

N° d'ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Jacky JOCCOTTON

LABORATOIRE AIMÉ COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

SPECIALITE

Physique Atomique et Moléculaire

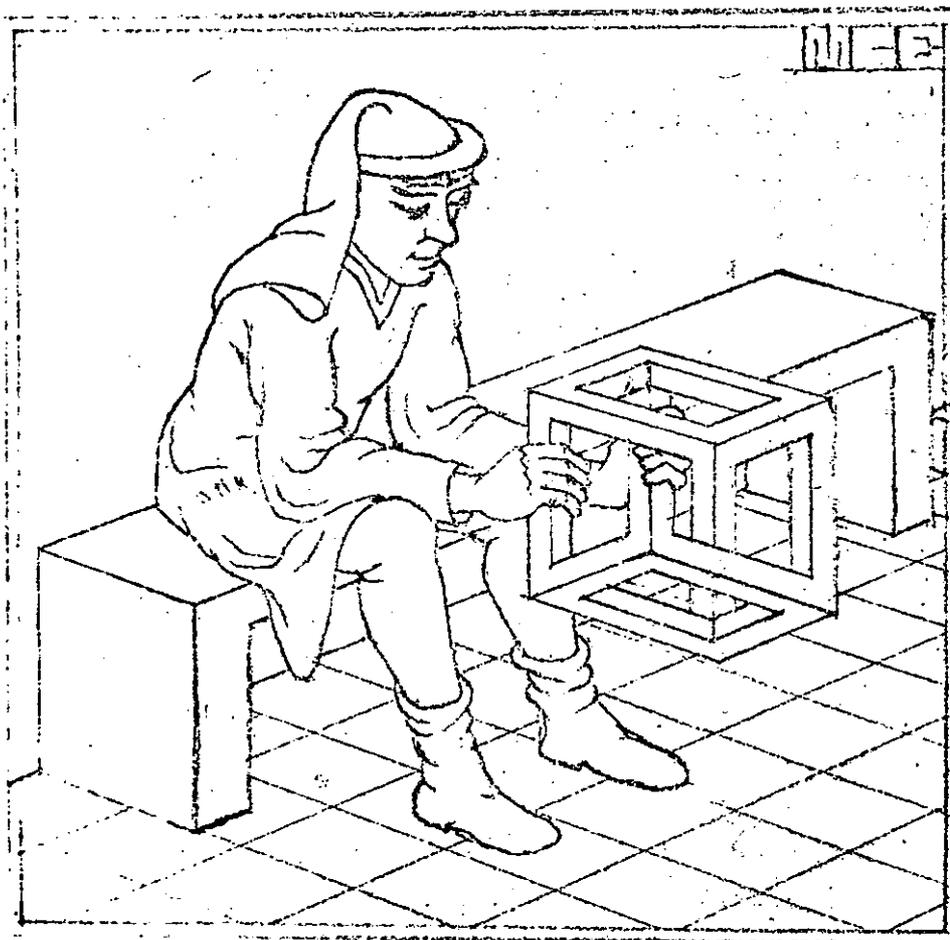
Etude du déplacement isotopique et de la structure fine des
termes $2p^3 3d^3 D$ et $5D$ et $2p^3 4d^3 D$ et $5D$ de l'oxygène I.

SOUTENUE LE 4.1.1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

MM. J.-M. HELBERT }
Examineurs

R.-J. CHAMPEAU }



Le vrai rêveur est celui
qui rêve de l'impossible.

E. Triolet

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur JACQUINOT qui m'a accueilli au Laboratoire Aimé Cotton et qui m'a permis d'y réaliser ce travail.

Monsieur R. J. CHAMPEAU m'a proposé cette étude , je lui suis très reconnaissant de ses conseils et de ses encouragements.

J'exprime à Madame E. LUC mes vifs remerciements pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans l'analyse et l'interprétation théorique des résultats expérimentaux.

Ce travail a été grandement facilité par le climat de coopération amical qui règne au Laboratoire Aimé Cotton. J'en remercie tous mes camarades chercheurs et techniciens, et en particulier :

Monsieur J. BAUCHE pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'aide dont j'ai bénéficié ;

Madame O. ROBAUX pour la réalisation et la mise au point de programmes spéciaux de dépouillement ;

Madame J. SINZELLE qui m'a initié au maniement des fichiers en informatique ;

Monsieur J. FATTAZ pour son aide dans le lourd travail que représente le dépouillement de plusieurs dizaines d'enregistrements ;

Monsieur M. OPPENHEIMER qui a modifié, adapté et entretenu avec célérité et efficacité les bancs à vides nécessaires à cette recherche ;

Monsieur V. MASTALSKI pour son habileté dans la réalisation de pièces mécaniques de haute précision.

Je tiens aussi à remercier Monsieur M. REY pour la gentillesse et la célérité avec lesquelles il a reproduit les différents graphiques.

Mes remerciements vont aussi à Madame G. FONTAINE qui a assuré la dactylographie du manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES	3
A) STRUCTURE FINE	3
I.1 Couplage Russell Saunders	3
I.2 Structure fine d'un système à plusieurs électrons ; approximation de Breit	5
B) ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE	8
I.3 Effet de masse	9
I.4 Effet de volume	11
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	12
II.1 Introduction	12
II.2 Source	13
2.1 Technique employée	13
2.2 Largeur de raie	13
2.3 Instabilités	14
II.3 Dépouillement	16
3.1 Rôle du dépouillement	16
3.2 Enregistrement digital	17
3.3 Composantes bien résolues	19
3.4 Composantes non résolues ou mal résolues	21

II.4	Evaluation des erreurs expérimentales	26
4.1	Erreurs sur la détection du Centre de Gravité	26
4.2	Erreurs dans le cas de reconstitution	30
4.3	Erreurs sur l'intervalle entre ordre	31
CHAPITRE III : ETUDE DE LA STRUCTURE FINE DE L'OXYGENE.....		33
III.1	INTRODUCTION	33
III.2	RESULTATS EXPERIMENTAUX	35
2.1	Etude de la raie 8 446 Å ^o	35
2.2	Etude de la raie 7 773 Å ^o	37
2.3	Etude de la raie 9 260 Å ^o	38
2.4	Etude de la raie 7 002 Å ^o	40
2.5	Etude de la raie 6 158 Å ^o	42
2.6	Comparaison des résultats	44
III.3	INTERPRETATION DES STRUCTURES FINES DES MULTIPLETS $2p^3_3d^{3,5}_P$ et $2p^3_4d^{3,5}_D$	46
3.1	Choix d'une base pour les vecteurs propres des niveaux	46
3.2	Interaction spin-orbite	47
3.3	Autres interactions magnétiques	53
CHAPITRE IV : ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE		60
IV.1	INTRODUCTION	60

IV.2 METHODE DE MESURE	61
IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX	62
3.1 Etude de la raie 8 446 Å ^o	62
3.2 Etude du triplet 7 772, 7 774, 7 775 Å ^o	63
3.3 Etude de la raie 7 002 Å ^o	63
3.4 Etude de la raie 9 260 Å ^o	63
IV.4 INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS	66
CONCLUSION	68
BIBLIOGRAPHIE	69

INTRODUCTION

Les éléments légers, dont les spectres sont en général relativement simples, se prêtent bien aux calculs théoriques et permettent une étude plus facile de certains effets. Ainsi, alors que pour les éléments lourds la structure fine est due presque entièrement à l'interaction spin orbite (qui varie comme Z^4), les autres effets relativistes (qui varient comme Z^3) contribuent de manière significative à la structure fine des éléments légers.

L'oxygène occupe une place privilégiée pour l'étude de ces phénomènes. D'une part, en effet, il est assez facile d'exciter son spectre atomique. De plus, les premières configurations excitées de OI sont du type $2p^3n\ell$. Dans ces configurations, la contribution de la couche à moitié remplie $2p^3$ aux écarts dus à l'interaction spin orbite est nulle. D'autre part, la contribution de l'électron $n\ell$ qui est un électron "extérieur" est faible. Les écarts dus à l'interaction spin-orbite sont donc très faibles (quelques dizaines à quelques centaines de mK) et laissent apercevoir des phénomènes (interaction spin autre orbite, interaction spin-spin) qui seraient négligeables dans d'autres configurations.

Les moyens d'étude classiques de la structure fine (spectrographie par réseau) sont ici inapplicables vu l'ordre de grandeur des

déplacements mesurés. On est amené à employer les techniques utilisées généralement pour des structures hyperfines (Spectromètre Fabry-Perot à haute résolution et dépouillement des spectres par ordinateur).

Ces mêmes techniques permettent également de mesurer les déplacements isotopiques, dont l'étude dans le cas de l'oxygène présente un double intérêt. Dans le cas des éléments lourds, le déplacement isotopique est en effet la somme de l'effet de masse et de l'effet de volume. Comme il n'est pas possible de séparer de manière purement expérimentale ces deux effets, les comparaisons entre résultats de l'expérience et calculs théoriques sont difficiles. Au contraire, pour un élément léger comme l'oxygène, l'effet de volume est négligeable et les mesures fournissent directement l'effet de masse.

De plus, on peut espérer que les évaluations théoriques qu'on peut obtenir par la méthode de Hartree-Fock non relativiste (la seule méthode applicable à l'heure actuelle au calcul a priori de l'effet de masse) soient plus précises dans le cas des éléments légers (pour les éléments lourds, en effet, on doit s'attendre que l'influence de la relativité sur l'effet de masse soit considérable).

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

A. STRUCTURE FINE

I.1 COUPLAGE RUSSELL-SAUNDERS.

L'hamiltonien de l'atome qu'on utilise habituellement s'écrit :

$$H = \underbrace{\sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right]}_{H_0} + \underbrace{\sum_i \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right]}_{H'_0} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{G} + \underbrace{\sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i}_{\Lambda}$$

Dans cet hamiltonien, $U(r_i)$ est choisi de manière que $(H'_0 + G) + \Lambda$ puisse être traité comme une perturbation, l'hamiltonien principal étant H_0 . H_0 est l'hamiltonien d'un système à particules indépendantes. Les fonctions propres de H_0 sont donc obtenues en effectuant le produit des fonctions propres de n électrons dans un champ central, puis en formant une combinaison linéaire antisymétrique de ces produits (déterminant de Slater). Les valeurs propres de H_0 représentent les énergies des différentes configurations. L'hamiltonien H'_0 ne lève aucune dégénérescence et déplace simplement les niveaux de H_0 .

Examinons l'effet de l'interaction électrostatique entre électrons $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$. Cet opérateur commute avec L^2 , L_z , S^2 , S_z . Dans une configuration donnée, les états sont donc des fonctions propres communes à ces opérateurs. Nous avons ainsi la notion de terme, définie par γ , L , S (γ désignant un ensemble de nombres quantiques permettant de distinguer plusieurs termes d'une même configuration ayant mêmes valeurs de L et de S).

L'étude de la structure fine est limitée d'habitude au terme perturbateur $A = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$.

On travaille sur les états $\gamma S L J M_J$ parce que les éléments de matrice de A , qui commute avec \vec{J} mais non avec \vec{S} et \vec{L} , sont diagonaux en J et M_J . On néglige en première approximation les éléments non diagonaux de A (du type $\langle \gamma S L J M_J | A | \gamma' S' L' J M_J \rangle$). Pour un terme S, L donné, les éléments de matrice sont proportionnels à ceux de $\vec{S} \cdot \vec{L}$; il en résulte la règle de Landé

$$W_J = \frac{1}{2} A_{\gamma SL} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]$$

L'expérience ne permet pas d'accéder directement à W_J , mais seulement aux intervalles $\Delta_J = W_J - W_{J-1} = A_{\gamma SL} J$. Dans les configurations du type $2p^3 (4s)n\ell$ de OI, cette règle n'est généralement pas suivie, même approximativement. Par exemple, pour le terme $5D^0$ de la configuration $2p^3(4s)3d$, nous avons

$$\Delta_1 = 60 \text{ mK}$$

$$\Delta_2 = 104 \text{ mK}$$

$$\Delta_3 = 119 \text{ mK}$$

$$\Delta_4 = 88 \text{ mK} .$$

Ces écarts à la règle d'intervalle de Landé peuvent être dûs à l'influence des éléments non diagonaux de A que nous avons négligés. Mais les effets relativistes autre que A , que nous allons maintenant décrire, peuvent également en être responsables.

I.2 STRUCTURE FINE D'UN SYSTEME A PLUSIEURS ELECTRONS ;

APPROXIMATION DE BREIT.

Pour interpréter ces résultats, il faut une théorie plus fine qui rende compte de l'interaction entre le spin d'un électron et les moments cinétiques des autres électrons, et entre les spins des différents électrons. Prenons, pour simplifier, un système à deux électrons [1]. Nous partirons de l'hamiltonien de Breit [2] issu lui-même de l'équation de Dirac, développé au premier ordre des termes en $(v/c)^2$

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 ,$$

$$H_0 = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} ,$$

$$H_1 = - \frac{1}{8m^3 c^2} (\vec{p}_1^4 + \vec{p}_2^4) ,$$

$$H_2 = - \frac{e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_{12}} \left\{ \vec{p}_1 \vec{p}_2 + \frac{\vec{r}_{12} (\vec{r}_{12} \vec{p}_1) \vec{p}_2}{r_{12}^2} \right\} ,$$

$$H_3 = \frac{Z\pi e\hbar^2}{2m^2 c^2} \{ \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \} - \frac{\pi e\hbar^2}{m^2 c^2} \delta(\vec{r}_{12}) ,$$

$$H_4 = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left\{ \frac{Z}{r_1} [\vec{r}_1 \wedge \vec{p}_1] - \frac{1}{r_{12}} [\vec{r}_{12} \wedge \vec{p}_1] + \frac{2}{r_{12}} [\vec{r}_{12} \wedge \vec{p}_2] \right\} \vec{s}_1$$

$$+ \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \left\{ \frac{Z}{r_2^3} [\vec{r}_2 \wedge \vec{p}_2] - \frac{1}{r_{12}^3} [\vec{r}_{21} \wedge \vec{p}_2] + \frac{2}{r_{12}^3} [\vec{r}_{21} \wedge \vec{p}_1] \right\} \vec{s}_2 ,$$

$$H_5 = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left\{ -\frac{8\pi}{3} \vec{s}_1 \vec{s}_2 \delta(\vec{r}_{12}) + \frac{1}{r_{12}^3} \left[\vec{s}_1 \vec{s}_2 - \frac{3(\vec{s}_1 \vec{r}_{12})(\vec{s}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right] \right\} .$$

H_0 correspond à l'hamiltonien non relativiste

H_1 , H_2 , H_3 , H_4 , H_5 sont associés à des effets relativistes

H_1 et H_2 proviennent de la variation de la masse avec la vitesse de l'électron et du retard dans l'interaction électro-magnétique.

H_1 , H_2 , H_3 ne contiennent pas d'opérateur spin. Ils sont purement orbitaux. Leur action est la même sur tous les niveaux d'un terme. Nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

La levée de dégénérescence est produite par les deux derniers opérateurs. H_4 représente les interactions entre spins et orbites, H_5 représente les interactions spin-spin.

En isolant les termes d'interaction spin orbite usuels, l'hamiltonien responsable de la levée de dégénérescence s'écrit :

$$V = \Lambda + \Lambda' + H_{ss} \quad \text{avec}$$

$$\Lambda = \alpha^2 a_0^3 Z \left\{ \frac{1}{r_1^3} \vec{l}_1 \vec{s}_1 + \frac{1}{r_2^3} \vec{l}_2 \vec{s}_2 \right\} Ry ,$$

$$\Lambda' = \alpha^2 \frac{a_0^3}{\hbar} \frac{1}{r_{12}^3} \left\{ (-[\vec{r}_{12} \wedge \vec{p}_1] + 2[\vec{r}_{12} \wedge \vec{p}_2]) \vec{s}_1 \right. \\ \left. + (-[\vec{r}_{21} \wedge \vec{p}_2] + 2[\vec{r}_{21} \wedge \vec{p}_1]) \vec{s}_2 \right\} Ry ,$$

$$H_{ss} = 2\alpha^2 a_0^3 \frac{1}{r_{12}^3} \left\{ \vec{s}_1 \vec{s}_2 - \frac{3(\vec{s}_1 \vec{r}_{12})(\vec{s}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} Ry .$$

Ry constante de Rydberg

α constante de structure fine = $1/137$

a_0 rayon de la première orbite de Bohr de l'hydrogène

A correspond à l'interaction de spin-orbite classique

$$= \sum \xi(r_i) \vec{L}_i \vec{S}_i$$

A' correspond à l'interaction mutuelle spin orbite de deux électrons (spin autre orbite)

H_{ss} correspond à l'interaction spin spin.

Pour passer au cas d'un atome à n électrons, il faut considérer tous les couples d'électrons qu'il est possible de former et écrire, pour chaque couple, les termes d'interaction rencontrés dans les formules ci-dessus.

L'hamiltonien perturbateur décrivant la structure fine d'un atome à n électrons peut donc être mis sous la forme d'une combinaison linéaire de produits scalaires $(T^{(k)} \cdot U^{(k)})$ d'opérateurs tensoriels $T^{(k)}$ dépendant des variables de spin et d'opérateurs tensoriels $U^{(k)}$ dépendant des variables orbitales. Le rang k est limité aux valeurs 0, 1, 2 puisque dans les formules explicitées ci-dessus n'interviennent pour chaque électron que des scalaires ou des vecteurs et 2 particules uniquement [20] .

Cette situation est tout à fait analogue à celle qu'on rencontre dans le cas plus familier de la structure hyperfine dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Ainsi les intervalles de structure fine qui résultent de ces interactions obéissent à une formule déduite

de celle de Casimir en y remplaçant le spin nucléaire \vec{I} par \vec{S} , le moment angulaire total \vec{J} des électrons par \vec{L} et le moment angulaire total \vec{F} du système électrons-noyau par \vec{J} .

Pour un terme γ_{SL} donné, on peut donc obtenir les intervalles de structure fine par la formule

$$W_J = \frac{1}{2} A'_{\gamma_{SL}} C + B'_{\gamma_{SL}} \frac{[\frac{3}{4} C(C+1) - S(S+1)L(L+1)]}{2S(2S-1)L(2L-1)}$$

Avec $C = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$.

B - ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE.

Lorsqu'on étudie un atome, on suppose en première approximation le noyau ponctuel et immobile, c'est-à-dire de masse infinie. Dans la réalité, ces deux hypothèses ne sont pas parfaitement vérifiées. Les erreurs ainsi commises dans le calcul des niveaux de l'atome sont négligeables par rapport à d'autres approximations faites. Cependant, si l'on compare les niveaux d'énergie de deux isotopes d'un même élément (qui ont donc la même fonction d'onde électronique), on distingue un léger décalage des niveaux dû aux différences de volume et de masse des noyaux de ces isotopes. La possibilité de mesurer cet écart, appelé déplacement isotopique, donne tout son sens à l'étude théorique de l'influence de ces deux paramètres.

I.3 EFFET DE MASSE .

L'énergie cinétique du système atomique comporte le terme dû au noyau $\frac{\vec{p}^2}{2M}$

- \vec{p} quantité de mouvement du noyau
- M masse du noyau

La quantité de mouvement totale de l'atome étant nulle ,

$$\vec{P} + \sum_i \vec{p}_i = 0 \quad (\vec{p}_i \text{ quantité de mouvement de l'électron } i) .$$

L'énergie cinétique du noyau est alors égale à : $\frac{1}{2M} (\sum_i \vec{p}_i)^2$.

A l'hamiltonien de l'atome immobile, il faut donc ajouter les perturbations $\frac{1}{2M} \sum_i (\vec{p}_i)^2$ et $\frac{1}{M} \sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$

a) l'effet du premier terme, appelé effet de masse normal se calcule facilement de façon exacte. La quantité de mouvement \vec{p}_i intervient dans l'énergie de l'atome sous la forme de l'énergie cinétique de l'électron i : $\frac{\vec{p}_i^2}{2m}$. Il suffit donc de remplacer la masse m de l'électron par $p = \frac{mM}{m+M}$ pour tenir compte du terme correctif $\frac{1}{2M} \vec{p}_i^2$.

Les niveaux d'énergie et les nombres d'onde sont donc multipliés par μ/m .

Entre 2 atomes de masse M_1 et M_2 , pour une raie de nombre d'onde théorique σ , l'écart est

$$\begin{aligned} \sigma_2 - \sigma_1 &= \frac{\sigma \mu_2}{m} - \frac{\sigma \mu_1}{m} \\ &= \sigma \left[\frac{M_2}{M_2+m} - \frac{M_1}{M_1+m} \right] \quad \text{car } m \ll M_1, M_2 \end{aligned}$$

Soit en prenant les nombres de masse A_1 et A_2 , en désignant par M la masse d'un nucléon ($M \simeq 1836 m$)

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{\sigma_m}{M} \cdot \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} = \frac{1}{1836} \sigma \frac{(A_2 - A_1)}{A_2 A_1}$$

Dans le cas de l'oxygène, en comparant les isotopes 16 et 18 :

$$\sigma_{18} - \sigma_{16} = \frac{1}{1836} \cdot \frac{2}{288} \sigma = 3,78 \cdot 10^{-6} \sigma$$

b) L'effet du second terme, appelé effet de masse spécifique est très difficile à évaluer. Les premières études ont été entreprises par Hughes et Eckart [3] en 1930. Des études plus récentes utilisant les fonctions radiales de Hartree Fock ont été menées en particulier par Nicklas et Treanor [4], et plus récemment par J. Bauche [5]. Ces calculs donnent l'ordre de grandeur et le signe du déplacement, mais l'erreur peut être de l'ordre de 50%.

On peut cependant donner de façon simple quelques généralités sur le déplacement isotopique de masse total (normal + spécifique).

La différence des perturbations relatives à 2 isotopes de masses respectives m_1 et m_2 s'écrit :

$$\left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) \times \frac{1}{2M} \sum_i p_i^2$$

Le déplacement $E_1 - E_2$ est donc le produit de 2 facteurs : l'un $\left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right)$ ne dépendant que des nombres de masse ; l'autre, que nous appellerons K ne dépend que des propriétés électroniques de l'atome

$$\Delta E_{12} = K \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2}$$

Si l'on fait l'hypothèse que le facteur K ne croît pas de façon systématique lorsque le numéro atomique Z croît, on doit s'attendre à ce que l'effet de masse décroisse lorsque Z croît : dans les éléments lourds ($Z > 58$), l'effet de masse sera petit devant l'effet de volume, et dans les éléments légers ($Z < 30$) l'effet de masse prédomine. En fait, on s'est aperçu que dans les éléments lourds, l'effet spécifique de masse ne pouvait pas toujours être négligé a priori, ce qui a redonné un intérêt à l'étude de l'effet spécifique, tant du point de vue théorique qu'expérimental.

I.4 EFFET DE VOLUME.

Le noyau de l'atome n'est pas ponctuel mais de dimensions finies. Le champ électrostatique de l'atome n'est donc pas coulombien près de l'origine. La correction qui en résulte est fonction des dimensions et de la forme du noyau, ainsi que de la valeur fonction d'onde à l'origine ($\Psi(0)$). La mesure de cet effet intéresse les physiciens nucléaires, car elle donne des renseignements sur la structure du noyau.

L'étude théorique complète de cet effet est assez compliquée. Mais on peut évaluer son ordre de grandeur dans le cas de l'oxygène en supposant que le rayon nucléaire augmente suivant la loi en $A^{1/3}$ [6]. On trouve ainsi qu'il est de 0,2 mK environ pour une transition $3p \rightarrow 3s$. Cet effet est donc négligeable eu égard à la précision des mesures. Nous n'aborderons donc pas son étude théorique.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALESII.1 INTRODUCTION

La manipulation se compose :

- a) d'une source émettant le spectre de l'oxygène atomique
- b) d'un prémonochromateur à réseau type Littrow qui isole la structure à étudier
- c) d'un spectromètre Fabry Perot photo-électronique à balayage par pression qui, avec son pouvoir de résolution élevé et sa haute luminosité, se prête parfaitement à cette analyse.

L'enregistrement se fait sur bandes perforées et le traitement des courbes enregistrées est effectué par un ordinateur.

La partie optique de la manipulation (Fabry Perot + réseau) a été souvent décrite dans les publications [7][8]. Aussi nous ne nous étendrons pas davantage sur les détails de son fonctionnement.

II.2 SOURCE

2.1 Technique employée

Le gaz à étudier se trouvait dans un tube en silice de 7 mm. de diamètre relié à un banc à vide comprenant une pompe à diffusion de mercure permettant de descendre à des pressions inférieures à 0,1 mT et des ampoules de gaz pur (oxygène, néon, hélium). Le tube de silice est à l'intérieur d'une cavité hyperfréquence. La puissance H.F. est de quelques Watts, la fréquence de 2450 MHz (voir figure 1).

On mélange l'oxygène à un gaz porteur (Ne, He, ...) afin de faciliter sa dissociation en oxygène atomique.

L'ensemble est plongé dans l'azote liquide afin de diminuer la largeur Doppler et favoriser l'excitation du spectre atomique de l'oxygène [9] .

2.2 Largeur de raie

En spectroscopie à haute résolution, on souhaite avoir des raies fines, ce qui pose certains problèmes avec l'oxygène.

Dans le meilleur cas, la largeur enregistrée de la raie $\lambda=8446 \text{ \AA}$ est d'environ 30 mK pour une pression de 10 à 100 mT d'oxygène et 0,5 à 2,5 T de néon avec un intervalle spectral libre de 425 mK (fig. 2). Le profil enregistré d'une composante simple étant très supérieur à la largeur estimée de la fonction d'appareil, on peut considérer que la largeur observée est essentiellement due au profil spectral de la source et que la température du gaz est d'environ 150°K ce qui est

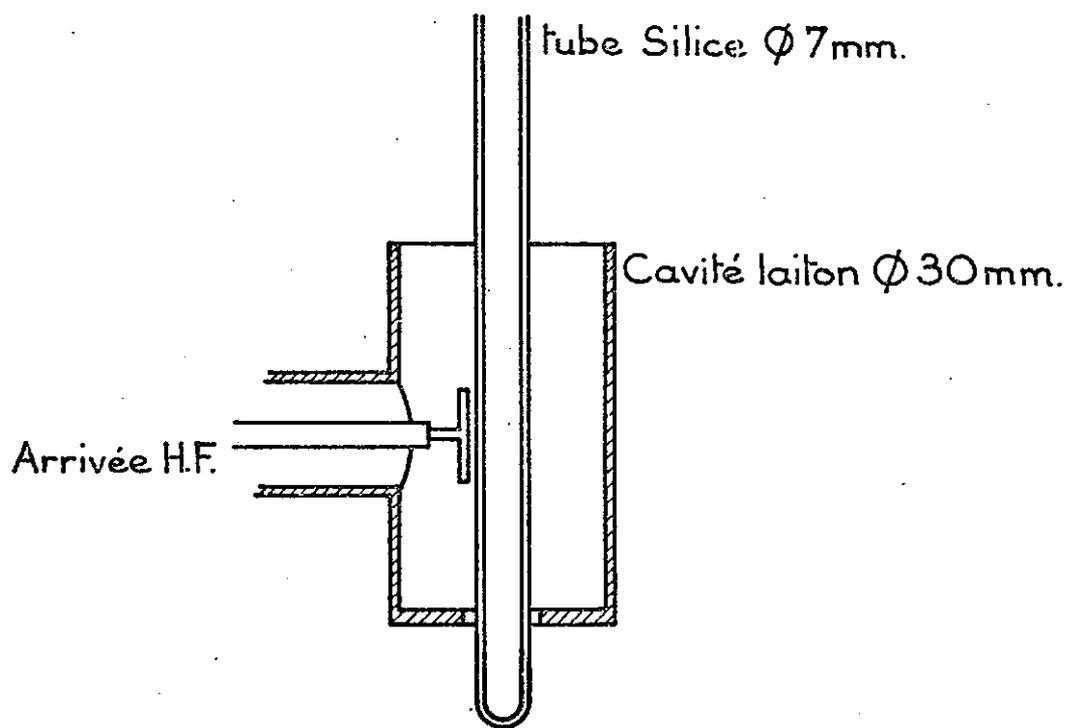
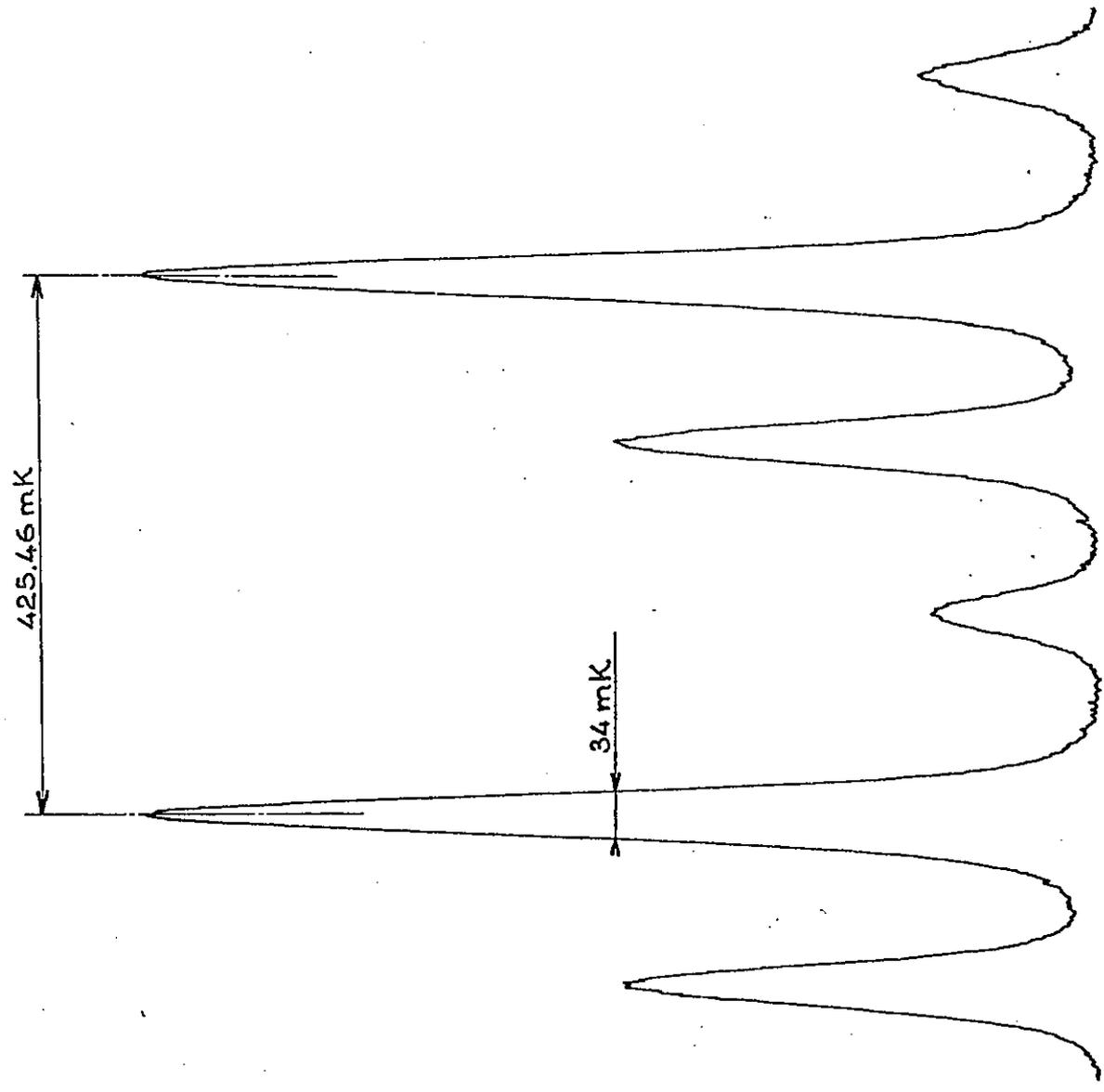


Figure 1



Raie 8446 Å Structure fine

Figure 2

nettement supérieur à la température du bain de refroidissement (77°K imposés par l'azote liquide).

Nous avons tout d'abord émis l'hypothèse que cette élévation de température était due à la puissance H.F. dissipée. Cependant, nous avons constaté que la largeur de raie ne variait quasiment pas lorsque la puissance d'excitation variait dans un rapport de 1 à 10, ce qui infirme cette hypothèse.

Une explication plus vraisemblable serait-elle émise par M.J.Feld, B.J. Feldman et A. Javan [10].

Les réactions produites par l'excitation H.F. sont du type [11]
 $Ne^* + O_2 \rightarrow Ne + O + O^* + E$. "E" est l'énergie cinétique libérée, cette énergie serait transférée presque uniquement à l'atome d'oxygène excité (O^*), qui, de ce fait, acquiert une grande énergie cinétique. M.J. Feld, B.J. Feldman et A. Javan ont ainsi mis en évidence une température de 9.000°K dans le niveau supérieur (pour 300°K dans le niveau fondamental).

2.3 Instabilités

La réaction qui permet d'exciter l'oxygène est une réaction très complexe et particulièrement sensible aux paramètres extérieurs. On distingue ainsi plusieurs causes d'instabilité.

- L'intensité émise est fonction du niveau d'azote liquide et varie donc dans le temps avec celui-ci. Nous avons essayé un dispositif à niveau constant, mais celui-ci n'a pas donné de bons résultats.

En effet, ce système produisait des mouvements turbulents très nuisibles à la stabilité de la source. Nous avons donc préféré conserver un bain de niveau décroissant mais calme.

- Instabilités à court terme sous certaines conditions d'excitation : la décharge peut devenir instable, dériver ou osciller avec des périodes allant de quelques minutes à quelques secondes. La décharge peut également présenter de brusques variations d'intensité soit aléatoires, soit périodiques (effet de clignotement).

On s'est efforcé avant chaque enregistrement d'obtenir de bonnes conditions de fonctionnement, mais comme on ne peut pas maîtriser complètement ce fonctionnement, il faut chercher à diminuer les effets des instabilités lors de l'enregistrement. Pour cela, nous avons enregistré le plus rapidement possible afin, d'une part, que la dérive pendant l'enregistrement soit faible et que, d'autre part, la probabilité d'avoir une discontinuité soit faible. Mais nous avons été limités pour deux raisons :

. le balayage du Fabry Perot est obtenu en introduisant de l'azote à travers une micro-fuite et un remplissage trop rapide risque de dérégler le Fabry Perot en créant des variations de température (effet Joule Thomson) auxquelles le Fabry Perot est très sensible.

. De plus, l'électronique était prévue pour prendre 1 ou 2 points de mesure par seconde ce qui donne un minimum de 15 mn pour un enregistrement de 2 000 points.

Pour pallier ces inconvénients il serait souhaitable de capter

une partie du flux arrivant sur le Fabry Perot et de l'envoyer sur un photo-multiplicateur couplé à un ratiomètre agissant en contre-réaction sur le signal enregistré. Cette amélioration n'a pu être réalisée faute de temps.

II.3 DEPOUILLEMENT.

3.1 Rôle du dépouillement

Nous voulons pointer la position des raies. Ceci peut être réalisé théoriquement avec une excellente précision. L'erreur fondamentale peut être évaluée de la manière suivante.

Considérons un spectromètre dont la fonction d'appareil est $F(\sigma)$ enregistrant une raie strictement monochromatique de nombre d'onde σ_0 , la réponse du spectromètre sera $F(\sigma) * \delta(\sigma - \sigma_0)$. Si l'appareil enregistre un seul photon, la largeur de la fonction d'appareil $\delta\sigma$ fournit l'ordre de grandeur de l'incertitude commise sur la mesure de σ_0 . Si l'appareil enregistre N photons (le nombre de photons enregistrés étant égal au nombre de photons reçus multiplié par le rendement quantique), l'imprécision est réduite à $\delta\sigma/\sqrt{N}$. On peut généraliser ce résultat au cas d'une composante simple non monochromatique en remplaçant le profil de la fonction d'appareil $F(\sigma)$ par le profil enregistré d'une composante simple, convolution de la fonction d'appareil par le profil spectral de la raie simple.

Si $B(\sigma)$ représente la valeur efficace du bruit en fonction du

nombre d'onde, on peut évaluer le nombre de photons grâce à la formule $N = \frac{1}{\tau} \int \left(\frac{F(\sigma)}{B(\sigma)} \right)^2 d\sigma$, τ étant le rayon de corrélation du bruit. Le dépouillement sur ordinateur des enregistrements permet en principe de recueillir le maximum d'informations et de réduire l'erreur au minimum $\delta\sigma/\sqrt{N}$. Cependant les résultats finals obtenus dépendent quelque peu des méthodes utilisées et des précautions prises lors du dépouillement. C'est donc un point très important de la manipulation que nous analyserons en détail.

3.2 Enregistrement digital

3.2.1 Théorème d'échantillonnage.

Le traitement des courbes enregistrées sur ordinateur nécessite leur échantillonnage. Cependant, le pas d'échantillonnage d'une courbe n'est pas quelconque ; il nous est donné par le théorème d'échantillonnage [12].

Nous considérons une fonction réelle $f(\sigma)$ dont la transformée de Fourier $\hat{f}(\mu)$ est à support borné $[-a, +a]$ et continue sur ce support. Nous pouvons écrire

$$f(\sigma) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{p}{2a}\right) \operatorname{sinc} 2a \left(\sigma - \frac{p}{2a}\right)$$

Nous pouvons donc, sans perdre d'information, échantillonner la fonction avec un pas $h = \frac{1}{2a}$.

Si la transformée de Fourier est à support borné $[-a, a]$, on peut également dire qu'elle est à support borné $[-b, b]$ avec $b > a$, on peut donc l'échantillonner avec un pas h' inférieur à h ($h' = \frac{1}{2b}$),

h représente donc le pas minimum d'échantillonnage (échantillonnage critique).

Les fonctions que nous avons enregistrées ne sont pas exactement à spectre borné. Cependant leurs spectres décroissent très rapidement, et on peut les négliger en dessous d'un certain seuil ; on prend donc $h = \frac{1}{2a}$ tel que si $\mu > a$, $\hat{f}(\mu) < \epsilon$ avec $\epsilon \sim 0,5 \cdot 10^{-2} \hat{f}(0)$.

3.2.2 Acquisition des données.

Le signal issu du photomultiplicateur est envoyé sur un adaptateur d'impédance où il est d'abord filtré par une cellule R.C. la tension délivrée par l'adaptateur d'impédance est mesurée grâce à un voltmètre digital couplé à un perforateur de bande. Pour contrôler plus commodément la marche de l'enregistrement et effectuer les réglages préliminaires, on envoie d'autre part le signal de l'adaptateur d'impédance sur un enregistreur graphique. La cellule R.C. intègre le signal du photomultiplicateur qui est discontinu (arrivée de photons). La valeur efficace du bruit de photons sera inversement proportionnel à la racine carrée de $\tau = R.C.$. Le rayon de corrélation du bruit sera égal à τ .

Pour le traitement informatique, il faut échantillonner et incrémenter le signal ; c'est le rôle du voltmètre digital. Pour avoir le maximum d'information avec un minimum de points enregistrés il faut prendre le pas d'échantillonnage égal au rayon de corrélation du bruit, c'est-à-dire R.C. . En pratique, nous avons travaillé avec 1 point par seconde avec R.C. = 0,8 s ou avec 2 points par seconde et R.C. = 0,4s.

Le voltmètre possède 4 digits , ce qui donne une incrémentation de 10^{-4} , dans tous les cas très inférieure au bruit de photons.

Les valeurs enregistrées sur bande perforée sont ensuite retranscrites, par l'intermédiaire de l'ordinateur UNIVAC 1108 du centre d'Orsay, sur des cartes perforées qui seront le point de départ du dépouillement.

Deux cas que nous allons examiner successivement peuvent alors se présenter

- Les composantes sont bien résolues
- Les composantes sont mal résolues ou ne sont pas résolues.

3.3 Composantes bien résolues.

Les composantes utiles sont suffisamment éloignées par rapport à leur largeur propre pour qu'une influence mutuelle soit très faible. On cherche alors séparément les axes de chacune des composantes avec un programme qui calcule le centre de gravité (C.d.G.) du pic au-dessus d'un certain seuil. Pour calculer un écart de composantes il faut faire une comparaison avec l'intervalle spectral libre.

Le balayage par pression du Fabry-Perot n'étant pas parfaitement linéaire l'intervalle entre ordre enregistré varie de quelques centièmes entre le premier et le dernier ordre d'un enregistrement. Pour compenser partiellement ce défaut, on procède de la façon suivante :

Considérons un enregistrement comportant L ordres enregistrés et supposons que la structure possède n composantes.

On appelle G_{ij} la jème composante de l'ordre i (fig.3) $\left. \begin{array}{l} 1 \leq j \leq n \\ 1 \leq i \leq p \end{array} \right\}$

Pour mesurer l'écart entre les raies j et $j+1$, on calcule les deux valeurs

$$A_i = \frac{G_{ij} - G_{i,j+1}}{G_{i-1,j+1} - G_{i,j+1}}$$

$$B_i = \frac{G_{ij} - G_{i,j+1}}{G_{ij} - G_{i+1,j}}$$

En faisant la moyenne de A_i et B_i , on compense partiellement les erreurs de linéarité de la fuite. On effectue ensuite la moyenne et l'écart quadratique moyen sur les différents ordres afin de pouvoir juger de la qualité de l'enregistrement. Tous ces calculs sont effectués automatiquement par l'ordinateur.

Ce mode de calcul offre un certain nombre d'avantages :

- Simplicité
- Rapidité de calcul (quelques secondes sur l'ordinateur 1110 UNIVAC).
- Précision des résultats
- Possibilité de juger la valeur d'un enregistrement.

Malheureusement ce programme ne peut pas être utilisé dans les cas où les composantes sont mal séparées ou ne sont pas séparées du tout.

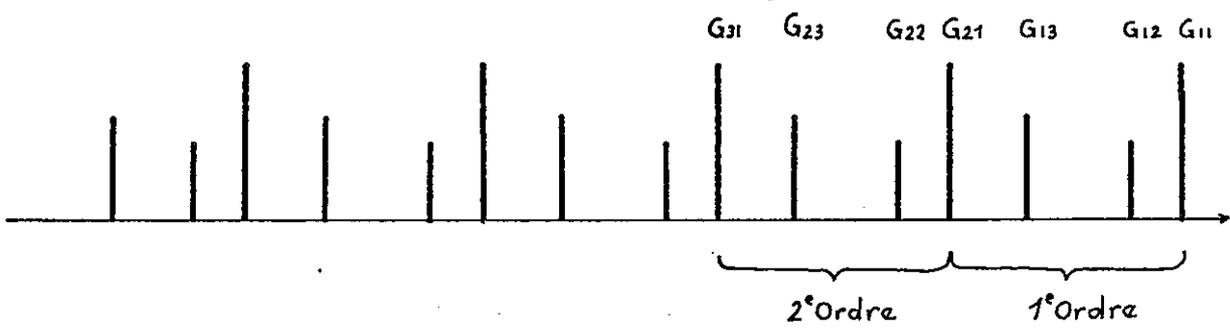


Figure 3

3.4 Composantes non résolues ou mal résolues.

3.4.1 Principe

Dans ce cas la détermination des axes est beaucoup plus difficile. O. Robaux a mis au point un programme destiné à comparer la courbe expérimentale à une courbe calculée en fonction d'un certain nombre de paramètres ajustables (positions et intensités des composantes, profil d'une composante simple, fond continu, ...).

Soient X_1, X_2, \dots, X_n les paramètres ajustables. On notera $\vec{X} = (X_1, \dots, X_n)$ l'ensemble des paramètres ajustables.

Soit $Y_c(\vec{X})$ la courbe calculée

Soit Y_{ex} la courbe expérimentale enregistrée

$$\text{On pose } \Delta(\vec{X}) = \int |Y_c(\vec{X}) - Y_{ex}| d\sigma$$

Δ définit l'écart entre la courbe enregistrée et la courbe calculée, pour une valeur donnée de \vec{X} . Nous avons toujours $\Delta(\vec{X}) \geq 0$.

Le cas $\Delta(\vec{X}) = 0$ qui correspond à une courbe parfaitement reconstituée n'est jamais réalisé à cause du bruit de fond, de microdéfauts sur l'enregistrement et éventuellement des erreurs sur les paramètres supposés connus et fixés a priori.

Nous obtenons donc les valeurs X_1, X_2, \dots, X_n des paramètres ajustables et en particulier les axes des courbes, en rendant minimal $\Delta(\vec{X})$ (Fig. 4 et 5).

RAIE 8446 Å. DEPLACEMENT ISOTOPIQUE OXY18-OXY16

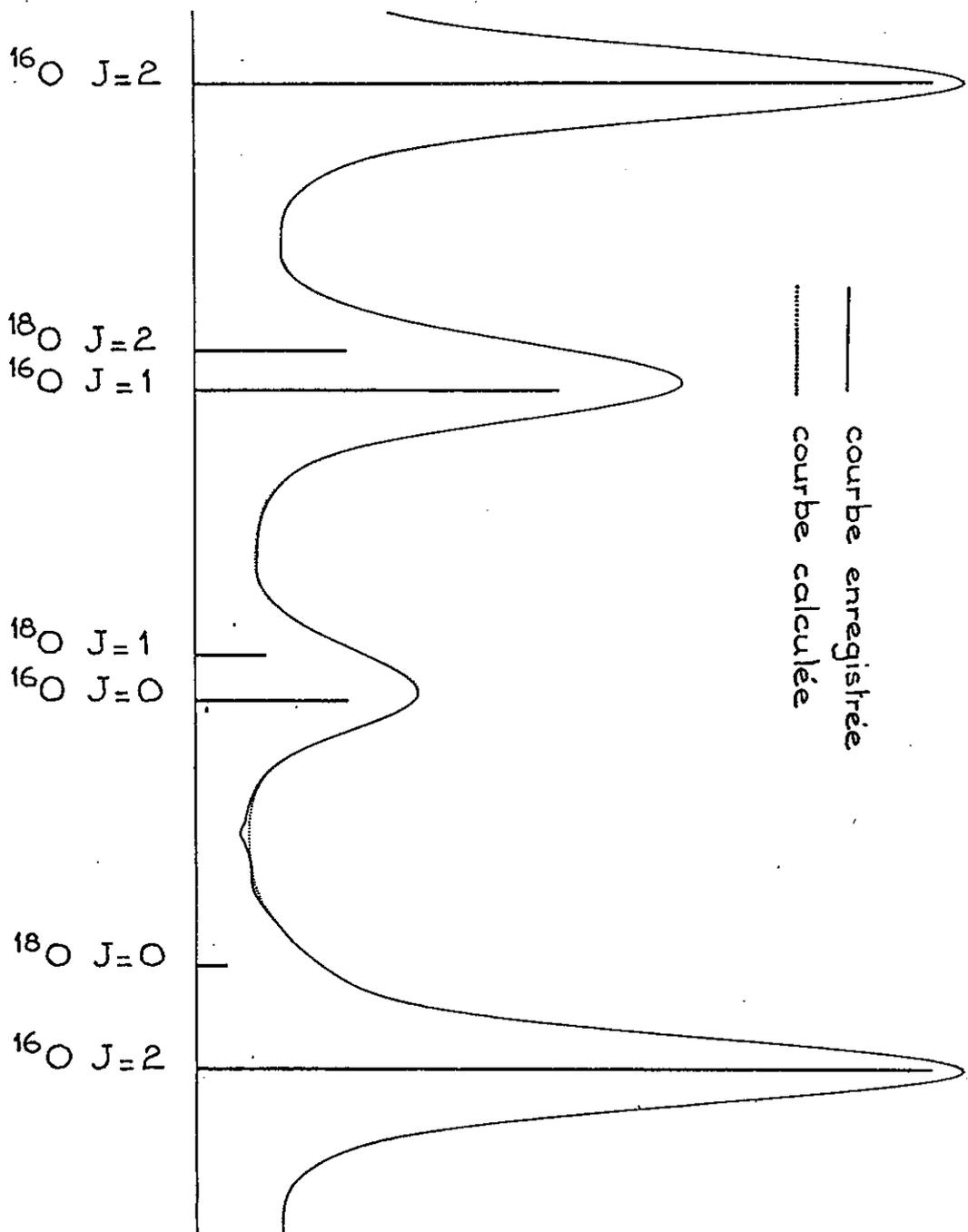


Figure 4

RAIE 7002 A • STRUCTURE FINE OXY16

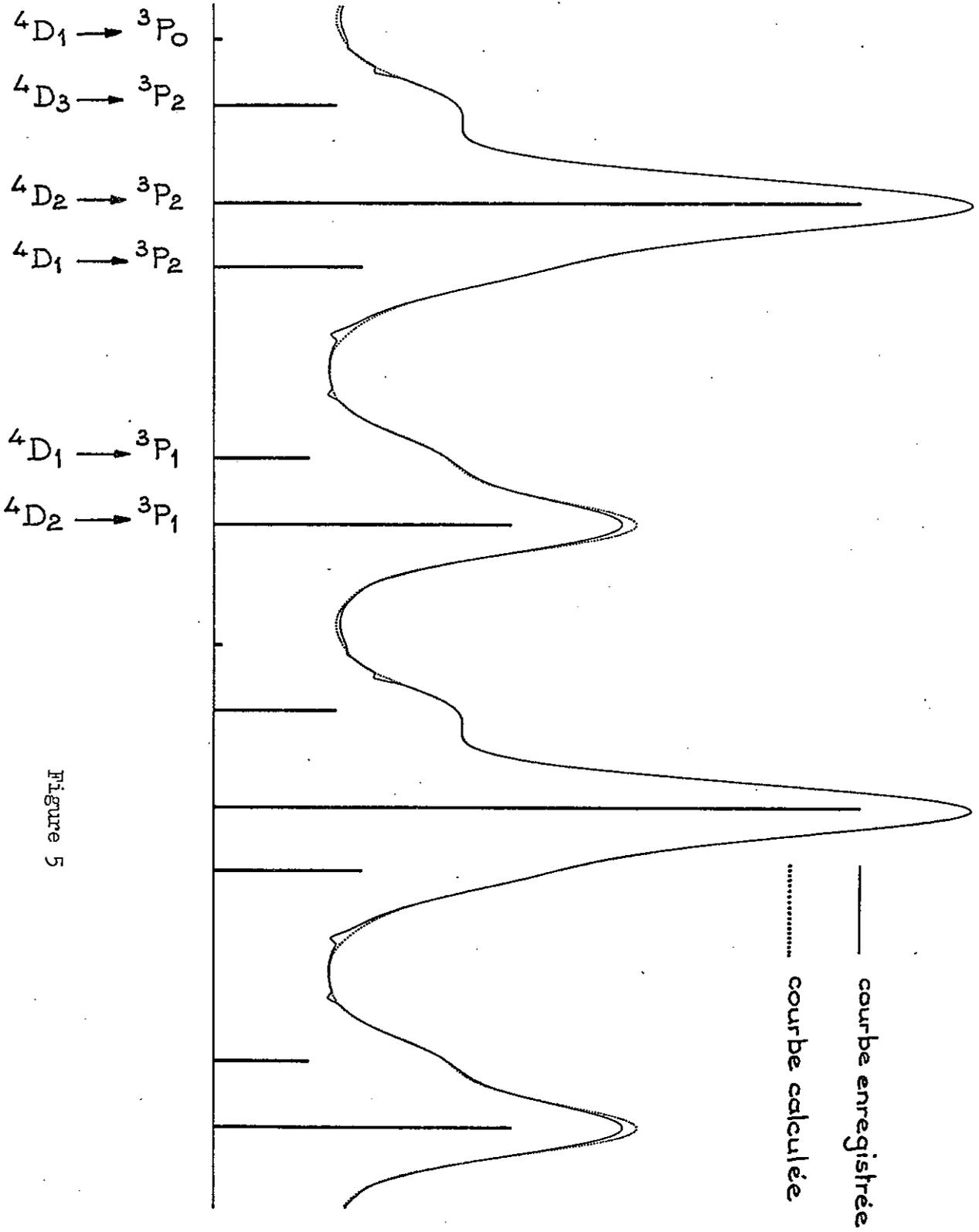


Figure 5

3.4.2 Difficultés du problème.

Nous avons à résoudre un problème d'autant plus difficile que les composantes sont plus mal résolues.

3.4.2.1 Difficulté du choix des paramètres ajustables

Pour avoir des temps de calcul faibles et des résultats sûrs il faut avoir le minimum de paramètres variables et s'efforcer d'utiliser au mieux toutes les informations dont on dispose sur l'enregistrement : fonction d'appareil symétrique, relations entre des positions de raies ayant des niveaux communs, intensités théoriques des raies étudiées ... Toutefois cette méthode peut entraîner des erreurs. Ainsi on s'aperçoit quelquefois qu'en fixant les intensités des composantes à leurs valeurs théoriques, on ne parvient pas à obtenir une reconstitution convenable du profil enregistré. On est alors conduit à traiter les intensités comme des paramètres variables, une erreur sur les intensités entraînant en effet une erreur sur les positions. De même on suppose que toutes les composantes ont le même profil mais ceci n'est pas rigoureusement vrai pour des composantes correspondant à des isotopes différents ; on suppose aussi que ce profil est symétrique (En toute rigueur les causes de dissymétrie ne peuvent être complètement éliminées, mais elles sont très faibles et leur action sur la position des raies peut être négligée).

Le profil d'une composante simple est donné [13] par le développement $f(\sigma) = \sum_{p=0}^N f_p \left[\text{sinc} \left(2a \frac{\sigma-p}{2a} \right) + \text{sinc} \left(2a \frac{\sigma+p}{2a} \right) \right]$. La fréquence de coupure a de l'enregistrement étant supposée connue

(cf. II.3.2.1), les $N+1$ valeurs de f_p ($0 < p < N$) permettent de reconstituer ce profil. L'expérience montre qu'il faut prendre en général $N=5$ (4 lorsque le profil est presque Gaussien, 7 lorsqu'il est presque lorentzien).

3.4.2.2 Difficultés du choix des valeurs initiales des paramètres ajustables.

Le programme travaille par approximations successives. On doit donc donner un jeu de paramètres de départ : $(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0)$. Si ces valeurs de départ sont trop éloignées des valeurs réelles, les paramètres peuvent converger vers des valeurs erronées correspondant à un minimum secondaire de Δ . On est quelquefois amené à faire plusieurs essais avec des valeurs initiales différentes avant d'obtenir la convergence vers des valeurs correctes des paramètres.

3.4.3 Précision.

On évalue l'incertitude en calculant l'écart quadratique moyen des valeurs obtenues en dépouillant plusieurs enregistrements de la même structure. On constate alors qu'elle varie de quelques dixièmes de mK lorsque la structure est presque résolue à quelques mK lorsque les intervalles entre les composantes sont nettement inférieurs à la largeur de ces composantes.

3.4.4 Réduction du temps de calcul.

Le temps de calcul est essentiellement fonction du nombre de points enregistrés et du nombre de paramètres variables lors de la reconstitution. Pour un enregistrement de cent points, ce temps varie

d'environ 2 minutes pour un programme ayant 8 ou 9 paramètres variables à plus de 15 minutes pour un programme ayant 14 paramètres variables. Au delà de 14 paramètres variables, les temps de calcul deviennent prohibitifs. Pour diminuer les temps de calcul, nous avons fait subir à chaque enregistrement les deux opérations préparatoires suivantes :

a) Au lieu de faire la reconstitution sur chaque ordre du Fabry Perot, on la fait sur une seule courbe obtenue en additionnant tous les ordres d'un enregistrement. Si l est le nombre d'ordres enregistrés, le rapport signal sur bruit est multiplié par \sqrt{l} . Mais la non linéarité du balayage du Fabry Perot complique cette opération. En effet, les intervalles entre ordres enregistrés ne sont pas équidistants, mais suivent une loi qui est fonction du temps écoulé depuis le début de l'enregistrement. Cette loi peut, avec une très bonne approximation, être représentée par la loi linéaire

$$I_n = I_0(1 + nb + nc^2) \quad \text{ou} \quad c \ll b \ll 1$$

Un programme détermine par optimisation les paramètres I_0 , b , c et fournit un nouvel enregistrement corrigé globalement des défauts de linéarité.

b) Une grande partie du temps de calcul est consacré à calculer Δ . Or le temps de calcul de Δ est proportionnel au nombre de points de la structure. L'enregistrement au départ est en général suréchantillonné : en effet, le signal à enregistrer étant filtré par une cellule R.C., on est amené, pour éviter les dissymétries, à balayer assez lentement pour que chaque élément spectral corresponde à un grand nombre de fois τ . L'enregistrement comporte ainsi beaucoup plus de

points que n'en imposerait la valeur de la fréquence de coupure a (cf. 3.2.1). Il est avantageux de se rapprocher de l'échantillonnage critique. L'examen des transformées de Fourier de nos enregistrements montre qu'il faut environ 3 points par élément spectral. Dans le meilleur des cas, la finesse obtenue est de 25. Nous avons donc systématiquement réduit le nombre de points à 100 par ordre (ce qui correspond à 4 points au moins par élément spectral).

Afin de ne pas perdre d'information, il faut ramener le rayon de corrélation du bruit à la nouvelle valeur du pas d'échantillonnage. Pour cela on effectue numériquement un filtrage linéaire avec un filtre dont la réponse spectrale est un créneau de largeur $\frac{1}{H}$ (H étant le nouveau pas d'échantillonnage). Ce filtre ne modifie pas la fonction enregistrée dont le spectre est nul pour $|\mu| > \frac{1}{2H}$ (théorème d'échantillonnage). Sa réponse percussionnelle, $\frac{1}{H} \frac{\sin(\pi\sigma/H)}{\pi\sigma/H}$ de largeur à mi hauteur égale à H , ramène le rayon de corrélation du bruit à la valeur H . Ce filtre aura donc éliminé le bruit de fréquence supérieure à $\frac{1}{2H}$.

Le temps de calcul de cette convolution est d'une seconde sur UNIVAC 1110 et elle permet d'économiser plusieurs minutes de calcul lors de la reconstitution.

II.4. EVALUATION DES ERREURS EXPERIMENTALES.

4.1 Erreurs sur la détection du centre de gravité.

Soit $f_1(\sigma')$ (avec $\sigma' = \sigma - \sigma_0$) le profil enregistré de la raie dont on veut calculer le centre de gravité. On commence par éliminer les pieds qui apportent peu d'informations et sur lesquels l'influence des autres raies se fait le plus sentir. Pour cela, on se donne un seuil α ($0 < \alpha < f(0)$). On cherche le centre de gravité de la fonction $g(\sigma')$ tel que

$$f_1(\sigma') < \alpha \Rightarrow g(\sigma') = 0$$

$$f_1(\sigma') > \alpha \Rightarrow g(\sigma') = f_1(\sigma') - \alpha$$

Influence du bruit sur la détermination du C.d.G.

La fonction $f_1(\sigma')$ enregistrée est la somme du signal $f(\sigma')$ et du bruit $b(\sigma')$.

Nous ferons les hypothèses suivantes :

- σ_0 étant l'axe de la raie enregistrée, $f(\sigma')$ est symétrique
($f(\sigma') = f(-\sigma')$)
- $b(\sigma')$ est une fonction aléatoire gaussienne (bruit de photons) de rayon de corrélation $\tau = R.C.$, de valeur moyenne nulle et de valeur efficace proportionnelle à $\sqrt{f(\sigma')}$.

$$\text{On posera donc } b(\sigma') = K \sqrt{f(\sigma')} C(\sigma')$$

K facteur de proportionnalité

$C(\sigma')$ fonction aléatoire gaussienne stationnaire, de rayon de corrélation τ , de valeur moyenne nulle et de valeur efficace 1.

On définit X tel que $f(X) = f(-X) = \alpha$ (voir fig. 6)

$$X_1 \text{ et } X_2 \text{ tel que } f_1(-X_1) = f_1(X_2) = \alpha$$

On suppose de plus

$X \gg \tau$ il y a de nombreux points d'échantillonnage dans un pic *

$f(\sigma') \gg b(\sigma')$ le signal est très supérieur au bruit.

Pour évaluer l'erreur sur la position du C.d.G. introduite par le bruit, nous calculerons le développement du C.d.G. au premier ordre en $\frac{b(\sigma')}{f(\sigma')}$. Le programme ne peut distinguer le signal du bruit, il prendra donc $-X_1, X_2$ comme bornes d'intégration. Cependant l'erreur commise en prenant $-X, X$ est en moyenne du second ordre en $\frac{b(\sigma')}{f(\sigma')}$, nous intégrerons donc de $-X$ à X . En désignant par σ'_G l'abscisse du centre de gravité, on a :

$$\sigma'_G = \frac{\int_{-X}^X \sigma' (f_1(\sigma') - \alpha) d\sigma'}{\int_{-X}^X (f_1(\sigma') - \alpha) d\sigma'}$$

$$\sigma'_G = \frac{\int_{-X}^X \sigma' f(\sigma') d\sigma' + \int_{-X}^X \sigma' b(\sigma') d\sigma' - \int_{-X}^X \sigma' \alpha d\sigma'}{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma' + \int_{-X}^X b(\sigma') d\sigma' - \int_{-X}^X \alpha d\sigma'}$$

$\int_{-X}^X \sigma' f(\sigma') d\sigma'$ est d'ordre 0 par rapport à $b(\sigma')$,

$f(\sigma') = f(-\sigma')$ le rend nul

$\int_{-X}^X \sigma' \alpha d\sigma'$ est évidemment nul.

* Les enregistrements où les composantes sont bien séparées n'ont pas subi le filtrage décrit en 3.4.4. .

Il ne reste donc au numérateur que le terme $\int_{-X}^X \sigma' b(\sigma') d\sigma'$ d'ordre 1 par rapport à $b(\sigma')$.

Nous ne conserverons au dénominateur que les termes d'ordre 0 par rapport au bruit.

$$\sigma'_G = \frac{\int_{-X}^X \sigma' b(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X (f(\sigma') - \alpha) d\sigma'} = \frac{\int_{-X}^X \sigma' b(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'} \times \frac{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X (f(\sigma') - \alpha) d\sigma'}$$

$\frac{\int_{-X}^X \sigma' b(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'}$ est une variable aléatoire de valeur moyenne nulle.

Nous allons calculer sa variance γ . Nous appellerons $S(X)$ la grandeur $\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'$

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= \left\langle \left(\int_{-X}^X \frac{\sigma' b(\sigma') d\sigma'}{S(X)} \right)^2 \right\rangle \\ &= \int_{-X}^X \sigma' \int_{-X}^X \frac{\sigma'' \langle b(\sigma') b(\sigma'') \rangle}{S^2(X)} d\sigma' d\sigma'' \\ &= \frac{\int_{-X}^X \sigma' \int_{-X}^X \sigma'' K^2 \sqrt{f(\sigma')} \sqrt{f(\sigma'')} \langle C(\sigma') C(\sigma'') \rangle d\sigma' d\sigma''}{S^2(X)} \end{aligned}$$

$\langle C(\sigma') C(\sigma'') \rangle$ représente la fonction d'autocorrélation de $C(\sigma')$; comme sa largeur τ est très inférieure à la largeur de la fonction $f(\sigma')$ on peut écrire $\langle C(\sigma') C(\sigma'') \rangle = \tau \delta(\sigma' - \sigma'')$

$$\gamma^2 = \frac{\int_{-X}^X \tau \sigma'^2 K^2 f(\sigma') d\sigma'}{S^2(X)}$$

fig. 6

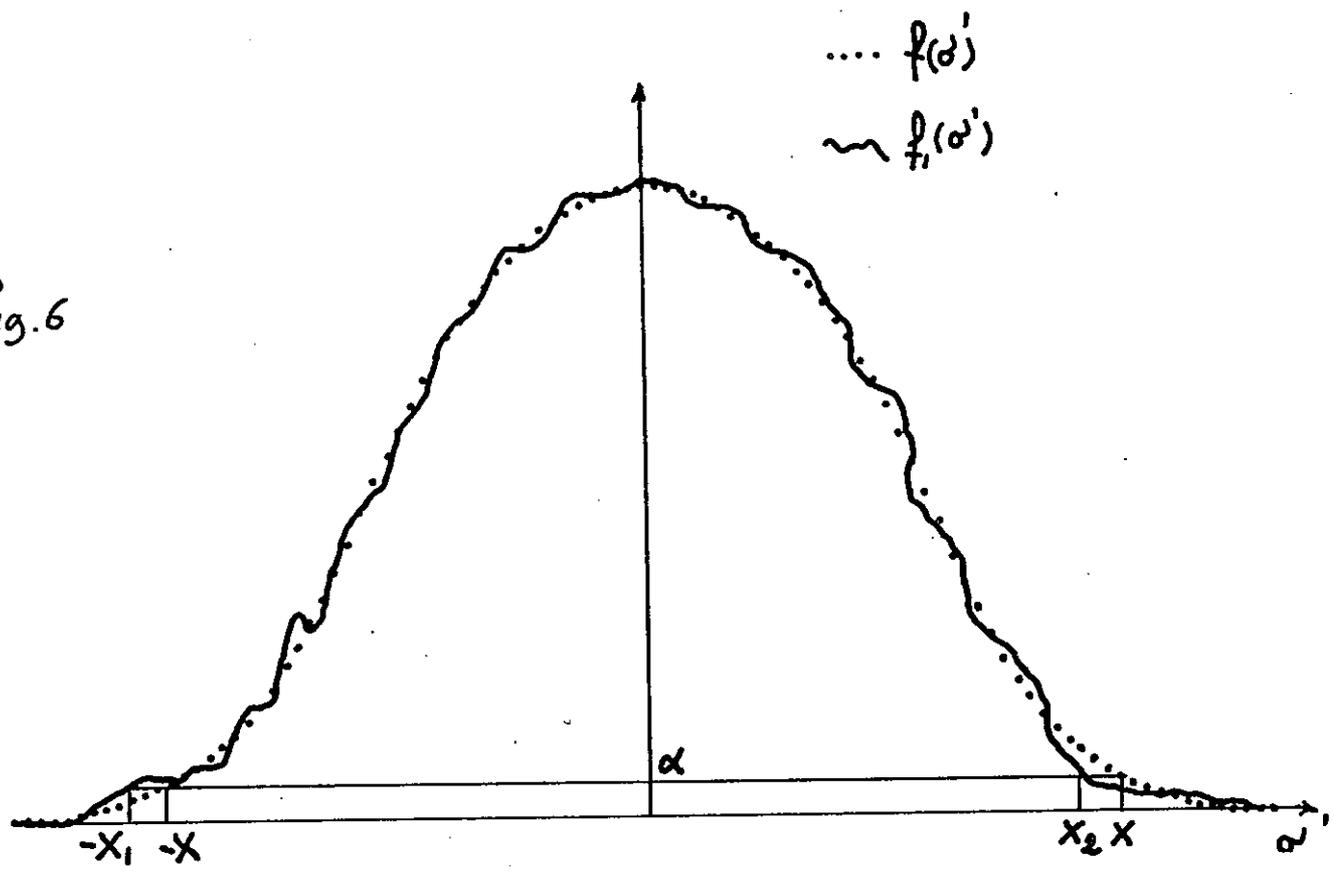
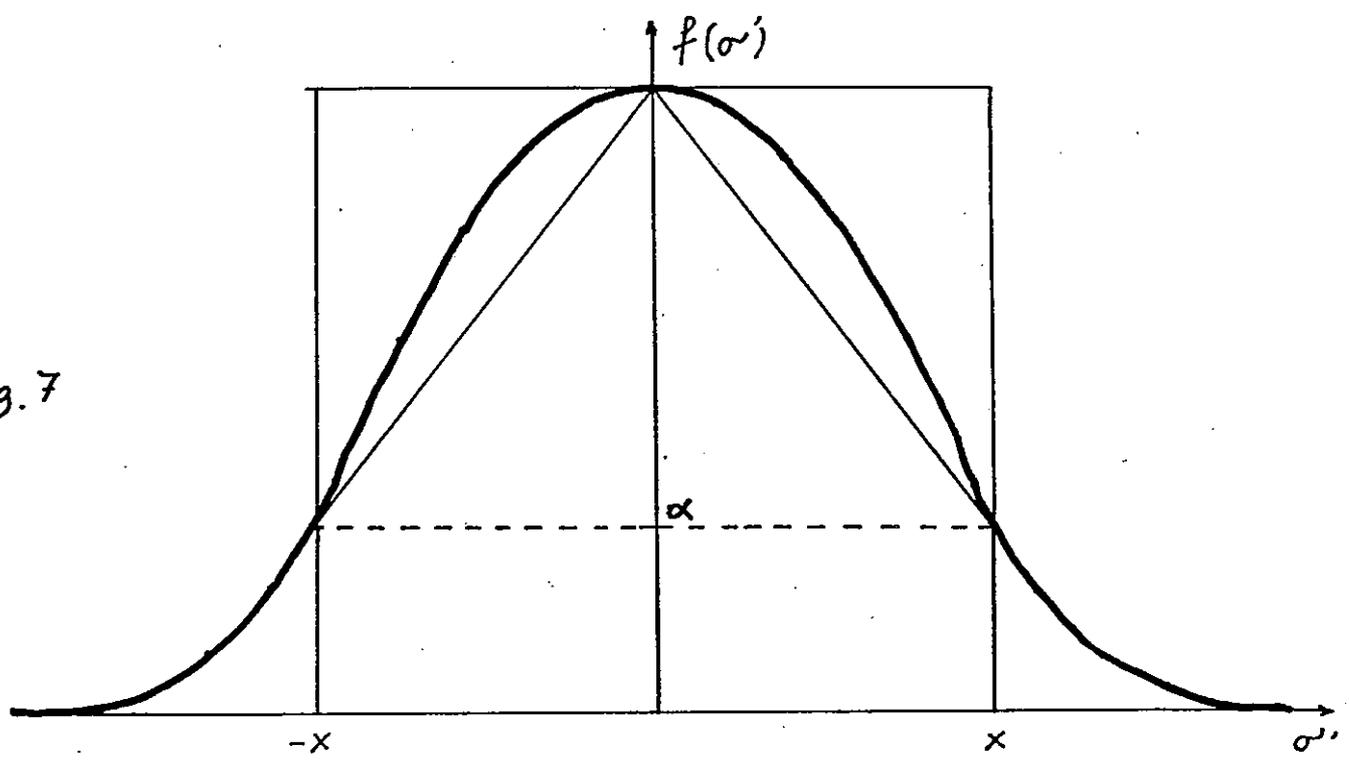


fig. 7



$$\sqrt{\frac{\int_{-X}^X \sigma'^2 f(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'}} \quad \text{représente la demi largeur de la fonction } f(\sigma'), \text{ nous la noterons } \frac{\delta\sigma}{2}.$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{\tau} K \delta\sigma}{2 \sqrt{S(X)}}$$

Le nombre de photons enregistré est

$$N = \frac{1}{\tau} \int_{-X}^X \frac{f(\sigma')^2}{\langle b(\sigma')^2 \rangle} d\sigma' = \frac{1}{\tau} \int_{-X}^X \frac{f(\sigma')}{K^2} d\sigma' = \frac{1}{\tau} \frac{S(X)}{K^2}$$

Donc : $\gamma = \frac{\delta\sigma}{2\sqrt{N}}$. L'erreur commise est égale à $(\delta\sigma)' = 2\gamma = \frac{\delta\sigma}{\sqrt{N}}$.

Cette erreur correspond à l'erreur fondamentale que nous avons vue au paragraphe II.3.1 .

Le terme $\frac{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X (f(\sigma') - \alpha) d\sigma'}$ correspond à un rapport de surfaces ;

en remplaçant $f(\sigma')$ soit par un rectangle, soit par deux trapèzes

(fig. 7) , on peut dire que

$$\frac{1}{1 - \alpha/f(0)} \ll \frac{\int_{-X}^X f(\sigma') d\sigma'}{\int_{-X}^X (f(\sigma') - \alpha) d\sigma'} \ll \frac{1 + \alpha/f(0)}{1 - \alpha/f(0)}$$

En pratique nous avons pris $0,2 < \alpha/f(0) \ll 0,5$ suivant les enregistrements.

L'erreur due au bruit est donc de 1,3 à 3 fois l'erreur fondamentale, et varie de 0,05 mK à 0,2 mK suivant les enregistrements. Cependant cette erreur étant aléatoire, se trouve divisée par un facteur $\sqrt{\ell}$ si on fait la moyenne de ℓ ordres, et se trouvera finalement négligeable devant d'autres erreurs expérimentales (par exemple produites par de petites raies parasites).

4.2 Erreurs dans le cas de reconstitution.

Dans ce cas l'évaluation des erreurs est beaucoup plus difficile et nous ne donnerons que quelques idées générales sur les causes d'erreurs.

On recherche le minimum de la fonction $\Delta(\vec{X})$ (cf. 3.4.1). La détermination du paramètre X_n sera d'autant plus précise qu'une faible variation dX_n entraînera une variation importante de $\Delta(\vec{X})$.

Dans le cas de composantes bien résolues, un très léger déplacement de l'axe d'une raie provoque une variation assez grande dans l'écart $\Delta(\vec{X})$ entre la courbe calculée et la courbe expérimentale et, dans ce cas, la précision est bonne. Une étude comparative de cette méthode avec la méthode des C.d.G. a été effectuée sur 7 enregistrements différents d'un même triplet. Les écarts ainsi mesurés sont donnés au tableau 1.

Méthode C.d.G.	Reconstitution
$556,89 \pm 0,08$	$556,73 \pm 0,12$
$159,70 \pm 0,16$	$159,69 \pm 0,20$

L'erreur indiquée est l'écart quadratique moyen entre les 7 enregistrements.

La méthode par reconstitution semble donc légèrement moins précise que la méthode des centres de gravité.

Lorsque les composantes sont mal résolues, plusieurs paramètres peuvent varier simultanément en modifiant peu la valeur de $\Delta(\vec{X})$, de sorte que la précision est moins bonne.

4.3 Erreurs sur l'intervalle entre ordre.

Tous les écarts entre composantes sont mesurés d'après l'intervalle spectral libre. L'erreur relative sur la valeur de l'entre ordre se retrouvera dans les déplacements mesurés.

4.3.1 Erreur sur la mesure des cales de Fabry Perot.

Les cales de Fabry Perot sont mesurées avec un palmer permettant d'apprécier le micron.

L'intervalle spectral libre $\Delta\sigma$ est relié à l'épaisseur e par la relation $\Delta\sigma = \frac{1}{2e}$

$$\left| \frac{d(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} \right| = \left| \frac{de}{e} \right| = 2 \Delta\sigma de$$

pour $de = 1\mu$, $\left| \frac{d(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} \right|$ varie de 2×10^{-5} à 2×10^{-4} lorsque $\Delta\sigma$ varie de 100 mK à 1000 mK.

4.3.2 Erreur due à la variation d'épaisseur optique lors du balayage du Fabry Perot.

Pour balayer le Fabry Perot on fait varier la pression d'azote de 0 à 1 atmosphère. L'indice varie de 1 à $1 + 3 \times 10^{-4}$, et l'épaisseur optique varie de e à $e(1 + 3 \times 10^{-4})$. L'entre ordre que nous avons supposé fixe et égal à $\frac{1}{2e}$ varie en fait de $\frac{1}{2e}$ à $\frac{1}{2e} [1 - 3 \times 10^{-4}]$. En effectuant la moyenne de n ordres répartis entre

une pression de 0 et 1 atmosphère, nous commettons une erreur dont la moyenne est $-1,5 \times 10^{-4}$ et l'écart $\frac{0,7 \times 10^{-4}}{\sqrt{n}}$.

Nous pouvons corriger l'erreur moyenne commise, qui est supérieure ou du même ordre de grandeur que l'erreur commise sur la mesure des cales de Fabry Perot pour les entre ordres utilisés en prenant comme entre ordre du Fabry Perot $\Delta\sigma = \frac{1}{2e} (1 - 1,5 \times 10^{-4})$.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA STRUCTURE FINE DE L'OXYGENE.

III.1 INTRODUCTION

La première classification du spectre de OI a été faite par B. Edlen [14] qui a établi que les niveaux du triplet $3s^2 2p^3 (4S) 3p^3 P$ étaient partiellement inversés (Le niveau supérieur correspond à $J=0$, Le niveau intermédiaire correspond à $J=2$, et le niveau inférieur correspond à $J=1$). Ce triplet a été totalement résolu par D. O. Davis et K. W. Meissner [15] qui ont étudié les transitions $3p^3 P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3 S_1$, $5s^3 S_1 \rightarrow 3p^3 P_{0,1,2}$, $6s^3 S_1 \rightarrow 3p^3 P_{0,1,2}$, $7s^3 S_1 \rightarrow 3p^3 P_{2,1}$ et par J. R. Holmes et L. W. Parker [16] qui ont étudié les transitions $3p^3 P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3 S_1$ et $3d^3 P_2 \rightarrow 3p^3 P_{2,1}$.

Plus récemment, K. B. S. Eriksson et B. Isberg [17] ont complété la classification des niveaux basés sur le système $2s^2 2p^3 (4S)$ en mesurant de façon plus précise les longueurs d'onde de 86 raies de la région $18\ 244 \overset{\circ}{\text{Å}} - 4\ 659 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Ils ont en particulier résolu la structure fine du terme $3d^5 D$ (transition $3d^5 D_{0,1,2,3,4} \rightarrow 3p^5 P_{1,2,3}$) et évalué en s'appuyant sur des considérations théoriques les structures

fines des termes $4d^3D$, $4d^5D$, $5d^5D$, $6d^5D$, $7d^5D$, $8d^5D$ qui ne sont pas résolues.

Par la suite, B. Isberg [18] a mesuré les structures fines des termes $5p^5P$, $6p^5P$, $6g^{3,5G}$.

Puis K. B. S. Eriksson et B. Isberg [19] ont découvert un certain nombre de termes des configurations du type $2s^2 2p^3(2D)n\ell$ et $2s^2 2p^3(2P)n\ell$ et ont mesuré les structures fines de certains d'entre eux.

Le but du présent travail a été d'abord de remesurer de façon plus précise les structures fines des termes $3p^3P$ (groupe de raies à $8\,446\text{ \AA}$), $3p^5P$ (groupe de raies à $7\,773\text{ \AA}$), $3d^5D$ (groupe de raies à $9\,260\text{ \AA}$) et ensuite de résoudre et de mesurer les structures fines des termes $4d^3D$ (groupe de raies à $7\,002\text{ \AA}$) et $4d^5D$ (groupe de raies à $6\,158\text{ \AA}$). (Figure 8)

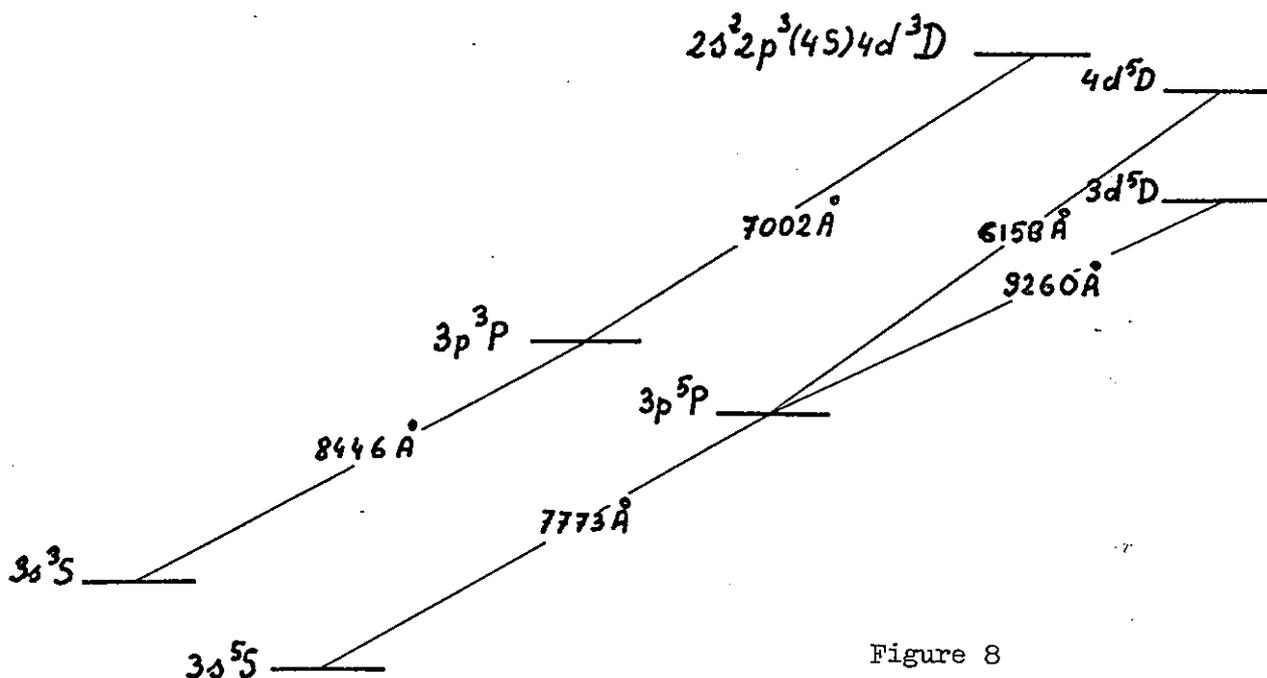
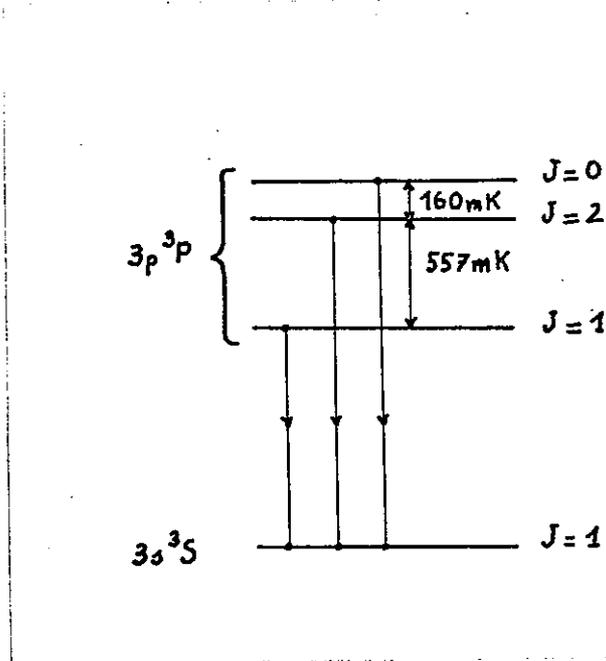


Figure 8

III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1 Etude de la raie 8 446 Å⁰



Nous avons réalisé 7 enregistrements avec un intervalle spectral libre (I.S.L.) de 425,46 mK et 4 enregistrements avec un I.S.L. de 1 036,5 mK. Les premiers, bien résolus, ont été dépouillés par la méthode des centres de gravité. Les autres ont un profil enregistré plus large et présentant des pieds plus accentués (fonction d'Airy). Comme les raies se recouvrent partiellement, nous avons utilisé la méthode de reconstitution de profil.

Tableau 2

structure	I.S.L. (mK)	valeur mesurée (mK)	erreur 1 (mK)	erreur 2 (mK)
$3p\ ^3P_0 - 3p\ ^3P_2$	425,46	159,70	$\pm 0,16$	$\pm 0,02$
	1 036,50	160,22	$\pm 0,52$	$\pm 0,04$
$3p\ ^3P_2 - 3p\ ^3P_1$	425,46	556,89	$\pm 0,08$	$\pm 0,06$
	1 036,5	556,90	$\pm 0,04$	$\pm 0,12$

L'erreur due à la variation d'épaisseur optique du Fabry-Perot (cf.II.4-3-2) est du même ordre de grandeur que les autres erreurs expérimentales. Nous avons donc effectué la correction s'y rapportant.

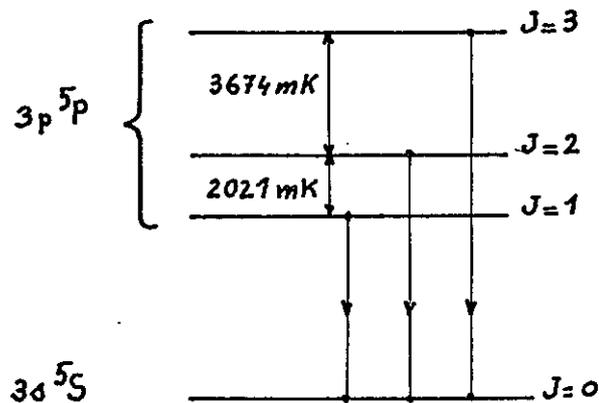
La valeur mesurée et l'erreur 1 correspondent à la moyenne et à l'écart quadratique moyen des enregistrements réalisés avec un même I.S.L. .

L'erreur 2 correspond à l'incertitude sur l'I.S.L. (cf.II.4-3-1). Pour le déplacement $3p\ ^3P_2 - 3p\ ^3P_1$, nous avons adopté comme valeur la moyenne des valeurs obtenues avec 425,46 mK et de celles obtenues avec 1 036,5 mK. L'écart important (0,52 mK) sur les mesures du déplacement $3p\ ^3P_0 - 3p\ ^3P_2$ avec l'I.S.L. de 1 036,5 mK est dû au fait que l'intensité de la composante $3p\ ^3P_0 - 3d\ ^3S_1$ est faible par rapport à celle des autres composantes. Nous ne tiendrons donc pas compte de ces mesures, et nous prendrons comme valeur la moyenne des enregistrements réalisés avec 425,46 mK. L'erreur définitive que nous donnons

a été obtenue en faisant la somme des erreurs 1 et 2 et en arrondissant.

Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 6

2.2 Etude de la raie $7\ 773\ \text{\AA}$



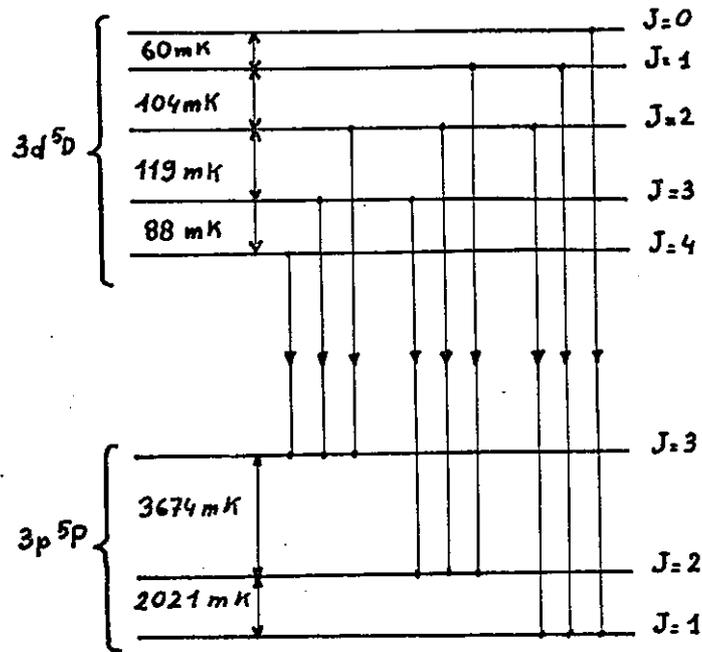
Les déplacements mesurés sont grands (2 et $3\ \text{cm}^{-1}$ environ) et l'erreur sur l'I.S.L. est prépondérante. Nous choisirons donc un I.S.L. relativement petit ($425,46\ \text{mK}$) afin de minimiser cette erreur. D'autre part, nous avons corrigé l'erreur due à la variation d'épaisseur optique du Fabry-Perot.

Nous avons effectué 12 enregistrements que nous avons dépouillés avec la méthode des centres de gravité.

Tableau 3

structure	valeur mesurée (mK)	erreur 1 (mK)	erreur 2 (mK)
$3p\ ^5P_3 - 3p\ ^5P_2$	3 674,20	0,10	0,35
$3p\ ^5P_2 - 3p\ ^5P_1$	2 021,81	0,07	0,20

2.3 Etude de la raie $9\ 260\ \overset{\circ}{\text{A}}$



Les écarts du niveau inférieur étant assez importants ($\sim 3000\text{ mK}$) nous avons pu isoler les raies correspondant aux niveaux $3p\ ^5P_1$, $3p\ ^5P_2$ et $3p\ ^5P_3$ à l'aide du prémonochromateur. Nous avons fait

7 enregistrements dont nous donnons le détail (tableau 4) .

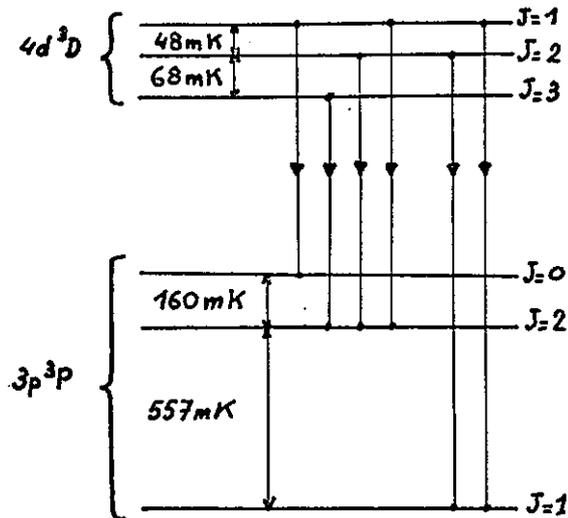
Tableau 4

	Transition enregistrée	${}^5D_0 - {}^5D_1$	${}^5D_1 - {}^5D_2$	${}^5D_2 - {}^5D_3$	${}^5D_3 - {}^5D_4$
1	${}^5D_{0,1,2} - {}^5P_1$	60,10	103,82		
2	" "	59,88	103,85		
3	" "	59,93	103,86		
4	${}^5D_{1,2,3} - {}^5P_2$		103,90	118,75	
5	" "		104,09	118,80	
6	${}^5D_{2,3,4} - {}^5P_3$			118,74	88,04
7	" "			118,76	87,96

L'intensité de la transition $3d {}^5D_3 - 3p {}^5P_3$ est environ 7 fois plus faible que l'intensité de la transition $3d {}^5D_2 - 3p {}^5P_3$. La mesure de l'écart ${}^5D_2 - {}^5D_3$ sera donc beaucoup plus précise sur la raie correspondant au niveau $3p {}^5P_2$ que sur la raie correspondant au niveau $3p {}^5P_3$. Nous attribuons donc des poids statistiques différents aux résultats provenant de ces 2 raies. De même la détermination de l'écart ${}^5D_1 - {}^5D_2$ est plus précise sur la raie correspondant au niveau $3p {}^5P_1$ que sur la raie correspondant au niveau $3p {}^5P_2$; nous effectuerons également une moyenne pondérée.

Ces résultats sont regroupés dans le tableau 6.

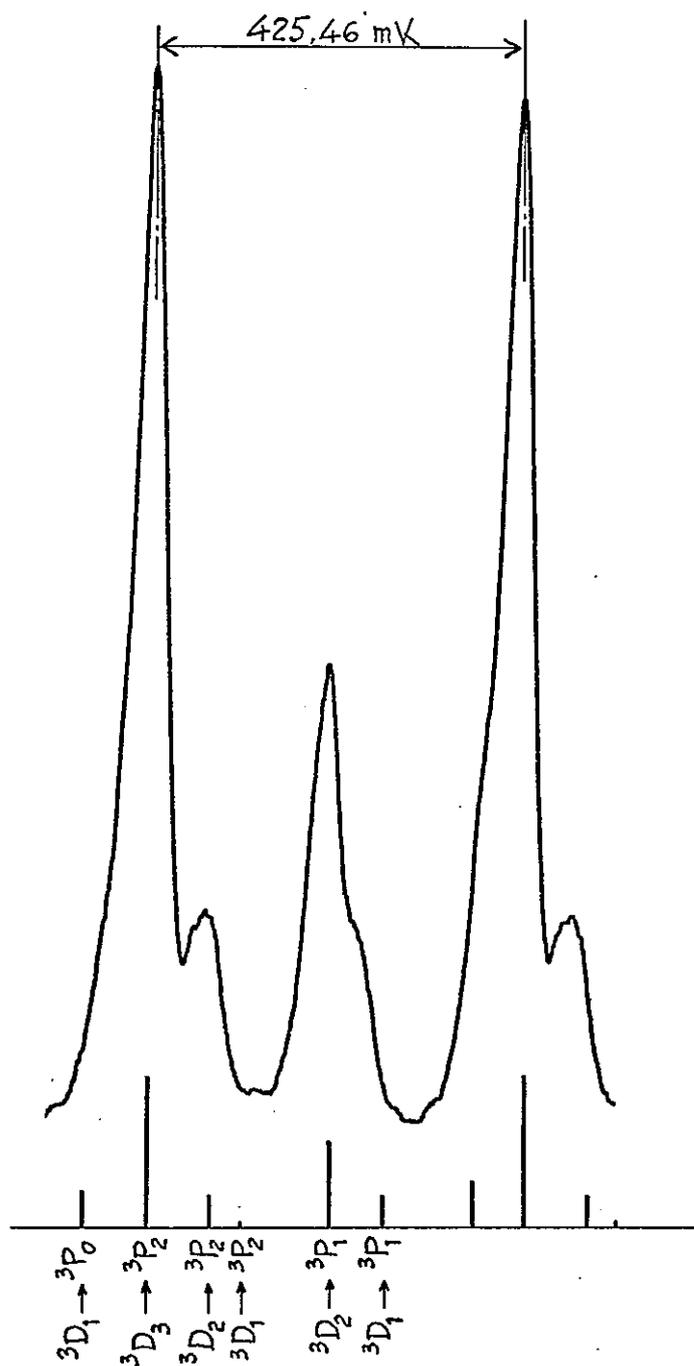
L'erreur donnée est une erreur estimée d'après les 7 enregistrements.

2.4 Etude de la raie 7 002 Å⁰

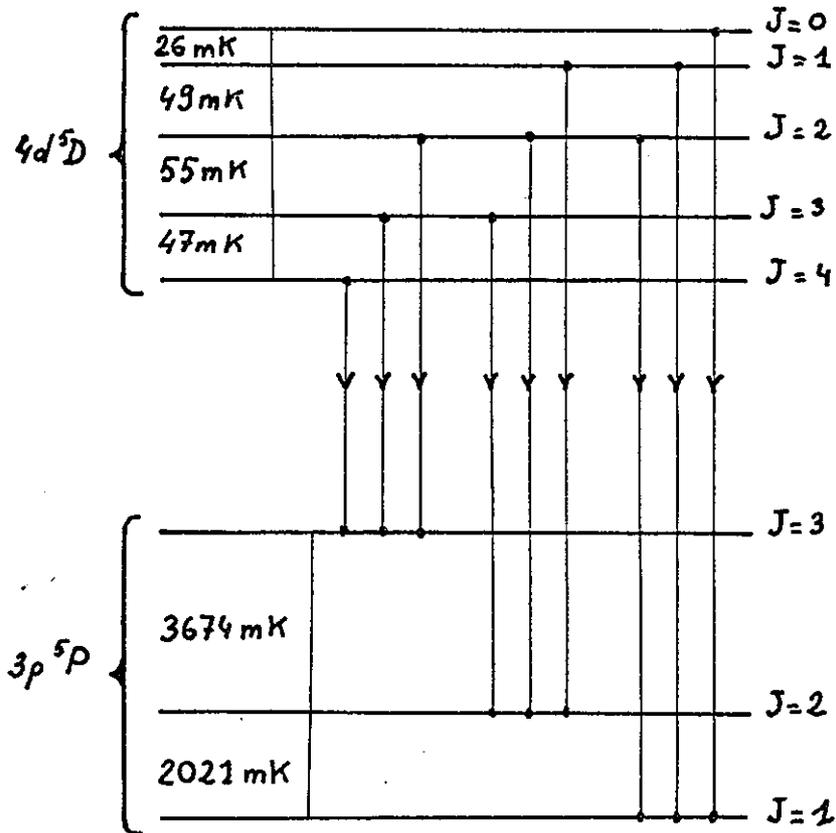
Nous avons utilisé la méthode de reconstitution de profil, en attribuant à la structure fine du terme $3p^3P$ celle trouvée en III-2-1.

Les déplacements mesurés étant petits (environ 50 mK), l'erreur sur l'I.S.L. n'intervient pas.

Nous avons effectué 2 enregistrements avec un I.S.L. de $901,88\text{ mK}$ et 4 enregistrements avec un I.S.L. de $425,46\text{ mK}$



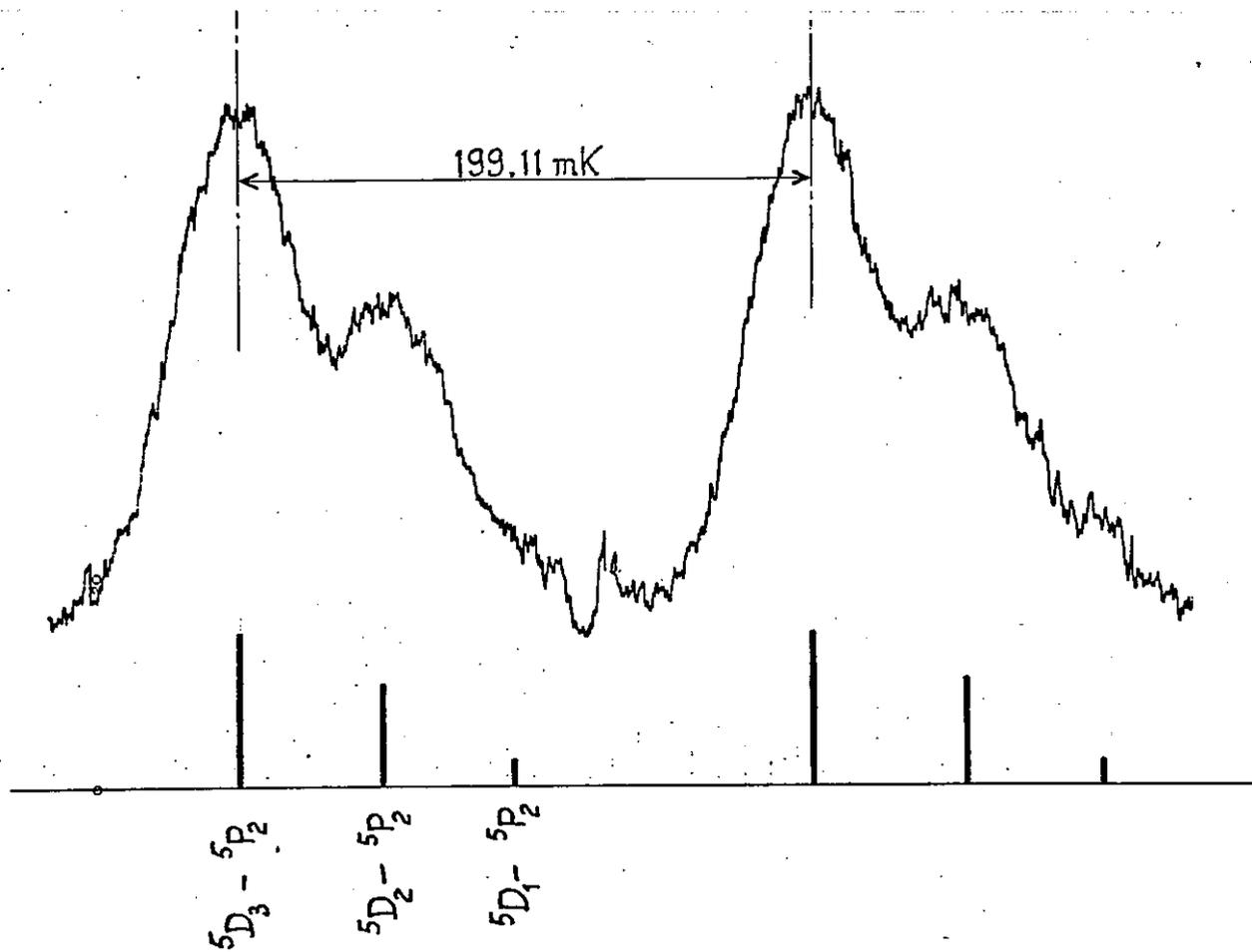
Les résultats sont regroupés dans le tableau 6 .

2.5 Etude de la raie $6\ 158\ \text{\AA}$ 

Les écarts du niveau inférieur étant assez importants ($\sim 3\ 000\ \text{mK}$) nous avons pu isoler les raies correspondant aux trois valeurs de J de ce niveau à l'aide du prémonochromateur à réseau. Nous avons donc 3 séries d'enregistrements.

Pour améliorer le pouvoir de résolution nous avons pris un I.S.L. faible (199,11 mK). Cependant, les structures ne sont pas très bien

résolues, et l'erreur est plus importante que pour les autres raies.



Nous avons effectué 6 enregistrements dont nous donnons le détail (tableau 5).

Tableau 5

	Transition	${}^5D_0 - {}^5D_1$	${}^5D_1 - {}^5D_2$	${}^5D_2 - {}^5D_3$	${}^5D_3 - {}^5D_4$
1	$4d {}^5D_{0,1,2} - 3p {}^5P_1$	24,8	50,4		
2	" "	27,0	52,0		
3	$4d {}^5D_{1,2,3} - 3p {}^5P_2$		46,7	57,2	
4	" "		42,0	54,3	
5	$4d {}^5D_{2,3,4} - 3p {}^5P_3$			54,1	47,4
6	" "			54,3	47,8

Les rapports d'intensité dans les transitions de type $4d {}^5D - 3p {}^5P$ sont identiques aux rapports d'intensité dans les transitions de type $3d {}^5D - 3p {}^5P$. Nous pondérerons donc nos résultats de la même façon pour les transitions du type $4d {}^5D - 3p {}^5P$ que pour $3d {}^5D - 3d {}^5P$. L'erreur que nous donnons sur la moyenne est une erreur estimée d'après ces résultats. Ces moyennes sont données dans le tableau 6.

2.6 Comparaisons des résultats.

L'ensemble des valeurs mesurées a été regroupé dans un tableau unique afin de pouvoir les comparer entre elles et aux résultats précédents.

Tableau 6

terme	déplacement mesuré	valeur mesurée (mK)	valeurs précédentes (mK)			
			E [14]	D & M [15]	H & P [16]	E & T [17]
$3P \ 3P$	$3P_0 - 3P_2$	$159,7 \pm 0,2$	160	159	158	157
	$3P_2 - 3P_1$	$556,9 \pm 0,15$	540	557	559	559
$3P \ 5P$	$5P_3 - 5P_2$	$3\ 674,2 \pm 0,5$	3 670			3 676
	$5P_2 - 5P_1$	$2\ 021,8 \pm 0,3$	2 020			2 021
$3d \ 5D$	$5D_0 - 5D_1$	$59,97 \pm 0,1$				49
	$5D_1 - 5D_2$	$103,86 \pm 0,1$				103
	$5D_2 - 5D_3$	$118,77 \pm 0,1$				123
	$5D_3 - 5D_4$	$88,00 \pm 0,1$				86
$4d \ 5D$	$5D_0 - 5D_1$	26 ± 4				24*
	$5D_1 - 5D_2$	$49,5 \pm 4$				49*
	$5D_2 - 5D_3$	55 ± 4				59*
	$5D_3 - 5D_4$	$47,5 \pm 4$				41*
$4d \ 3D$	$3D_1 - 3D_2$	$48,1 \pm 0,8$				46*
	$3D_2 - 3D_3$	$68,41 \pm 0,5$				69*

* Les valeurs marquées d'un astérisque ne correspondent pas véritablement à des mesures, mais à des évaluations basées sur des considérations théoriques.

III.3 INTERPRETATION DES STRUCTURES FINES DES MULTIPLIETS $2p^3 3d^3, 5p$
et $2p^3 4d^3, 5D$.

3.1 Choix d'une base pour les vecteurs propres des niveaux.

L'étude du spectre de O.I. montre que les multiplets $2p^3 n\ell$ ont des structures fines très serrées. L'interaction spin-orbite Λ est donc très inférieure à l'interaction électrostatique G , de sorte que le couplage de Russell-Saunders constitue une excellente approximation. De plus, les triplets de chaque configuration $2p^3 n\ell$ sont groupés en trois ensembles dont les écarts d'énergie sont peu différents de ceux qu'on observe dans le spectre de O II entre les termes de $2p^3$: $4S$, $2S$ et $2P$. Par conséquent, dans l'interaction électrostatique, les éléments de matrice correspondant aux interactions entre électrons $2p$ sont très supérieurs à ceux des interactions entre l'électron extérieur $n\ell$ et les électrons $2p$, ce que nous pouvons exprimer symboliquement par $G_{2p-n\ell} \ll G_{2p-2p}$.

Si Λ et $G_{2p-n\ell}$ étaient nuls, les fonctions d'onde des niveaux de O I seraient du type $|\{p^3(S_1, L_1), n\ell(\ell, \frac{1}{2})\} S, L, J, M_J\rangle$. Comme $G_{2p-n\ell}$ est petit, les vecteurs propres de G s'écartent peu de cette situation : chacun d'eux est la somme de trois composantes du type précédent

$$|\gamma S L J M_J\rangle = \sum_{S_1 L_1} a(S_1, L_1) |(S_1, L_1), S L J M_J\rangle \quad (1)$$

Mais dans ce développement deux des trois coefficients $a(S_1, L_1)$ sont très petits, le module du troisième étant voisin de l'unité. Les

termes que nous avons étudié sont essentiellement basés sur le terme $4S$ de 0 II, ainsi le développement d'un état du terme $2p^3 3d^3 D$ s'écrit :

$$|\gamma^3 D_{JM_J}\rangle = a(4S)|(4S),^3 D_{JM_J}\rangle + a(2P)|(2P),^3 D_{JM_J}\rangle + a(2D)|(2D),^3 D_{JM_J}\rangle$$

Avec $|a(4S)| \sim 1$; $|a(2P)| = 1,6 \times 10^{-3}$; $|a(2D)| = 3,4 \times 10^{-3}$.

Les conditions triangulaires $\{S_1, S, \frac{1}{2}\}$ et $\{L_2, \ell, L\}$ peuvent réduire le nombre de termes du développement ; par exemple les quintuplets des configurations $2p^3 n\ell$ de 0 I ont pour unique parent le terme $4S$ de 0 II .

3.2 Interaction spin-orbite.

L'interaction spin-orbite est traitée comme une perturbation ajoutée à l'hamiltonien $H_0 + G$. Les fonctions d'onde d'ordre zéro sont donc les fonctions d'onde de couplage LS définies au paragraphe précédent. Nous allons examiner les corrections aux énergies des niveaux apportées par le premier ordre et le second ordre de la théorie des perturbations. Dans chaque cas, il sera commode de distinguer dans l'hamiltonien perturbateur Λ la contribution de l'électron $2p$ et celle de l'électron $n\ell$: $\Lambda = \Lambda_p + \Lambda_\ell$. La constante de spin-orbite de l'électron $2p$, ζ_{2p} peut être déduite approximativement des intervalles de structure fine de la configuration $2p^4$ de 0 I . Elle vaut 145 cm^{-1} . La constante $\zeta_{n\ell}$ est beaucoup plus faible. On sait en effet que ζ est proportionnel à $Z_i^2 Z_a^2 / n^3$ [20] . Pour l'électron $n\ell$ qui est beaucoup plus extérieur que l'électron $2p$, la charge effective Z_i du noyau est plus faible, tandis que le nombre

quantique effectif n^* est plus fort. Une évaluation a priori de ζ_{3d} conduit à la valeur $0,02 \text{ cm}^{-1}$; ζ_{4d} est encore plus faible ; quant à Z_a il vaut 1 dans les deux cas (atome neutre)

3.2.1 Premier ordre de la théorie des perturbations.

Nous étudierons à titre d'exemple le cas de la configuration $2p^3 3d$. Les résultats qualitatifs que nous allons établir sont applicables à la configuration $2p^3 4d$.

Au premier ordre de la théorie des perturbations, l'effet de l'électron $3d$ est de l'ordre de ζ_{3d} soit 20 mK. L'effet de l'électron $2p$ est donné par l'élément de matrice :

$$\langle \gamma S L J M_J | A_p | \gamma S L J M_J \rangle$$

en utilisant le développement (1) (§ III.3.1) on obtient des termes diagonaux relativement à S_1 et L_1 ; ces termes sont nuls du fait que la couche $2p$ est à moitié remplie. Pour les triplets, on a de plus la contribution des termes non diagonaux relativement à S_1 et L_1 , par exemple :

$$a(^4S) a(^2P) \langle (^4S), ^3_{D_J} M_J | A_p | (^2P), ^3_{D_J} M_J \rangle$$

dont l'ordre de grandeur est celui de $|a(^4S) \times a(^2P)| \zeta_{2p}$ soit 250mK.

Finalement, les termes du premier ordre de l'interaction spin orbite sont extrêmement petits par rapport aux écarts entre termes spectraux. On ne peut néanmoins pas en conclure que les termes du deuxième ordre de l'interaction spin orbite sont négligeables. En effet, ce ne sont pas les facteurs monoélectroniques ζ (ζ_{2p} est

relativement grand) qui sont responsables des petites valeurs obtenues mais les particularités des fonctions d'onde des niveaux (c'est-à-dire le fait que la couche $2p$ est à moitié remplie associé à l'existence d'un terme parent prépondérant).

3.2.2 Second ordre de la théorie des perturbations.

La contribution du second ordre est donnée par la formule :

$$\Delta_2 E_J = \sum_{\Psi'} \frac{|\langle \gamma S L J M_J | \Lambda | \Psi' \rangle|^2}{E(\gamma S L J) - E(\Psi')}$$

Comme on néglige l'interaction de configuration (cf. § 3.2.c ci-dessous), les états Ψ' correspondent à la même configuration que l'état concerné et s'écrivent :

$$|\Psi'\rangle \equiv \sum_{S_1', L_1'} a'(S_1', L_1') | (S_1', L_1'), S L J M_J \rangle \quad (2)$$

Puisqu'on écrit Λ sous la forme $\Lambda_{nl} + \Lambda_{2p}$, la somme $\Delta_2 E_J$ est une combinaison linéaire de $(\zeta_{nl})^2$, $(\zeta_{2p})^2$ et $(\zeta_{2p} \cdot \zeta_{nl})$.

Nous devons examiner les ordres de grandeur des différents termes qui interviennent dans la somme $\Delta_2 E_J$.

Pour commencer, nous considérons les états $|\Psi'\rangle$ basés sur le terme $4S$ du coeur $2p^3$ comme le niveau étudié ($a'_{4S} \sim 1$), c'est-à-dire l'interaction entre triplet et quintuplet. L'écart d'énergie $\Delta E' = E(\Psi') - E(\gamma S L J)$ est, pour tous les niveaux, d'environ 70cm^{-1} . En développant les états $|\gamma S L J M_J\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ suivant les formules (1) et (2) (cf. § 3.1 et 3.2.b) on constate que les ordres de grandeur

des coefficients de $(\zeta_{nl})^2$, $(\zeta_{2p})^2$ et $(\zeta_{2p} \cdot \zeta_{nl})$ sont respectivement $1/\Delta E'$, $[a(^2P) + a'(^2P)]^2/\Delta E'$ et $\frac{a(^2P) + a'(^2P)}{\Delta E'}$ soit environ 10^{-3} mK, 1 mK et 0,1 mK.

Considérons ensuite les états $|\Psi''\rangle$ basés sur le terme 2P du coeur $2p^3$ ($a''(^2P) \sim 1$). Pour tous les niveaux, l'écart d'énergie $\Delta E'' = E(\Psi'') - E(\gamma S L J)$ vaut 40 000 cm^{-1} environ. Les ordres de grandeur de ζ_{nl}^2 , ζ_{2p}^2 et $\zeta_{2p} \zeta_{nl}$ sont respectivement $[a''(^4S) + a(^2P)]/\Delta E''$, $1/\Delta E''$ et $[a''(^4S) + a(^2P)]/\Delta E''$. La valeur numérique des déplacements de niveaux correspondants est 10^{-8} mK, 10^3 mK et 10^{-4} mK. Le deuxième terme est donc important, sa valeur étant même supérieure aux écarts d'énergie observés dans les triplets et quintuplets D étudiés. Mais on montre que, pour chaque multiplet, le déplacement de niveau qu'il produit est indépendant de J et n'affecte donc pas les écarts entre niveaux. En effet, les états $|\gamma S L J M_J\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ qui interviennent dans l'expression de $\Delta_2 E_J$ peuvent être développés suivant les vecteurs propres en couplage $J_1 j$ (J_1 et j désignant respectivement les moments angulaires du coeur $2p^3$ et de l'électron $3d$); ainsi l'état $|\gamma S L J M_J\rangle$ dont la composante principale est $|(^4S) S L J M_J\rangle$ s'écrit :

$$|(^4S) S L J M_J\rangle = \alpha |2p^3(3/2), 3d(5/2), J, M_J\rangle + \beta |2p^3(3/2), 3d(3/2), J, M_J\rangle$$

Dans l'expression de $\Delta_2 E_J$ interviennent donc des éléments de matrice du type :

$$\langle 2p^3(3/2), 3d(j), J M_J | \Lambda_p | 2p^3(J_1), 3d(j') J, M_J \rangle$$

qui sont nuls pour $j \neq j'$ et $J_1 \neq 3/2$. Les éléments non nuls sont indépendants de J puisque A commute à la fois avec les opérateurs J_1^2 et j^2 ; ils sont aussi indépendants de j . Finalement, la contribution à ΔE_J de ces éléments de matrice est donc bien indépendante de J .

Enfin, pour les états $|\Psi\rangle$ basés sur le terme 2D du coeur $2p^3$, les termes correspondants à ceux que nous venons d'examiner sont nuls à cause de la règle de sélection $\delta L_1 = 0, \pm 1$; les contributions restantes sont beaucoup plus faibles, donc négligeables.

3.2.3 Interaction de configurations.

Les écarts de structure fine pourraient être modifiés par les interactions avec des niveaux de configurations proches des niveaux étudiés. En examinant l'interaction entre les niveaux des configurations $2p^3(4s)3d$, $2p^3(4s)4d$ et $2p^3(4s)3s$, on montre que l'ordre de grandeur des déplacements qui en résultent est de 1 mK. Sans faire une étude très complète de l'interaction de configurations qui serait longue et difficile, on peut donc admettre que ses effets sont négligeables.

3.2.4 Conclusion.

En définitive, les contributions de second ordre de A n'affectent pas les écarts de structure fine des triplets et quintuplets que nous étudions. D'autre part, au premier ordre de la théorie des perturbations, les écarts d'énergie dûs à A suivent la règle

Tableau 7

		Ce travail			Valeurs précédentes		
Intervalle		$\Delta E_{\text{mes.}}$	$\Delta E_{\text{calc.}}$	$\Delta E_{\text{m}} - \Delta E_{\text{c.}}$	$\Delta E_{\text{mes.}}$	$\Delta E_{\text{calc.}}$	$\Delta E_{\text{m}} - \Delta E_{\text{c.}}$
$2p^3 3d \ 5D$	$5D_0 - 5D_1$	59,97	59,61	0,36	49	58,39	-9,39
	$5D_1 - 5D_2$	103,86	104,18	-0,32	103	102,27	0,73
	$5D_2 - 5D_3$	118,77	118,66	0,11	123	117,12	5,88
	$5D_3 - 5D_4$	88,00	88,01	-0,01	86	88,42	-2,42
$2p^3 4d \ 5D$	$5D_0 - 5D_1$	26	26,86	-0,86	24	28,02	-4,02
	$5D_1 - 5D_2$	49,5	47,69	1,81	49	49,04	-0,04
	$5D_2 - 5D_3$	55	56,45	-1,45	59	56,09	2,91
	$5D_3 - 5D_4$	47,5	47,10	0,40	41	42,16	-1,16

Tableau 8

	$2p^3 [4S] 3d \ 5D$	$2p^3 [4S] 4d \ 5D$	$2p^3 [4S] 3d \ 3D$	$2p^3 [4S] 4d \ 5D$
A' (mK)	$33,29 \pm 0,06$	$-16,3 \pm 0,3$	31,50	-23,17
B' (mK)	$-90,3 \pm 0,5$	$-36,2 \pm 2,4$	-4,00	1

d'intervalle de Landé. Comme les intervalles des multiplets considérés ne suivent pas cette règle, il faut, pour en rendre compte, faire appel à d'autres effets comme l'interaction spin-spin et l'interaction spin-autre orbite (cf. Chapitre I A).

3.3 Autres interactions magnétiques.

3.3.1 Facteurs A' et B' de structure fine.

Nous avons établi au Chapitre I A que l'ensemble des interactions magnétiques conduisait à des intervalles de structure fine décrits pour chaque terme spectral $\gamma S L$ par une formule de Casimir.

Les deux quintuplets $2p^3 3d^5 D$ et $2p^3 4d^5 D$ présentent chacun quatre intervalles et permettent de contrôler la validité de cette formule. Pour cela, nous avons calculé les valeurs de A' et B' par une méthode de moindres carrés (tableau 8) et nous avons comparé les valeurs des intervalles de structure fine calculées à l'aide de ces constantes avec les valeurs expérimentales (tableau 7).

On constate que, pour le multiplet $2p^3 3d^5 D$, l'accord est excellent lorsqu'on utilise les résultats de nos mesures. L'écart quadratique σ au sens de Racah (*) vaut 0,35, ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur les mesures de chaque intervalle.

$$(*) \quad \sigma = \frac{\sum (\Delta E_{\text{cal}} - \Delta E_{\text{mes}})^2}{N - P} \quad \text{où } N \text{ désigne le nombre d'intervalles}$$

et P le nombre de paramètres ; ici $N - P = 2$.

Pour le quintuplet $2p^3 4d^5 D$, l'accord est moins bon, mais ceci est dû très probablement aux incertitudes expérimentales qui sont plus grandes. On constate en effet que l'écart quadratique moyen est inférieur aux erreurs expérimentales.

En conclusion, les structures fines étudiées peuvent être décrites par la formule de Casimir de façon très satisfaisante. Ce fait confirme que les fonctions d'onde des niveaux sont bien celles du couplage de Russell-Saunders et que l'analyse de l'interaction spin-orbite que nous avons faite en supposant la validité de ce schéma de couplage est correcte.

Les triplets $2p^3 3d^3 D$ et $2p^3 4d^3 D$ qui ne possèdent que deux intervalles n'offrent pas la possibilité de faire cette vérification. On calcule les valeurs de leurs facteurs A' et B' par application de la formule de Casimir aux deux intervalles (tableau 8).

3.3.2 Interprétation des facteurs A' et B'

Comme nous l'avons vu au Chapitre I A, on peut regrouper les diverses interactions magnétiques suivant le rang total K des opérateurs de spin et d'orbite qui leur sont associés ($K = 0, 1, 2$). Les facteurs A' et B' résultent des contributions correspondant aux opérateurs de rang $K = 1$ et aux opérateurs de rang $K = 2$ respectivement.

L'opérateur d'interaction spin orbite A est une somme d'opérateurs monoélectroniques. Au contraire, l'opérateur de l'interaction spin-orbite A' et celui des interactions spin spin H_{SS} sont

des opérateurs biélectroniques (L'opérateur orbite-orbite a un rang nul dans l'espace de spin et n'intervient pas dans l'étude de la structure fine).

Il faut donc a priori faire intervenir tous les opérateurs biélectroniques correspondant à ces interactions magnétiques. Les opérateurs ne faisant intervenir que les électrons du coeur ne contribuent pas à la structure fine ; l'effet des opérateurs d'interaction électron du coeur - électron optique est identique à celui d'un opérateur monoélectronique concernant cet électron optique $n\ell$ et apparaît dans la constante de structure fine $\zeta_{n\ell}$, qui peut alors être obtenue a priori par la formule de Blume et Watson. Seuls sont donc à considérer les opérateurs biélectroniques faisant intervenir les électrons optiques ; la liste de ces derniers peut être limitée en considérant diverses conditions triangulaires dans la configuration $p^3\ell$.

Les interactions magnétiques sont traitées au 1er ordre de la théorie des perturbations ; comme les grandeurs radiales associées sont faibles devant $\zeta_{n\ell}$, on peut limiter le développement (1) des fonctions d'onde au terme principal, c'est-à-dire celui bâti sur le terme parent 4S de $2p^3$. Ceci élimine un certain nombre d'opérateurs de la liste ci-dessus. En particulier les opérateurs biélectroniques concernant les électrons $2p$ ne contribuent ni à A' ni à B' , car le rang K relatif à l'orbite doit satisfaire la condition triangulaire $\{0, K, 0\}$. Il ne reste donc que les opérateurs $2p\text{-}n\ell$ pour lesquels il faut distinguer entre partie directe et partie d'échange. Un examen des intégrales radiales correspondantes montre que la partie

directe est prépondérante (ceci résulte du faible recouvrement des radiales 2p-nd) ce qui permet de limiter l'étude à celle des 2 opérateurs directs :

$$W(10)^1(2p,2p) \cdot W(01)^1(nd,nd) = T_1$$

$$W(10)^1(2p,2p) \cdot W(12)^1(nd,nd) = T_2$$

les opérateurs T_1 et T_2 étant associés aux grandeurs radiales t_1, t_2 . L'opérateur T_1 correspond aux interactions spin-autre orbite. Le rang total K pour le spin est 1, le rang pour l'orbite est 1 également : T_1 contribue seulement au facteur A' . T_2 correspond aux interactions spin-spin et spin-spin contact. Le rang total pour le spin est 2. Le rang pour l'orbite est également 2. Il contribue uniquement aux facteurs B' .

Tableau 9

		Etude (1)	Etude (2)	A.P.
$2p^3 3d$	$\sqrt{5} \zeta_d$	$-2,29 \pm 16,2$	$46,8 \pm 1,8$	41,6
	t_1	-27,5	-562	-327
	t_2	$-83,4 \pm 156$	$-97,3 \pm 10,1$	-85
	t_3	0	-604,9	~ -500
	EQM	107,0	6,9	
$2p^3 4d$	$\sqrt{5} \zeta_d$	18,2	$+22,9 \pm 1,5$	19,1
	t_1	-218,2	-275,0	-139,0
	t_2	$-35,2 \pm 18,3$	$-36,7 \pm 8,7$	-35,8
	t_3	0	$-64,4 \pm 16,8$	$\sim -200,0$
	EQM	12,5	5,9	

Finalement, en première approximation, on peut interpréter la structure fine de chaque configuration $2p^3nd$ à l'aide de quatre paramètres ; ζ_{nd} , ζ_{2p} et les deux paramètres t_1 et t_2 associés aux opérateurs biélectroniques directs T_1 et T_2 . $B'(^3D)$ et $B'(^5D)$ ne dépendent que du seul paramètre t_2 . Par contre $A'(^3D)$ et $A'(^5D)$ sont reliés aux trois paramètres ζ_{nd} , ζ_{2p} et t_1 ; donc, dans toute étude empirique, il faudra introduire au moins une relation entre ces trois paramètres.

Pour effectuer cette étude empirique, nous avons opéré avec les fonctions d'onde $|p^3[^4S], d, S L J\rangle$. Nous avons calculé les éléments de matrice des trois opérateurs $W_{dd}^{(1.1)}$, T_1 et T_2 . Pour tenir compte du spin orbite de l'électron $2p$ dans ce schéma, il faut introduire les éléments de matrice : $\frac{1}{\zeta_{2p}} \langle p^3[^4S], d, ^3D_J | A_p | p^3[^2P], d, ^3D_J \rangle$ associés à la grandeur indépendante de J :

$$t_3 = \frac{2 \zeta_{2p}}{E(p^3[^4S]) - E(p^3[^2P])} \times \langle p^3[^2P], d, ^3D | G_{pd} | p^3[^4S], d, ^3D \rangle .$$

Nous avons effectué deux études différentes. Dans la première, nous avons fixé à la valeur 0 le paramètre t_3 , ce qui revient à négliger l'interaction électrostatique entre l'électron externe nd et les électrons $2p$ (cf. III.3.1). De plus, nous avons fixé le rapport de paramètres $\sqrt{5} \zeta_{nd}/t_1$ à la valeur -12 , voisine de celle calculée a priori pour ces grandeurs radiales aussi bien pour la configuration $2p^33d$ que pour la configuration $2p^34d$. Les résultats sont présentés dans le tableau . On constate que cette étude n'a aucun sens pour la configuration $2p^33d$; les résultats sont moins mauvais pour la

configuration $2p^3 4d$. Ceci montre qu'il faut introduire le paramètre t_3 .

Dans la deuxième étude seul le rapport $\sqrt{5} \zeta_{nd}/t_1$ est fixé. On constate (tableau 9) que l'interprétation de la configuration $2p^3 4d$ est nettement améliorée ; on remarque en outre que le paramètre t_2 conserve la même valeur que dans l'étude n° 1, son écart-type étant toutefois amélioré. L'interprétation de la configuration $2p^3 3d$ (tableau 9) est très satisfaisante, ce qui montre le rôle prépondérant du spin-orbite des électrons $2p$ (paramètre t_3).

Comme nous ne disposons de grandeurs expérimentales que pour deux termes de chaque configuration, le succès d'une telle étude empirique (3 paramètres pour 4 grandeurs expérimentales) ne justifie pas le choix des opérateurs que nous avons fait. Toutefois, la méthode du potentiel paramétrique [24] permet d'évaluer un ordre de grandeur des intégrales radiales intervenant dans la structure fine de l'oxygène et ceci avec d'autant plus de précision que les configurations étudiées sont plus basses. Nous donnons dans la dernière colonne du tableau 9 une estimation des paramètres choisis dans l'étude empirique (c'est la même étude a priori qui nous a permis d'évaluer les divers ordres de grandeur et nous a conduit à ne conserver que les opérateurs Λ_{2p} , Λ_{nd} , T_1 et T_2). L'accord obtenu d'une part pour les constantes de spin-orbite ζ_{nd} est satisfaisant, d'autre part pour t_2 . Ceci montre que le choix de l'unique opérateur correspondant à $K=2$ est justifié. Le paramètre t_3 est difficile à évaluer a priori ; sa valeur est en effet reliée à celle du coefficient $b(^2P)$ du développe-

ment 2 (cf. § III.3.1) qui, nous l'avons vu est de l'ordre de 10^{-3} pour $2p^3 3d$. Néanmoins sa valeur est en bon accord avec la valeur empirique pour la configuration $2p^3 3d$.

3.3.3 Conclusion.

L'examen de ces résultats montre que pour la configuration $2p^3 3d$, c'est le facteur ζ_{2p} (c'est-à-dire t_3) qui donne la contribution prépondérante aux intervalles de structure fine. Au contraire, pour la configuration $2p^3 4d$, ce sont les interactions magnétiques autres que l'interaction spin-orbite (facteurs t_1 et t_2) qui sont prépondérantes. C'est ce qui explique que les triplets de ces deux configurations sont inversés l'un par rapport à l'autre, le niveau de plus petit J étant le plus profond pour la configuration $2p^3 3d$ et au contraire le plus élevé pour la configuration $2p^3 4d$.

CHAPITRE IV

ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE

IV.1 INTRODUCTION.

L'oxygène possède 3 isotopes naturels O^{16} , O^{17} et O^{18} dont les abondances sont respectivement 99,76% , 0,04% et 0,2% dans le mélange naturel.

Pour l'étude du déplacement isotopique, O^{18} présente de nombreux avantages sur O^{17}

- Il ne possède pas de structure hyperfine,
- Ses déplacements sont plus importants, donc plus faciles à mesurer,
- Il est moins rare, donc plus facile à obtenir en mélanges enrichis.

Les premières mesures de déplacement isotopique ont été faites par L. W. Parker et J. R. Holmes [21] à partir d'oxygène enrichi en Oxygène 18 . Ces auteurs ont examiné 20 raies entre 2 000 et 11 000 Å dont les déplacements varient de 0 à 500 mK ; ils ont en particulier

mesuré les déplacements des raies $7\ 771,91\ \text{\AA}$ ($3s\ ^5S_2 - 3p\ ^5P_3$), $8\ 446,76\ \text{\AA}$ ($3s\ ^3S_1 - 3p\ ^3P_1$) et montré expérimentalement que le déplacement des raies à $7\ 002\ \text{\AA}$ ($3p\ ^3P_{2,1,0} - 4d\ ^3D_{3,2,1}$) est inférieur à $100\ \text{mK}$.

Nous avons remesuré de façon plus précise le déplacement de la raie $8\ 446\ \text{\AA}$, de la raie $7\ 771,96\ \text{\AA}$ ainsi que des 2 autres raies voisines correspondant au terme $3p\ ^5P$ ($7\ 774,18\ \text{\AA}$ et $7\ 775,40\ \text{\AA}$). Nous avons également mesuré le déplacement des raies à $7\ 002\ \text{\AA}$ et $9\ 260\ \text{\AA}$ ($3d\ ^5D_{0,1,2,3,4} \rightarrow 3p\ ^5P_{1,2,3}$).

IV.2 METHODE DE MESURE.

Il existe deux méthodes pour mesurer un déplacement isotopique.

1) On enregistre la structure d'une raie émise par une source contenant un mélange de 2 isotopes. Ensuite on dépouille cette structure par les méthodes habituelles exposées au Chapitre II (pointé des centres de gravité lorsque toutes les composantes sont bien résolues, reconstitution de profil dans le cas contraire).

2) On dispose de 2 sources contenant chacune un des isotopes ; on envoie alternativement la lumière de ces 2 sources à l'aide d'un miroir orientable sur la fente d'entrée du spectromètre en laissant défiler continuellement le balayage. On enregistre ainsi un ordre sur deux du Fabry-Perot correspondant à chaque isotope. On dépouille ensuite l'enregistrement obtenu à l'aide de la méthode des centres de

gravite, même si les déplacements mesurés sont très faibles et si les structures fines sont mal résolues. Cependant, cette méthode nécessite qu'on dispose d'isotopes extrêmement purs et que l'alignement des deux sources soit excellent, car un mauvais réglage peut entraîner un déplacement instrumental.

Bien que disposant d'un échantillon d'Oxygène 18 dont la pureté était supérieure à 99,2% , nous n'avons pas pu utiliser en général la deuxième méthode. En effet, nous nous sommes aperçus que la source remplie d'Oxygène 18 émettait avec une intensité très notable les composantes de l'Oxygène 16 . Ce phénomène, probablement dû au dégazage des parois du tube à décharge n'est devenu négligeable qu'au bout d'un temps très long de fonctionnement de ce tube, et nous avons utilisé la méthode d'échange des sources seulement pour la dernière série de mesures concernant le groupe des raies à $9\ 260\ \overset{\circ}{\text{Å}}$ (figure 16).

IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1 Etude de la raie $8\ 446\ \overset{\circ}{\text{Å}}$ ($3p\ ^3P_{0,1,2} - 3s\ ^3S$) .

Nous avons enregistré la raie issue d'un mélange comprenant environ 40% d'Oxygène 16 et 60% d'Oxygène 18 . Les enregistrements, mal résolus, ont été dépouillés par la méthode de reconstitution de profil, en utilisant pour les écarts de structure fine les valeurs du tableau 6.

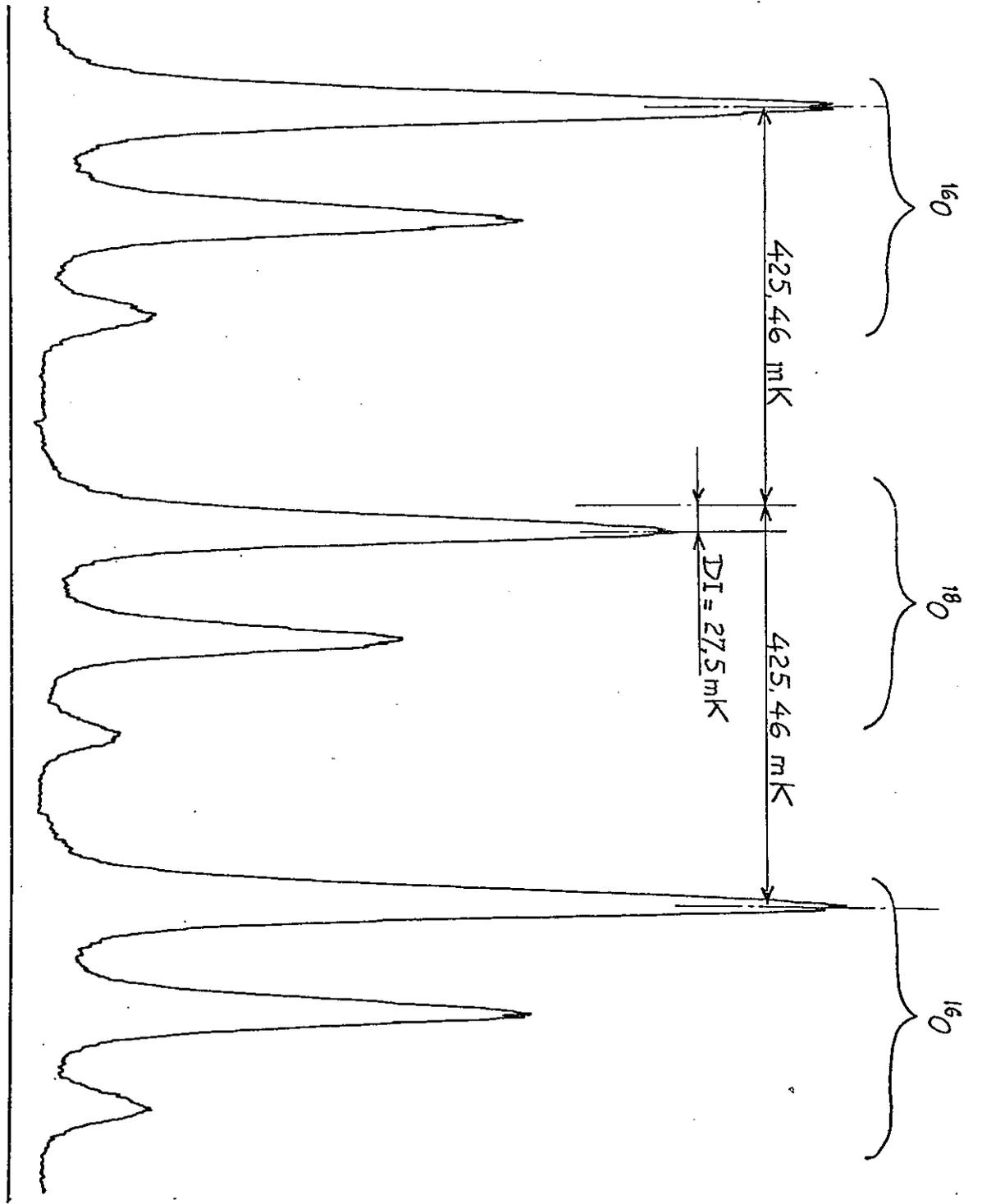
Nous avons fait 2 mesures avec un I.S.L. de 425,46 mK et 4 mesures avec un I.S.L. de 1 036,5 mK .

$3d^5D_2 \rightarrow 3p^5P_3$

$3d^5D_2 \rightarrow 3p^5P_2$

$3d^5D_2 \rightarrow 3p^5P_1$

$3d^5D_2 \rightarrow 3p^5P_3$



L'erreur indiquée est l'écart quadratique moyen entre ces 6 valeurs. Ces résultats sont donnés dans le tableau 11.

3.2 Etude du triplet $7\ 772 - 7\ 774 - 7\ 775\ \text{Å}$

Nous avons pu isoler chaque raie du triplet ($3p\ ^5P_{1,2,3} - 3s\ ^5S$) à l'aide du prémonochromateur. Nous avons donc mesuré séparément le déplacement de chacune de ces raies. Nous avons fait 6 enregistrements de chaque raie. Les différences des déplacements isotopiques des 3 transitions (environ 0,01 mK) sont très inférieures à l'erreur expérimentale (voir tableau 11). Nous pouvons donc admettre que les 3 raies ont un déplacement isotopique identique (La variation attendue pour l'effet normal, d'environ 0,02 mK, n'est pas décelable vu la précision de nos mesures).

3.3 Etude de la raie $7\ 002\ \text{Å}$ ($4d\ ^3D - 3p\ ^3P$)

Nous avons enregistré l'ensemble de la structure. Nous avons dépouillé l'enregistrement en attribuant aux structures fines des niveaux $4d\ ^3D$ et $3p\ ^3P$ les valeurs du tableau 6.

Nous avons fait 3 enregistrements avec un I.S.L. de 425,46 mK.

3.4 Etude des raies à $9\ 260\ \text{Å}$ ($3d\ ^5D - 3p\ ^5P$)

Nous avons enregistré alternativement les raies issues des 2 sources. Nous avons dépouillé les enregistrements par la méthode des centres de gravité. Nous avons ainsi pu mesurer séparément les déplacements des raies les plus intenses. Nous avons fait 2 enregistrements

de chacun des ensembles de raies $3d \ ^5D_{0,1,2} \rightarrow 3p \ ^5P_1$,
 $3d \ ^5D_{1,2,3} \rightarrow 3p \ ^5P_3$. Nous avons ainsi obtenu 10 valeurs de déplacement isotopique réparties entre les transitions $^5D_1 - ^5P_1$, $^5D_2 - ^5P_1$,
 $^5D_1 - ^5P_2$, $^5D_3 - ^5P_3$ et $^5D_4 - ^5P_3$ (tableau 10). (*)

Tableau 10

N°	transition	déplacements mesurés (mK)				
		$^5D_1 \rightarrow ^5P_1$	$^5D_2 \rightarrow ^5P_1$	$^5D_2 \rightarrow ^5P_2$	$^5D_3 \rightarrow ^5P_2$	$^5D_4 \rightarrow ^5P_3$
1	$3d \ ^5D_{0,1,2} \rightarrow 3p \ ^5P_1$	27,11	26,87			
2	"	28,13	27,57			
3	$3d \ ^5D_{1,2,3} \rightarrow 3p \ ^5P_2$			27,50	27,59	
4	"			28,16	27,74	
5	$3d \ ^5D_{2,3,4} \rightarrow 3p \ ^5P_3$					27,04
6	"					27,43

Les erreurs expérimentales étant très supérieures aux différences attendues entre les déplacements isotopiques des différentes raies (cf. IV.2.2.2) nous avons fait la moyenne des 10 valeurs obtenues (tableau 11).

Nous avons regroupé tous nos résultats au tableau 11 afin de pouvoir les comparer entre eux et avec des résultats précédemment publiés.

(*) à la première colonne du tableau 10 est porté le n° de l'enregistrement

Tableau 11

	Ce travail		Résultats précédents P & H [21]		
	D.I. = $\sigma_{18} - \sigma_{16}$	Effet normal	Effet spécifique	D.I. = $\sigma_{18} - \sigma_{16}$	Effet spécifique
$3p \ ^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s \ ^3S$	115,7 \pm 0,6	44,8	70,9	140	95
$3p \ ^5P_3 \rightarrow 3s \ ^5S$	64,75 \pm 0,17	48,65	16,10	65	16,35
$3p \ ^5P_2 \rightarrow 3s \ ^5S$	64,74 \pm 0,14	48,64	16,10		
$3p \ ^5P_1 \rightarrow 3s \ ^5S$	64,74 \pm 0,19	48,63	16,10		
$4d \ ^3D_{1,2,3} \rightarrow 3p \ ^3P_{0,1,2}$	37,7 \pm 1,5	54	-12,3	D.I. < 100	-150 < D.I. < +50
$3d \ ^5D_{0,1,2,3,4} \rightarrow 3p \ ^5P_{1,2,3}$	27,5 \pm 0,4	40,80	-13,3		

IV.4 INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS.

Pour tenter d'interpréter ces résultats, nous avons effectué une évaluation a priori des déplacements spécifiques de quatre des transitions étudiées. Pour cela, nous avons calculé à l'aide du programme de C. Fischer-Froese [22] les fonctions d'onde radiales de Hartree-Fock relatives aux termes $2p^3 3s^3 3,5S$, $2p^3 3p^3 3,5P$, $2p^3 3d^3 3,5D$ et $2p^3 4d^3 3,5D$. Les déplacements spécifiques ont été ensuite calculés à l'aide de ces fonctions d'onde en utilisant le programme de J. Bauche [23]. Les résultats donnés au tableau 12 sont, dans l'ensemble, décevants.

Tableau 12

Transition	Effet spécifique mesuré (mK)	Effet spécifique calculé (mK)
$2p^3 3p^3 3P \rightarrow 2p^3 3s^3 3S$	+ 70,9	+ 38,03
$2p^3 3d^3 5D \rightarrow 2p^3 3p^3 5P$	- 13,3	- 19,24
$2p^3 4d^3 3D \rightarrow 2p^3 3p^3 3P$	- 12,3	- 17,88
$2p^3 3p^3 5P \rightarrow 2p^3 3s^3 5S$	+ 16,1	- 4,35
$2p^3 3p^3 3P \rightarrow 2p^3 3p^3 5P$		- 3,33
$2p^3 3s^3 3S \rightarrow 2p^3 3s^3 5S$		- 45,72

Les signes des déplacements ne sont même pas tous correctement interprétés puisque pour la transition $2p^3 3p^3 5P \rightarrow 2p^3 3s^3 5S$ le déplacement calculé est négatif alors que la valeur mesurée est positive. Pour les quatre transitions, on remarque néanmoins que les valeurs

expérimentales et théoriques sont rangées dans le même ordre. De plus le grand déplacement de la transition $2p^3 3p^3 P \rightarrow 2p^3 3s^3 S$ est expliqué qualitativement.

Nous avons également fait figurer au tableau 12 les déplacements spécifiques calculés des deux transitions fictives $2p^3 3p^3 P \rightarrow 2p^3 3p^5 P$ et $2p^3 3s^3 S \rightarrow 2p^3 3^5 S$. Ces déplacements ne sont pas mesurables mais il est légitime d'admettre que le premier a une valeur très voisine de zéro (en effet, les énergies des termes de la configuration $2p^3 3p$ ne font intervenir aucune intégrale G_1 entre couches ouvertes : tous ces termes doivent donc avoir le même effet spécifique) ; dans ces conditions, on trouve pour le déplacement de la transition fictive $2p^3 3s^3 S \rightarrow 2p^3 3^5 S$ la valeur "expérimentale" $-70,9 + 16,1 = -54,1$ mK, en bon accord avec la valeur théorique $-45,72$ mK.

Les résultats théoriques sont, dans l'ensemble, plus mauvais que ceux obtenus par d'autres auteurs dans les éléments plus lourds (nickel, cérium, néodyme, tungstène) ; l'explication en est sans doute que les effets de corrélation jouent un rôle plus important dans les atomes très légers (particulièrement ici, dans le cas de la configuration $2p^3 3s$). Néanmoins on constate, comme dans plusieurs autres cas (magnésium, nickel, xénon), que l'interprétation quantitative par la méthode de Hartree-Fock est meilleure quand elle concerne le déplacement relatif de deux termes d'une même configuration.

CONCLUSION

Nous avons mesuré avec une assez bonne précision les déplacements isotopiques de quatre transitions de $0\ I$. L'accord entre ces valeurs expérimentales et les valeurs calculées a priori par la méthode de Hartree-Fock est très médiocre, les écarts étant très supérieurs aux incertitudes expérimentales. Dans l'état actuel des possibilités de calcul théorique, il ne semble pas qu'il soit nécessaire de mesurer les déplacements d'autres transitions ni d'augmenter la précision des mesures déjà effectuées.

Pour la structure fine en revanche, il semble souhaitable d'avoir des mesures plus précises, en particulier pour les termes $2p^3 4d^5 D$ et $2p^3 3d^3 D$. D'une part, il est probablement assez facile, en prenant quelques précautions expérimentales supplémentaires, d'améliorer très notablement nos résultats concernant le terme $2p^3 4d^5 D$; quant au terme $2p^3 3d^3 D$, les seules mesures disponibles ont été effectuées par d'autres auteurs [19] à l'aide d'un spectromètre à réseau et sont donc de précision modeste. D'autre part, nous avons vu que l'interprétation théorique des écarts de structure fine des multiplets $2p^3 3d^{3,5} D$ et $2p^3 4d^{3,5} D$ fournit des résultats prometteurs sur les effets relativistes autres que l'interaction spin-orbite qui justifient les efforts expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. I. SOBEL'MAN, Introduction to the theory of atomic spectra
Pergamon Press, page 169.
- [2] G. BREIT, Phys. Rev. 34 (1929) 553.
- [3] D. S. HUGHES et C. ECKART, Phys. Rev. 36 (1930) 694.
- [4] J. P. NICKLAS et C. E. TREATOR, Phys. Rev. 110 (1958) 370.
- [5] J. BAUCHE, Comptes Rendus 263 (1966) 685.
- [6] W. HUMBACH, Z. f. Physik 133 (1952) 589.
- [7] P. JACQUINOT et Ch. DUFOUR, J. Recherches C.N.R.S. 2 (1948) 91.
- [8] R. CHABBAL, Thèse, Revue Optique, 37 (1958) 49.
- [9] L. W. PARKER et J. R. HOLMES, Phys. Rev. 90 (1953) 257.
- [10] M. J. FEILD, B. J. FELDMAN et A. JAVAN, Phys. Rev. 7 (1973) 142.
- [11] W. R. BENNETT, Jr., W. L. FAUST, R. A. McFARLANE et C. K. N. PATEL
Phys. Rev. Letters 8 (1962) 470.
- [12] C. SHANNON, Bell Syst. Techn. Jl., 8 (1948) p. 47-379.
- [13] O. ROBAUX, Thèse, Orsay (1971).
- [14] B. EDLEN, Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. 20 (1943) 3.
- [15] D. O. DAVIS et K. W. MEISSNER, J. Opt. Soc. Amer. 43 (1943) 510.
- [16] J. R. HOLMES et L. W. PARKER, Phys. Rev. 90 (1953) 142.
- [17] K. B. S. ERIKSSON et B. ISBERG, Arkiv Fysik 35 (1967) 495.
- [18] B. ISBERG, Arkiv Fysik 35 (1967) 495.
- [19] K. B. S. ERIKSSON et B. ISBERG, Arkiv Fysik 37 (1963) 221.
- [20] H. G. KUHN, Atomic Spectra Longsmans, 1969 p. 167.

- [21] L. W. PARKER et J. R. HOIMES, J. Opt. Soc. Amer. 43 (1952) 103.
- [22] C. FROESE, J. Chim. Phys. 45 (1966) 1417.
- [23] J. BAUCHE, à paraître au Journal de Physique (Janvier 1974).
- [24] M. KLAPISCH, Comput. Phys. Commun. 2 (1971) 239.