

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Jean-Claude KELLER

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

SPECIALITÉ

SPECTRONOMIE

Sujet : ETUDE EXPERIMENTALE et THEORIQUE du DEPLACEMENT
ISOTOPIQUE du NEON.

SOUTENUE LE 30 Mai 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

| | | |
|-----------------|---|------------|
| M. P. JACQUINOT | : | Président |
| MM. J. BROCHARD | } | Examineurs |
| R. LENNUIER | | |
| J. BAUCHE | | |

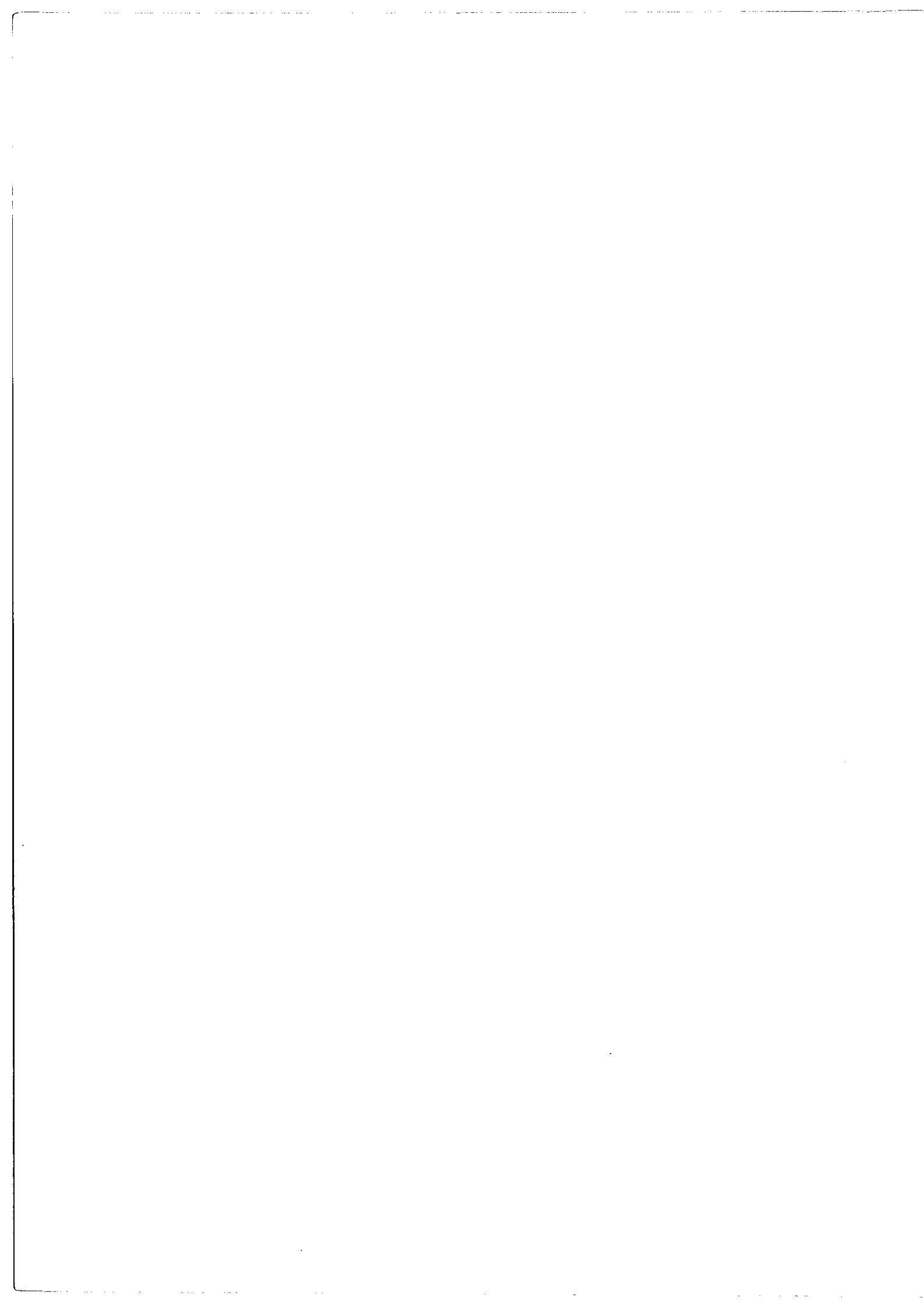


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

A - ETUDE EXPERIMENTALE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DU NEON.

I - Généralités.

II - Quelques propriétés des oscillateurs laser.

III - Utilisation d'un laser monomode comme spectromètre à très haute résolution.

1°) "Autoexploration d'une cavité laser".

2°) Dispositif expérimental.

3°) Conditions d'enregistrements.

4°) Précision des mesures, résultats.

IV - Analyse à l'aide d'un interféromètre F.P. de la lumière émise par un laser multimode.

1°) Méthode utilisant deux sources isotopiques dans la cavité.

2°) Méthode utilisant une seule source isotopique dans la cavité.

V - Bilan de l'étude expérimentale.

B - ETUDE THEORIQUE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DU NEON.

I - Rappels théoriques sur le déplacement isotopique.

1°) Déplacement isotopique de masse.

2°) Déplacement isotopique de volume.

3°) Corrections relativistes.

4°) Conclusion.

II - Etude paramétrique du déplacement isotopique dans quelques configurations du néon.

1°) Etude de la configuration $2p^5 3p$.

2°) Etude des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$.

3°) Bilan de l'étude paramétrique.

III - Contributions à l'effet de masse dépendant du spin.

IV - Effets de second ordre croisés du déplacement de masse spécifique et de l'énergie électrostatique ($G\Sigma$).

1°) Interprétation des paramètres $T(SL)$.

2°) Opérateur effectif pour le second ordre $G\Sigma$.

3°) "Paramètres" de second ordre.

V - Evaluation a priori du second ordre $G\Sigma$.

1°) Termes excités à introduire pour le calcul de $\delta_{G\Sigma}^{(2)}$.

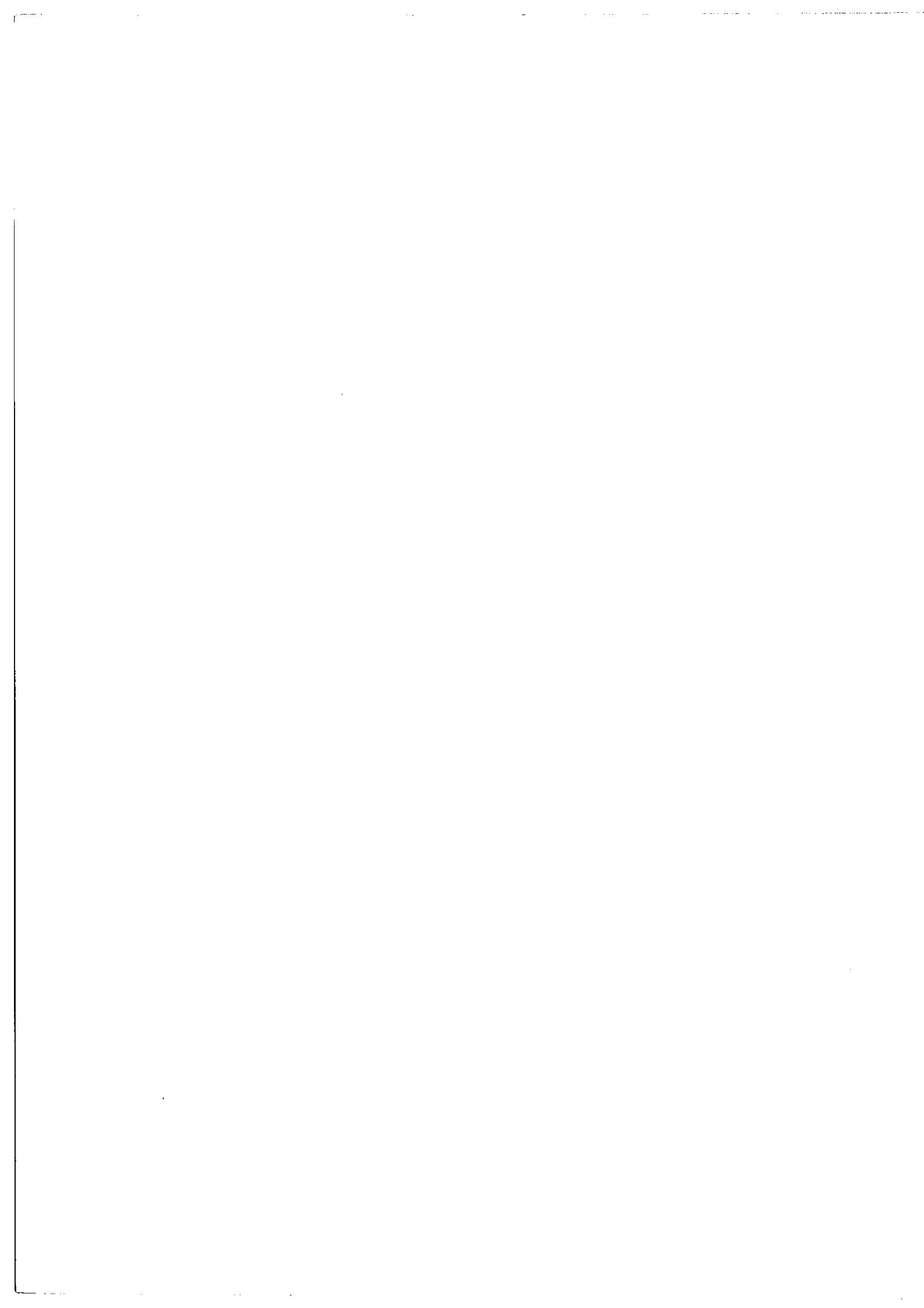
2°) Evaluation des paramètres de second ordre.

3°) Comparaison avec les valeurs expérimentales.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

ANNEXE.



INTRODUCTION

Le déplacement isotopique traduit l'influence de certaines propriétés nucléaires (masse, distribution de charge et forme du noyau) sur les niveaux d'énergie des atomes et par conséquent sur les nombres d'ondes des transitions atomiques.

Les déplacements isotopiques mesurés en spectroscopie optique, sont la somme d'un effet purement cinétique et d'un effet dû aux changements de la distribution des charges nucléaires d'un isotope à l'autre. Pour les éléments très légers ($Z < 20$) ou très lourds ($Z > 60$) ne subsistent respectivement que le premier (effet de masse) ou le second (effet de volume) de ces effets. Pour un grand nombre d'éléments se pose donc le problème de la séparation des deux contributions au déplacement isotopique. Les méthodes utilisées, même dans leurs développements récents [1] [2], ne donnent pas toujours des résultats aussi précis ni aussi sûrs qu'il serait souhaitable. Pour les éléments du milieu du tableau périodique, les évaluations a priori de l'effet de masse [3] [4] ou les calculs de facteurs d'écran [3] [5] et de déformation nucléaire ne peuvent donc être que très rarement confrontés à des valeurs expérimentales précises.

Dans ces conditions, on peut voir dans l'étude des éléments légers une possibilité intéressante de comparaison pour le déplacement de masse entre la théorie et l'expérience. Il semble que le néon soit, parmi ces éléments légers, un des cas les plus favorables, d'une part parce que les configurations électroniques qui interviennent sont simples et d'autre part

parce qu'il existe des mesures précises et assez nombreuses dans le spectre visible de cet atome [6]. Grâce à ces mesures, les déplacements isotopiques de tous les niveaux des deux premières configurations excitées du néon ($1s^2 2s^2 2p^5 3s$ et $1s^2 2s^2 2p^5 3p$) sont connus avec précision.

J. BAUCHE [3] a noté le comportement anormal, au regard d'une théorie élémentaire, de ces déplacements isotopiques et a étudié certains d'entre eux. Il nous a semblé intéressant de compléter cette étude et d'étendre les mesures et l'interprétation à d'autres configurations plus élevées. Nous avons donc tout d'abord obtenu un certain nombre de mesures de déplacements isotopiques pour des raies laser infrarouges en adaptant au cas du néon des méthodes mises au point dans le groupe de spectroscopie laser du laboratoire Aimé Cotton; nous avons ensuite développé une interprétation théorique des résultats disponibles pour la configuration $2p^5 3p$ et également de certains de nos résultats expérimentaux.

Nous allons décrire successivement les parties expérimentales et théoriques de notre travail dans les chapitres A et B de ce mémoire.

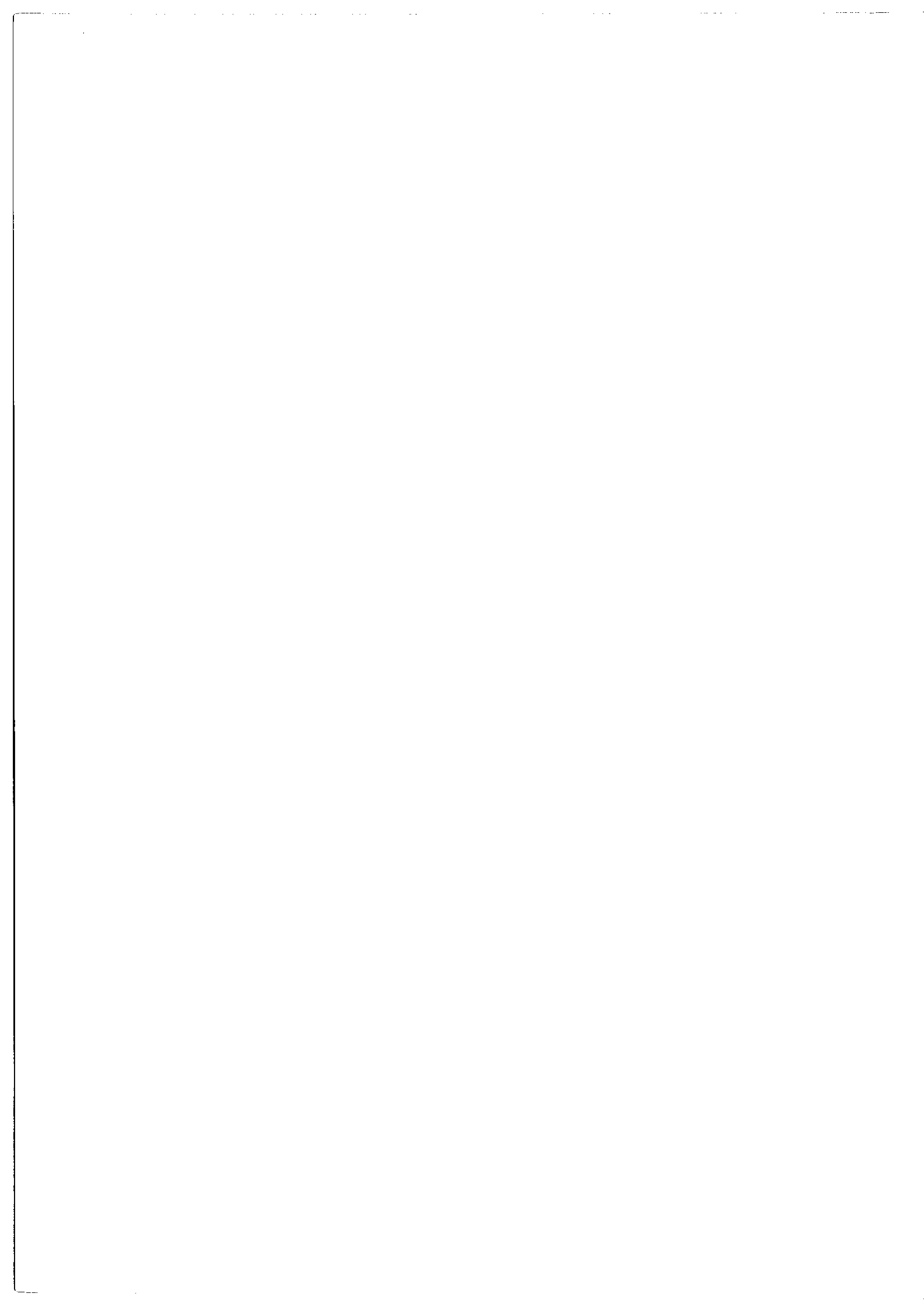
Notations et conventions:

Le déplacement isotopique pour une transition est obtenu en retranchant le nombre d'onde correspondant à l'isotope de plus léger de celui correspondant à l'isotope le plus lourd.

Si i et j désignent respectivement le niveau supérieur et le niveau

inférieur d'une transition le déplacement isotopique $\delta\sigma$ de la transition est lié aux déplacements isotopiques $\delta\sigma_i$ et $\delta\sigma_j$ des niveaux par: $\delta\sigma = \delta\sigma_i - \delta\sigma_j$.

Avec ces conventions l'effet de masse normal (effet de Bohr) pour une transition ou pour un niveau est toujours positif.



Chapitre A

ETUDE EXPERIMENTALE DU DEPLACEMENT

ISOTOPIQUE DU NEON

A - I - Généralités.

Le néon possède trois isotopes stables: deux isotopes pairs (Ne^{20} et Ne^{22}) et un isotope impair (Ne^{21}). La structure hyperfine du Ne^{21} étant encore assez mal connue expérimentalement [7] les seules mesures de déplacement isotopiques exploitables sont celles concernant le couple d'isotopes pairs Ne^{20} - Ne^{22} .

Pour le spectre visible de nombreuses mesures anciennes existent [8] [9]; elles sont malheureusement peu précises. ODINTSOV a mesuré récemment, avec une grande précision, les déplacements isotopiques de 18 raies visibles correspondant à des transitions $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ à l'aide d'un Fabry-Perot photographique [6]. Les écarts isotopiques qu'il a obtenu pour les niveaux de $2p^5 3p$ et de $2p^5 3s$ seront rappelés et utilisés au B-II.

A notre connaissance, les autres mesures récentes ont été réalisées en utilisant des lasers opérant soit dans le visible soit dans l'infrarouge; les résultats sont présentés dans le tableau 1, mais ne sauraient, à cause de leur trop petit nombre, donner lieu à une interprétation théorique.

| $\lambda(\mu)$ | Classification (Notation de Racah) | $\delta\sigma$ (mk) | Référence |
|----------------|--|---------------------|-----------|
| 0,6096 | $3p' [3/2]_2 \rightarrow 3s [3/2]_1$ | $56,9 \pm 1,0$ | [10] |
| 0,6328 | $5s' [1/2]_1 \rightarrow 3p' [3/2]_{22}$ | $29,2 \pm 0,4$ | [11] |
| | | $30,3 \pm 0,5$ | [12] |
| 1,15 | $4s' [1/2]_1 \rightarrow 3p' [3/2]_2$ | $8,7 \pm 0,1$ | [13] |
| | | $8,6 \pm 0,3$ | [10] |
| 3,39 | $5s' [1/2]_1 \rightarrow 4p' [3/2]_2$ | - 3,1 | [14] |
| | | $2;1 \pm 0,4$ | [15] |

Tableau 1 ($1mk = 10^{-3} \text{cm}^{-1}$)

Bienque les raies laser infrarouges du néon soient nombreuses et assez faciles à obtenir [16] [17], seules les raies $1,15\mu$ et $3,39\mu$ ont fait l'objet de mesures de déplacement isotopique. Au laboratoire Aimé Cotton un certain nombre de raies laser ont été observées par S. LIBERMAN [18]; la plupart d'entre elles se situent dans le domaine $3\mu-8\mu$ et correspondent à des transitions $2p^5 5s \rightarrow 2p^5 4p$ ou bien $2p^5 4p \rightarrow 2p^5 3d$. On peut espérer, en étudiant ces raies, obtenir des informations nombreuses sur l'effet isotopique dans les trois configurations qu'elles font intervenir.

Pour ces longueurs d'ondes et à la température ordinaire (ou même à la température de l'azote liquide) les largeurs Doppler pour le néon sont malheureusement très souvent supérieures aux déplacements isotopiques; l'obtention de mesures nécessite donc, dans la plupart des cas, une séparation des isotopes dans la source. On peut envisager différentes méthodes expérimentales pour résoudre ce problème; certaines de ces expériences font appel à des propriétés spécifiques des lasers [10] [13] [19]; d'autres utilisent le laser seulement comme une source, la lumière émise étant alors analysée par un appareil classique [20].

Des méthodes s'apparentant à ces deux types de spectroscopie laser ont été utilisées successivement au cours de notre étude expérimentale et vont maintenant être décrites.

A-II. Quelques propriétés des oscillateurs laser.

Un oscillateur laser comporte, comme tout oscillateur électronique, trois parties essentielles: un système résonant (cavité résonante), un système d'entretien des oscillations (milieu amplificateur inséré dans la cavité) et une source d'énergie extérieure [21].

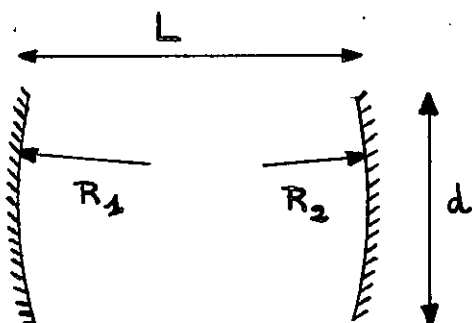


Fig. 1

Les résonateurs optiques utilisés dans les lasers sont en général constitués par deux miroirs de grand pouvoir réflecteur disposés face à face (fig.1). L'étude théorique de ces résonateurs passifs met en évidence l'existence de modes, chacun de ces modes correspondant à une solution stationnaire de

l'équation générale de propagation des ondes électromagnétiques et étant caractérisé par une distribution particulière de l'amplitude et de la phase du champ électrique, notamment sur les miroirs [22] [23].

En faisant certaines approximations, on peut obtenir l'équation de résonance suivante qui donne le nombre d'onde σ_{kmn} associé au mode noté T.E.M._{kmn} (transversal électromagnétique kmn)

$$2L\sigma_{kmn} = k + \frac{1}{\pi} (m+n+1) \text{Arc cos} \sqrt{\left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right)}$$

k, m et n sont des entiers; $k > 0$, $m \geq 0$, $n \geq 0$

Le nombre k est tel que sur un trajet aller et retour à partir de l'un des

miroirs la phase s'est accrue de $k \times 2\pi$.

Les nombres m et n caractérisent les propriétés de symétrie de la distribution des phases et des intensités dans un plan perpendiculaire à l'axe de la cavité.

Les modes pour lesquels $m=n=0$ sont les modes ~~os~~axiaux (ou modes dominants). Les pertes par diffraction sont plus faibles pour ces modes que pour les autres modes, mais elles dépendent aussi beaucoup de la géométrie du résonateur [22] [24].

Pour entretenir une oscillation, on dispose dans le résonateur que nous venons de décrire un milieu actif que nous pourrions supposer, dans ce qui suit, constitué d'un gaz d'atomes convenablement excités. On sait que, grâce à l'émission stimulée, un tel milieu peut devenir amplificateur pour une fréquence ν voisine de $\nu_0 = \frac{E_a - E_b}{h}$ réalise une inversion de population entre les niveaux a et b . Si le gain $g(\nu - \nu_0)$ en l'absence d'oscillations et pour un aller retour de la lumière est suffisant pour compenser les pertes (pertes par diffraction, pertes à la réflexion sur les miroirs) l'effet laser peut avoir lieu à la fréquence ν (seuil de l'effet laser). On peut jouer sur la courbe de gain $g(\nu - \nu_0)$ ou bien sur les pertes dans la cavité pour obtenir l'effet laser sur un ou plusieurs modes T.E.M.

Comme dans tout oscillateur, le système d'entretien des oscillations réagit sur l'oscillateur de telle sorte que les fréquences d'oscillations obtenues diffèrent en général des fréquences propres du résonateur. Dans le cas des lasers ce phénomène se traduit par la non

coïncidence entre la fréquence de résonance ν_c de la cavité passive et la fréquence ν de la lumière laser obtenue. Ceci résulte d'une part du fait que l'indice n du milieu amplificateur dépend de la fréquence (dispersion anormale) et d'autre part, de phénomènes nonlinéaires dus à des modifications sélectives des populations des niveaux intéressés (Hole burning) [25].

LAMB a développé une théorie semi-quantique de l'effet laser et a étudié en particulier, dans le cas où l'oscillation n'a lieu que sur un seul mode T.E.M._{k00} de la cavité, la manière dont la fréquence émise et la puissance du laser dépendent du niveau d'excitation et de l'accord en fréquence de la cavité [26]. L'écart $(\nu - \nu_c)$ est une fonction compliquée (phénomènes de "mode pulling" ou de "mode pushing") mais il est nul lorsque la fréquence émise est égale à la fréquence centrale ν_0 de la transition ($h\nu_0 = E_a - E_b$). L'expression suivante, obtenue à partir des résultats de LAMB [26] montre la manière dont la puissance de sortie du laser varie en fonction de la fréquence de résonance ν_c de la cavité passive:

$$I(\nu_c - \nu_0) = A \frac{1 - \eta^{-1} \exp\left(\frac{\nu_c - \nu_0}{0,6 \Delta \nu_D}\right)^2}{1 + \frac{\gamma_{ab}^2}{\gamma_{ab}^2 + (\nu_c - \nu_0)^2}}$$

ν_c = fréquence de résonance de la cavité passive

$\Delta \nu_D$ = largeur Doppler de la transition $a \rightarrow b$

$\gamma_{ab} = \frac{1}{2}(\gamma_a + \gamma_b)$ = demi-largeur radiative de la transition

η = excitation relative, quantité qui dépend de la différence de population des niveaux a et b.

$I(\nu_c - \nu_0)$ est une courbe symétrique centrée sur la fréquence ν_0 de la transition et pouvant présenter, selon les conditions d'excitation de la décharge un creux au sommet également centré en ν_0 ("Lamb dip"). Ces résultats ont été vérifiés par de nombreux expérimentateurs [27] [28].

La méthode de spectroscopie à très haute résolution que nous allons maintenant décrire est une application directe des propriétés du laser oscillant sur un seul mode T.E.M._{k00} (laser monomode).

A - III. Utilisation d'un laser monomode comme spectromètre à très haute résolution.

(1) "Autoexploration d'une cavité laser"

En diminuant de façon continue la longueur de la cavité d'un laser pour lequel un seul mode T.E.M._{k00} est excité à chaque instant, on explore la structure de la raie sur les modes successifs $(k,0,0)$; $(k-1,0,0)$; $(k-2,0,0)$

Si la transition à laquelle on s'intéresse correspond à une raie symétrique, isolée et sans structure, on enregistrera un profil $I(\sigma_c - \sigma_0)$ symétrique et centré sur le nombre d'onde σ_0 de la transition (A-II). On peut ainsi repérer des positions de raies et mesurer les écarts de

ces positions de manière très précise, l'étalonnage en nombre d'onde étant obtenu, comme pour un Fabry-Perot, par comparaison avec l'intervalle entre ordres $\Delta\sigma_c = \frac{1}{2L}$ de la cavité.

Dans le cas où la raie étudiée n'a pas un profil symétrique (structure non résolue dans la source par exemple) A. SZÖKE et A. JAVAN ont montré expérimentalement que le profil enregistré et que l'échelle des fréquences peuvent être fortement modifiés [13].

La méthode dite "d'autoexploration" est particulièrement adaptée à la mesure des faibles écarts isotopiques, même lorsque ceux-ci sont inférieurs aux largeurs Doppler comme c'est le cas pour le néon aux longueurs d'ondes qui nous intéressent ($3\mu-8\mu$) (même à la température de l'azote liquide). A condition de disposer d'isotopes purs on peut résoudre le problème en séparant les sources lumineuses.

R. VETTER [29] a donc réalisé l'expérience suivante:

Les deux isotopes sont contenus dans deux tubes à décharge alignés suivant l'axe de la cavité laser; ils sont excités en alternance pendant des durées égales lors du balayage en longueur de la cavité. Si le balayage est suffisamment lent, on peut enregistrer les profils "en pointillé" et mesurer ensuite l'écart isotopique.

Dans cette expérience le laser sert à la fois de source lumineuse et d'appareil résolvant.

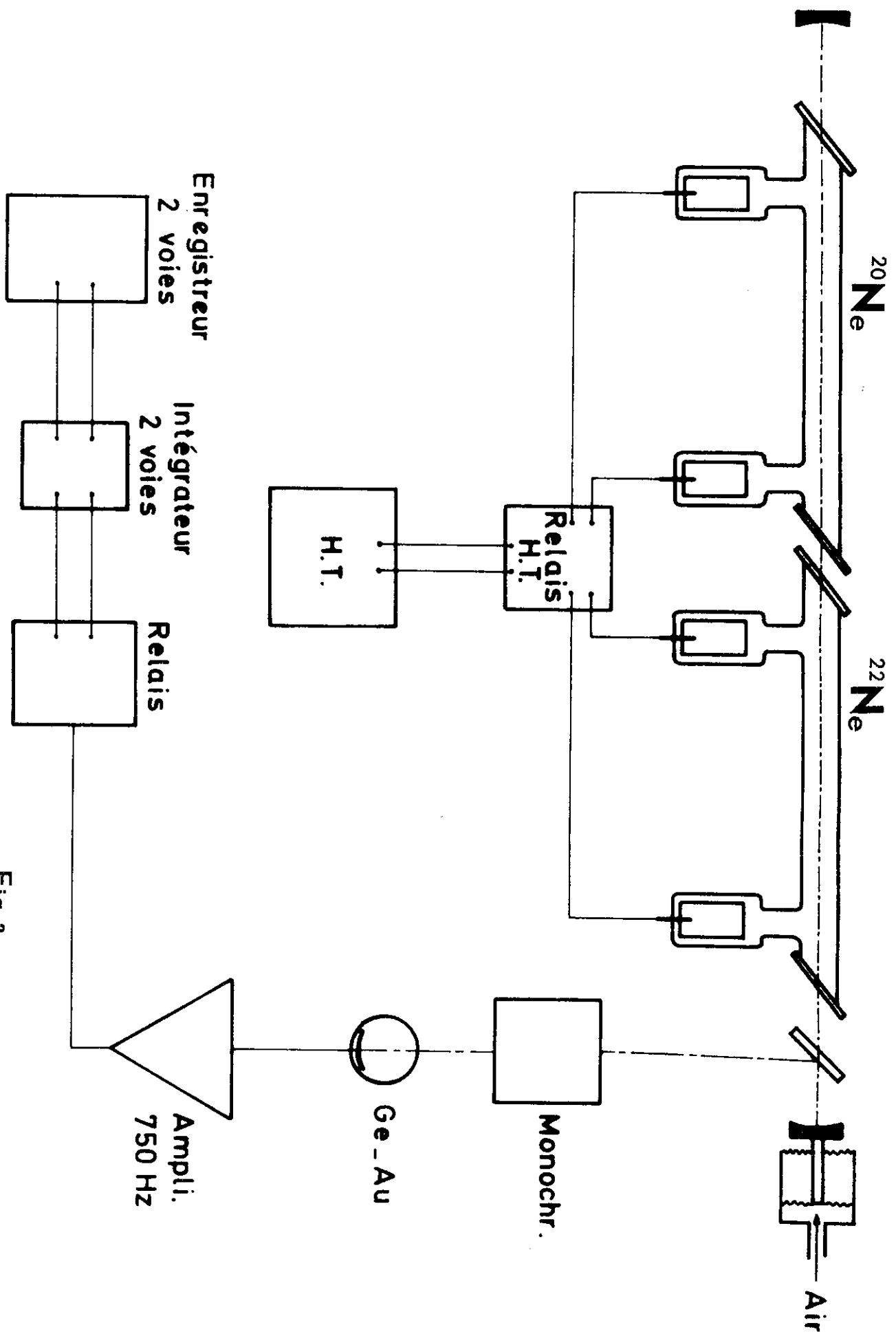
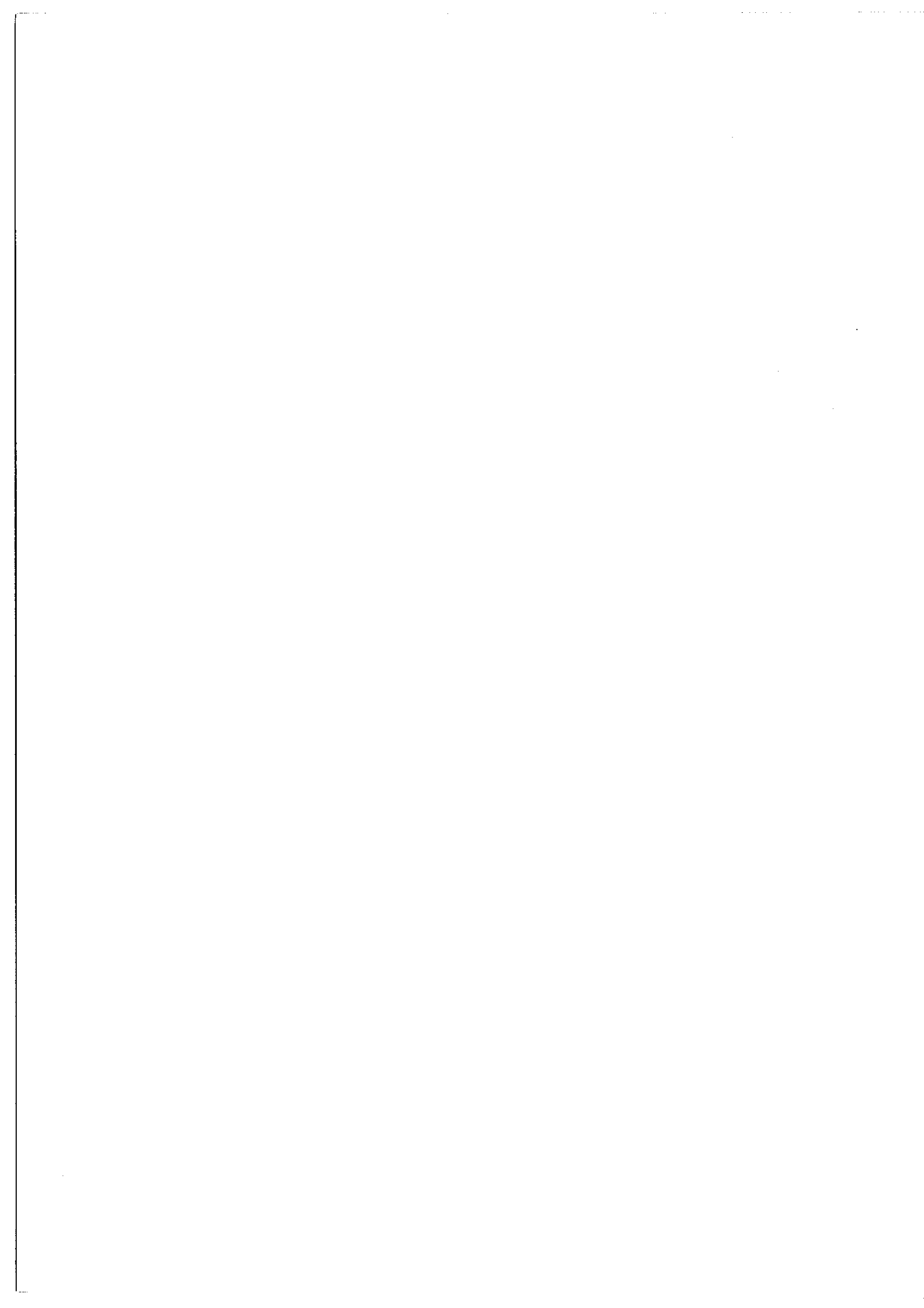


Fig. 2



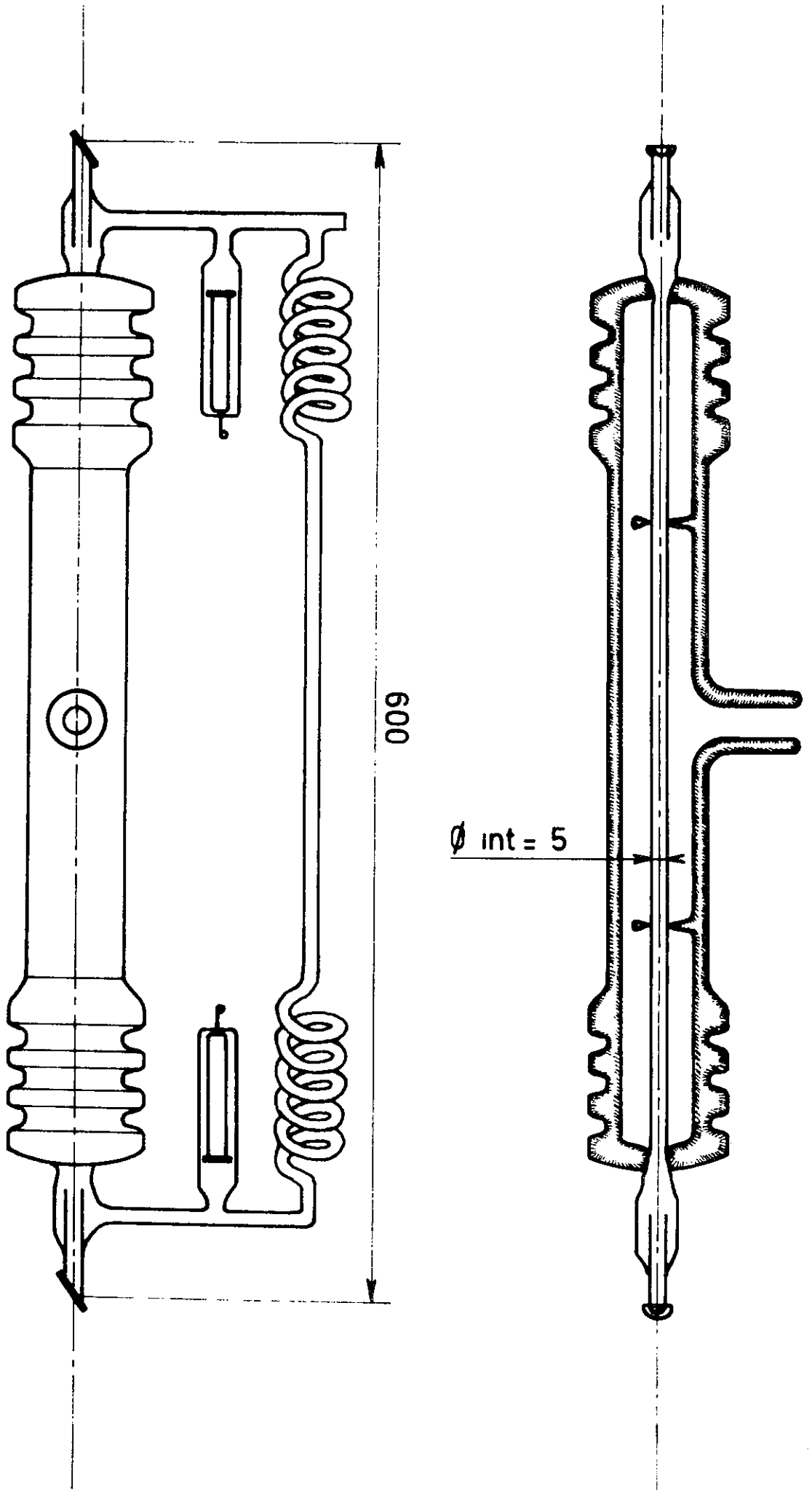
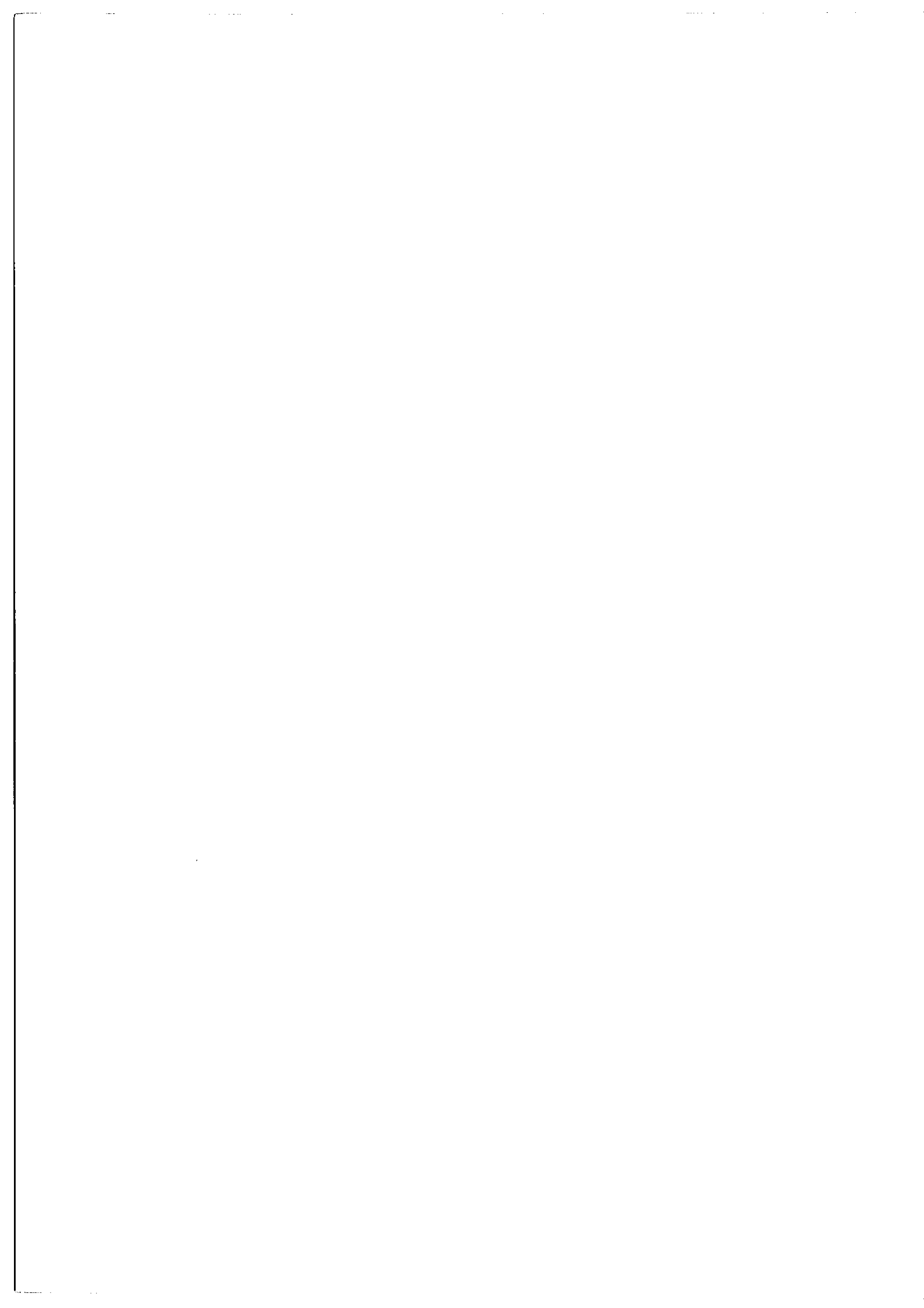


Fig. 3



(c) (2) Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental a été réalisé et mis au point par R. VETTER et a permis auparavant des mesures nombreuses et très précises de déplacement isotopiques et de déplacement par pression dans le xénon et dans l'argon [30] [31] [32].

La figure 2 donne le schéma de principe de l'expérience.

a) les tubes à décharge.

Nous avons utilisé deux séries de tubes semblables (fig.3) pour lesquels la longueur de décharge utile est respectivement 30 cm et 50 cm. De tels tubes donnent une amplification suffisante et imposent pour la cavité laser qui les contient un intervalle entre ordres pas trop petit devant les largeurs de raies (c.f. A-III-3°).

La partie du tube où se produit la décharge utile est placée dans un vase Dewar; on peut donc éventuellement refroidir le gaz à une température voisine de celle de l'azote liquide.

Le remplissage des tubes s'effectue à l'aide de deux bancs à vide complètement séparés; l'un des bancs est utilisé pour le Ne^{20} et l'autre pour le Ne^{22} . Deux capteurs de pression à membrane déformable permettent de mesurer les pressions de remplissage pour chacun des isotopes.

Le courant de décharge est fourni par une alimentation HT stabilisée (5000 V, 20 mA).

b) la cavité résonante.

Elle est constituée par deux miroirs concaves de grand rayon de courbure ($R = 2,50$ m). On peut faire varier assez largement la longueur d'une cavité de ce type ($L < R$) sans modifier sensiblement les pertes [24].

Afin de nous affranchir d'ambiguïtés éventuelles dues à la superposition d'ordres, nous avons utilisé pour chaque série de tubes trois longueurs de cavité; les intervalles entre ordres correspondants sont respectivement $\Delta\sigma_1 = 5,38$ mK; $\Delta\sigma_2 = 4,86$ mK et $\Delta\sigma_3 = 4,43$ mK avec les petits tubes et $\Delta\sigma'_1 = 3,63$ mK; $\Delta\sigma'_2 = 3,50$ mK et $\Delta\sigma'_3 = 3,38$ mK avec les grands tubes.

La variation de longueur de la cavité est assurée par le dispositif pneumatique représenté sur la figure 4 qui permet un balayage quasi linéaire dans le temps sans dérèglage du laser.

Les membranes utilisées permettent un déplacement de 0,07 mm pour une variation de pression de une atmosphère; on peut ainsi balayer un nombre suffisant d'ordres même à $\lambda = 8\mu$.

c) traitement du signal.

Le récepteur est une cellule ^{67}Ge -Au refroidie à l'azote liquide dont la détectivité est suffisante et la réponse spectrale relativement plate entre 3μ et 8μ .

La partie électronique de cette expérience a été réalisée par J. SEGUIN [33]. On utilise une amplification alternative suivie d'une détection synchrone. Une unité de commutation synchronise et commande, d'une

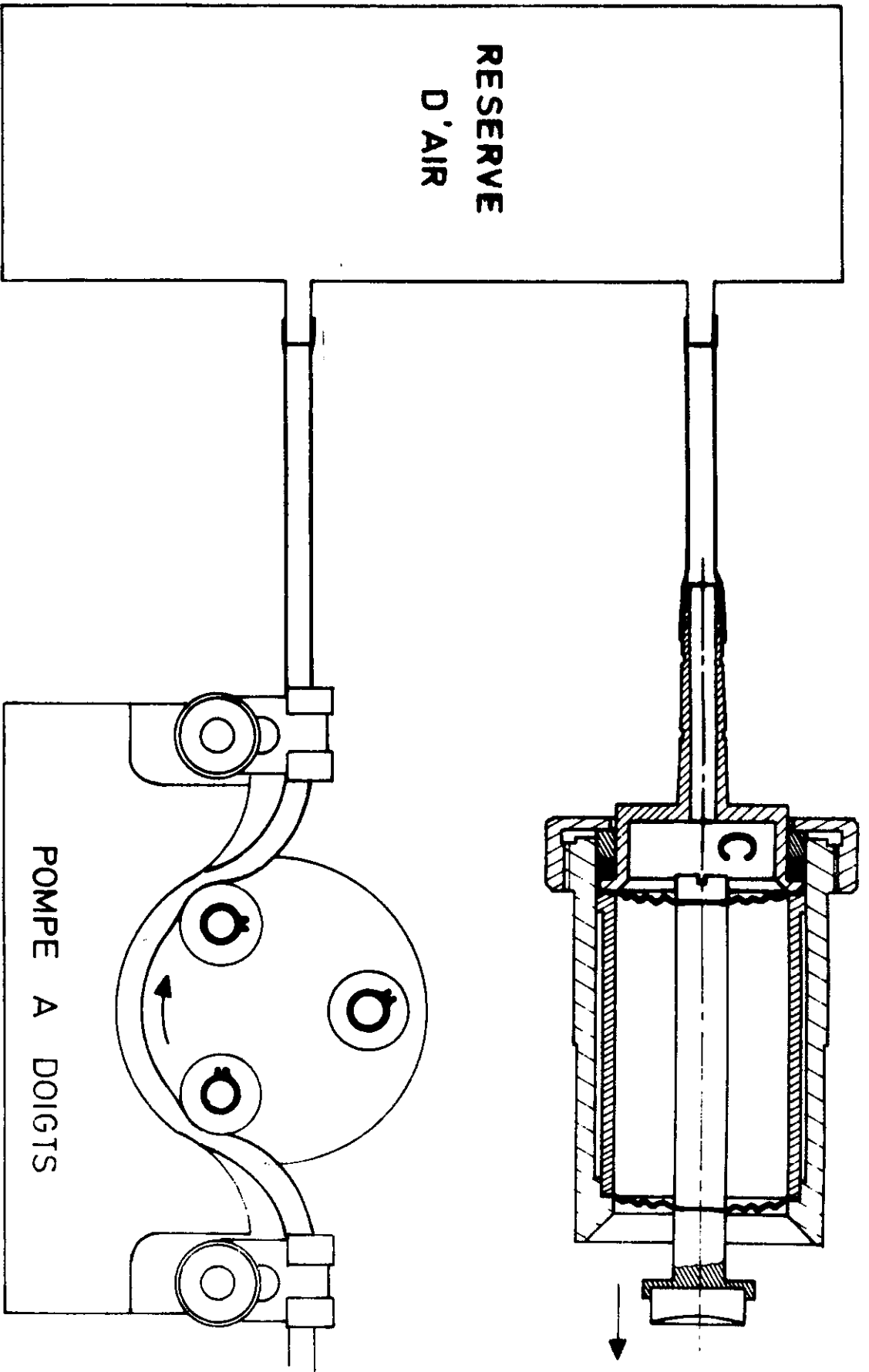
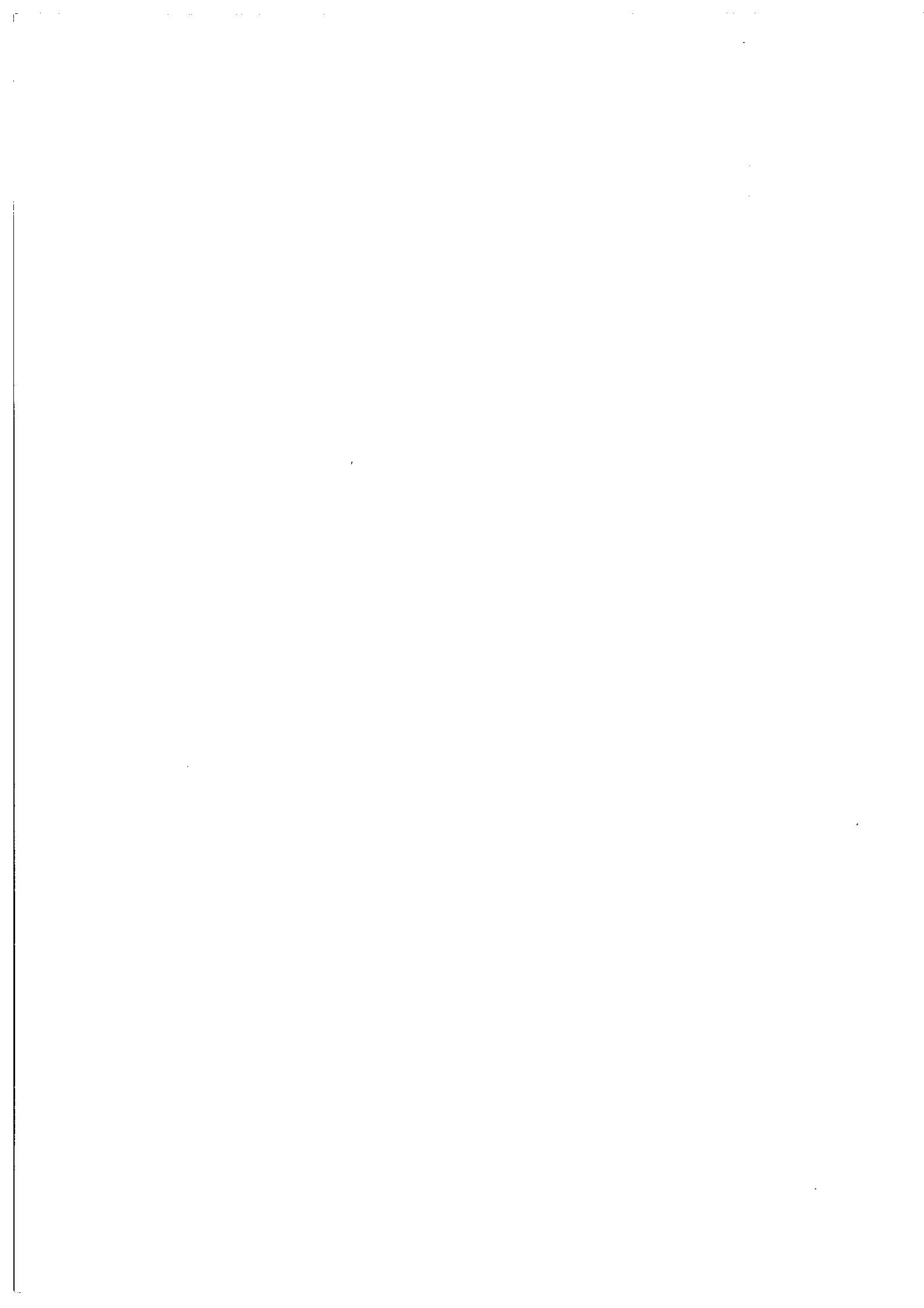


Fig. 4



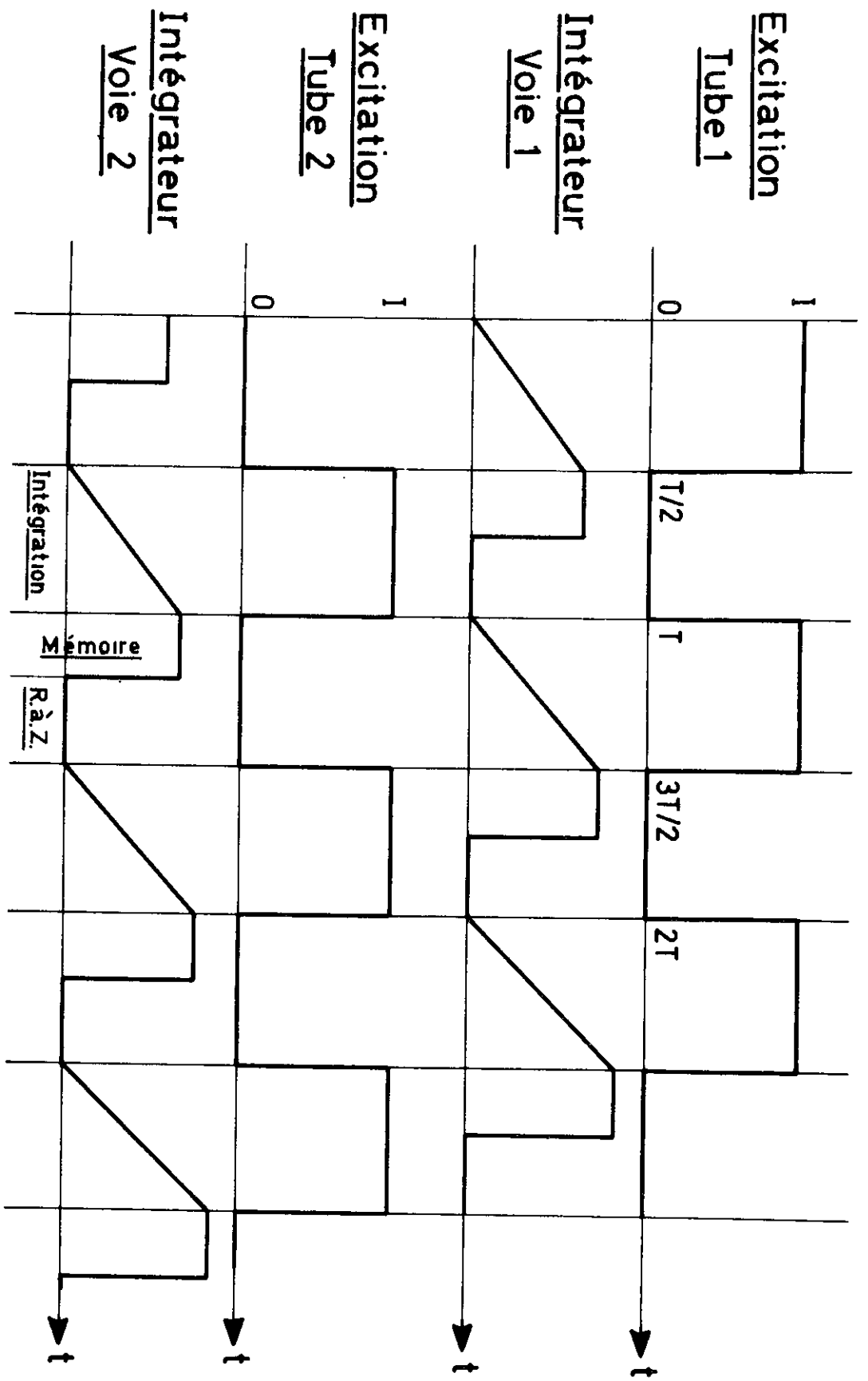
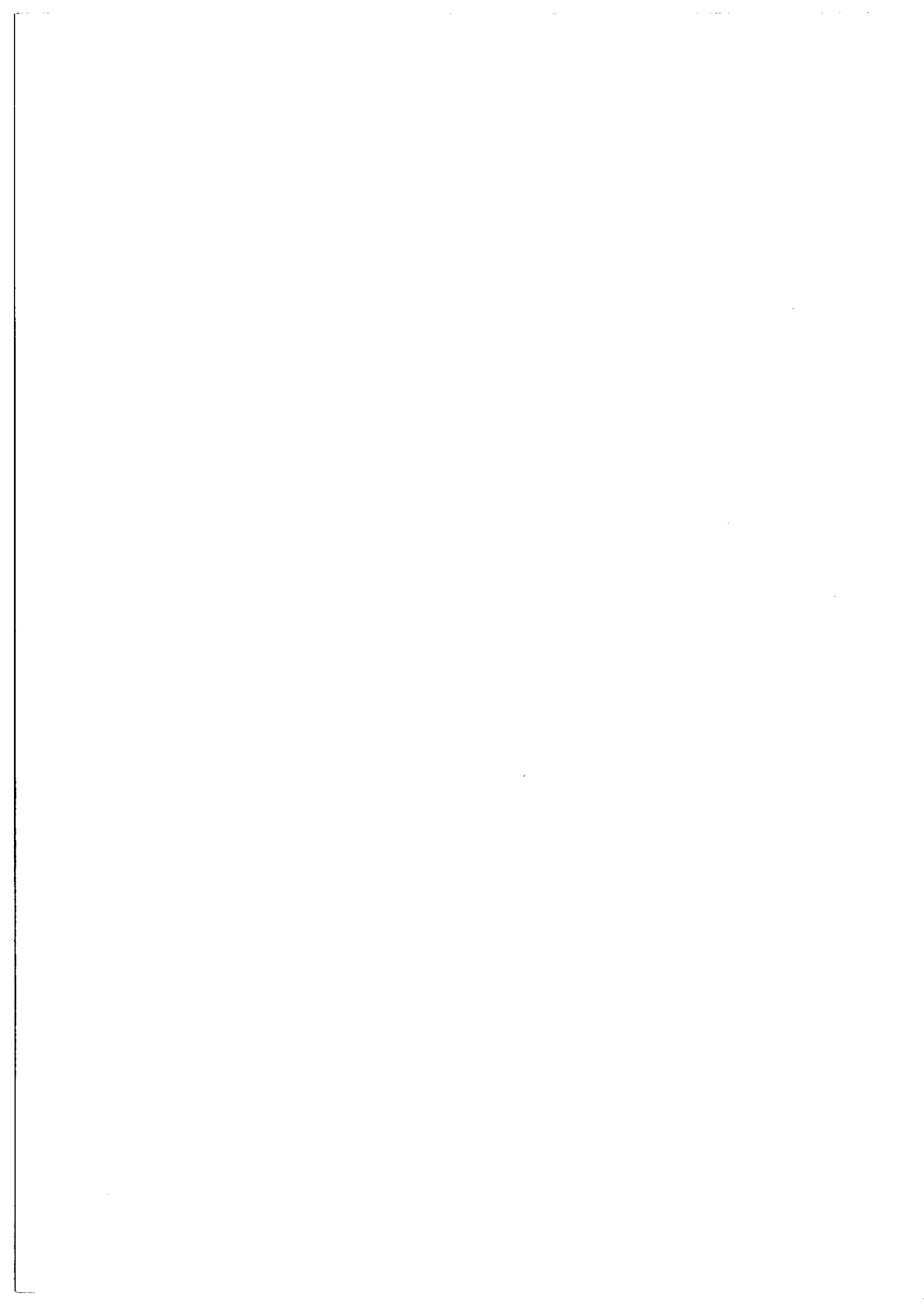


Fig.5



$\lambda = 5,40 \mu$ $[4p' [1/2] 0 \longrightarrow 3d' [3/2] 1]$

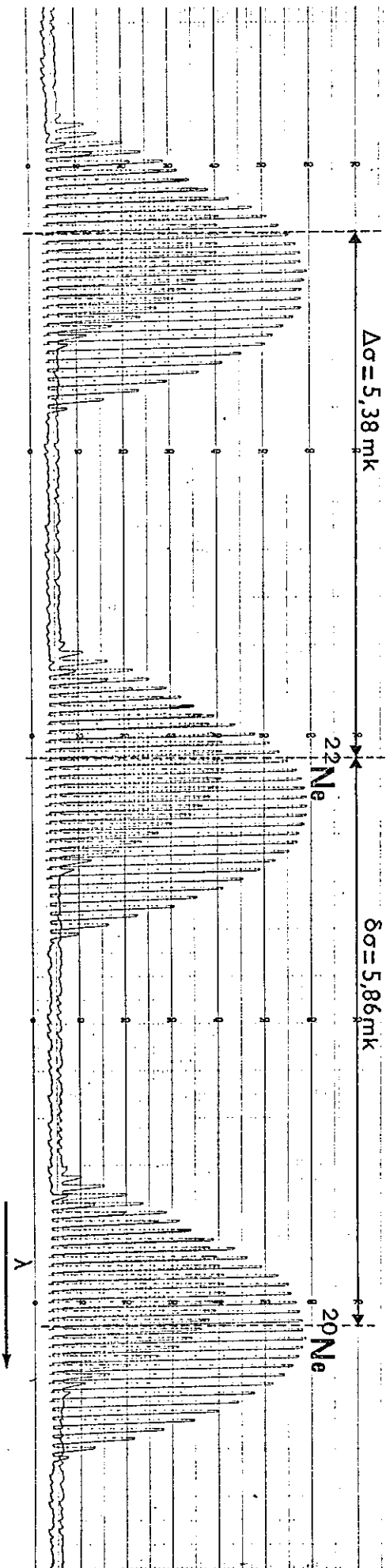
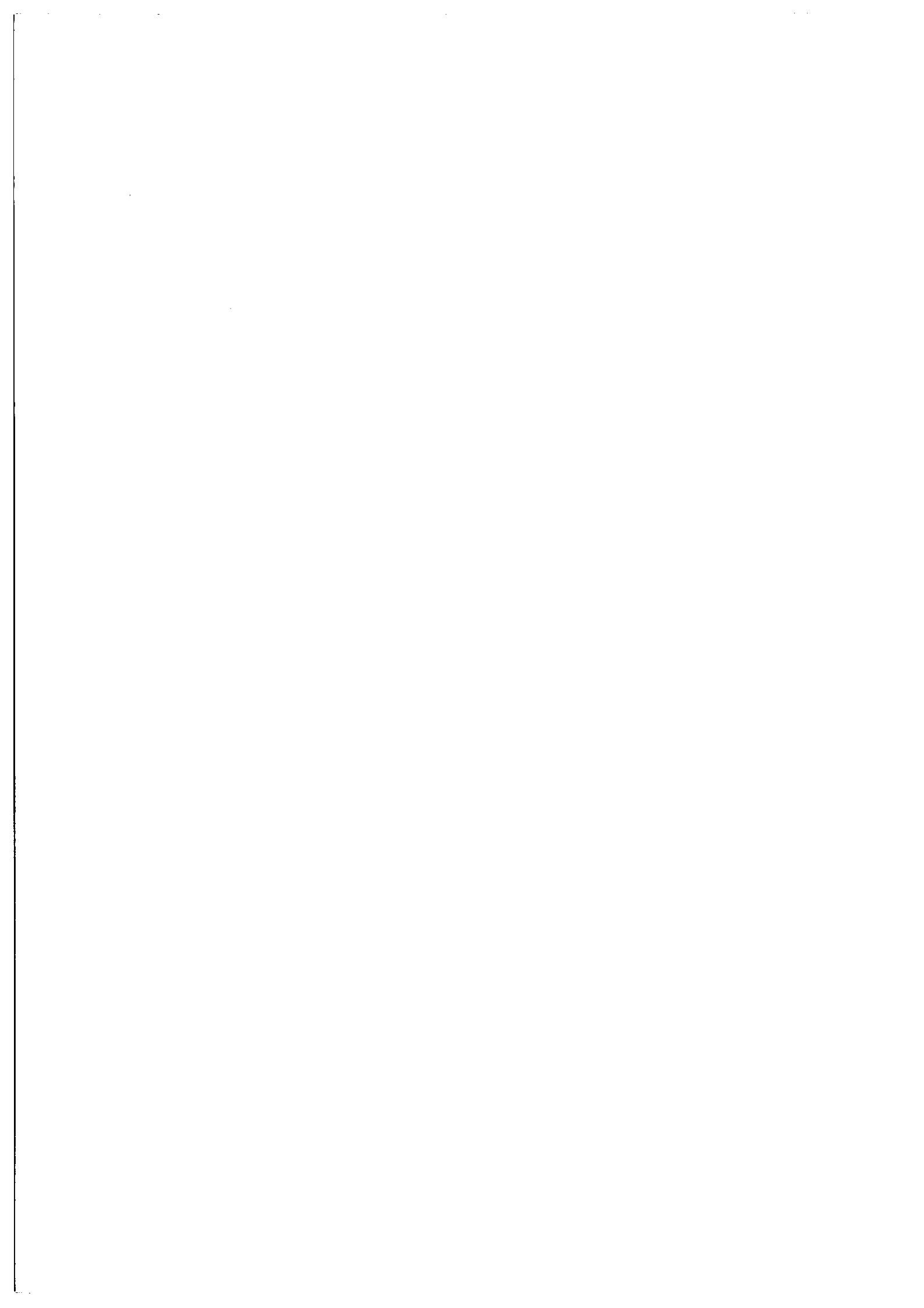


Fig. 6



$\lambda = 3,39 \mu$

$[5s^{-1}[1/2]1 \rightarrow 4p^{-1}[3/2]2]$

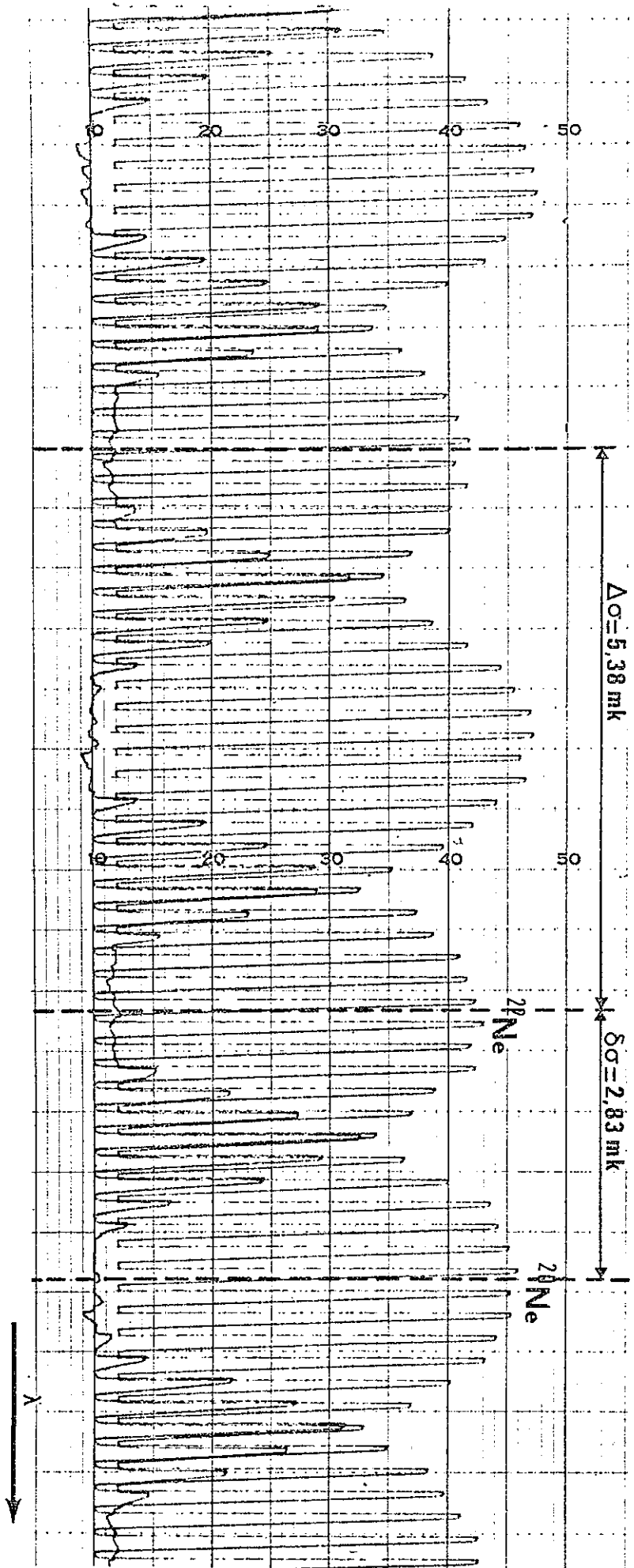
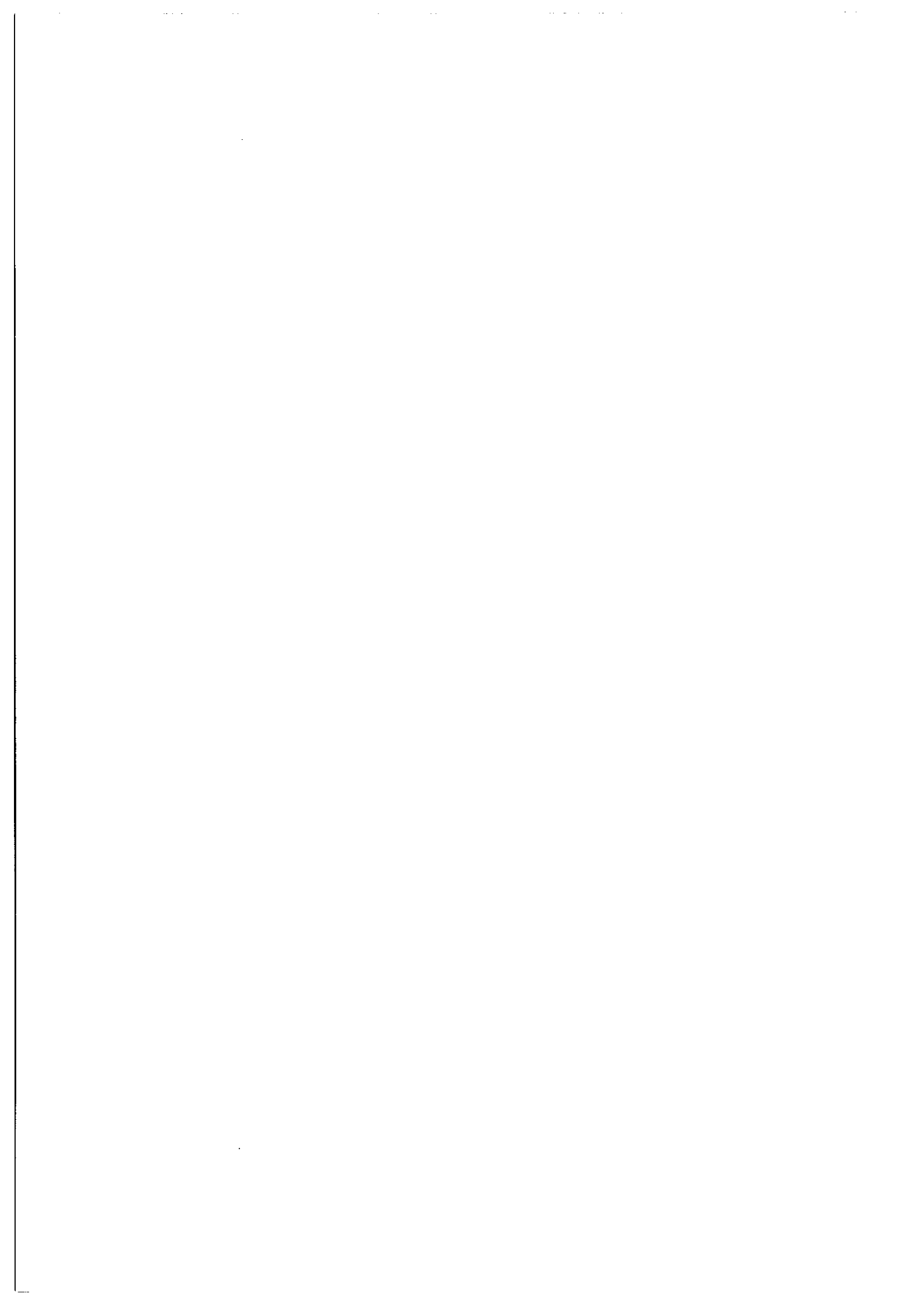


Fig. 7



part, l'excitation en alternance des tubes n°1 et n°2 par l'intermédiaire de relais haute-tension et, d'autre part, l'intégration des signaux relatifs aux tubes n°1 et n°2. La figure 5 permet de comprendre facilement le cycle: intégration, mise en mémoire et enregistrement, remise à zéro de l'intégrateur. La période T est ajustable; on utilise toujours une valeur de T ($\simeq 10s$) très inférieure au temps de balayage d'un ordre (3 à 4 mn). Les intégrateurs 1 et 2 sont branchés en permanence sur les deux voies d'un enregistreur potentiométrique; les enregistrements sont donc pratiquement un relevé point par point des profils.

Les figures 6 et 7 montrent deux enregistrements obtenus de cette manière.

(3) Conditions d'enregistrement.

Nous avons disposé d'isotopes pratiquement purs (pureté isotopique de 99,9% pour le Ne_e^{20} et de 99,4% pour le Ne_e^{22}).

Pour la plupart des raies mesurées, l'effet laser a été obtenu avec du néon seulement, à des pressions comprises entre 0,1 et 0,2 torr. Pour les raies 3,39 μ , 5,78 μ et 5,96 μ nous avons utilisé des mélanges $He + Ne_e$, la pression totale étant dans ce cas plus élevée (0,7 à 1 torr). Les intensités de courant de décharge utilisées sont comprises entre 10 et 20 mA. Les conditions de pression et de courant ont été très souvent imposées par la nécessité d'obtenir, à la fois, un allumage certain des tubes et une excitation du gaz permettant d'obtenir l'effet laser à chaque alternance.

Ne pouvant, en général, que très peu jouer sur la pression ou le courant, nous avons dû utiliser d'autres paramètres pour obtenir l'oscillation sur un seul mode T.E.M._{k00}. Nous avons d'abord (sauf pour la raie $\lambda = 3,39\mu$) refroidi nos tubes à décharge avec de l'azote liquide de manière à réduire la largeur Doppler et par conséquent également la largeur de la courbe de gain. Nous avons également utilisé très souvent des diaphragmes circulaires, placés au milieu de la cavité, entre les deux tubes, afin d'élever le seuil de l'effet laser et de réduire la largeur de la partie utile de la courbe de gain à une valeur inférieure à l'intervalle entre ordres $\frac{1}{2L}$ de la cavité. Dans ces conditions, seuls les modes T.E.M._{kmm} correspondant à une valeur déterminée k peuvent osciller simultanément. Pour un mode non dominant (m ou n \neq 0) le rayon de faisceau W (distance à l'axe pour laquelle l'intensité I vaut $\frac{I_{\max}}{e}$) est plus grand et les pertes par diffraction sont plus importantes que pour un mode dominant [24]. On comprend que, dans ces conditions, un diaphragme circulaire de diamètre convenable permette de n'obtenir l'oscillation laser que sur un seul mode T.E.M._{k00}. On s'assure que le laser est bien monomode en vérifiant que l'intensité tombe à zéro entre les ordres et que les profils enregistrés sont symétriques.

Mis à part le fonctionnement multimode du laser, la cause la plus fréquente de dissymétrie pour les profils enregistrés est l'existence simultanée de l'effet laser pour la transition étudiée et pour une autre transition ayant avec elle un niveau commun. Ce cas s'est présenté plusieurs fois dans notre expérience (fig.8). Le phénomène, étudié

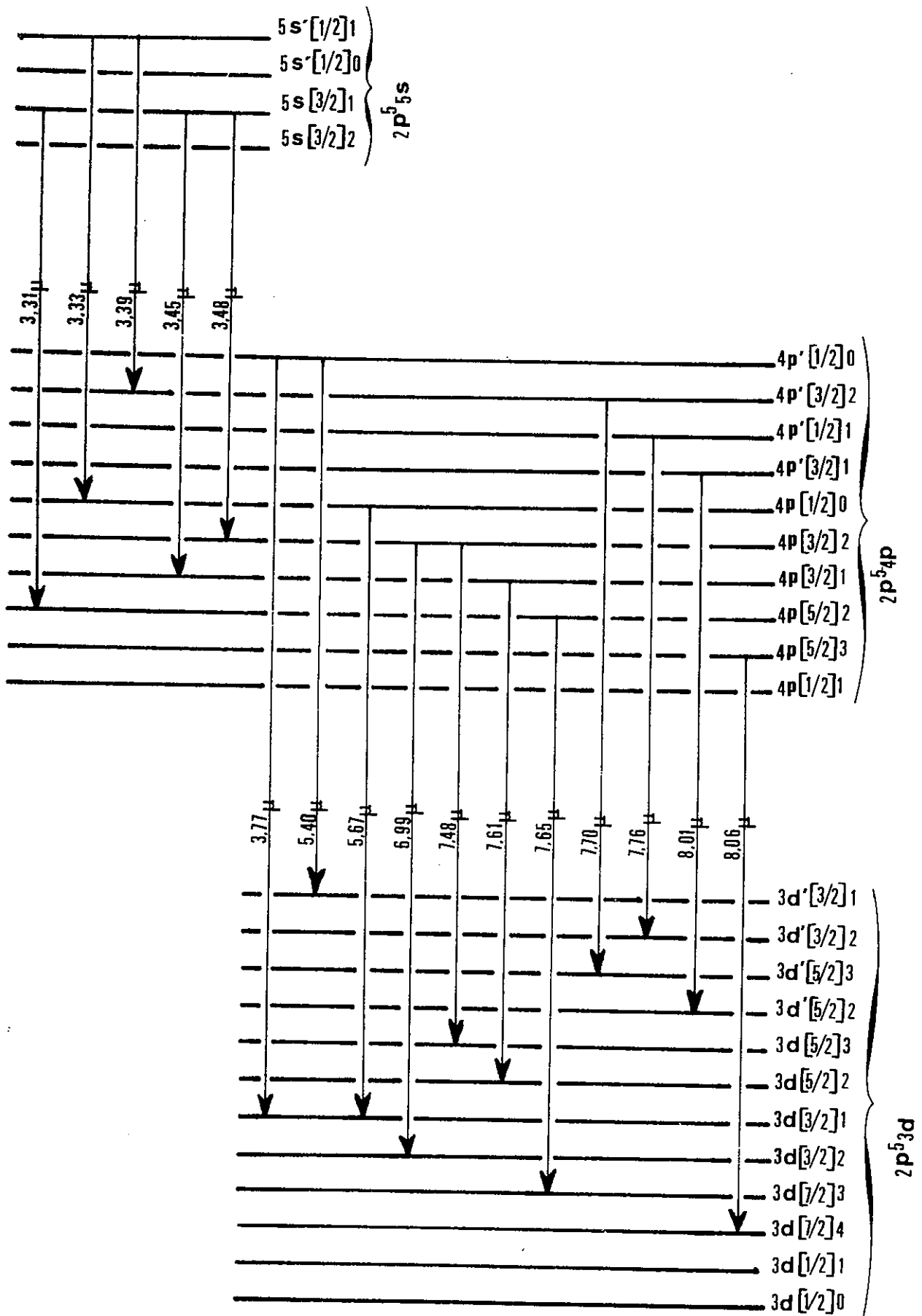
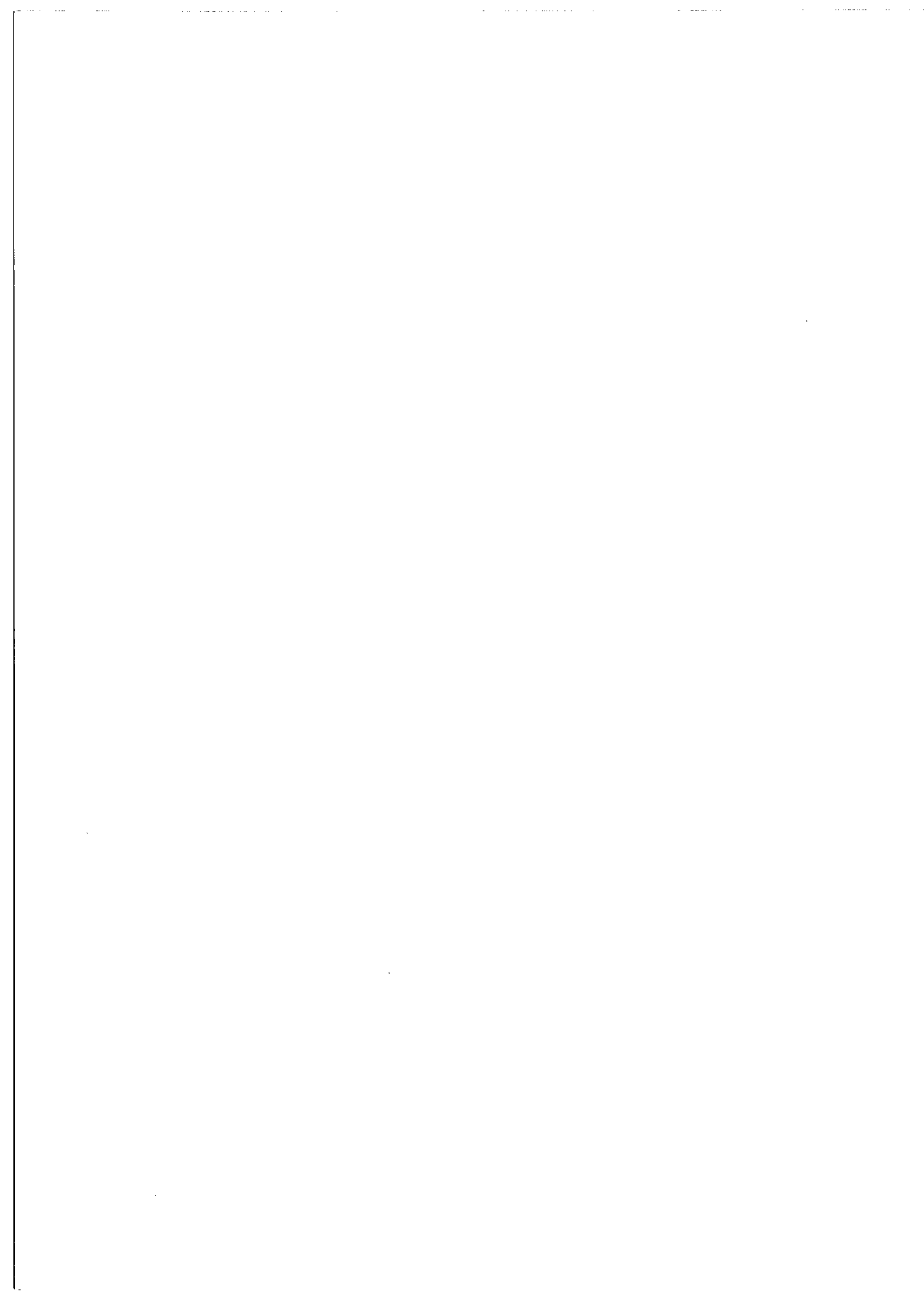


Fig.8



théoriquement par JAVAN et ses collaborateurs [34] est assez complexe. Prenons l'exemple des raies laser $3,77\mu$ et $5,40\mu$ qui ont le même niveau supérieur (figure 9).

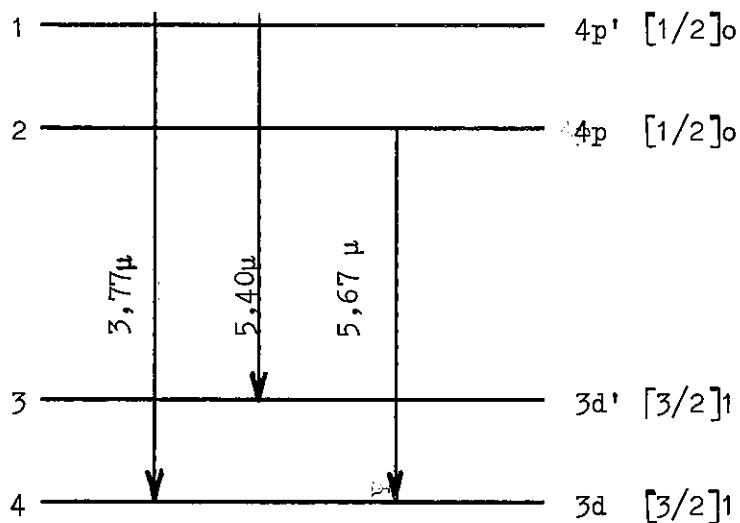


figure 9

L'existence de l'effet laser à $3,77\mu$ tend à dépeupler le niveau 1 et à diminuer l'effet laser à $5,40\mu$; ce dépeuplement est plus ou moins important suivant que l'effet laser est fort ou faible à $3,77\mu$ (cavité accordée ou non pour cette longueur d'onde) et il affecte énormément la répartition des vitesses des atomes dans le niveau 1. On observe expérimentalement une déformation et un déplacement en fréquence très importants du profil $I(\sigma_c - \sigma_g)$ pour $\lambda = 5,40\mu$: le profil enregistré est dissymétrique et se modifie fortement d'un ordre à l'ordre suivant. Pour la raie $\lambda = 3,33\mu$ (même niveau supérieur $5s' [1/2]_1$ que la raie très intense à $3,39\mu$) nous avons même observé la disparition de l'effet laser pour certains ordres.

Pour éliminer ceci il faut empêcher, dans la mesure du possible, l'oscillation laser de se produire sur l'une des deux transitions. On peut utiliser, pour obtenir ce résultat, des miroirs sélectifs à revêtements multidiélectriques dont le pouvoir réflecteur soit, par exemple, de 95% pour l'une des longueurs d'onde et de moins de 20% seulement pour l'autre. Nous avons utilisé cette méthode pour les couples de raies suivants: $3,77\mu$ et $5,40\mu$; $3,77\mu$ et $5,67\mu$. Nous n'avons par contre, pas pu obtenir de mesure pour la raie $\lambda = 3,33\mu$ et pour les raies à $3,31\mu$, $3,45\mu$ et $3,48\mu$ (niveau supérieur $5s[3/2]1$ commun).

(4) Précision des mesures, résultats.

L'intervalle entre ordres de la cavité est déterminé avec une précision relative de quelques 10^{-3} , ce qui conduit à une erreur négligeable sur les déplacements isotopiques.

Nous avons vérifié expérimentalement que l'erreur instrumentale introduite par la séparation des sources était très faible. Pour ceci nous avons réalisé un enregistrement de la raie $\lambda = 5,40\mu$ en mettant le même isotope, à la même pression, dans les deux tubes; l'écart maximum ainsi obtenu entre les positions des deux raies est de $0,01_5 \text{ mK}$.

Nous avons également vérifié que l'erreur éventuelle due à un écart de pression entre les deux tubes est très faible. Nous avons obtenu pour la raie $\lambda = 5,78\mu$ un déplacement voisin de $0,8 \text{ mK/torr}$; comme nous avons vérifié que les capteurs permettent une comparaison à mieux que $0,02 \text{ torr}$ près, nous pourrions négliger de tels déplacements par pression.

Pour chaque raie nous avons réalisé au moins 4 enregistrements comprenant chacun une dizaine d'ordres; pour chacun de ces enregistrements nous obtenons une valeur $\delta\sigma_i$ du déplacement isotopique. Nous avons pris pour valeur de l'écart isotopique $\delta\sigma$ la moyenne des $\delta\sigma_i$. L'incertitude sur $\delta\sigma$ est soit l'écart maximal $|\delta\sigma - \delta\sigma_i|$ soit l'écart quadratique moyen sur $\delta\sigma$ quand le nombre d'enregistrements est suffisant; cette incertitude est toujours comparable à l'écart quadratique moyen sur les $\delta\sigma_i$.

Les résultats obtenus finalement pour 15 raies de longueurs d'ondes comprises entre $3,39\mu$ et $8,06\mu$ sont donnés dans le tableau 2. Ces transitions font intervenir de nombreux niveaux appartenant à des configurations différentes. Les seuls déplacements isotopiques entre les niveaux d'une configuration que l'on puisse obtenir à partir de nos mesures sont les suivants:

$$\delta\sigma(4p [1/2]_0) - \delta\sigma(4p' [1/2]_0) = (0,09 \pm 0,10) \text{ mK}$$

$$\delta\sigma(3d [3/2]_1) - \delta\sigma(3d [3/2]_1) = (1,88 \pm 0,07) \text{ mK}$$

$$\delta\sigma(3d [5/2]_3) - \delta\sigma(3d [3/2]_2) = (0,03 \pm 0,06) \text{ mK}$$

11 des raies mesurées sont du type $2p^5 4p \rightarrow 2p^5 3d$ et l'on peut dès maintenant envisager une étude paramétrique des déplacements isotopiques de l'ensemble des deux configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$; des informations supplémentaires ont semblé néanmoins nécessaires et c'est pourquoi la méthode décrite au A-IV-2° a été mise en oeuvre. Cette méthode, comme celle du A-IV-1°, relève d'une utilisation des lasers très différente de

celle que nous venons de décrire; le laser n'est plus cette fois qu'une source infrarouge intense et la lumière émise est analysée par un interféromètre disposé à l'extérieur de la cavité.

Nous allons voir maintenant qu'une telle méthode, très simple en apparence, n'est pas sans poser quelques problèmes de reproductibilité et de précision des mesures.

| $\lambda(\mu)$ | Classification * | $\delta\sigma$ mesuré (mK) | $\delta\sigma$ Bohr (mK) | $\delta\sigma$ résiduel (mK) |
|----------------|---|----------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 3,392 | 5s ¹ [1/2] ₁ → 4p ¹ [3/2] ₂ | 2,83 ± 0,05 | 7,30 | -4,47 ± 0,05 |
| 3,775 | 4p ¹ [1/2] ₀ → 3d [3/2] ₁ | 9,72 ± 0,05 | 6,56 | 3,16 ± 0,05 |
| 5,326 | $\left. \begin{array}{l} 5d [5/2]_2 \rightarrow 5p [3/2]_2 \\ 5d [3/2]_1 \rightarrow 5p [3/2]_1 \end{array} \right\}$ | 6,93 ± 0,06 | 4,65 | 2,28 ± 0,06 |
| 5,405 | 4p ¹ [1/2] ₀ → 3d ¹ [3/2] ₁ | 5,86 ± 0,02 | 4,58 | 1,28 ± 0,02 |
| 5,667 | 4p [1/2] ₀ → 3d [3/2] ₁ | 7,62 ± 0,05 | 4,37 | 3,25 ± 0,05 |
| 5,777 | 5p [5/2] ₂ → 5s [3/2] ₂ | 6,65 ± 0,07 | 4,28 | 2,37 ± 0,07 |
| 5,958 | 5p [5/2] ₂ → 5s [3/2] ₁ | 7,73 ± 0,07 | 4,15 | 3,58 ± 0,07 |
| 6,988 | 4p [3/2] ₂ → 3d [3/2] ₂ | 4,93 ± 0,03 | 3,54 | 1,39 ± 0,03 |
| 7,480 | 4p [3/2] ₂ → 3d [5/2] ₂ | 4,67 ± 0,03 | 3,31 | 1,36 ± 0,03 |
| 7,616 | 4p [3/2] ₁ → 3d [5/2] ₂ | 4,95 ± 0,02 | 3,25 | 1,70 ± 0,02 |
| 7,651 | 4p [5/2] ₂ → 3d [7/2] ₂ | 4,93 ± 0,03 | 3,24 | 1,69 ± 0,03 |
| 7,702 | 4p ¹ [3/2] ₂ → 3d ¹ [5/2] ₂ | 4,79 ± 0,03 | 3,21 | 1,58 ± 0,03 |
| 7,766 | 4p ¹ [1/2] ₁ → 3d ¹ [3/2] ₂ | 4,82 ± 0,05 | 3,19 | 1,63 ± 0,05 |
| 8,009 | 4p ¹ [3/2] ₁ → 3d ¹ [5/2] ₂ | 4,86 ± 0,04 | 3,09 | 1,77 ± 0,04 |
| 8,062 | 4p [5/2] ₂ → 3d [7/2] ₄ | 4,91 ± 0,02 | 3,07 | 1,84 ± 0,02 |

* Notation de Racah

Tableau 2

A - IV - Analyse au Fabry-Perot de la lumière émise par un laser multimode.

Les expériences de spectroscopie que nous allons décrire maintenant utilisent comme source un laser de grande longueur (7m) construit par S. LIBERMAN [7]. L'écart entre les modes axiaux pour une telle cavité ($\approx 0,7\text{mK}$) est très inférieur aux largeurs Doppler des raies étudiées; dans ces conditions l'oscillation laser s'établit généralement sur un grand nombre de modes. Dans une analyse spectroscopique à haute résolution à l'aide d'un F.P. cette structure en modes est généralement masquée par la fonction d'appareil de l'interféromètre. Si les modes sont convenablement répartis dans la largeur de la raie ou bien si un certain effet de moyenne est réalisé par le balayage dû à l'instabilité mécanique de la cavité ou par des "sauts de modes" provoqués par certaines compétitions entre modes, on obtient des raies non déplacées dont la forme (enveloppe des modes) est assez voisine de la forme Doppler. L'obtention de profils enregistrés symétriques et de mesures cohérentes et reproductibles pour différentes conditions de fonctionnement du laser peut constituer le test de validité de ce que nous venons d'affirmer. Nous aurons l'occasion de rendre compte de difficultés et d'observations propres à préciser un peu ce point.

Nous avons déjà indiqué que la faible valeur des déplacements isotopiques du néon impose pour la plupart des méthodes une séparation des sources. Pour l'expérience envisagée ici, dans laquelle les structures sont analysées avec un spectromètre extérieur à la cavité laser, la séparation des sources isotopiques a été réalisée de deux manières différentes.

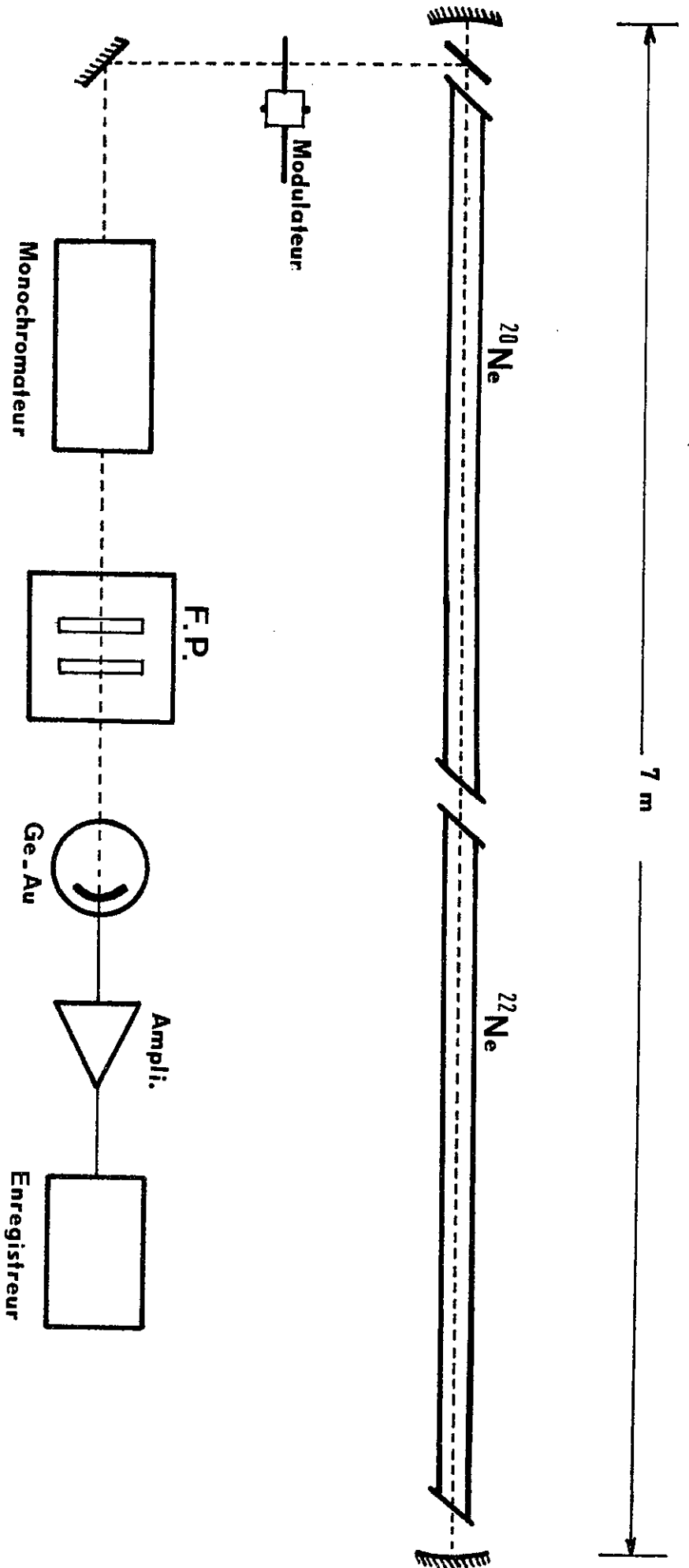
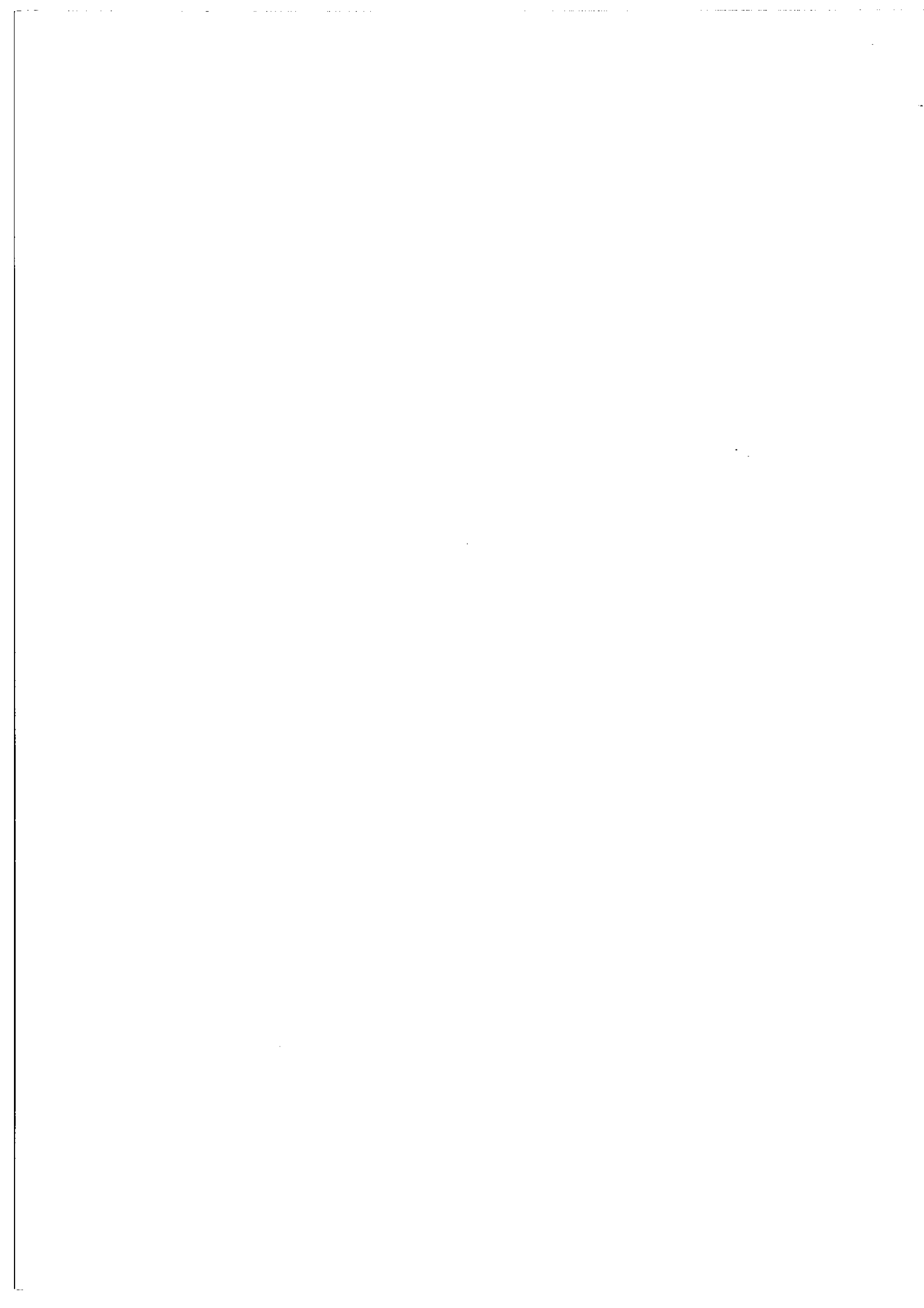


Fig.10



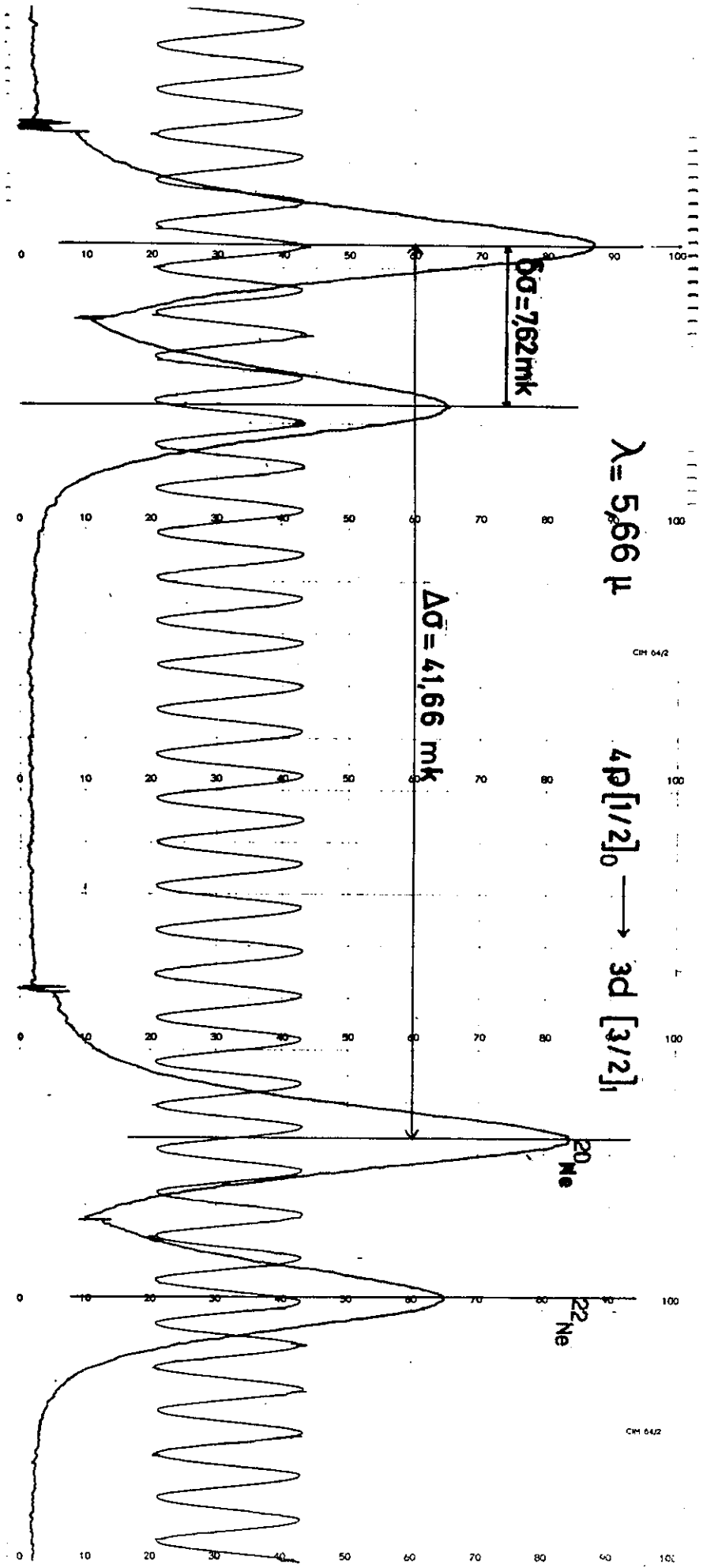
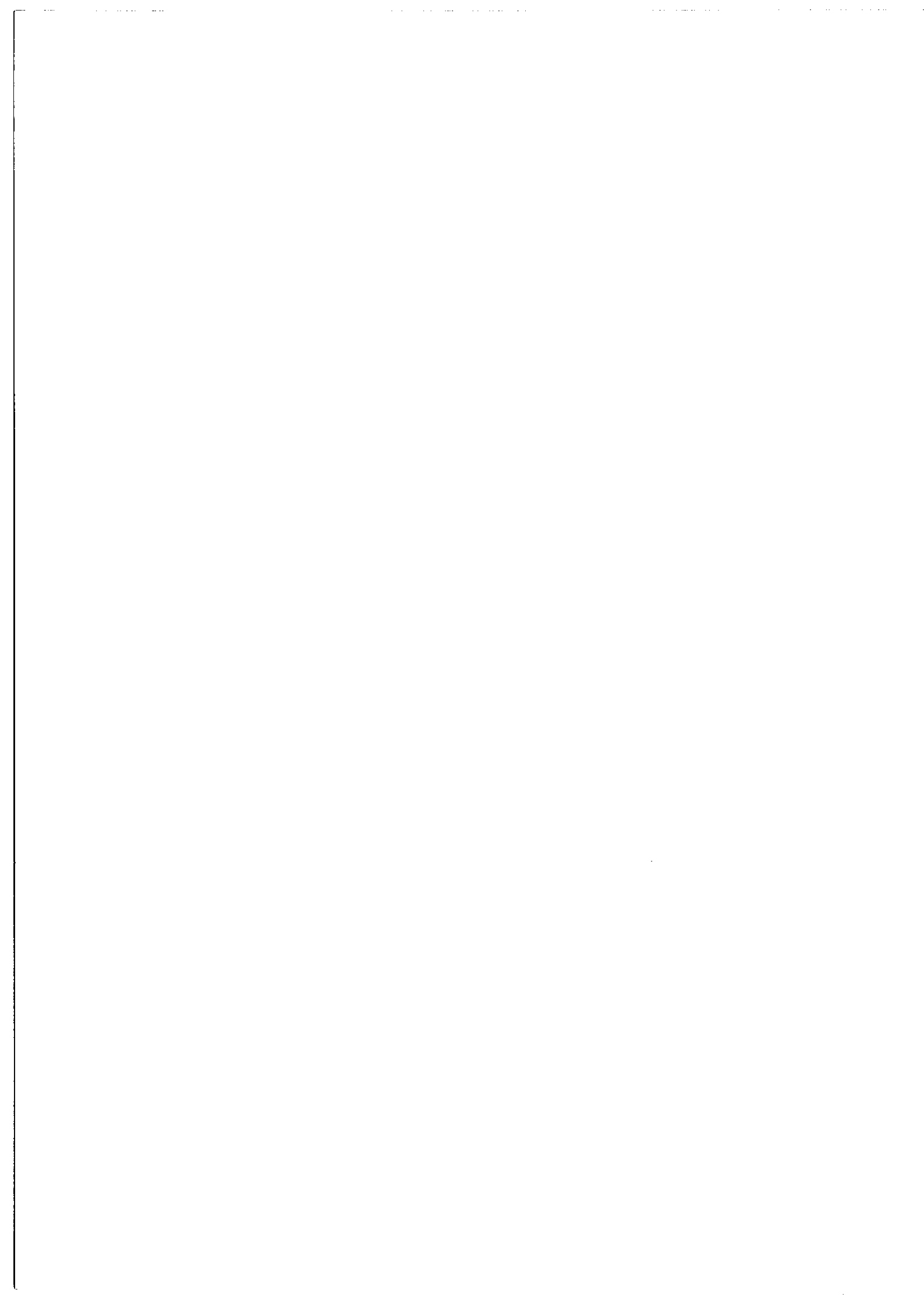


Fig. 11



(1) Méthode utilisant deux sources isotopiques dans la cavité.

a) description de la méthode, difficultés.

A l'intérieur de la cavité laser sont soigneusement alignés deux tubes de 3 m de long (fig.10); ces deux tubes, complètement indépendants, sont remplis l'un avec du Ne^{20} et l'autre avec du Ne^{22} ($p = 0,3$ à $0,5$ torr). Ces tubes sont excités alternativement ($i = 150$ à 200 mA) et on fait un enregistrement continu de la composante due à l'un des isotopes puis de celle due à l'autre isotope (fig.11). Quand le déplacement isotopique est très petit, il faut parfois enregistrer successivement l'ordre k pour l'isotope 1, puis l'ordre $(k+1)$ pour l'isotope 2, puis l'ordre $(k+2)$ pour l'isotope 1,

L'appareil analyseur est un Fabry-Perot dans lequel on effectue un balayage par pression à l'aide d'une pompe à doigts; les enregistrements sont étalonnés avec les franges d'un réfractomètre dont un des bras est à la même pression que l'enceinte du F.P. et dont l'autre bras est à une pression fixe [35].

Des essais effectués en introduisant le même isotope à la même pression dans les deux tubes ont mis en évidence un écart instrumental systématique important. La non coïncidence des axes géométriques de la cavité et des deux tubes entraîne probablement des différences dans la répartition de l'énergie et des modes axiaux et transversaux pour les deux tubes. L'écart instrumental a pu être considérablement réduit par l'introduction de diaphragmes à l'intérieur de la cavité, au voisinage

des miroirs et dans l'espace libre entre les deux tubes. Dans ces conditions, l'erreur n'excède pas 0,05 mK. Cette erreur systématique est d'ailleurs partiellement éliminée par inversion des isotopes dans les deux tubes si on prend pour valeur des déplacements la moyenne des valeurs ainsi obtenues.

Des difficultés supplémentaires (non reproductibilité des mesures) rencontrées lors de l'étude des deux raies très proches $\lambda = 3,3911\mu$ et $\lambda = 3,3922\mu$ séparées par un monochromateur très résolvant. [$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = 60.000$] ont conduit J.F. LESPRIIT [69] à examiner la structure en modes de ces raies et l'influence des diaphragmes sur cette structure. A l'aide d'un interféromètre constitué par deux miroirs sphériques (pouvoir réflecteur à $3\mu = 95\%$) de 1,25 m de rayon de courbure et distants de 62,5 cm ($\Delta\sigma = 8$ mK) suivi d'une photodiode on peut, soit observer les modes du laser à l'oscilloscope (balayage rapide de l'analyseur assuré par une céramique commandée par une tension en dent de scie), soit enregistrer le signal obtenu (balayage lent assuré par un système pneumatique analogue à celui du A-III-2°). Les enregistrements (fig.12) montrent que le laser peut osciller soit sur un seul mode, soit en multimode; dans ce dernier cas, l'enveloppe des modes est semblable au profil que l'on peut attendre de l'émission spontanée. Il est remarquable de constater que les fréquences des différents modes ne varient que très lentement, que pratiquement ce fonctionnement multimode stable ne s'obtient qu'avec des diaphragmes étroits créant des pertes importantes, et que le blocage sur un seul mode demande un diaphragme plus grand. Comme la structure en mode ne varie que très peu

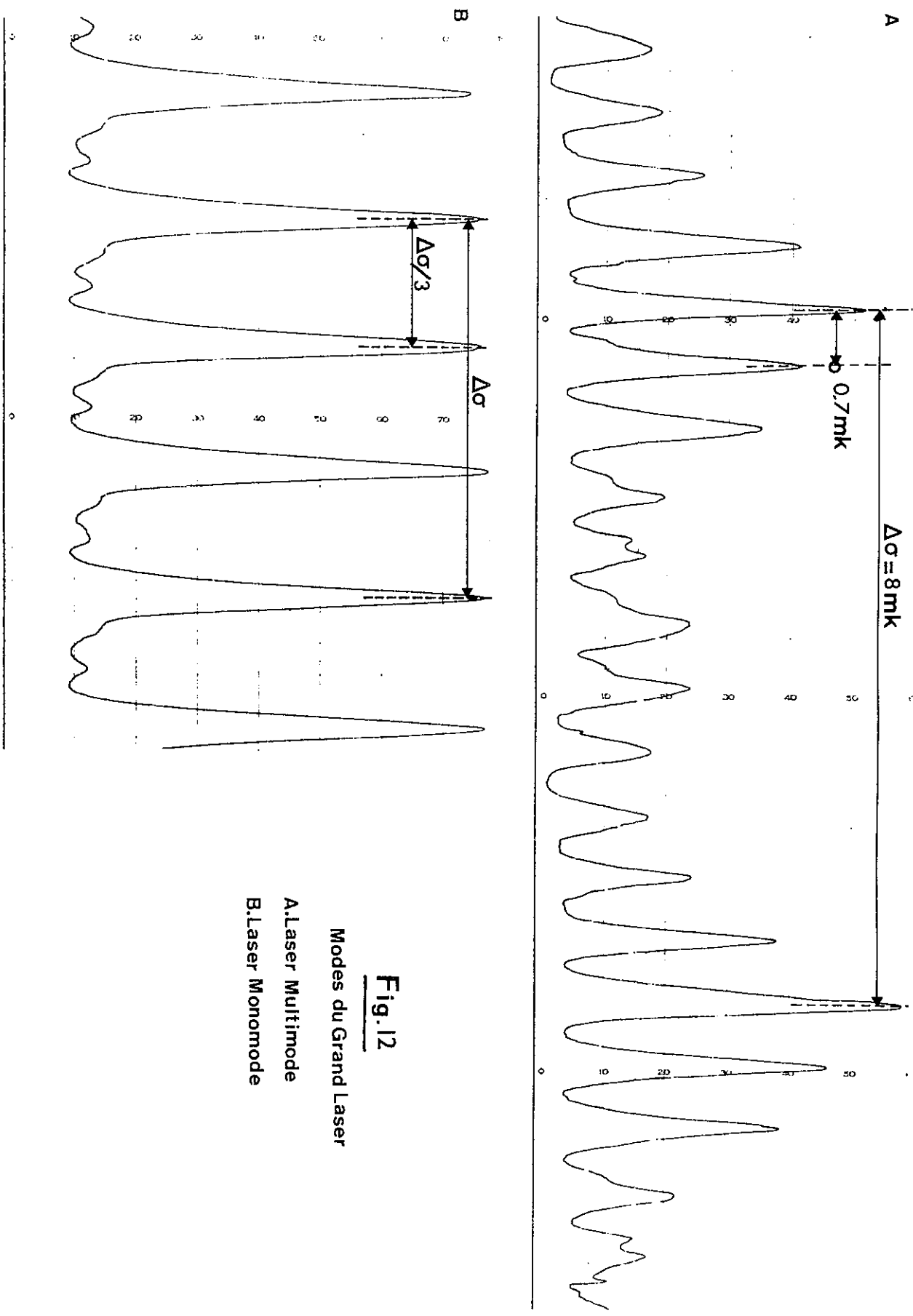
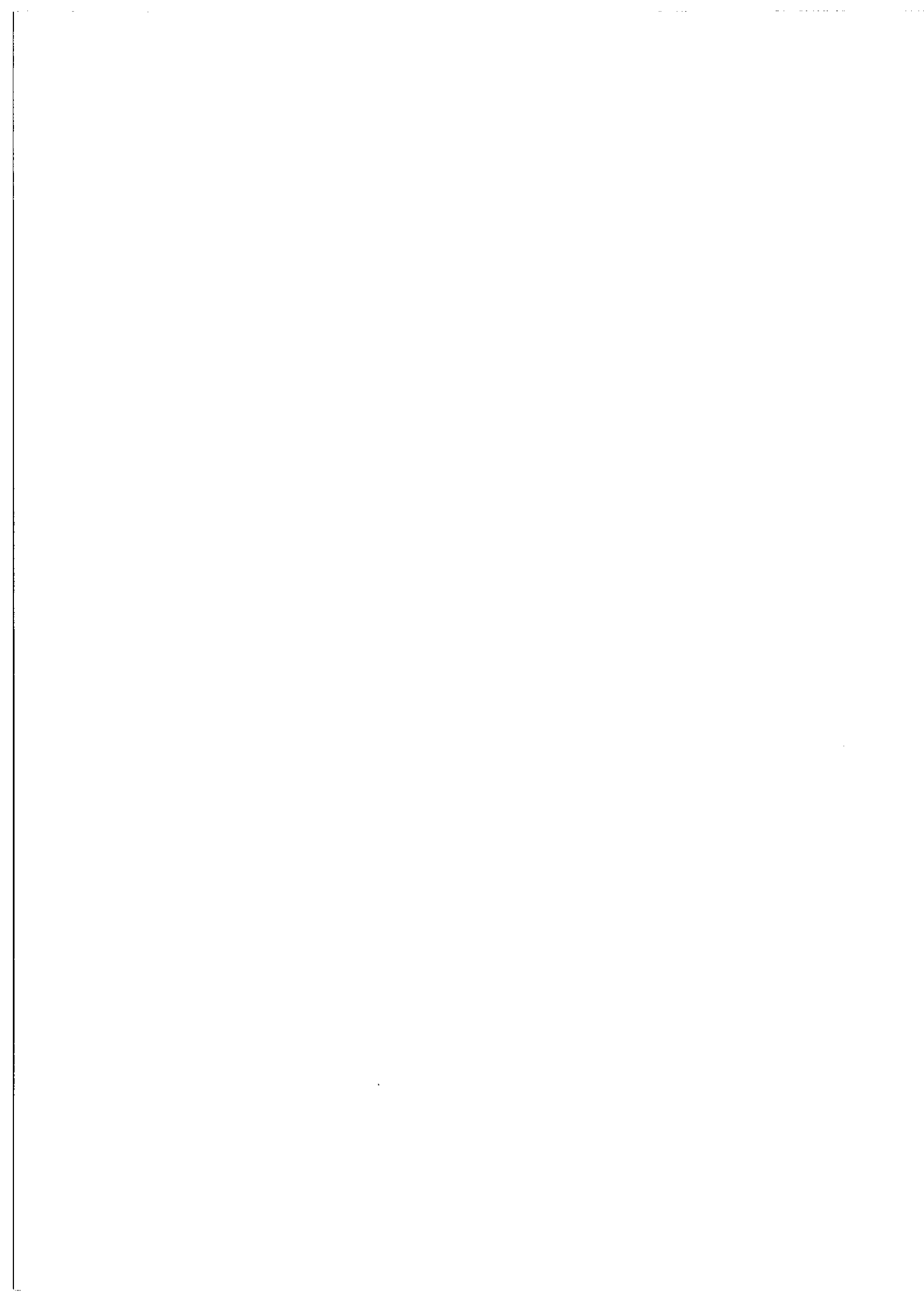


Fig. 12

Modes du Grand Laser

A. Laser Multimode

B. Laser Monomode



au cours de l'enregistrement d'un ordre, la position des modes par rapport au centre de gravité influe légèrement sur la position de la raie enregistrée. Pour éliminer les erreurs aléatoires correspondantes il faudrait faire une moyenne sur un grand nombre d'ordres. Cette moyenne peut être approximativement réalisée en déplaçant rapidement un des miroirs du laser à l'aide d'une céramique, à condition d'ajuster convenablement les fréquences et amplitudes de balayage. Le résultat de ce "mélange" des modes peut être contrôlé à l'aide de l'analyseur de modes.

b) résultats, précision des mesures.

Les déplacements isotopiques de 8 raies lasers ont pu être mesurés (Tableau 3). L'incertitude sur les mesures est une estimation qui tient compte de l'incertitude sur la valeur moyenne de l'écart instrumental ($0,05 \pm 0,03$ mK), de la dispersion des mesures (au maximum $0,04$ mK) et enfin de l'erreur pouvant résulter, malgré les précautions prises, de différences de pression entre les deux tubes.

Il faut noter que 6 de ces déplacements isotopiques ont été également mesurés par la méthode décrite au A-III et que l'accord entre les deux séries de mesures est excellent (sauf pour $\lambda = 7,65\mu$).

| λ (μ) | Classification * | $\lambda_{\text{mesuré}}$ (mK) | λ_{Bohr} (mK) | $\lambda_{\text{résiduel}}$ (mK) |
|------------------------|---|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 3,391 | 5s' [1/2] ₁ → 4p' [1/2] ₁ | 2,79 ± 0,15 | 7,30 | -4,51 ± 0,15 |
| 3,392 | 5s' [1/2] ₁ → 4p' [3/2] ₂ | 2,90 ± 0,20 | 7,30 | -4,40 ± 0,20 |
| 5,171 | 5d' [5/2] ₂ → 5p' [3/2] ₁ | 7,06 ± 0,10 | 4,79 | 2,27 ± 0,10 |
| 5,405 | 4p* [1/2] ₀ → 3d' [3/2] ₁ | 5,88 ± 0,10 | 4,58 | 1,30 ± 0,10 |
| 5,667 | 4p [1/2] ₀ → 3d [3/2] ₁ | 7,62 ± 0,10 | 4,37 | 3,25 ± 0,10 |
| 7,651 | 4p [5/2] ₂ → 3d [7/2] ₃ | 5,10 ± 0,10 | 3,24 | 1,86 ± 0,10 |
| 7,702 | 4p' [3/2] ₂ → 3d' [5/2] ₃ | 4,81 ± 0,10 | 3,21 | 1,60 ± 0,10 |
| 8,062 | 4p [5/2] ₃ → 3d [7/2] ₄ | 4,81 ± 0,10 | 3,07 | 1,74 ± 0,10 |

* Notation de Racah

Tableau 3

(2°) Méthode utilisant une seule source isotopique dans la cavité.

Une partie de l'interprétation théorique envisagée consistant en une étude paramétrique des déplacements isotopiques des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$, des informations supplémentaires sur ces configurations seront très utiles.

De telles informations peuvent s'obtenir à partir de raies du type $2p^5 5s \rightarrow 2p^5 4p$ ayant même niveau supérieur; ce sont précisément les raies pour lesquelles nous n'avons pas pu obtenir de mesures par la méthode du A-III.

Les raies intéressantes sont en général faibles et sont toutes en compétition avec des raies intenses; elles sont plus faciles à obtenir avec un tube à décharge de 6 m de long qu'avec le montage du A-IV-1°.

Malheureusement, la faible valeur de l'écart isotopique ($\simeq 3$ mK) interdit de travailler avec un mélange $Ne^{20} - Ne^{22}$. On introduit donc successivement les deux isotopes dans le tube et on fait un enregistrement pour chaque isotope avec un F.P. à balayage par pression. Les variations de différence de marche sont étalonnées à l'aide des franges d'un réfractomètre; le point à pression nulle (vide limite d'une pompe primaire) constitue l'origine commune à tous les enregistrements (fig.13). On mesure donc successivement $(\sigma_{Ne^{20}} - \sigma_o)$ puis $(\sigma_{Ne^{22}} - \sigma_o)$ avec $\sigma_o = \frac{k}{2n_o e}$ (e = épaisseur de l'étalon, n_o = indice de réfraction pour la pression de référence, k = ordre d'interférence).

Cette méthode, utilisée auparavant pour le couple $He^3 - He^4$, avait permis de déterminer pour la raie laser $\lambda = 8,53\mu$ la valeur du déplacement isotopique soit: $(80,1 \pm 1)mK$ [20].

$\lambda = 3,33 \mu$

$\left[5s \cdot [1/2]_1 \longrightarrow 4p \cdot [3/2]_1 \right]$

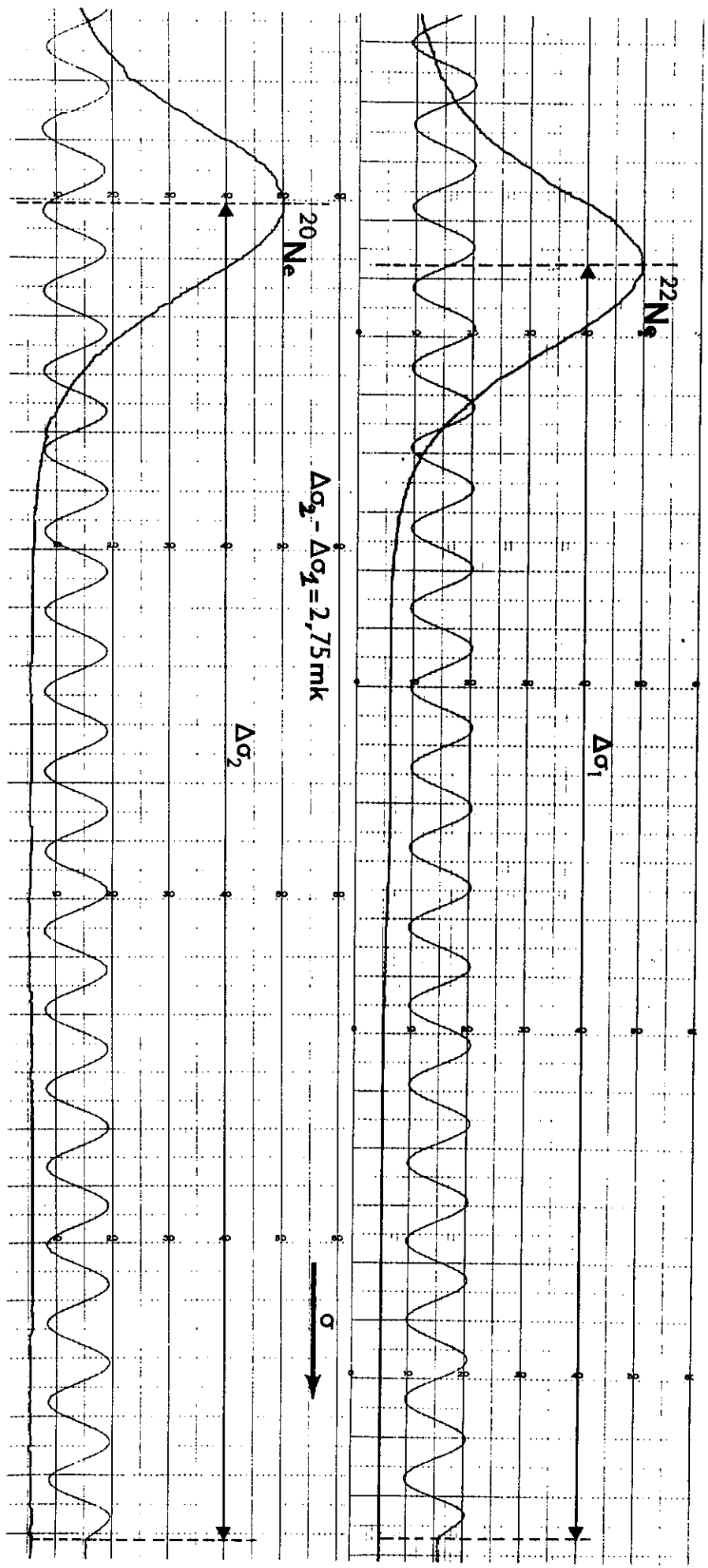
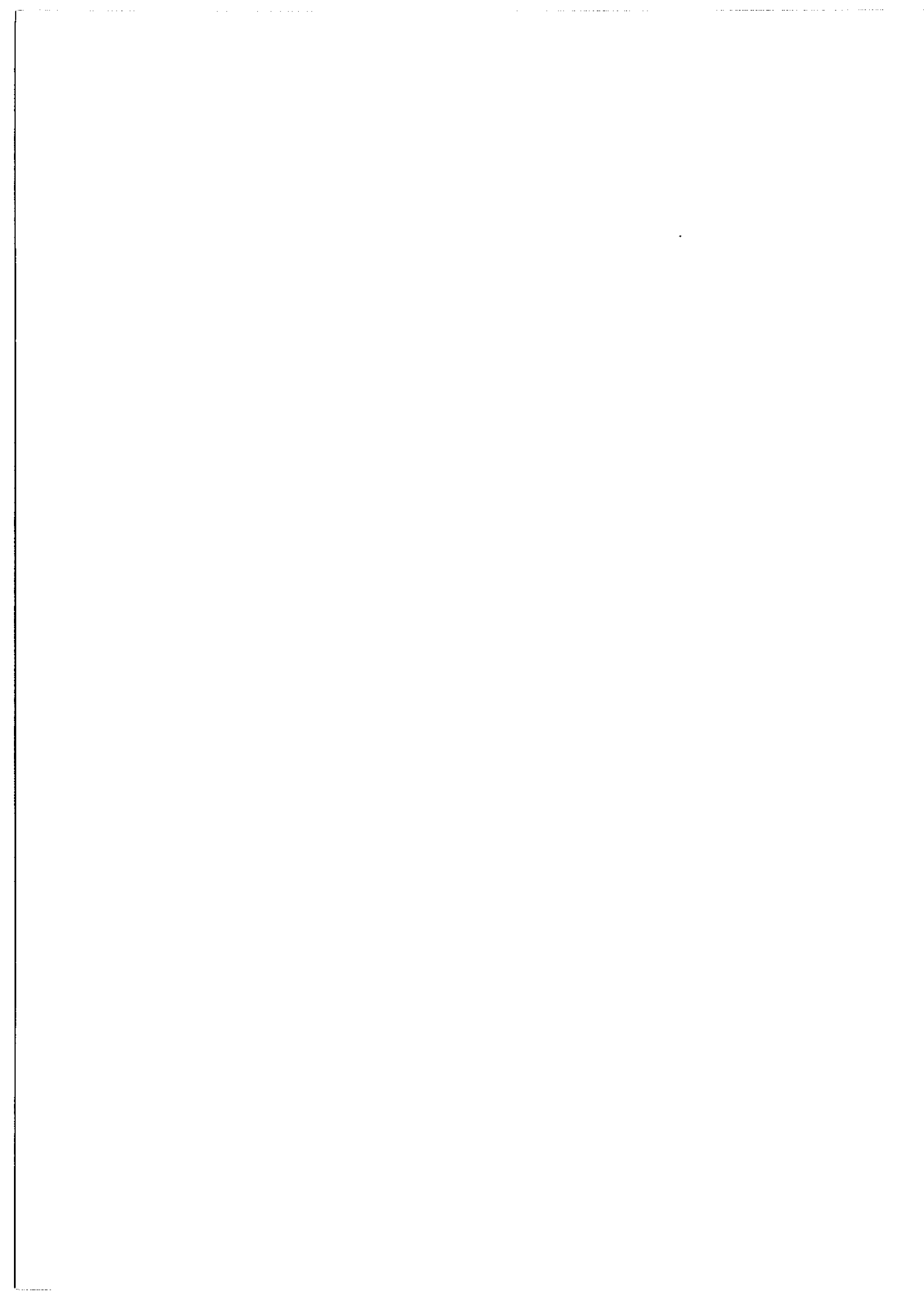


Fig.13



Dans le néon la précision souhaitable pour une étude théorique ultérieure (0,2 mK) impose pour chacun des isotopes un repérage de la position de la raie à mieux de 0,1 mK près; nous allons voir que, pour différentes raisons, une telle précision est difficile à obtenir.

La précision de la méthode est en particulier très vite dégradée par les variations thermiques d'épaisseur de l'étalon. L'expérience nous a montré que les cales en invar dont nous disposions avaient un coefficient de dilatation ($k = 10^{-6}$) trop important.

$$\left| \frac{\delta\sigma}{\sigma} \right| = \left| \frac{\delta e}{e} \right| = 10^{-6} |\delta T| \quad \begin{array}{l} \sigma = 3000 \text{ K} \rightarrow |\delta T| \simeq 0,03^\circ\text{C} \\ \delta\sigma = 0,1 \text{ mK} \end{array}$$

Plutôt que de stabiliser la température à quelques centièmes de degré près nous avons préféré utiliser des cales en Cervit, matériau à très faible coefficient de dilatation ($k = 0,15 \times 10^{-6}$). La stabilisation de température nécessaire (0,2°C) est alors plus facile à obtenir.

Nous avons également, comme dans l'expérience précédente, utilisé des diaphragmes dans la cavité et déplacé rapidement un des miroirs du laser avec une céramique, de manière à obtenir une enveloppe correcte pour les modes.

Malgré toutes ces précautions et malgré de nombreux essais, nous n'avons pu mesurer de manière satisfaisante que l'écart isotopique des deux raies $\lambda = 3,31\mu$ et $\lambda = 3,33\mu$. Les mesures pour les autres raies présentent des écarts statistiques bien trop grands pour être liés à des variations de température.

Le tableau 4 donne les deux déplacements isotopiques mesurés.

| λ (μ) | Classification | $\delta\sigma$ mesuré (mK) | $\delta\sigma$ Bohr (mK) | $\delta\sigma$ résiduel (mK) |
|---------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 3,318 | $5s [3/2]_1 \rightarrow 4p [5/2]_2$ | $2,90 \pm 0,20$ | 7,46 | $-4,56 \pm 0,20$ |
| 3,334 | $5s' [1/2]_1 \rightarrow 4p' [3/2]_1$ | $2,75 \pm 0,20$ | 7,43 | $-4,68 \pm 0,20$ |

Tableau 4.

A - V - Bilan de l'étude expérimentale.

Nous pouvons maintenant dresser un bilan des résultats expérimentaux nouveaux obtenus.

Au total les déplacements isotopiques de 19 raies infrarouges ont été mesurés avec grande précision par l'une ou l'autre des méthodes mises en oeuvre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

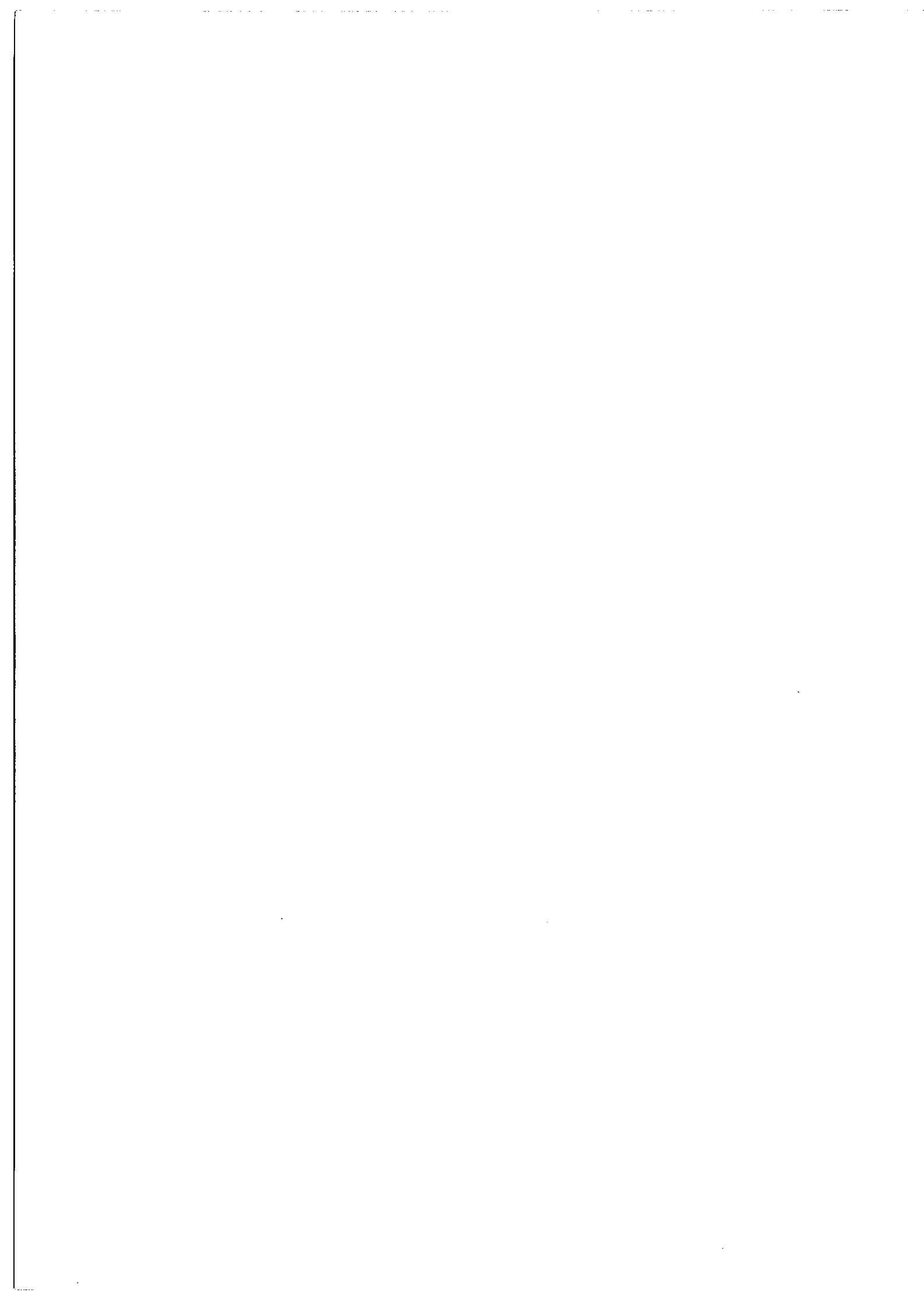
On peut noter que la valeur obtenue pour $\lambda = 3,3922\mu$ est très différente des valeurs obtenues précédemment (tableau 1).

Nos résultats ne permettent pas d'obtenir directement des informations exploitables sur les niveaux des configurations. On peut toutefois ajouter aux relations du A-III-4° les écarts suivants:

$$\delta\sigma(4p'[1/2]_1) - \delta\sigma(4p'[3/2]_2) = (0,04 \pm 0,20)\text{mK}$$

$$\delta\sigma(4p'[3/2]_1) - \delta\sigma(4p'[3/2]_2) = (0,21 \pm 0,25)\text{mK}$$

Pour l'ensemble des deux configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$ nous disposons de 14 valeurs expérimentales; une étude paramétrique des déplacements isotopiques de l'ensemble des deux configurations est possible et a été réalisée. Les résultats de cette étude seront donnés au chapitre B où sont regroupés tous les aspects théoriques de notre travail.

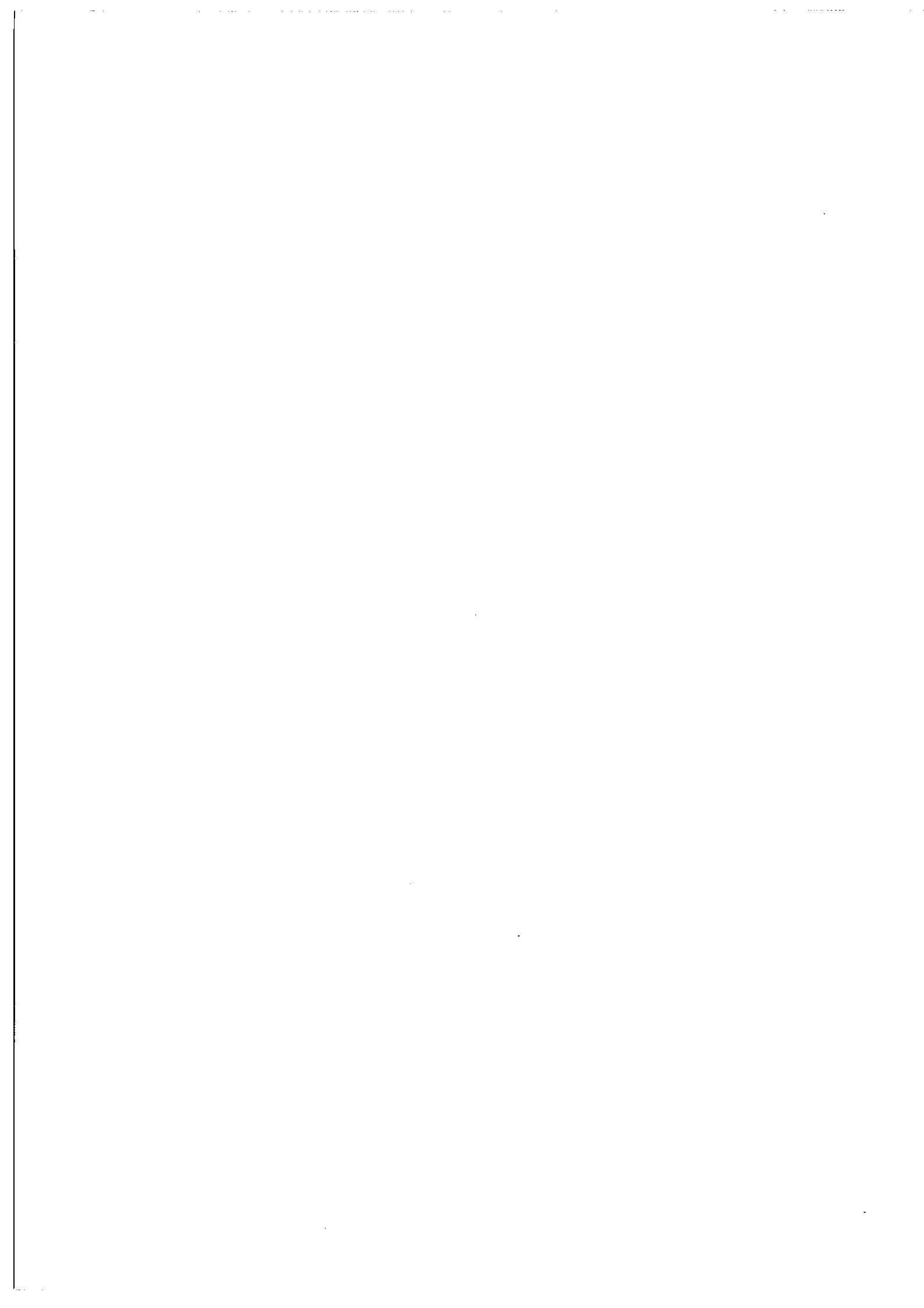


| λ (μ) | Classification | $\delta\sigma$ mK | $(\delta\sigma - \delta\sigma_{\text{Bohr}})$ mK | Méthode |
|-----------------------------|--|----------------------------|--|---------------|
| 3,318 _a | 5s [3/2] ₁ → 4p [5/2] ₂ | 2,90 ± 0,20 | -4,56 ± 0,20 | IV 2°) |
| 3,334 _a | 5s' [1/2] ₁ → 4p' [3/2] ₁ | 2,75 ± 0,20 | -4,68 ± 0,20 | IV 2°) |
| 3,391 _a | 5s' [1/2] ₁ → 4p' [1/2] ₁ | 2,79 ± 0,15 | -4,51 ± 0,15 | IV 1°) |
| 3,392 _a | 5s' [1/2] ₁ → 4p' [3/2] ₂ | 2,83 ± 0,05 2,90 ± 0,20 | -4,47 ± 0,05 -4,40 ± 0,20 | III IV 1°) |
| 3,775 _b | 4p' [1/2] ₀ → 3d [3/2] ₁ | 9,72 ± 0,05 | 3,16 ± 0,05 | III |
| 5,171 _b | 5d' [5/2] ₂₂ → 5p' [3/2] ₁ | 7,06 ± 0,10 | 2,27 ± 0,10 | IV 1°) |
| 5,326 _b | { 5d [5/2] ₂ → 5p [3/2] ₂ 5d [3/2] ₁ → 5p [3/2] ₁ } | 6,93 ± 0,06 | 2,28 ± 0,10 | III |
| 5,405 _b | 4p' [1/2] ₀ → 3d' [3/2] ₁ | 5,86 ± 0,02 5,88 ± 0,10 | 1,28 ± 0,02 1,30 ± 0,10 | III IV 1°) |
| 5,667 _b 5,667 | 4p [1/2] ₀ → 3d [3/2] ₁ | 7,62 ± 0,05 7,62 ± 0,10 | 3,25 ± 0,05 3,25 ± 0,10 | III IV 1°) |
| 5,777 _a | 5p [5/2] ₃ → 5s [3/2] ₂ | 6,65 ± 0,07 | 2,37 ± 0,07 | III |
| 5,958 _a | 5p [5/2] ₂ → 5s [3/2] ₁ | 7,73 ± 0,07 | 3,58 ± 0,07 | III |
| 6,988 _b | 4p [3/2] ₂ → 3d [3/2] ₂ | 4,93 ± 0,03 | 1,39 ± 0,03 | III |
| 7,480 _b | 4p [3/2] ₂ → 3d [5/2] ₃ | 4,67 ± 0,03 | 1,36 ± 0,03 | III |
| 7,616 _b | 4p [3/2] ₁ → 3d [5/2] ₂ | 4,95 ± 0,02 | 1,70 ± 0,02 | III |
| 7,651 _b | 4p [5/2] ₂ → 3d [7/2] ₃ | 4,93 ± 0,03 5,10 ± 0,10 | 1,69 ± 0,03 1,86 ± 0,10 | III IV 1°) |
| 7,702 _b | 4p' [3/2] ₂ → 3d' [5/2] ₃ | 4,79 ± 0,03 4,81 ± 0,10 | 1,58 ± 0,03 1,60 ± 0,10 | III IV 1°) |
| 7,766 _b | 4p' [1/2] ₁ → 3d' [3/2] ₂₂ | 4,82 ± 0,05 | 1,63 ± 0,05 | III |
| 8,009 _b | 4p' [3/2] ₁ → 3d' [5/2] ₂ | 4,86 ± 0,04 | 1,77 ± 0,04 | III |
| 8,062 _b | 4p [5/2] ₃ → 3d [7/2] ₄ | 4,91 ± 0,02 4,81 ± 0,10 | 1,84 ± 0,04 1,74 ± 0,10 | III IV 1°) |

a laser fonctionnant avec du Ne

b laser fonctionnant avec un mélange HeNe

Tableau 5



Chapitre B

ETUDE THEORIQUE DU DEPLACEMENT

ISOTOPIQUE DU NEON

B - I - Rappels théoriques sur le déplacement isotopique.

Pour interpréter les déplacements isotopiques mesurés en spectroscopie optique on distingue généralement trois effets: l'effet de masse normal (ou effet de Bohr), l'effet de masse spécifique et l'effet de volume.

Nous allons rappeler dans ce début de chapitre les principales propriétés des opérateurs d'énergie correspondant à ces trois contributions au déplacement isotopique; nous introduirons également brièvement les corrections relativistes au déplacement de masse.

Remarque: Dans ce chapitre et dans les chapitres suivants, lorsqu'un seul isotope est considéré, l'expression "déplacement isotopique" désigne l'écart en énergie entre l'atome réel et l'atome dont le noyau est supposé infiniment lourd et ponctuel.

(1°) Déplacement isotopique de masse.

L'effet isotopique de masse tire son origine du fait que le noyau n'est pas rigoureusement le centre de masse de l'atome et apporte un terme d'énergie cinétique supplémentaire au hamiltonien.

On obtient l'opérateur du déplacement isotopique de masse après avoir séparé le mouvement du centre de masse de l'atome libre du mouvement des particules autour du centre de masse:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right)^2 \quad (\vec{p}_i \text{ est la quantité de mouvement de}$$

l'électron i et M est la masse du noyau).

On écrit: $\mathcal{M} = \frac{1}{2M} \sum_i (\vec{p}_i)^2 + \frac{1}{M} \sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j = \mathcal{N} + \Sigma$

\mathcal{N} correspond à l'effet de masse normal et Σ à l'effet de masse spécifique.

a) effet de masse normal.

L'évaluation de cet effet est, dans une première approximation, triviale. Considérons le hamiltonien le plus simple avec noyau infiniment lourd:

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_i (\vec{p}_i)^2 - Ze^2 \sum_i \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j} \frac{-1}{r_{ij}}$$

$$H'_0 = H_0 + \mathcal{N} = \frac{1}{2\mu} \sum_i (\vec{p}_i)^2 - Ze^2 \sum_i \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

où μ est la "masse réduite" telle que: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$.

L'énergie potentielle est une fonction homogène de degré (-1) des coordonnées d'espace; HUGUES et ECKART [36] ont montré que, dans ces conditions, l'addition du terme d'effet de masse normal revient à remplacer la masse m de l'électron par la masse réduite μ . La fonction d'onde de l'atome vrai se déduit alors exactement de celle de l'atome à noyau infiniment lourd par la transformation: $\vec{r} \rightarrow \frac{\mu}{m} \vec{r}$; la transformation correspondante pour les énergies propres est: $E_0 \rightarrow \frac{\mu}{m} E_0$.

On peut encore appliquer cette méthode dans le cas où le hamiltonien H de l'atome comporte un terme d'interaction spin-orbite Λ [37]. (si Λ représente seulement le terme en r^{-3})

$$H = H_0 + \Lambda \rightarrow H' = H_0 + \Lambda + \mathcal{P}$$

$$E \rightarrow \frac{\mu_B}{m} E$$

On en déduit que si l'énergie expérimentale du niveau est $E_{\text{exp.}}$, le déplacement isotopique normale vaut: $\delta\Sigma_n = \frac{-m}{M} E_{\text{exp.}}$

b) effet de masse spécifique.

L'opérateur correspondant à cet effet est $\Sigma = \frac{1}{M} \sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$. Cet opérateur commute avec S_z , S^2 , L_z , L^2 , J_z et J^2 ; ses éléments de matrice sont donc diagonaux par rapport à M_S/M_L , L/M_J et J .

VINTI [40] a montré que les éléments de matrice de Σ_S s'expriment comme une combinaison linéaire de carrés et de doubles produits d'intégrales radiales $J(n, l; n', l-1)$

$$J(n, l; n', l-1) = \int_0^\infty R(n, l) \left[\frac{dR(n', l-1)}{dr} - \frac{l-1}{r} R(n', l-1) \right] r^2 dr$$

$R(n, l)$ est la partie radiale de la fonction d'onde de l'électron normalisée par $\int_0^\infty [R(n, l)]^2 r^2 dr = 1$; $J(n, l; n', l-1)$ est considérée comme un nombre pur, l'unité de longueur étant le "rayon de Bohr" $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

STONE a indiqué dans un article de 1959 [37] la correspondance, pour des états configurationnels (c'est à dire pour des états bâtis sur une ou plusieurs configurations d'un modèle à champ central [41]), entre les éléments de matrice de Σ et ceux de l'énergie électrostatique G

$$G = \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{\substack{k, i, j \\ i > j}} e^2 \frac{r_{ij}^k}{r_{ij}^{k+1}} C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}$$

Explicitée sous une forme commode [63], cette correspondance est la suivante: si l'élément de matrice $\langle \Psi | G | \Psi' \rangle$ de l'énergie électrostatique entre deux états configurationnels Ψ et Ψ' contient, dans son développement littéral, des termes de la forme:

$t = \alpha R^1(nl, n'l'; n''l'', n'''l'''-1)$, l'expression littérale de l'élément de matrice $\langle \Psi | \Sigma | \Psi' \rangle$ est simplement la somme des termes $t' =$

$$t' = \alpha \frac{2m}{M} R_y J(n, l; n'', l-1) J(n', l'; n''', l'-1) \times (-)^x$$

correspondant chacun à l'un des termes t . La quantité x est égale à $\frac{1}{2}(l_a + l_b - l_c - l_d)$ si le terme provient de l'interaction électrostatique des groupes biélectroniques $l_a l_b$ et $l_c l_d$; R_y désigne le rydberg $\frac{me^4}{4\pi^2 \hbar^2 c}$ et vaut $109737,4 \text{ cm}^{-1}$.

Ce résultat peut être obtenu très simplement par application du théorème de Wigner-Eckart aux deux opérateurs tensoriels

$$\sum_{i > j} e^2 \frac{r_{ij}^k}{r_{ij}^{k+1}} C_i^{(1)} \cdot C_j^{(1)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{M} \sum_{i > j} p_i^{(1)} \cdot p_j^{(1)} \quad [4]$$

Une étude paramétrique des énergies [41] fournit notamment l'expression de l'énergie E_i d'un niveau i en fonction des intégrales de Slater F^k, G^k et éventuellement R^k (dans le cas d'interaction de configurations proches) et des constantes de couplage spin orbite ζ_{nl} . On obtiendra donc, à partir d'une telle étude, l'expression littérale du déplacement isotopique σ_i du niveau i même dans le cas où l'interaction de configuration n'est pas négligeable [42].

On peut déduire de ce qui précède quelques propriétés de l'effet

spécifique Σ :

- + Quand il n'y a pas de mélange de configurations σ_i est une combinaison linéaire de carrés $J^2(n, l; n', l-1)$
- + La contribution moyenne pour une configuration de tout couple de sous-couches complètes ou incomplètes $n\ell^N$ et $n'\ell-1^{N'}$ est déduite de la quantité correspondante pour l'énergie électrostatique [43] et vaut donc:

$$-\left(\frac{2m}{M}\right)R_y \times 2\ell \left(\frac{N}{4\ell+2}\right) \left(\frac{N'}{4\ell-2}\right) J^2(n, l; n', l-1)$$

- + Le déplacement isotopique spécifique est le même pour tous les niveaux d'une configuration si l'énergie électrostatique ne dépend d'aucune intégrale G^1 entre électrons de sous-couches incomplètes; c'est à dire s'il n'y a pas au moins deux sous-couches incomplètes dont les nombres quantiques orbitaux diffèrent de 1 (exemple: $1s^2 2s^2 2p^5 np$).

(2°) Déplacement isotopique de volume.

L'effet de volume tire son origine du fait que le potentiel dû au noyau n'est pas coulombien dans tout l'espace et est différent d'un isotope à l'autre.

Pour faire une théorie correcte de cet effet, il faut connaître avec précision la répartition des charges nucléaires et il faut considérer l'électron comme relativiste à l'intérieur et à proximité immédiate du noyau.

Ce problème difficile a été étudié par de nombreux auteurs; nous

signalerons seulement les premiers traitements par RACAH [44] et par ROSENTHAL et BREIT [45], l'ouvrage de KOPFERMANN [46] et un article plus récents de STACEY [47] sur l'ensemble du sujet.

Pour l'atome de néon, qui est très léger ($Z=10$, isotopes pairs étudiés: $M=20$ et 22), le déplacement de volume devrait être très faible; nous allons néanmoins l'évaluer.

Si on ne tient compte que de l'effet des électrons s, on écrit le déplacement isotopique de volume sous la forme $V = \alpha(A)x|\Psi(o)|^2$ [48]. $\alpha(A)$ est une quantité purement nucléaire et $|\Psi(o)|^2$ est la densité de probabilité totale des électrons s en $r=0$. Si la configuration comporte a_n électrons ns et si Ψ_{ns} est la fonction d'onde d'un de ces électrons:

$$|\Psi(o)|^2 = \sum_n a_n |\Psi_{ns}(o)|^2$$

On peut évaluer $|\Psi(o)|^2$ dès que l'on dispose de fonctions radiales pour les électrons. Des calculs Hartree-Fock nous ont fourni les fonctions d'ondes nécessaires pour dresser le tableau 6.

| Configuration | Terme | $4\pi \Psi(o) ^2$ (unités atomiques) |
|---------------|-----------------|--------------------------------------|
| $2p^5 3s$ | $3P$ | 7824,950 |
| $2p^5 3s$ | $1P$ | 7824,174 |
| $2p^5 3p$ | $3D$ | 7818,554 |
| $2p^5 3p$ | $3P$ (ou $1P$) | 7818,537 |
| $2p^5 3p$ | $3S$ | 7818,591 |
| $2p^5 3p$ | $1D$ | 7818,535 |
| $2p^5 3d$ | $3D$ | 7818,975 |
| $2p^5 3d$ | $1P$ | 7818,959 |
| $2p^5 3d$ | C.G. | 7818,945 |
| $2p^5 4p$ | C.G. | 7818,805 |
| $2p^5 5s$ | C.G. | 7819,499 |

Tableau 6

Pour les termes notés C.G. le calcul HF a été effectué en prenant pour expression littérale de l'énergie du centre l'énergie E celle de l'énergie du centre de gravité de la configuration.

Pour évaluer $\alpha(A)$ nous utiliserons les résultats de HUMBACH

[48] qui écrit:

$$V = C_{th} \times \frac{\pi a_0^3 |\Psi(0)|^2}{Z} \quad (a_0 = \text{rayon de Bohr} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

$$C_{th} = F(Z) \left(\frac{2Z R_0}{a_0} \right)^{2\sigma} A^{\frac{2\sigma}{3}-1}$$

Avec $\sigma = \sqrt{k^2 - \gamma^2}$, $\gamma = \frac{Ze^2}{hc} \approx \frac{Z}{137}$, $k = (-)^{j+l+\frac{1}{2}} \left(j + \frac{1}{2} \right)$ pour un électron $\left(\frac{1}{2}, l, j \right)$ (nombre quantique de Dirac).

HUMBACH a calculé C_{th} pour un certain nombre d'éléments moyens et lourds ($Z > 30$) dans le cas où les masses des deux isotopes diffèrent de 2 ($\delta A = 2$); il a également calculé $F(Z)$ pour des éléments plus légers.

Pour le néon $\sigma = 0,997$, $F(Z) = 2,95 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; en prenant $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ on obtient $C_{th} = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

D'où $V = 0,058 \times 4\pi |\Psi(0)|^2 \text{ mK}$ si $4\pi |\Psi(0)|^2$ est exprimé en unités atomiques.

On peut calculer V pour tous les termes du tableau 6 et en déduire $\Delta V = V_1 - V_2$ pour un certain nombre de "transitions" réelles ou fictives (tableau 7).

| Terme (1) | Terme (2) | $\Delta V = V_1 - V_2$ mK | $ \Delta\sigma _{\text{exp}}$ |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $2p^5 3s \ ^3P$ | $2p^5 3s \ ^1P$ | 0,045 | 22 [6] |
| $2p^5 3p \ ^3S$ | $2p^5 3p \ ^1D$ | 0,003 * | 7 [6] * |
| $2p^5 3s \ ^1P$ | $2p^5 3p \ ^1D$ | 0,327 | 15 [6] |
| $2p^5 3d \ ^3P$ | $2p^5 3d \ ^1P$ | 0,001 | 4 (§B II) |
| $2p^5 3d \ \text{C.G.}$ | $2p^5 4p \ \text{C.G.}$ | 0,008 | 2 (§B II) |

* écarts maximaux
dans $2p^5 3p$

Tableau 7

Le tableau 7 permet de vérifier que le déplacement de volume peut effectivement être négligé dans le néon.

(3°) Corrections relativistes.

STONE a donné, dans deux articles parus en 1961 et en 1963, les expressions des opérateurs de corrections relativistes à l'effet de masse [38] [39]; on trouvera l'expression de ces opérateurs dans le tableau 9. Parmi ces opérateurs on peut considérer les deux premiers (Δ_1 et Δ_2) comme des corrections à l'effet de masse spécifique et tous les autres comme des corrections à l'effet de masse normal.

J. BAUCHE a étudié les propriétés de ces opérateurs et notamment leurs propriétés angulaires (tableau 10); il a également obtenu un certain nombre d'évaluations a priori des corrections correspondantes. On peut classer ces corrections en trois groupes; dans le modèle du champ central, les corrections à l'effet de masse spécifique sont les plus importantes; dans le modèle du champ central, les corrections à l'effet de masse normale sont les plus importantes; dans le modèle du champ central, les corrections à l'effet de masse normale sont les plus importantes.

contributions du premier groupe sont les mêmes pour tous les niveaux d'une configuration, celles du second groupe sont les mêmes pour tous les niveaux d'un terme Russell-Saunders et celles du troisième groupe varient d'un niveau à l'autre comme l'interaction spin-orbite.

Nous avons évalué ces corrections pour le couple $\text{Ne}^{20} - \text{Ne}^{22}$ dans quelques configurations qui nous intéressent, les intégrales radiales nécessaires étant calculées numériquement à partir de fonctions Hartree-Fock. Les résultats du tableau 11 montrent que les corrections du premier et du second groupe pourront être négligées par la suite; les résultats concernant les corrections du troisième groupe seront indiqués et discutés au B-III.

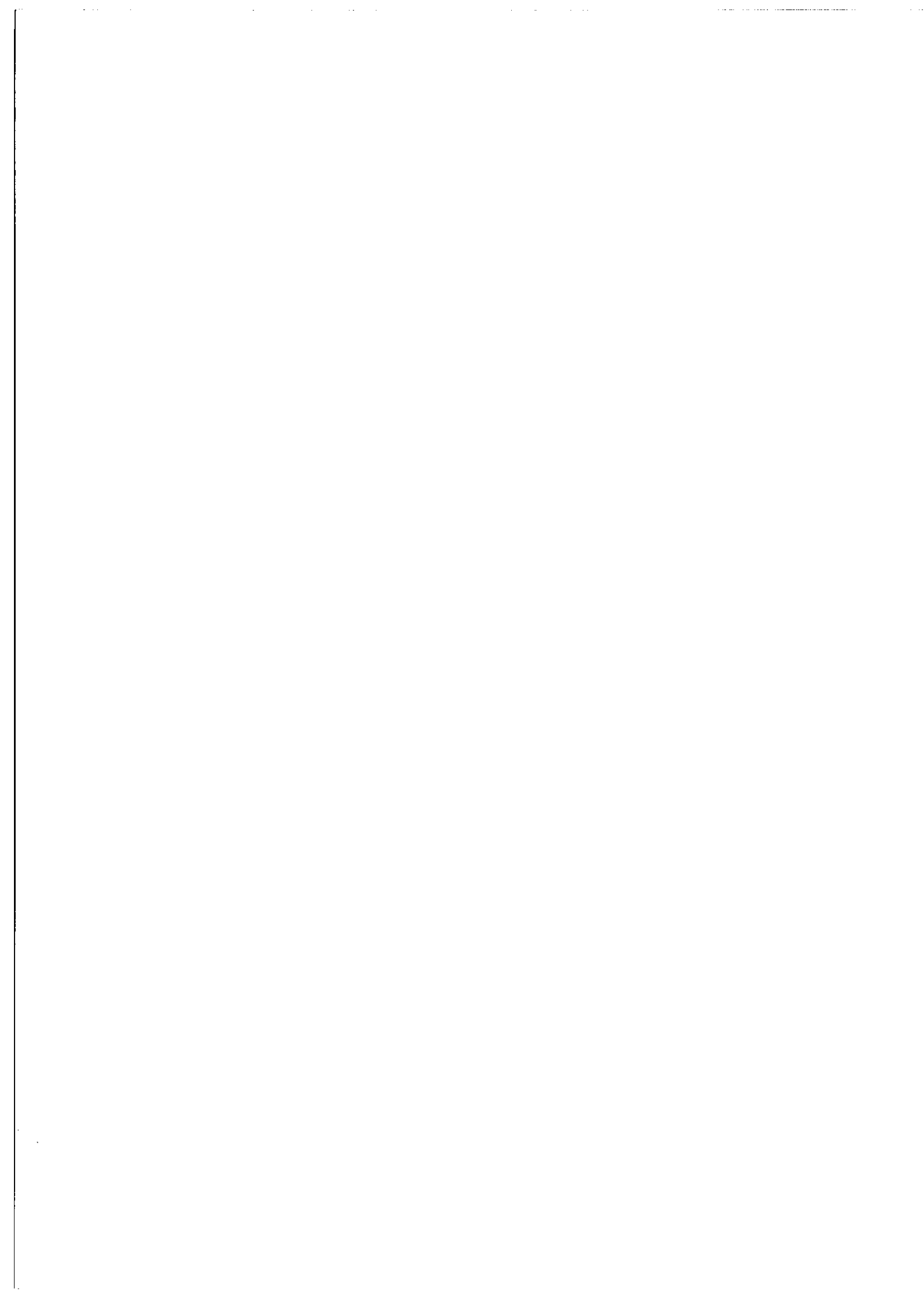


Tableau 9

Opérateurs de corrections relativistes [38] [39]

$$\Delta_1 = \sum_{k \neq l} \frac{Ze^2}{mc^2} \frac{1}{M} \frac{1}{r_k^3} \left((\vec{r}_k \wedge \vec{p}_l) \cdot \vec{s}_k \right)$$

$$\Delta_2 = - \sum_{k, l} \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_k} (\vec{p}_k \cdot \vec{p}_l) + \frac{1}{r_k} \vec{r}_k \vec{p}_k : \vec{p}_k \vec{p}_l \right]$$

$$\Delta_3 = \sum_{k > l} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_{kl}} (\vec{p}_k \cdot \vec{p}_l) + \frac{1}{r_{kl}} \vec{r}_{kl} \vec{p}_{kl} : \vec{p}_k \vec{p}_l \right]$$

$$-3 \frac{\pi m}{M} H_3 = \sum_k \frac{3}{8m^2 c^2} \frac{1}{M} \vec{p}_k^4$$

$$-2 \frac{m}{M} H_5 = - \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{M} \left[(\vec{r}_{kl} \wedge \{2(1+\mu_e) \vec{p}_l - (1+2\mu_e) \vec{p}_k\}) \cdot \vec{s}_k \right]$$

$$-2 \frac{m}{M} H_7 = - \sum_{k > l} \frac{e^2 g_{se}^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_{kl}} \vec{s}_k \cdot \vec{s}_l - 3 \frac{1}{r_{kl}} \vec{r}_{kl} \vec{r}_{kl} : \vec{s}_k \vec{s}_l \right]$$

$$-2 \frac{m}{M} H_8 = \sum_{k > l} \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 g_{se}^2}{mc^2} \frac{1}{M} \vec{s}_k \cdot \vec{s}_l \delta(\vec{r}_{kl}) \quad *$$

$$-2 \frac{m}{M} H'_9 = \sum_k \frac{Z^2 e^2 (1-2\mu_e)}{mc^2} \frac{1}{M} \delta(\vec{r}_k)$$

$$-2 \frac{m}{M} H''_9 = \sum_{k > l} \frac{2e^2 (1-2\mu_e)}{mc^2} \frac{1}{M} \delta(\vec{r}_{kl}) \quad *$$

$\vec{A} \vec{B} : \vec{C} \vec{D} \equiv \vec{A} \cdot (\vec{B} \cdot \vec{C}) \vec{D}$ (produit scalaire de dyadiques)

* S. FENEUILLE a montré que $H_8 = 2H''_9$ [49]

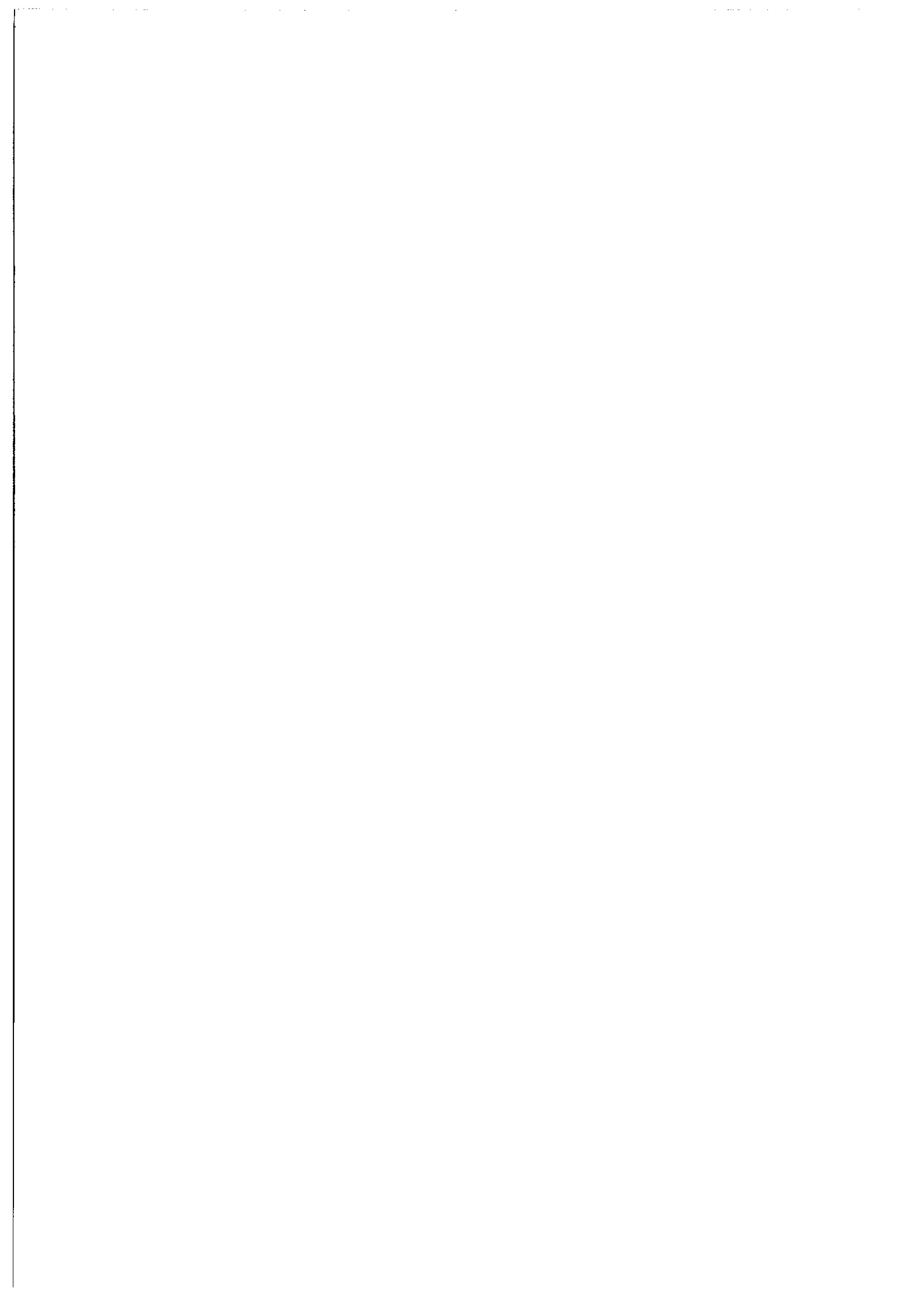


Tableau 10

Caractéristiques des opérateurs de corrections relativistes. [3]

| Correction | Dépendance angulaire | Intégrales radiales |
|---|-----------------------------------|---|
| terme en p^4 (H_3) | aucune | $\langle p^4 \rangle_{nl}, R_{nl}^2(0)$ |
| contact noyau-électrons (H_9) | aucune | $R_{nl}^2(0)$ |
| Δ_2 / monoélectronique - - - - - \ biélectronique | aucune | $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}, \int_0^\infty r \left[\frac{dR}{dr} \right]^2 dr$ |
| | $C_i^{(1)} \cdot C_j^{(1)}$ | $J(n, l; n', l-1), J'(n, l; n', l-1) *$ |
| contact entre électrons (H_9) | $C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}$ | $\int_0^\infty R_{nl}^2(r) R_{n'l'}^2(r) r^2 dr$ |
| spin-spin de contact (H_8) | $C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}$ | $\int_0^\infty R_{nl}^2(r) R_{n'l'}^2(r) r^2 dr$ |
| Δ_1 spin-autre-orbite (H_5) | $w_i^{(11)1} \cdot w_j^{(01)1}$ | $J(n, l; n', l-1), \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l-1} dr$ |
| | $w_i^{(1k+1)k} \cdot w_j^{(0k)k}$ | voir la référence [50] |
| Termes d'orbite-orbite et de spin-spin: négligeables | | |
| | (H_3) | (H_7) |

$$* J'(n, l; n', l-1) = \int_0^\infty R(n, l) \left[2 \frac{dR(n', l-1)}{dr} - \frac{l-1}{r} R(n', l-1) \right] r dr$$

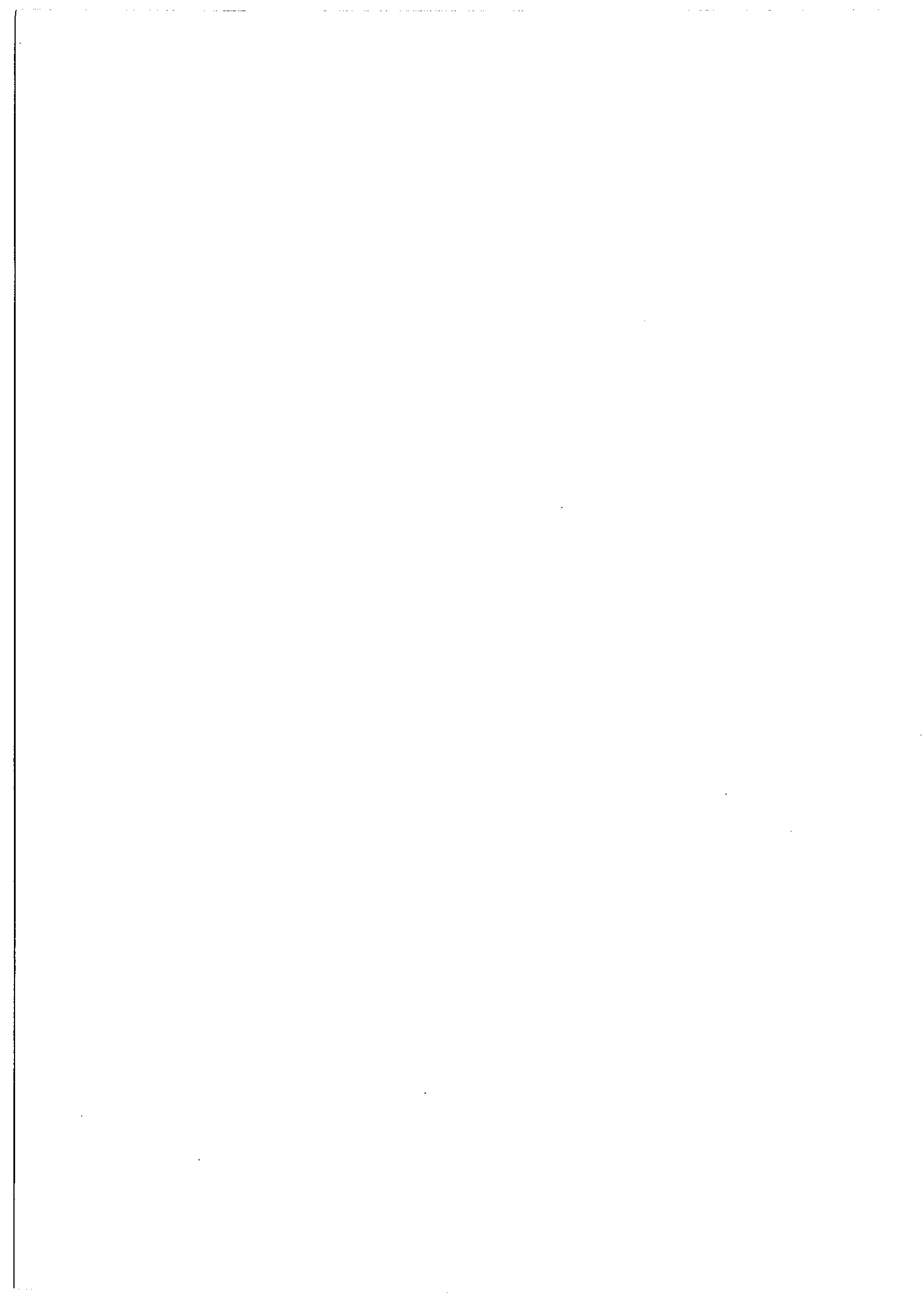


Tableau 11

| Terme | Correction à (H_3 , H'_9 et Δ_2 monoélectronique) mK | Correction b (Δ_2 biélectronique, H''_9 et H_8) mK | a + b |
|-----------------------------|--|---|---------|
| $2p^5 3s \ ^3P$ | 655,115 | -9,219 | 645,896 |
| $2p^5 3s \ ^1P$ | 655,055 | -9,260 | 645,795 |
| $2p^5 3p \ ^3S$ | 654,654 | -9,445 | 645,209 |
| $2p^5 3p \ ^3D$ | 654,604 | -9,446 | 645,158 |
| $2p^5 3p \ ^1D$ | 654,606 | -9,444 | 645,162 |
| $2p^5 3p \ ^3P$ (ou 1P) | 654,605 | -9,447 | 645,158 |
| $2p^5 3d$ C.G. | 654,588 | -9,394 | 645,194 |
| $2p^5 3d \ ^1P$ | 654,588 | -9,390 | 645,198 |
| $2p^5 3d \ ^3P$ | 654,589 | -9,390 | 645,199 |
| $2p^5 4p$ C.G. | 654,580 | -9,412 | 645,168 |
| $2p^5 5s$ C.G. | 654,632 | -9,380 | 645,252 |

(4°) Conclusion.

Nous venons d'introduire assez brièvement les principaux éléments théoriques concernant le déplacement isotopique dont nous aurons besoin dans la suite de cet exposé. Nous concluons ce chapitre en rappelant quelles sont les possibilités d'étude du déplacement isotopique qui nous sont offertes. Si l'on dispose d'un nombre suffisant de mesures sur les niveaux d'une configuration ou d'un ensemble de ces configurations, on peut envisager une étude paramétrique simple en couplage intermédiaire [37] ou plus raffinée si les configurations sont complexes et mélangées [51].

L'autre voie importante concerne l'évaluation a priori des déplacements isotopiques, les fonctions radiales nécessaires étant obtenues à l'aide de calculs Hartree-Fock [52] [53]. Ces calculs ont pu se développer par suite de la mise au point de programmes de calcul des fonctions Hartree-Fock utilisant les ordinateurs de grande puissance. On peut aussi utiliser successivement les deux méthodes (paramétrique et a priori) pour étudier le déplacement isotopique, en cherchant par exemple à calculer certains paramètres a priori (cf. B-II et B-IV).

B - II - Etude du déplacement isotopique dans quelques configurations du Néon.

Le déplacement isotopique $\text{Ne}^{20} - \text{Ne}^{22}$ a déjà fait l'objet de plusieurs études théoriques qui cherchaient à interpréter des mesures assez peu précises.

BARTLETT et GIBBONS [54] ont publié en 1933 une évaluation a priori du déplacement isotopique des transitions $2p^5 3p$ dans l'approximation du couplage Russell-Saunders.

En 1969 STONE [37] a réalisé une étude paramétrique du déplacement isotopique dans les configurations $np^5 \overline{n+1} s$ des gaz rares en utilisant un couplage intermédiaire.

Les mesures très précises d'ODINTSOV [6] ont montré l'insuffisance de ces interprétations. J. BAUCHE [3] a obtenu, à partir de calculs H.F., les résultats suivants:

| Transition | Théorie mK | Exp. [6] mK |
|--|---------------|----------------|
| $2p^5 3p \ ^3D \rightarrow 2p^5 3s \ ^1P$ | 2 | 15 |
| $2p^5 3p \ ^3D \rightarrow 2p^5 3s \ ^3P$ | 18 | 37 |
| $2p^5 3s \ ^1P \rightarrow 2p^5 3s \ ^3P^{**}$ | -16 | -22 |

Tableau 12

* transition fictive

L'accord théorie-expérience est très médiocre; il faudrait utiliser des fonctions d'ondes pour les niveaux plus raffinées que celles de la méthode H.F. pour obtenir un meilleur accord. La configuration

$2p^5 3s$ ne comporte que 4 niveaux; pour rendre compte d'effets plus fins que ceux envisagés par STONE [37] il faudrait introduire un trop grand nombre de paramètres. La situation est plus favorable dans la configuration $2p^5 3p$ pour laquelle nous avons pu, avec succès, réaliser une telle interprétation paramétrique [55].

(1°) Etude de la configuration $2p^5 3p$.

Nous disposons pour les configurations $2p^5 3p$ et $2p^5 3p$ de mesures précises (incertitude ($< 0,2$ mK) pour tous les niveaux:

| NIVEAU | | $\delta\sigma_{\text{Résiduel}}^{[6]}$ (mK) |
|-----------|---------------|---|
| Paschen | Racah | |
| $1s_5$ | $3s [3/2]_2$ | -15,2 |
| $1s_4$ | $3s [3/2]_1$ | -16,7 |
| $1s_3$ | $3s' [1/2]_0$ | -14,3 |
| $1s_2$ | $3s' [1/2]_1$ | -37,3 |
| $2p_{10}$ | $3p [1/2]_1$ | 3,2 |
| $2p_9$ | $3p [5/2]_3$ | 0,1 |
| $2p_8$ | $3p [5/2]_2$ | -0,1 |
| $2p_7$ | $3p [3/2]_1$ | 0,3 |
| $2p_6$ | $3p [3/2]_2$ | -0,4 |
| $2p_5$ | $3p' [3/2]_1$ | 0,8 |
| $2p_4$ | $3p' [3/2]_2$ | 0 |
| $2p_3$ | $3p [1/2]_0$ | -0,9 |
| $2p_2$ | $3p' [1/2]_1$ | 0,4 |
| $2p_1$ | $3p' [1/2]_0$ | -3,6 |

Tableau 13

Le couplage intermédiaire pour la configuration $2p^5 3p$ a été calculé par S. LIBERMAN [7] en introduisant explicitement les interactions avec les configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 5p$ et en tenant compte des interactions des configurations plus lointaines par l'intermédiaire du paramètre $\bar{\alpha}$ (dépendance angulaire $L(L+1)$). Le niveau le moins pur de $2p^5 3p$ est 1S_0 pour lequel le mélange n'est que de 2% avec le niveau 1S_0 de $2p^5 4p$; la configuration $2p^5 3p$ est donc pratiquement pure.

L'expression des énergies relatives des niveaux de cette configuration ne contient aucune intégrale radiale G^1 , conformément à ce que nous avons rappelé au B-I-1°, l'effet de masse spécifique est le même, au premier ordre, pour tous les niveaux; le tableau 13 montre néanmoins des écarts importants entre les déplacements isotopiques de ces niveaux.

Cette situation nous conduit à envisager l'existence d'effets de second ordre importants, les uns dépendant du spin, les autres n'en dépendant pas. Pour mettre en évidence de tels effets, nous avons réalisé une interprétation paramétrique des déplacements isotopiques dans $2p^5 3p$ en introduisant les 7 paramètres effectifs suivants:

a) un paramètre $T(SL)$ pour chacun des six termes Russell-Saunders; pour un niveau i dont la fonction d'onde s'écrit $\psi_i = \sum_{SL} a_{SL}^i \psi(SLJ)$, le coefficient angulaire de $T(SL)$ est $(a_{SL}^i)^2$

b) un paramètre z_{2p} dont le coefficient angulaire pour le niveau i est égal à celui de l'intégrale de spin-orbite ζ_{2p} dans l'expression de l'énergie totale E_i .

L'interprétation paramétrique des énergies des 10 niveaux de la configuration pure effectuée par E. KOENIG [56] nous a fourni les

coefficients $(a_{SLJ}^i)^2$ ainsi que les dérivées $\frac{\delta E_i}{\delta \zeta_{2p}}$; les valeurs de ces coefficients et celles des paramètres d'énergie sont rappelées dans l'annexe I.

Le résultat de notre étude paramétrique des déplacements isotopiques est donné dans le tableau 14.

| | |
|-----------------|------------------|
| $T(^3D)$ | $0,25 \pm 0,10$ |
| $T(^3P)$ | $-0,88 \pm 0,11$ |
| $T(^3S)$ | $3,36 \pm 0,11$ |
| $T(^1D)$ | $0,27 \pm 0,22$ |
| $T(^1P)$ | $1,47 \pm 0,25$ |
| $T(^1S)$ | $-3,83 \pm 0,11$ |
| ϵ_{2p} | $0,51 \pm 0,14$ |

Tableau 14 - Valeurs des paramètres effectifs de déplacement isotopique en mK pour la configuration $2p^5 3p$.

L'écart quadratique moyen entre expérience et théorie est :

$$\left[\frac{(\delta\sigma_{\text{cal.}} - \delta\sigma_{\text{exp.}})^2}{(10 - 7)} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,10 \text{ mK}$$

Cet écart est proche de l'incertitude expérimentale ($\simeq 0,2$ mK), les paramètres sont assez bien tenus et, de plus, la valeur obtenue pour ϵ_{2p} est proche de celle que prendrait un paramètre analogue dans $2p^5 3s$ comme nous allons le voir.

La configuration $2p^5 3s$ est bien isolée (écart avec $2p^5 4s$: 24000 cm^{-1}); les niveaux 3P_2 (ou $3s[1/2]_2$) et 3P_0 (ou $3s'[1/2]_0$) sont purs et la différence de leurs énergies est $E(^3P_2) - E(^3P_0) = -\frac{3}{2} \zeta_{2p}$. Des mesures

du tableau 13 on déduit: $\delta\sigma(^3P_2) - \delta\sigma(^3P_0) = -0,9$ mK. Le paramètre z_{2p} vaut donc pour la configuration $2p^5 3s$: $(0,60 \pm 0,13)$ mK. Cette valeur est proche de celle obtenue pour $2p^5 3p$: $(0,51 \pm 0,14)$ mK.

Les arguments que nous venons de donner sont, semble-t-il, de nature à justifier la confiance que nous avons dans les paramètres effectifs de déplacement isotopique obtenus.

(2°) Etude des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$.

Les mesures obtenues au chapitre A ne permettant pas d'atteindre les déplacements isotopiques des niveaux de chacune des configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$, nous avons dû envisager une interprétation paramétrique globale pour l'ensemble de ces deux configurations. Nous disposons pour une telle étude de 11 mesures pour des raies ($4p \rightarrow 3d$) et de 3 mesures pour des raies ($5s' [1/2]_1 \rightarrow 4p$).

Nous avons donc introduit les 10 paramètres effectifs suivants:

- a) pour la configuration $2p^5 4p$: 6 paramètres T(SL) et un paramètre z_{2p} analogues aux paramètres de $2p^5 3p$
- b) pour la configuration $2p^5 3d$: un paramètre g_1 de même coefficient angulaire que l'intégrale radiale G_1 qui intervient dans la configuration (premier ordre du déplacement spécifique) et un paramètre z'_{2p} analogue au paramètre z_{2p} de $2p^5 3p$ ou de $2p^5 4p$.
- c) une constante additive S pour les raies $5s' [1/2]_1 \rightarrow 4p$.

Pour $2p^5 4p$, et aussi pour $2p^5 3d$, le mélange de configuration est faible [7] et le couplage intermédiaire utilisé (Annexe I) est celui de la configuration pure [56].

Nous avons obtenu pour les paramètres de déplacement isotopique, les valeurs suivantes:

| | |
|--------------|------------------|
| $T(^3D)$ | $2,02 \pm 0,01$ |
| $T(^3P)$ | $1,51 \pm 0,02$ |
| $T(^3S)$ | $3,58 \pm 0,18$ |
| $T(^1D)$ | $1,66 \pm 0,04$ |
| $T(^1P)$ | $1,96 \pm 0,04$ |
| $T(^1S)$ | $0,47 \pm 0,03$ |
| z_{2P} | $0,59 \pm 0,02$ |
| ϵ_1 | $-0,18 \pm 0,01$ |
| z'_{2p} | $0,59 \pm 0,02$ |
| S | $-2,13 \pm 0,02$ |

Tableau 15 - Valeurs en mK des paramètres effectifs de déplacement isotopique dans les configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$.

L'écart quadratique moyen entre la théorie et l'expérience vaut:

$$\left[\frac{(\delta\sigma_{\text{cal.}} - \delta\sigma_{\text{exp.}})^2}{(14-10)} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,02 \text{ mK}$$

Le paramètre z_{2p} s'est fixé à la même valeur pour les deux configurations $2p^5 4p$ et $2p^5 3d$ et cette valeur est extrêmement proche de celles obtenues pour les configurations $2p^5 3s$ et $2p^5 3p$.

De la relation entre G^1 et G_1 pour $2p^5 3d$ [41], des conventions de signe et des rappels du B-I, on déduit l'expression littérale de g_1 :

$$15g_1 = 2 \left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}} \right) R_y J^2(2p, 3d)$$

* $M_{>} = 22, M_{<} = 20, m = \frac{1}{1836}$; $R_y = 109737,4 \text{ cm}^{-1}$

$$2 \left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}} \right) = 543,36 \text{ mK}$$

On peut également écrire: $E(2p^5 3d^1 P) - E(2p^5 3d^3 P) = 20 G_1$
 et en déduire: $\delta\sigma(2p^5 3d^1 P) - \delta\sigma(2p^5 3d^3 P) = 20 g_1$

La première expression de g_1 nous conduit à calculer $J(2p, 3d)$ à partir des fonctions H.F. d'un seul terme de $2p^5 3d$, alors que la seconde nous conduit à faire un calcul H.F. puis un calcul du déplacement isotopique pour chacun des deux termes 3P et 1P . Les deux méthodes ne donnent pas nécessairement la même évaluation numérique pour le paramètre [3].

Tableau 16. Expressions et valeurs du paramètre g_1 .

| | |
|---|---------------|
| $g_1 = \frac{1}{20} [\delta\sigma(2p^5 3d^1 P) - \delta\sigma(2p^5 3d^3 P)]$ | -0,15 mK |
| $g_1 = \frac{2}{15} \left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}} \right) J^2(2p, 3d) R_y$ | -0,17 mK * |
| g_1 expérimental | -0,18 mK |

* les fonctions H.F. utilisées sont celles du terme $2p^5 3pC.G.$

Pour la configuration $2p^5 4p$ la contribution moyenne du déplacement spécifique s'écrit:

$$\overline{\delta\sigma}(2p^5 4p) = -2\left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}}\right) R_y \left[\frac{5}{3} J^2(2p, 1s) + \frac{5}{3} J^2(2p, 2s) + \frac{1}{3} J^2(4p, 1s) + \frac{1}{3} J^2(4p, 2s) \right].$$

De même pour $2p^5 3d$:

$$\overline{\delta\sigma}(2p^5 3d) = -2\left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}}\right) R_y \left[\frac{5}{3} J^2(2p, 1s) + \frac{5}{3} J^2(2p, 2s) + \frac{1}{3} J^2(3d, 2p) \right].$$

A l'aide des fonctions H.F. des termes ($2p^5 4p$ C.G.) et ($2p^5 3d$ C.G.) nous avons obtenu les valeurs suivantes pour l'écart B des déplacements isotopiques de ces deux configurations:

Tableau 17.

| | |
|---|--------|
| $\overline{\delta\sigma}(2p^5 4p) - \overline{\delta\sigma}(2p^5 3d)$ | 3,1 mK |
| $-\frac{2}{3} \left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}}\right) R_y [J^2(4p, 1s) + J^2(4p, 2s) - J^2(3d, 2p)]$ | 4,6 mK |
| B expérimental | 1,9 mK |

$$\text{Avec } B_{\text{exp}} = \frac{\sum_{SL} (2S+1)(2L+1) T(SL)}{\sum_{SL} (2S+1)(2L+1)}$$

Le calcul a priori pour ces effets de premier ordre du déplacement isotopique est satisfaisant pour le paramètre g_1 , mais est franchement mauvais pour l'écart des configurations. On peut cependant faire remarquer que le paramètre B expérimental contient, outre des effets de premier ordre, des effets de second ordre communs à tous les termes Russell-Saunders et qui ne sont pas pris en compte dans notre évaluation a priori.

Remarque:

Nous avons introduit, au cours de notre étude, des paramètres $T'(SL)$ pour la configuration $2p^5 3d$; de nombreux essais nous ont conduit à fixer ces paramètres à la valeur zéro et c'est pourquoi ils n'apparaissent finalement pas dans le tableau 15. On aurait pu supposer ces effets dans $2p^5 3d$ négligeables a priori en s'appuyant sur le fait que la fonction $3d$ est très "extérieure" et a un recouvrement très faible avec la fonction $2p$.

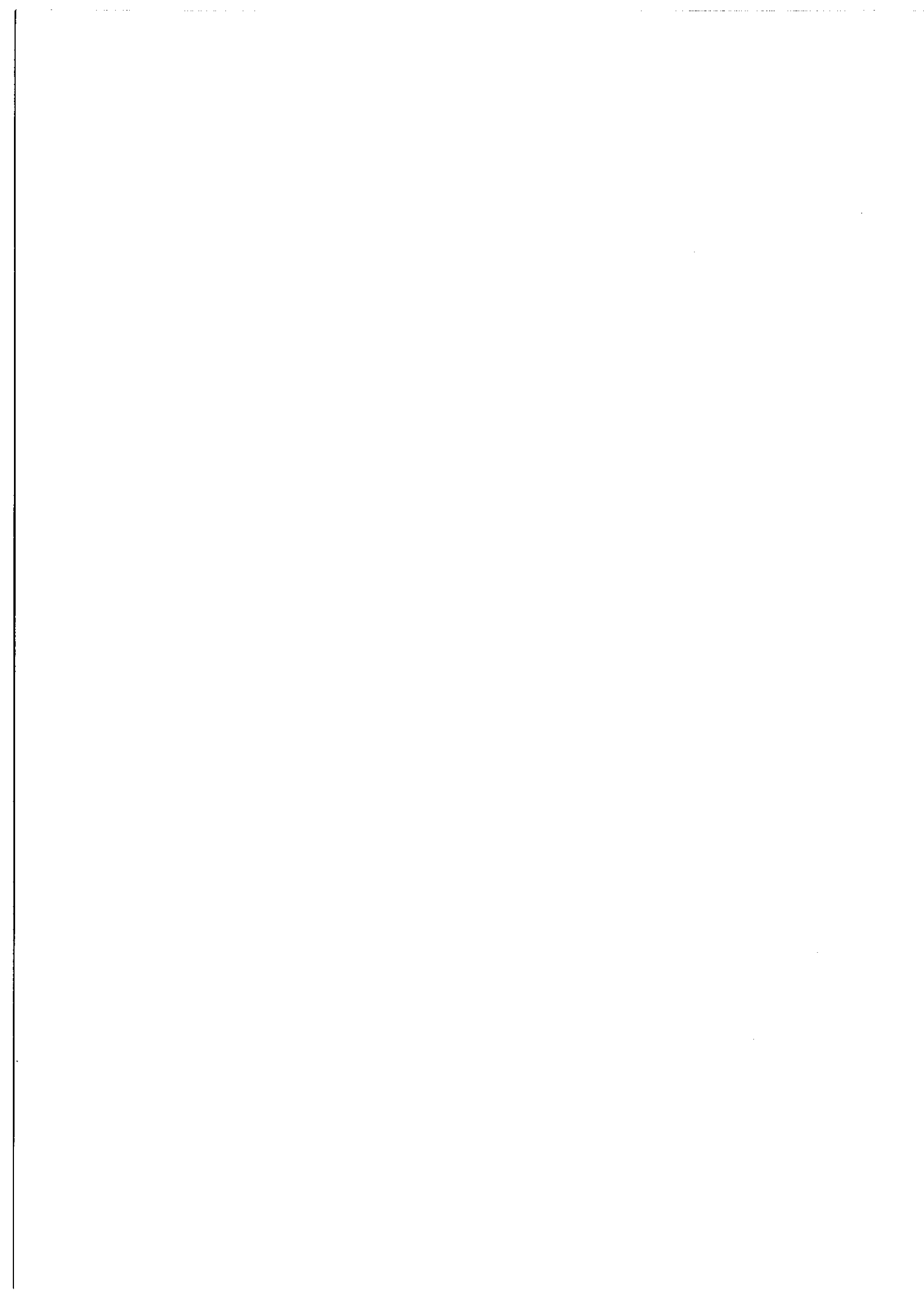
(3°) Bilan de l'étude paramétrique.

Le résultat le plus remarquable de notre étude paramétrique concerne, sans aucun doute, le paramètre effectif z_{2p} pour lequel nous avons trouvé des valeurs numériques très voisines indépendamment dans quatre configurations différentes.

| configuration | z_{2p} mK |
|---------------|-----------------|
| $2p^5 3s$ | $0,60 \pm 0,14$ |
| $2p^5 3p$ | $0,51 \pm 0,13$ |
| $2p^5 4p$ | $0,59 \pm 0,02$ |
| $2p^5 3d$ | $0,59 \pm 0,02$ |

Tableau 18

En ce qui concerne les $T(SL)$ on peut seulement remarquer que dans les deux configurations étudiées $T(^1S)$ et $T(^3S)$ sont respectivement le plus petit et le plus grand de ces paramètres.



B - III - Contributions à l'effet de masse dépendant du spin.

Nous venons de mettre en évidence, par l'intermédiaire d'un paramètre effectif z_{2p} , l'existence d'une contribution à l'effet de masse dépendant du spin. Nous nous proposons maintenant de déterminer l'origine de cette contribution et par conséquent de donner une interprétation pour le paramètre z_{2p} .

Nous avons obtenu des valeurs très voisines pour ce paramètre dans quatre configurations $2p^5nl$ différentes (Tableau 18). Ce seul paramètre a suffi pour rendre compte correctement des contributions au déplacement isotopique dépendant de J , ce qui nous conduit à penser que les électrons $2p$ sont les principaux responsables de ces contributions.

On peut comparer ceci au résultat concernant la structure fine du néon: le tableau 19 montre que les électrons $2p$ sont responsables de la quasi totalité de cette structure.

| configuration $2p^5nl$ | $\zeta_{2p} K$ | $\zeta_{nl} K$ |
|------------------------|----------------|----------------|
| $2p^53s$ | 517,8 | --- |
| $2p^53p$ | 518,7 | 8,0 |
| $2p^54p$ | 519,2 | 2,7 |
| $2p^53d$ | 520,1 | 0 (fixé) |

Tableau 19

Valeurs expérimentales des paramètres de spin - orbite [7].

Le paramètre z_{2p} a le même coefficient angulaire que ζ_{2p} ; il permet donc de distinguer le comportement des niveaux construits sur $(2p^5)_{1/2}$ de celui des niveaux construits sur $(2p^5)_{3/2}$ (niveaux notés respectivement $nl'[K]J$ et $nl[K]J$ par Racah). Si le couplage était un couplage j.K pur le coefficient de z_{2p} serait $-1/2$ pour les niveaux $nl[K]J$ et $+1$ pour les niveaux $nl'[K]J$; les tableaux de l'annexe I montrent que les coefficients de z_{2p} diffèrent parfois sensiblement de ces valeurs.

Pour interpréter z_{2p} il nous faut chercher parmi les effets dépendant de la masse du noyau ceux qui contribuent différemment aux niveaux construits sur $(2p^5)_{1/2}$ et sur $(2p^5)_{3/2}$ et dont on peut penser qu'ils sont appréciables. Deux de ces effets sont des corrections relativistes à l'effet de masse; il s'agit du terme Δ_1 de Stone et de la correction à l'effet de masse normal provenant du spin-~~autre~~-orbite ($\frac{-2m}{M} H_5$) [38].

Le troisième effet est celui dû au second ordre mixte entre l'effet de masse spécifique Σ et les termes magnétiques de spin-orbite et de spin-autre-orbite du hamiltonien.

L'évaluation de $\delta\sigma_{s.a.o.}$ est possible si l'on connaît la contribution à ζ_{exp} de l'interaction spin-autre-orbite.

Le tableau 20 présente les valeurs des constantes de couplage spin-orbite et les valeurs de ces constantes corrigées par l'addition des contributions (négatives) de l'interaction de spin-autre-orbite. Ces valeurs sont celles données par le programme de calcul de FROESE [57] [58] complété par BAGUS.

Tableau 20

Corrections des constantes de spin-orbite par
les effets de spin-autre-orbite.

| Terme | | electron | $\zeta_{\text{orig.}}$ (K) | $\zeta_{\text{corr.}}$ (K) | $\zeta_{\text{exp.}}$ (K) [7] |
|-----------|-------|----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| $2p^5 3s$ | 3P | 2p | 727,3 | 512,4 | 517,8 |
| $2p^5 3p$ | C.G. | 2p | 729,5 | 514,0 | 518,7 |
| $2p^5 3d$ | C.G. | 2p | 730,0 | 514,3 | 520,1 |
| $2p^5 4p$ | C.G. | 2p | 729,8 | 514,2 | 519,2 |
| $2p^5 5s$ | C.G. | 2p | 729,8 | 514,2 | 519,7 |

La contribution correspondante au paramètre z_{2p} est:

$$z_{\text{s.a.o.}} = 2 \left(\frac{m}{M_{<}} - \frac{m}{M_{>}} \right) (\zeta_{\text{corr.}} - \zeta_{\text{orig.}})$$

Elle est pratiquement la même pour toutes les configurations étudiées et

vaut: $z_{\text{s.a.o.}} = (-1,07 \text{ mK})$.

La contribution de Δ_1 à z_{2p} s'écrit:

$$z_{\Delta_1} = \frac{2}{3} Z\alpha^2 \left(\frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}} \right) R_y \left[J(2p, 1s) \int R_{1s} R_{2p} dr + J(2p, 2s) \int R_{2s} R_{2p} dr \right]$$

Tableau 21

| Terme | z_{Δ_1} mK |
|----------------|-------------------|
| $2p^5 3s^3 P$ | 4,980 |
| $2p^5 3p$ C.G. | 4,984 |
| $2p^5 3d$ C.G. | 4,996 |
| $2p^5 4p$ C.G. | 4,998 |
| $2p^5 5s$ C.G. | 4,996 |

Cette contribution est la même pour toutes les configurations considérées (tableau 21) et vaut $z_{\Delta_1} \approx 4,99$ mK

Nous avons donc finalement: $z_{\Delta_1} + z_{s.a.o.} = 3,92$ mK.

Comme la valeur expérimentale de z_{2p} est proche de 0,6 mK, il semble que les effets de second ordre envisagés plus haut doivent effectivement être pris en considération.

La contribution de ces effets au déplacement d'un niveau de vecteur d'état $|X_0\rangle$ s'écrit pour la partie spin-orbite:

$$\delta_{s.o.}^{(2)} = \sum_Y \frac{\langle X_0 | \Sigma | Y \rangle \langle Y | \Lambda | X_0 \rangle + \langle X_0 | \Lambda | Y \rangle \langle Y | \Sigma | X_0 \rangle}{E_{X_0} - E_Y}$$

Si on néglige la contribution des excitations de l'électron extérieur nl , les seuls états excités $|Y\rangle$ à envisager sont du type:

$$|Y\rangle = [\{ 1s^2 2s^2 (2p^4) \sigma \lambda \} , p']^2 P, n\ell SLJM >$$

L'évaluation a priori de $\delta_{s.o.}^{(2)}$ est très difficile. Notons, en particulier, que la méthode Hartree Fock multiconfigurationnelle que nous allons décrire au B-IV ne saurait s'appliquer au calcul de ce genre d'effet.

L'opérateur de spin-autre-orbite étant biélectronique, le terme $\delta_{\text{s.a.o.}}^{(2)}$ ferait intervenir des états excités très nombreux (excitations monoélectroniques et biélectroniques) et son évaluation a priori serait encore plus difficile que celle de $\delta_{\text{s.o.}}^{(2)}$.

B - IV - Effets de second ordre croisé du déplacement de masse spécifique et de l'énergie électrostatique ($G\Sigma$).

(1°) Interprétation des paramètres T(S,L).

Les quantités T(S,L) peuvent être interprétées comme des effets de second ordre mixte du déplacement isotopique Σ et de l'énergie électrostatique G.

Les corrections relativistes du second groupe (B-I-3°) ayant une influence négligeable sur les écarts de déplacements isotopiques entre les termes (tableau 11), les effets de second ordre $G\Sigma$ sont les seuls qui donnent, au second ordre, une contribution au déplacement isotopique qui dépend du terme SL de la configuration que l'on considère mais qui ne varie pas pour les différents niveaux d'un terme donné.

L'effet du second ordre $G\Sigma$ s'écrit pour un niveau $|\Psi_0\rangle$

$$\delta_{G\Sigma}^{(2)} = 2 \sum_{\gamma} \frac{\langle \Psi_0 | \Sigma | \Psi_{\gamma} \rangle \langle \Psi_{\gamma} | G | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_{\gamma}}$$

$$|\Psi_0\rangle = |1s^2 2s^2 2p^5 np \text{ SLJM} \rangle$$

$$|\Psi_{\gamma}\rangle = |\gamma \text{ SLJM} \rangle$$

Les seules excitations $(1s^2 2s^2 2p^5) \rightarrow \gamma$ à considérer sont les mono-excitations et les bi-excitations puisque Σ et G sont des opérateurs bi-électroniques.

On peut écrire $|\psi_0\rangle$ sous les formes suivantes:

$$|\psi_0\rangle = |[(1s^2 2s^2 2p^5)^2P, (np)^2P]SLJM\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = |[(1s^2 2s^2 np)^2P, (2p^5)^2P]SLJM\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = |(1s^2 2s^2)^1S_0, (2p^5 3p) SLJM\rangle$$

Examinons le cas des excitations simples ou doubles du groupe d'électrons $(1s^2 2s^2 2p^5)$.

$(\alpha_0) = (1s^2 2s^2 2p^5) \rightarrow (\alpha)$, (α) diffère de (α_0) par un, ou deux, $(n_i l_i)$.

Les fonctions excitées $|\psi_\gamma\rangle$ ayant un élément de matrice $\langle \psi_0 | \Sigma | \psi_\gamma \rangle$ non nul sont, vu les propriétés angulaires de Σ , de la forme:

$$|[(\alpha)^2P, (np)^2P] SLJM\rangle$$

L'élément de matrice non diagonal $\langle \psi_0 | \Sigma | \psi_\gamma \rangle$ dépend de (α) , ne dépend pas de J et M pour un terme (SL) donné, mais ne dépend pas non plus du terme (SL) considéré.

On peut faire le même raisonnement pour $\langle \psi_0 | G | \psi_\gamma \rangle$ et conclure de tout ceci que les excitations $(1s^2 2s^2 2p^5) \rightarrow (\alpha)$ apportent la même contribution aux différents paramètres $T(SL)$.

Le même raisonnement s'applique pour les excitations du groupe $(1s^2 2s^2 np)$ et conduit à la même conclusion.

Les seules excitations non envisagées précédemment sont des excitations doubles du groupe $(2p^5 np)$ du type $(2p^5 np) \rightarrow (2p^4 ll')$ dont nous désignerons la contribution au second ordre $G\Sigma$ par $T'(SL)$.

Nous écrirons $T(SL) = T'(SL) + T_0$, T_0 désignant une constante additive indépendante du terme.

Pour que $\langle \psi_0 | \Sigma | \psi_Y \rangle$ soit non nul il faut que $\langle \psi_0 | G | \psi_Y \rangle$ comporte au moins une intégrale R^1 dans son développement littéral (B-I-1°); ceci limite fortement les possibilités pour (ll') . Les quantités intéressantes sont les $T'(SL)$ qui permettent de différencier les termes de $2p^5 np$; c'est pourquoi les seules excitations à envisager pour le second ordre $G\Sigma$ appartiendront à l'un des 5 types suivants:

$$(2p^5 np) \rightarrow (2p^4 ll')$$

$$(ll') \equiv (ss'), (s^2), (dd'), (d^2), (sd)$$

Précisons tout de suite qu'il faut, en principe, considérer une infinité d'excitations de chaque type; chaque excitation sera donc notée $(l_i l'_i)$.

Pour un terme (SL) donné de $2p^5 np$ on peut avoir plusieurs termes excités de $2p^4 l_i l'_i$ ayant ces mêmes valeurs de S et L; il faudra dans ce cas introduire plusieurs termes excités pour la même excitation $(l_i l'_i)$.

La partie du second ordre $G\Sigma$ qui nous intéresse s'écrit donc pour un terme SL:

$$\delta'_{G\Sigma}(2) = \sum_{(l_i l'_i)} \frac{-2}{\Delta E(l_i l'_i)} \left(\sum_{\substack{\bar{S}\bar{L} \\ \sigma\lambda}} \langle \psi_0 | \Sigma | [(2p^4)\bar{S}\bar{L}, (l_i l'_i)_{\sigma\lambda}]_{SLJM} \rangle \right. \\ \left. \times \langle [(2p^4)\bar{S}\bar{L}, (l_i l'_i)_{\sigma\lambda}]_{SLJM} | \Sigma | \psi_0 \rangle \right)$$

Avec:

$$|\psi_0\rangle \equiv |2p^5 3p \text{ SLJM} \rangle ; (\ell\ell') \equiv (ss'), (s^2), (dd'), (d^2), (sd);$$

$\Delta E(\ell_i \ell'_i) = E_0(2p^4 \ell_i \ell'_i) - E_0(2p^5 3p)$ (différence des énergies à l'ordre zéro).

Le paramètre $T'(SL)$ est, bien sûr, obtenu en retranchant la valeur de $\delta_{G\Sigma}^{(2)}$ pour l'isotope le plus léger de la valeur correspondante pour l'isotope le plus lourd.

(2°) Opérateur effectif pour le second ordre $G\Sigma$.

On peut, pour rendre compte de certains effets de second ordre en spectroscopie atomique; définir et utiliser des opérateurs effectifs. De tels opérateurs agissent dans une configuration donnée et permettent de ne pas considérer explicitement les états excités; ceux-ci n'interviennent plus alors que par l'intermédiaire de quantités radiales que l'on peut traiter comme des paramètres. On obtient ainsi le nombre minimal de paramètres nécessaires pour rendre compte de l'effet étudié.

Les méthodes de la seconde quantification permettent d'obtenir ces opérateurs [59]; ces méthodes ont été utilisées notamment pour l'interprétation des spectres complexes [60] et aussi pour étudier l'effet de l'interaction de configuration sur la structure hyperfine [61].

Le second ordre croisé $G\Sigma$ s'écrit pour un état $|X\rangle$:

$$2 \sum_Y \frac{\langle X|G|Y\rangle \langle Y|\Sigma|X\rangle}{E_x - E_y} = \langle X|\Omega|X\rangle$$

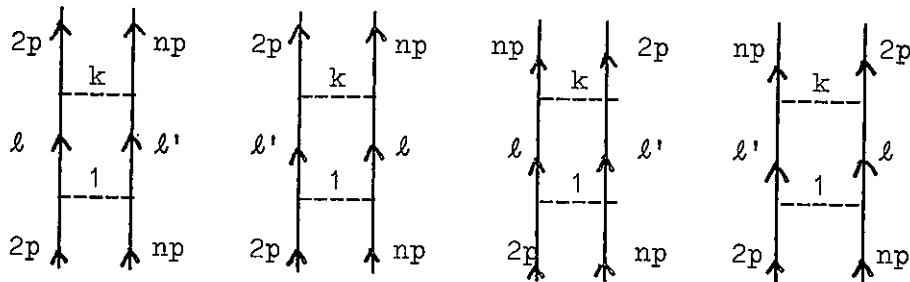
On exprime G et Σ sous la forme que leur donne la seconde quantification. On peut alors remplacer $\sum_Y |Y\rangle \langle Y|$ par 1 (si les états $|Y\rangle$ ne forment pas un ensemble complet, les états manquants ne peuvent pas être connectés avec $|X\rangle$). Les opérateurs annihilation et création qui apparaissent dans les expressions de G et Σ peuvent alors être regroupés et les relations d'anticommuation de ces opérateurs peuvent être utilisées. On doit ensuite pour déterminer Ω construire un diagramme de Feynman.

Nous avons déterminé l'opérateur effectif de second ordre croisé $G\Sigma$ dans la configuration $2p^5 np$ pour les excitations envisagées au 1°) soit:

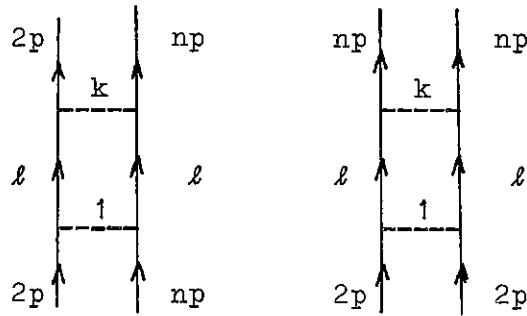
$$(2p^5 np) \rightarrow (2p^4 ll')$$

Les graphes de Feynman correspondants sont:

a) $l \neq l'$



b) $l = l'$



Les opérateurs effectifs obtenus sont:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \Omega_{ll'} &= \sum_{kk''i \neq j} (-)^{l+l'} \frac{1}{2} \langle l || C^{(k)} || p \rangle \langle l' || C^{(k)} || p \rangle \\
 &\times \langle l || C^{(1)} || p \rangle \langle l' || C^{(1)} || p \rangle (-)^{k''} [k''] \begin{Bmatrix} 1 & k & k'' \\ 1 & 1 & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & k & k'' \\ 1 & 1 & l' \end{Bmatrix} \\
 &\times \left\{ \left[\mathcal{D}^k_{(ll')} + \mathcal{D}^k_{(l'l)} \right] \left(u_i^{(k'')}(2p, 2p) \cdot u_j^{(k'')}(np, np) \right) \right. \\
 &\left. + \left[\mathcal{E}^k_{(ll')} + \mathcal{E}^k_{(l'l)} \right] \left(u_i^{(k'')}(2p, np) \cdot u_j^{(k'')}(np, 2p) \right) \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \Omega_{l^2} &= \sum_{kk''i \neq j} (-)^l \left(\langle l || C^{(k)} || p \rangle \right)^2 \left(\langle l || C^{(1)} || p \rangle \right)^2 \\
 &\times (-)^{k''} [k''] \begin{Bmatrix} 1 & k & k'' \\ 1 & 1 & l \end{Bmatrix}^2 \times \mathcal{D}^k_{(ll)} \left(u_i^{(k'')}(2p, 2p) \cdot u_j^{(k'')}(np, np) \right) \\
 &\times \left\{ \left(u_i^{(k'')}(2p, 2p) \cdot u_j^{(k'')}(np, np) \right) + \left(u_i^{(k'')}(2p, np) \cdot u_j^{(k'')}(np, 2p) \right) \right\}
 \end{aligned}$$

Avec:

$$\mathcal{D}^k_{(ll')} = \frac{2}{\Delta E_{ll'}} R^k(2pnp, ll') J(2p, l) J(np, l') \times \frac{2m}{M} R_y$$

$$\mathcal{D}^k_{(ll)} = \frac{2}{\Delta E_{ll}} R^k(2pnp, ll) J(2p, l) J(np, l) \times \frac{2m}{M} R_y$$

$$\mathcal{E}^k_{(ll')} = \frac{2}{\Delta E_{ll'}} R^k(2pnp, ll') J(2p, l') J(np, l) \times \frac{2m}{M} R_y$$

$$\begin{cases} \Delta E_{\ell\ell'} = E_0(2p^4 \ell\ell') - E_0(2p^5 np) \\ \Delta E_{\ell\ell} = E_0(2p^4 \ell^2) - E_0(2p^5 np) \end{cases}$$

L'opérateur tensoriel $u^{(k'')}$ est défini par:

$$\langle \ell \| u^{(k'')}(\ell_a, \ell_b) \| \ell' \rangle = \delta(\ell, \ell_a) \delta(\ell', \ell_b) \quad [65]$$

Les éléments de matrice, en couplage LS, des opérateurs

$$A = \sum_{i \neq j} (u_i^{(k'')}(2p, 2p) \cdot u_j^{(k'')}(np, np)) \quad \text{et}$$

$$B = \sum_{i \neq j} (u_i^{(k'')}(2p, np) \cdot u_j^{(k'')}(np, 2p)) \quad \text{sont calculés en utilisant}$$

les méthodes de Racah:

$$\langle 2p^5 np \text{ SLJM} | A | 2p^5 np \text{ SLJM} \rangle = 2\delta(k'', 0) + (-)^{k''+L+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & L \\ 1 & 1 & k'' \end{Bmatrix}$$

$$\langle 2p^5 np \text{ SLJM} | B | 2p^5 np \text{ SLJM} \rangle = \frac{-1}{3} + \frac{2}{[L]} \delta(S, 0) \delta(k'', L)$$

(3°) "Paramètres" de second ordre.

En conclusion de ce qui précède, le second ordre du déplacement isotopique pour un état atomique donné pourra être considéré comme étant égal à la valeur moyenne d'un opérateur de la forme:

$$\sum_{k'' i \neq j} \mathcal{F}^{k''} \times (u_i^{(k'')}(2p, 2p) \cdot u_j^{(k'')}(np, np)) + \mathcal{G}^{k''} \times (u_i^{(k'')}(2p, np) \cdot u_j^{(k'')}(np, 2p))$$

On voit ainsi apparaître 6 quantités radiales $\mathcal{F}^0, \mathcal{F}^1, \mathcal{F}^2, \mathcal{G}^0, \mathcal{G}^1$ et \mathcal{G}^2 qui, considérées comme des paramètres, suffisent pour rendre compte des effets de second ordre $\mathcal{O}\Sigma$.

Les lignes du tableau 22 donnent les coefficients des développements des $T'(SL)$ en fonction de ces quantités radiales.

Tableau 22.

| | \mathcal{F}^0 | \mathcal{F}^1 | \mathcal{F}^2 | \mathcal{G}^0 | \mathcal{G}^1 | \mathcal{G}^2 | Valeurs exp. (mK) $T'(SL)+T_0$ |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| $T'(^1S)$ | 5/3 | -1/3 | -1/3 | 5/3 | -1/3 | -1/3 | -3,83 |
| $T'(^3S)$ | 5/3 | -1/3 | -1/3 | -1/3 | -1/3 | -1/3 | 3,36 |
| $T'(^1P)$ | 5/3 | -1/6 | 1/6 | -1/3 | 1/3 | -1/3 | 1,47 |
| $T'(^3P)$ | 5/3 | -1/6 | 1/6 | -1/3 | -1/3 | -1/3 | -0,88 |
| $T'(^1D)$ | 5/3 | 1/6 | -1/30 | -1/3 | -1/3 | +1/15 | 0,27 |
| $T'(^3D)$ | 5/3 | 1/6 | -1/30 | -1/3 | -1/3 | -1/3 | 0,25 |

En inversant la matrice de ces coefficients, on obtient les développements des \mathcal{F} et \mathcal{G} en fonction des $T'(SL)$ (Tableau 23).

Tableau 23

| | $T'(^1S)$ | $T'(^3S)$ | $T'(^1P)$ | $T'(^3P)$ | $T'(^1D)$ | $T'(^3D)$ | valeur exp. (mK) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|
| F^0 | 1/10 | -1/30 | 3/10 | -1/10 | 1/2 | -1/6 | $0,13 - \frac{13}{80} T_0$ |
| F^1 | 0 | -1 | 0 | -3/2 | 0 | 5/2 | -1,42 |
| F^2 | 0 | -5/3 | 0 | 5/2 | 0 | -5/6 | -8,01 |
| G^0 | 1/2 | -1/2 | 0 | 0 | 0 | 0 | -3,60 |
| G^1 | 0 | 0 | 3/2 | -3/2 | 0 | 0 | 3,53 |
| G^2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5/2 | -5/2 | 0,05 |

Dans les quantités radiales F et G interviennent plusieurs types de configurations excitées $2p^4 ll'$. Il nous faut maintenant, dans la perspective d'un calcul a priori des effets de second ordre $G\Sigma$, déterminer la manière dont chaque type d'excitation contribue au $T'(SL)$.

Il nous faut pour cela calculer les éléments de matrice de l'opérateur $S^2_{ll'}$.

Après avoir effectué la somme sur k en utilisant des formules de sommation pour les symboles 6j [62] on obtient dans le cas où $l \neq l'$

$$\langle 2p^5 np SLJM | \Omega_{ll'} | 2p^5 np SLJM \rangle = \sum_k (-)^{\frac{l+l'}{2}} 3[l][l'] \begin{pmatrix} l & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} l' & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \left[\frac{2}{9} \delta(k,1) - \begin{Bmatrix} 1 & l' & k \\ 1 & 1 & l \\ L & 1 & 1 \end{Bmatrix} \right] [\mathcal{D}^k(l'l') + \mathcal{D}^k(l'l)] \right. \\ \left. + \left[\frac{-1}{3} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & l' \\ k & 1 & l \end{Bmatrix} + \frac{2}{3} \delta(s,0) (-)^L \begin{Bmatrix} 1 & k & L \\ 1 & 1 & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & k & L \\ 1 & 1 & l' \end{Bmatrix} \right] [\mathcal{E}^k(l'l') + \mathcal{E}^k(l'l)] \right\}$$

et dans le cas où $l=l'$

$$\langle 2p^5_{np} \text{ SLJM} | \Omega_{l^2} | 2p^5_{np} \text{ SLJM} \rangle = \sum_k (-)^l 3[l][l'] \begin{pmatrix} l & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \begin{pmatrix} l & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ \times \left\{ \frac{2}{9} \delta(k,1) - \begin{Bmatrix} 1 & l & k \\ 1 & 1 & l \\ L & 1 & 1 \end{Bmatrix} - \frac{1}{3} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & l \\ k & 1 & l \end{Bmatrix} + \frac{2}{3} \delta(s,0) (-)^L \begin{Bmatrix} 1 & k & L \\ 1 & 1 & l \end{Bmatrix}^2 \right\} \times \mathcal{D}^k(ll)$$

Pour tenir compte de toutes les excitations d'un type donné il suffit de remplacer dans les expressions précédentes

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^k(l'l') + \mathcal{D}^k(l'l) & \quad \text{par} \quad \sum_i \mathcal{D}^k(l_i l'_i) + \mathcal{D}^k(l'_i l_i) \\ \mathcal{E}^k(l'l') + \mathcal{E}^k(l'l) & \quad \text{par} \quad \sum_i \mathcal{E}^k(l_i l'_i) + \mathcal{E}^k(l'_i l_i) \\ \mathcal{D}^k(ll) & \quad \text{par} \quad \sum_i \mathcal{D}^k(l_i l_i) \end{aligned}$$

Nous poserons par la suite:

$$D^k(l'l') = \sum_{l_i l'_i} \left(\frac{2m}{M} - \frac{2m}{M} \right) R_y \frac{2}{\Delta E_{l_i l'_i}} [R^k(2pnp, l_i l'_i) J(2p, l_i) J(np, l'_i) \\ + R^k(2pnp, l'_i l_i) J(2p, l'_i) J(np, l_i)]$$

$$D^k(ll) = \sum_{l_i l'_i} \left(\frac{2m}{M} - \frac{2m}{M} \right) R_y \frac{2}{\Delta E_{l_i l'_i}} R^k(2pnp, l_i l_i) J(2p, l_i) J(np, l_i)$$

$$E^k(l'l') = \sum_{l_i l'_i} \left(\frac{2m}{M} - \frac{2m}{M} \right) R_y [R^k(2pnp, l_i l'_i) J(2p, l'_i) J(np, l_i) \\ + R^k(2pnp, l'_i l_i) J(2p, l_i) J(np, l'_i)]$$

On trouvera dans le tableau 24 l'expression des $T^i(\text{SL})$ en fonction de $D^1(ss')$, $E^1(ss')$, $D^1(s^2)$, $D^1(dd')$, $E^1(dd')$, $D^1(d^2)$, $D^3(dd')$, $E^3(dd')$, $D^3(d^2)$, $D^1(sd)$ et $E^1(sd)$.

On peut ensuite revenir à l'expression de Ω pour exprimer les \mathcal{F} et \mathcal{G} en fonction des D et E (tableau 25).

Tableau 24

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|
| | $D^1(ss^1)$ | $E^1(ss^1)$ | $D^1(s^2)$ | $D^1(ada^1)$ | $E^1(ada^1)$ | $D^1(d^2)$ | $D^3(ada^1)$ | $E^3(ada^1)$ | $D^3(d^2)$ | $D^1(sad)$ | $E^1(sad)$ |
| $\pi^1(1s)$ | + 1/9 | + 1/9 | + 2/9 | +38/45 | +38/45 | +76/45 | - 6/35 | - 6/35 | -12/35 | - 2/9 | - 2/9 |
| $\pi^1(2s)$ | + 1/9 | - 1/9 | 0 | +38/45 | - 2/45 | + 4/5 | - 6/35 | - 6/35 | -12/35 | - 2/9 | + 2/9 |
| $\pi^1(1p)$ | + 1/3 | - 1/3 | 0 | + 4/5 | - 4/15 | +8/15 | + 3/35 | - 6/35 | - 3/35 | - 1/3 | 0 |
| $\pi^1(2p)$ | + 1/3 | - 1/9 | + 2/9 | + 4/5 | - 2/45 | +34/45 | + 3/35 | - 6/35 | - 3/35 | - 1/3 | + 2/9 |
| $\pi^1(1D)$ | + 1/9 | + 1/9 | + 2/9 | +154/225 | -8/225 | +146/225 | -3/175 | +6/175 | +3/175 | -19/45 | + 8/45 |
| $\pi^1(2D)$ | + 1/9 | - 1/9 | 0 | +154/225 | -27/45 | +16/25 | -3/175 | -6/35 | -33/175 | -19/45 | + 2/9 |

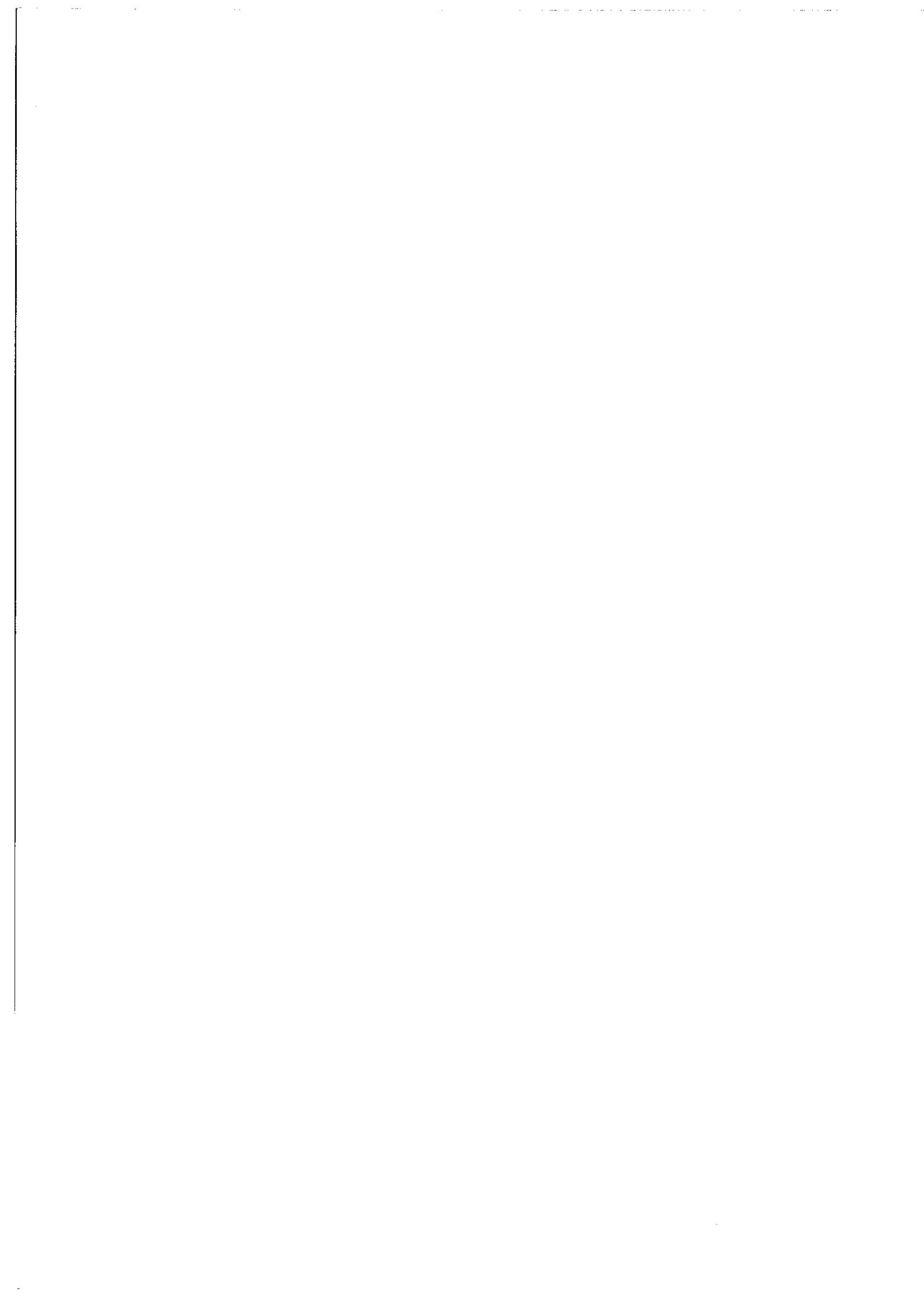
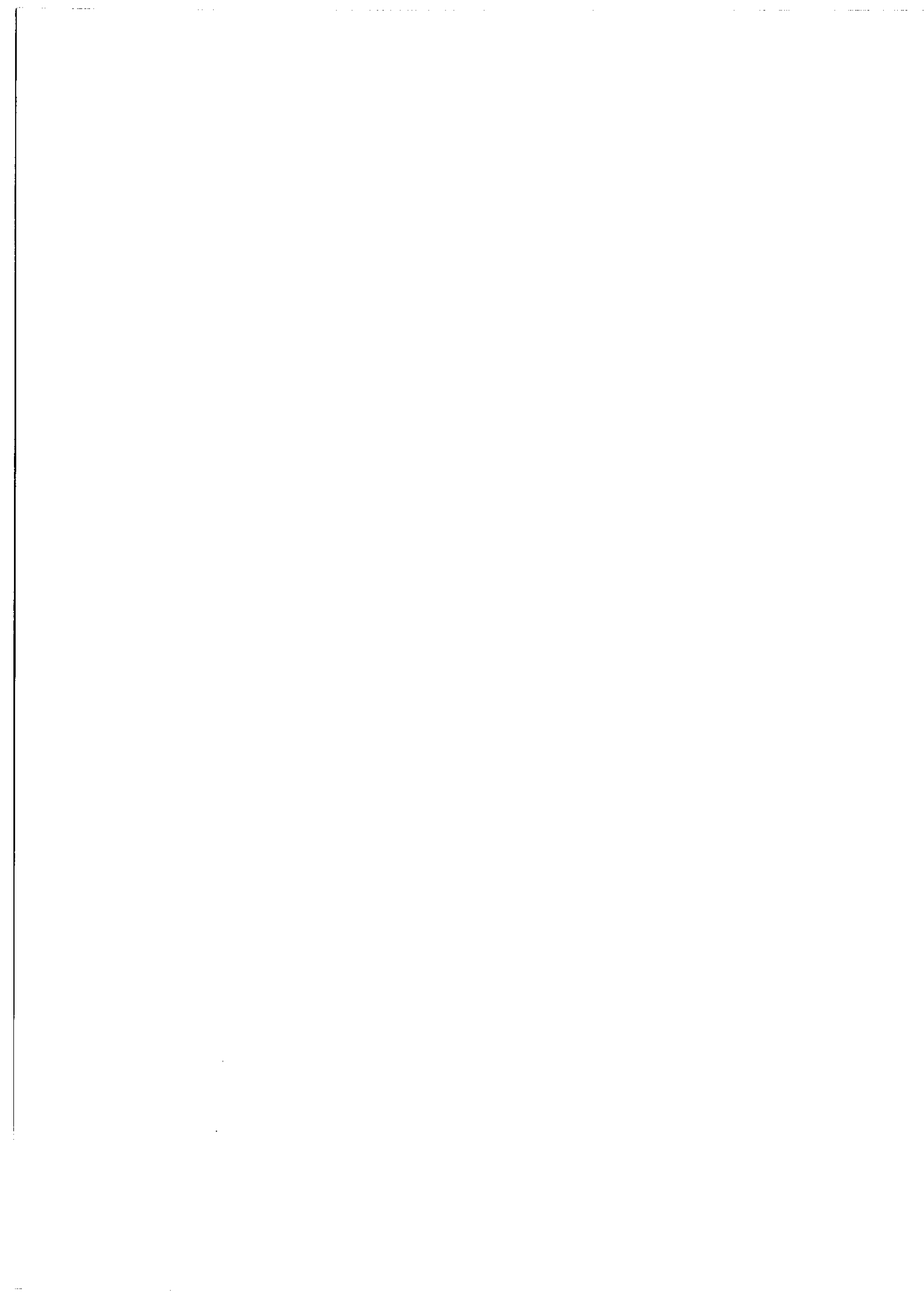


Tableau 25

| | | | | | | | | | | | |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | $D^1(ss')$ | $E^1(ss')$ | $D^1(s^2)$ | $D^1(ad')$ | $E^1(ad')$ | $D^1(d^2)$ | $D^3(ad')$ | $E^3(ad')$ | $D^3(d^2)$ | $D^1(sd)$ | $E^1(sd)$ |
| q^0 | $+1/9$ | 0 | $+1/9$ | $+4/9$ | 0 | $+4/9$ | 0 | 0 | 0 | $-2/9$ | 0 |
| q^1 | $-1/3$ | 0 | $-1/3$ | $-1/3$ | 0 | $-1/3$ | 0 | 0 | 0 | $-1/3$ | 0 |
| q^2 | $+5/9$ | 0 | $+5/9$ | $+1/45$ | 0 | $+1/45$ | $+18/35$ | 0 | $+18/35$ | $-1/9$ | 0 |
| q^0 | 0 | $+1/9$ | $+1/9$ | 0 | $+4/9$ | $+4/9$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $-2/9$ |
| q^1 | 0 | $-1/3$ | $-1/3$ | 0 | $-1/3$ | $-1/3$ | 0 | 0 | 6 | 0 | $-1/3$ |
| q^2 | 0 | $+5/9$ | $+5/9$ | 0 | $+1/45$ | $+1/45$ | 0 | $+18/35$ | $+18/35$ | 0 | $-1/9$ |



B - V - Evaluation a priori du second ordre $G\Sigma$.

Rappelons brièvement, en guise d'introduction à ce chapitre, comment on peut utiliser un calcul multiconfigurationnel et plus particulièrement un calcul Hartree-Fock multiconfigurationnel (MCHF) pour évaluer certains effets de second ordre a priori.

La méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle, proposée par Hartree et ses collaborateurs [64], est très simple dans son principe: étant donné un ensemble de termes Russell-Saunders appartenant à différentes configurations et dont on suppose qu'ils contribuent de façon appréciable à la fonction d'onde ψ d'un niveau, la méthode MCHF conduit pour ces termes aux fonctions radiales et aux poids qui donnent la valeur minimale à l'énergie totale E du niveau. Le hamiltonien utilisé est le hamiltonien Hartree-Fock habituel.

$$H_{HF} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Si on introduit en plus de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ un terme excité $|\Psi_Y\rangle$ on pourra, après optimisation de la partie radiale de $|\Psi_Y\rangle$ et du poids α , calculer par exemple les contributions du second ordre du type:

$$\delta_{G\Sigma}^{(2)} = \frac{-2}{\Delta E} \langle \Psi_0 | G | \Psi_Y \rangle \langle \Psi_Y | \Sigma | \Psi_0 \rangle$$

ou $\delta_{G\Sigma}^{(2)} = 2\alpha \langle \Psi_0 | \Sigma | \Psi_Y \rangle$

Pour simplifier autant que possible le calcul MCHF tout en conservant une bonne précision on introduira seulement les termes

excités qui contribuent à l'effet qui nous intéresse même si ces termes excités ne sont pas les plus importants pour la recherche de la fonction Ψ optimale.

Par une méthode semblable à celle que nous venons de décrire, le second ordre croisé de l'énergie électrostatique et des opérateurs de structure hyperfine a été évalué auparavant dans le magnésium [66] et dans la série 2p [67].

Nous avons calculé le second ordre $G\Sigma$ dans $2p^5 3p$ pour les excitations du type $2p^4 \ell \ell'$ en utilisant cette méthode; nous disposions pour nos calculs du programme MCHF numérique écrit par C. Froese [58] [70] et amélioré par P.S. Bagus. Dans un certain nombre de cas ce programme n'a malheureusement pas permis une détermination correcte des fonctions excitées (non convergence du processus, obtention de fonctions ℓ et ℓ' non orthogonales ...), nous avons alors optimisé ces fonctions en utilisant un autre programme [68].

Dans cet autre programme (analytique) la partie radiale de la fonction excitée est développée sous la forme $R(r) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-\xi_i r}$ et les différents paramètres a et ξ sont déterminés de manière à rendre minimale la quantité $\frac{-2}{\Delta E} (\langle \Psi_0 | G | \Psi_Y \rangle)^2$ qui est la contribution du terme excité $|\Psi_Y\rangle$ au second ordre de l'énergie électrostatique. La fonction excitée ainsi obtenue, même si elle n'est pas optimale au sens variationnel, devrait être suffisamment bonne pour donner une estimation convenable de l'effet auquel on s'intéresse.

(1°) Termes excités à introduire pour le calcul de $\delta_{G\Sigma}^{(2)}$

Nous ne nous intéressons qu'aux excitations apportant des contributions différentes au second ordre $G\Sigma$ pour les différents termes de $2p^5 3p$. Ces excitations sont du type $(2p^5 3p) \rightarrow (2p^4 ll')$; (ll') \equiv (s^2), (ss'), (d^2), (dd') ou (sd). Pour un terme donné $(2p^5 3p)SL$, il y a parfois plusieurs termes excités $(2p^4 ll')SL$; tous ces termes peuvent contribuer au second ordre $G\Sigma$ et doivent être introduits.

Une option du programme TCHAK [68] permet d'obtenir, à partir du développement en états déterminants de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$, les combinaisons linéaires $|\Psi_e\rangle$ des termes de la configuration excitée réellement utiles pour étudier le second ordre $G\Sigma$; ce programme fournit également les différentes quantités nécessaires pour écrire la matrice de l'énergie. Les combinaisons linéaires $|\Psi_e\rangle$ obtenues sont telles que l'élément de matrice $\langle \Psi_0 | G | \Psi_e \rangle$ comporte dans son développement littéral au moins une intégrale de Slater R^1 ; le nombre de ces combinaisons linéaires est donc au plus égal au nombre d'intégrales R^1 qui peuvent intervenir entre la configuration fondamentale et la configuration excitée. Le nombre de termes nécessaires pour chaque type d'excitation $2p^4(ll')$ est indiqué dans le tableau 26.

Tableau 26

| Terme de $2p^5 3p$ | $ll' =$ | ss' | s^2 | dd' | d^2 | sd |
|-----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1S | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3S | | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 |
| 1P | | 1 | 0 | 2 | 1 | 2 |
| 3P | | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1D | | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 3D | | 1 | 0 | 2 | 1 | 2 |

On peut encore réduire le nombre des termes excités en considérant globalement les excitations d^2 et dd' d'une part et s^2 et ss' d'autre part. Nous allons montrer rapidement qu'une excitation $(dd')\sigma\lambda$ est équivalente à la somme de deux excitations d^2 lorsque $(\sigma+\lambda)$ est pair; le même résultat s'appliquera évidemment pour $(ss')^1S$ et s^2 .

Considérons le système à deux électrons dont le vecteur d'état s'écrit: $|(dd')\sigma\lambda m_{\sigma} m_{\lambda}\rangle$

R_d désignant la partie radiale de la fonction d'onde de l'électron l

nous écrivons:
$$\begin{cases} R_d = \alpha R_{d_I} + \beta R_{d_{II}} \\ R_{d'} = \beta R_{d_I} - \alpha R_{d_{II}} \end{cases} \quad \alpha^2 + \beta^2 = 1$$

On obtient alors, en utilisant les développements en états déterminantaux, un développement de $|(dd')\sigma\lambda m m_\lambda\rangle$

$$\begin{aligned} |(dd')\sigma\lambda m m_\lambda\rangle &= \alpha\beta | (d_I^2)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle - \alpha\beta | (d_{II}^2)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle \\ &= \alpha^2 | (d_I d_{II})\sigma\lambda m m_\lambda\rangle + \beta^2 | (d_{II} d_I)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle \end{aligned}$$

$$|(d_{II} d_I)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \{d_{II}(1)d_I(2)\}\sigma\lambda m m_\lambda\rangle$$

$$- | \{d_{II}(2)d_I(1)\}\sigma\lambda m m_\lambda\rangle] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (-)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \sigma + 2 + 2 - \lambda} [| \{d_I(2)d_{II}(1)\}\sigma\lambda m m_\lambda\rangle$$

$$- | \{d_I(1)d_{II}(2)\}\sigma\lambda m m_\lambda\rangle] = (-)^{\sigma+\lambda} | (d_I d_{II})\sigma\lambda m m_\lambda\rangle$$

On peut donc écrire dans le cas où $(\sigma+\lambda)$ est pair:

$$\begin{aligned} |(dd')\sigma\lambda m m_\lambda\rangle &= \alpha\beta | (d_I^2)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle - \alpha\beta | (d_{II}^2)\sigma\lambda m m_\lambda\rangle \\ &= (\alpha^2 - \beta^2) | (d_I d_{II})\sigma\lambda m m_\lambda\rangle \end{aligned}$$

En prenant $\alpha = \beta$ on obtient bien $(dd')\sigma\lambda$ avec $(\sigma+\lambda)$ pair comme somme de deux excitations d^2 .

Les excitations d^2 et s^2 prenant donc respectivement en compte les excitations $(dd')\sigma\lambda$ avec $(\sigma+\lambda)$ pair et $(ss')^3S$ le nombre de termes excités à introduire se trouvera réduit aux valeurs indiquées dans le tableau 27.

| | $(ss')^3S$ | s^2 | $(dd')\sigma\lambda$ $(\sigma+\lambda)$ impair | d^2 | sd |
|-------|------------|-------|---|-------|------|
| 1S | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| 3S | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 1P | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| 3P | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 1D | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 3D | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 |

Tableau 27

On déduit également de ce qui précède que l'élément de matrice non diagonal de G s'écrit sous la forme suivante;

$$\langle (2p^5 3p) SLJM | G | (2p^4) \overline{SL} (dd')\sigma\lambda SLJM \rangle =$$

$$\sum_k \gamma_k [R^k(2p^5 3p, dd') + (-)^{\sigma+\lambda} R^k(2p^5 3p, d'd)]$$

Nous avons utilisé ceci pour former les combinaisons linéaires des termes excités correspondant à $(\sigma+\lambda)$ pair (termes "permis") et celles correspondant à $(\sigma+\lambda)$ impair (termes "interdits") [68].

Pour déterminer la manière dont les termes "interdits" et les termes "permis" de dd' et ss' contribuent au second ordre $G\Sigma$ il faut, en calculant l'élément de matrice diagonal de $\Omega_{\ell\ell'}$, considérer séparément les parties correspondant à ces deux sortes de termes.

Si la contribution des excitations $(\ell\ell')$ s'écrit pour un terme SL donné $\sum_k (\alpha_k D^k(\ell\ell') + \beta_k E^k(\ell\ell'))$ on obtient respectivement pour les contributions des termes $(\ell\ell')$ "interdits" et des termes $(\ell\ell')$

"permis":

$$\sum_k \frac{1}{2} (\alpha_k - \beta_k) \{D^k[(\ell\ell')\text{int.}] + E^k[(\ell\ell')\text{int.}]\}$$

et
$$\sum_k \frac{1}{2} (\alpha_k + \beta_k) \{D^k[(\ell\ell')\text{permis}] + E^k[(\ell\ell')\text{permis}]\}$$

On peut signaler que la contribution des excitations ℓ^2 est alors

$$\sum_k (\alpha_k + \beta_k) D^k(\ell^2)$$

Les tableaux 28 et 29 où les $T^k(SL)$ et les \mathcal{G}^k sont exprimés en fonction de $[D^1(dd' \text{ int.}) - E^1(dd' \text{ int.})]$, $[D^3(dd' \text{ int.}) - E^3(dd' \text{ int.})]$, $D^1(d^2)$, $D^3(d^2)$, $[D^1(ss' \text{ }^3S) - E^1(ss' \text{ }^3S)]$, $D^1(s^2)$, $D^1(sd)$ et $E^1(sd)$, se déduisent donc très simplement des tableaux 24 et 25.

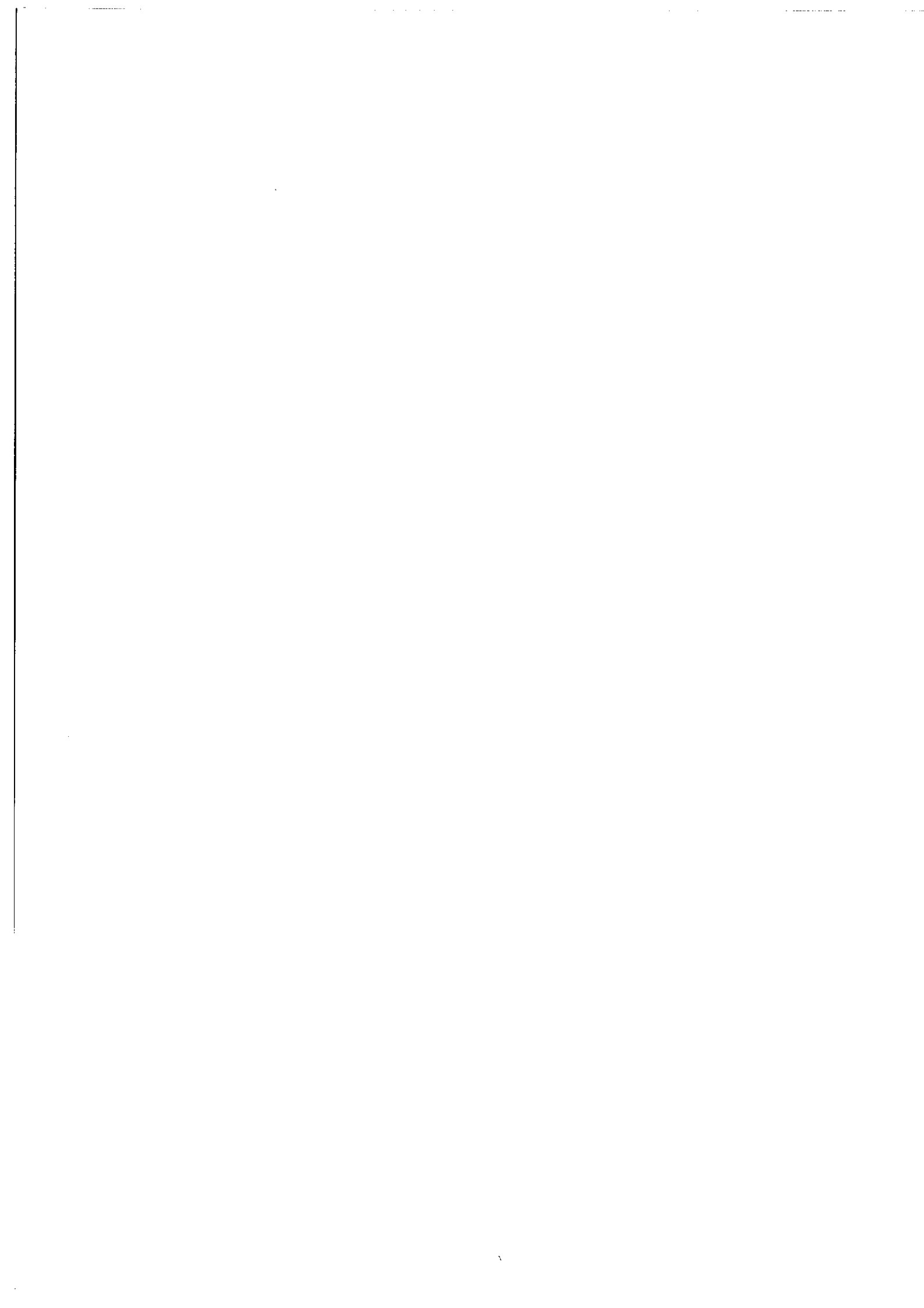


Tableau 28

| | | | | | | | | |
|-------------|--|------------|--|------------|--|------------|------------------|------------------|
| | $D_1^1(\text{ss'int.})$ -E (ss'int.) | $D^1(s^2)$ | $D_1^1(\text{ad'int.})$ -E (ad'int.) | $D^1(d^2)$ | $D_2^3(\text{ad'int.})$ -E (ad'int.) | $D^3(d^2)$ | $D^1(\text{sd})$ | $E^1(\text{sd})$ |
| $\pi^1(1s)$ | 0 | 2/9 | 0 | 76/45 | 0 | -12/35 | -2/9 | -2/9 |
| $\pi^1(3s)$ | 1/9 | 0 | 4/9 | 4/5 | 0 | -12/35 | -2/9 | +2/9 |
| $\pi^1(1p)$ | 1/3 | 0 | 8/15 | 8/15 | 9/70 | -3/35 | -1/3 | 0 |
| $\pi^1(3p)$ | 2/9 | 2/9 | 19/45 | 34/45 | 9/70 | -3/35 | -1/3 | +2/9 |
| $\pi^1(1d)$ | 00 | 2/9 | 9/25 | 146/225 | -9/350 | 3/175 | -19/45 | +8/45 |
| $\pi^1(3d)$ | 1/9 | 0 | 82/225 | 16/25 | 27/350 | -33/175 | -19/45 | +2/9 |

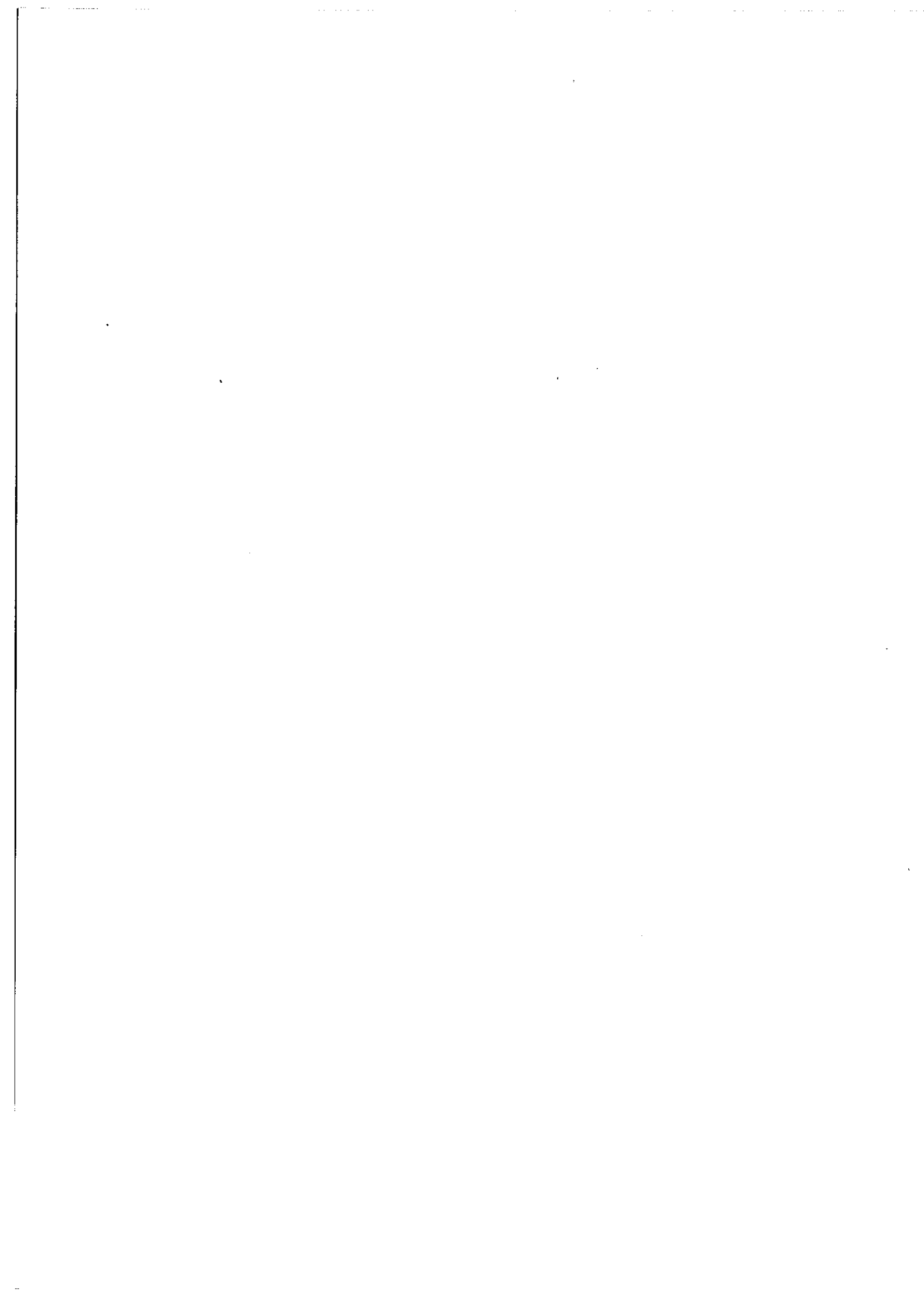
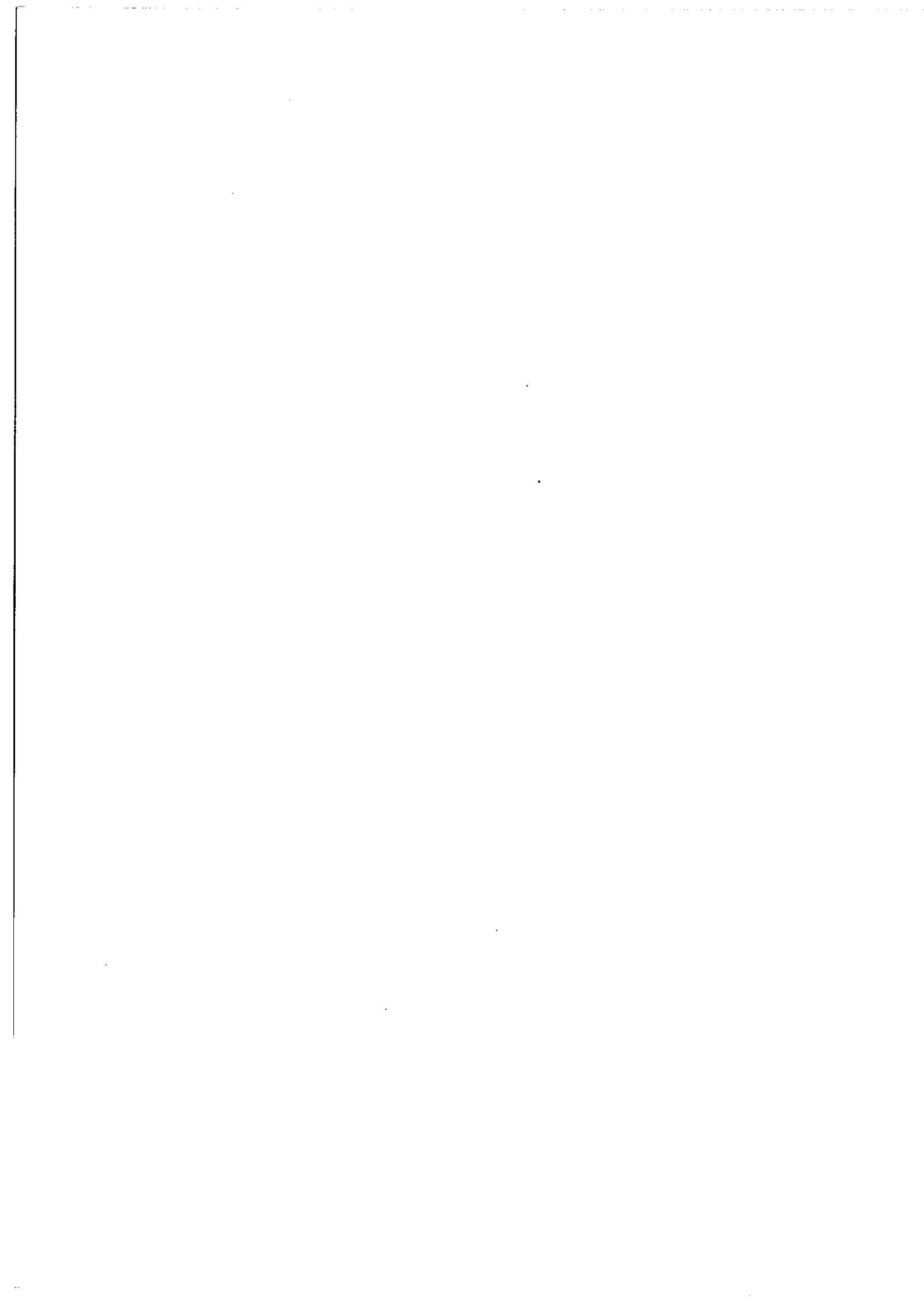


Tableau 29

| | | | | | | | | |
|---------|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|-----------|-----------|
| | $D_{-E}^1(ss'int.)$ | $D^1(s^2)$ | $D_{-E}^1(dd'int.)$ | $D^1(d^2)$ | $D_{-E}^3(dd'int.)$ | $D^3(d^2)$ | $D^1(sd)$ | $E^1(sd)$ |
| g^0 | 1/18 | 1/9 | 2/9 | 4/9 | 0 | 0 | -2/9 | 0 |
| g_1^* | -1/6 | -1/3 | -1/6 | -1/3 | 0 | 0 | -1/3 | 0 |
| g^2 | 5/18 | 5/9 | 1/90 | 1/45 | 9/35 | 18/35 | -1/9 | 0 |
| g^0 | -1/18 | 1/9 | -2/9 | 4/9 | 0 | 0 | 0 | -2/9 |
| g_1^1 | +1/6 | -1/3 | 1/6 | -1/3 | 0 | 0 | 0 | -1/3 |
| g^2 | -5/18 | 5/9 | -1/90 | 1/45 | -9/35 | 18/35 | 0 | -1/9 |



(2°) Evaluation des paramètres de second ordre.

Tous nos calculs ont été effectués avec les fonctions de la configuration fondamentale ($1s^2 2s^2 2p^5 3p$) fixées et identiques à celles obtenues par un calcul HF simple pour le centre de gravité de cette configuration.

a) excitations d^2 .

Pour les excitations monoélectroniques, on rend compte des effets de second ordre de l'ensemble des excitations d'un type donné avec une seule fonction MCHF. Dans le cas des excitations biélectroniques on doit, en principe, introduire une infinité de fonctions excitées de chaque type. Nous espérons néanmoins, en entreprenant ces calculs de second ordre, que la première des excitations introduites prendrait à chaque fois en compte la majeure partie des effets du type considéré. Nous avons constaté qu'il n'en était rien pour les excitations d^2 , pour lesquelles nous avons introduit dans le calcul MCHF trois excitations d_1^2 , d_2^2 et d_3^2 distinctes. Les résultats obtenus pour les contributions au second ordre $G\Sigma$ sont donnés dans le tableau 30.

| Terme | contribution de d_1^2 (mK) | contribution de d_2^2 (mK) | contribution de d_3^2 (mK) | Total (mK) | Expression littérale |
|-------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|--|
| 3S | -1,21 | -5,12 | -0,01 | -6,34 | $\frac{4}{5} D^1 - \frac{12}{35} D^3$ |
| 3P | -1,18 | -5,32 | +0,03 | -6,47 | $\frac{34}{45} D^1 - \frac{3}{35} D^3$ |
| 3D | -0,97 | -4,30 | +0,02 | -5,25 | $\frac{16}{25} D^1 - \frac{33}{175} D^3$ |

Tableau 30. Second ordre $\mathcal{G}\Sigma$ pour les excitations d^2 .

Les résultats obtenus peuvent être représentés graphiquement par trois droites (fig.14); le "point" commun à ces trois droites donne, pour les paramètres, les valeurs suivantes: $\begin{cases} D^1(d^2) = -8,8 \text{ mK} \\ D^3(d^2) = -2,05 \text{ mK} \end{cases}$

Les contributions à l'énergie électrostatique des configurations excitées sont indiquées dans le tableau 31.

| Terme | contribution de d_1^2 | contribution de d_2^2 | contribution de d_3^2 |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 3S | -3,49 | -1,60 | -0,30 |
| 3P | -4,10 | -2,09 | -0,31 |
| 3D | -3,05 | -1,48 | -0,25 |

Tableau 31.

Contributions à l'énergie des excitations d^2 (10^{-4} unités atomiques)

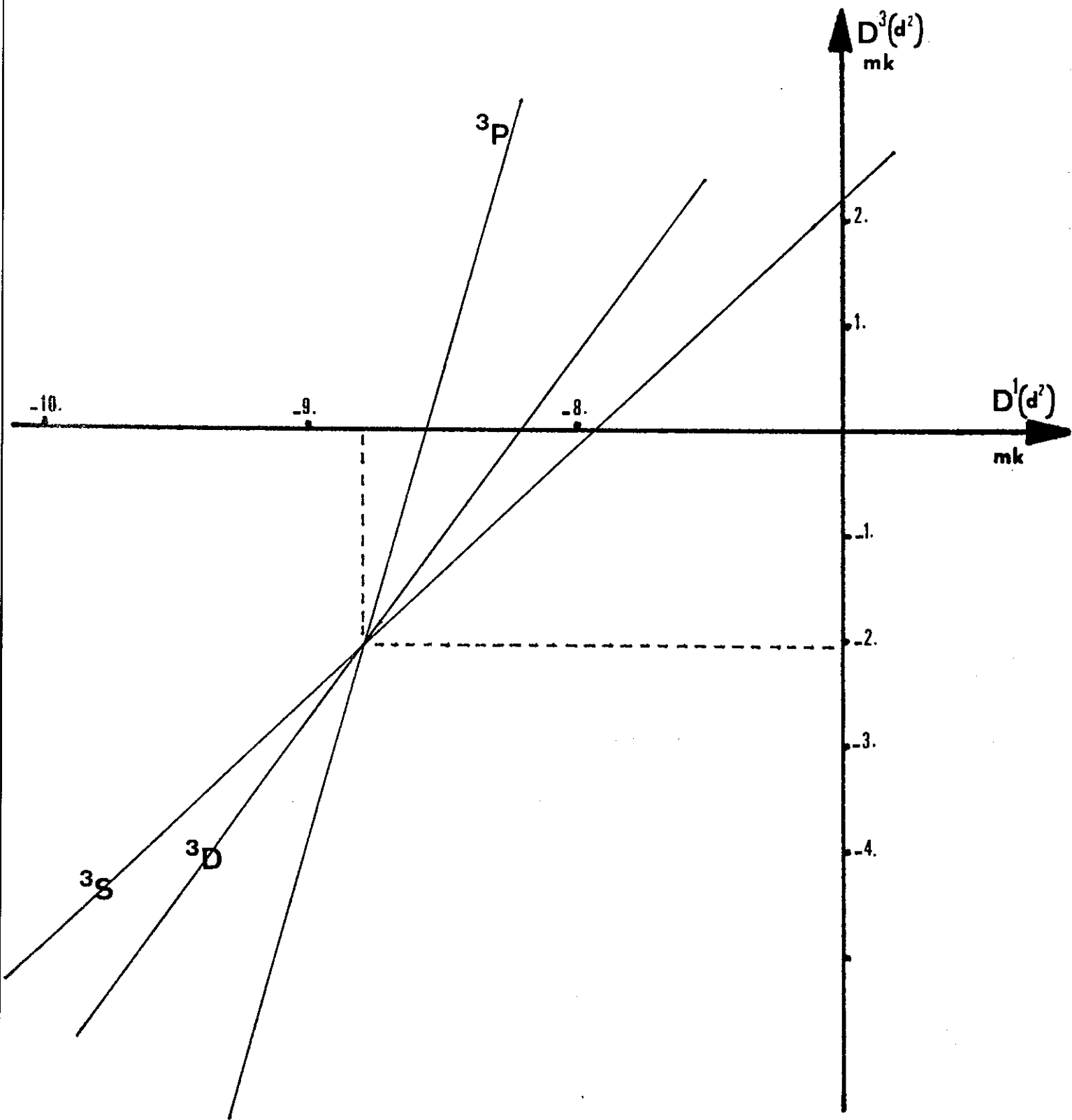
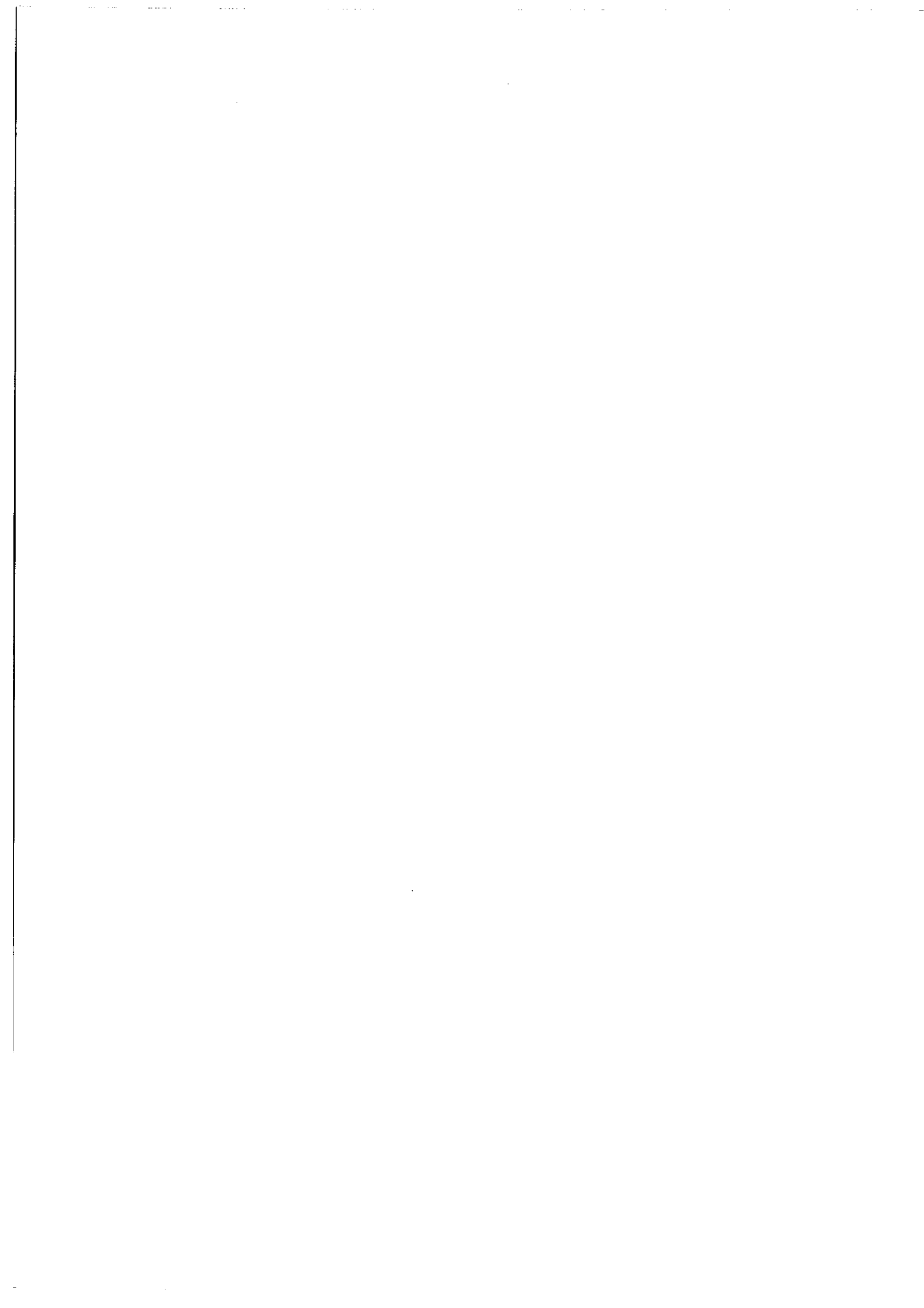


Fig.14



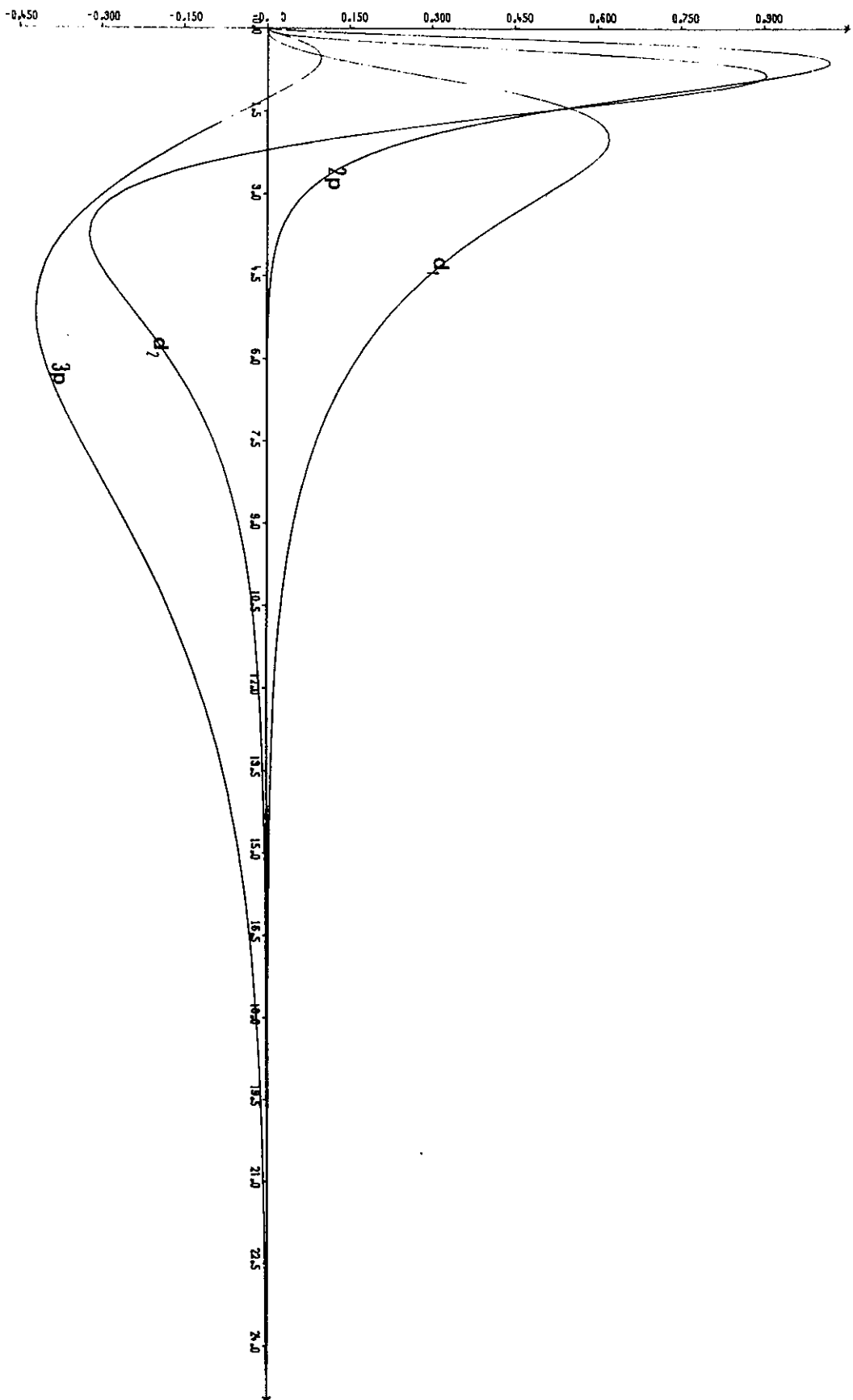
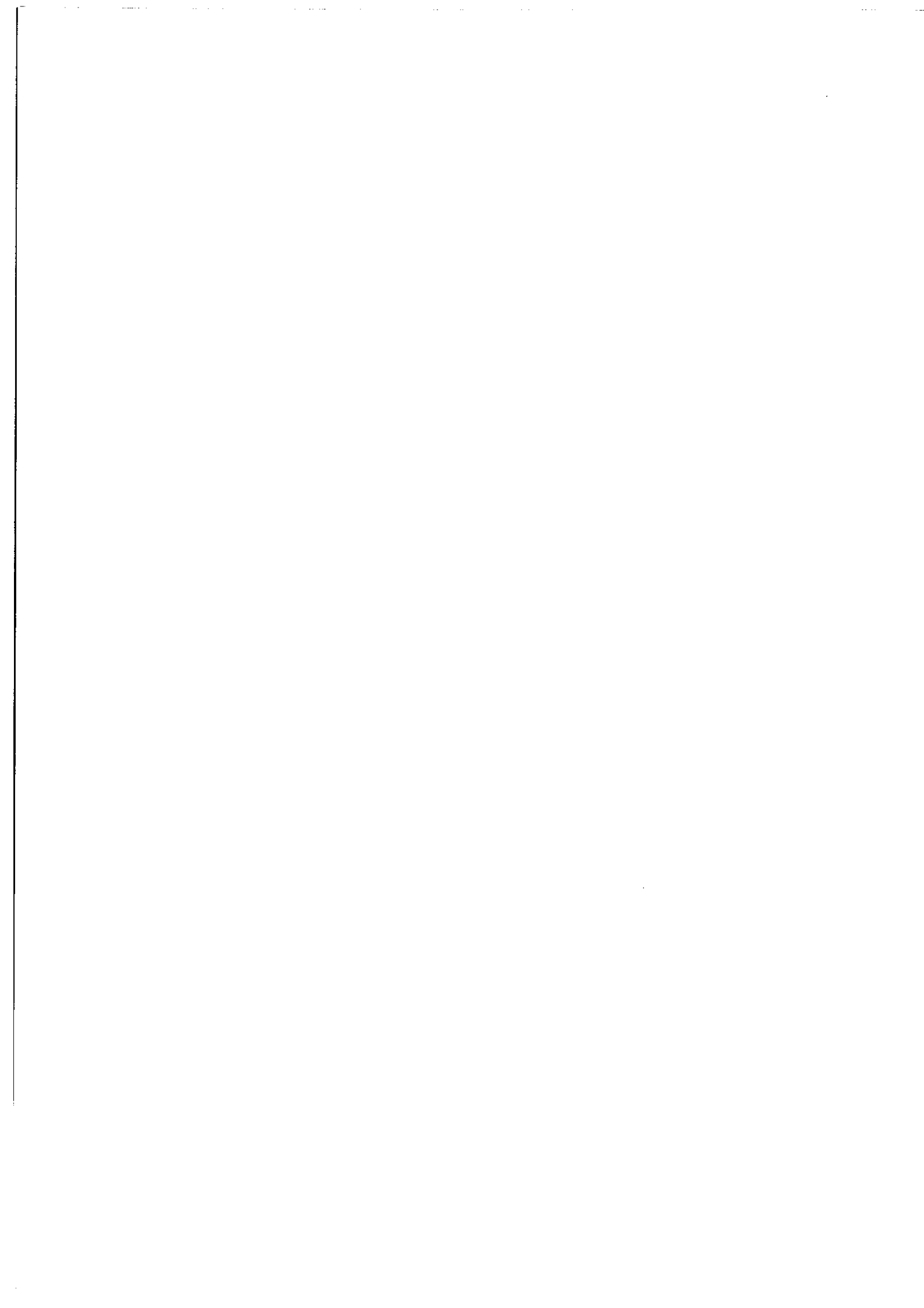


Fig. 15



La comparaison des tableaux 30 et 31 illustre la différence qui peut exister entre deux problèmes de détermination de fonctions excitées faisant intervenir des intégrales radiales qui sont (ex: intégrales J) ou ne sont pas (ex: intégrales R^k) du type recouvrement.

La figure 15, où sont représentées les fonctions radiales 2p, 3p, d_1 et d_2 , peut fournir une explication au fait que la contribution au second ordre $G\Sigma$ de d_1^2 est presque cinq fois plus faible que celle de d_2^2 . Alors que la corrélation réalisée pour l'énergie est bonne, on ne peut pas, à l'aide de la seule fonction d_1 , réaliser une corrélation satisfaisante pour le second ordre $G\Sigma$ entre les fonctions 2p et 3p qui sont situées dans des régions assez différentes de l'espace. La figure 15 montre que d_1 est placée "entre" les fonctions 2p et 3p et que l'introduction d'une seconde fonction d_2 permet de réaliser plus facilement la corrélation voulue.

On ne devrait pas, en principe, rencontrer ce genre de difficultés pour les excitations dd' car on dispose dans ce cas de deux fonctions corrélantes distinctes.

b) excitations dd' "interdites".

Ces excitations contribuent à 5 termes de $2p^5 3p$ par l'intermédiaire de 2 quantités radiales, qui sont: $A = D^1(\text{dd'int.}) - E^1(\text{dd' int.})$ et $B = D^3(\text{dd'int.}) - E^3(\text{dd'int.})$

Le programme MCHF ne peut pas être utilisé dans ce cas car il conduit à des fonctions d et d' non orthogonales. Nous avons donc calculé les contributions pour les 5 termes à l'aide du programme TCHAK [68] en introduisant deux excitations (dd'int.).

| Terme | contribution de ($d_1 d'_1$ int.) (mK) | contribution de ($d_2 d'_2$ int.) (mK) | Total (mK) | Expression littérale |
|-------|---|---|------------|-----------------------|
| 3S | -5,52 | -0,11 | -5,63 | $4/9 A$ |
| 3P | -5,33 | -0,13 | -5,46 | $19/45 A + 9/70 B$ |
| 3D | -4,64 | -0,08 | -4,72 | $82/225 A + 27/350 B$ |
| 1P | -6,50 | -0,18 | -6,68 | $8/15 A + 9/70 B$ |
| 1D | -4,45 | -0,08 | -4,53 | $9/25 A - 9/350 B$ |

Tableau 32

La figure 16, qui est la représentation graphique des résultats donnés ci-dessus, met en relief le cas du 1P . La droite correspondant à

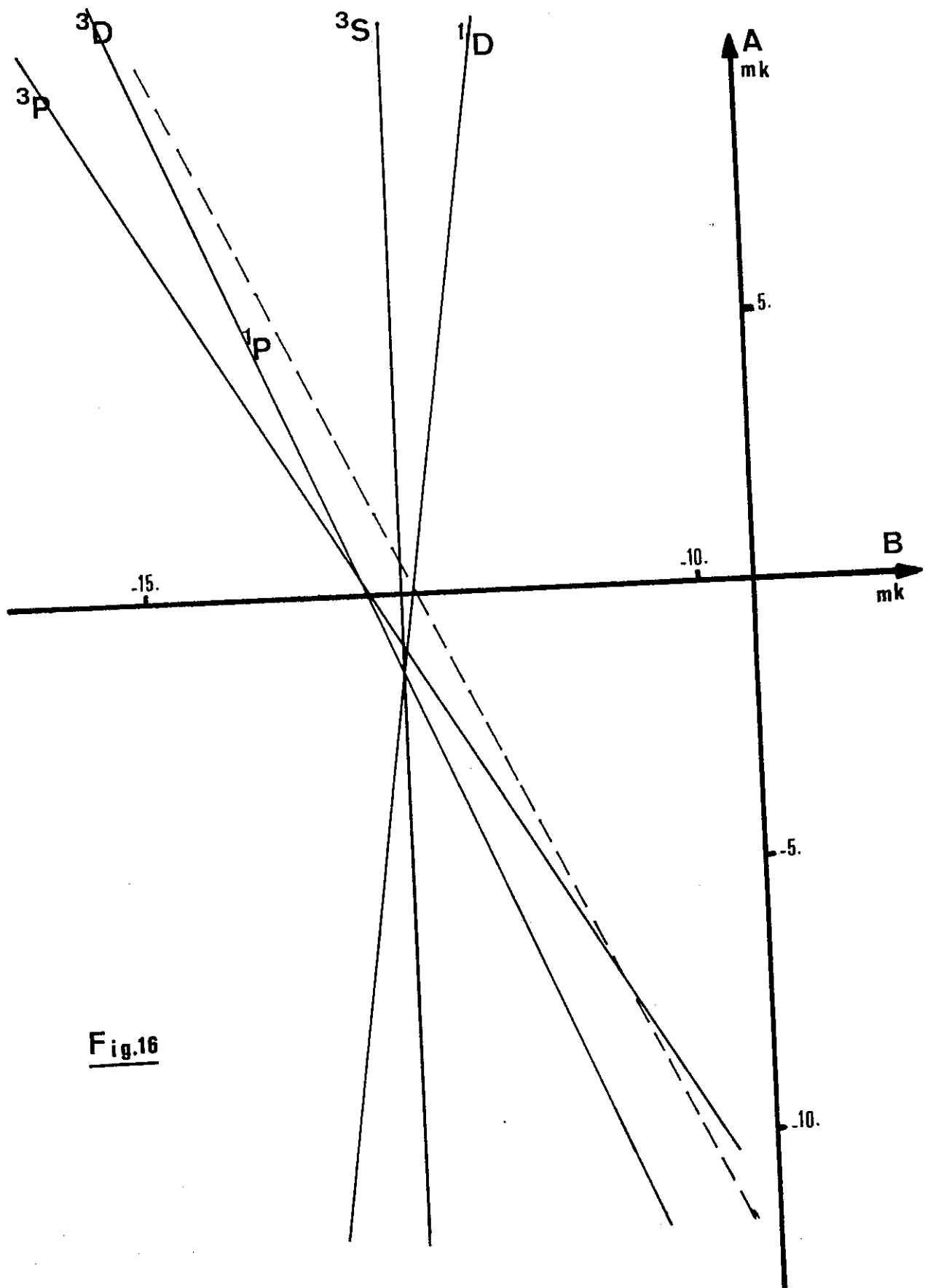
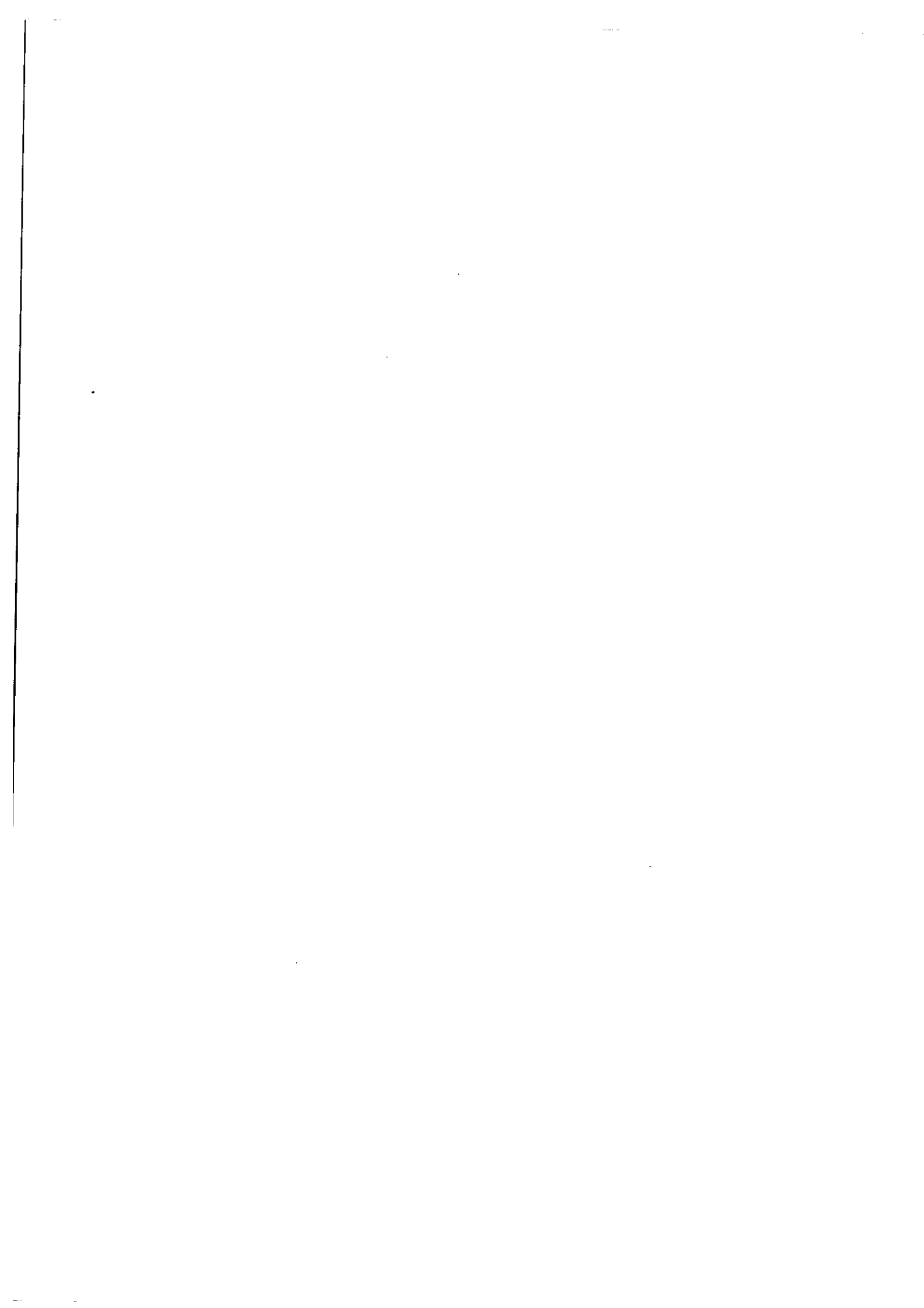


Fig.16



ce terme passe largement en dehors de la "région d'intersection" des droites correspondant aux quatre autres termes; nous n'avons pas pu donner une explication satisfaisante de ce comportement particulier.

En ne tenant pas compte du 1P , on obtient:
$$\begin{cases} A \simeq -12,7 \text{ mK} \\ B \simeq -1,2 \text{ mK} \end{cases}$$

c) excitations s².

Ces excitations contribuent aux déplacements isotopiques des termes 1S , 3P et 1D , la contribution étant dans chaque cas égale à $2/9 D^1(s^2)$.

Le calcul MCHF nous a donné, avec une seule fonction excitée s, les valeurs suivantes: $\delta\sigma(^3P) = 0,68 \text{ mK}$ et $\delta\sigma(^1D) = 0,61 \text{ mK}$.

On peut signaler que la convergence obtenue dans ces calculs n'est pas très bonne et que, de plus, l'orthogonalité de la fonction excitée s avec la fonction 2s du coeur n'est qu'assez médiocrement assurée. Nous avons vérifié que l'introduction d'une seconde excitation s² ne modifie pas le résultat obtenu, la contribution de cette seconde excitation étant inférieure, en valeur absolue, à 0,01 mK.

En prenant $\delta\sigma = \frac{1}{2} [\delta\sigma(^3P) + \delta\sigma(^1D)]$, on obtient pour le paramètre $D^1(s^2)$ la valeur 2,9 mK.

d) excitations (ss')³s.

Ces excitations contribuent aux termes ³S, ¹P, ³P et ³D. D'après le tableau 28 on peut écrire:

$$\delta\sigma(^3S) = \delta\sigma(^3D) = \frac{1}{3} \delta\sigma(^1P) = \frac{1}{2} \delta\sigma(^3P) = \frac{1}{9} [D^1(ss',^3S) - E^1(ss',^3S)]$$

Comme dans le cas des excitations dd' le programme MCHF n'est pas utilisable car il conduit à des fonctions excitées s et s' non orthogonales.

Nous avons donc utilisé le programme TCHAK pour obtenir les valeurs

suivantes: $\delta\sigma(^3S) = 0,29$ mK

$$\delta\sigma(^3P) = 0,66$$
 mK

$$\delta\sigma(^3D) = 0,32$$
 mK

$$\delta\sigma(^1P) = 0,96$$
 mK

La moyenne des différentes valeurs obtenues pour $[D^1(ss',^3S) - E^1(ss',^3S)]$ vaut 2,8 mK.

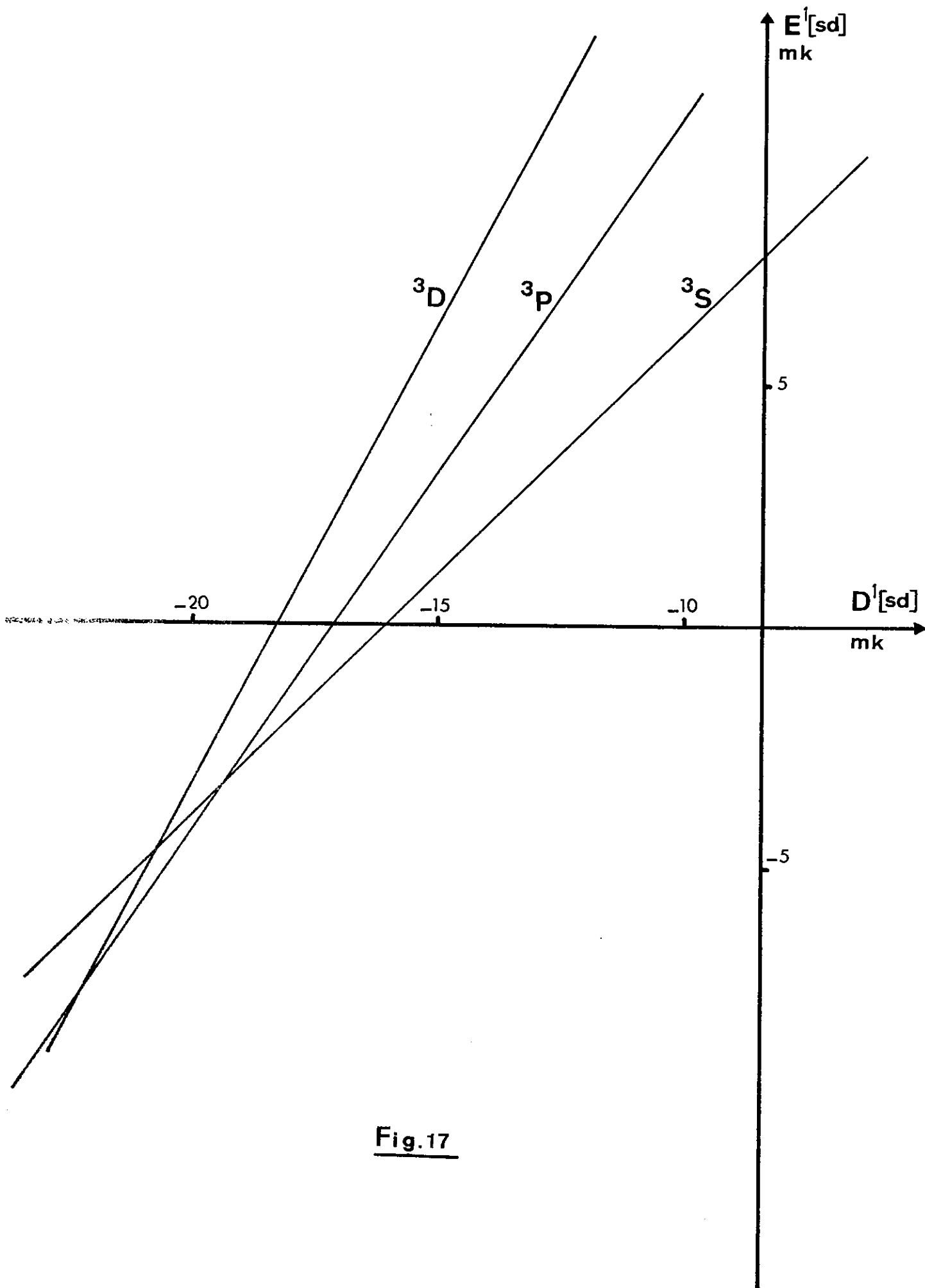
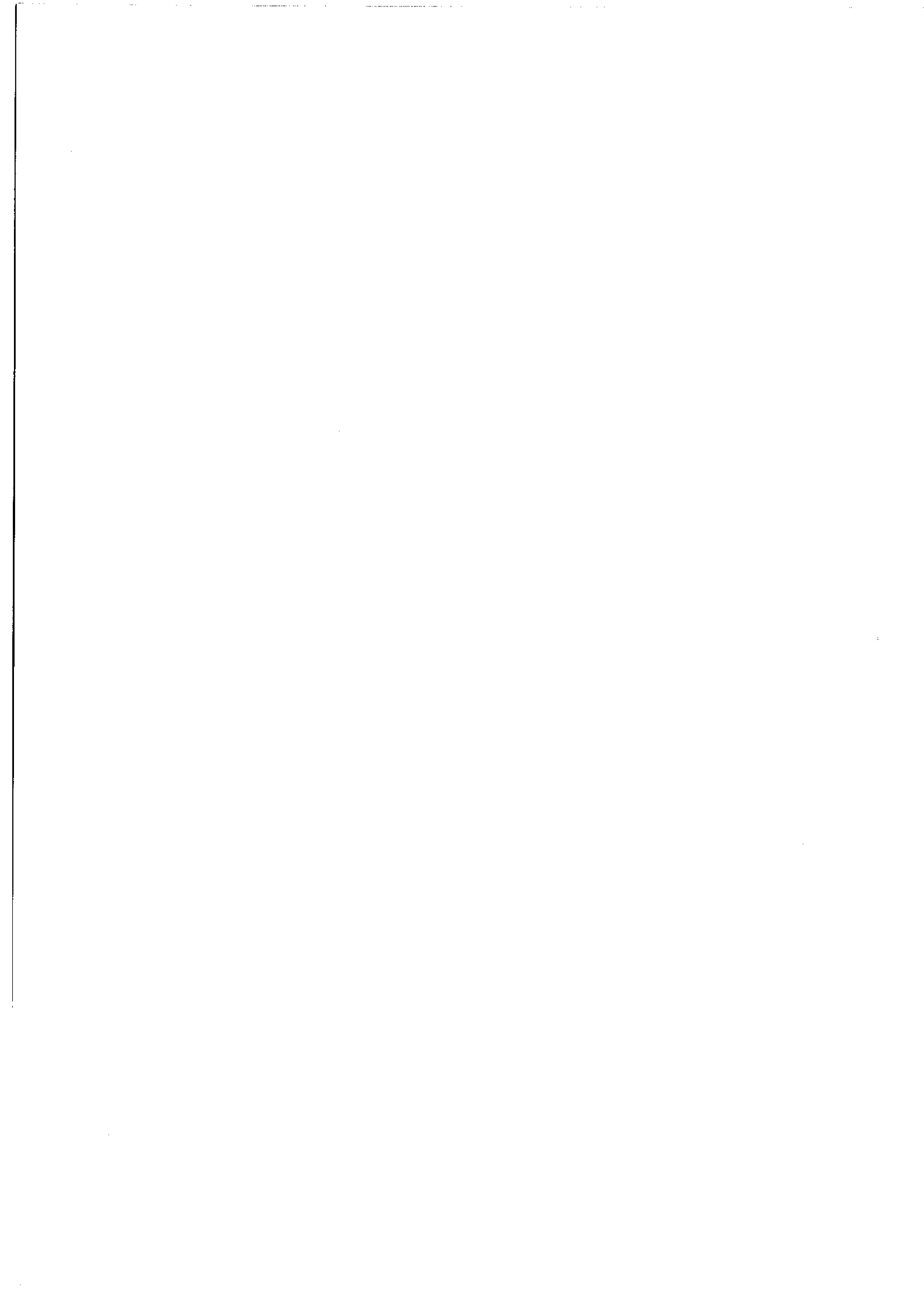


Fig.17



e) excitations sd.

Les résultats numériques obtenus pour ces excitations sont donnés dans le tableau 33. La figure 17 rend compte graphiquement de ces résultats et permet de déterminer les deux paramètres $D^1(sd)$ et $E^1(sd)$ qui interviennent ici.

| Terme | contribution de $s_1 d_1$ (mK) | contribution de $s_2 d_2$ (mK) | total (mK) | expression littérale |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------|------------------------|
| 3S | 3,95 | -0,37 | 3,58 | $-2/9 D^1 + 2/9 E^1$ |
| 3P | 6,15 | -0,43 | 5,72 | $-1/3 D^1 + 2/9 E^1$ |
| 3D | 8,15 | -0,43 | 7,72 | $-19/45 D^1 + 2/9 E^1$ |

Tableau 33 (* les fonctions d'ondes de la seconde excitation ont été obtenues à l'aide du programme TCHAK [68])

Les valeurs, très peu précises, obtenues pour les paramètres, sont les suivantes: $\begin{cases} D^1(sd) \simeq -20,5 \text{ mK} \\ E^1(sd) \simeq -5 \text{ mK} \end{cases}$

(3°) Comparaison avec les valeurs expérimentales.

En utilisant les coefficients du tableau 29 et les valeurs des paramètres que nous venons de calculer, nous obtenons des valeurs numériques pour les F^k et les G^k . Ces valeurs doivent être comparées aux valeurs "expérimentales" qui figurent dans la dernière colonne du tableau 23.

| | Calcul a priori (mK) | Valeur empirique (mK) |
|-------|-------------------------|--------------------------|
| F^1 | 10,44 | -1,42 |
| F^2 | 2,97 | -8,01 |
| G^0 | 0,18 | -3,60 |
| G^1 | 1,98 | 3,53 |
| G^2 | 0,59 | 0,05 |

Tableau 34

Comparaison théorie-expérience
pour le second ordre $G\Sigma$.

Une comparaison moins indirecte entre théorie et expérience peut être réalisée à partir de nos calculs sur les termes 3S , 3P et 3D . En faisant la somme des contributions des différentes excitations nous obtenons:

$$T'({}^3S) = -8,10 \text{ mK}$$

$$T'({}^3P) = -4,87 \text{ mK}$$

$$T'({}^3D) = -1,93 \text{ mK}$$

Nous pouvons ensuite comparer les différences $[T'(S_1L_1) - T'(S_2L_2)]$ aux différences "expérimentales" correspondantes pour les $T(SL)$ (Tableau 35).

| | calcul a priori (mK) | valeur empirique (mK) |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| $T({}^3S) - T({}^3P)$ | -3,23 | 3,11 |
| $T({}^3S) - T({}^3D)$ | -6,17 | 4,24 |

Tableau 35

Cette confrontation des valeurs empiriques des paramètres et des valeurs calculées a priori est manifestement très décevante; néanmoins, avant de contester l'utilité de la méthode MCHF pour le calcul de contributions de second ordre au déplacement isotopique, nous pouvons faire un certain nombre de remarques.

Tout d'abord, les paramètres effectifs $T(SL)$ peuvent contenir des effets d'ordres supérieurs à ceux envisagés dans notre calcul. En effet, pour les opérateurs biélectroniques, la convergence des différents ordres

de perturbation est lente et les corrections de second ordre calculées sont souvent très éloignées des valeurs obtenues empiriquement [70].

Nous pouvons noter que la partie du troisième ordre qu'il est possible d'évaluer à partir de nos calculs a toujours une valeur comprise entre 5 et 10% de la contribution de second ordre; il s'agit, bien sûr, seulement d'une petite partie du troisième ordre.

Notre remarque suivante concerne la nature biélectronique des excitations envisagées. Ces excitations donnent des contributions très faibles à l'énergie, ce qui entraîne des difficultés de convergence lors du calcul MCHF. De plus, comme le calcul des excitations d^2 l'illustre parfaitement, il faut parfois vraiment introduire plusieurs excitations d'un type donné. Enfin, pour certains types de biexcitations (dd' et ss') le calcul des fonctions excitées n'est pas possible avec le programme MCHF dont nous disposons.

La conclusion de notre tentative de calcul, par la méthode MCHF, du second ordre $G\Sigma$ sera malheureusement négative; il semble bien que cette méthode soit mal adaptée au cas des biexcitations et, plus généralement, au cas des opérateurs biélectroniques et que l'on doive donc renoncer à l'utiliser pour évaluer les effets de second ordre de ces opérateurs.

CONCLUSION

Les résultats exposés au cours de notre travail sont de caractères assez divers; nous avons successivement mesuré des déplacements isotopiques, réalisé une interprétation paramétrique de nos mesures et des mesures antérieures d'un autre auteur, étudié théoriquement certains effets de second ordre et, enfin, tenté un calcul a priori de ces effets. Afin de conclure notre exposé, nous voudrions à la fois dresser un rapide bilan de ces résultats et formuler quelques remarques.

Pour obtenir les valeurs des déplacements isotopiques de 19 raies laser infrarouges nous avons dû mettre en oeuvre successivement trois méthodes différentes. Nous avons rencontré au cours des mesures un certain nombre de difficultés liées, soit aux propriétés des lasers, soit à la séparation des sources isotopiques nécessitée par les faibles valeurs des déplacements à mesurer. Nous pouvons remarquer ici que des méthodes permettant de s'affranchir des largeurs Doppler des raies (spectroscopie par absorption saturée, déflexion d'un jet atomique par la lumière, ...) ne nécessiteraient pas, pour mesurer un certain nombre de déplacements isotopiques très petits, que les sources isotopiques soient séparées et élimineraient donc les difficultés résultant de cette séparation.

L'étude paramétrique que nous avons ensuite réalisée a été rendue possible par la très grande précision absolue de nos mesures ainsi que de celles dont nous disposions dans la littérature pour les configurations $2p^5 3p$ et $2p^5 3s$ [6]. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'une contribution à l'effet de masse dépendant du spin. Un tel effet n'a, à notre connaissance, jamais été explicitement remarqué dans d'autres éléments que le néon, probablement à cause de la précision généralement médiocre avec laquelle les déplacements isotopiques des éléments légers sont connus et de la difficulté pour les éléments moyens à séparer l'effet de masse de l'effet de volume. Signalons toutefois que des mesures anciennes dans le samarium [71] et l'azote [72] auraient pu permettre la mise en évidence de cet effet, que l'on peut également espérer, à l'aide de mesures nouvelles très précises et très nombreuses, retrouver dans d'autres éléments (série 2p, argon, ...).

L'interprétation des paramètres effectifs introduits nous a conduit à étudier et à évaluer des effets de second ordre dépendant ou ne dépendant pas du spin. Les expressions littérales pour les effets de second ordre croisé du déplacement isotopique et de l'énergie électrostatique ont été obtenues par les méthodes de la seconde quantification. Pour ce qui concerne les effets dépendant du spin, après avoir évalué les corrections relativistes correspondantes, nous avons mis en évidence

L'importance des effets de second ordre croisé du déplacement spécifique et des termes magnétiques de spin-orbite et de spin-autre-orbite du hamiltonien. L'évaluation a priori de ces effets n'a pas encore été entreprise; cette évaluation est d'autant plus difficile à réaliser que l'on ne peut pas négliger les effets de l'opérateur biélectronique de spin-autre-orbite devant ceux de l'opérateur monoélectronique de spin-orbite.

Nous avons ensuite essayé de calculer a priori des effets de second ordre croisé du déplacement spécifique et de l'énergie électrostatique en utilisant la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle. Cette méthode, totalement inutilisable dans certains cas (excitations dd' et ss'), semble d'une manière plus générale ne pas être bien adaptée au traitement des biexcitations et des effets de second ordre des opérateurs biélectroniques. Des études antérieures d'effets de second ordre d'opérateurs biélectroniques [70] avaient déjà montré la difficulté présentée par le calcul a priori de ces effets, les valeurs calculées pour les paramètres et les valeurs empiriques de ces paramètres étant souvent assez éloignées les unes des autres. La médiocrité des résultats obtenus ici pour le calcul du second ordre $G\Sigma$ n'est malheureusement qu'une illustration supplémentaire de la difficulté de tels calculs.

En définitive nous pensons avoir montré clairement sur l'exemple du néon l'intérêt que peut présenter l'étude du déplacement isotopique de masse dans les éléments légers, dès que l'on dispose de valeurs

expérimentales nombreuses et précises pour ces déplacements. Les problèmes rencontrés tant lors de notre étude expérimentale que lors de notre calcul a priori semblent confirmer, dans ces deux domaines, la nécessité de mettre en oeuvre des méthodes nouvelles.

ANNEXE I

Résultats de l'étude paramétrique des énergies du néon [56].

1°) Configuration $2p^5 3p$

- Valeurs des paramètres (en K):

$$A \text{ (constante additive)} = 149881,50 \pm 1,62$$

$$F_2(2p,3p) = 157,21 \pm 0,20$$

$$G_0(2p,3p) = 766,30 \pm 0,43$$

$$G_2(2p,3p) = 37,18 \pm 0,31$$

$$\zeta_{2p} = 517,98 \pm 2,04$$

$$\zeta_{3p} = 7,76 \pm 1,22$$

$$\bar{\alpha} \text{ (dépendance angulaire } L(L+1) \text{)} = 31,66 \pm 0,43$$

Ecart quadratique moyen: 1,64

- Couplage intermédiaire: Tableau A

2°) Configuration $2p^5 4p$

- Valeurs des paramètres (en K):

$$A = 163090,03 \pm 4,50$$

$$F_2(2p,4p) = 44,45 \pm 0,58$$

$$G_0(2p,4p) = 242,68 \pm 1,77$$

$$G_2(2p,4p) = 11,93 \pm 1,16$$

$$\zeta_{2p} = 517,75 \pm 3,03$$

$$\zeta_{4p} = 3,01 \pm 3,88$$

$$\bar{\alpha} = 7,59 \pm 1,26$$

Ecart quadratique moyen: 4,73

- Couplage intermédiaire: Tableau B

3°) Configuration $2p^5 3d$.

- Valeurs des paramètres (en K):

$$A = 161885,65 \pm 0,22$$

$$F_2(2p, 3d) = 16,37 \pm 0,05$$

$$G_1(2p, 3d) = 2,99 \pm 0,05$$

$$G_3(2p, 3d) = 0,09 \pm 0,03$$

$$\zeta_{2p} = 520,07 \pm 0,26$$

Ecart quadratique moyen: 0,58

- Couplage intermédiaire: Tableau C

Tableau A. Couplage intermédiaire Ne F $1s^2 2s^2 2p^5 3p$.

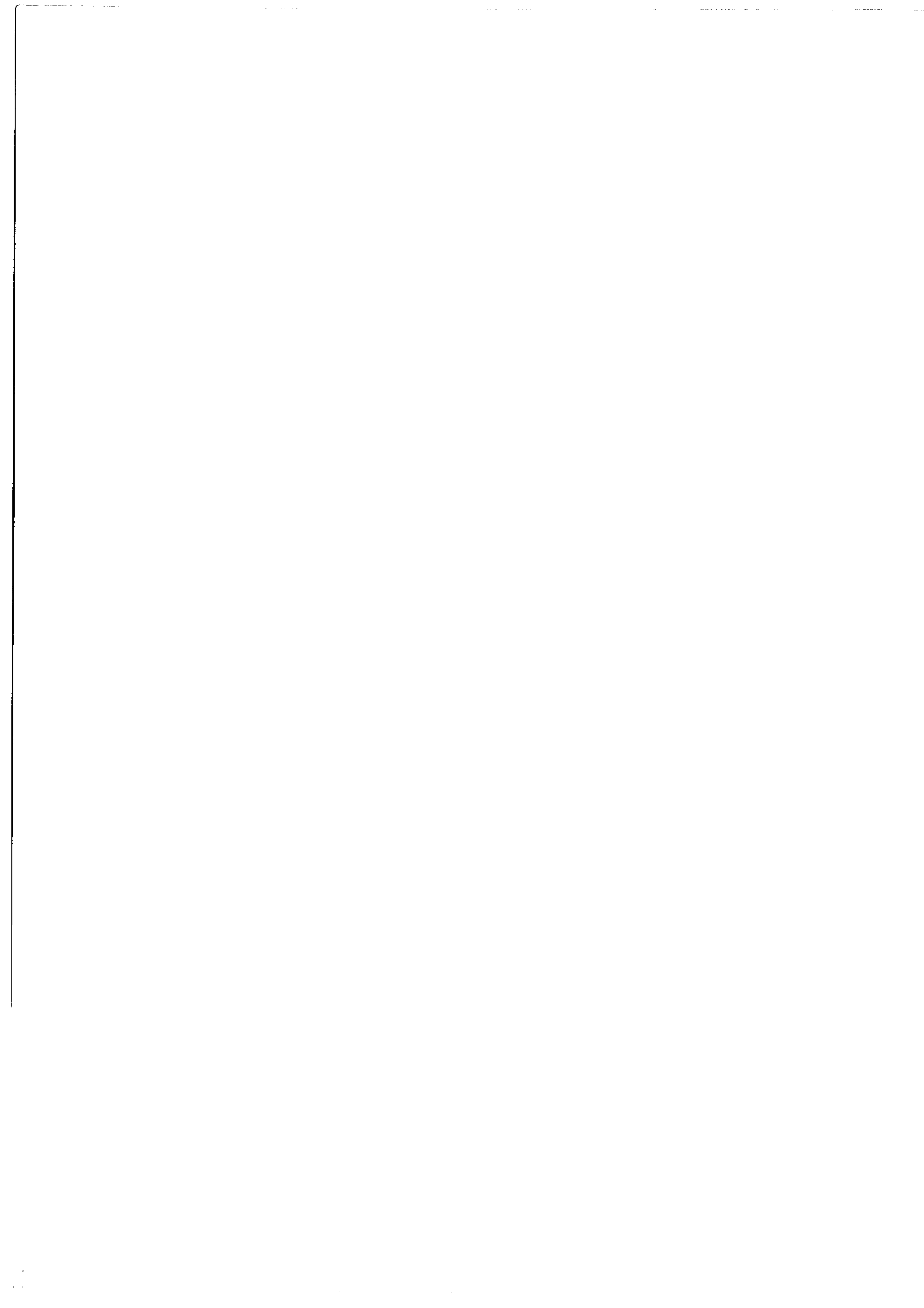
| Niveau | Energie cm^{-1} | $1s$ | $3s$ | $1p$ | $3p$ | $1d$ | $3d$ | $\frac{\delta E}{\delta \zeta_{2p}}$ |
|-----------|----------------------|--------|------|-------|-------|--------|--------|--------------------------------------|
| $2p_{10}$ | $3p[1/2]_1$ | 148260 | | 98,22 | 0,57 | 1,22 | | -0,1783 |
| $2p_9$ | $3p[5/2]_3$ | 149659 | | | | | 100 | -0,5 |
| $2p_8$ | $3p[5/2]_2$ | 149826 | | | | 2,08 | *22,62 | -0,3822 |
| $2p_7$ | $3p[3/2]_1$ | 150123 | | | 17,69 | *9,15 | *73,16 | -0,0137 |
| $2p_6$ | $3p[3/2]_2$ | 150318 | | | | 45,42 | 49,05 | -0,3373 |
| $2p_5$ | $3p'[3/2]_1$ | 150774 | | | 49,14 | *24,03 | 26,83 | 0,5137 |
| $2p_4$ | $3p'[3/2]_2$ | 150860 | | | | 54,50 | *28,34 | 0,7195 |
| $2p_3$ | $3p[1/2]_0$ | 150919 | | | | 96,81 | | 0,2354 |
| $2p_2$ | $3p'[1/2]_0$ | 151040 | | | 1,78 | *32,61 | | 0,6783 |
| $2p_1$ | $3p'[1/2]_0$ | 152973 | | | | 96,81 | | 0,2646 |

Tableau B. Couplage intermédiaire MeI $1s^2 2s^2 2p^5 4p$

| Niveau | | Energie cm^{-1} | 1S | 3S | 1P | 3P | 1D | 3D | 3P |
|------------------|------------------------|-----------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 3P ₁₀ | 4p [1/2] ₁ | 162520 | | 89,43 | 3,40 | 7,16 | | | -0,3819 |
| 3P ₉ | 4p [5/2] ₃ | 162833 | | | | | | 100 | -0,5 |
| 3P ₈ | 4p [5/2] ₂ | 162901 | | | | 3,86 | *38,43 | 57,71 | -0,4853 |
| 3P ₇ | 4p [3/2] ₁ | 163015 | | | 47,91 | *23,92 | | *28,17 | -0,4712 |
| 3P ₆ | 4p [3/2] ₂ | 163040 | | | | 71,90 | 24,65 | 3,45 | -0,4923 |
| 3P ₃ | 4p [1/2] ₀ | 163403 | *21,06 | | | 78,94 | | | -0,1819 |
| 3P ₅ | 4p' [3/2] ₁ | 163659 | | | 19,89 | *8,32 | | 71,79 | +0,9712 |
| 3P ₂ | 4p' [1/2] ₁ | 163710 | | *10,56 | 28,80 | 60,60 | | *0,04 | +0,8819 |
| 3P ₄ | 4p' [3/2] ₂ | 163711 | | | | *24,24 | 36,92 | 38,84 | +0,9776 |
| 3P ₁ | 4p' [1/2] ₀ | 164288 | 78,94 | | | 21,06 | | | +0,6819 |

Tableau C. Couplage intermédiaire No 1 $1s^2 2s^2 2p^5 3d$.

| Niveau | Energie cm^{-1} | $1p$ | $3p$ | $1d$ | $3d$ | $1f$ | $3f$ | $\frac{\delta E}{\delta \zeta_{2p}}$ | coeff. de g_1 |
|------------|--------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------------------------------------|-----------------|
| $3d_6$ | $3d [1/2]_0$ | 161512 | 100 | | | | | -0,5 | -1 |
| $3d_5$ | $3d [1/2]_1$ | 161526 | *18,25 | 80,55 | | | | -0,4975 | 2,6502 |
| $3d_4$ | $3d [7/2]_4$ | 161592 | | | | | 100 | -0,5 | -1 |
| $3d_4$ | $3d [7/2]_3$ | 161594 | | | | 56,65 | 43,35 | -0,5 | -1 |
| $3d_3$ | $3d [3/2]_2$ | 161609 | | 64,09 | 14,36 | | | -0,4696 | -1 |
| $3d_2$ | $3d [3/2]_1$ | 161638 | 55,12 | 7,79 | | | | -0,4812 | 10,0235 |
| $3d''_1$ | $3d [5/2]_2$ | 161702 | | | 42,11 | | *29,82 | -0,4887 | -1 |
| $3d'_1$ | $3d [5/2]_3$ | 161703 | | | 70,24 | 13,13 | *16,63 | -0,4889 | -1 |
| $3s''''_1$ | $3d [5/2]_2$ | 162411 | | | 17,89 | | 70,18 | +0,9887 | -1 |
| $3s''''_1$ | $3d [5/2]_3$ | 162412 | | | 29,75 | *30,22 | 40,03 | +0,9889 | -1 |
| $3s''_1$ | $3d [3/2]_1$ | 162422 | | *35,91 | 25,64 | | | +0,9696 | -1 |
| $3s'_1$ | $3d [3/2]_1$ | 162438 | 26,63 | 11,65 | | | | +0,9785 | 4,3265 |



BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.H. KING, *H.Phys.B.* 4 (1971), p.288.
- [2] D.N. STACEY, *J.Phys.B.* 4 (1971) p.969.
- [3] J. BAUCHE, Thèse Paris-Orsay (1969).
- [4] A. CRUBELLIER, Thèse de 3ème cycle Paris (1963).
- [5] M. WILSON, *Phys.Rev.* 176 (1968) p.58.
- [6] V.I. ODINTSOV, *Optics and Spectroscopy* 28 (1965) p.205.
- [7] S. LIBERMAN, Thèse Paris-Orsay (1970).
- [8] H. NAGAOKA, T. MISHIMA, *Sc. Papers Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo* 13 (1930) p.293 et 25 (1934) p.223.
- [9] R. RITSCHL, H. SCHOBER, *Physik.Zeitschr.* 38 (1937) p.6;
H. SCHOBER, *Physik.Zeitschr.* 40 (1939) p.77.
- [10] R.H. CORDOVER, P.A. BONCZYK, A. JAVAN, *Phys.Rev.Letters* 18 n°18 (1967) p.730.
- [11] R.H. CORDOVER, T.S. JASEJA, A. JAVAN, *Applied Physics Letters* 7 n°12 (1965) p.322.
- [12] P. ZORY, *Journal of Applied Physics* 37 n°9 (1966) p.3643.
- [13] A. SZÖKE, A. JAVAN, *Phys.Rev.Letters* 10 (1963) p.521.
- [14] H. EICHLER, *Z.Angew.Phys.* 5 (1967) p.380.
- [15] K. SAKURAI, Y. UEDA, M. TAKAMI, K. SHIMODA, *J.Phys.Soc.Japan* 21 (1966) p.2090.
- [16] W.L. FAUST, R.A. MACFARLANE, C.K.N. PATEL, C.G.B. GARRETT, *Phys.Rev.* 133 n°6A (1964). p.1476.

- [17] Applied Optics, Supplement on Chemical Lasers (1965) p.22.
- [18] J. BROCHARD, S. LIBERMAN, C.R.Acad.Sc. 260 (1965) p.6827.
- [19] J. BROCHARD, R. VETTER, J.Phys. C₂ 28 (1967) p.250.
- [20] J. BROCHARD, J.F. LESPRIT, S. LIBERMAN, C.R.Acad.Sc. 270
(1970) p.600.
- [21] L. ALLEN, D.G.C. JONES, Principles of gas lasers, Butterworth
London (1967).
- [22] A.G. FOX, T. LI, Bell Telephone System Monograph 3842 (1960).
- [23] G.D. BOYD, H. KOGEIJNIK, Bell System Tech. Journal 41 (1962) p.1347.
- [24] H. KOGEIJNIK, T. LI, Applied Optics 5 n°10 (1966) p.1550.
- [25] W.R. BENNETT Jr., Phys.Rev. 126 n°2 (1962) p.580.
- [26] W.E. LAMB Jr., Phys.Rev.134 n°6A (1964) p.1429.
- [27] R.A. MAC FARLANE, Phys.Rev. 135 n°3A (1964) p.543.
- [28] K. SHIMODA, A. JAVAN, J. Applied Physics 36 (1965) p.718.
- [29] R. VETTER, Thèse Paris-Orsay (1970)
- [30] J. BROCHARD, P. CAHUZAC, R. VETTER, C.R.Acad.Sc. 265 (1967) p.467.
- [31] R. VETTER, Physics Letters 31A n°10 (1970) p.559.
- [32] J. BROCHARD, R. VETTER, Physics Letters 33A n°6 (1970) p.398.
- [33] J. SEGUIN, Thèse de Doctorat d'Université Orsay (1969).
- [34] M.S. FELD, A. JAVAN, Phys.Rev. 177 n°2 (1969) p.540.
- [35] H.T. DUONG, S. GERSTENKORN, J.M. HELBERT, Revue de Phys.Appl. 2
(1967) p.249.
- [36] D.S. HUGHES, C. ECKART, Phys.Rev. 36 (1930) p.694.
- [37] A.P. STONE, Proc.Phys.Soc. 74 (1959) p.424.

- [38] A.P. STONE, Proc.Phys.Soc. 77 (1961),p.786.
- [39] A.P. STONE, Proc.Phys.Soc; 81 (1963) p.868.
- [40] J.P. VINTI, Phys.Rev. 56 (1939) p.1120.
- [41] E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY, The theory of Atomic Spectra,
Cambridge University Press, Cambridge (1935).
- [42] J. BAUCHE, J. de Physique 263 (1966) p.685.
- [43] J.C. SLATER, Quantum theory of Atomic structure, McGraw Hill
Book Cie (1960).
- [44] G. RACAH, Nature 129 (1932) p.723.
- [45] J.E. ROSENTHAL, G. BREIT, Phys.Rev. 36 (1930) p.694.
- [46] H. KOPFERMANN, Nuclear Moments, Academic Press New York (1958).
- [47] D.N. STACEY, Rep.Prog.Phys. 29 (1966) p.171.
- [48] W. HUMBACH, Zeitschrift für Physik 133 (1952) p.589.
- [49] S. FENEUILLE, Phys.Letters 28A (1968) p.92.
- [50] M. BLUME, R.E. WATSON, Proc.Roy.Soc. 270 (1962) p.127.
- [51] J. BAUCHE, Physica 44 (1969) p.291.
- [52] J.P. NICKLAS, C.E. TREANOR, Phys.Rev. 110 (1958) p.370.
- [53] J. BAUCHE, A. CRUBELLIER, J. de Physique 31 (1970) p.429.
- [54] J.H. BARTLETT, J.J. GIBBONS Jr., Phys.Rev. 44 (1933) p.538.
- [55] J. BAUCHE, J.C. KELLER, Physics Letters 36A n°3 (1971) p.211.
- [56] E. KOENIG, Thèse de 3ème cycle, Paris (1970).
- [57] C. FROESE, Can.Journ.Phys. 41 (1963) p.1895.
- [58] C. FROESE, Comp.Phys.Comm. 1 (1970) p.151.

- [59] B.R. JUDD, Second Quantization and Atomic Spectroscopy, The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967).
- [60] S. FENEUILLE, J. de Physique C, 30 (1969) p.31.
- [61] C. BAUCHE-ARNOULT, Proc.Roy.Soc. 322 (1971) p.361.
- [62] B.R. JUDD, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw Hill Book Company, New York (1963).
- [63] J. BAUCHE, C.R. Acad.Sc. 263 (1966) p.685.
- [64] D.R. HARTREE, W. HARTREE, B. SWIRLES, Phil.Trans.Roy.Soc. London A 238 (1939) p.223.
- [65] J.P. ELLIOT, Proc.Roy.Soc. A 245 (1958) p.128.
- [66] J. BAUCHE, G. COUARRAZE, J.J. LABARTHE, article à paraître.
- [67] P.S. BAGUS, J. BAUCHE, article à paraître.
- [68] J.J. LABARTHE, programme TCHAK (Brochure en préparation).
- [69] J.F. LESPRIT, communication personnelle.
- [70] J. MORRISON, K. RAJNAK, M. WILSON, J. de Physique C, 431 (1970), p.167.
- [71] J.E. HANSEN, A. STEUDEL, H. WALTHER, Zeitschrift für Physik 203 (1967) p.203.
- [72] J.R. HOLMES, Phys.Rev. 63 (1942) p.41.

Parvenu au terme de cet exposé, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. JAQUINOT pour l'accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire Aimé Cotton.

Que Monsieur le Professeur J. BROCHARD, sous la direction duquel ce travail a été réalisé, veuille bien accepter mes plus vifs remerciements pour les conseils précieux et les encouragements bienveillants qu'il m'a prodigués.

Toute l'étude théorique que j'ai réalisée n'aurait pu être menée à bien sans les conseils, les critiques et les suggestions de J. BAUCHE; qu'il veuille trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance.

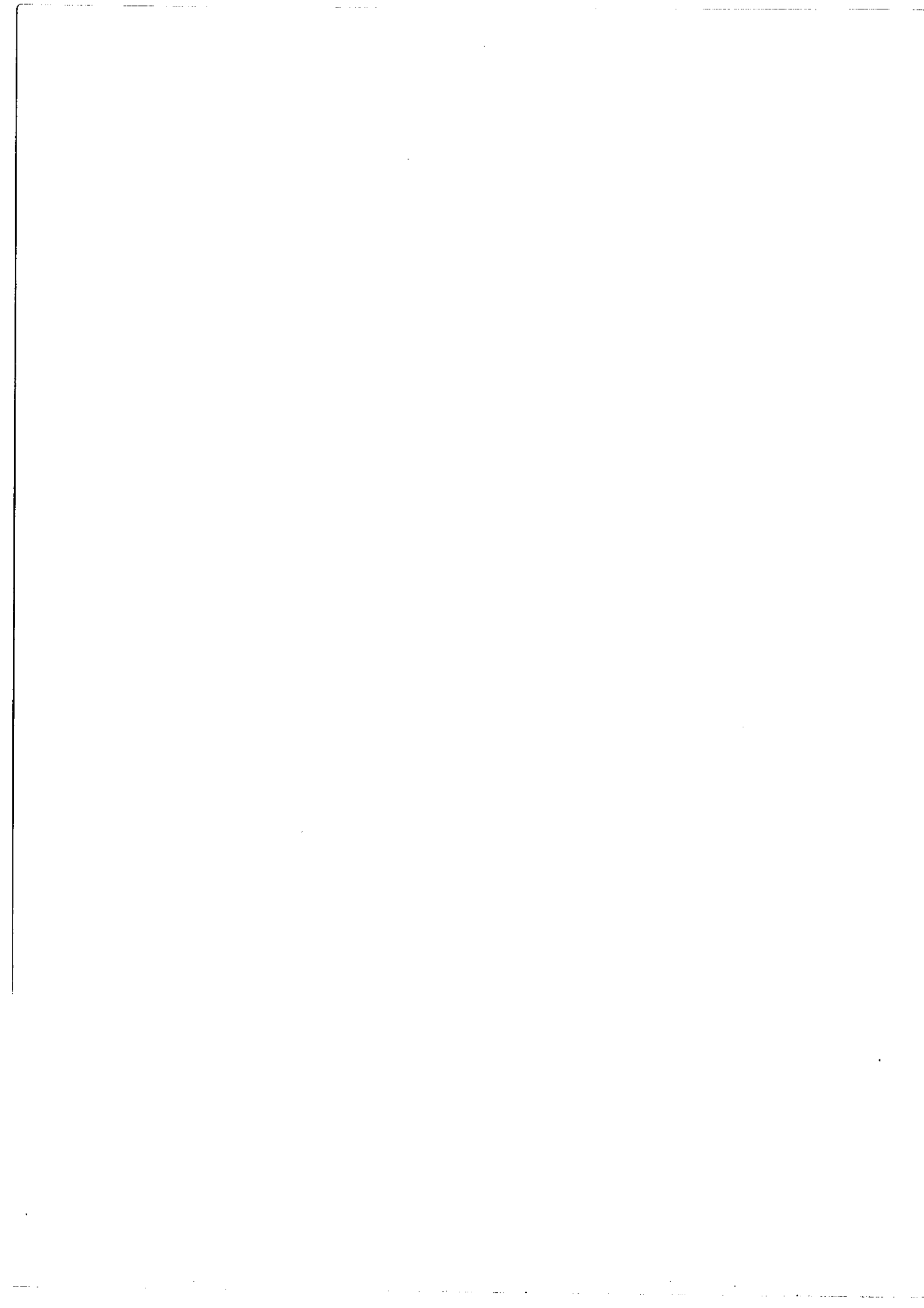
C'est S. LIBERMAN qui, le premier, m'a permis de m'orienter vers ce laboratoire; il n'a cessé de m'encourager et de me conseiller au cours de mon travail; je lui en suis profondément reconnaissant.

J'aimerais également remercier R. VETTER qui m'a initié à la spectroscopie laser, et J.F. LESPRIT dont l'aide, précieuse et désintéressée, m'a été d'un grand secours lors de la réalisation de mesures délicates avec le grand laser.

Mes remerciements vont aussi à J.J. LABARTHE qui m'a aidé à utiliser différentes options de son programme et à Monsieur MOSER, Directeur de recherche au CNRS, qui a aimablement mis à la disposition du laboratoire le programme MCHF de FROESE et BAGUS.



L'atmosphère de cordialité qui règne au sein de l'équipe de spectroscopie laser et les discussions qui s'y tiennent m'ont été une aide efficace, de même que, plus généralement, la sympathie et la confiance que m'ont accordé tous les membres, chercheurs et techniciens, du laboratoire.





**Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif**