

# THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Claude SALLOT

LABORATOIRE AIMÉ COTTON  
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

SPECIALITÉ

Physique Atomique et Moléculaire

Optique Quantique

Mesure et analyse théorique de la variation avec  $J$   
du déplacement isotopique dans le terme fondamental  
du samarium I.

SOUTENUE LE 18 Juin 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT	: Président
J. BAUCHE	} Examineurs
M. M. R. J. CHAMPEAU	
J. P. DESCLAUX	
R. LENNUIER	

## TABLE DES MATIERES

I - <u>INTRODUCTION</u> .....	1
II - <u>RAPPELS SUR LA THEORIE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE</u> .....	4
1. Effet de masse .....	4
1.1 Effet de masse normal .....	5
1.2 Effet de masse spécifique .....	6
2. Effet de volume .....	8
2.1 Effet de volume pour un électron .....	8
2.2 Effet de volume pour un niveau de l'atome .....	10
III - <u>EFFETS DEPENDANT DE J</u> .....	11
1. Introduction .....	11
2. Rappels sur la méthode paramétrique .....	12
3. Effets dépendant de J classiques .....	13
3.1 Electron $p_{1/2}$ : exemple du xénon I .....	13
3.2 Couplage intermédiaire .....	15
3.3 Mélange de configurations proches .....	15
4. Effets dépendant de J spéciaux .....	17
4.1 Spectre du néon I .....	17
4.2 Spectres de Ce IV et Sn IV .....	18
4.3 Spectre du samarium I .....	19
5. Interprétations théoriques de la dépendance en J .....	20
5.1 Déplacement isotopique de masse .....	20
5.1.1 Effets du second ordre croisé .....	20

5.1.2 Effets relativistes .....	21
5.2 Déplacement isotopique de volume .....	22
5.2.1 Schéma non relativiste .....	23
5.2.2 Schéma relativiste .....	24
IV - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> .....	27
1. Introduction .....	27
2. Source .....	27
3. Spectromètre .....	28
3.1 Le prémonochromateur .....	28
3.2 L'interféromètre Fabry-Pérot .....	29
4. Enregistrement des données .....	29
5. Utilisation d'isotopes enrichis .....	30
6. Dépouillement .....	30
7. Evaluation des erreurs expérimentales .....	31
7.1 Erreur due au défaut de linéarité du balayage en pression .....	31
7.2 Erreur sur la détection du c. d. g. des composantes .....	32
7.2.1 Influence de la source .....	32
7.2.2 Influence des raies parasites .....	32
7.2.3 Influence du bruit .....	33
7.3 Erreur sur l'intervalle entre ordres .....	35
7.3.1 Erreur sur la mesure des cales du Fabry-Pérot .....	35
7.3.2 Erreur due à la variation de l'épaisseur.	

optique lors du balayage en pression .....	36
7.4 Conclusion .....	37
<u>V - RESULTATS EXPERIMENTAUX</u> .....	38
1. Introduction .....	38
2. Choix des raies .....	39
3. Résultat des mesures .....	40
<u>VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u> .....	42
1. Introduction .....	42
2. Interprétation phénoménologique .....	44
3. Interprétation a priori .....	45
4. Interprétation a priori : contribution de l'effet de masse .....	51
<u>VII - CONCLUSION</u> .....	53
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	55

## I - INTRODUCTION.

Le déplacement isotopique traduit, dans les spectres atomiques, le fait que le noyau n'est pas ponctuel (effet de volume) et que sa masse n'est pas infinie (effet de masse).

Au Laboratoire Aimé Cotton, aussi bien les problèmes nucléaires, liés aux différences de volume des divers isotopes, que les problèmes électroniques, liés à la variation du déplacement isotopique d'un niveau à l'autre dans un même spectre, ont été étudiés depuis une vingtaine d'années, à la fois expérimentalement et théoriquement.

De ce fait, nous disposons, d'une part, de techniques éprouvées pour mesurer les déplacements isotopiques (exploration des structures à l'aide d'un spectromètre Fabry-Pérot et analyse des enregistrements par ordinateur) et, d'autre part, de méthodes théoriques permettant une interprétation phénoménologique des valeurs expérimentales (méthode paramétrique) ou une évaluation a priori des facteurs électroniques\* (méthode de Hartree-Fock).

Le présent travail est une contribution expérimentale et théorique à l'étude d'un problème électronique, la dépendance en  $J$  du déplacement isotopique à l'intérieur d'un terme Russell-Saunders.

Au regard de la théorie élémentaire exposée dans la partie II, certains effets dépendant de  $J$  trouvent une interprétation immédiate, alors que d'autres nécessitent une théorie plus élaborée ; des exemples expérimentaux sont présentés dans la partie III. Pour étudier un exemple d'effet du second type, nous avons choisi de mesurer et d'interpréter des variations avec  $J$  du déplacement isotopique dans le multiplet fondamental  $4f^6 6s^2 {}^7F$  de Sm I. La description des techniques expérimentales utilisées lors de notre étude fait l'objet de la partie IV et les résultats expérimentaux sont présentés dans la partie V. Enfin, la partie VI est consacrée à l'interprétation théorique.

Remarques sur les notations et conventions utilisées.

- Le déplacement isotopique d'une transition, différence entre les nombres d'onde des deux composantes correspondant à un couple d'isotopes, est positif si à l'isotope le plus lourd correspond le plus grand nombre d'onde.

- Le déplacement isotopique d'une transition est la différence des déplacements isotopiques des niveaux :

$$\delta\sigma = \sigma T_i - \delta T_j$$

où les indices  $i$  et  $j$  représentent respectivement les niveaux supérieur et inférieur.

- Les déplacements isotopiques des niveaux et des transitions, notés respectivement  $\delta T$  et  $\delta\sigma$ , sont évalués en mK ( $1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ).

- Le déplacement isotopique d'un niveau ne peut pratiquement être déterminé qu'à une constante additive près. Celle-ci représente le déplacement isotopique d'un niveau particulier choisi comme référence et sera toujours omise.

- Le déplacement résiduel est le déplacement isotopique total diminué de l'effet de masse normal. C'est donc la somme des effets de masse spécifique et de volume.

## II - RAPPELS SUR LA THEORIE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE.

Les raies spectrales émises par les isotopes d'un même élément ne coïncident pas. Ce phénomène, appelé "déplacement isotopique", est la somme de deux effets dont les contributions respectives ne peuvent être séparées expérimentalement : l'effet de masse et l'effet de volume.

### 1. Effet de masse.

Le déplacement isotopique de masse est lié au fait que le noyau n'est pas infiniment lourd et se déplace lors du mouvement des électrons.

Lorsqu'on abandonne l'hypothèse du noyau de masse infinie, à l'hamiltonien atomique on doit ajouter le terme d'énergie cinétique du noyau:

$$\frac{1}{2M} \left( \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right)^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)^2 + \frac{1}{M} \sum_{i>j=1}^N (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j)$$

où  $M$  représente la masse du noyau,

$N$  le nombre d'électrons de l'atome,

$\vec{p}_i$  la quantité de mouvement du  $i^{\text{ème}}$  électron.

Ainsi apparaît l'hamiltonien perturbateur de déplacement isotopique de masse. Le premier terme est appelé "effet de masse normal" ou "effet de Bohr", le second "effet de masse spécifique".

### 1.1 Effet de masse normal.

En première approximation, toute interaction magnétique étant exclue de l'hamiltonien, ajouter le terme d'effet de masse normal à la partie cinétique électronique de l'hamiltonien atomique, équivaut à remplacer la masse  $m$  de l'électron par sa masse réduite  $\mu$  :  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$ .

L'effet de Bohr se traduit donc, pour un niveau dont l'énergie est  $T_0$  dans l'approximation du noyau infiniment lourd, par un déplacement d'énergie :

$$\delta T_N = - \frac{m}{M} T_0 = - \frac{m}{M_n} \frac{1}{A} T_0$$

où  $M$  représente la masse du noyau,

$A$  le nombre de masse du noyau,

$M_n$  la masse moyenne d'un nucléon lié.

Pour un couple d'isotopes, dont les nombres de masse sont  $A_i$  et  $A_j$ , le déplacement du niveau  $T_0$  est :

$$\delta T_N(i,j) = \frac{m}{M_n} \cdot \frac{A_i - A_j}{A_i \cdot A_j} \cdot T_0 \quad .$$

Compte tenu des conventions de signes utilisées, le déplacement de masse normal d'une transition est toujours positif. \*

Ainsi, pour une raie de nombre d'onde  $\sigma_0$ , le déplacement isotopique de masse normal est :

$$\delta \sigma_N(i,j) = \frac{m}{M_n} \cdot \frac{A_i - A_j}{A_i \cdot A_j} \cdot \sigma_0 \quad (\text{avec } A_i > A_j) \quad .$$

Cet effet est assez faible pour un atome lourd, tel que le samarium.

Par exemple, pour les isotopes  $^{144}\text{Sm}$  -  $^{152}\text{Sm}$  objets de notre étude :

$$\frac{\delta\sigma_N}{\sigma_0} \approx 2.10^{-7} .$$

### 1.2 Effet de masse spécifique.

Les premières études de l'effet de masse spécifique ont été entreprises par Hughes et Eckart (1930), puis par Vinti (1939). Ce dernier a démontré qu'il est possible de mettre l'expression du déplacement de masse spécifique, c'est-à-dire la valeur moyenne de l'opérateur

$$\Sigma = \frac{1}{M} \sum_{i>j=1}^N (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) , \text{ pour un couple d'isotopes dont les nombres de masse}$$

sont  $A_i$  et  $A_j$ , sous la forme :

$$\delta T_S(i,j) = K \cdot \frac{A_i - A_j}{A_i \cdot A_j}$$

où  $K$  ne dépend que des propriétés électroniques. La présence du facteur nucléaire  $(A_i - A_j)/(A_i \cdot A_j)$  indique que cet effet devient, comme pour l'effet de Bohr, faible pour les atomes lourds. Néanmoins, les mesures de Striganov et ses collaborateurs (1962) sur le samarium et l'interprétation donnée par King (1963) prouvent que l'effet de masse spécifique ne peut être totalement négligé dans ce domaine des grands nombres de masse.

Le facteur  $K$  s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire de carrés et de produits simples d'intégrales  $J(n, \ell; n', \ell-1)$  définies par :

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

$R(n, \ell)$  est la partie radiale de la fonction d'onde électronique normalisée  $\left( \int_0^\infty |R(n, \ell)|^2 \cdot r^2 \cdot dr = 1 \right)$ .

Ainsi, le déplacement de masse spécifique est constant pour tous les niveaux d'un terme L-S, en couplage Russell-Saunders pur.

En couplage intermédiaire, lorsqu'il n'y a pas mélange de configurations, K est seulement combinaison linéaire des  $J^2(n, \ell; n', \ell-1)$ .

Stone (1959) a trouvé une correspondance simple, pour des états configurationnels (c'est-à-dire des états construits sur une ou plusieurs configurations d'un modèle à champ central), entre les éléments de matrice de  $\Sigma$  et ceux de l'interaction coulombienne Q : dans l'expression de la valeur moyenne de l'opérateur  $\Sigma$  sur un tel état, les coefficients angulaires des termes  $J(n, \ell; n'', \ell-1) \cdot J(n', \ell'; n''', \ell'-1)$  sont proportionnels à ceux des intégrales de Slater  $R^1(n\ell, n'\ell'; n''\ell-1, n'''\ell'-1)$ .

En particulier, lorsqu'il n'y a pas mélange de configurations, les coefficients des termes  $J^2(n, \ell; n', \ell-1)$  sont proportionnels à ceux des intégrales  $G^1(n, \ell; n', \ell-1)$  dans l'expression de l'énergie du niveau considéré.

Ainsi, le déplacement de masse spécifique est constant dans une configuration ne contenant pas au moins deux sous-couches incomplètes dont les nombres quantiques orbitaux diffèrent d'une unité car, dans ce cas, l'énergie électrostatique ne dépend d'aucune intégrale  $G^1$  entre électrons de sous-couches incomplètes.

## 2. Effet de volume.

L'effet de volume est lié au fait que le noyau n'est pas ponctuel, mais de dimension finie. Le potentiel électrique auquel le noyau soumet l'électron n'est plus coulombien dans tout l'espace. Ainsi, l'énergie de l'électron est fonction de la dimension et de la structure du noyau et varie avec l'isotope considéré. Il en résulte un "effet de volume" sur les niveaux d'énergie de l'atome.

### 2.1 Effet de volume pour un électron.

Cet effet de volume n'est important que pour les éléments moyens ou lourds, domaine où les effets relativistes ne sont plus négligeables.

Les premières évaluations relativistes, utilisant la méthode des perturbations, furent données par Racah (1932) d'une part, Rosenthal et Breit (1932) d'autre part. Mais ces derniers montrèrent les limites de ce calcul perturbatif. Les fondements d'une méthode plus rigoureuse pour calculer la modification apportée à l'énergie de l'électron du fait de l'extension finie du noyau, furent introduits par Broch (1945).

Le déplacement isotopique de volume d'un électron  $s$  peut se mettre sous la forme :

$$\delta T_v(ns) = \alpha(A) \cdot |\Psi_{ns}(0)|^2$$

où  $\alpha(A)$  ne contient que des quantités nucléaires et des constantes universelles,

$\Psi_{ns}(0)$  représente la valeur à l'origine de la fonction d'onde de Schrödinger.

Pour un électron de nombre quantique orbital  $l \neq 0$ , le déplacement de volume s'écrit :

$$\delta T_v(nl) = \beta(l, j, A) \cdot \delta_{nl}$$

où  $\delta_{nl}$  représente l'écart de structure fine entre les niveaux  $j = l + \frac{1}{2}$  et  $j = l - \frac{1}{2}$ ,

$\beta(l, j, A)$  contient des quantités nucléaires et dépend également de  $l$  et  $j$ .

De plus :  $\beta(l, l + \frac{1}{2}, A) \ll \beta(l, l - \frac{1}{2}, A)$ .

Le déplacement isotopique de volume est une fonction rapidement décroissante de  $l$  et  $j$ , si bien que seuls les électrons  $s$  et, à un degré moindre, les électrons  $p_{\frac{1}{2}}$  apportent une contribution non négligeable à l'effet de volume. Par exemple, on montre (Fradkin, 1962) que le rapport du déplacement isotopique d'un électron  $np_{\frac{1}{2}}$  au déplacement d'un électron  $ns$  est donné par la relation :

$$\frac{\delta T_v(np_{\frac{1}{2}})}{\delta T_v(ns)} = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \quad , \quad \text{avec} \quad \sigma = \sqrt{k^2 - Z^2 \alpha^2}$$

où  $Z$  représente le numéro atomique de l'élément,

$\alpha$  la constante de structure fine,

$$k = (-1)^{(j+l+\frac{1}{2})} \times (j+\frac{1}{2}) .$$

Pour le samarium ( $Z = 62$ ), la valeur de ce rapport est très voisine de 0,06.

## 2.2 Effet de volume pour un niveau de l'atome.

Si l'on suppose qu'il n'y a pas mélange de configurations et si on ne prend en compte que les effets associés aux seuls électrons  $s$  de la configuration, le déplacement isotopique de volume d'un niveau peut se mettre sous la forme :

$$\delta T_v = \alpha(A) \cdot \sum_n q_{ns} |\psi_{ns}(0)|^2$$

où  $q_{ns}$  représente le nombre d'électrons  $ns$  .

L'opérateur de déplacement isotopique de volume peut donc être considéré comme un opérateur radial monoélectronique agissant seulement sur les électrons  $s$  ; on peut lui associer l'opérateur effectif suivant (Bauche, 1969) :

$$V = \alpha \sum \delta(\vec{r}_i)$$

$\delta(\vec{r}_i)$  étant la distribution vérifiant :  $\iiint |f(\vec{r})|^2 \cdot \delta(\vec{r}) \cdot d\tau = |f(0)|^2$  .

Ainsi, en première approximation, on peut considérer le déplacement isotopique de volume constant à l'intérieur d'une configuration.

### III - EFFETS DEPENDANT DE J .

#### 1. Introduction.

Les éléments de la théorie élémentaire exposés précédemment et les résultats expérimentaux obtenus avant 1960 - peu nombreux et de faible précision - conduisent à l'énoncé de deux lois :

- le déplacement de masse spécifique est le même pour tous les niveaux d'un terme en couplage Russell-Saunders pur ;
- le déplacement de volume est constant à l'intérieur d'une configuration en l'absence de mélange de configurations proches et lorsque l'on ne tient compte que de la seule contribution des électrons  $s$  .

Cependant, les résultats expérimentaux, en plus grand nombre et de précision accrue, acquis depuis une dizaine d'années et leur interprétation par la méthode paramétrique (déjà appliquée avec succès à l'étude des structures hyperfines) ont permis de découvrir et d'expliquer théoriquement des phénomènes plus complexes : en particulier, les effets dus au couplage intermédiaire et au mélange de configurations, la contribution des électrons  $p_{1/2}$  à l'effet de volume. Les effets dépendant du nombre quantique total  $J$  figurent parmi les phénomènes ainsi découverts.

Ces effets peuvent être divisés en deux classes : d'une part, ceux qui s'interprètent immédiatement dans le cadre des théories élémentaires et sont décrits au paragraphe 3 ci-dessous et, d'autre part, ceux qui nécessitent une analyse théorique particulière et seront examinés en détail aux paragraphes 4 et 5. Dans la suite, les premiers seront appelés effets classiques ; il s'agit plus précisément :

- de l'effet de volume des électrons  $p_{1/2}$  au premier ordre de perturbation (Rosenthal et Breit, 1932) ;
- des effets du couplage intermédiaire (Stone, 1959) et du mélange de configurations proches (Bauche, 1969).

Tous les autres seront appelés effets spéciaux.

## 2. Rappels sur la méthode paramétrique.

La méthode paramétrique, d'un usage classique pour l'étude des niveaux d'énergie dans le modèle du champ central (Condon et Shortley, 1935), a été utilisée pour la première fois dans une étude de déplacement isotopique par Stone (1959), au premier ordre de la théorie des perturbations.

Les bases générales d'une interprétation paramétrique du déplacement isotopique ont été ensuite établies par Bauche (1969) en tenant compte des termes du premier et du deuxième ordre. Cette méthode est rendue nécessaire par le fait que l'on ne connaît pas les fonctions radiales du champ central. Appliqué au cas du déplacement isotopique,

le calcul est effectué en deux étapes et, en ce sens, la méthode est doublement paramétrique :

- une étude paramétrique des énergies, reposant sur l'hypothèse du champ central, permet la détermination des parties angulaires des fonctions d'onde des niveaux en couplage intermédiaire et, éventuellement, avec mélange de configurations. Avec ces fonctions d'onde, le déplacement isotopique de chaque niveau peut être exprimé sous forme de développement numérique de paramètres de déplacement isotopique ;
- un calcul par la méthode des moindres carrés permet d'ajuster les valeurs de ces paramètres de déplacement isotopique de façon à reproduire au mieux les valeurs expérimentales.

L'application de cette méthode paramétrique conduit à des résultats significatifs quand on dispose d'un grand nombre de valeurs expérimentales dans un nombre réduit de configurations.

### 3. Effets dépendant de J classiques.

#### 3.1 Electron $p_{1/2}$ : exemple du xénon I.

Dans une étude paramétrique, pour tenir compte de la contribution des électrons  $p_{1/2}$  à l'effet de volume - celle-ci étant négligée dans la théorie élémentaire - il suffit d'introduire des éléments de matrice nuls pour des électrons  $p_{3/2}$  et différents de zéro pour les électrons  $p_{1/2}$ . Dans ce but, on peut utiliser les coefficients angulaires des intégrales radiales de spin-orbite  $\zeta_{np}$  présents dans l'expression de

l'énergie des niveaux, car ces coefficients sont en relation linéaire avec le nombre d'électrons  $p_{1/2}$ . Ainsi, le comportement angulaire désiré est reproduit, mise à part une quantité additive commune à tous les niveaux de la configuration.

Le cas du spectre d'arc du xénon offre un exemple de cet effet.

Le xénon est un élément de nombre de masse moyen : les effets de masse et de volume sont du même ordre de grandeur et faibles. A partir des mesures de déplacements isotopiques des raies de Xe I (Vetter, 1970 ; Jackson et Coulombe, 1974), les déplacements résiduels de 30 niveaux ont été déterminés pour les isotopes 134, 132, 130 et 128, en prenant l'isotope 136 comme référence (Jackson et ses collaborateurs, 1975).

Une étude paramétrique, analogue à celle du néon I dont il sera question dans le paragraphe 4.1, fut réalisée en introduisant un certain nombre de paramètres, notamment le paramètre  $z_{5p}$ , ayant mêmes coefficients angulaires que l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{5p}$ . Ce paramètre contient certainement à la fois des effets de masse et de volume, mais, semble-t-il, tient compte essentiellement des contributions de l'effet de volume du coeur  $5p^5$ , dues aux électrons  $5p_{1/2}$ . Cette influence est déjà apparente dans le tableau des valeurs de déplacements isotopiques des niveaux (Jackson et ses collaborateurs, 1975) où les valeurs font apparaître approximativement deux groupes : les niveaux construits sur  $5p^5 J=1/2$  et ceux construits sur  $5p^5 J=3/2$ .

### 3.2 Couplage intermédiaire.

En couplage intermédiaire simple (sans interaction de configurations), le mélange des divers termes Russell-Saunders - dû à la partie magnétique de l'hamiltonien - permet d'interpréter la variation du déplacement isotopique résiduel à l'intérieur d'une même configuration.

Stone (1959) a effectué une étude en couplage intermédiaire des effets sur le déplacement isotopique de masse du mélange des deux niveaux  $J=1$  dans les configurations  $np^5 (n+1)s$  des gaz rares. Malheureusement, l'absence de mesures précises à cette époque rend peu significatifs les résultats de son étude.

### 3.3 Mélange de configurations proches.

Dans les spectres complexes, les fonctions d'onde de certains niveaux expérimentaux sont des combinaisons linéaires de fonctions de base relatives à plusieurs configurations. Dans le cas particulier du mélange de deux configurations A et B, une "règle de partage", de caractère empirique, a été énoncée (Brix et Lindenberger, 1955).

Si la fonction d'onde d'un niveau est de la forme :  $\psi_N = \alpha \psi_A + \beta \psi_B$ , où  $\psi_A$  et  $\psi_B$  correspondent respectivement aux configurations A et B, alors le déplacement isotopique de ce niveau peut s'écrire :

$$\delta T_N = \alpha^2 \delta T_A + \beta^2 \delta T_B \quad (\text{avec } \alpha^2 + \beta^2 = 1),$$

où  $\delta T_A$  et  $\delta T_B$  sont les déplacements isotopiques respectifs des configurations A et B.

Ce phénomène a été observé pour la première fois par Jones (1933).

De ce mélange de configurations, qui s'effectue entre niveaux de même parité et de même nombre quantique  $J$ , résultent des déplacements résiduels différents pour les niveaux d'un même terme si le couplage Russell-Saunders n'est pas bien vérifié. (Malgré le couplage intermédiaire, le développement des fonctions d'onde comprend très souvent un terme LS prépondérant, si bien que l'on peut encore grouper les niveaux de  $J$  différents en multiplet LS).

Les configurations  $3d^8 4s 4p$  et  $3d^9 4p$  du nickel I (Schroeder et Mack, 1961) offrent une illustration de cet effet du mélange de configurations proches. Des études paramétriques ont été réalisées par Bauche (1969) sur cet exemple où l'effet de masse est prépondérant.

Des études analogues effectuées sur les configurations  $5d^6 6s^2$  et  $5d^7 6s$  de Os I, où l'effet de volume l'emporte sur l'effet de masse, montrent que l'influence du paramètre traduisant la règle de partage prédomine. Néanmoins, dans ces deux exemples, ce seul paramètre n'est pas suffisant pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. En toute rigueur, l'existence de paramètres d'interaction entre configurations ( $r^1(sp, pd)$  pour le nickel et  $r^2(dd, ds)$  pour l'osmium) invalide la règle de partage.

#### 4. Effets dépendant de J spéciaux.

##### 4.1 Spectre du néon I.

La configuration  $2p^5 3s$  de Ne I est bien isolée ; les niveaux  $^3P_2$  (ou  $[(2p^5)_{3/2}, 3s_{1/2}]_2$ ) et  $^3P_0$  (ou  $[(2p^5)_{1/2}, 3s_{1/2}]_0$ ) sont purs.

Les mesures précises de déplacements isotopiques effectuées sur le couple d'isotopes  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  par Odintsov (1965) indiquent une différence d'effet de masse spécifique pour ces deux niveaux, qui ne peut être expliquée par l'étude en couplage intermédiaire de Stone (1959).

De même, le couplage intermédiaire ne permet pas d'expliquer les variations du déplacement de masse spécifique à l'intérieur de la configuration pure  $2p^5 3p$  où aucune intégrale  $G^1$  n'intervient dans l'expression de l'énergie des niveaux.

De plus, comme l'effet de volume est négligeable dans le cas du néon, ces différences ne sont pas explicables par l'effet de l'électron  $p_{1/2}$ .

Une étude paramétrique, réalisée par Bauche et Keller (1971), apporte une explication de l'existence d'une variation avec J des effets de masse spécifique à l'intérieur d'un terme Russell-Saunders pur. L'introduction d'un paramètre  $z_{2p}$ , ayant même coefficient angulaire que l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{2p}$  dans l'expression de l'énergie totale du niveau considéré, met en évidence l'existence d'une contribution dépendant du spin à l'effet de masse et permet de différencier les niveaux construits respectivement sur  $(2p^5)_{1/2}$  et  $(2p^5)_{3/2}$ .

#### 4.2 Spectres de Ce IV et Sn IV.

Edwin et King (1969) ont mesuré les déplacements isotopiques, pour le couple  $^{140}\text{Ce} - ^{142}\text{Ce}$ , de deux raies du spectre de Ce IV :  $\lambda = 2\,457\text{ \AA}$  et  $\lambda = 2\,778\text{ \AA}$ , correspondant respectivement aux transitions  $(6s\ ^2S_{1/2} - 6p\ ^2P_{3/2})$  et  $(6s\ ^2S_{1/2} - 6p\ ^2P_{1/2})$ . Les mesures et l'évaluation de la différence entre les effets de volume des deux raies font apparaître une différence  $\delta T_S(1/2) - \delta T_S(3/2) = -7 \pm 1\text{ mK}$  entre les déplacements de masse spécifique des niveaux  $(6p\ ^2P_{1/2})$  et  $(6p\ ^2P_{3/2})$ .

D'autre part, Bishop et King (1971) ont mesuré les déplacements isotopiques, pour le couple  $^{116}\text{Sn} - ^{124}\text{Sn}$ , de deux raies du spectre de Sn IV. Les déplacements résiduels sont  $-238 \pm 40\text{ mK}$  et  $-155 \pm 9\text{ mK}$  respectivement pour  $\lambda = 1\,314\text{ \AA}$  ( $5s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{3/2}$ ) et  $\lambda = 1\,437\text{ \AA}$  ( $5s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{1/2}$ ). De la même manière, après évaluation de la différence entre les effets de volume des deux transitions, apparaît une différence  $\delta T_S(1/2) - \delta T_S(3/2) = +77 \pm 41\text{ mK}$  entre les déplacements de masse spécifique des niveaux  $(5p\ ^2P_{1/2})$  et  $(5p\ ^2P_{3/2})$ .

Dans ces deux cas, aucune explication quantitative satisfaisante n'a pu être donnée. Ces spectres trois fois ionisés ont été excités dans une cathode creuse soumise à des impulsions de quelques dizaines d'ampères. Ces excitations intenses pourraient produire un effet Stark. Toutefois, dans le cas du spectre du cérium IV, des mesures effectuées avec des conditions de décharge différentes coïncident, ce qui semble indiquer que l'effet Stark n'est pas responsable de ces écarts.

### 4.3 Spectre du samarium I .

Le multiplet fondamental  $4f^6 6s^2 7F$  du spectre d'arc du samarium, qui comporte sept niveaux et se trouve relativement bien isolé du reste du spectre, paraissait a priori bien convenir à la recherche d'effets dépendant de  $J$  spéciaux liés à l'effet de volume.

Les mesures de Striganov et ses collaborateurs (1962), montrant des variations du déplacement isotopique relatif dans le spectre du samarium I - interprétées (King, 1963) par une contribution de l'effet de masse spécifique -, concernent un grand nombre de raies correspondant aux transitions vers six des sept niveaux du multiplet fondamental . Nous avons regroupé les résultats expérimentaux relatifs au couple d'isotopes  $^{144}\text{Sm} - ^{148}\text{Sm}$  dans le tableau 1 et calculé les déplacements résiduels  $\delta\sigma_r$  des raies. On en déduit les différences de déplacements résiduels entre niveaux dont les valeurs de  $J$  sont consécutives. Malheureusement, des incohérences apparaissent dans ces mesures comme le montre la figure 1 où chaque point, avec sa barre d'erreur, représente une valeur de la différence  $\delta T_r(J+1) - \delta T_r(J)$  des déplacements résiduels, avec son incertitude absolue, pour un couple de niveaux dont les valeurs de  $J$  diffèrent d'une unité.

Pour effectuer une étude des effets dépendant de  $J$  dans le multiplet fondamental de Sm I , il était donc indispensable de mesurer au préalable avec une meilleure précision les différences des déplacements isotopiques des divers niveaux de ce multiplet.

J niveau sup.	E niv. sup. (cm <sup>-1</sup> )	J niveau inf.	$\lambda$ (Å)	$\delta\sigma_{\text{exp.}}$ (mK)	$\delta\sigma_N$ (mK)	$\delta\sigma_p$ (mK)	$\delta T_p(U) - \delta T_f(U)$ (mK)
1	18 475	1	5 498,21	+65,6 ± 0,2	+1,9	+63,7 ± 0,2	+1,2 ± 0,3
		2	5 659,86	+64,3 ± 0,1	+1,8	+62,5 ± 0,1	
2	19 009	1	5 431,29	+55,3 ± 0,5	+1,9	+53,4 ± 0,5	-1,5 ± 0,9
		2	5 493,73	+57,8 ± 0,4	+1,9	+55,9 ± 0,4	
2	17 190	1	5 916,37	-93,2 ± 0,7	+1,7	-94,9 ± 0,7	+1,7 ± 1,6
		2	6 367,43	-95,0 ± 0,9	+1,6	-96,6 ± 0,9	
3	19 776	2	5 271,40	+50,8 ± 0,5	+1,9	+48,9 ± 0,5	-0,1 ± 1,3
		3	5 466,72	+50,9 ± 0,8	+1,9	+49,0 ± 0,8	
3	17 830	3	6 117,79	-94,5 ± 0,7	+1,7	-96,2 ± 0,7	+0,9 ± 1,4
		4	6 425,91	-95,5 ± 0,7	+1,6	-97,1 ± 0,7	
3	18 209	3	5 979,39	-93,2 ± 0,9	+1,7	-94,9 ± 0,9	-1,7 ± 2,2
		4	6 273,39	-91,6 ± 1,3	+1,6	-93,2 ± 1,3	
3	19 501	3	5 550,40	+66,7 ± 0,2	+1,8	+64,9 ± 0,2	+1,6 ± 0,6
		4	5 802,82	+65,1 ± 0,4	+1,8	+63,3 ± 0,4	
3	22 632	3	4 728,44	-50,9 ± 0,5	+2,2	-53,1 ± 0,5	+2,6 ± 1,4
		4	4 910,41	-53,6 ± 0,9	+2,1	-55,7 ± 0,9	
4	18 503	4	6 159,56	-92,7 ± 0,4	+1,7	-94,4 ± 0,4	+2,1 ± 1,1
		5	6 501,00	-94,9 ± 0,7	+1,6	-96,5 ± 0,7	
5	18 350	4	6 218,24	-93,0 ± 0,2	+1,6	-94,6 ± 0,2	-0,4 ± 1,1
		5	6 566,36	-92,6 ± 0,9	+1,6	-94,2 ± 0,9	
5	21 458	5	5 453,02	+56,9 ± 0,1	+1,9	+55,0 ± 0,1	+1,6 ± 1,0
		6	5 732,95	+55,2 ± 0,9	+1,8	+53,4 ± 0,9	
5	22 643	5	5 122,14	+68,7 ± 0,2	+2,0	+66,7 ± 0,2	+0,8 ± 0,6
		6	5 368,36	+67,8 ± 0,4	+1,9	+65,9 ± 0,4	
6	19 712	5	6 027,16	-93,2 ± 1,0	+1,7	-94,9 ± 1,0	+0,0 ± 1,7
		6	6 371,03	-93,3 ± 0,7	+1,6	-94,9 ± 0,7	
6	22 944	5	5 044,28	+42,9 ± 2,2	+2,0	+40,9 ± 2,2	+0,1 ± 2,6
		6	5 282,91	+42,7 ± 0,4	+1,9	+40,8 ± 0,4	

RESULTATS DE STRIGANOV (<sup>144</sup>Sm - <sup>148</sup>Sm)

TABLEAU 1

$\delta T_f(J+1) - \delta T_f(J)$

+4 mK

+3 mK

+2 mK

+1 mK

0

-1 mK

-2 mK

-3 mK

-4 mK

(1-2)

(2-3)

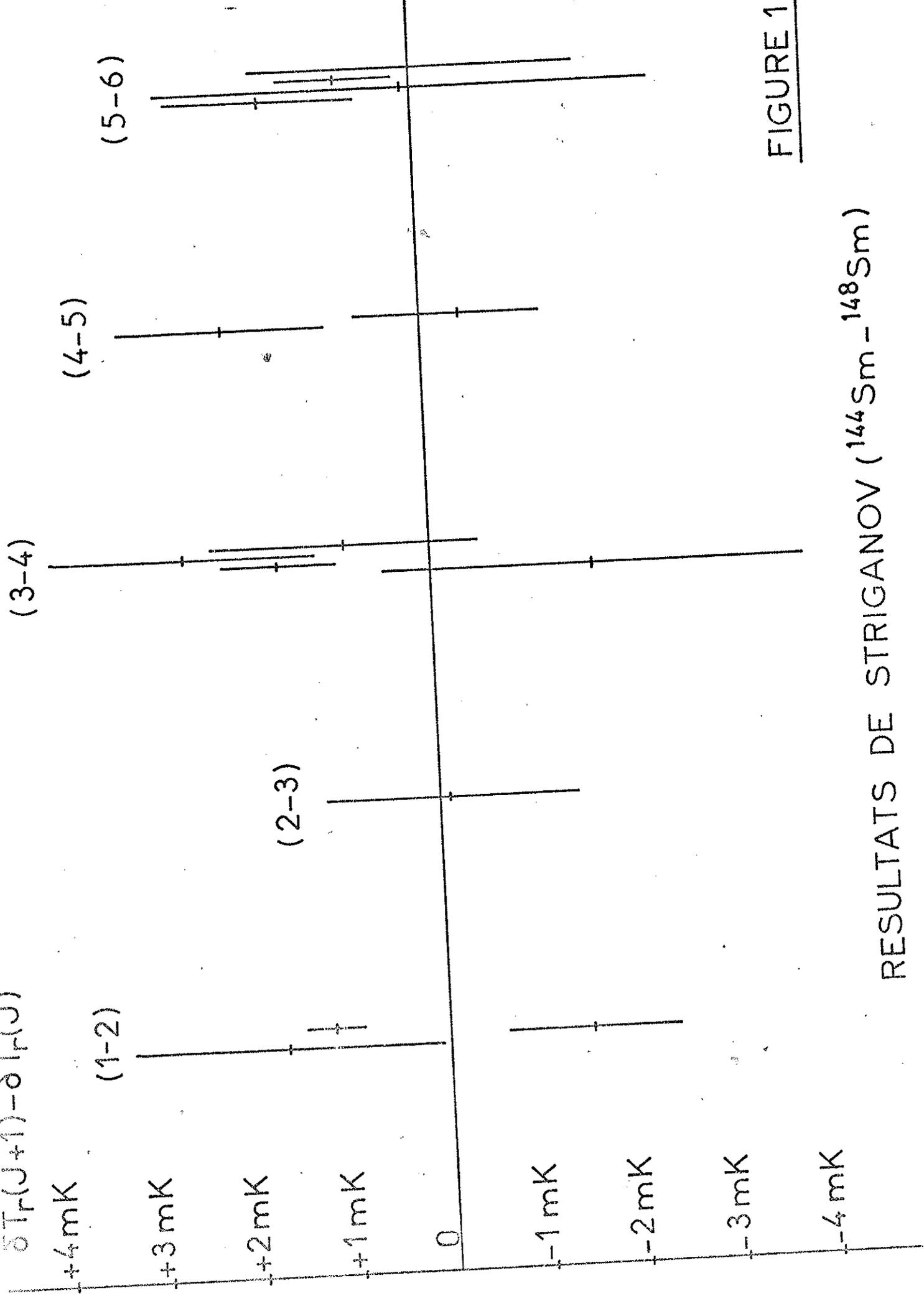
(3-4)

(4-5)

(5-6)

FIGURE 1

RESULTATS DE STRIGANOV ( $^{144}\text{Sm} - ^{148}\text{Sm}$ )



## 5. Interprétations théoriques de la dépendance en J.

Cette dernière classe de résultats expérimentaux où se manifestent, dans un terme Russell-Saunders pur, des effets dépendant de J autres que l'effet de volume des électrons  $p_{1/2}$ , exige des interprétations théoriques plus élaborées.

Il y a une dizaine d'années, l'introduction des effets relativistes et des effets du second ordre croisé avait apporté un grand progrès dans l'interprétation théorique de la structure hyperfine. Récemment, les mêmes idées ont été appliquées aux études de déplacements isotopiques.

### 5.1 Déplacement isotopique de masse.

#### 5.1.1 Effets du second ordre croisé.

La contribution des effets croisés du second ordre d'un hamiltonien perturbateur  $H_p$  et de l'opérateur de l'effet de masse spécifique  $\Sigma$  au déplacement isotopique d'un état monoconfigurationnel, ayant une fonction d'onde d'ordre zéro  $\Psi_0$ , peut s'écrire :

$$\delta T_{\text{cso}} = 2 \sum_X \frac{\langle \Psi_0 | H_p | X \rangle \langle X | \Sigma | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_X)}$$

Dans cette expression,  $E_0$  et  $E_X$  sont respectivement les énergies d'ordre zéro des configurations auxquelles appartiennent les états  $\Psi_0$  et X.

Dans l'hypothèse du champ central, l'hamiltonien H d'un atome à q électrons s'écrit :  $H = H_0 + H_p$  où

$$H_0 = \sum_{i=1}^q \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right) \text{ est l'hamiltonien principal}$$

et où

$$H_p = \sum_{i>j}^q \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^q \left( -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \text{Termes magnétiques}$$

est l'hamiltonien perturbateur,

$U(r)$  représentant le potentiel central.

Les opérateurs d'interactions magnétiques dépendant du spin, la contribution des effets croisés du second ordre de  $\Sigma$  et des interactions magnétiques dépend du nombre quantique principal  $J$ . L'évaluation a priori de cette contribution au déplacement isotopique est difficile.

#### 5.1.2 Effets relativistes.

Les effets relativistes sur le déplacement isotopique de masse sont décrits par un opérateur effectif (agissant sur des fonctions d'onde non relativistes) comportant huit termes, dont les expressions ont été données par Stone (1961, 1963). L'étude des propriétés angulaires des divers termes et l'évaluation "a priori" des corrections correspondantes, effectuées par Bauche (1969), font apparaître un groupe d'opérateurs de corrections relativistes dont les contributions varient d'un niveau à l'autre, à l'intérieur d'un terme Russell-Saunders pur, comme l'interaction spin-orbite.

Dans une étude en couplage intermédiaire, pour une configuration ayant plusieurs électrons hors des couches complètes, les contributions de ces opérateurs relatives à une paire constituée d'un électron  $nl$  ( $l \neq 0$ ) et d'un électron d'une sous-couche complète peuvent être reproduites par l'introduction d'un paramètre noté  $z_{nl}$ , ayant mêmes coefficients angulaires que l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{nl}$ .

## 5.2 Déplacement isotopique de volume.

La théorie élémentaire de l'effet de volume s'appuie déjà sur des calculs relativistes, mais seul le premier ordre y est considéré.

Comme dans le cas de l'effet de masse spécifique, la contribution des effets croisés du second ordre de l'hamiltonien perturbateur  $H_p$  et de l'opérateur de déplacement de volume  $V$  au déplacement isotopique d'un état ayant une fonction d'onde d'ordre zéro  $\Psi_\alpha$  peut s'écrire :

$$\delta T_{\text{cso}}^T = 2 \sum_X \frac{\langle \Psi_\alpha | H_p | X \rangle \langle X | V | \Psi_\alpha \rangle}{(E_\alpha - E_X)} .$$

Comme la contribution des électrons  $p_{1/2}$  n'est pas prise en compte,  $V$  peut être considéré comme un opérateur radial monoélectronique, agissant seulement sur les électrons  $s$  :

$$V = \sum_i v(r_i) .$$

Dans notre cas, les seuls états excités  $X$  utiles appartiennent aux configurations différant de celle à laquelle appartient  $\Psi_\alpha$  par le saut d'un électron d'une sous-couche complète  $ns^2$  quelconque ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$  ou  $6$ ) vers une sous-couche vide  $n's$  du spectre discret ou du spectre continu. Les états peuvent être notés :

$$\Psi_\alpha = [4f^6 \alpha J, ns^2] JM ,$$

$$X_{\text{ann}'} = [4f^6 \alpha J, (ns1/2, n's1/2)0] JM ,$$

où  $\alpha$  représente le couplage des électrons  $4f^6$  .

Les éléments de matrice de  $V$  ne dépendant pas du nombre quantique  $J$ , il faut se tourner vers des opérateurs d'énergie dont les éléments de matrice dépendent de  $J$ .

### 5.2.1 Schéma non relativiste.

Dans le schéma du champ central non relativiste, il faut exclure, pour le calcul du second ordre, les opérateurs de l'hamiltonien de Breit (Bethe et Salpeter, 1957). On retient donc (Luc-Koenig, 1975) :

- l'opérateur monoélectronique d'interaction spin-orbite

$$\Lambda = \sum_i \xi(r_i) (s_i^{(1)} \cdot l_i^{(1)})$$

où  $\xi(r_i)$  dépend du champ central  $U(r_i)$ ,

- l'opérateur biélectronique d'interaction spin-orbite

$$\Lambda_2 = k \sum_{i \neq j} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^3 \left( \left\{ r_{ij}^{(1)} \ p_i^{(1)} \right\} \cdot s_i^{(1)} \right)$$

où  $r_{ij}^{(1)}$  est la différence  $r_j^{(1)} - r_i^{(1)}$ ,  
 $p_i^{(1)}$  la quantité de mouvement de l'électron  $i$ ,

$k$  une constante universelle.

Les éléments de matrice non diagonaux de  $\Lambda$  entre  $\Psi_\alpha$  et  $X_{\alpha n n'}$  sont nuls car cet opérateur n'agit pas sur les électrons  $s$ .

Comme  $\Lambda_2$  est un opérateur tensoriel double du type  $W^{(11)0}$ , la quantité  $\delta T_{cso}$  possède la même variation avec  $J$ , dans un terme Russell-Saunders pur, que l'énergie d'interaction spin-orbite ordinaire; par exemple, elle suit la règle des intervalles de Landé. Mais les effets du couplage intermédiaire sur  $\delta T_{cso}$  sont compliqués.

Remarquons que les comportements des effets du second ordre sont semblables, en couplage LS pur, pour le déplacement de volume et le déplacement de masse.

### 5.2.2 Schéma relativiste.

En schéma relativiste, on est conduit à développer l'état atomique  $\Psi_\alpha^{(*)}$  sur une base d'états  $\Psi_{\beta_k}$  en couplage j-j :

$$|(\ell^N \alpha J, ns^2) JM\rangle = \sum_k C_{\alpha k} |(\ell^N \beta_k J, ns^2) JM\rangle ,$$

avec  $\sum_k (C_{\alpha k})^2 = 1$  et  $\ell^N \equiv 4f^6$  .

Avec les états  $X_{\alpha n n'}$ , définis précédemment, même en couplage intermédiaire, un seul état par couple  $(n, n')$  intervient (à savoir celui qui a exactement la même dépendance angulaire que  $\Psi_\alpha$ ) avec :

$$\langle X_{\alpha n n'} | V | \Psi_\alpha \rangle = \langle n' s | v(r) | ns \rangle .$$

Dans le schéma du champ central relativiste, l'hamiltonien approché (Breit, 1929), associé à un atome possédant q électrons, dont le noyau de charge Z est supposé ponctuel et immobile, est :

$$H = H_0 + H_p + H_B$$

$$\text{avec } H_0 = \sum_{i=1}^q c (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i mc^2 - e U(r_i))$$

---

(\*) L'état  $\Psi_\alpha$  dont il est question ici est relativiste, donc différent de celui considéré au paragraphe 5.2.1 .

$$H_p = \sum_{i=1}^q \left( e U(r_i) - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^q \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$H_B$  : hamiltonien de Breit.

Comme ce dernier opérateur effectif  $H_B$  ne peut être pris en compte dans un calcul au deuxième ordre, nous considérons uniquement  $H_0$  et  $H_p$ . Seul le troisième terme  $G = \sum_{i < j=1}^q \frac{e^2}{r_{ij}}$  de  $H_p$  possède des éléments de matrice non diagonaux entre  $\Psi_\alpha$  et  $X_{\alpha n n'}$ , qui dépendent de  $J$ . La partie de  $\langle \Psi_\alpha | G | X_{\alpha n n'} \rangle$  qui dépend de  $J$  est proportionnelle à :

$$\sum_k C_{\alpha k}^2 \left[ n_{\ell-\frac{1}{2}}(\beta_k) \cdot R^\ell(\ell_{\ell-\frac{1}{2}}, ns; n's, \ell_{\ell-\frac{1}{2}}) + n_{\ell+\frac{1}{2}}(\beta_k) \cdot R^\ell(\ell_{\ell+\frac{1}{2}}, ns; n's, \ell_{\ell+\frac{1}{2}}) \right],$$

où  $n_{\ell-\frac{1}{2}}(\beta_k)$  et  $n_{\ell+\frac{1}{2}}(\beta_k)$  sont respectivement les nombres d'électrons  $\ell_{\ell-\frac{1}{2}}$  (c'est-à-dire de moment cinétique total  $j=\ell-\frac{1}{2}$ ) et  $\ell_{\ell+\frac{1}{2}}$  présents dans l'état  $\Psi_{\beta_k}$  (avec  $n_{\ell-\frac{1}{2}}(\beta_k) + n_{\ell+\frac{1}{2}}(\beta_k) = N$ ).

En conséquence, la quantité  $\delta T_{CSO}$  est, pour les divers niveaux  $\alpha J$ , une fonction linéaire de  $n_{\ell-\frac{1}{2}}(\alpha) = \sum_k C_{\alpha k}^2 \cdot n_{\ell-\frac{1}{2}}(\beta_k)$  (ou  $n_{\ell+\frac{1}{2}}(\alpha) = \sum_k C_{\alpha k}^2 \cdot n_{\ell+\frac{1}{2}}(\beta_k)$ ), c'est-à-dire du nombre d'électrons  $\ell_{\ell-\frac{1}{2}}$  (ou  $\ell_{\ell+\frac{1}{2}}$ ) dans la fonction d'onde en couplage intermédiaire.

Comme nous ne disposons pas de fonctions d'onde relativistes en couplage intermédiaire (\*), nous utilisons les fonctions d'onde non relativistes en couplage intermédiaire déterminées par Conway et Wybourne (1963)

(\*) A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été réalisée jusqu'à maintenant.

et nous supposons que les nombres  $n_{\ell-1/2}(\alpha)$  d'électrons  $\ell_{\ell-1/2}$  et  $n_{\ell+1/2}(\alpha)$  d'électrons  $\ell_{\ell+1/2}$ , ainsi déterminés pour chaque niveau, sont presque identiques à ceux obtenus dans le traitement en couplage intermédiaire relativiste.

Or, dans le cas non relativiste, le coefficient de l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{\ell}$  du niveau  $\alpha$  est une fonction linéaire de  $n_{\ell-1/2}(\alpha)$  (ou  $n_{\ell+1/2}(\alpha)$ ).

Il est donc possible de décrire phénoménologiquement les déplacements isotopiques de volume, en couplage intermédiaire, en utilisant le paramètre  $z_{n\ell}$ .

Pour tenir compte aussi des effets de second ordre croisé associés aux électrons  $p_{1/2}$ , il faut considérer les états excités du type :

$$X = [ \ell^N \alpha J, (np_{3/2})^4 (np_{1/2}, n'p_{1/2})^0 ] JM .$$

On montre que les corrections correspondant au déplacement isotopique de volume ont la même dépendance en  $J$ , en couplage intermédiaire, que celles provenant des électrons  $s$ .

#### IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

##### 1. Introduction.

L'ensemble expérimental utilisé pour cette étude comporte :

- une source qui émet le spectre atomique du samarium ;
- un prémonochromateur permettant d'isoler la raie à étudier ;
- un interféromètre Fabry-Pérot photoélectrique à balayage par pression, dont le pouvoir de résolution élevé permet l'analyse de chaque structure et, ainsi, l'étude du déplacement isotopique.
- un ensemble d'acquisition de données offrant la possibilité de traiter, sur ordinateur, les enregistrements effectués.

Ces techniques ont été décrites dans diverses publications ; on peut se limiter à quelques rappels.

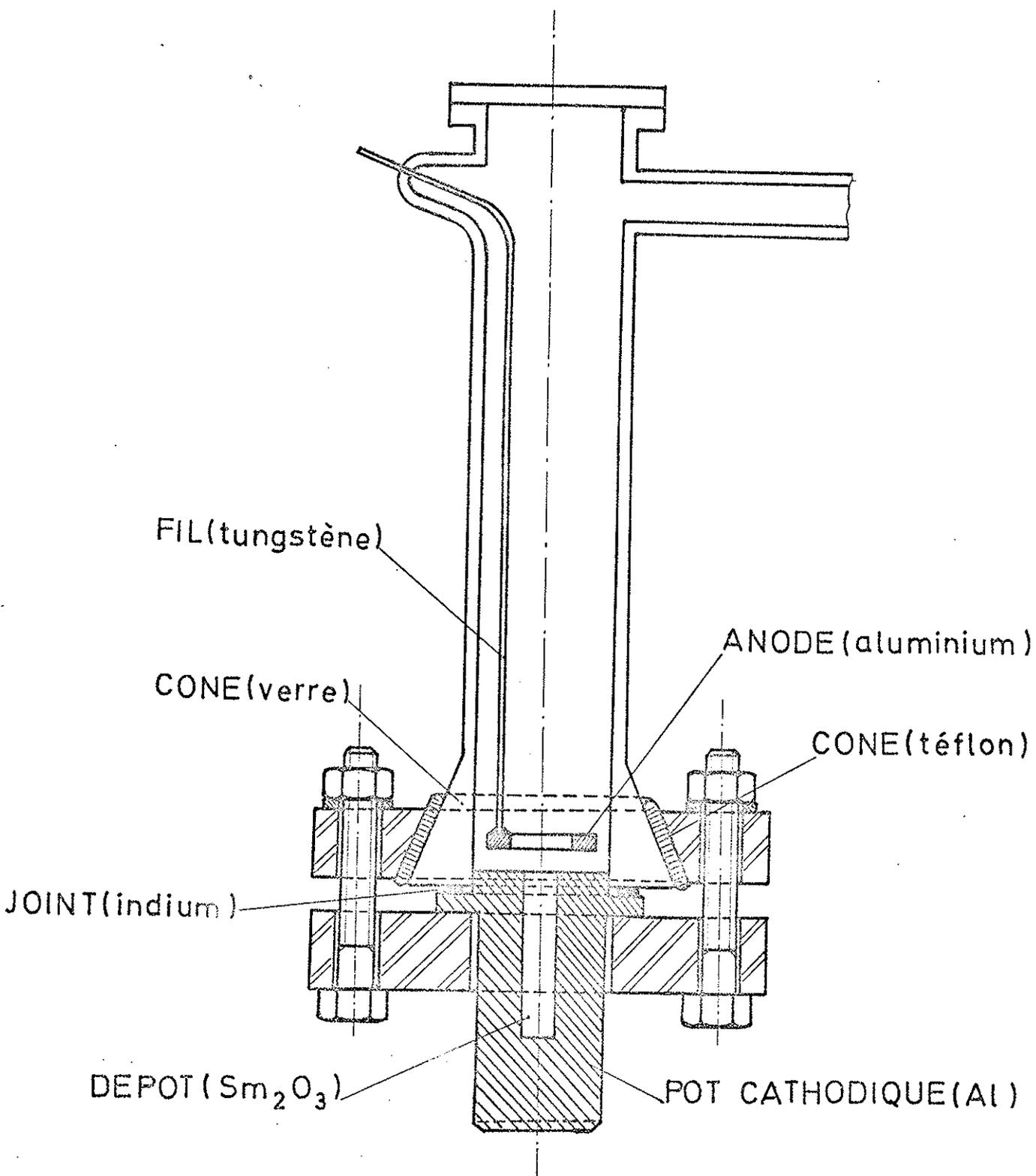
##### 2. Source.

La source lumineuse est une cathode creuse du type Schüler (1931), en aluminium très pur (voir la figure 2).

Dans cette cathode, quelques milligrammes de poudre d'oxyde de samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sont mis en suspension dans de l'eau bi-distillée.

FIGURE 2

CATHODE CREUSE



On réalise un dépôt en provoquant une évaporation de cette suspension à l'intérieur du pot cathodique. Le néon est utilisé comme gaz porteur, sous une pression pouvant varier entre 0,3 et 0,6 torr, selon les conditions expérimentales. La source est plongée dans l'azote liquide afin de diminuer la largeur Doppler des raies émises.

### 3. Le spectromètre (Voir la figure 3).

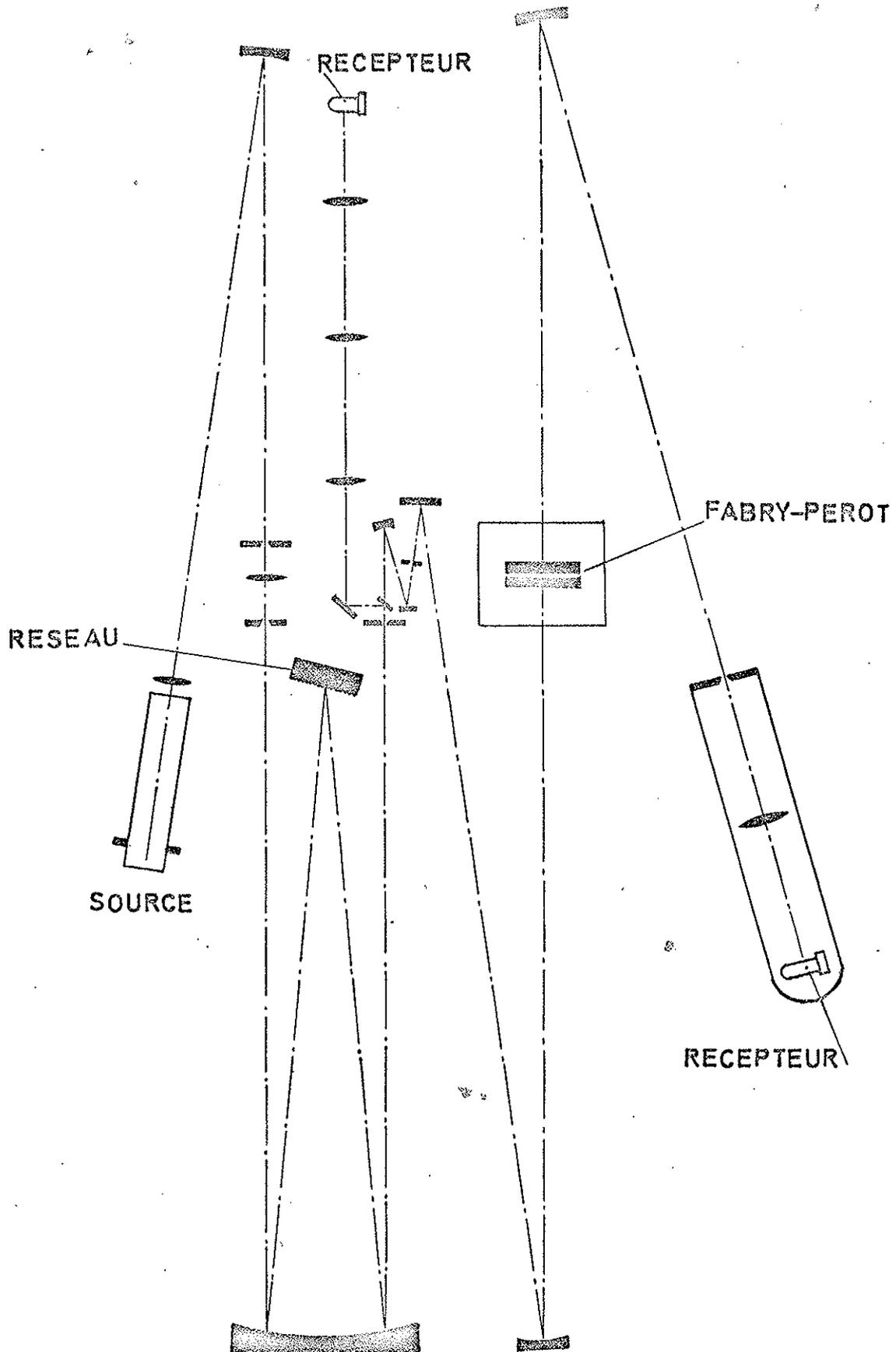
Le spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique à balayage par pression a été imaginé et mis au point par Jacquinet et Dufour (1948). Une description détaillée, sous sa forme élaborée, a été donnée par Chabbal et Jacquinet (1961). Il porte le nom d'Hypéac et se compose de deux éléments principaux : le prémonochromateur et l'interféromètre Fabry-Pérot.

#### 3.1 Le prémonochromateur.

C'est un monochromateur à réseau, en montage Ebert-Fastie, possédant 600 traits/mm et un angle de "blaze" de  $28^\circ$ . Les fentes sont à ouverture symétrique. A la sortie du prémonochromateur, une lame à faces parallèles, aux bords aluminés, prélève une faible fraction du flux émergent et l'envoie sur un photomultiplicateur. Ce dispositif de "référence" permet, d'une part, l'étude à moyenne résolution d'une région spectrale, ce qui facilite la recherche des raies à analyser et, d'autre part, le contrôle de la stabilité de la source et la détection de légères rotations éventuelles du réseau en cours d'enregistrement.

FIGURE 3

HYPEAC



### 3.2 L'interféromètre Fabry-Pérot.

Les structures sont analysées par un étalon Fabry-Pérot placé dans une cuve hermétique et thermostatée par circulation d'eau. Le balayage est obtenu par variation de pression en introduisant de l'azote, par l'intermédiaire d'une micro-fuite, à l'intérieur de la cuve où un vide primaire a été préalablement réalisé.

Le récepteur est un photomultiplicateur placé dans une enceinte étanche. Celle-ci est plongée dans un liquide réfrigérant afin d'atténuer le courant d'obscurité du photomultiplicateur. Pour éviter la présence d'humidité à l'intérieur de l'enceinte et le givrage de la face extérieure de la fenêtre d'entrée, cette enceinte est remplie d'azote à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

### 4. Enregistrement des données.

Le signal fourni par le photomultiplicateur est d'abord filtré par une cellule R.C. . Puis il est envoyé, d'une part, sur un enregistreur de type MECI, ce qui offre la possibilité d'effectuer les réglages préliminaires et de contrôler la marche de l'enregistrement, d'autre part, sur un voltmètre digital couplé à un perforateur de bande de papier.

Ce système d'acquisition des données permet, par la suite, de dépouiller rapidement, sur l'ordinateur UNIVAC 1110 du centre de calcul d'Orsay, les enregistrements effectués.

### 5. Utilisation d'isotopes enrichis.

La samarium possède sept isotopes naturels, dont les pourcentages d'abondance respectifs sont indiqués dans la tableau 2.

L'utilisation d'échantillons, enrichis en isotopes de nombres de masse pairs ( $^{144}\text{Sm}$  et  $^{152}\text{Sm}$ ), permet de s'affranchir des difficultés généralement introduites par la présence de structures hyperfines dans les raies étudiées.

L'analyse isotopique des deux échantillons, enrichis respectivement en  $^{144}\text{Sm}$  et  $^{152}\text{Sm}$ , est donnée dans la tableau 2. Compte tenu de la grande différence des nombres de masse des deux isotopes de ce couple, les déplacements isotopiques des raies analysées sont assez importants, ce qui autorise le mélange des deux échantillons dans la même source. On introduit environ trois milligrammes de chaque échantillon enrichi dans le pot cathodique (voir le paragraphe IV-2). Les pourcentages respectifs d'abondance isotopique du mélange obtenu sont également mentionnés dans le tableau 2.

### 6. Dépouillement.

Dans le cas des structures analysées lors de cette étude, les composantes isotopiques sont suffisamment séparées par rapport à leur largeur pour que l'on puisse négliger une influence mutuelle due aux pieds. On peut donc déterminer les positions des axes des composantes isotopiques par un programme calculant les centres de gravité des pics au-dessus

TABLEAU 2

	$^{144}\text{Sm}$	$^{147}\text{Sm}$	$^{148}\text{Sm}$	$^{149}\text{Sm}$	$^{150}\text{Sm}$	$^{152}\text{Sm}$	$^{154}\text{Sm}$
MELANGE NATUREL	3,09	14,97	11,24	13,83	7,44	26,72	22,71
ECHANTILLON $^{144}\text{Sm}$	95,10	1,45	0,77	0,74	0,33	0,93	0,68
ECHANTILLON $^{152}\text{Sm}$	<0,01	0,08	0,07	0,12	0,10	99,18	0,45
MELANGE DES ECHANTILLONS	48	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	50	< 1

POURCENTAGES D'ABONDANCE ISOTOPIQUE

d'un seuil fixé judicieusement, de manière à éliminer les pieds qui apportent peu d'informations et sur lesquels l'influence des raies parasites est la plus sensible. Le balayage en pression n'étant pas parfaitement linéaire, l'intervalle entre ordres n'est pas constant et augmente sensiblement au cours de l'enregistrement (voir le paragraphe IV.7.1) . Pour remédier à cela, on utilise une nouvelle version du programme de pointé des centres de gravité des pics, dont on peut rappeler le principe de calcul.

Les structures étudiées ne possèdent que deux composantes isotopiques. Soient  $G_i^1$  et  $G_i^2$  ces composantes de l'ordre  $i$  (voir la figure 4) . Pour mesurer l'écart entre les pics 1 et 2, on calcule les quantités :

$$A_i = \frac{G_i^1 - G_i^2}{G_{i-1}^2 - G_i^2} \quad \text{et} \quad B_i = \frac{G_i^1 - G_i^2}{G_i^1 - G_{i+1}^1} .$$

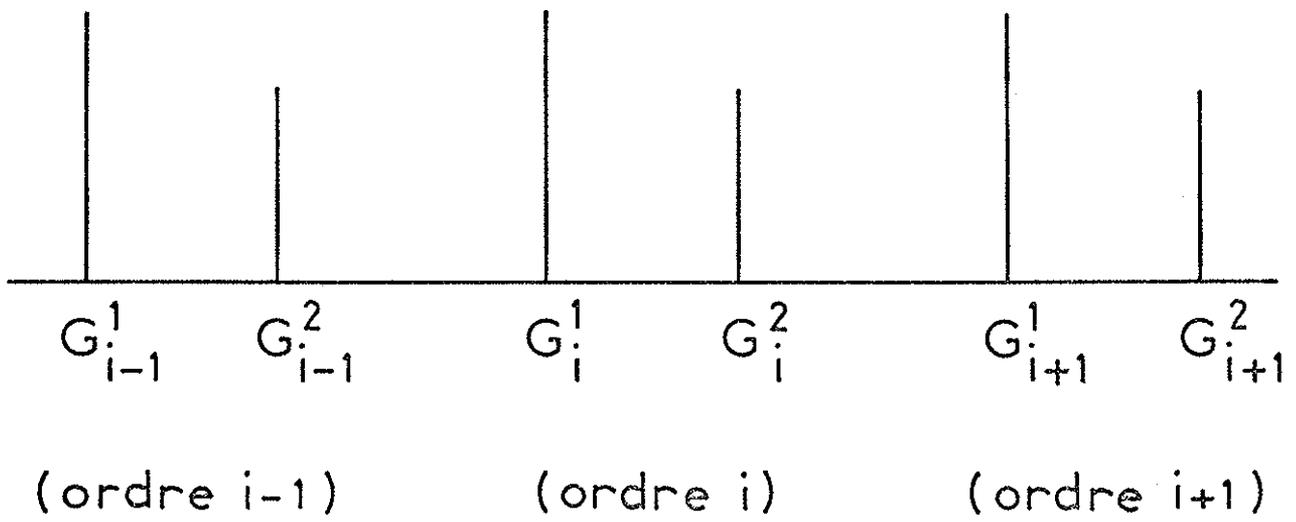
En faisant la moyenne de  $A_i$  et  $B_i$  , on compense partiellement les défauts de linéarité. Ensuite, on effectue la moyenne et l'écart quadratique moyen sur l'ensemble des ordres de l'enregistrement. Cette dernière indication permet de juger la qualité de l'enregistrement.

## 7. Evaluation des erreurs expérimentales.

### 7.1 Erreur due au défaut de linéarité du balayage en pression.

Le balayage en pression présente un léger défaut de linéarité. Au cours d'un enregistrement, on constate une diminution progressive de la vitesse de balayage. L'expérience montre que les intervalles entre

FIGURE 4



ordres enregistrés suivent, avec une bonne approximation, une loi linéaire :

$$I_n = I_1 [1 + (n-1)a] ,$$

où  $I_n$  représente l'intervalle entre le  $n^{\text{ème}}$  et le  $(n+1)^{\text{ème}}$  ordre de l'enregistrement. Ce défaut est dû à une diminution régulière du débit de la microfuite. Une correction partielle est apportée par le programme de dépouillement, comme cela a été mentionné précédemment (voir le paragraphe IV-6).

## 7.2 Erreurs sur la détection du c.d.g. des composantes.

La détermination de la position des centres de gravité des composantes permet le calcul des déplacements isotopiques. Ainsi, l'incertitude sur l'évaluation de ceux-ci est liée à l'incertitude du pointé des centres de gravité des pics.

### 7.2.1 Influence de la source.

L'utilisation d'une seule source évite les erreurs dues aux défauts d'alignement généralement provoqués par l'utilisation de sources multiples. L'instabilité de fonctionnement de la cathode est une source d'erreur, mais l'évaluation en est difficile. Toutefois, les variations observées au cours des enregistrements restent faibles.

### 7.2.2 Influence des raies parasites.

L'analyse isotopique du mélange indique la présence des autres isotopes de samarium dans la source, mais en faible proportion (voir le tableau 2). Ainsi leur influence n'est sensible que dans les pieds des

composantes  $^{144}\text{Sm}$  et  $^{152}\text{Sm}$ . Mais, lors du dépouillement, la détection du centre de gravité des pics est effectuée au-dessus d'un seuil fixé, ce qui élimine partiellement cette cause d'erreur.

D'autre part, le but de cette expérience conduit à effectuer des différences de déplacements de raies ayant des structures isotopiques analogues : les erreurs éventuellement introduites par la présence de ce type de raies parasites sont presque identiques pour ce couple de raies et s'éliminent par différence.

D'autres raies parasites peuvent intervenir : par exemple, celles du gaz porteur - le néon.

L'analyse de chaque structure avec plusieurs épaisseurs permet de déceler la présence de raies parasites situées dans un ordre d'interférence différent de celui de la raie étudiée, soit par visualisation de celles-là sur l'enregistrement graphique, soit par des valeurs anormalement différentes du déplacement de la raie d'un enregistrement à l'autre. Par contre, l'utilisation de diverses épaisseurs est sans effet si la raie parasite est située dans le même ordre d'interférence.

### 7.2.3 Influence du bruit.

Lors de la détection du centre de gravité des pics, l'incertitude due au bruit peut être évaluée approximativement en utilisant la méthode indiquée par Joccotton (1974), dont les grandes lignes sont rappelées ici.

Le profil enregistré  $f_1(\sigma)$  est la somme du signal  $f(\sigma)$  et du bruit  $b(\sigma)$ . En introduisant la variable  $\sigma' = \sigma - \sigma_0$ ,  $\sigma_0$  étant

l'axe de la raie enregistrée, on peut faire les hypothèses suivantes :

- $f(\sigma')$  est symétrique :  $f(\sigma') = f(-\sigma')$  ;
- $b(\sigma')$  s'écrit sous la forme :  $K\sqrt{f(\sigma')}.C(\sigma')$  , où  $K$  représente un facteur de proportionnalité ;  $C(\sigma')$  est une fonction aléatoire gaussienne stationnaire, de rayon de corrélation  $\tau = R.C$  , de valeur moyenne nulle et de valeur efficace égale à 1 .

Lors du dépouillement, le choix du seuil  $\alpha$  ( $0 < \alpha < f(0)$ ) élimine les pieds du profil enregistré ; on détermine donc le centre de gravité de la fonction  $g(\sigma')$  définie par :

$$\begin{aligned} \cdot g(\sigma') &= 0 \quad \text{si } f_1(\sigma') < \alpha \\ \cdot g(\sigma') &= f_1(\sigma') - \alpha \quad \text{si } f_1(\sigma') \geq \alpha \end{aligned}$$

En supposant le signal très supérieur au bruit, on démontre que  $\sigma'_G$  peut se mettre sous la forme d'un produit de deux termes :

$$\sigma'_G = \frac{\int_{-x}^{+x} f(\sigma') d\sigma'}{\int_{-x}^{+x} [f(\sigma') - \alpha] d\sigma'} \times \frac{\int_{-x}^{+x} \sigma' \cdot b(\sigma') d\sigma'}{\int f(\sigma') d\sigma'}$$

où  $x$  est défini par  $f(x) = f(-x) = \alpha$

• Le premier terme  $R = \frac{\int_{-x}^{+x} f(\sigma') d\sigma'}{\int [f(\sigma') - \alpha] d\sigma'}$  représente un rapport de surfaces et peut être encadré par deux valeurs (voir la figure 5) :

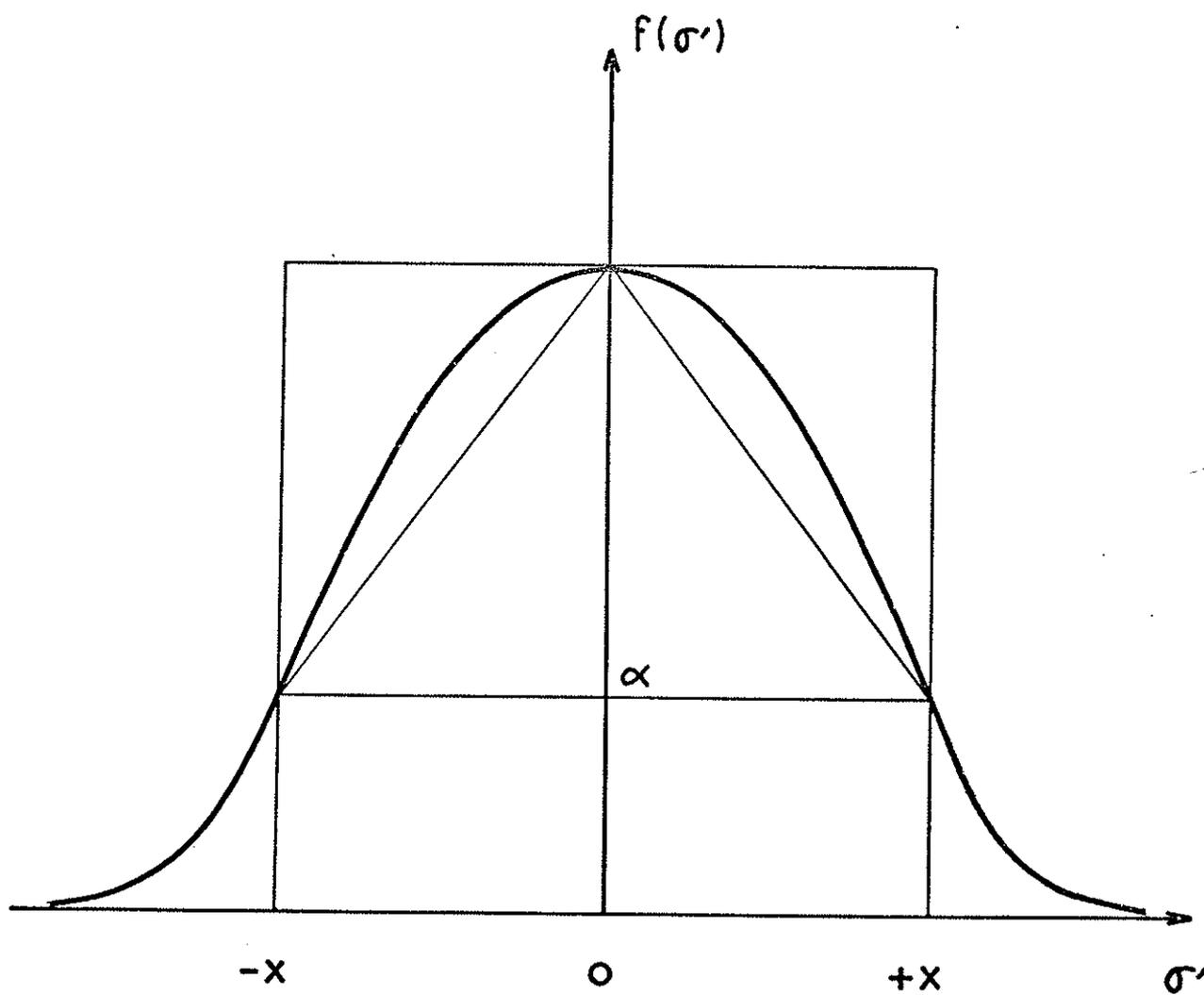
$$\frac{1}{1 - \alpha/f(0)} \ll R \ll \frac{1 + \alpha/f(0)}{1 - \alpha/f(0)}$$

Pour l'ensemble des dépouillements effectués :

$$0,2 \ll \alpha/f(0) \ll 0,5$$

Ceci entraîne :  $1,3 \ll R \ll 3$  .

FIGURE 5



. Le second terme est une variable aléatoire de valeur moyenne nulle.

On démontre que son écart-type peut s'écrire :

$$\gamma = \frac{\Delta\sigma'}{2\sqrt{\frac{1}{\tau} \int_{-x}^{+x} \left( \frac{f(\sigma')}{B(\sigma')} \right)^2 d\sigma'}}$$

où  $\Delta\sigma'$  représente la largeur à mi-hauteur de la fonction  $f(\sigma')$  et  $B(\sigma')$  la valeur efficace du bruit.

Le balayage en nombre d'onde étant une fonction linéaire du temps, il est possible de graduer l'échelle des nombres d'onde en secondes.

Puisque le but de ce calcul est d'obtenir une évaluation de l'ordre de grandeur de l'incertitude due au bruit, le rapport "signal sur bruit" est supposé constant et égal à 100 sur l'intervalle d'intégration  $[-x, +x]$ , pour toutes les raies enregistrées.

Ainsi, l'incertitude due au bruit varie de 0,05 mK à 0,2 mK suivant les enregistrements. La moyenne des mesures sur  $\ell$  ordres divise cette erreur aléatoire par  $\sqrt{\ell}$ .

### 7.3 Erreur sur l'intervalle entre ordres.

L'évaluation des déplacements isotopiques en nombre d'onde repose sur la valeur de l'intervalle spectral libre. Il est donc nécessaire d'évaluer l'incertitude attachée à cette dernière.

#### 7.3.1 Erreur sur la mesure des cales du Fabry-Pérot.

L'épaisseur des cales est mesurée avec un palmer permettant d'apprécier le micron. Soient  $e$  l'épaisseur de la cale et  $\Delta\sigma = \frac{1}{2e}$

l'intervalle spectral libre. L'incertitude relative sur la valeur de l'intervalle spectral libre est :

$$\frac{\Delta(\Delta\sigma)}{(\Delta\sigma)} = \frac{\Delta e}{e} = 2 \cdot \Delta\sigma \cdot \Delta e$$

Par exemple, pour  $\Delta\sigma = 300$  mK :

$$\frac{\Delta(\Delta\sigma)}{(\Delta\sigma)} = 6 \cdot 10^{-5} \quad \text{et} \quad \Delta(\Delta\sigma) \approx 0,02 \text{ mK}$$

Le but de cette expérience nous conduit à calculer des différences de déplacements isotopiques de raies. Ces différences représentant une faible fraction de l'intervalle entre ordres (inférieure à 1% dans tous les cas), cette erreur est négligeable devant celles mentionnées précédemment.

### 7.3.2 Erreur due à la variation de l'épaisseur optique lors du balayage en pression.

Pour un enregistrement complet, la pression d'azote, à l'intérieur de l'enceinte du Fabry-Pérot, varie de 0 à 0,8 atmosphère environ, ce qui entraîne une variation de l'épaisseur optique de  $e$  à  $(1+2 \cdot 10^{-4})e$ . Ainsi, l'intervalle spectral libre varie de  $\frac{1}{2e}$  à  $(1-2 \cdot 10^{-4})/2e$ . En prenant  $\frac{1}{2e}$  comme valeur de l'intervalle entre ordres pour les  $n$  ordres d'un enregistrement, on commet une erreur relative de  $2 \cdot 10^{-4}$  au maximum. Cette erreur est donc, elle aussi, négligeable.

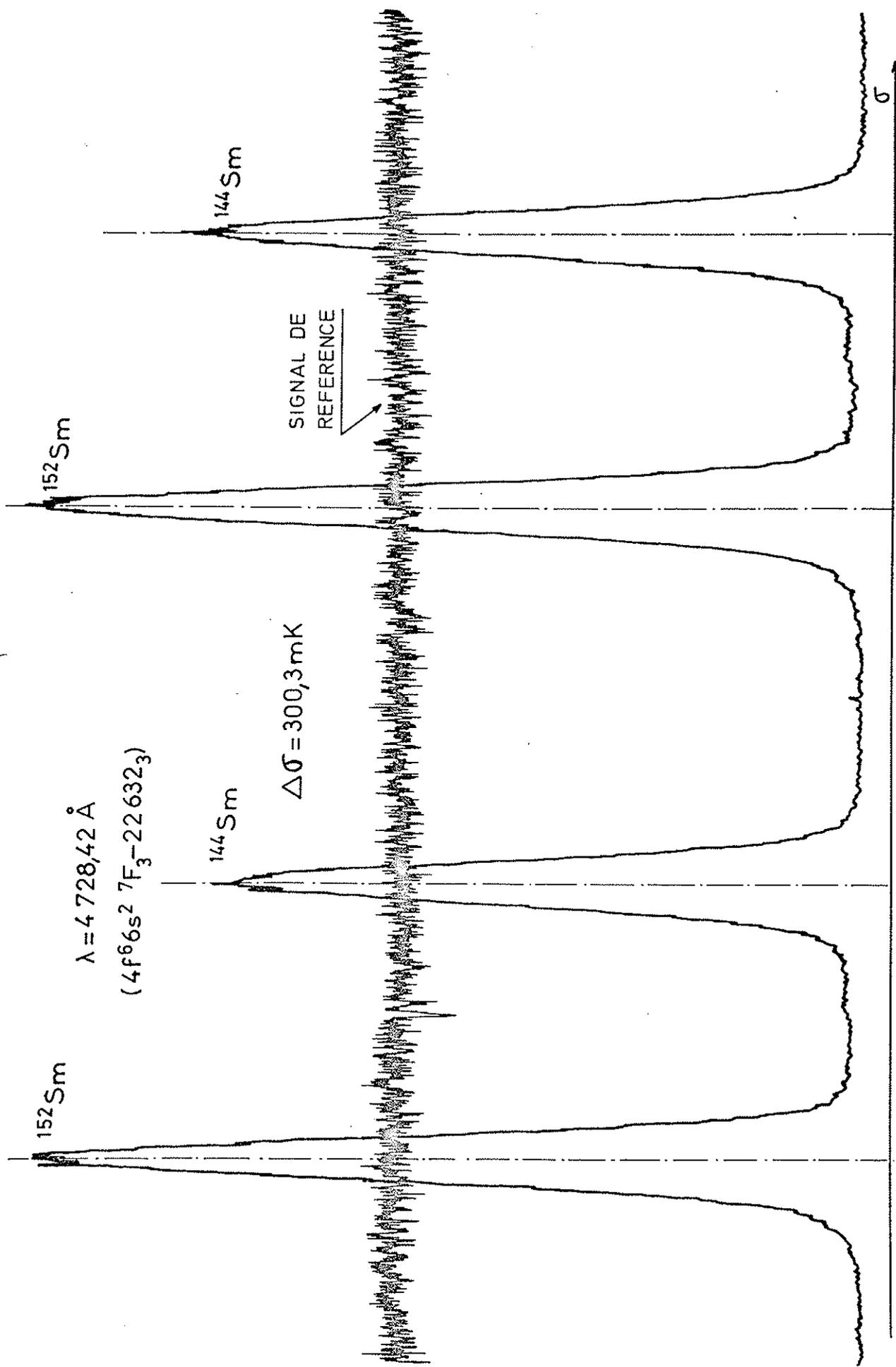
#### 7.4 Conclusion.

L'écart quadratique moyen calculé pour chaque enregistrement, par le programme, est, selon la qualité des mesures effectuées, compris entre 0,1 et 0,3 mK.

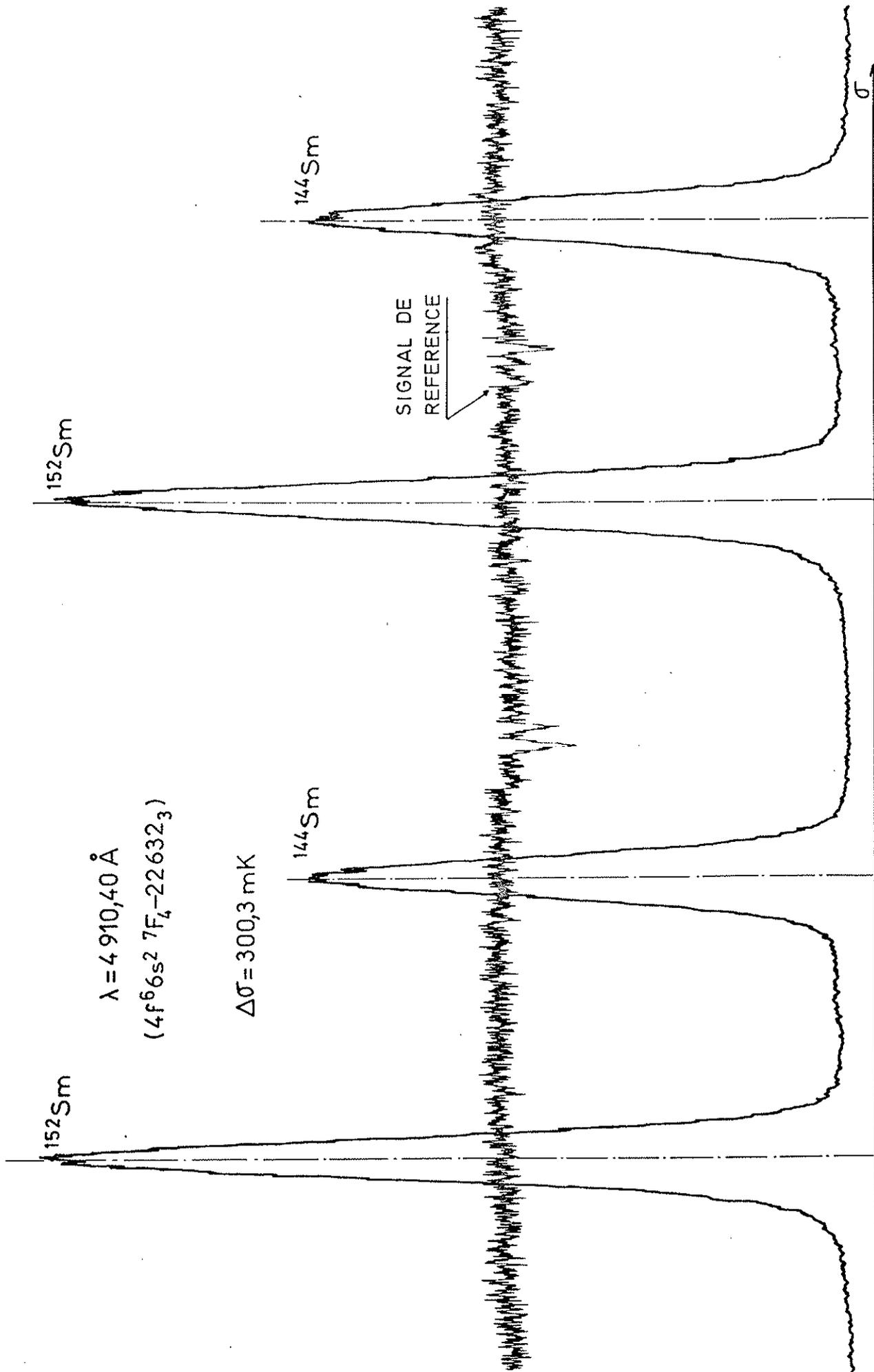
A la lumière de l'analyse précédente, on peut dire que la précision des résultats est essentiellement liée à quatre causes d'erreurs :

- le bruit de fond,
- l'instabilité de la source,
- la présence de raies parasites,
- le défaut de linéarité du balayage en pression.

La valeur de l'erreur due au bruit - la seule cause d'erreur que l'on ait pu évaluer parmi ces quatre - indique la limite fondamentale de la précision des résultats.



Enregistrement d'une raie de Sm I



$\lambda = 4\,910,40 \text{ \AA}$   
 $(4f^6 6s^2 \ ^7F_4 - 22632_3)$

$\Delta\sigma = 300,3 \text{ mK}$

Enregistrement d'une raie de Sm I

## V - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### 1. Introduction.

Utilisant les premières mesures précises de longueurs d'onde du samarium effectuées par King (1935), Albertson (1935) entreprit la première classification de Sm I et Sm II. Il identifia le multiplet fondamental du spectre d'arc  $4f^6 6s^2 7F$ , dont les niveaux d'énergie sont compris entre 0 et environ  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ .

Pichanick et Woodgate (1961) mesurèrent avec une excellente précision les facteurs de Landé de ces niveaux : leurs valeurs ne diffèrent pas de plus de 0,006 de celles en couplage Russell-Saunders pur.

Cependant, ces niveaux ne suivent pas correctement la règle des intervalles de Landé (voir le tableau 3) : l'écart à cette règle peut être expliqué par le mélange, dû à l'interaction spin-orbite, entre les niveaux  $4f^6 6s^2 7F_J$  et ceux de même nombre quantique  $J$  des multiplets  $5D$ ,  $5F$ ,  $5G$  de cette configuration (Pichanick et Woodgate, 1961).

Néanmoins, le couplage Russell-Saunders constitue une bonne approximation pour ce multiplet car la "pureté LS" est comprise entre 94 et 98% (Conway et Wybourne, 1963).

TABLEAU 3

J	E (cm <sup>-1</sup> )	$\frac{E(J+1) - E(J)}{J+1}$
0	0	293
1	293	259
2	812	226
3	1490	196
4	2273	170
5	3125	149
6	4021	

NIVEAUX DU MULTIPLET FONDAMENTAL

$4f^6 6s^2 7F$  DE SmI

Au cours de notre travail, nous avons constamment utilisé la classification du spectre du samarium établie par Schweighofer (1970).

## 2. Choix des raies.

Le but de cette étude est la mise en évidence de la dépendance en  $J$  du déplacement isotopique des niveaux à l'intérieur du multiplet fondamental  $4f^6 6s^2 7F$  de Sm I. Pour déterminer la différence entre les déplacements isotopiques de deux niveaux dont les valeurs de  $J$  sont consécutives, on mesure les déplacements de deux transitions aboutissant sur ces niveaux et ayant même niveau supérieur.

Toutes les mesures de déplacements effectuées sont relatives au couple  $^{144}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$ . En effet, choisir une paire d'isotopes ayant des nombres de masse très différents permet d'accroître la précision des mesures.

Le choix du niveau supérieur commun est lié à certaines conditions que doivent satisfaire chacune des raies du couple :

- la raie doit être intense pour pouvoir être enregistrée avec un rapport "signal sur bruit" élevé,
- le déplacement isotopique de la raie doit être suffisamment grand pour que l'influence mutuelle due aux pieds des composantes soit négligeable,
- il ne doit pas y avoir de raie parasite proche de la raie étudiée.

Cette dernière exigence conduit à analyser chaque structure avec plusieurs étalons d'épaisseurs différentes, comme cela a déjà été mentionné précédemment (voir le paragraphe IV-7.2.2).

### 3. Résultats des mesures.

Chaque raie émise par la source contenant le mélange des deux isotopes  $^{144}\text{Sm}$  et  $^{152}\text{Sm}$  est enregistrée, puis est analysée par la méthode du pointé des centre de gravité puisque les deux composantes sont bien résolues.

Les résultats de l'ensemble des mesures sont donnés dans le tableau

4. Leur présentation fait apparaître les couples de raies ayant même niveau supérieur. Pour chaque transition, niveau supérieur et niveau inférieur sont indiqués. L'intervalle spectral libre (I.S.L.) choisi et le déplacement isotopique mesuré  $\delta\sigma_{\text{exp}}$  sont donnés pour chaque enregistrement réalisé.

L'amplitude de balayage en pression étant constante, le nombre d'ordres d'un enregistrement est fonction de l'intervalle spectral libre choisi. Ainsi, les enregistrements effectués avec des I.S.L. de 457 mK, 425 mK, 300 mK, 287 mK, comptent respectivement, en moyenne, 7, 10, 14, 15 ordres.

Le nombre d'enregistrements effectués pour chaque raie étant insuffisant, on ne peut pas prendre, comme valeur de l'incertitude sur le déplacement isotopique de raie, l'écart quadratique moyen calculé sur

J niveau sup.	E niv. sup. ( $\text{cm}^{-1}$ )	J niveau inf.	$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	I.S.L. (mK)	$\delta\sigma_{\text{exp}}$ (mK)	$(\delta\sigma_{\text{exp}})_{\text{moy.}}$ (mK)	$\delta\sigma_{\text{N}}$ (mK)	$\delta\sigma_{\text{r}}$ (mK)	$\delta T_{\text{f}}(J) - \delta T_{\text{f}}(J)$ (mK)
1	21193	0	4717,07	300,30	-169,21	-169,13 ± 0,09	+4,22	-173,35 ± 0,09	0,68 ± 0,2
				425,65	-169,03				
				457,12	-169,16				
1	21193	1	4783,10	300,30	-169,85	-169,87 ± 0,09	+4,16	-174,03 ± 0,09	1,07 ± 0,2
				425,65	-169,86				
				457,12	-169,90				
1	21193	2	4904,97	300,30	-171,03	-171,04 ± 0,09	+4,06	-175,10 ± 0,09	
				425,65	-170,97				
				457,12	-171,11				
3	21700	2	4785,86	287,20	+196,51	+196,58 ± 0,09	+4,16	+192,42 ± 0,09	1,17 ± 0,2
				300,30	+196,65				
				457,12	+196,58				
3	21700	3	4946,32	287,20	+195,30	+195,27 ± 0,09	+4,02	+191,25 ± 0,09	
				300,30	+195,22				
				457,12	+195,30				
3	22632	3	4728,42	287,20	-126,60	-126,69 ± 0,09	+4,21	-130,90 ± 0,09	1,32 ± 0,2
				300,30	-126,78				
				425,65	-126,54				
3	22632	4	4910,40	300,30	-128,18	-128,17 ± 0,09	+4,05	-132,22 ± 0,09	
				300,30	-128,16				
				425,65	-128,21				

5	25 615	4	4 282,83	287,20 300,30 300,30 425,65	+ 94,46 + 94,22 + 94,10 + 94,23	+94,25±0,09	+4,65	+89,60±0,09	1,38±0,2
		5	4 445,15	287,20 300,30 300,30 425,65	+ 92,76 + 92,56 + 92,69 + 92,81	+92,70±0,09	+4,48	+88,22±0,09	
6	26 180	5	4 336,14	287,20 300,30 300,30	+160,00 +159,98 +160,08	+160,02±0,09	+4,59	+155,43±0,09	1,52±0,2
		6	4 511,33	287,20 287,20 300,30	+158,15 +158,38 +158,42	+158,32±0,09	+4,41	+153,91±0,09	
6	26 471	5	4 282,21	287,20 300,30 300,30	+171,30 +171,41 +171,43	+171,38±0,09	+4,65	+166,73±0,09	1,31±0,2
		6	4 452,95	425,65 425,65 457,12	+169,71 +169,94 +170,02	+169,89±0,09	+4,47	+165,42±0,09	
6	22 944	5	5 044,28	287,20 300,30 425,65 457,12	+120,32 +120,42 +120,44 +120,40	+120,40±0,09	+3,95	+116,45±0,09	1,18±0,2
		6	5 282,91	287,20 300,30 425,65 457,12	+119,05 +119,18 +119,02 +118,92	+119,04±0,09	+3,77	+115,27±0,09	

TABLEAU 4

l'ensemble des mesures relatives à chaque raie. Toutefois, comme les intensités et les valeurs absolues des déplacements isotopiques des raies analysées sont toutes du même ordre de grandeur et leurs structures semblables, nous avons considéré toutes les raies mesurées comme formant un seul échantillon : la moyenne des écarts quadratiques calculés pour chaque raie est alors choisie comme valeur de l'incertitude commune à l'ensemble des déplacements de raie, à savoir 0,09 mK.

En raison des critères définis précédemment, présidant au choix des raies, nous avons pu étudier trois connexions entre les niveaux  $J=5$  et  $J=6$  et une seule connexion pour chacun des autres couples de niveaux du multiplet fondamental.

A la valeur du déplacement isotopique expérimental  $\delta\sigma_{\text{exp}}$ , on soustrait l'effet de Bohr  $\delta\sigma_{\text{N}}$  pour obtenir le déplacement résiduel  $\delta\sigma_{\text{r}}$  de chaque raie. Puis, pour chaque couple de raies, on évalue la différence de déplacements résiduels. Les résultats de ces opérations sont également donnés dans le tableau 4 : ils mettent en évidence la variation avec  $J$  du déplacement résiduel des niveaux. La figure 6 illustre ce fait ; chaque point, avec sa barre d'erreur, représente une valeur de la différence  $\delta T_{\text{r}}(J+1) - \delta T_{\text{r}}(J)$  des déplacements résiduels, avec son incertitude, pour un couple de niveaux  $(J, J+1)$ .

$\delta T_F(J+1) - \delta T_F(J)$  pour  $^{144}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$

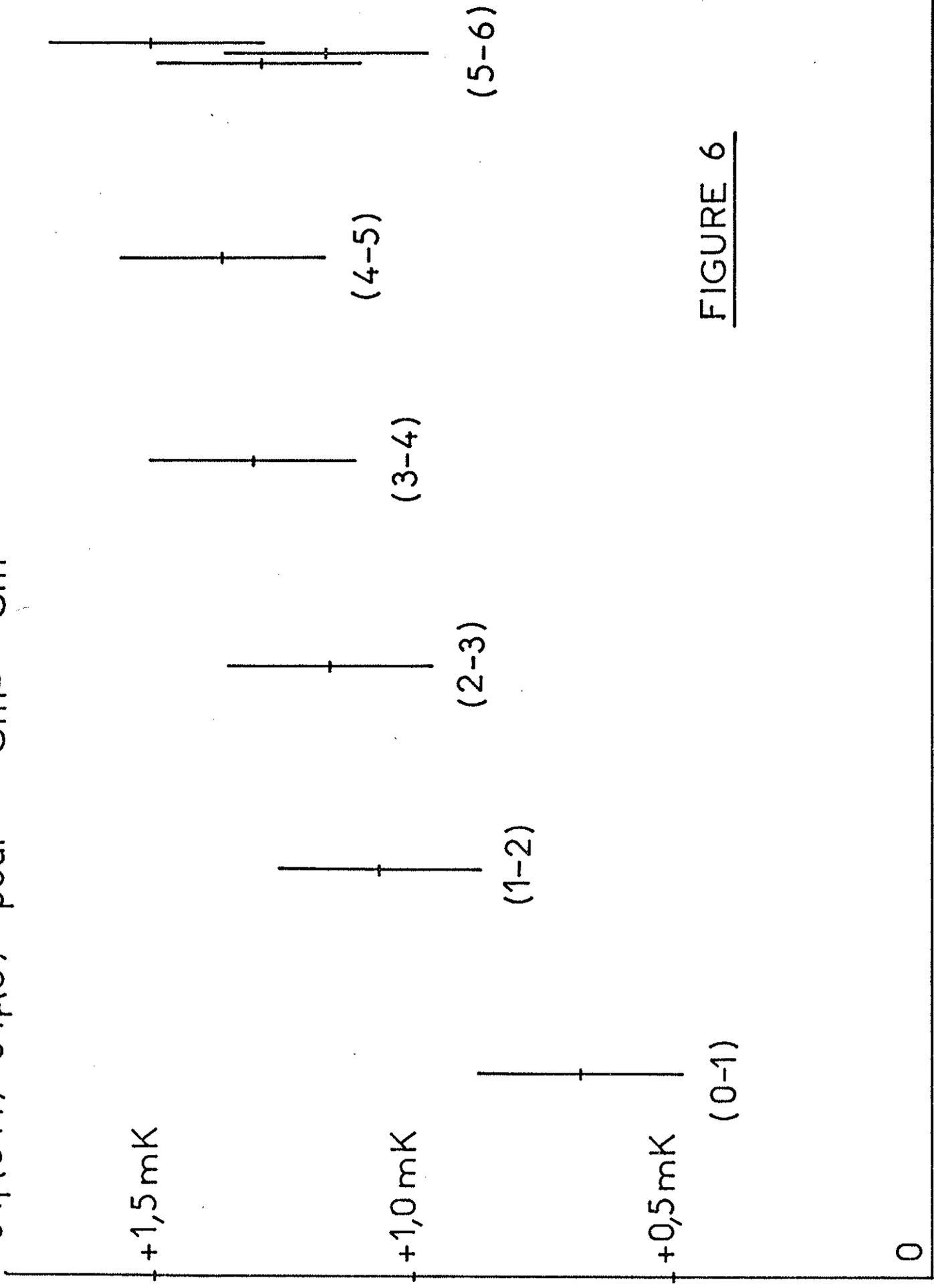


FIGURE 6

## VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### 1. Introduction.

Comme les mesures des différences de déplacements isotopiques ne concernent qu'un seul couple d'isotopes ( $^{144}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$ ), nous ne possédons aucune preuve expérimentale directe du fait que ces différences sont dues principalement à l'effet de volume ou à l'effet de masse. Cependant, dans les spectres des lanthanides, les contributions de l'effet de volume prédominent en général largement et, jusqu'ici, des effets de masse appréciables ont été décelés seulement pour des différences de déplacements isotopiques entre configurations dont le nombre d'électrons 4f est différent.

Nous examinons maintenant les explications possibles pour interpréter les variations avec  $J$  observées.

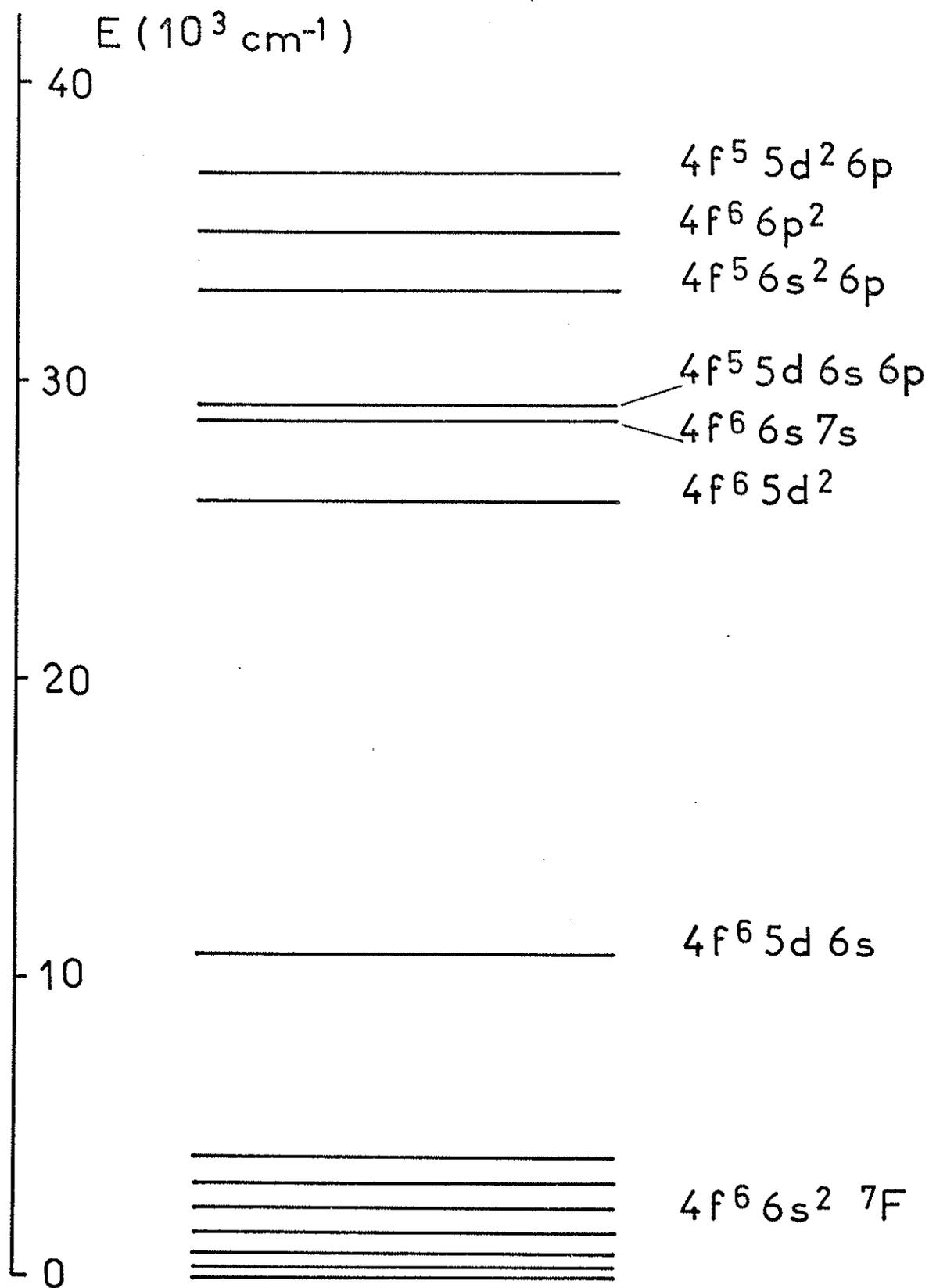
Comme la configuration  $4f^6 6s^2$  ne possède aucune sous-couche de type s ouverte, le couplage intermédiaire sans mélange de configurations ne peut expliquer ces variations (Bauche, 1969).

Parmi les effets classiques (voir le paragraphe III-3), l'association du mélange de configurations proches et du couplage intermédiaire pourrait justifier ces variations, mais il est raisonnable de penser que

le mélange de configurations proches est faible : le multiplet  $4f^6 6s^2 {}^7F$  s'étend entre 0 et environ  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , alors que le premier niveau d'énergie de la configuration excitée la plus "proche"  $4f^6 5d6s$  est situé au-delà de  $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . La figure 7 montre les niveaux d'énergie les plus profonds appartenant aux plus proches configurations perturbatrices des niveaux du multiplet  ${}^7F$  (Blaise et ses collaborateurs, 1969 ; Brewer, 1971). Malheureusement, nous ne pouvons étudier en détail le mélange entre  $4f^6 5d6s$  et  $4f^6 6s^2$ , d'abord parce que seuls les niveaux du terme  ${}^7F$  sont connus dans cette dernière configuration et, ensuite, parce que des valeurs expérimentales des paramètres décrivant le mélange entre  $4f^N 6s^2$  et  $4f^N 5d6s$  ne sont encore connues dans aucun spectre des lanthanides ; ainsi, la seule étude paramétrique des niveaux pairs profonds de Sm I qui a été publiée (Conway et Wybourne, 1963) ne prend pas en compte le mélange de configurations proches.

Toutefois, le fait que la variation des déplacements mesurés du niveau  ${}^7F_0$  au niveau  ${}^7F_6$  (tableau 4) est plutôt régulière suggère l'idée que le mélange de configurations lointaines peut être responsable de cette variation.

Nous nous sommes donc intéressés aux effets croisés du second ordre de l'opérateur de déplacement de volume  $V$  et des opérateurs d'énergie dont les éléments de matrice dépendent du nombre quantique  $J$ .



NIVEAUX LES PLUS PROFONDS  
DES CONFIGURATIONS PAIRES DE SmI

FIGURE 7

## 2. Interprétation phénoménologique.

L'étude du paragraphe III-5-2 peut être appliquée au cas de Sm I pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Nous nous proposons donc de décrire phénoménologiquement les déplacements isotopiques de volume à l'intérieur du terme  ${}^7F$  impur en utilisant le paramètre  $z_{4f}$ , dont les coefficients angulaires sont ceux de l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{4f}$ .

Les résultats numériques sont présentés dans le tableau 5.

La deuxième colonne de ce tableau indique la valeur du coefficient  $c_{4f}$  de  $z_{4f}$  (qui est aussi le coefficient de  $\zeta_{4f}$ ) calculée en utilisant les paramètres de l'étude en couplage intermédiaire de Conway et Wybourne (1963), pour chacun des sept niveaux du multiplet ; la troisième, la différence  $c_{4f}(J') - c_{4f}(J)^{(*)}$  (avec  $J'=J+1$ ) ; la quatrième, la différence des déplacements résiduels  $\delta T_r(J') - \delta T_r(J)$  pour ce couple de niveaux  $(J, J')$ , résultat de nos mesures ; enfin, la dernière colonne donne le rapport entre  $\delta T_r(J') - \delta T_r(J)$  et  $c_{4f}(J') - c_{4f}(J)$ .

---

(\*) Bien que les fonctions d'onde des niveaux  ${}^7F_J$  soient presque les fonctions d'onde du couplage Russell-Saunders pur (Conway et Wybourne, 1963), le rapport entre la différence des coefficients de  $\zeta_{4f}$  pour le couple  $J=5,6$  et celle pour le couple  $J=0,1$  vaut environ un et demi, au lieu de six dans la limite Russell-Saunders.

TABLEAU 5

J	$C_{4f}$	$C_{4f}(J') - C_{4f}(J)$	$\delta T_r(J') - \delta T_r(J)$	$\Delta(\delta T_r) / \Delta(C_{4f})$
0	-3,93	0,45	$0,68 \pm 0,2$	$1,51 \pm 0,44$
1	-3,48	0,71	$1,07 \pm 0,2$	$1,51 \pm 0,28$
2	-2,77	0,79	$1,17 \pm 0,2$	$1,48 \pm 0,25$
3	-1,98	0,79	$1,32 \pm 0,2$	$1,67 \pm 0,25$
4	-1,19	0,75	$1,38 \pm 0,2$	$1,84 \pm 0,27$
5	-0,44	0,66	$1,34 \pm 0,2$	$2,03 \pm 0,30$
6	+0,22			

On constate que ce rapport reste constant dans la limite des incertitudes expérimentales, conformément aux résultats théoriques (voir le paragraphe III-5-2). Il est donc possible de décrire phénoménologiquement les variations de déplacement isotopique à l'intérieur du terme  ${}^7\text{F}$  à l'aide du paramètre  $z_{4f}$ , en prenant pour celui-ci la valeur :

$$z_{4f} = 1,68 \pm 0,20 \text{ mK}$$

obtenue en effectuant une moyenne pondérée.

Ce résultat conforte l'hypothèse selon laquelle l'effet de volume est responsable des variations de déplacement isotopique observées mais, néanmoins, il n'est pas une preuve définitive car, parmi les corrections liées à l'effet de masse, certaines ont aussi la même dépendance en  $J$ .

### 3. Interprétation a priori.

Pour obtenir des valeurs a priori de  $z_{4f}$  dans le schéma relativiste du champ central, on pourrait, par exemple, chercher une série de fonctions radiales de type  $s$  des spectres discret et continu et calculer explicitement la somme apparaissant dans  $\delta T_{\text{CSO}}$ .

Nous préférons adopter une méthode plus rapide, bien que peut-être moins précise. On sait que les fonctions d'onde de Hartree-Fock non relativistes obéissent au théorème de Brillouin pour toutes les excitations d'un électron  $s$  d'une sous-couche complète ou non vers une sous-couche  $s$  du spectre continu ou discret (Bauche et Klapisch, 1972 ; Labarthe, 1972) : l'élément de matrice non diagonal de l'hamiltonien

total  $H$  entre une fonction d'onde obtenue par la méthode de Hartree-Fock et tout état excité du type  $X_{\alpha nn'}$  défini précédemment est nul. Par conséquent, les effets croisés du second ordre de l'hamiltonien perturbateur et d'un opérateur radial quelconque agissant seulement sur des électrons  $s$  sont nuls quand la fonction d'onde d'ordre zéro est une fonction d'onde de Hartree-Fock. En d'autres termes, ces fonctions d'onde obtenues par un simple calcul de Hartree-Fock contiennent déjà les effets du second ordre que nous voulons évaluer.

Dans le cas des fonctions d'onde de Hartree-Fock relativistes, le théorème de Brillouin est encore valable pour les excitations  $s \rightarrow s'$  et  $p_{1/2} \rightarrow p'_{1/2}$  du spectre discret ou du continuum d'énergie positive, mais pas pour le continuum d'énergie négative (Labzovskii, 1971). Les effets du second ordre dus à cette dernière partie du spectre peuvent être importants dans l'évaluation de certaines quantités (Feneuille, 1973). Cependant, ils doivent être négligeables dans le cas de l'opérateur de déplacement de volume, dont les éléments de matrice entre les "grandes" composantes des fonctions d'onde monoélectroniques d'énergie positive et d'énergie négative sont nuls (Feneuille, 1975).

Pour réaliser des calculs de Hartree-Fock relativistes, nous avons d'abord obtenu l'expression de l'énergie totale relativiste des niveaux en couplage Russell-Saunders pur, c'est-à-dire les coefficients numériques des diverses intégrales de Slater  $R^k(ab,cd)$  (avec  $k=0,2,4,6$  et  $a,b,c,d \equiv 4f_{5/2}$  ou  $4f_{7/2}$ ) dans l'énergie de chaque niveau RS. Dans ce but, nous avons appliqué le programme de Grant (1973) au cas de  $f^2$  et déduit les résultats pour les termes Russell-Saunders de spin

maximum de  $f^3$  à  $f^6$  par une chaîne de calculs. Puis nous avons effectué sept calculs de Hartree-Fock relativistes distincts en utilisant le programme de Desclaux (1975).

Dans le tableau 6, nous donnons les résultats pour les quantités  $(\alpha_{n\ell_{1/2}})^2$ , où  $\alpha_{n\ell_{1/2}}$  est le coefficient de  $r$  dans le développement en série de la composante appropriée de la fonction d'onde monoélectronique  $n\ell_{1/2}$  (la grande composante si  $\ell=0$  et la petite composante si  $\ell=1$ ), dans un modèle où le noyau de l'atome est supposé non ponctuel. Notons que dans ce cas, la partie radiale des fonctions d'onde possède une valeur finie à l'origine pour les électrons  $ns_{1/2}$  et  $np_{1/2}$ , alors qu'elle diverge dans l'hypothèse du champ coulombien. Dans le modèle à noyau non ponctuel, les fonctions radiales varient peu à l'intérieur du domaine d'extension du noyau et  $(\alpha_{n\ell_{1/2}})^2$  représente pratiquement le produit par  $4\pi$  de la densité de probabilité de présence de l'électron  $n\ell_{1/2}$  dans le volume occupé par le noyau.

Dans ce tableau, nous indiquons aussi le total  $T = \sum_{n,\ell} (\alpha_{n\ell_{1/2}})^2$  pour chaque valeur de  $J$  et la différence  $\Delta(J,J') = T(J') - T(J)$  (avec  $J'=J+1$ ) pour chaque couple  $(J,J')$ .

A partir de ce tableau, les remarques suivantes peuvent être faites:

1 - Les variations de  $(\alpha_{n\ell_{1/2}})^2$  entre deux valeurs consécutives de  $J$  sont, pour toutes les sous-couches, inférieures à l'unité, c'est-à-dire, en valeur relative par rapport au total, inférieures à  $3.10^{-7}$ .

2 - Dans le programme de calcul, chaque valeur  $\alpha_{n\ell j}$  est donnée avec seulement huit chiffres significatifs ; le fait que les valeurs de

n j)	VALEUR COMMUNE	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6
1s	2 863 188	0,196	0,535	0,535	0,535	0,535	0,535	0,196
2s	3 699 900	0,890	0,903	0,854	0,781	0,684	0,513	0,380
2p(1/2)	14 543	0,620	0,620	0,620	0,622	0,622	0,624	0,627
3s	78 770	8,534	8,585	8,669	8,798	8,966	9,169	9,427
3p(1/2)	3 420	0,913	0,953	1,046	1,182	1,361	1,590	1,862
4s	17 910	5,070	5,180	5,418	5,769	6,203	6,845	7,557
4p(1/2)	750	0,202	0,203	0,207	0,210	0,215	0,220	0,225
5s	2 710	6,744	6,795	6,887	7,021	7,209	7,449	7,771
5p(1/2)	90	4,599	4,564	4,493	4,386	4,245	4,068	3,857
6s	181	0,744	0,742	0,736	0,730	0,720	0,711	0,703
TOTAL	3 351 490	0,512	1,080	1,465	2,034	2,760	3,724	4,605
$\Delta(J, J')$		0,568	0,385	0,569	0,726	0,964	0,881	
(corrigé)		(0,229)					(1,220)	
$\Delta(J, J')/J'$		0,229	0,192	0,190	0,181	0,193	0,203	

**TABLEAU 6: VALEURS DES COEFFICIENTS  $(\alpha_{n|j})^2$  POUR LES NIVEAUX  $4f^6 6s^2 {}^7F_J$  DE Sm I**

Pour une raison de clarté, aux valeurs des coefficients  $(\alpha_{n|j})^2$  nous avons retranché les valeurs communes à chaque électron; celles-ci sont indiquées dans la deuxième colonne de ce tableau.

$(\alpha_{nlj})^2$  correspondant à la sous-couche  $1s$  pour  $J=0$  et  $6$  diffèrent de celles pour  $J=1$  à  $5$  provient du changement d'une unité sur le dernier chiffre significatif de  $\alpha_{nlj}$ . Ces variations de  $\alpha_{1s_{1/2}}$ , bien qu'appréciables, ne peuvent donc pas être considérées comme sûres et nous avons préféré ne pas en tenir compte ; en négligeant la contribution des électrons  $1s_{1/2}$ , on obtient les différences  $\Delta$  corrigées indiquées entre parenthèses pour les couples  $J=0,1$  et  $J=5,6$ .

3 - Le rapport  $\Delta(J,J')/J'$  (avec  $J'=J+1$ ) a presque la même valeur pour tous les couples de niveaux, fait très satisfaisant compte tenu de la petitesse des différences. Ceci indique que les écarts à la règle de Landé sont négligeables et que nous pouvons avoir confiance dans les résultats de ce calcul.

La confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la méthode de Hartree-Fock ne peut s'opérer directement sur les déplacements isotopiques des niveaux ; en effet, dans l'évaluation a priori nous utilisons des fonctions d'onde en couplage Russell-Saunders alors que le couplage réel n'est pas absolument pur.

Nous effectuons donc la comparaison par le biais du paramètre  $z_{4f}$ . La valeur phénoménologique de celui-ci ayant déjà été déterminée précédemment, il nous faut maintenant obtenir sa valeur a priori.

Les résultats du Tableau 6 permettent de calculer celle-ci en unités atomiques de densité de probabilité de présence. Pour obtenir la valeur correspondante en mK, il suffit de choisir deux configurations dont on connaît la valeur empirique de la différence des déplacements isotopiques, d'évaluer cette différence par la méthode de Hartree-Fock et de faire une simple règle de trois.

Voici le détail du processus adopté :

1 - Pour le terme Russell-Saunders  $4f^6 7F$ , le facteur d'intervalle de structure fine est égal à :  $\zeta_{4f}/6$  (Condon et Shortley, 1935) ; donc la différence des valeurs totales  $T(J=6) - T(J=0)$  dans le tableau 6 conduit à une valeur a priori de  $z_{4f}$ , en unités atomiques, égale à :

$$4,093 \times \frac{6}{21} = 1,17 \quad .$$

2 - Nous calculons les déplacements de volume par la méthode de Hartree-Fock pour les niveaux  $(4f^6 7F_0, 6s)J = 1/2$  dans le spectre de Sm II et  $4f^6 7F_0$  dans le spectre de Sm III (pour plus de simplicité, aucune intégrale de Slater n'est ajoutée à l'énergie moyenne, en ce qui concerne l'interaction  $4f - 6s$ , pour le premier niveau). Pour ces deux niveaux, les déplacements sont respectivement, dans les mêmes unités : 3 351 425,257 et 3 351 291,888 ; la différence est égale à 133,369.

3 - La valeur phénoménologique de la différence de déplacement isotopique entre  $4f^6 6s^2$  et  $4f^6 6s6p$  est 93 mK pour le couple  $^{144}\text{Sm} - ^{148}\text{Sm}$  (Bauche, 1969) ; cette différence est considérée comme étant due presque exclusivement à l'effet de volume (Bauche, 1974). Or les relations empiriques entre facteurs d'écran (Blaise et Steudel, 1968) donnent :

$$\frac{\delta T(f^6 s^2) - \delta T(f^6 sp)}{\delta T(f^6 s) - \delta T(f^6)} = 0,7 \quad .$$

Nous en déduisons la valeur approximative de la différence de déplacement de volume entre  $4f^6 6s$  et  $4f^6$  :

$$\frac{93 \text{ mK}}{0,7} = 133 \text{ mK} \quad .$$

Remarquons qu'il serait plus logique d'évaluer directement les déplacements isotopiques des configurations  $f^6_{sp}$  et  $f^6_{s^2}$  par la méthode de Hartree-Fock (ce qui éviterait l'utilisation des facteurs d'écran), mais ces calculs s'avèrent plus difficiles et moins précis que ceux relatifs aux configurations  $f^6$  et  $f^6_s$ . On obtient la valeur de la différence de déplacement de volume entre  $4f^6_{6s}$  et  $4f^6$  pour le couple d'isotopes  $^{144}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$  en multipliant celle du couple  $^{144}\text{Sm} - ^{148}\text{Sm}$  obtenue ci-dessus par le facteur 2,41 (celui-ci est la valeur moyenne issue des résultats de Striganov et ses collaborateurs (1962) concernant les déplacements relatifs entre isotopes pairs pour les raies ayant un déplacement isotopique négatif).

4 - D'où, finalement, la valeur a priori :

$$z_{4f} = 2,41 \times \frac{1,17}{133,369} \times 133 \text{ mK} = 2,8 \text{ mK} .$$

Comparé à la valeur phénoménologique 1,7 mK, ce résultat peut être considéré comme satisfaisant, puisque les deux valeurs sont du même signe et du même ordre de grandeur.

Néanmoins, dans toute cette étude, nous avons supposé l'effet de volume seul responsable de ces écarts de déplacements isotopiques entre niveaux du multiplet  $^7F$ . Maintenant, nous devons effectuer une évaluation a priori de la contribution de l'effet de masse au paramètre  $z_{4f}$ , puisque notre étude expérimentale ne nous en fournit aucune estimation.

#### 4. Interprétation a priori : contribution de l'effet de masse.

Les effets de déplacement isotopique de masse dépendant de  $J$  sont d'origine relativiste (voir le paragraphe III-5-1).

Keller (1973), Bauche et Champeau (1976) essayèrent d'appliquer l'étude théorique de Stone (1961, 1963) au cas de  $\text{Ne I } 2p^5 3s$ .

Rappelons brièvement que trois corrections à l'effet de masse dépendent de  $J$  : la première est liée à l'interaction de spin-autre-orbite, la deuxième correspond à un opérateur particulier de correction relativiste, noté  $\Delta_1$ , et la troisième est due aux effets croisés du second ordre de l'opérateur de masse spécifique et des opérateurs d'énergie magnétique (spin-orbite, spin-autre-orbite, etc...).

Nous évaluons maintenant ces trois contributions et, pour simplifier, nous supposons que le terme  $^7F$  obéit rigoureusement au couplage Russell-Saunders.

Pour évaluer la première correction, il faut connaître la contribution (négative)  $(\zeta_{4f})_{\text{s.a.o}}$  de l'interaction spin-autre-orbite à la constante effective de couplage spin-orbite  $\zeta_{4f}$  - dont la valeur empirique est  $+1064 \text{ cm}^{-1}$  (Conway et Wybourne, 1963). Un calcul de Hartree-Fock non relativiste, effectué à l'aide d'une version du programme de Froese (Froese-Fischer, 1970) modifiée par Bagus, permet de séparer les contributions à  $\zeta_{4f}$  des énergies de spin-orbite et de spin-autre-orbite et donne :  $(\zeta_{4f})_{\text{s.a.o}} = -1245 \text{ cm}^{-1}$  (Bauche, 1969). La contribution correspondante au paramètre  $z_{4f}$  est (Stone, 1961, 1963):

$$(z_{4f})_{s.a.o} = 2 \left( \frac{m}{M_{<}} - \frac{m}{M_{>}} \right) (\zeta_{4f})_{s.a.o}$$

où  $M_{<}$  et  $M_{>}$  représentent respectivement les masses des noyaux de l'isotope le plus léger et de l'isotope le plus lourds et  $m$  la masse de l'électron.

On obtient la valeur numérique :

$$(z_{4f})_{s.a.o} = -0,5 \text{ mK} \quad .$$

La contribution de  $\Delta_1$  au paramètre  $z_{4f}$  s'écrit (Bauche et Champeau, 1976) :

$$(z_{4f})_{\Delta_1} = \frac{2}{7} Z \alpha^2 \left( \frac{m}{M_{>}} - \frac{m}{M_{<}} \right) R_y [J(4f, 3d) \int R_{3d}(r) \cdot R_{4f}(r) dr \\ + J(4f, 4d) \int R_{4d}(r) \cdot R_{4f}(r) dr] \quad .$$

Les valeurs des intégrales contenant les fonctions radiales 3d, 4d et 4f nécessaires au calcul sont évaluées par la méthode de Hartree-Fock non relativiste. Finalement, ceci apporte une contribution :

$$(z_{4f})_{\Delta_1} = +1,2 \text{ mK} \quad .$$

Quant à la troisième correction, son évaluation est un travail difficile qui n'a pas encore été entrepris.

Cette étude a priori montre que l'effet de masse n'est pas négligeable puisque sa contribution et celle de l'effet de volume sont du même ordre de grandeur.

## VII - CONCLUSION.

Pour conclure cet exposé, dressons un bilan des résultats obtenus au cours de ce travail et formulons quelques remarques.

Après une présentation d'exemples expérimentaux antérieurs où des variations avec  $J$  du déplacement isotopique ont été décelées, nous avons examiné les effets dépendant de  $J$  susceptibles d'interpréter ces phénomènes. Pour le samarium, objet de notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets croisés du second ordre de l'opérateur de déplacement de volume et d'opérateurs d'énergie dont les éléments de matrice dépendent de  $J$ .

Dans une interprétation phénoménologique, ces derniers effets sont représentés par un paramètre effectif, noté  $z_{4f}$ , dont les coefficients sont ceux de l'intégrale de spin-orbite  $\zeta_{4f}$ . Nous avons montré qu'une telle description des déplacements isotopiques mesurés est satisfaisante, dans la limite des incertitudes expérimentales.

Alors, nous avons cherché à rendre compte de la valeur empirique du paramètre  $z_{4f}$  par un calcul a priori où seul l'effet de volume est pris en compte. Les valeurs phénoménologique et a priori n'étant pas

en bon accord, nous avons ensuite examiné dans quelle mesure l'effet de masse pouvait être responsable de leur différence. Pour cela, nous avons évalué, par une méthode a priori, une partie des contributions de l'effet de masse au paramètre  $z_{4f}$  : cette partie, bien qu'inférieure à la contribution de l'effet de volume, est du même ordre de grandeur.

Il aurait donc été nécessaire de séparer expérimentalement ces deux contributions en effectuant d'autres mesures sur un autre couple d'isotopes du samarium. Notons que cette séparation exige une grande précision des mesures.

Les techniques utilisant les lasers, permettant de s'affranchir des largeurs Doppler des raies, devraient apporter des valeurs de déplacements isotopiques plus précises, d'un grand intérêt pour déceler des effets électroniques faibles mais significatifs.

Par des mesures futures, le même genre de phénomène pourrait certainement être observé dans d'autres termes Russell-Saunders fondamentaux de spectres complexes.

BIBLIOGRAPHIE.

- ALBERTSON W. (1935), Phys. Rev., 47, 370.
- BAUCHE J. (1969), Thèse, Orsay.
- BAUCHE J. (1974), Journal de Physique, 35, 19.
- BAUCHE J. et CHAMPEAU R.-J. (1976), "Advances in Atomic and Molecular Physics", vol. 12 (sous presse).
- BAUCHE J. et KELLER J.-C. (1971), Phys. Lett., 36A, 211.
- BAUCHE J. et KLAPISCH M. (1972), J. Phys. B, 5, 29.
- BETHE H. A. et SALPETER E. E. (1957), "Quantum Mechanics of One and Two electron Atoms", Springer-Verlag, Berlin.
- BISHOP D. C. et KING W. H. (1971), J. Phys. B, 4, 1798.
- BLAISE J., MORILLON C., SCHWEIGHOFER M.-G. et VERGES J. (1969), Spectrochim. Acta, 24B, 405.
- BLAISE J. et STEUDEL A. (1968), Z. f. Physik, 209, 311.
- BREIT G. (1929), Phys. Rev., 34, 553.
- BREWER L. (1971), Jour. Opt. Soc. Am., 61, 1101.
- BRIX P. et LINDENBERGER K. H. (1955), Z. f. Physik, 141, 1.
- BROCH E. K. (1945), Arch. Math. Nat., 48, 25.
- CHABBAL R. et JACQUINOT P. (1961), Rev. Opt., 40, 157.
- CONDON E. U. et SHORTLEY G. H. (1935), "The Theory of Atomic Spectra", University Press, Cambridge.
- CONWAY J. G. et WYBOURNE B. G. (1963), Phys. Rev., 130, 2325.
- DESCLAUX J.-P. (1975), Comp. Phys. Com., 9, 31.
- EDWIN R. P. et KING W. H. (1969), J. Phys. B, 2, 260.

- FENEUILLE S. (1973), Journal de Physique, 34, 1.
- FENEUILLE S. (1975), Communication personnelle.
- FRADKIN E. E. (1962), Soviet Physics J.E.T.P., 15, 550.
- FROESE-FISCHER C. (1970), Comp. Phys. Com., 1, 151.
- GRANT I. P. (1973), Comp. Phys. Com., 5, 263.
- HUGHES D. S. et ECKART C. (1930), Phys. Rev., 36, 694.
- JACKSON D. A. et COULOMBE M. C. (1974), Proc. Roy. Soc., A338, 277.
- JACKSON D. A., COULOMBE M. C. et BAUCHE J. (1975),  
Proc. Roy. Soc., A343, 443.
- JACQUINOT P. et DUFOUR C. (1948), J. Recherche C.N.R.S., 2, 91.
- JOCCOTTON J. (1974), Thèse de 3ème cycle, Orsay.
- JONES E. G. (1933), Proc. Phys. Soc., 45, 501.
- KELLER J.-C. (1973), J. Phys. B, 6, 1771.
- KING A. S. (1935), Astrophys. J., 82, 140.
- KING W. H. (1963), Jour. Opt. Soc. Am., 53, 638.
- LABARTHE J.-J. (1972), J. Phys. B, 5, L181.
- LABZOVSKI L. N. (1971), Soviet Physics J.E.T.P., 32, 94.
- LUC-KOENIG E. (1975), Thèse, Orsay.
- ODINTSOV V. I. (1965), Opt. Spectrosc., 28, 205.
- PICHANICK F. M. J. et WOODGATE G. K. (1961), Proc. Roy. Soc., A263, 89.
- RACAH G. (1932), Nature, 129, 723.
- ROSENTHAL J. E. et BREIT G. (1932), Phys. Rev., 41, 459.
- SCHROEDER D. J. et MACK J. E. (1961), Phys. Rev., 121, 1726.
- SCHULER H. et KEYSTONE J. E. (1931), Z. f. Physik, 70, 1.
- SCHWEIGHOFER M.-G. (1970), Thèse de 3ème cycle, Orsay.
- STONE A. P. (1959), Proc. Phys. Soc., 74, 424.

STONE A. P. (1961), Proc. Phys. Soc., 77, 786.

STONE A. P. (1963), Proc. Phys. Soc., 81, 868.

STRIGANOV A. R., KATULIN V. A. et ELISEEV V. V. (1962),

Opt. Spectrosc., 12, 91.

VETTER R. (1970), Phys. Lett., 31A, 559.

VINTI J. P. (1939), Phys. Rev., 56, 1120.

Au terme de cet exposé, je tiens à remercier  
M. le Professeur P. JACQUINOT et M. S. FENEUILLE de m'avoir accueilli  
au Laboratoire Aimé Cotton.

Cette étude a été réalisée sous la direction de  
J. BAUCHE et de R.-J. CHAMPEAU. Je les prie de croire à ma profonde  
reconnaissance pour les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués tout  
au long de ce travail.

Je dois à J. BAUCHE, qui a suggéré cette étude, une part  
essentielle de l'analyse théorique et de l'interprétation des résultats  
expérimentaux. R.-J. CHAMPEAU a constamment guidé mes pas lors de l'é-  
tude expérimentale. Leurs critiques et suggestions m'ont été d'une  
aide précieuse pour la rédaction. Je suis heureux de leur exprimer mes  
plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance va également aux membres du laboratoire  
qui ont contribué à ce travail, en particulier : A. CRUBELLIER et  
J. VERGES qui ont accepté de relire une partie du manuscrit ; J. FATTAZ  
pour son aide dans le traitement des données sur ordinateur ; M. REY  
pour la reproduction des enregistrements qui illustrent le texte ; les  
techniciens qui ont réalisé les pots cathodiques ; G. FONTAINE qui a  
dactylographié ce mémoire.

Enfin, je remercie l'ensemble des personnels du  
laboratoire pour la sympathie qu'il m'a accordée.