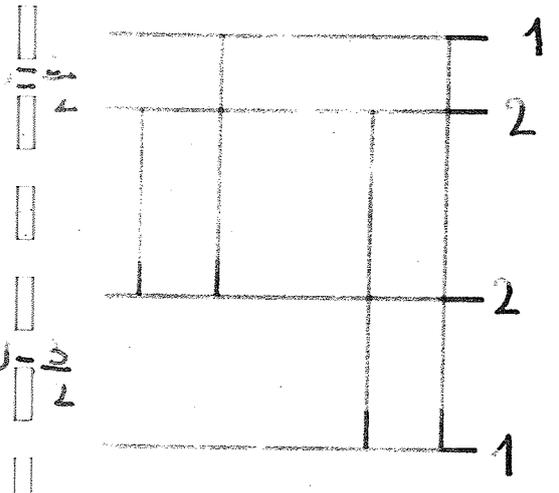
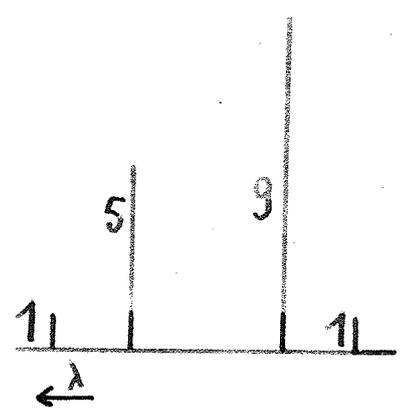
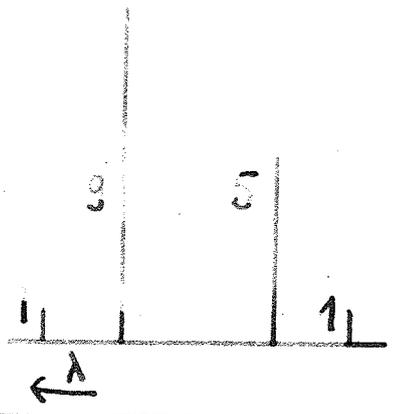
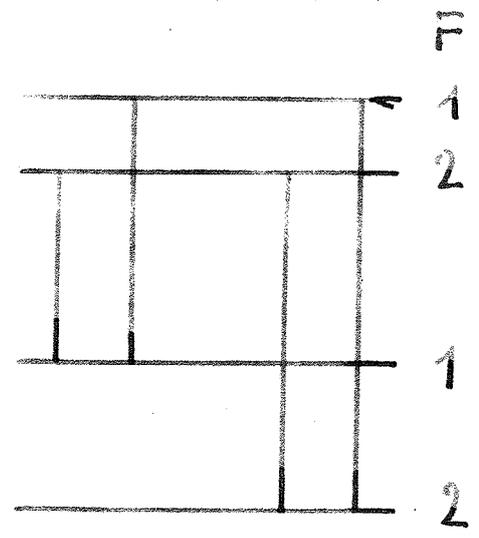
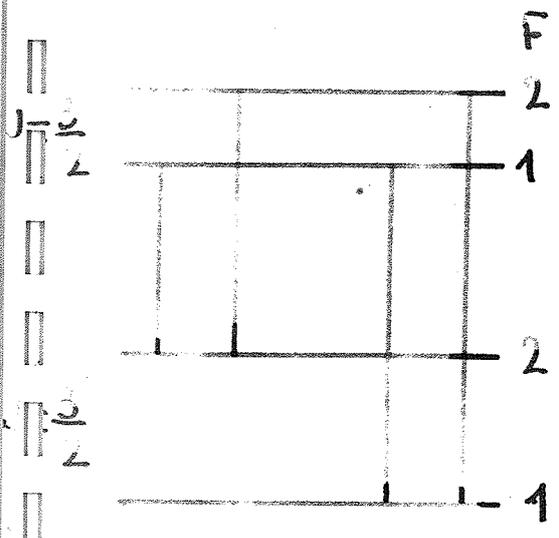


Figure 5

Longueur d'onde (Å)	Structure hyperfine - en $10^{-3} \text{ cm}^{-1} (\times K)$		Rapport d'intensités de J	Valeur de J	$\sigma_{\text{rel}}(\text{cm}^{-1})$ (vide)	Classification d'après Mc NALLY et GRIFFIN
	d'après Striganov	d'après Klinckenberg				
4468,57	161	181	1,61	$3 \frac{1}{2}$	22372,3	2015,0 ($^8F_{3/2}$) - 24386,9 (3P_2)
4472,75	167	159	1,54	$3 \frac{1}{2}$	22351,3	2015,0 ($^8F_{3/2}$) - 24366,0 (1D_2)
4504,90	165		1,63	$3 \frac{1}{2}$	22191,8	2015,0 ($^8F_{3/2}$) - 24206,6 (3P_2)
4630,86	163		1,13	3	21588,2	5718,0 ($^8F_{7/2}$) - 27305,1 (5D_3)
4664,19	139		1,2	?	21433,9	3969,9 ($^8F_{5/2}$) - 25403,6 (5D_3)
4701,29	121		1,60	$3 \frac{1}{2}$	21264,8	5502,1 ($^6F_{3/2}$) - 26766,4 (5D_3)
4823,17	133	143	1,35	$5 \frac{1}{2}$	20727,5	7498,5 ($^6F_{5/2}$) - 28225,8 (7F_2)
5023,37	89		1,62	$3 \frac{1}{2}$	19901,4	5502,1 ($^6F_{3/2}$) - 25403,6 (5D_3)

Ces schémas montrent que, dans le cas où on résoud toutes les composantes, la distance des deux composantes principales est, soit la somme, soit la différence des séparations des deux niveaux. Dans le cas où toutes les composantes ne sont pas résolues le centre de gravité de chacune des composantes complexes observées est pratiquement confondu avec le centre de gravité de la composante principale pure correspondante.

Ainsi, dans tous les cas, la distance des composantes complexes observées est égale à la différence ou à la somme des séparations hyperfines des deux niveaux. Ce résultat se généralise, par simple dessin des schémas correspondants à tous les autres cas qui peuvent se présenter et, en particulier, si la transition correspond à une variation de J de ± 1 .

L'utilisation de la distance des composantes complexes observées pour la détermination des séparations des niveaux permet donc seulement, en général, d'obtenir des valeurs approchées, quelquefois assez grossièrement.

3° - Liste des raies étudiées -

Le tableau donne la liste des raies du plutonium II que nous avons analysées ; les longueurs d'onde sont celles mesurées récemment par BLAISE à Argonne National Laboratory [18].

Pour chaque raie, on indique :

- Les largeurs de structure hyperfine mesurées par STRIGANOV et le cas échéant, par KLINKENBERG et celles mesurées à BELIEVUE.
- Le rapport des intensités des deux composantes principales observées de structure hyperfine et la valeur de J qui s'accorde le mieux avec ce rapport.

Enfin, la classification déduite des valeurs de Mc NALLY et GRIFFIN [17].

La figure 11 montre des enregistrements de deux des raies étudiées.

Pu II : $\lambda = 4504,8 \text{ \AA} (^8F_{3/2} - 2431/2)$

$\Delta\sigma = 1016 \text{ mK}$

$I = 30 \text{ mA}$

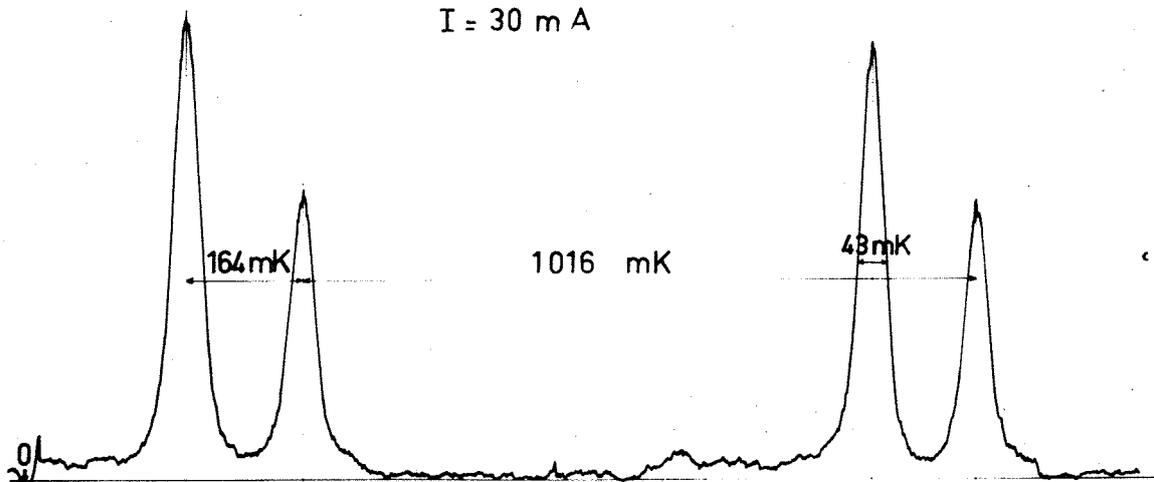


Figure 11

(Source cathode creuse)

Pu II : $\lambda = 4701,0 \text{ \AA} (^6F_{3/2} - 2675/2)$

$\Delta\sigma = 1016 \text{ mK}$

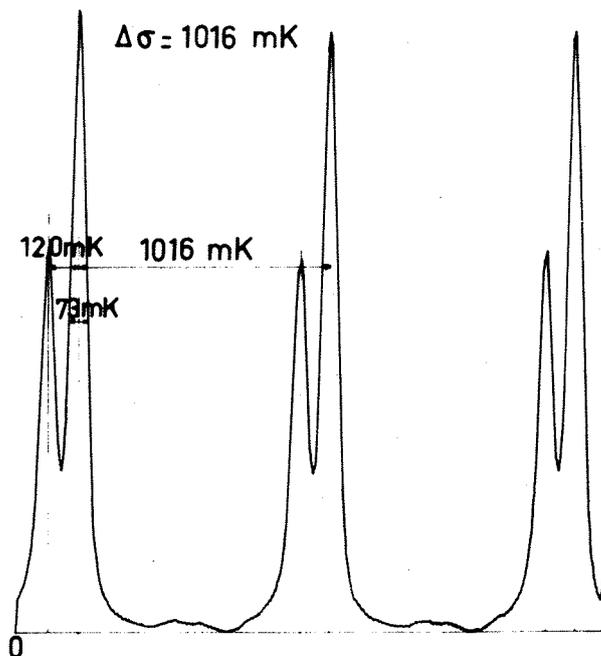


Figure 11

(Source : tube sans électrodes)

III - CALCUL du MOMENT MAGNETIQUE NUCLEAIRE du PLUTONIUM 239

1° - Introduction -

Pour un terme de la configuration $5f^6 7s$ de Pu II, on peut admettre que la structure hyperfine est due uniquement à l'électron $7s$; la contribution directe des 6 électrons $5f$ à la séparation hyperfine est négligeable. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par le résultat de HUBBS et al [15] qui ont trouvé pour le facteur d'intervalle du niveau $5f^6 7s^2 {}^7F_1$ du Pu I la valeur 0,25 mK ; or, dans ce cas, ce sont précisément les électrons $5f$ qui sont responsables de la séparation hyperfine et cette séparation est si petite qu'elle ne peut être mise en évidence par spectroscopie optique.

Pour calculer le moment magnétique nucléaire du plutonium 239, il suffit d'atteindre le facteur d'intervalle a_{7s} de l'électron $7s$ et d'appliquer ensuite la relation de GOUDSMIT-FERMI-SEGRE. Nous allons voir comment a_{7s} est relié aux facteurs d'intervalle de deux niveaux du Pu II .

2° - Calcul de a_{7s} -

Le multiplet $5f^6 {}^7F$ de Pu III donne naissance aux deux multiplets $5f^6 7s ({}^8F)$ et $5f^6 7s ({}^6F)$, qui sont les plus profonds de Pu II, selon le schéma de la figure 6.

De ce schéma, il résulte que le niveau ${}^8F_{1/2}$ provient du niveau 7F_0 : par conséquent, la valeur du nombre quantique interne J' des électrons $5f^6$ est 0 et celle de leur spin total est 3 .

Ces résultats vont nous permettre de donner la relation qui lie $A ({}^8F_{1/2})$ à a_{7s} dans les deux modes de couplage (j, j) et (L, S) grâce aux relations établies plus haut .

.../...

Ion parent Pu^{++}
 (Spectre $Pu III$)
 Multiplet 7F

Ion Pu^+
 (Spectre $Pu II$)
 Multiplets 8F et 6F

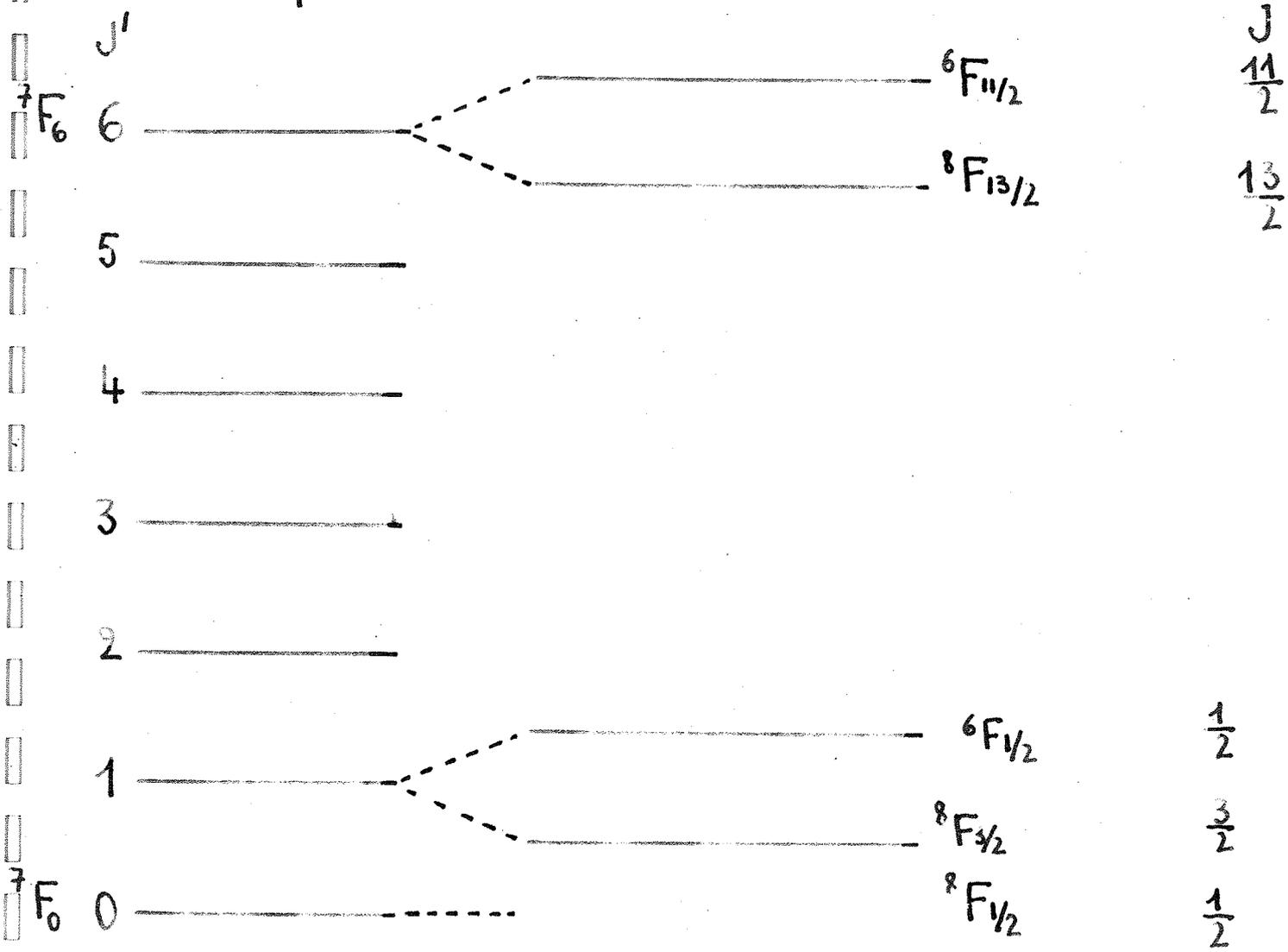


Figure 6

En couplage de Russel-Saunders on sait que :

$$A({}^8F_{1/2}) = a_{7s} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \times \frac{S(S+1) + s(s+1) - S'(S'+1)}{2S(S+1)}$$

En remplaçant les divers nombres quantiques par leurs valeurs numériques soit :

$$J = \frac{1}{2}; \quad S = \frac{7}{2}; \quad L = 3; \quad s = \frac{1}{2}; \quad S' = 3$$

il vient :

$$A({}^8F_{1/2}) = \frac{3}{7} a_{7s}$$

En couplage (j, j) :

$$A({}^8F_{1/2}) = a_{7s} \frac{J(J+1) + s(s+1) - J'(J'+1)}{2J(J+1)}$$

Les valeurs des nombres quantiques sont les mêmes que ci-dessus ; il suffit d'y ajouter $J' = 0$. Il vient alors :

$$A({}^8F_{1/2}) = a_{7s}$$

De même, du schéma, il résulte ~~que le niveau~~ que le niveau ${}^6F_{1/2}$ de Pu II provient du niveau 7F_1 de l'ion parent. Il en résulte que le nombre quantique interne des électrons $5f^6$ est 1 et que leur spin total est 3.

On peut donc calculer $A({}^6F_{1/2})$ par les mêmes formules que dans le cas précédent.

Les valeurs des nombres quantiques sont ici :

$$J = \frac{1}{2}; \quad S = \frac{5}{2}; \quad L = 3; \quad s = \frac{1}{2}; \quad S' = 3; \quad J' = 1$$

Il vient donc :

En couplage de Russel-Saunders :

$$A({}^6F_{1/2}) = \frac{5}{21} a_{7s}$$

Et, en couplage (j, j) :

$$A({}^6F_{1/2}) = -\frac{1}{3} a_{7s}$$

On constate donc que les valeurs des coefficients de séparation des deux niveaux sont différentes dans les deux modes de couplage. Comme on ne sait pas quel est le mode de couplage valable pour le plutonium II et qu'on n'est, d'ailleurs, certainement pas dans un cas où l'un des deux couplages extrêmes est valable, il faut appliquer la méthode des sommes d'énergie.

Les deux niveaux ${}^8F_{1/2}$ et ${}^6F_{1/2}$ sont les seuls niveaux qui proviennent du multiplet $5f^6 7F$ de l'ion parent et dont la valeur de J est $\frac{1}{2}$. La règle des sommes montre que la somme des facteurs d'intervalle de ces deux niveaux est :

$$A({}^8F_{1/2}) + A({}^6F_{1/2}) = \frac{2}{3} a_{7s}$$

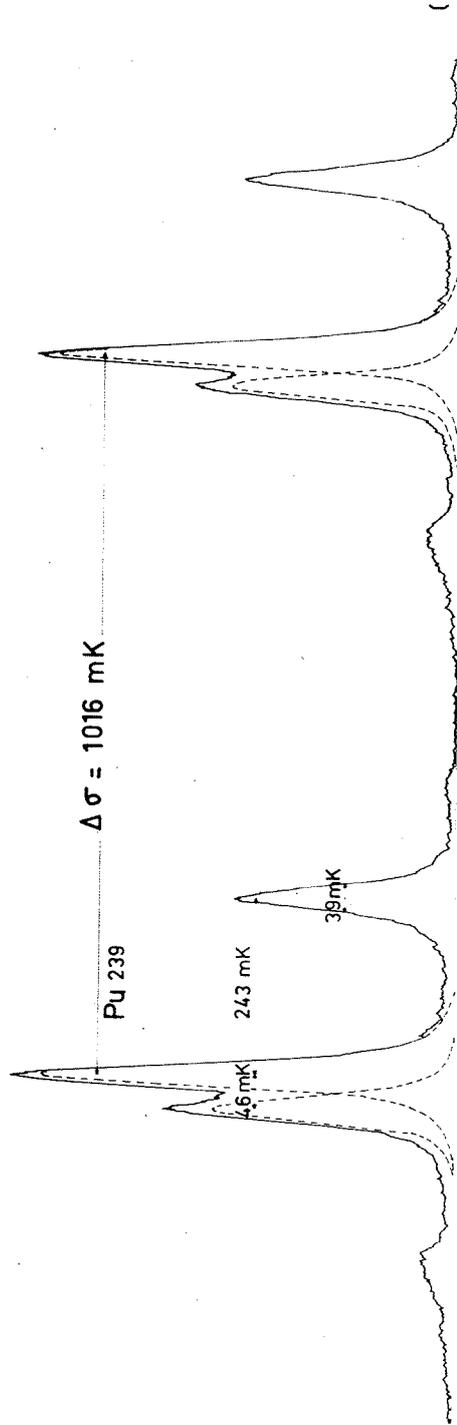
Cette relation est indépendante du mode de couplage. Il suffit donc de déterminer expérimentalement ces deux facteurs d'intervalle pour en déduire immédiatement a_{7s} .

La raie $\lambda = 4536,1 \text{ \AA}$ permet de mesurer le facteur d'intervalle $A({}^8F_{1/2})$. La figure 7 représente un enregistrement de cette raie dont la classification d'après les données de Mc NALLY et GRIFFIN [17] est la suivante : ${}^8F_{1/2} - 22038, 8 \frac{1}{2}$. Pour une telle raie, il existe seulement 3 composantes hyperfines, la transition $F = 0 \rightarrow F = 0$ étant interdite.

.../...

Pu II : $\lambda = 4536,1 \text{ \AA} (f^6 s, F_{1/2} - 220_{1/2}^{\circ})$

I = 20 mA



$F = J \pm 1/2$

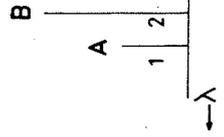
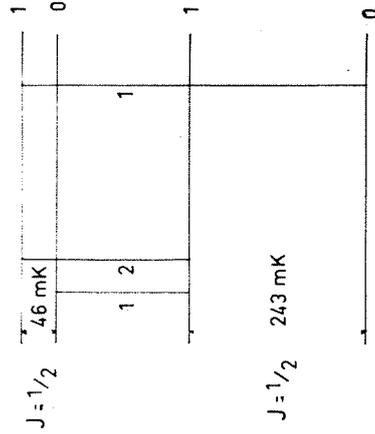


fig. 2

$F = J \pm 1/2$

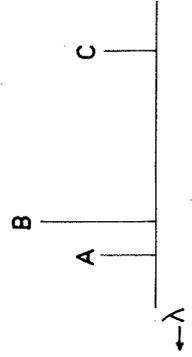
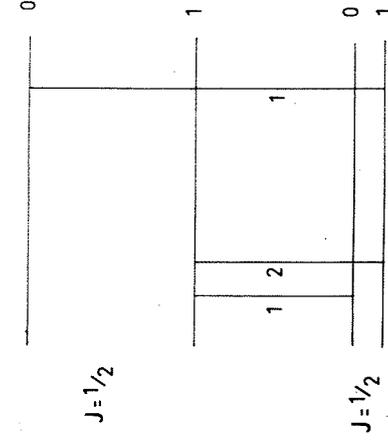


fig. 3

Ces trois composantes A, B, C, ont pour intensités relatives 1, 2, 1¹⁾. Seuls deux schémas de niveaux (fig. 8 et 9) permettent de rendre compte de la figure observée. Mais, comme la séparation la plus large ne peut être attribuée qu'à la configuration 5f⁶7s, seul reste valable le schéma de la figure 8. La séparation du niveau $^8F_{1/2}$, qui est ici égale au facteur d'intervalle A ($^8F_{1/2}$), est donnée simplement par la différence des nombres d'ondes des deux composantes B et C, soit :

$$A(^8F_{1/2}) = \sigma_C - \sigma_B = 243 \pm 2 \text{ mK}$$

D'autre part, la raie $\lambda = 4657,4\text{\AA} (^6F_{1/2} - 24700,71/2)$, doit comporter comme la précédente, trois composantes dont les intensités théoriques respectives sont 1, 2 et 1. Or, sur nos enregistrements (fig. 10), elle se présente sous la forme d'un seul pic, légèrement élargi, ce qui prouve que les trois composantes sont très rapprochées. Mais la résolution est assez faible car la raie a été excitée dans le tube sans électrodes qui fournit comme nous l'avons vu, des raies très élargies par effet Doppler. Nous pouvons donc seulement affirmer que la séparation des composantes est au plus de 10 mK. Il en résulte que la séparation du niveau $^6F_{1/2}$ et celle du niveau supérieur sont plus petites que 10 mK. Par conséquent :

$$A(^6F_{1/2}) = 0 \pm 10 \text{ mK}$$

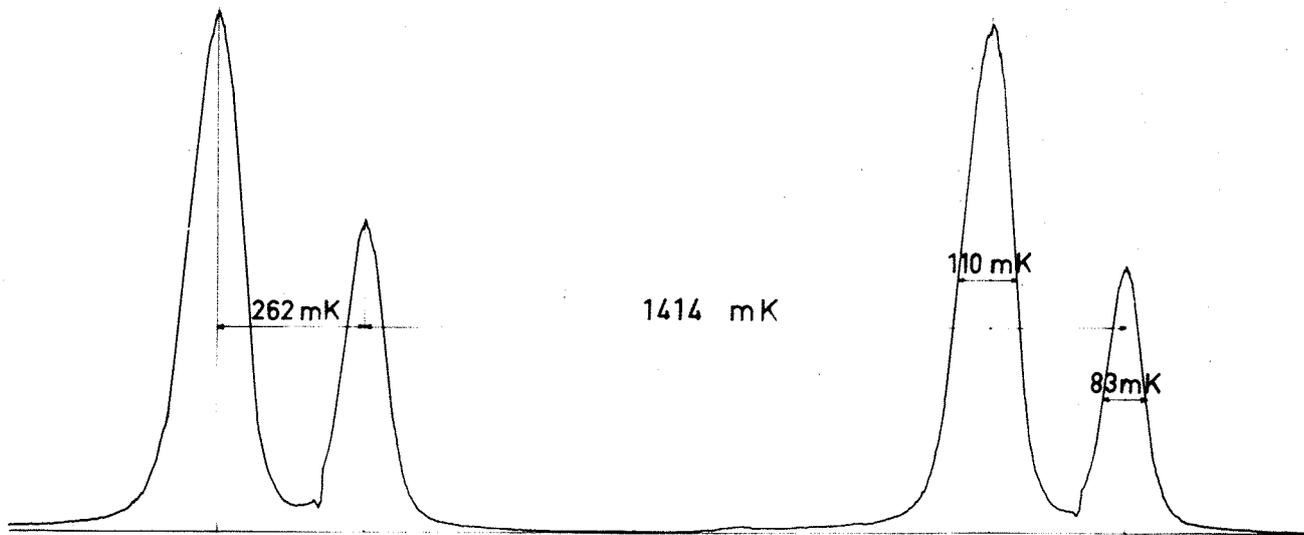
Ces deux données permettent de fournir une valeur approchée du facteur d'intervalle a_{7s} :

$$a_{7s} = 364 \pm 18 \text{ mK}$$

1) Les intensités mesurées sont en accord satisfaisant avec les intensités théoriques puisqu'elles ont les valeurs respectives: 1,08; 1,88; 1,00

Pu II : $\lambda = 4536,1 \text{ \AA}$ ($f^6s, ^8F_{1/2} - 220^{\circ}_{1/2}$)

$\Delta\sigma = 1414 \text{ mK}$



Figure

(Source : tube sans électrodes)

Pu II : $\lambda = 4657,4 \text{ \AA}$
($f^6s, ^6F_{1/2} - 247^{\circ}_{1/2}$)
 $\Delta\sigma = 1016 \text{ mK}$

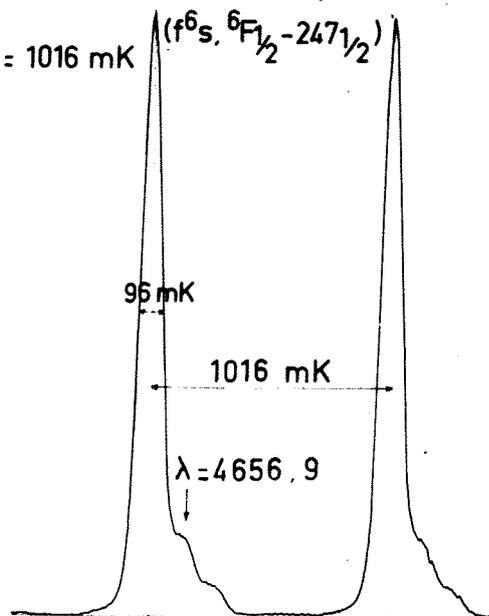


Figure 10

(Source : tube sans électrodes)

3° - Calcul de μ_I -

Pour calculer le moment magnétique nucléaire du plutonium 239, il suffit alors d'appliquer la formule de Goudsmit-Fermi-Segré :

$$\mu_I(^{239}\text{Pu}) = \frac{3}{8} \frac{m_p}{m} \frac{1}{R_{\infty} \alpha^2} \frac{a_{78} n_a^3 I}{Z Z_a^2 \frac{dn_a}{dn}} \frac{1}{F_r(j, Z)} \frac{1}{(1-\delta)(1-\xi)}$$

qui se déduit immédiatement de la relation que nous avons fourni pour les facteurs de séparation a_s .

Il s'agit d'évaluer les divers facteurs de cette formule.

L'étude du spectre du plutonium II n'est pas encore assez avancée pour que nous puissions attribuer des valeurs précises à n_a^3 et $\frac{dn_a}{dn}$.

Sans faire une erreur très grande, nous pouvons admettre que $\frac{dn_a}{dn} = 1$.

La valeur à attribuer à n_a^3 est plus difficile à obtenir. On sait que, par définition :

$$n_a = Z_a \sqrt{\frac{R_{\infty}}{T}}$$

Pour calculer n_a , il faudrait donc connaître T, c'est-à-dire, la limite de la série $5f^6 ns^6 F_{1/2}$ ou $5f^6 ns^6 F_{1/2}$.

Cette limite n'est pas connue. On peut admettre que le potentiel d'ionisation du Pu^+ en fournit une valeur approchée.

Malheureusement, ce potentiel d'ionisation n'est pas connu et nous serons obligés de nous contenter d'une évaluation déduite des spectres voisins 10 volts.

Il en résulte, en exprimant R_{∞} et T en électrons-volts :

$$n_a = 2 \sqrt{\frac{13,53}{10}} = 2,32$$

Il vient alors $n_a^3 \approx 13 \pm 3$. Ces évaluations entraînent une incertitude qu'on peut estimer à 20 % environ.

$$Fr(j, Z) = \frac{4j(j + \frac{1}{2})(j + 1)}{\rho(4\rho^2 - 1)} \text{ avec } \rho = \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2}$$

j' est le nombre quantique de l'électron 7s et vaut $\frac{1}{2} \alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$
 $Z = 94$

Il vient alors :

$$\rho = 0,729 \text{ et } Fr(j, Z) = Fr(\frac{1}{2}, 94) = 3,65$$

Enfin, on déduit des tableaux et des courbes de KOPFERMANN [1]

que :

$$(1 - \delta)(1 - \xi) \approx 0,75$$

Il vient donc :

$$\mu_I(^{239}\text{Pu}) = 0,27 \pm 0,06 \text{ M. N.}$$

4° - Signe du moment magnétique -

D'autre part, si l'on se reporte de nouveau à l'enregistrement de la raie $\lambda = 4536,1 \text{ \AA}$ et au schéma de niveaux correspondant, on s'aperçoit que le multiplet inférieur est normal. Par conséquent, la constante $A(^8F_{1/2})$ est positive. Or, cette constante est reliée à a_{7s} par un coefficient qui est certainement positif puisqu'il est positif dans les deux modes de couplage extrêmes : le moment magnétique μ_I ne peut donc être que positif.

Il est utile de comparer la valeur de μ_I qui vient d'être calculée à celles qui ont déjà été publiées.

En 1954, BLEANEY, LLEWELYN, PRYCE et HALL [13] effectuant la résonance paramagnétique sur un cristal de nitrate de plutonyle et de rubidium $\text{PuO}_2 \cdot \text{Rb}(\text{NO}_3)_3$ ont pu donner la valeur suivante :

$$\mu_I = \pm 0,4 \pm 0,2 \text{ M. N.}$$

.../...

D'autre part, HUBBS, MARRUS, NIEREMBERG et WORCESTER [15] ont déterminé, plus récemment, par résonance magnétique, la séparation hyperfine du niveau 7F_1 appartenant au multiplet fondamental du plutonium neutre et dérivant de la configuration $5f^6 7s^2$. Ils en ont déduit une autre valeur de μ_1 :

$$\mu_1 = \pm 0,021 \text{ M. N.}$$

sans indication de précision.

Devant un résultat aussi éloigné de celui de BLEANEY et al les auteurs soulignaient l'intérêt de toute méthode permettant une nouvelle détermination.

Le résultat que nous proposons ici et qui a fait l'objet d'une publication récente [19], est situé dans le domaine d'incertitude de BLEANEY et al ; mais il est d'un ordre de grandeur supérieur à celui de HUBBS et al.

Il est à noter, enfin, qu'aucune des méthodes employées par les deux groupes d'auteurs ne permet de fournir le signe du moment magnétique μ_1 .

CONCLUSION

L'étude de la structure hyperfine nous a donc permis de donner du moment une valeur magnétique nucléaire du plutonium 239, avec une précision supérieure à celle des évaluations antérieures. Pourtant cette valeur devra être précisée quand la classification du spectre du Pu II sera plus avancée et qu'on pourra déterminer les divers facteurs de la formule de Goudsmit avec une incertitude plus faible.

D'autre part, il serait très intéressant d'avoir du plutonium 241, pour mesurer, par spectroscopie optique, le rapport des moments magnétiques nucléaires du plutonium 241 et du plutonium 239.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici, ma profonde reconnaissance à M. le Professeur JACQUINOT qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire pour ce stage et me guider. Je tiens à remercier bien ^{vivement} M. S. GERSTENFORN pour toute la sollicitude avec laquelle il a dirigé mon travail. Mes remerciements s'adressent aussi à M. J. BLAISE dont les conseils m'ont été précieux pour la rédaction de ce mémoire, à M. GLUCK qui m'a initié au fonctionnement du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique et à toute l'équipe de la structure hyperfine du laboratoire Aimé Cotton.

R E F E R E N C E S

- [1] H. KOPFERMANN
Kernmomente, Akademische Verlagsgesellschaft
Francfort-s-Main, 1956.
- [2] G. BRUHAT
Cours de Physique Générale - Optique - Cinquième édition
revue et complétée par A. KASTER, MASSON et Cie, 1959.
- [3] GOUDSMIT
Phys. Rev. 37, 1931, p. 663.
- [4] M. F. CRAWFORD et A. L. SCHAWLOW
Phys. Rev. 76, 1949, p. 1310.
- [5] A. BOHR et V. F. WEISSKOPF
Phys. Rev. 77, 1950, p. 94.
- [6] P. JACQUINOT et Ch DUFOUR
J. Rec. C.N.R.S 6, 1948, p. 91.
- [7] J. BROCHARD, R. CHABBAL, H. CHANTREL et P. JACQUINOT
J. Phys. Rad. 13, 1952, p. 433.
- [8] J. BLAISE
J. Phys. Rad. 19
- [9] R. CHABBAL
Thèse - Paris, 1957
- [10] H. CHANTREL
Thèse - Paris, 1958.
- [11] M. VAN DEN BERG et P. F. A. KLINKENBERG
Physica 20, 1954, p. 474.
- [12] A. R. STRIGANOV, I. A. KOROSTYLEVA et YU P. DONTSOV
J. Exper. Theoret. Phys. U. S. S. R. 28, 1955, p. 471

.../..

[13] B. BLEANEY, P. M LLEWELLYN, M. H. L PRYCE et G. R HALL
Phil. Mag. 45, 1954, p. 991.

[14] J. C. HUBBS, R. MARRUS, W. A NIEREMBERG et J. L WORCESTER
Bull. Am. Phys. Soc. 6, 1957, p. 316.

[15] J. C. HUBBS, R. MARRUS, W. A NIEREMBERG et J. L. WORCESTER
Phys. Rev. 109, 1958, p. 390.

[16] S. GERSTENKORN
C. R. A. S 250, 1960, p. 825.

[17] J. R. Mc NALLY Jr. et P. M GRIFFIN
J. O. S. A 49, 1959, p. 162.

[18] J. BLAISE
Communication personnelle.

[19] R. J CHAMPEAU et S. GERSTENKORN
C. R. A. S

Spectres des radicaux libres piégés dans des matrices solides

I. Introduction. Historique. Production des spectres.

I.1. Ce sont là des études très récentes. Dès 1924, fontant, Végard avait produit de l'azote atomique à très basse température, par bombardement électronique d'azote solide; mais il n'avait pas pu identifier complètement le spectre obtenu. Mais ce n'est qu'en 1950 qu'on a découvert le procédé de stabilisation des radicaux libres qui consiste à les enchasser, à les piéger, comme on dit, dans des corps solides appelés matrices.

I.2. Définition des radicaux libres

Qu'entend-on, en effet, par radical libre? M. Broida définit un radical libre comme un édifice chimique neutre qui possède un électron célibataire. Il résulte, de cette situation, que les radicaux libres ont une très grande réactivité; ils tendent à s'unir très vite les uns aux autres de façon à fournir des molécules "ordinaires"; ils sont donc très instables, leur durée de vie est très courte et leurs concentrations quand ils interviennent dans des mélanges sont très faibles. Toutes ces propriétés rendaient leur étude très difficile jusqu'au jour où on est parvenu à les ériger. Dans ce but, on immobilise les radicaux libres dans le réseau cristallin d'un solide de façon à les empêcher de se réunir et de se combiner.

I.3 Production des radicaux libres

I.3 Production des radicaux libres

Pour leur étude, dans de telles conditions, les radicaux libres peuvent être produits de deux façons:

- a) - A l'état gazeux, par décomposition thermique ou électrique (champ de haute fréquence produit par un générateur de micro-ondes: 2450 MHz, par exemple). Les produits de la réaction sont aussitôt chassés sur une paroi très froide (refroidie par de l'hélium liquide: 4,2°K, par exemple) où ils sont condensés.
- b) - Au sein de la matière déjà condensée à très basse température par bombardement électronique (expériences de Vegard), photolyse ou irradiation par des rayons γ .

II. Dépouillement des spectres

II.1. Il est fort malaisé. On obtient, en fait, la superposition de plusieurs spectres dus à la matrice et aux divers radicaux qu'elle contient (il est, en effet, bien difficile de n'en avoir qu'une seule espèce). Il est souvent très difficile d'attribuer une raie à une substance déterminée.

II.2. Pour diminuer la difficulté il faut d'abord, autant que possible, éliminer les éléments parasites. Cette condition qui paraît fondamentale, n'est pas toujours facile à réaliser: ainsi on a pu observer des raies parfaitement caractéristiques (bien que faibles) de l'oxygène et de l'azote dans de l'argon contenant seulement 10 parties pour un million d'impuretés.

II.3

La substitution isotopique de l'un des élé-

ments présents dans le dépôt à étudier et l'étude des déplacements qui en résulte dans le spectre permet souvent de résoudre le problème.

III. Caractères des spectres des radicaux libres gelés

III. 1. Ce sont bien entendu, des spectres d'atomes (exemples azote, hydrogène, oxygène) ou de molécules (exemples: NH_2 ; HNO ; DNO). Il s'agit de spectres d'émission (le plus étudié est celui de l'azote mélangé à divers autres éléments: oxygène, hydrogène, etc...) ou, surtout pour les molécules d'absorption infra-rouge (spectres de rotation-vibration, par exemple) ou ultra-violet.

Mais ces spectres sont fortement modifiés par la présence de la matrice.

III. 2. Modification des longueurs d'onde

Les niveaux d'énergie des "édifices" sont perturbés par la présence de la matrice (aussi bien les énergies électroniques que les énergies de rotation-vibration).

Il en résulte un déplacement des raies par rapport à leur position dans le spectre du radical à l'état gazeux.

III. 3. Décomposition des raies

La molécule ou l'atome qui constitue le radical libre est placé dans le champ de forces créé par les molécules de la matrice: il en résulte, en somme, un effet Stark et là où on obtenait (on obtiendrait) une raie lorsqu'on étudiait (on étudierait) le spectre de l'édifice à l'état gazeux, on observe plusieurs composantes.

III. 4 Apparition de nouvelles raies dues à des liaisons entre le radical et la matrice.

Un radical libre peut se trouver lié plus spécialement à une ou plusieurs molécules du réseau de la matrice. C'est le cas de l'azote atomique qui est perturbé par une molécule d'azote. A ce propos, se pose le problème de savoir si on a affaire à un atome d'azote influencé par une molécule d'azote diatomique N_2 ou bien à une véritable molécule triatomique N_2-N comprenant un atome assez faiblement lié aux deux autres. Il est assez difficile de trancher mais, quoi qu'il en soit, on observe dans le spectre des raies dues à cet ensemble N_2-N .

III. 5 Modification des intensités relatives des raies.

La présence de la matrice modifie complètement les probabilités de transition. Il peut même se faire que des transitions interdites à l'état gazeux fournissent ici des raies très intenses. (Exemple: "groupe α " de l'azote).

III. 6 Suppression de certaines raies

Il s'agit ici du spectre de rotation des molécules. Il peut arriver que la grandeur de la caverne où est logé le radical ne soit pas suffisante pour permettre toutes les rotations. Par suite, certaines raies du spectre "gazeux" disparaissent.

IV. Intérêt des spectres des radicaux libres gelés

IV. 1. Identification des radicaux libres.

Quand on dispose d'un spectre "gazeux" de comparaison, la méthode spectroscopique est probablement la meilleure méthode d'identification. Pourtant, elle présente des difficultés d'application dues aux déplace-

ments des raies produits par la matrice; pour que la méthode donne des résultats sûrs, il faut que ces déplacements gardent des valeurs raisonnables.

IV. 2 Etude des liaisons entre le radical libre et les molécules environnantes.

C'est au contraire cette fois, les déplacements qui fourniront les données du problème à résoudre. Mais l'évaluation de ces déplacements suppose, bien entendu, que le radical qui fournit le spectre est parfaitement identifié.

IV. 3 Etude des qualités des matrices

On place dans la matrice à étudier un radical libre dont on connaît bien, par exemple, le spectre d'absorption infra-rouge. Ensuite on étudie les variations de concentrations de ce radical en mesurant, au cours du temps, l'intensité des raies qu'il fournit.

Conclusion

Depuis que l'étude des radicaux libres gelés a été entreprise, de nombreux résultats qualitatifs et quantitatifs ont été obtenus. Mais leur interprétation n'a pas toujours pu être donnée de manière satisfaisante et les théories ne sont pas encore établies de façon très sûre. L'étude des radicaux libres subit donc une évolution très rapide; il reste, dans ce domaine, un champ d'études extrêmement vaste et plein d'intérêt pratique puisque les radicaux libres interviennent dans une multitude de domaines: mécanismes des réactions chimiques, propulsion des fusées, composition de la matière interstellaire, etc.