

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences d'Orsay
Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur 3 ème Cycle

Spécialité : SPECTRONOMIE

par

Philippe CAHUZAC

Laboratoire AIME COTTON C.N.R.S.

Sujet de la Thèse : Spectroscopie Laser dans les vapeurs de Terres Rares.

Soutenue le

1969 devant la commission d'Examen

M. A. KASTLER.....Président

MM. J. BROCHARD.....
R. LENNUIER..... } Examineurs

ORSAY 1969

I N T R O D U C T I O N

Le but de ce travail est l'obtention et l'analyse de raies laser infrarouges dans les vapeurs de terres rares.

En Spectroscopie atomique, l'infrarouge moyen (2μ à 10μ) constitue un domaine encore peu exploré, non par suite d'un manque d'intérêt des transitions qui s'y situent, mais en raison de difficultés pratiques dont les causes sont assez fondamentales.

L'observation de transitions infrarouges peut, dans certains cas, faire avancer grandement la classification d'un spectre. Elle donne accès à des niveaux qu'il serait difficile d'atteindre par l'étude du seul spectre visible, mais, de plus, la faible largeur Doppler facilite l'étude des structures serrées.

Les difficultés essentielles tiennent à un manque de luminosité d'autant plus sensible que l'on cherche une plus grande résolution et que l'on explore les grandes longueurs d'onde; dans ce domaine l'émission spontanée est faible à cause du facteur σ^3 dans l'expression de l'intensité. Enfin les performances des récepteurs utilisés pour l'infrarouge sont bien inférieures à celles des récepteurs utilisés pour le visible.

Depuis quelques années, d'importants progrès ont été réalisés tant en ce qui concerne les méthodes instrumentales (spectromètre SISAM [1-2], spectromètre à grille [3], spectrométrie par transformation de Fourier [4-6]) qu'en ce qui concerne les récepteurs. Les développements de l'étude des semi-conducteurs ont permis de mettre au point des récepteurs infrarouges à faible bruit (photo-conducteurs mono ou polycristallins, détecteurs photovoltaïques). Enfin, récemment l'utilisation du laser comme source spectroscopique de grande intensité pallie la faible luminosité des sources classiques dans l'infrarouge. Cependant ce type de source n'est susceptible de donner qu'un faible nombre de raies. Les transitions laser observées couvrent maintenant une large gamme du spectre des longueurs d'onde depuis le proche ultraviolet jusqu'à l'infrarouge lointain. Certaines d'entre elles sont obtenues en décharge continue, d'autres en décharge par impulsions comme c'est le cas, en particulier, de la plupart des raies laser de vapeurs métalliques (cf: tableau 1). Le caractère métastable de quelques-uns des niveaux inférieurs explique qu'on n'observe pas en décharge continue les transitions qui y aboutissent. Un grand nombre de ces raies sont situées dans la partie visible du spectre et peuvent être étudiées en émission spontanée par d'autres moyens.

Pour notre part, nous avons recherché des raies laser infrarouges dans les vapeurs de terres rares afin d'aider à la classification de leurs spectres. Ceux-ci présentent un grand intérêt spectroscopique et certains d'entre eux sont étudiés depuis plusieurs années au Laboratoire Aimé Cotton, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique [6] [26-31]. Pour l'ensemble des quatre terres rares étudiées (Thulium, Ytterbium, Samarium et Europium) nous avons

obtenu 38 transitions laser de longueurs d'onde comprises entre 1μ et 6μ .

L'émission laser une fois obtenue, il est possible d'effectuer des mesures de longueur d'onde et d'analyser les structures des raies à haute résolution; dans ce cas, plusieurs méthodes sont possibles et ont été utilisées par différents auteurs : battements, croisements de niveaux etc... [32-37]. Au Laboratoire Aimé Cotton, deux méthodes ont été mises au point et appliquées à l'étude des gaz rares [38].

La première utilise les oscillations d'un laser en mode unique; l'exploration de la structure se fait par variation continue de la longueur de la cavité; elle permet une étude à très haute résolution et est particulièrement bien adaptée au cas des structures serrées [39-41].

La seconde utilise un laser oscillant sur un grand nombre de modes, l'exploration de la structure se fait alors de façon plus classique à l'aide d'un étalon de Fabry-Pérot extérieur à la cavité laser. Elle nécessite en général une cavité de grande longueur et convient bien à l'étude des structures larges et assez bien séparées [42-43].

Dans l'étude des terres rares, nous avons utilisé cette seconde méthode malgré la faible longueur de la cavité (1,25m). Les instabilités de la cavité et du milieu amplificateur rendent en effet illusoire un fonctionnement en monomode. On peut cependant mettre à profit ces instabilités : elles entraînent des oscillations sur des fréquences légèrement différentes à chaque impulsion et un effet de moyenne rend possible l'exploration par Fabry-Pérot extérieur.

Avant d'entreprendre cette étude à haute résolution, il était nécessaire de mettre au point la méthode d'excitation par impulsions. Cette mise au point a été effectuée sur la vapeur de Manganèse, sa description fait l'objet du chapitre I. Les enseignements obtenus à partir de ce travail préliminaire nous ont amenés à utiliser un appareillage plus complexe pour l'étude des vapeurs de terres rares, nous le décrivons dans le chapitre II. Enfin dans le chapitre III nous présentons les résultats obtenus : mesure des longueurs d'onde, étude du déplacement isotopique dans l'Ytterbium et de la structure hyperfine dans le Thulium.

- Tableau 1 - RAIES LASER DANS LES VAPEURS DES METAUX
ET DE QUELQUES METALLOIDES

Elément	λ (Å)	Classification - réf. [7] , [8]	nature de la décharge	température (°C)	réf.
- S II	5321	4p' $^2F_{7/2}$ - - - - 4s' $^2D_{5/2}$	pulsée		[9]
	5346	4p' $^2F_{5/2}$ - - - - 4s' $^2D_{3/2}$	"		
	5429	4p $^4D_{3/2}$ - - - - 4s $^4P_{1/2}$	"		
	5433	4p $^4D_{5/2}$ - - - - 4s $^4P_{3/2}$	"		
	5454	4p $^4D_{7/2}$ - - - - 4s $^4P_{5/2}$	"		
	5474	4p $^4D_{1/2}$ - - - - 4s $^4P_{1/2}$	"		
	5640	4p $^2D_{5/2}$ - - - - 4s $^2P_{3/2}$	"		
	5647	4p $^2D_{3/2}$ - - - - 4s $^2P_{1/2}$	"		
- Te II	5936	$99_{3/2}$ - - - - $82_{3/2}$ (1)	pulsée	350-400	[10] [11]
	6245	$99_{3/2}$ - - - - $83_{1/2}$	"	"	
	7039	$97_{1/2}$ - - - - $83_{1/2}$	"	"	
	5576	$112_{7/2}$ - - - - $94_{5/2}$	"	125-250	
	5708	$103_{7/2}$ - - - - $85_{5/2}$	"	"	
	- Te II ?	5454	?	"	
- Te II ?	5640	?	"	"	
- Te I ?	6350	?	"	"	
- Se II	5097	5p $^4D_{7/2}$ - - - - 4d $^4F_{9/2}$	pulsée	?	[12]
	5228	5p $^4D_{7/2}$ - - - - 5s $^4P_{5/2}$	"		

(1) cf. Réf. [8]

- P II	6024	4p 3D_2 - - - - 4s 3P_1	pulsée		[9]
	6043	4p 3D_3 - - - - 4s 3P_2	"		
	7846	4p 1P_1 - - - - 4s 1P_1	"		
- As II	5498	5p 3D_1 - - - - 5s 3P_0	pulsée		[12]
	5558	5p 3D_2 - - - - 5s 3P_1	"		
	5652	5p 3D_3 - - - - 5s 3P_2	"		
	6170	5p 1P_1 - - - - 5s 3P_1	"		
- Sb II	6130	6p 3D_3 - - - - 6s 3P_2	pulsée	400-500	[11]
- B II	3451	2p ² 1D_2 - - - - 2p 1P_1	pulsée	?	[13]
- Cs I	8918	8p $^2P_{1/2}$ - - - - 5d $^2D_{3/2}$	continue	175	[14]
	13.800	8p $^2P_{1/2}$ - - - - 7s $^2S_{1/2}$	"	"	
	32.000	8p $^2P_{1/2}$ - - - - 6d $^2D_{3/2}$	"	"	
	71.800	8p $^2P_{1/2}$ - - - - 8s $^2S_{1/2}$	"	"	
- Tl I	5350	7s $^2S_{1/2}$ - - - - 6p $^2P_{3/2}$	pulsée	800	[15]
- Ca II	8542	4p $^2P_{3/2}$ - - - - 3d $^2D_{5/2}$	pulsée	690	[16] [17]
- Ca II	8662	4p $^2P_{1/2}$ - - - - 3d $^2D_{3/2}$	"	"	
- Ca I	55.460	4p 1P_1 - - - - 3d 1D_2	"	550	
- Sr II	10.330	5p $^2P_{3/2}$ - - - - 4d $^2D_{5/2}$	pulsée	460	[17]
- Sr II	10.917	5p $^2P_{1/2}$ - - - - 4d $^2D_{3/2}$	"	"	
- Sr I	64.560	5p 1P_1 - - - - 4d 1D_2	"	"	

- Zn II	4924	4f $^2F_{7/2}$	-----	4d $^2D_{5/2}$	pulsée	300-400	[18] [19]
	6102	5d $^2D_{5/2}$	-----	5p $^2P_{3/2}$	"	"	
	7479	4s ² $^2D_{5/2}$	-----	4p $^2P_{3/2}$	"	"	
	7588	5p $^2P_{3/2}$	-----	5s $^2S_{1/2}$	"	"	
	7613	6s $^2S_{1/2}$	-----	5p $^2P_{1/2}$	"	"	
	7758	6s $^2S_{1/2}$	-----	6p $^2P_{3/2}$	"	"	
- Cd II	4416	5s ² $^2D_{5/2}$	-----	5p $^2P_{3/2}$	pulsée et continue.	200-320	[18] [19]
	5378	4f $^2F_{7/2}$	-----	5d $^2D_{5/2}$	pulsée	"	
	5337	4f $^2F_{5/2}$	-----	5d $^2D_{3/2}$	"	"	
- In II	4681	4f 3F_4	-----	5d 3D_3	pulsée	875-1000	[19]
- MnI	5341	y $^6P_{7/2}$	-----	a $^6D_{9/2}$	pulsée	1100-1300	[20]
	5420	y $^6P_{5/2}$	-----	a $^6D_{7/2}$	"	"	
	5471	y $^6P_{5/2}$	-----	a $^6D_{5/2}$	"	"	
	5517	y $^6P_{3/2}$	-----	a $^6D_{3/2}$	"	"	
	5538	y $^6P_{3/2}$	-----	a $^6D_{1/2}$	"	"	
	12.900	z $^6P_{7/2}$	-----	a $^6D_{9/2}$	"	"	
	13.294	z $^6P_{7/2}$	-----	a $^6D_{7/2}$	"	"	
	13.319	z $^6P_{5/2}$	-----	a $^6D_{7/2}$	"	"	
	13.627	z $^6P_{5/2}$	-----	a $^6D_{5/2}$	"	"	
	13.864	z $^6P_{3/2}$	-----	a $^6D_{3/2}$	"	"	
13.997	z $^6P_{3/2}$	-----	a $^6D_{1/2}$	"	"		

- Sn II	5799	4f $^2F_{7/2}$ - - - - 5d $^2D_{5/2}$	pulsée	1000	[13] [19]
	6453	6p $^2P_{3/2}$ - - - - 6s $^2S_{1/2}$	"	"	
	6844	6p $^2P_{1/2}$ - - - - 6s $^2S_{1/2}$	"	"	
- Sn	6579	?	"	"	
- Ge II	5132	4f $^2F_{5/2}$ - - - - 4d $^2D_{3/2}$	pulsée	900-1000	[19]
	5179	4f $^2F_{7/2}$ - - - - 4d $^2D_{5/2}$	"	"	
- Pb II	5372	5f $^2F_{7/2}$ - - - - 6s6p $^4P_{5/2}$	pulsée	650-800	[19] [21]
- Pb I	7229	7s 3P_1 - - - - 6p 2 1D_2	"	800-900	
- Cu I	5106	4p $^3P_{3/2}$ - - - - 4s 2 $^2D_{5/2}$	pulsée	1500	[22]
	5782	4p $^2P_{1/2}$ - - - - 4s 2 $^2D_{3/2}$	"	"	

- Hg II	5677	5f $^2F_{7/2}$	-----	6d $^2D_{5/2}$	pulsée	80-85	[23]
	6149	7p $^2P_{3/2}$	-----	7s $^2S_{1/2}$	"	"	
	7346	7d $^2D_{5/2}$	-----	7p $^2P_{3/2}$	"	"	
	10.583	8s $^2S_{5/2}$	-----	7p $^2P_{3/2}$	"	"	
- Hg I	11.177	7p 1P_1	-----	7s 3S_1	pulsée	80-85	[24]
	13.673	7p 3P_1	-----	7s 3S_1	"	"	
	15.295	6p' 3P_2	-----	7s 3S_1	pulsée et continue	"	
	16.920	5f 1F_3	-----	6s 1D_2	pulsée	"	
	16.942	5f 3F_2	-----	6d 3D_1	"	"	
	17.073	5f 3F_4	-----	6d 3D_3	"	"	
	17.110	5f 3F_3	-----	6d 3D_2	"	"	
	17.329	7d 1D_2	-----	7p 1P_1	"	"	
	18.130	6p' 3F_4	-----	6d 3D_3	pulsée et continue	"	
	39.300		?		pulsée	"	
58.600	6p' 1P_1	-----	7d 3D_2	"	"		
64.900		?		"	"		
- Au I	6279	6p $^2P_{1/2}$	-----	6s ² $^2D_{3/2}$	pulsée	1600 ?	[25]

CHAPITRE I

MISE AU POINT DE LA METHODE DANS LA VAPEUR DE MANGANESE

1/ INTRODUCTION

M. PILTCH et G.GOULD ont donné les caractéristiques d'un montage permettant d'obtenir des transitions laser dans les vapeurs métalliques [44]. Dans le cas du Manganèse le courant de crête était d'environ 200 A, la température au moins égale à 950°C et la longueur du milieu actif de 80cm. PILTCH et coll. ont obtenu 5 raies laser visibles et 6 raies laser dans le proche infrarouge ($\lambda < 1,4 \mu$) [Cf. tableau 1].

Dans la première partie de ce chapitre nous étudions un montage simple fonctionnant dans des conditions voisines. Nous analysons d'abord le circuit électrique produisant des impulsions intenses, puis l'appareillage thermique (vaporisation du métal étudié) et enfin le dispositif optique (cavité laser, détection et mesure des longueurs d'onde).

Dans la seconde partie nous donnons les résultats et nous détaillons les difficultés rencontrées.

2/ DESCRIPTION DU MONTAGE

a/ Appareillage électrique.

Description - Le procédé le plus simple pour produire des impulsions électriques intenses dans un tube à gaz à faible pression consiste à utiliser la décharge d'un condensateur. La figure 1 montre les éléments essentiels du montage.

Une alimentation haute tension continue charge le condensateur de capacité C par l'intermédiaire d'une résistance R_C . Lorsque la tension aux bornes de C est suffisante le tube laser T devient conducteur et C se décharge par l'intermédiaire d'une faible résistance R_D . Il s'agit donc d'un système à relaxation. Une petite résistance r mise en série avec le tube et un oscilloscope à réponse rapide permettent de connaître l'allure du courant de décharge au cours du temps. Le rôle de R_D est essentiellement de limiter la valeur maximum du courant de décharge.

Calcul des caractéristiques des impulsions - On obtient un bon ordre de grandeur dans le calcul des caractéristiques en négligeant les effets d'induction du circuit; ces effets sont de toute façon inconnus.

Dans ces conditions le phénomène est simple : il s'agit de la charge et de la décharge d'un condensateur dans un circuit ne comportant que des résistances pures. Au cours de la charge la tension aux bornes de C est

$$V = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\zeta_C}} \right) \quad \text{avec } \zeta_C = C \times R_C$$

le courant de décharge est

$$i = \frac{V_a}{R_D} e^{-\frac{t-t_0}{\zeta_D}} \quad \text{avec } \zeta_D = C \times R_D$$

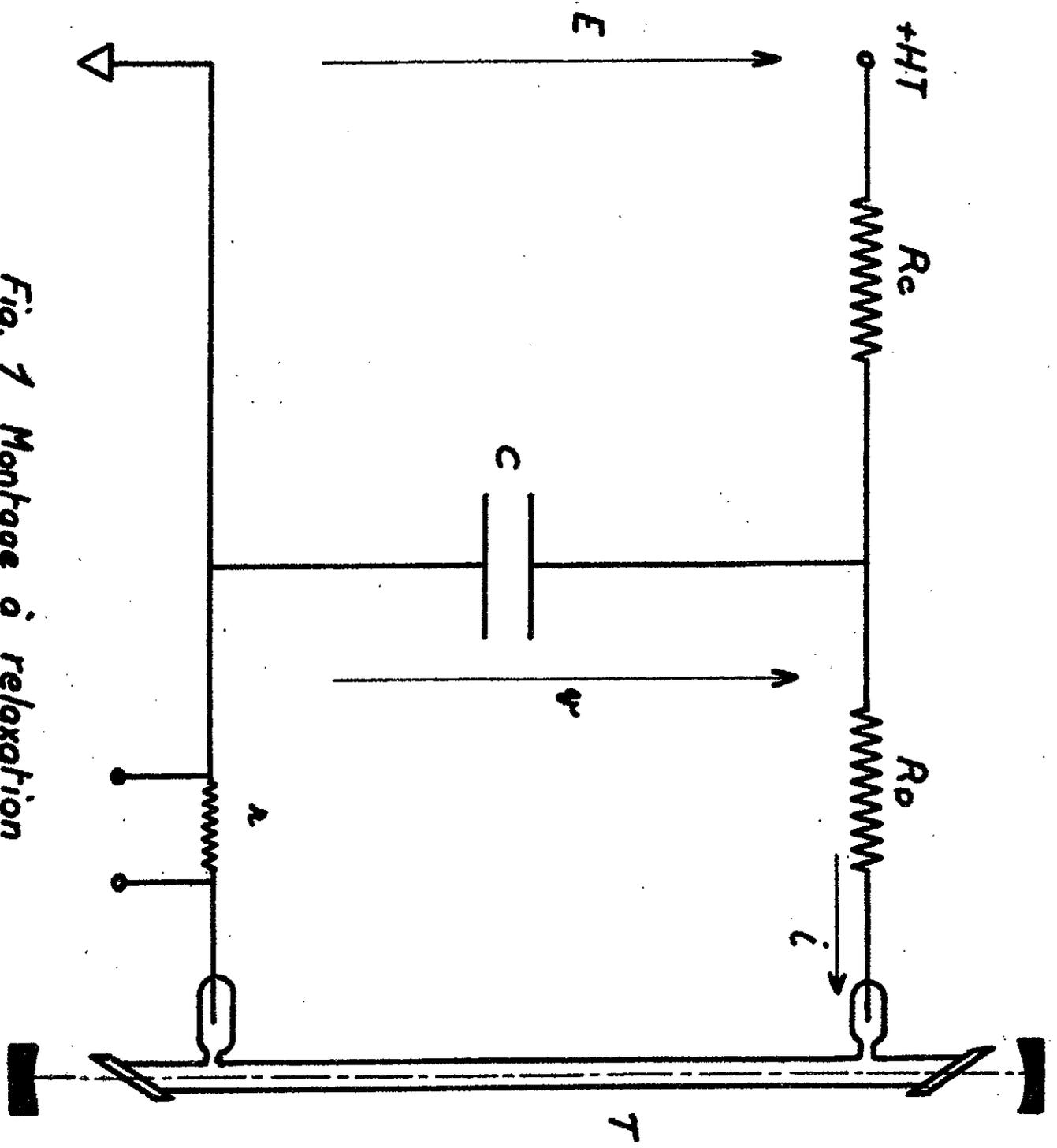


Fig. 1 Montage à relaxation

(t_0 est l'instant de la décharge; V_a est la tension d'amorçage de la décharge dans le tube laser). On en déduit facilement les caractéristiques des impulsions (figure 2) en tenant compte du fait que $\tau_c \gg \tau_d$ soit $R_c \gg R_D$; cette condition est nécessaire pour que l'appel de courant vers l'alimentation ne soit pas trop élevé au moment de la décharge. Finalement on trouve :

$$\text{période des impulsions } \Delta t \approx \tau_c \text{ Log } \frac{E}{E-V_a} \quad (1)$$

$$\text{largeur des impulsions } \delta t = \tau_D = C \times R_D$$

$$\text{valeur maximum du courant de décharge } I_c = \frac{V_a}{R_D}$$

valeur moyenne du courant débité par l'alimentation

$$\bar{I} = I_c \times \frac{\delta t}{\Delta t}$$

Valeurs numériques - Les valeurs usuelles pour les différents éléments du circuit sont : $R_D = 20 \Omega$ $R_c = 40 \text{ k}\Omega$ et $C = 0,5 \mu\text{F}$.

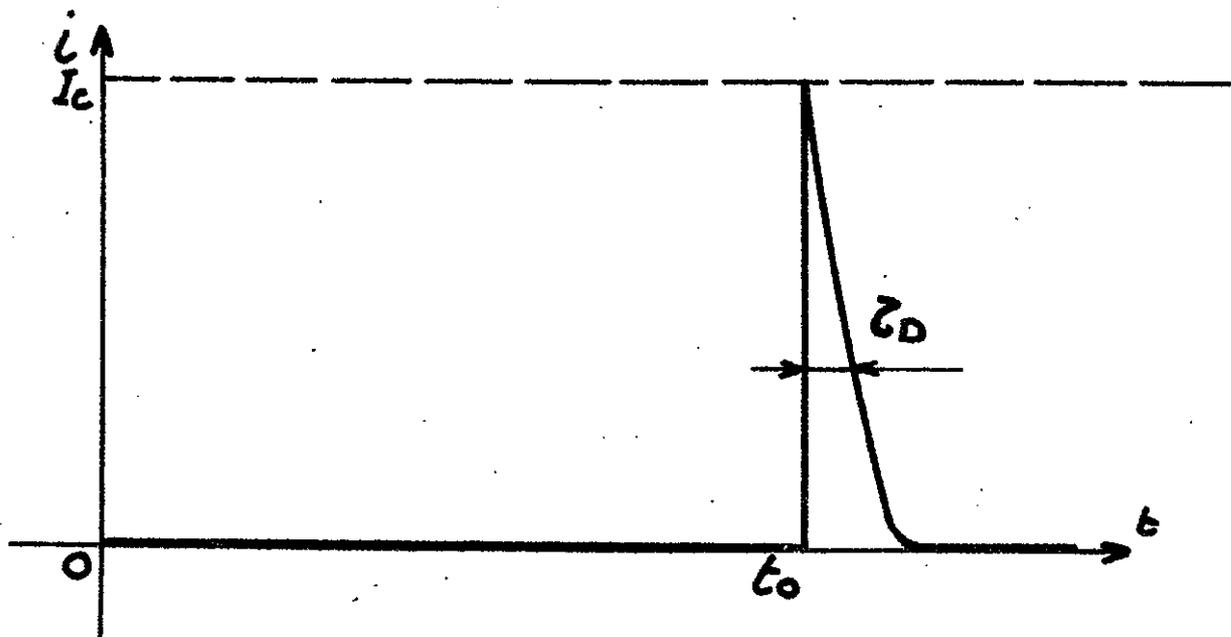
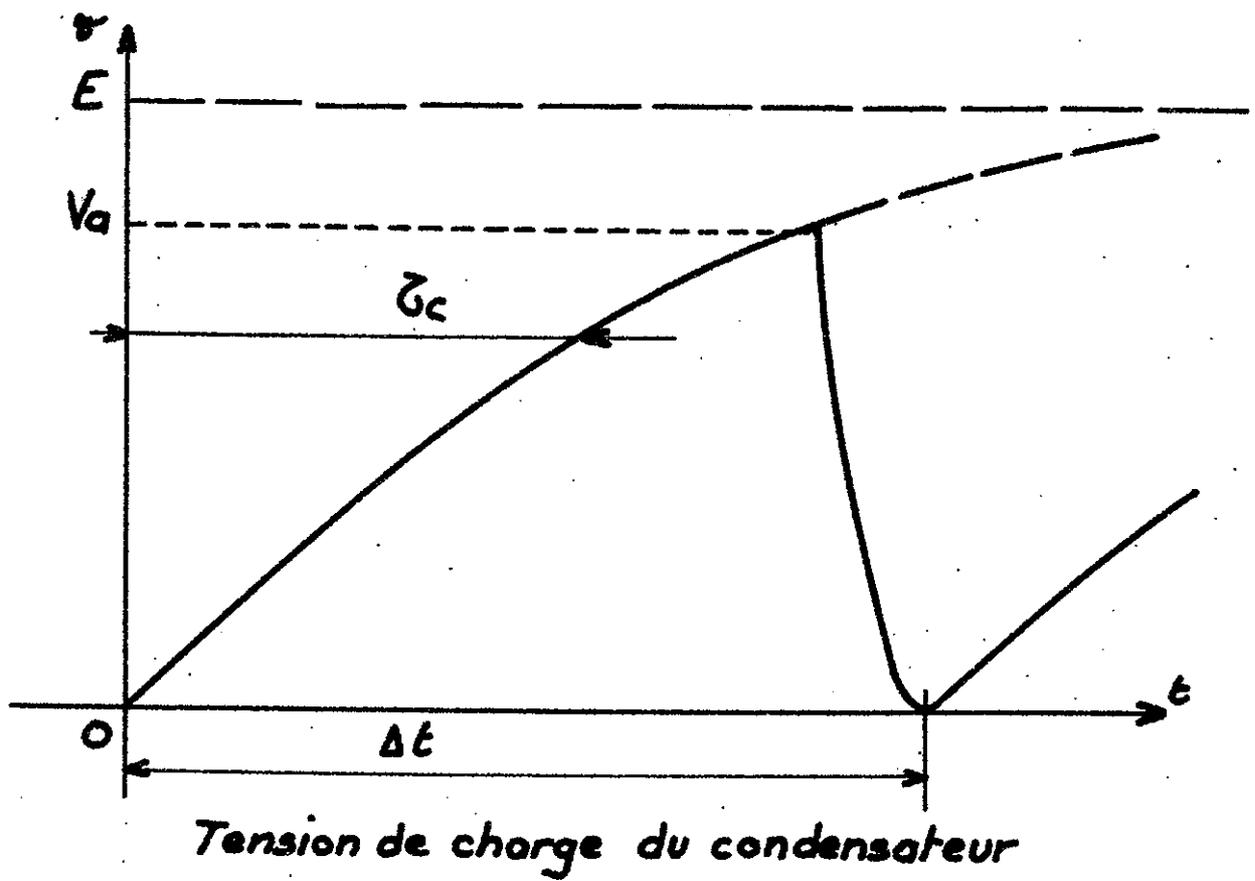
Pour une haute tension E de 3,8 KV et une tension d'allumage V_a mesurée de 2,4 KV les formules précédentes donnent :

$$I_c = 120 \text{ A} \quad \bar{I} = 60 \text{ mA} \quad \tau_D = 10 \mu\text{sec} \quad \Delta t = 20 \text{ msec}$$

Les valeurs expérimentales confirment ces valeurs à 20 % près.

Pour des valeurs plus faibles de R_D ou de C l'accord est moins bon; on ne peut plus négliger l'influence du tube; il joue même un rôle essentiel et le régime d'impulsions devient très instable. En pratique on prendra toujours pour R_D et C des valeurs telles que l'on ait $\tau_D \gg 5 \mu\text{sec}$

(1) Cette formule suppose que la décharge du condensateur est complète, point bien vérifié par l'expérience.



Courant de décharge du condensateur

Fig. 2

- Remarque : L'examen à l'oscilloscope du courant de décharge montre qu'il atteint sa valeur maximum au bout d'un temps t_M après le début de la décharge (figure 3) : ceci est dû aux effets de self-induction présentés par les différents éléments du circuit de décharge et que nous avons négligés. Le calcul bien connu de la décharge d'un condensateur dans un circuit comprenant une résistance pure R et une bobine d'induction L en série, montre qu'en régime apériodique on a :

$$t_M = \frac{L}{\beta R} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} \quad \text{avec } \beta = \sqrt{1 - \frac{4L}{CR^2}}$$

Les valeurs observées pour t_M (de l'ordre de 2 à 3 μsec) conduisent pour L à des valeurs de quelques dizaines de μH .

Montage modifié - Le principal défaut du montage simplifié est de donner des impulsions de courant instables en intensité et en fréquence. La haute tension E présente, à la fréquence de 100 Hz, un taux d'ondulation assez important (il peut atteindre 15%) et, surtout, les propriétés du milieu actif ne sont pas reproductibles d'une impulsion à l'autre. Finalement la tension d'allumage V_a du tube fluctue de façon aléatoire il en est de même pour la fréquence et l'intensité des impulsions. Seule leur largeur reste à peu près constante.

On peut améliorer la stabilité en se plaçant dans des conditions bien précises de pression et de caractéristiques électriques mais ces conditions sont trop restrictives pour être effectivement utilisées.

Nous avons obtenu une plus grande stabilité en plaçant entre l'alimentation haute tension et le circuit (R_C, C, R_D) un circuit "tampon" (L, R', C') (figure 4). Le condensateur C' ,

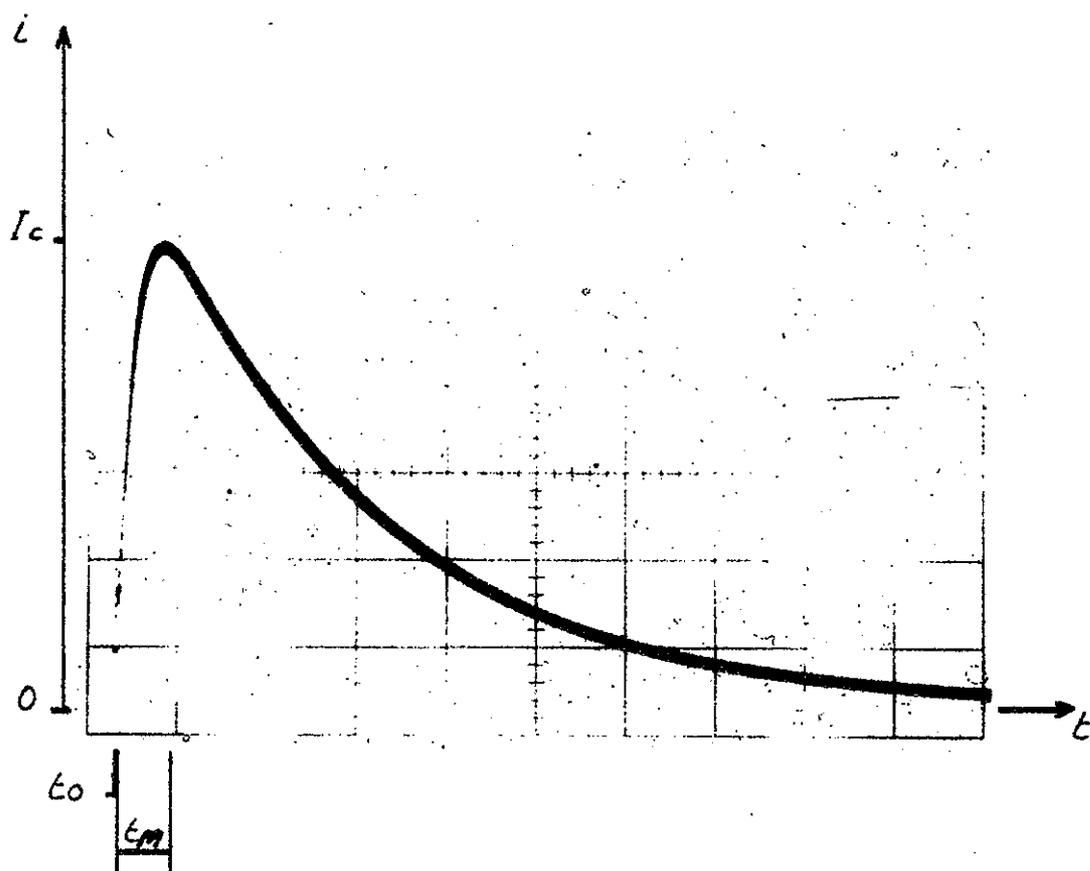


Fig.3 Allure réelle du courant de décharge

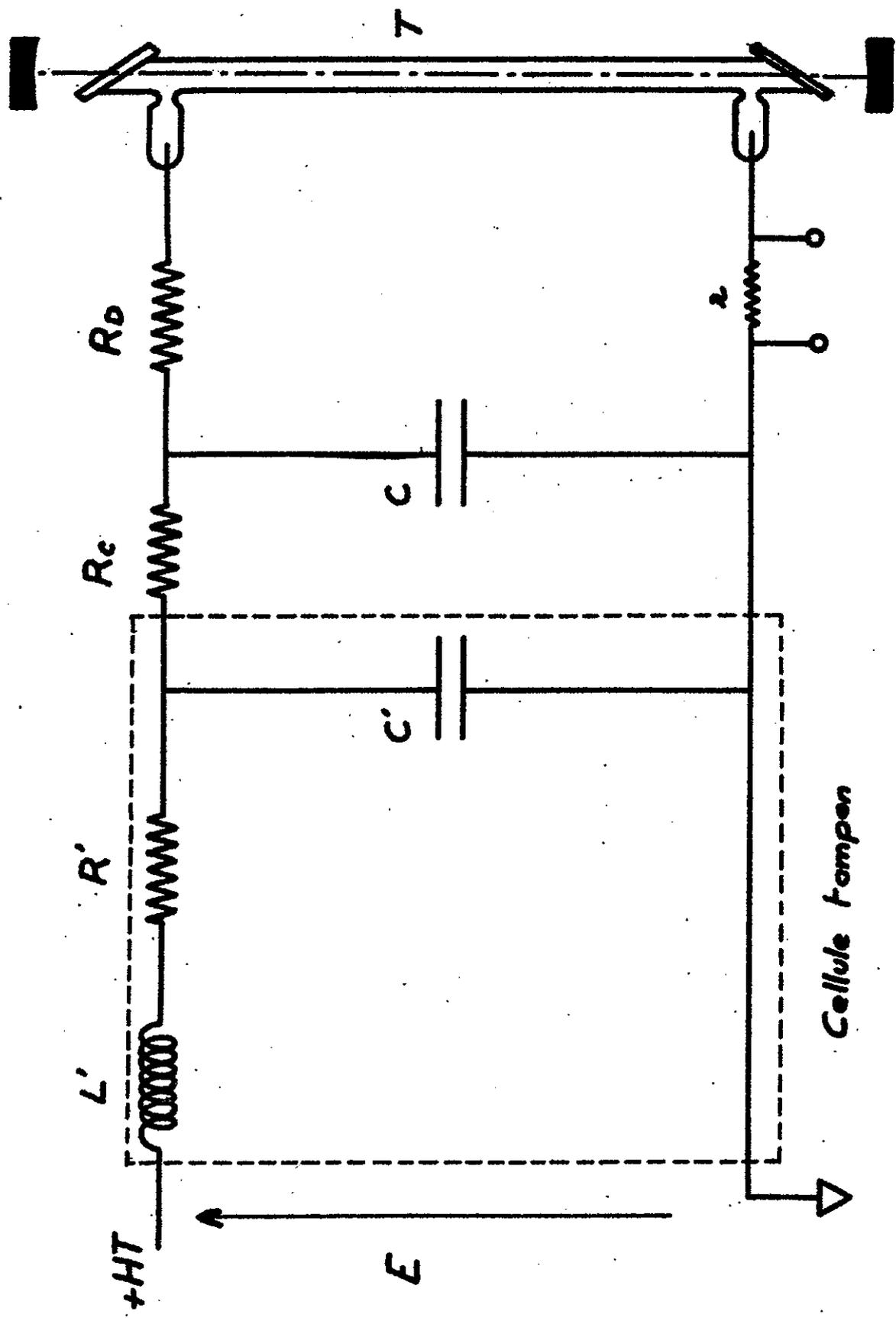


Fig.4 MONTAGE MODIFIÉ

dont la capacité est très supérieure à celle de C, joue le rôle de réservoir d'énergie; R' limite le courant débité par l'alimentation lors de la charge de C' et sa valeur est du même ordre de grandeur que celle de R_C.

L'utilisation d'une alimentation stabilisée en tension doit améliorer la régularité, sans résoudre pour autant le problème de l'influence du tube à décharge. Sur ce point une amélioration peut être obtenue en utilisant un éclateur mais lui-même présente des instabilités. Il nous a paru plus intéressant de mettre au point un montage à thyatron. La commande des impulsions est alors indépendante du circuit de décharge (Cf chap.II).

Le montage provisoire décrit ci-dessus nous a permis de mener à bien l'étude du Manganèse.

b/ Appareillage thermique .

Four - Pour obtenir une température de fonctionnement convenable (au moins 950°C dans le cas du Manganèse) nous avons utilisé un four tubulaire (figure 5) dont les caractéristiques sont les suivantes :

puissance : 1,3 KW

température maximum atteinte : 1400°C

longueur de la zone chauffée : 50 cm

Ce four, où rien ne permet de compenser les pertes aux extrémités, présente un fort gradient de température le long de son axe. C'est un inconvénient grave : il réduit la longueur utile et oblige à surchauffer le centre. Lorsque celui-ci est à 900°C, les extrémités

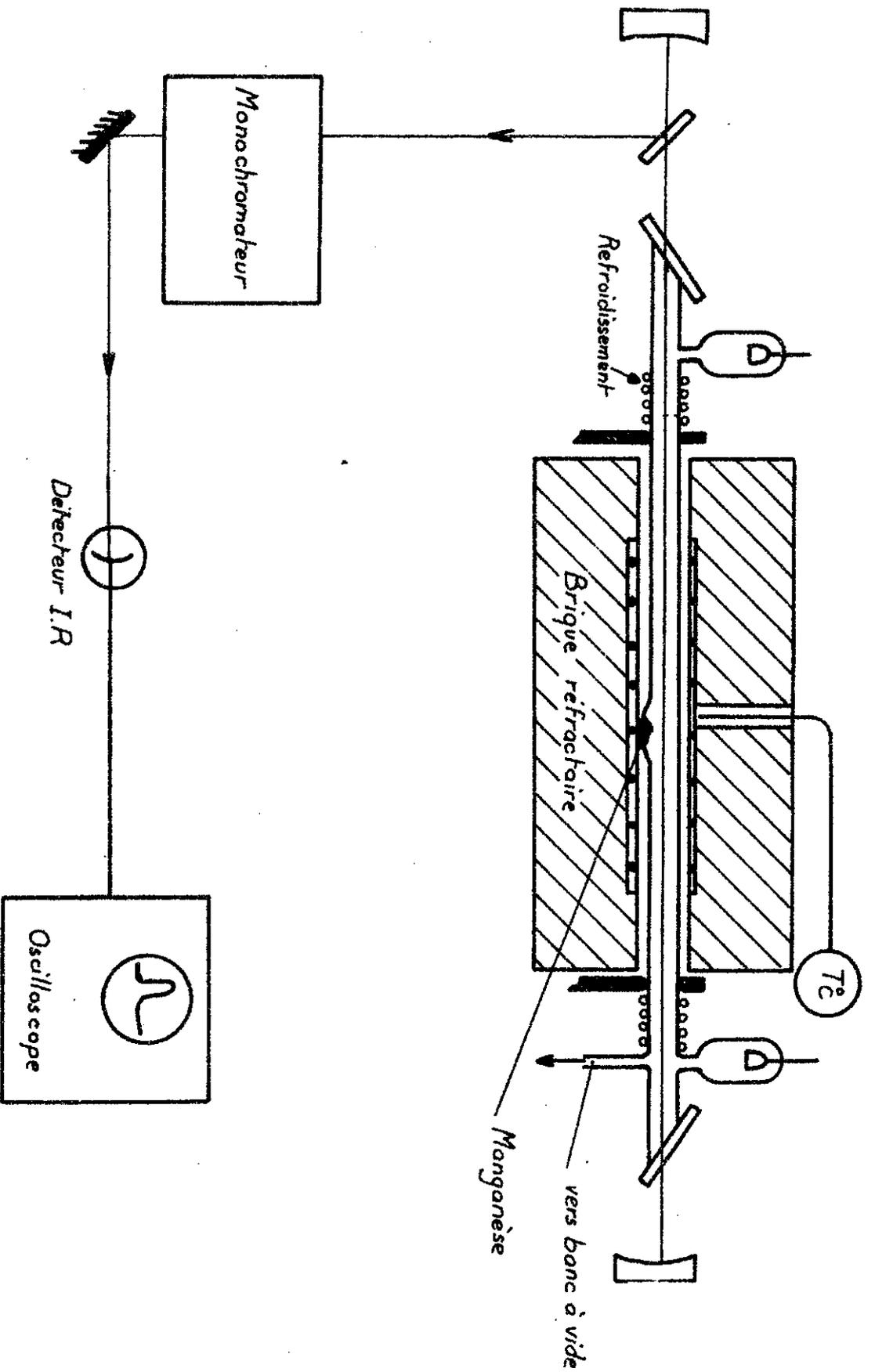


Fig. 5 Appareillage thermique et optique

ne sont qu'à 600°C et, d'une façon plus générale, la variation relative de température est voisine de 10% sur une longueur de 30 cm entourant le centre.

Un thermocouple du type Chromel-Alumel, placé dans la zone la plus chaude et relié à un indicateur de température, permet la mesure de celle-ci à $\pm 1\%$.

Tube - Nous avons utilisé des tubes à décharge de différents diamètres (de 5mm à 10mm pour le diamètre intérieur). Au centre, une petite alvéole contient le Manganèse. Le métal, pur à 99,9%, est introduit sous forme de grains en quantité suffisante (1 à 2 g.)

La partie centrale du tube, située à l'intérieur du four, est en silice transparente; ce matériau a l'avantage de conserver toutes ses propriétés de résistance mécanique et thermique et d'étanchéité aux gaz jusqu'à une température d'au moins 1100°C.

Les extrémités, situées à l'extérieur du four, sont en pyrex. Elles comprennent les électrodes froides, les fenêtres et le raccordement à un banc à vide. Les fenêtres, orientées suivant l'incidence brewsterienne sont en silice; leur transparence reste bonne jusqu'à 2,5 μ environ. Pour leur éviter un échauffement trop important, un refroidissement par circulation d'eau est placé autour du tube à chaque sortie du four.

Au cours du chauffage, avant que la pression de vapeur métallique devienne notable, on introduit un gaz porteur dont le rôle est double. Il permet le passage de la décharge: la pression de vapeur métallique, déjà faible dans la partie centrale du tube (10^{-3} à 10^{-1} torr), est presque nulle dans la zone où se trouvent les

électrodes. Il ralentit la diffusion de la vapeur métallique vers les extrémités du tube, diffusion très gênante car elle provoque, non seulement une perte de matière, mais aussi un dépôt métallique sur les fenêtres qui empêche rapidement tout effet laser.

Nous avons utilisé indifféremment le Néon (pression 1 à 2 torr) ou l'Argon (pression 0,8 à 1 torr), et parfois l'Hélium (pression 2,5 à 3 torr); ce dernier gaz convient moins bien car il est plus difficile à exciter.

Dispositif optique - Le tube à décharge est placé dans une cavité résonante confocale. La distance entre les miroirs concaves est de 1,25 mètre. Dans l'étude des raies infrarouges les miroirs utilisés étant complètement réflecteurs nous avons disposé dans la cavité, à 45° de son axe, une lame de silice de façon à prélever une faible fraction de l'énergie (0,7% environ). Le faisceau passe ensuite dans un spectromètre à réseau de résolution moyenne (résolution théorique de 7.800 dans le 1° ordre), du type Czernye-Turner. Le détecteur infrarouge est une cellule photoconductrice du type PbS, non refroidie; sa sensibilité reste bonne jusqu'à 3 μ environ. Enfin le signal obtenu est visualisé sur un oscilloscope.

Le réglage de l'ensemble du dispositif optique est facilement réalisé à l'aide d'un laser visible à He-Ne.

3/ RESULTATS ET LIMITATIONS

DU SYSTEME

a/ Résultats .

Nous avons d'abord cherché à obtenir la raie visible $\lambda = 5341 \text{ \AA}$, son gain élevé devant permettre de l'observer facilement (FILICH et coll. [20] ont mesuré un gain de 37dB/m pour cette transition). Pour travailler dans les meilleures conditions, nous avons utilisé des miroirs de cavité à couches multidiélectriques de pouvoir réflecteur élevé pour la longueur d'onde choisie ($R \geq 99,5\%$). Après quelques essais nous avons obtenu une émission laser visible. L'examen au spectroscopie de la lumière émise a montré en fait l'existence de deux transitions laser: $\lambda \simeq 5340 \text{ \AA}$ et $\lambda \simeq 5420 \text{ \AA}$. Cette dernière est d'intensité nettement plus faible.

Au cours de cette expérience, la température était de 1000°C au centre du four (soit une pression de vapeur métallique de $3 \cdot 10^{-2}$ torr [45]) et l'intensité de crête des impulsions de l'ordre de 250 A. Le gaz porteur était du Néon mais par la suite nous avons utilisé aussi l'Argon.

Pour la recherche des raies infrarouges, nous avons utilisé des miroirs argentés non sélectifs, bons réflecteurs dans tout le proche infrarouge (98% jusqu'à 2μ). Dans des conditions voisines des précédentes, nous avons à nouveau observé, en émission laser, la raie $\lambda \simeq 5340 \text{ \AA}$ puis, à l'aide du montage décrit ci-dessus, 4 raies infrarouges. La mesure des longueurs d'onde des raies visibles et infrarouges

a permis de les identifier à celles déjà observées par PILTCH et coll. [20]. Le tableau 2 donne les longueurs d'onde calculées et la classification des 6 raies observées. La figure 6 montre le diagramme d'énergie correspondant.

L'examen des transitions mises en jeu appelle quelques remarques. Les niveaux supérieurs sont fortement connectés par transitions radiatives au fondamental; ils appartiennent aux configurations $3d^5 4s 4p$. Par contre, les niveaux inférieurs, situés immédiatement au dessus du fondamental (niveau ${}^6S_{5/2}$ de la configuration $3d^5 4s^2$), sont métastables. Ce sont les niveaux les plus profonds de la configuration $3d^6 4s$. La règle de parité leur interdit de se dépeupler par transition radiative dipolaire électrique.

Cette situation est commune à la plupart des transitions laser à haute efficacité observées en impulsions dans les vapeurs métalliques (1) [16][46]. Elle favorise un peuplement rapide des niveaux supérieurs par collision électronique; par suite, une inversion de population essentiellement transitoire peut s'établir entre ces deux types de niveaux et donner lieu à un bref effet laser. Puis les processus d'excitation, de relaxation et l'effet laser lui-même, égalisent rapidement les populations par accumulation d'atomes sur les niveaux métastables.

(1) L'efficacité est définie par le rapport $\frac{nE}{E'}$. Dans ce rapport E' est l'énergie d'excitation, n est la fraction d'atomes excités participant à l'émission laser et $E = h\nu$ est l'énergie quantique de la transition. [21]

$\lambda(\text{\AA})$ Calculées*	Configurations [7]
5341,06	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{7/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{9/2}$
5420,36	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{7/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{7/2}$
12899, 8	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{7/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{9/2}$
13293, 8	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{7/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{7/2}$
13626, 7	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{5/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{5/2}$
13864, 2	$3d^5 4s(0^1S)4p: {}^6P^{\circ}_{3/2} \rightarrow 3d^5(0^1D)4s: {}^6D_{3/2}$

* Calculs effectués d'après Ref[7]

Tableau 2

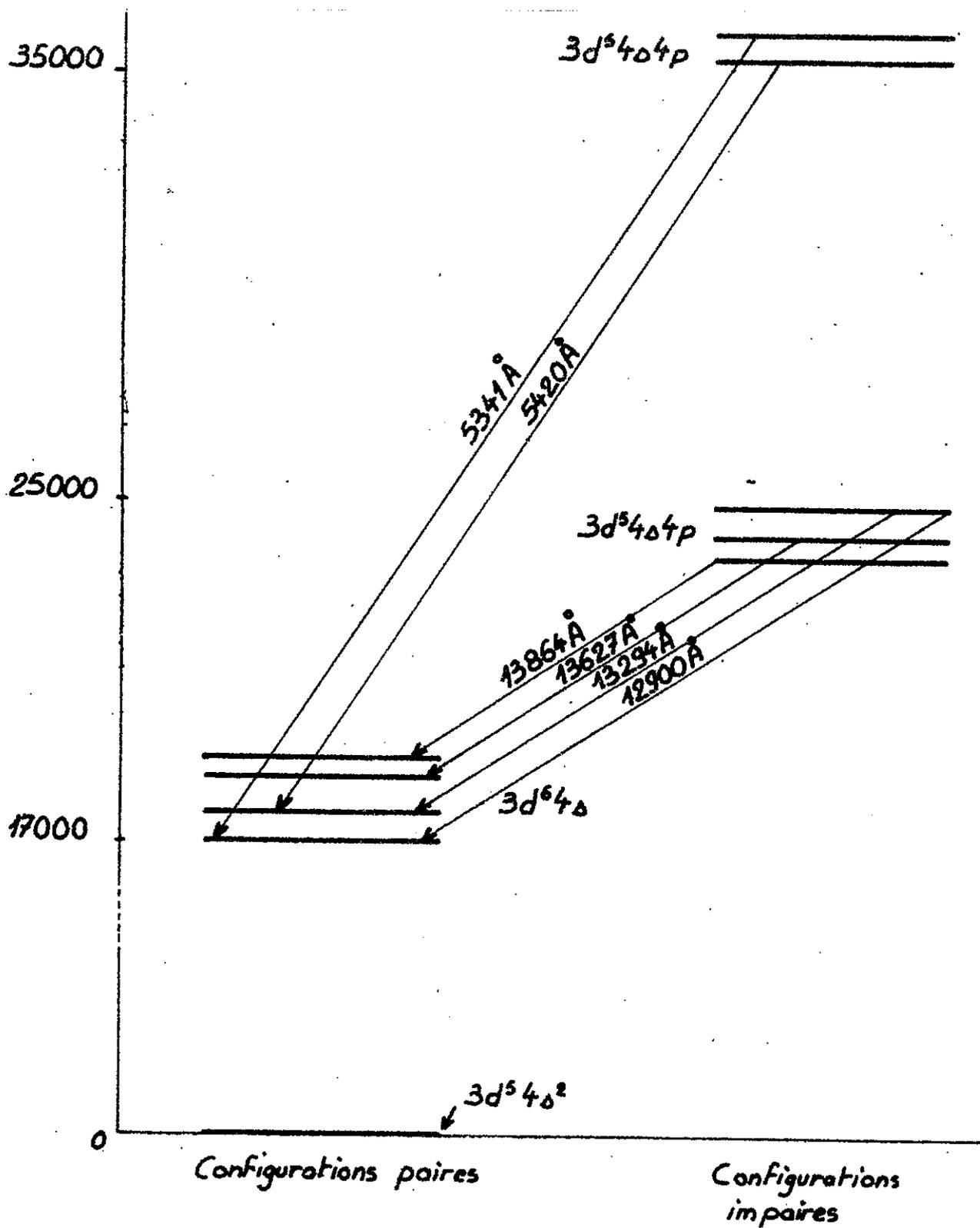


Fig.6 Diagramme d'énergie des niveaux mis en jeu dans les 6 transitions laser observées.

Entre deux impulsions, un lent dépeuplement de ceux-ci par collisions inélastiques atome-atome ou atome-paroi suffit pour que l'inversion de population puisse être réalisée à chaque cycle, mais un fonctionnement en décharge continue est évidemment impossible. Le processus de relaxation des niveaux métastables donne une première limitation théorique à la valeur maximum de la fréquence des impulsions; une seconde limitation fondamentale est donnée par le temps de désionisation du plasma. Les fréquences auxquelles nous avons travaillé sont situées bien en-deça de ces limites.

La seconde remarque concerne une caractéristique des impulsions de courant. Un peuplement du niveau supérieur, assez abondant pour produire l'effet laser doit être réalisé en un temps très court, inférieur notamment à la durée de vie radiative de la transition laser. Ceci impose une impulsion de courant à front raide; elle doit atteindre une grande intensité de crête dans le minimum de temps.

b/ Limitations du système .

Deux causes limitent la durée de fonctionnement du système décrit dans la première partie de ce chapitre.

L'une d'elles a déjà été évoquée: il s'agit de la diffusion de la vapeur métallique vers les extrémités froides du tube. Un remède possible consiste à travailler en "fenêtres chaudes" en plaçant l'ensemble du tube à décharge à l'intérieur d'un four, conçu de façon à maintenir au niveau des fenêtres une température au moins égale à celle du centre. Ce procédé, que nous n'avons pas utilisé, présente plusieurs inconvénients graves. En particulier, il exige des fenêtres

soudées au tube à décharge ce qui est possible dans le cas de fenêtres en silice, mais ne peut s'envisager dans le cas d'autres matériaux utilisés pour l'étude des raies infrarouges au delà de 3μ (Fluorures de Calcium ou de Baryum par exemple). De plus, le Manganèse attaque à chaud la silice ce qui diminue fortement la transparence des fenêtres.

Cependant cette diffusion, ralentie par l'emploi d'un gaz porteur, est assez lente; la durée du tube laser est en fait limitée par une réaction chimique qui se produit entre les parois et le Manganèse. Du fait de cette réaction, qui aboutit à la formation d'un verre de Manganèse, le temps de fonctionnement n'excède pas quelques heures: sous l'effet de la différence des coefficients de dilatation entre la silice et le verre de Manganèse, une cassure se produit dans le tube au niveau de l'alvéole. Pour l'éviter, nous avons essayé un montage à double parois (fig.7). Le tube externe de 12mm de diamètre et le tube interne de 6mm de diamètre sont tous deux en silice, mais le tube interne, directement en contact avec le Manganèse, ne subit aucun effort mécanique tandis que le tube externe, qui assure l'étanchéité, n'est que lentement attaqué par la vapeur métallique.

Ce procédé évite bien la cassure mais ne résoud pas le problème de l'attaque de la silice. Le temps de fonctionnement obtenu, encore insuffisant, nous a amené à abandonner les tubes de silice pour les tubes en alumine.

L'alumine présente une plus grande résistance chimique mais elle se travaille plus difficilement; son utilisation a nécessité la mise au point d'un nouveau type de tubes. Les parties extrêmes du laser sont en pyrex, la liaison alumine-pyrex se fait par joints toriques en viton présentant une bonne résistance thermique (fig.8).

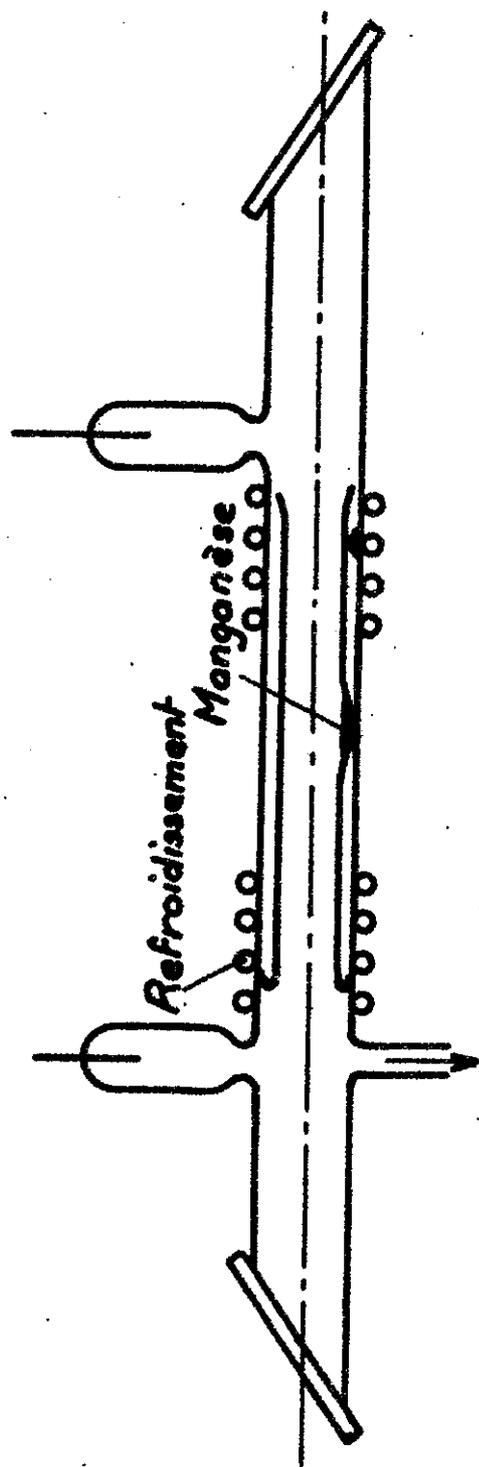


Fig. 7 Montage à double parois

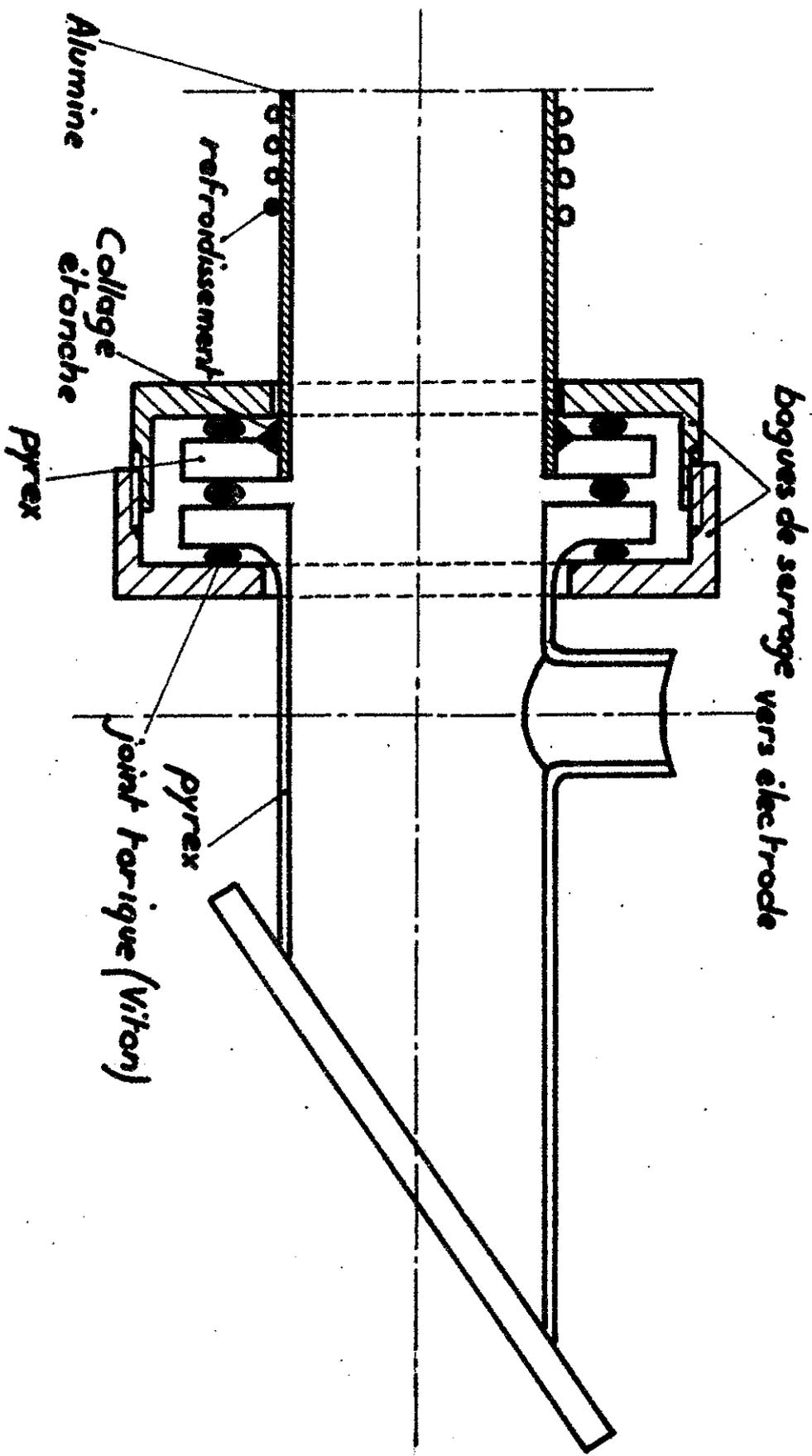


Fig. 8 LIAISON ALUMINE - PYREX

Avec ce matériau nous n'avons constaté aucune attaque des parois. Le temps de fonctionnement, que nous n'avons pas mesuré, est vraisemblablement limité par le phénomène de diffusion.

CHAPITRE II

ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL APPLIQUE AUX VAPEURS DES TERRES

RARES

1/ INTRODUCTION

L'étude faite dans le chapitre précédent a montré que pour obtenir une émission laser stable en fréquence et en intensité, il est nécessaire d'utiliser un montage à thyatron. Dans ce chapitre nous décrivons ce montage, ainsi que les divers perfectionnements apportés à l'appareillage thermique et optique.

Du point de vue de l'électronique, les deux points importants sont le mécanisme de déclenchement des impulsions et l'utilisation d'une détection synchrone qui permet d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

Afin de disposer d'une pression de vapeur convenable sur une plus grande longueur de tube que dans le cas du Manganèse, nous avons utilisé des fours présentant un faible gradient de température le long de l'axe. De plus, leur régulation en température diminue beaucoup les fluctuations lentes d'intensité dans l'émission laser.

L'identification des transitions observées a nécessité l'emploi d'un spectromètre à réseau à forte résolution; pour lever les ambiguïtés d'ordre nous lui avons associé un prémonochromateur. Enfin un étalon de Fabry-Perot a permis l'analyse à haute résolution de la structure des raies.

2/ APPAREILLAGE ELECTRONIQUE

a/ Description - Déclenchement des impulsions .

L'ensemble du montage est représenté sur la figure 9. On retrouve le circuit (R_c, C, R_D); un jeu de résistances R_D commutables permet de faire varier le courant de crête dans une très large gamme (de 30 à 500 A.). La résistance R ($100 \text{ k}\Omega$) définit le potentiel de l'anode du thyatron. Si la fréquence des impulsions n'est pas trop élevée, le condensateur C se recharge à peu près complètement entre chaque cycle et l'intensité de crête du courant est approximativement

$$I_c = \frac{E}{R_D} .$$

Un système à relaxation (base de temps) produit des impulsions de fréquence continuellement ajustable de 1 à 120 Hz. Cette base de temps commande les instants de déclenchement des impulsions d'excitation et impose une fréquence stable. Les signaux qu'elle fournit sont de trop faible amplitude pour commander directement le thyatron de puissance. Il est donc nécessaire d'utiliser comme intermédiaire un autre thyatron de plus faible puissance (Fig. 10). L'ensemble de l'étage intermédiaire donne finalement des impulsions de 600 volts avec 150Ω d'impédance de source.

b/ Détection synchrone .

Le signal optique, correspondant parfois à l'ensemble des raies émises, mais, le plus souvent à une seule d'entre elles, isolée par le prémonochromateur, est transformé en signal électrique par une cellule photoconductrice.

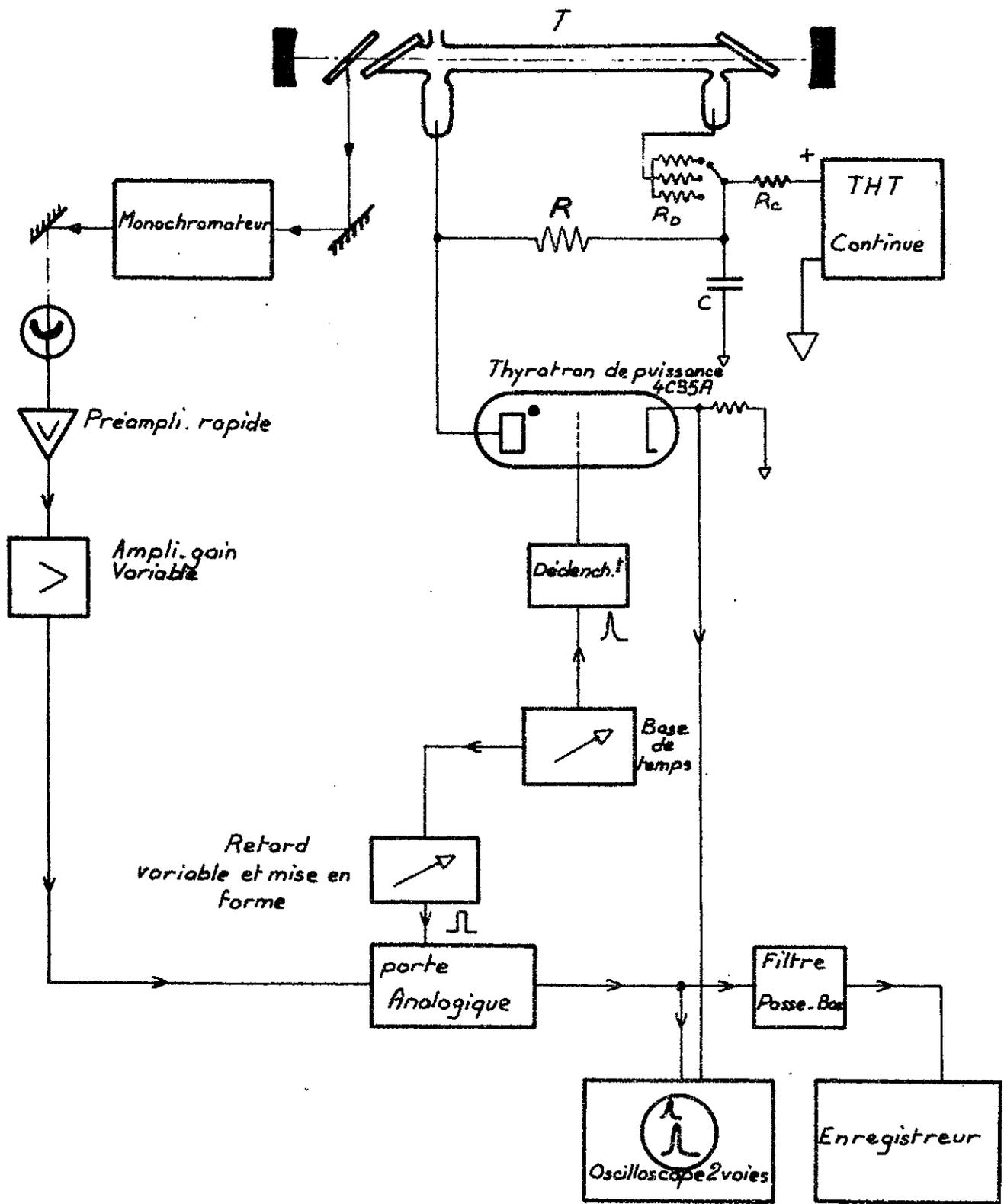


Fig.9 Ensemble du Montage électronique

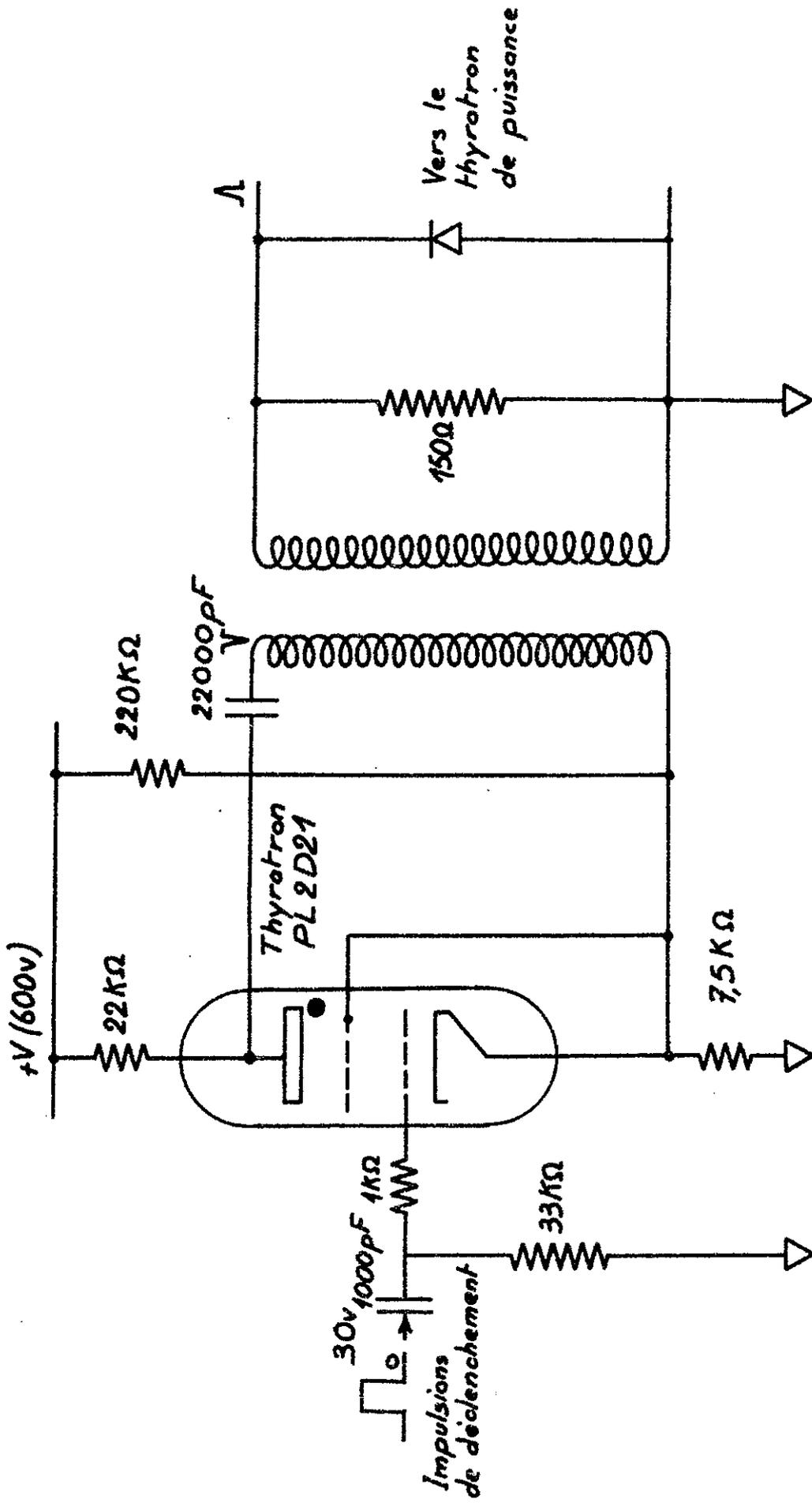


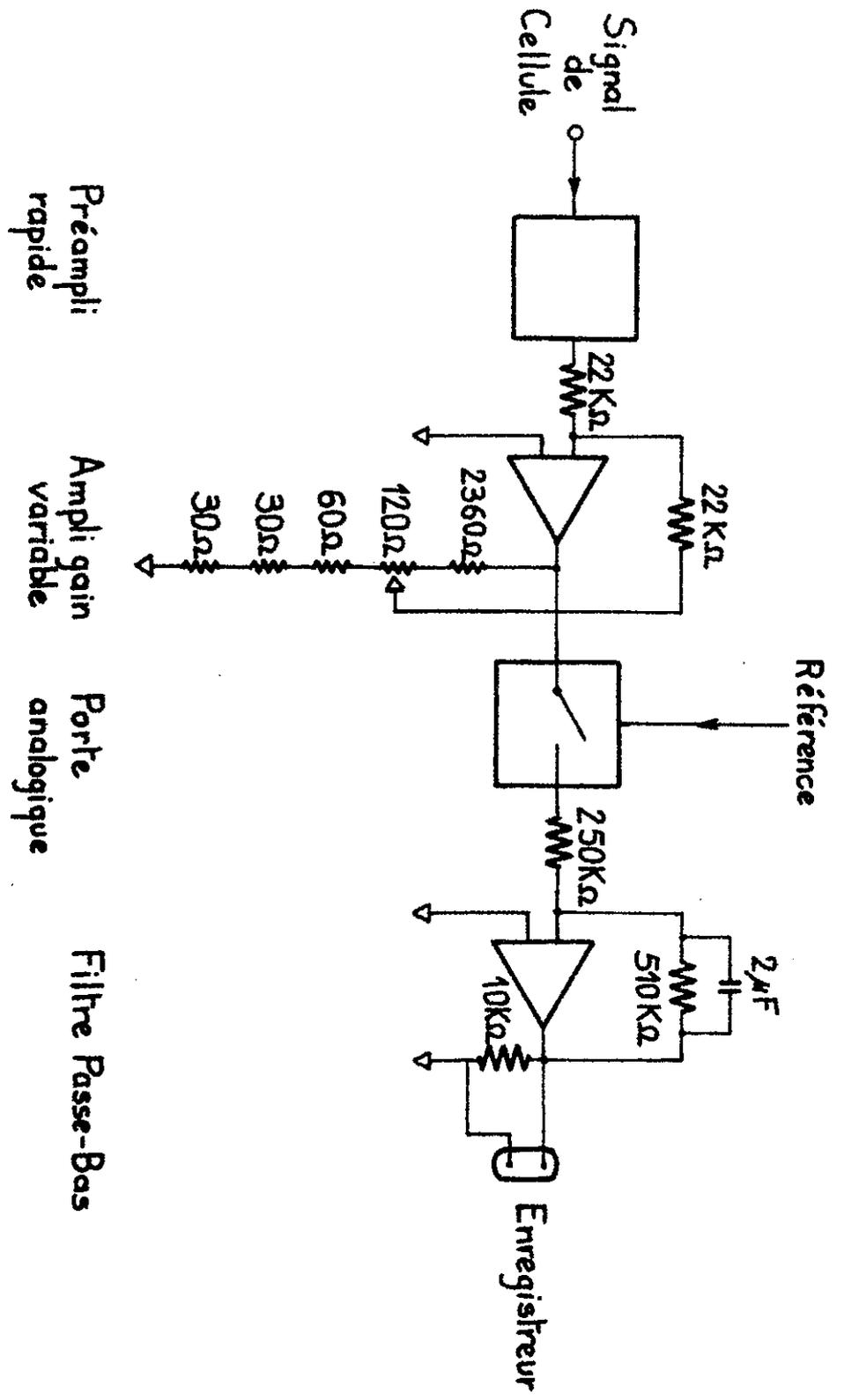
Fig.10 Etage intermédiaire

Au dessous de 3μ nous avons, en général, utilisé la même cellule au sulfure de plomb que lors de l'étude du Manganèse; elle est très sensible dans cette région (détectivité de l'ordre de $5 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{w}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$) mais sa réponse est lente (constante de temps de l'ordre de $200 \mu\text{sec}$).

Au dessus de 3μ , et au dessous pour l'analyse des signaux en fonction du temps nous avons utilisé une cellule germanium-or, de moindre détectivité ($4,5 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{w}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$ environ), mais sensible jusqu'à 10μ . Sa faible constante de temps ($0,1 \mu\text{sec}$) permet de suivre sans trop les déformer les signaux laser de durée très brève.

A la sortie de cellule, le dispositif électronique comprend un amplificateur rapide à gain fixe (de l'ordre de 30 pour une fréquence de 100 Hz) suivi, pour l'étude des raies les plus faibles, d'un étage à faible gain (Fig. 11).

Le signal de la cellule peut varier de quelques millivolts à quelques centaines de millivolts pour la tension de crête. Cette valeur est bien supérieure à la tension de bruit. Ainsi, après amplification, chaque impulsion peut être observée sur un oscilloscope avec un très bon rapport signal/bruit. Ce mode d'observation suffit pour la recherche des raies dans le spectre, pour les réglages et pour l'étude de l'influence des différents paramètres : pression de la vapeur métallique, pression et nature du gaz porteur, température, courant de crête, etc...



- Fig. 11 - Détection synchrone - Voie signal

Cependant la situation n'est pas aussi favorable pour l'enregistrement d'une structure. Le signal utile est modulé par le système d'impulsions constituant une porteuse périodique. Il faut éliminer cette porteuse, qui n'est pas du tout sinusoidale, sans dégrader le rapport signal/bruit. L'observation directe des impulsions à oscilloscope élimine le bruit de récepteur entre deux impulsions; ainsi, par exemple, pour une durée de 10 μ sec de signal de cellule et une fréquence de 100 Hz, seulement un millième du bruit de récepteur intervient.

On obtient un résultat analogue en multipliant le signal électrique (signal utile + bruit) par des créneaux périodiques synchrones des impulsions de déclenchement. Il s'agit donc d'une détection synchrone adaptée à la nature des signaux et qui doit être suivie d'un filtre passe-bas. Celui-ci réalise une moyenne sur un grand nombre d'impulsions successives et améliore ainsi le rapport signal/bruit.

Pour éliminer au mieux le bruit de récepteur, il faudrait optimiser la largeur et la position des créneaux par rapport au signal utile. En pratique ce n'est pas nécessaire car il est facile de rendre négligeable le bruit de récepteur devant le bruit dû aux instabilités de source. Celle-ci est souvent stable pendant de courtes périodes mais de fréquents changements de régime provoquent un bruit à très basse fréquence fort gênant. Ralentir l'enregistrement en augmentant la constante de temps du filtre ne l'atténue guère ; il est préférable de faire des moyennes sur plusieurs enregistrements successifs.

Finalement on peut utiliser des créneaux beaucoup plus larges que les impulsions et le décalage sert surtout à éliminer les parasites électriques émis au moment de l'allumage (fig.12).

La détection synchrone est réalisée de la façon suivante: les impulsions de déclenchement fournies par la base de temps commandent une porte analogique dont l'élément essentiel est un transistor à effet de champ monté en chopper série. Deux états sont possibles : dans l'un la porte se présente comme une faible résistance série, dans l'autre la résistance équivalente est très élevée et, au courant de fuite près, on ne retrouve pratiquement aucun signal à la sortie. La mise en phase des créneaux avec le signal utile (retard τ_1) et leur largeur τ_2 sont ajustées par deux multivibrateurs monostables M_1 et M_2 à constantes de temps variables (fig.13) ; τ_1 peut varier de 0 à 5 μ sec , τ_2 de 180 à 450 μ sec. La figure 14 représente les états successifs des deux multivibrateurs et de la porte analogique.

3/ APPAREILLAGE THERMIQUE .

a/ Fours .

Dans la recherche des transitions à faible gain, il est utile, parfois même nécessaire, de disposer d'une grande longueur de milieu amplificateur. Celle-ci ne peut guère être augmentée car un accroissement de la distance entre électrodes entraîne celui de la tension d'allumage V_a et la présence du four rend difficile l'emploi d'un tube à trois électrodes par exemple. Il convient donc, grâce à une

Retard τ_1

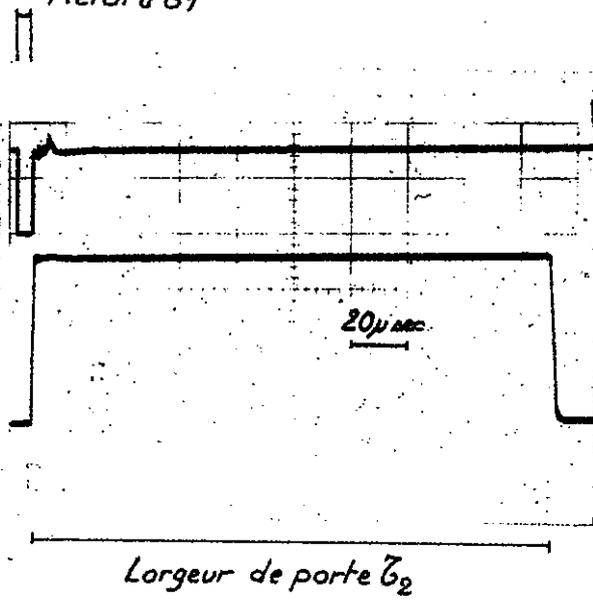
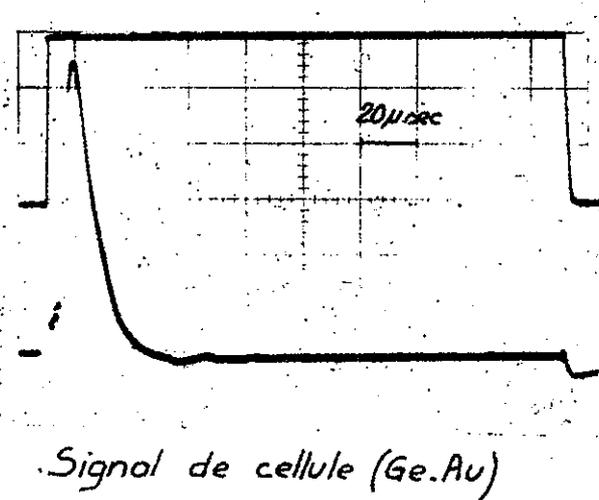
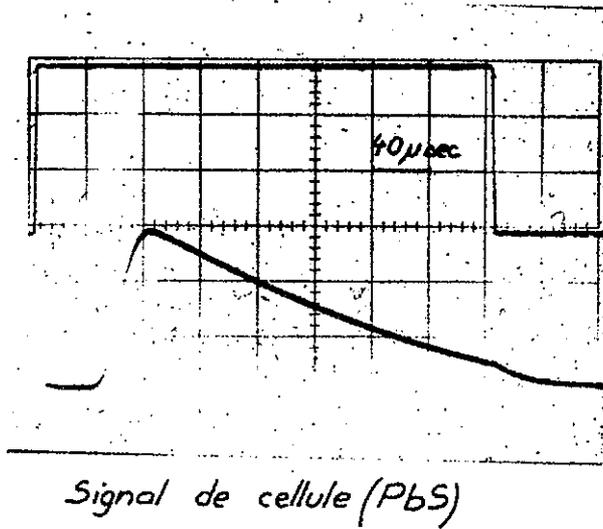


Fig.12 Créneaux et
signal de cellule



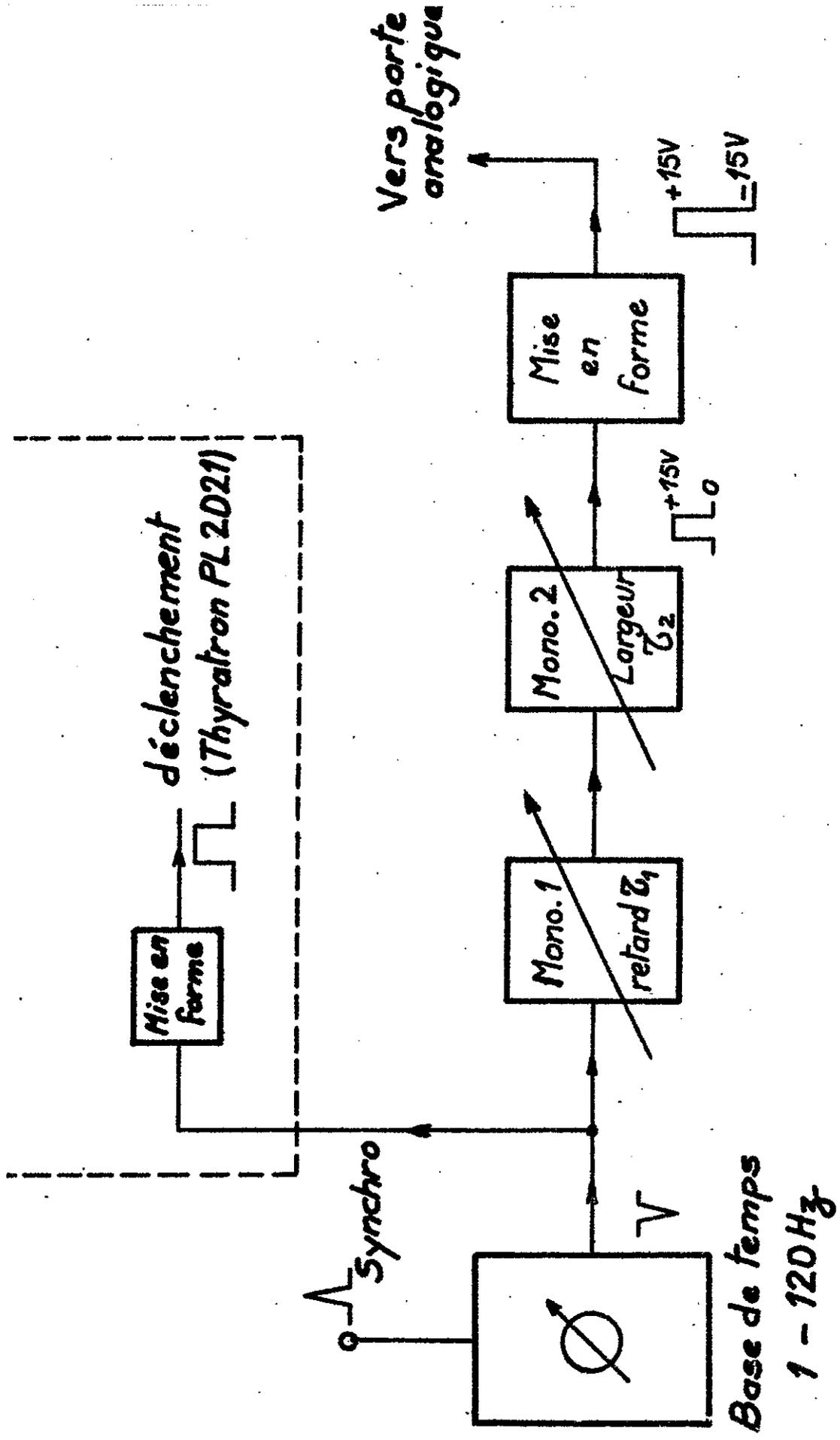


Fig. 13 Détection synchrone
Voie référence

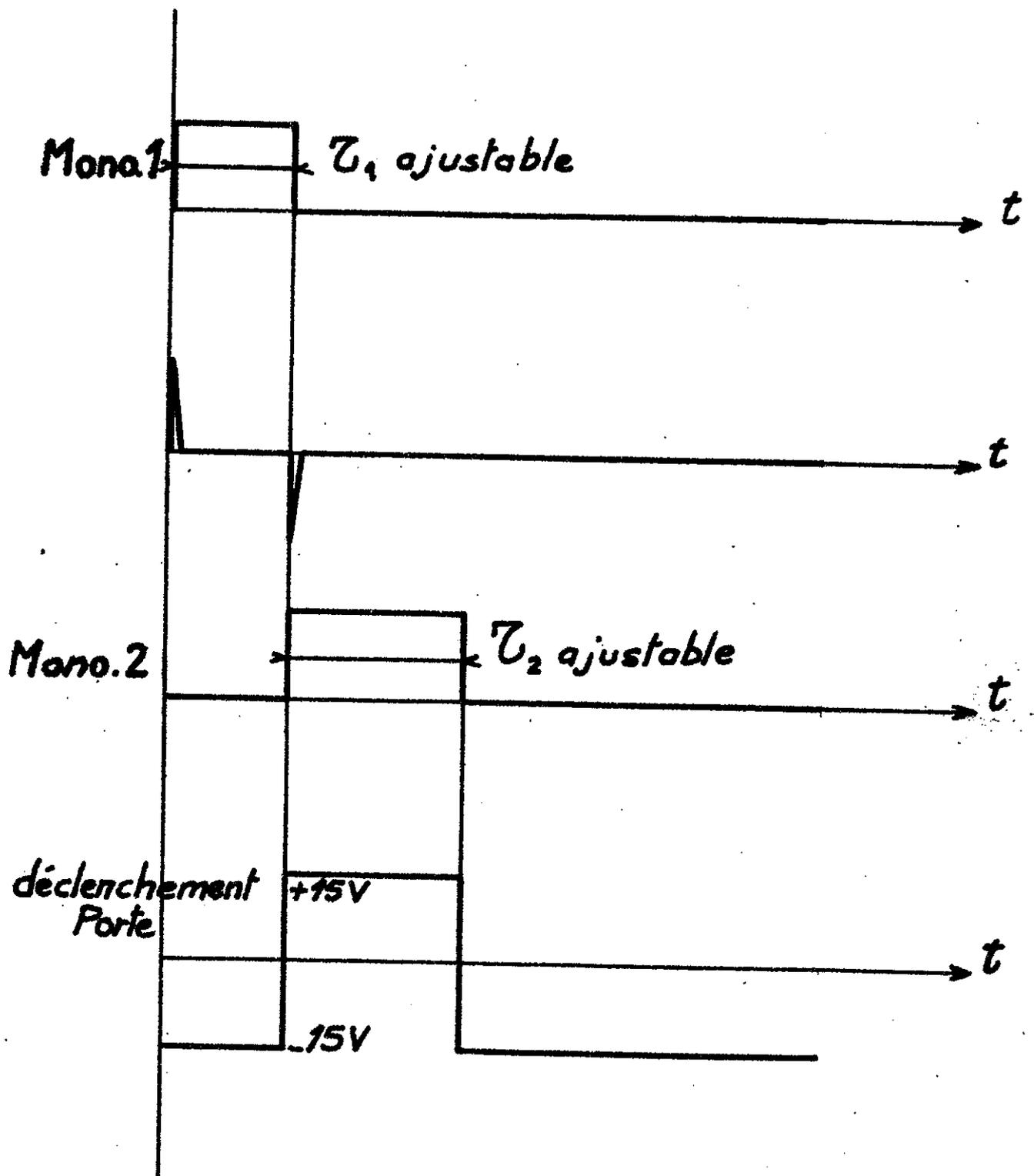


Fig. 14

température homogène, d'utiliser au mieux la longueur de la décharge dont nous disposons.

De ce point de vue le four utilisé dans l'étude du Manganèse est insuffisant. Nous l'avons remplacé par un four tubulaire comprenant 3 zones de chauffage (fig. 15 et 16). La zone centrale (longueur 30 cm) et les deux zones extrêmes (longueur 2x15 cm) peuvent dissiper une puissance de 900 W chacune. Trois relais cycliques indépendants permettent d'ajuster les températures relatives des trois zones et une régulation stabilise la température de l'ensemble à mieux que 0,5% près. On obtient ainsi une température bien constante au cours du temps (ses variations sont inférieures à 5°C).

Ce four donne de bons résultats mais il est peu pratique d'emploi à cause de sa grande inertie thermique. Il atteint sa température maximum (1200°C) en trois heures environ. C'est pourquoi nous avons mis au point un four à gaz dont le schéma est donné par la figure 17.

Deux rampes à gaz, de 9 becs Meker chacune, chauffent le tube laser par l'intermédiaire d'un manchon de silice dont le rôle est d'homogénéiser la température entre deux becs successifs. L'ensemble est placé dans une enceinte en briques réfractaires. Les becs sont répartis de façon non uniforme (ils sont plus serrés aux extrémités qu'au centre) de manière à obtenir un chauffage homogène sur la plus grande longueur possible du four. L'ajustage de la température peut se faire, soit en réglant la distance becs-tube (réglage grossier), soit en contrôlant le débit du gaz (réglage fin).

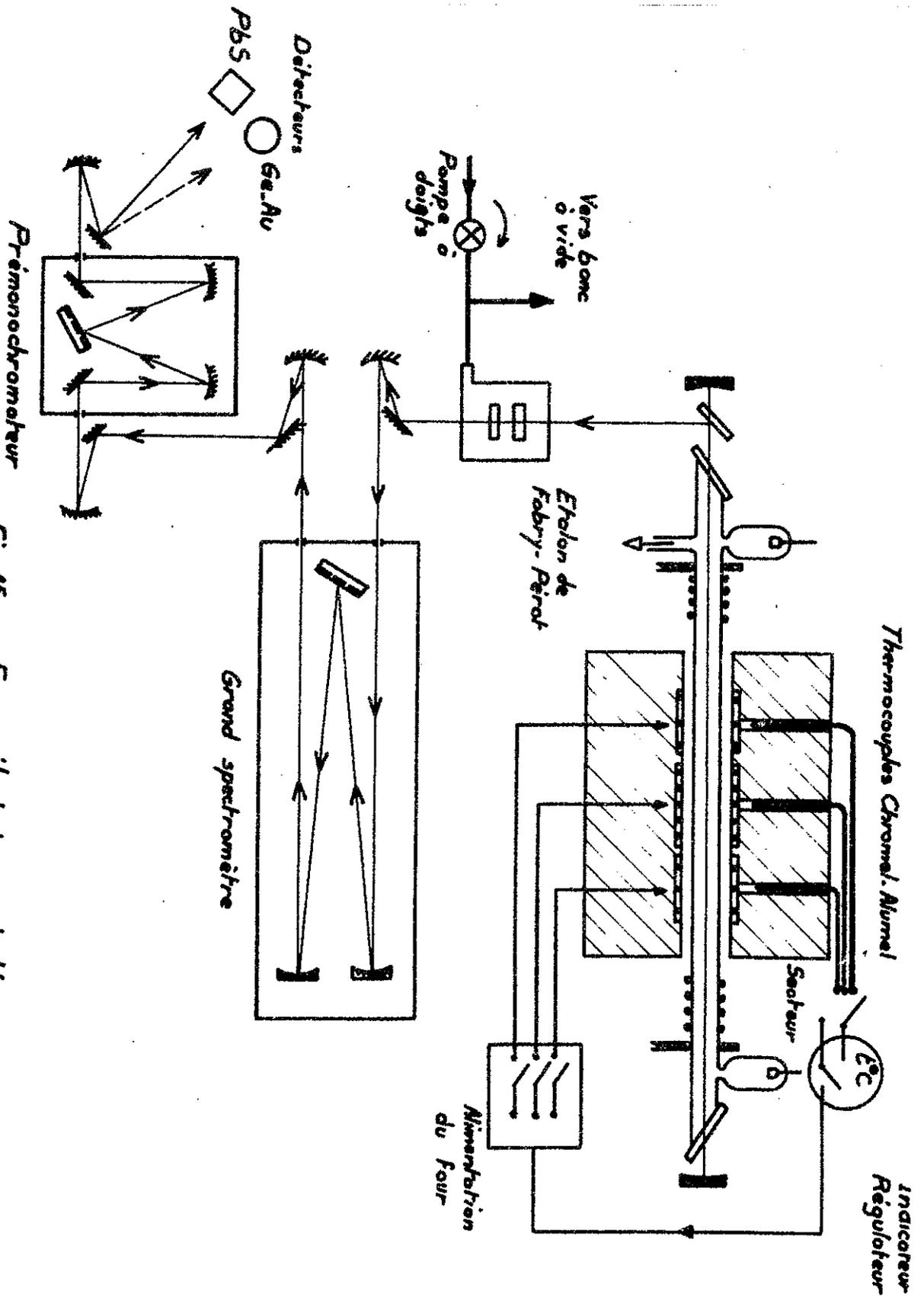


Fig. 45 Four électrique réglé
Dispositif optique

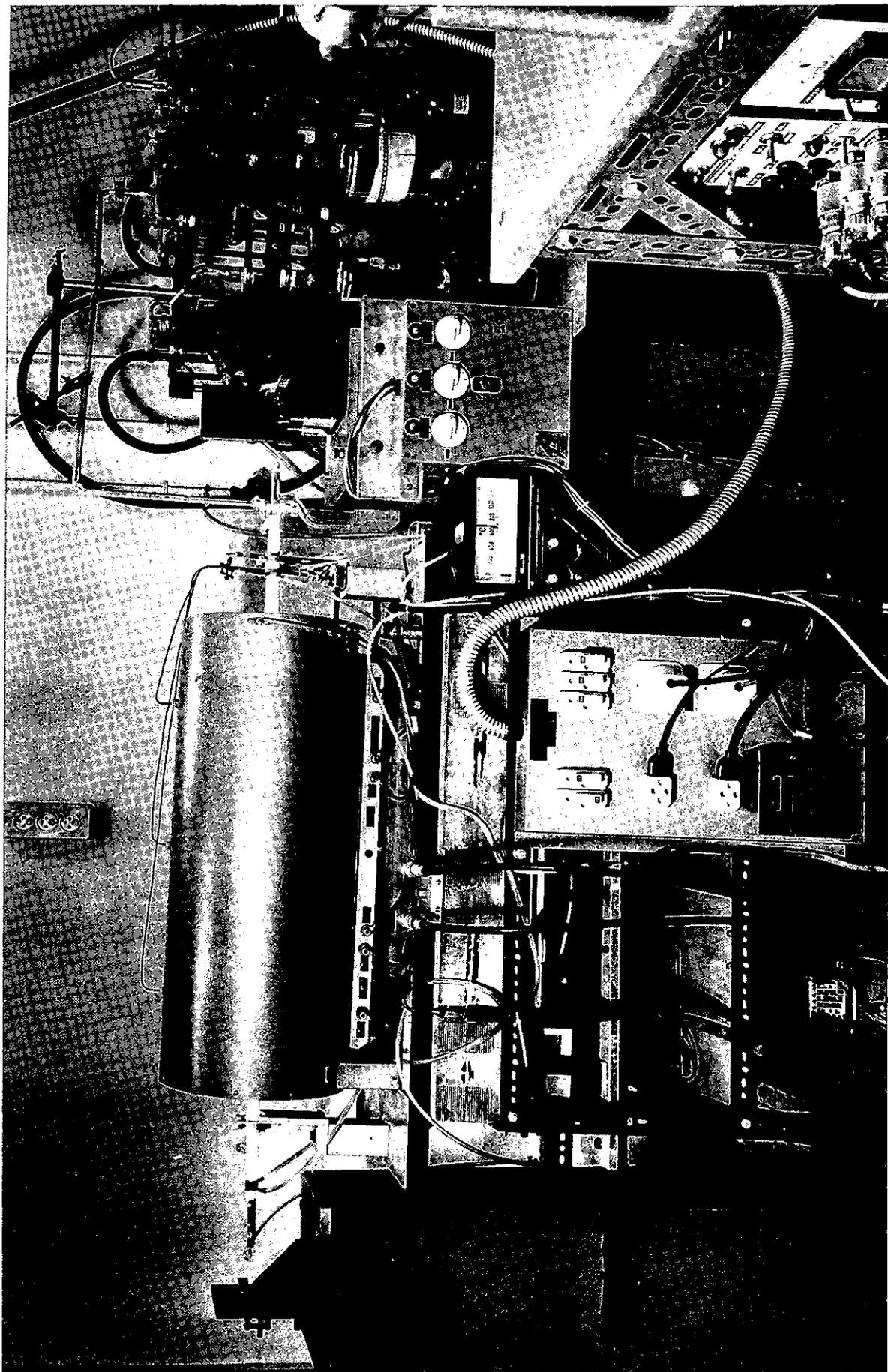


Fig. 16

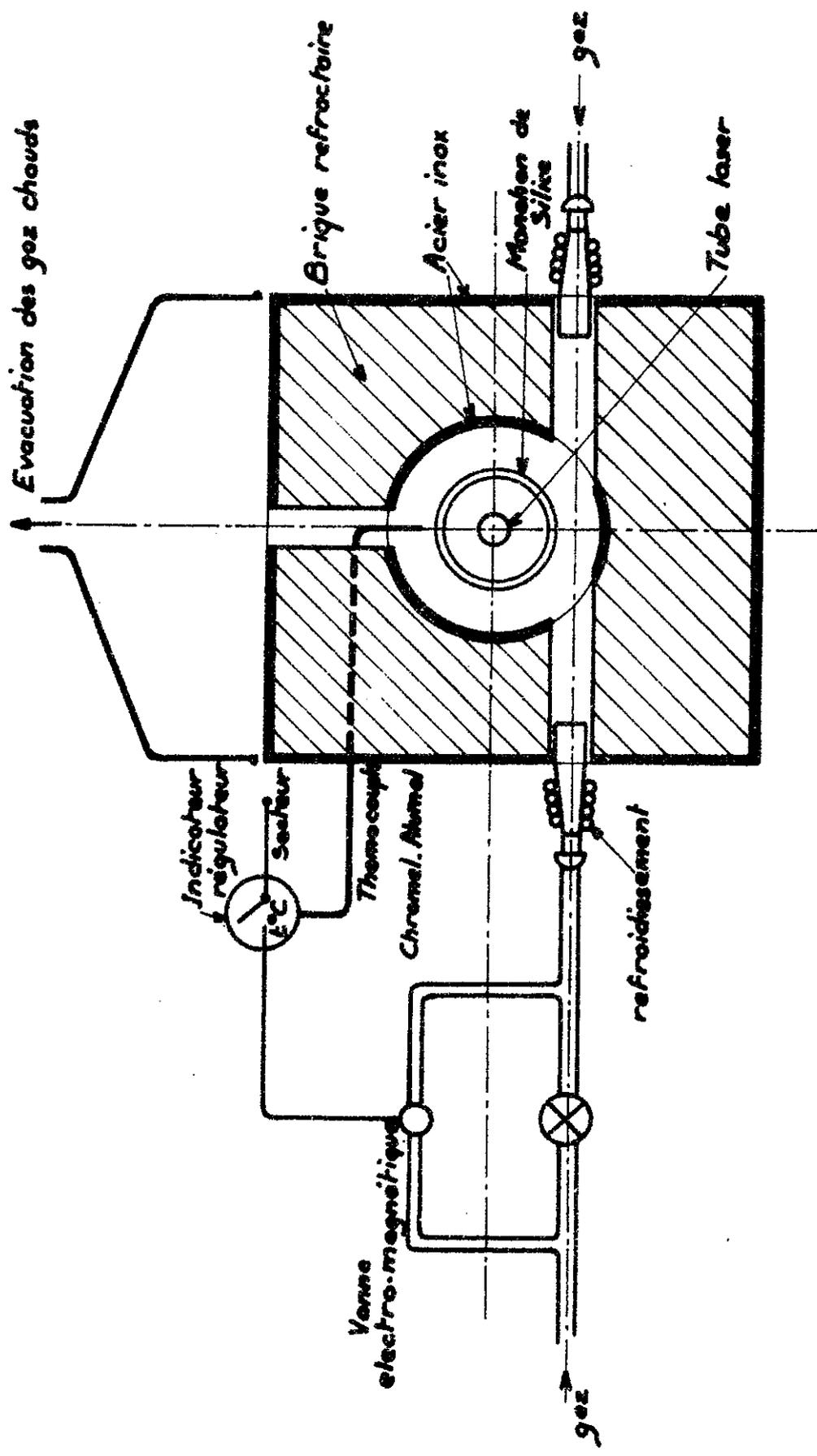


Fig.17. Four à gaz - régulation

Un trop grand échauffement des becs, notamment par rayonnement, est évité par l'emploi d'un refroidissement par circulation d'eau analogue à celui utilisé pour le tube laser.

Ce four est également muni d'une régulation précise: en dérivation sur l'arrivée principale du gaz est placée une seconde alimentation de plus faible débit dont le fonctionnement en tout ou rien est assuré par une vanne électromagnétique.

La figure 18 donne une vue d'ensemble du montage réalisé.

b/ Tubes .

Pour les terres rares étudiées, la température de fonctionnement comprise entre 500°C et 900°C se situe largement en dessous des points de ramollissement de la silice et de l'alumine. Nous avons donc utilisé, pendant quelque temps, des tubes du même type que les précédents. Cependant les terres rares étant plus réductrices que le Manganèse, des problèmes de réaction chimique se sont à nouveau posés et nous ont amené à abandonner l'alumine (cf. chapitre III-1-).

Au chapitre III nous étudierons ces problèmes pour chaque corps séparément.

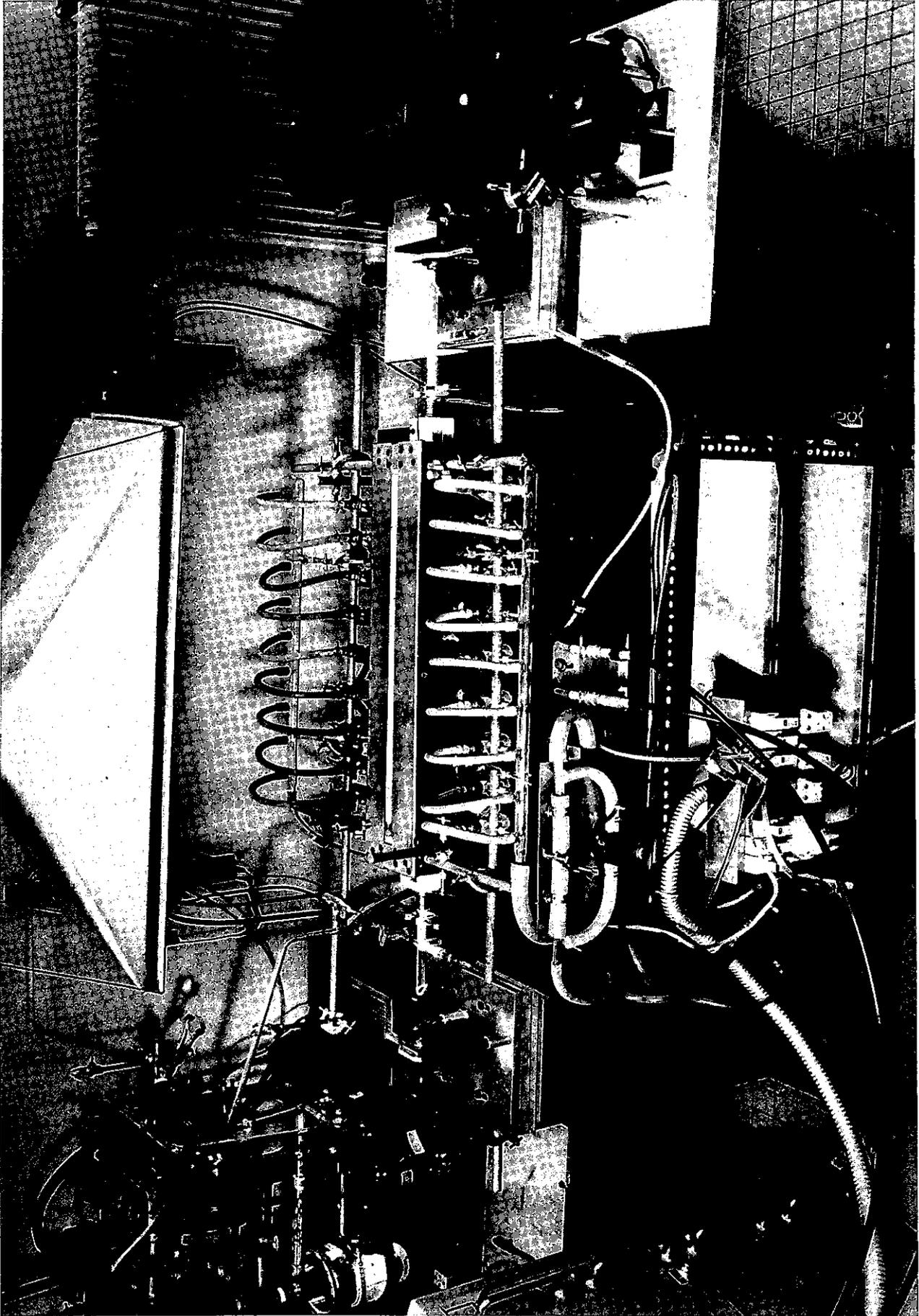


Fig. 18

4/ DISPOSITIF OPTIQUEa/ Cavité .

Comme dans le cas du Manganèse, la cavité est constituée de deux miroirs concaves confocaux. La longueur est de 1,25m ou 1,50m ce qui donne pour l'intervalle entre ordres $\Delta\sigma = \frac{1}{2L}$, 4mK et 3,5 mK respectivement.

On peut comparer ces chiffres à la largeur Doppler $\delta\sigma_D$ d'une raie. Prenons comme exemple le cas du Samarium ($M=150$), dans les conditions moyennes de fonctionnement ($T=1150^\circ\text{K}$), on a :

$$\frac{\delta\sigma_D}{\sigma} = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} = 19,8 \cdot 10^{-7}$$

soit, pour une raie à 2μ , $\delta\sigma_D \simeq 10\text{mK}$. Dans le cas de l'Ytterbium ($M \simeq 173$), à 800°K , pour la même longueur d'onde $\delta\sigma_D \simeq 7,7 \text{ mK}$.

Si la cavité était stable on pourrait envisager, dans certains cas, de travailler en mode unique et d'explorer la structure de la transition par déplacement continu de l'un des miroirs. Malheureusement l'échauffement progressif dû à la présence du four nuit beaucoup à cette stabilité; de plus, au cours de la décharge et aussi d'une impulsion à l'autre, les propriétés du milieu actif varient. Par suite la fréquence de l'émission laser se déplace de façon aléatoire à l'intérieur du profil Doppler. Lors d'une analyse à haute résolution, le temps de réponse de l'enregistreur étant très supérieur à la période des impulsions, tout se passe, en moyenne, comme si un grand nombre de modes étaient présents dans le profil Doppler.

Afin d'explorer en une seule opération un large domaine spectral, nous avons utilisé des miroirs argentés pour le proche infrarouge ou dorés pour l'infrarouge moyen. Ces miroirs, très réflecteurs et peu sélectifs, sont pratiquement opaques. Une lame, à 45° de l'axe de la cavité, permet d'extraire une faible partie de l'énergie. Cette lame, ainsi que les fenêtres du tube laser, est en fluorine, corps dont la transparence reste bonne jusqu'à 8 μ environ.

b/ Spectromètres .

Dans un premier temps, le spectromètre à réseau déjà utilisé pour l'étude du Manganèse, nous a permis de séparer les différentes raies laser obtenues dans les vapeurs de terres rares et d'effectuer une première mesure des longueurs d'onde.

Pour identifier les transitions, une mesure plus précise est nécessaire et ce spectromètre a servi en fait de prémonochromateur à un spectromètre plus résolvant. Ce dernier, également du type Czerny-Turner, a une distance focale de 2 mètres. Le réseau utilisé a les caractéristiques suivantes :

surface striées : 102 x 208 mm

nombre de traits par mm : 73,25

angle de blaze : 63°26'

Ce réseau travaillant dans un ordre élevé (45^{ème} ordre pour $\lambda = 5461\text{Å}$) quelques raies suffisent pour effectuer l'étalonnage; le recouvrement d'ordres permet d'obtenir un nombre de points convenable. Pour l'étalonnage nous avons utilisé 4 raies laser du néon :

$$\lambda_1 = 6328,2 \text{ \AA} \quad \lambda_2 = 11523 \text{ \AA} \quad \lambda_3 = 15231 \text{ \AA} \quad \lambda_4 = 33913 \text{ \AA}$$

La rotation du réseau est assurée par un ensemble came et vis micrométrique qui donne un balayage linéaire en nombre d'onde; on peut donc interpoler linéairement entre deux points de l'étalonnage. La précision obtenue sur le pointé des raies est loin de correspondre à la résolution théorique du réseau ($R_0 \approx 150.000$ à $\lambda = 2,5 \mu$). Ceci est dû au système d'entraînement qui n'est pas très fiable; dans les meilleurs cas la précision obtenue est de 1 \AA pour une raie à 2μ . Elle est cependant suffisante pour identifier les transitions sans ambiguïté.

Les filtres dont nous disposons ne sont pas toujours suffisants pour identifier l'ordre élevé dans lequel nous observons la plupart des raies. C'est pourquoi nous avons finalement utilisé un montage comprenant à la fois le prémonochromateur et le spectromètre (montage "série"). Un système de miroirs escamotables permet d'envoyer le signal soit dans le prémonochromateur soit dans le grand spectromètre, soit encore dans le montage "série". Pour chacune de ces combinaisons il est possible de recevoir le signal sur la cellule PbS ou sur la cellule Ge-Au (fig. 19 et 20).

c/ Etalon de Fabry-Perot .

Il s'agit d'un étalon plan d'épaisseur fixe. Le balayage est effectué par variation de pression. L'emploi d'une fuite pointeau ne suffit pas à assurer un balayage linéaire au cours d'un enregistrement; afin de l'obtenir l'enceinte reçoit en fait le débit d'air constant d'une

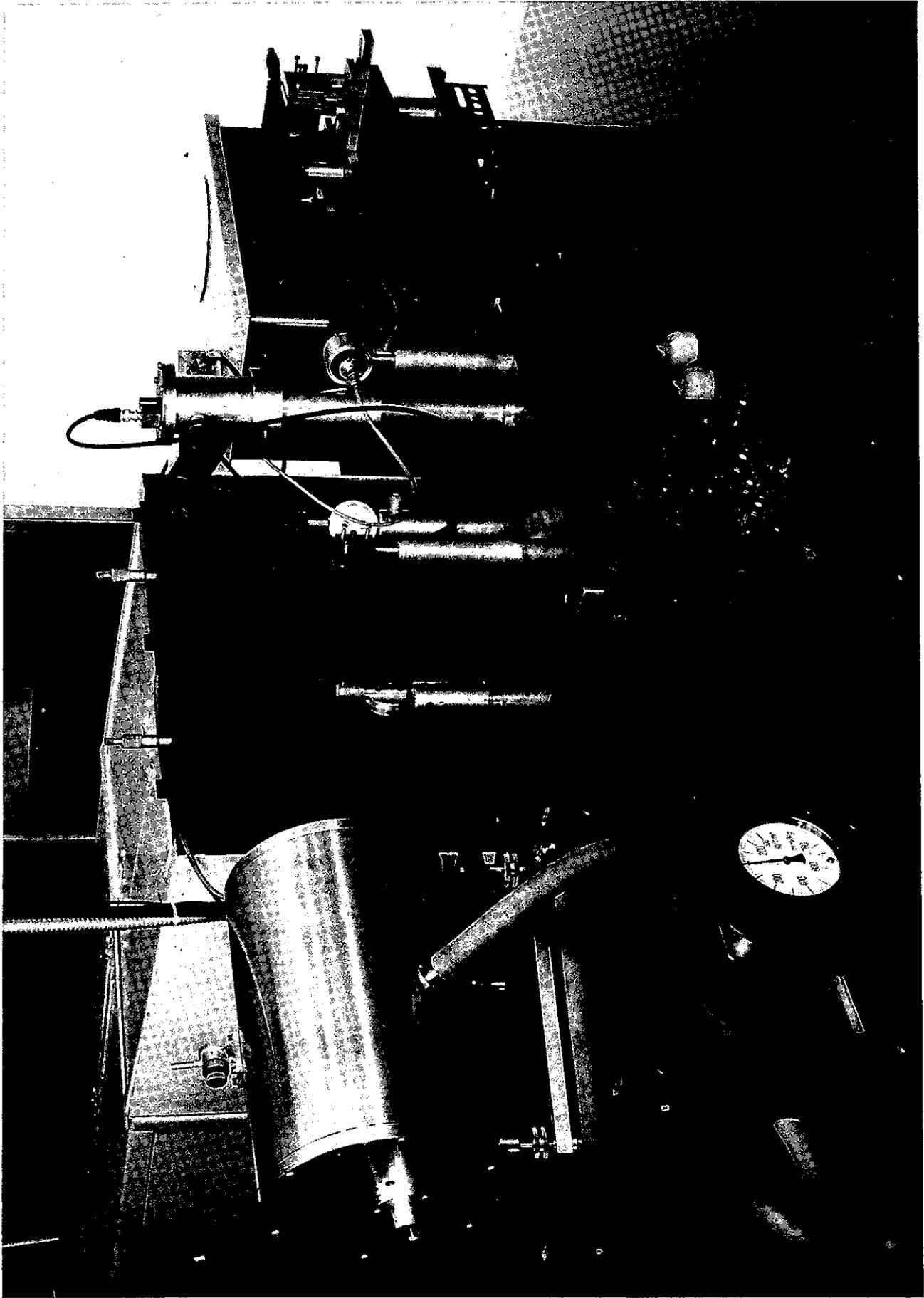


Fig. 19

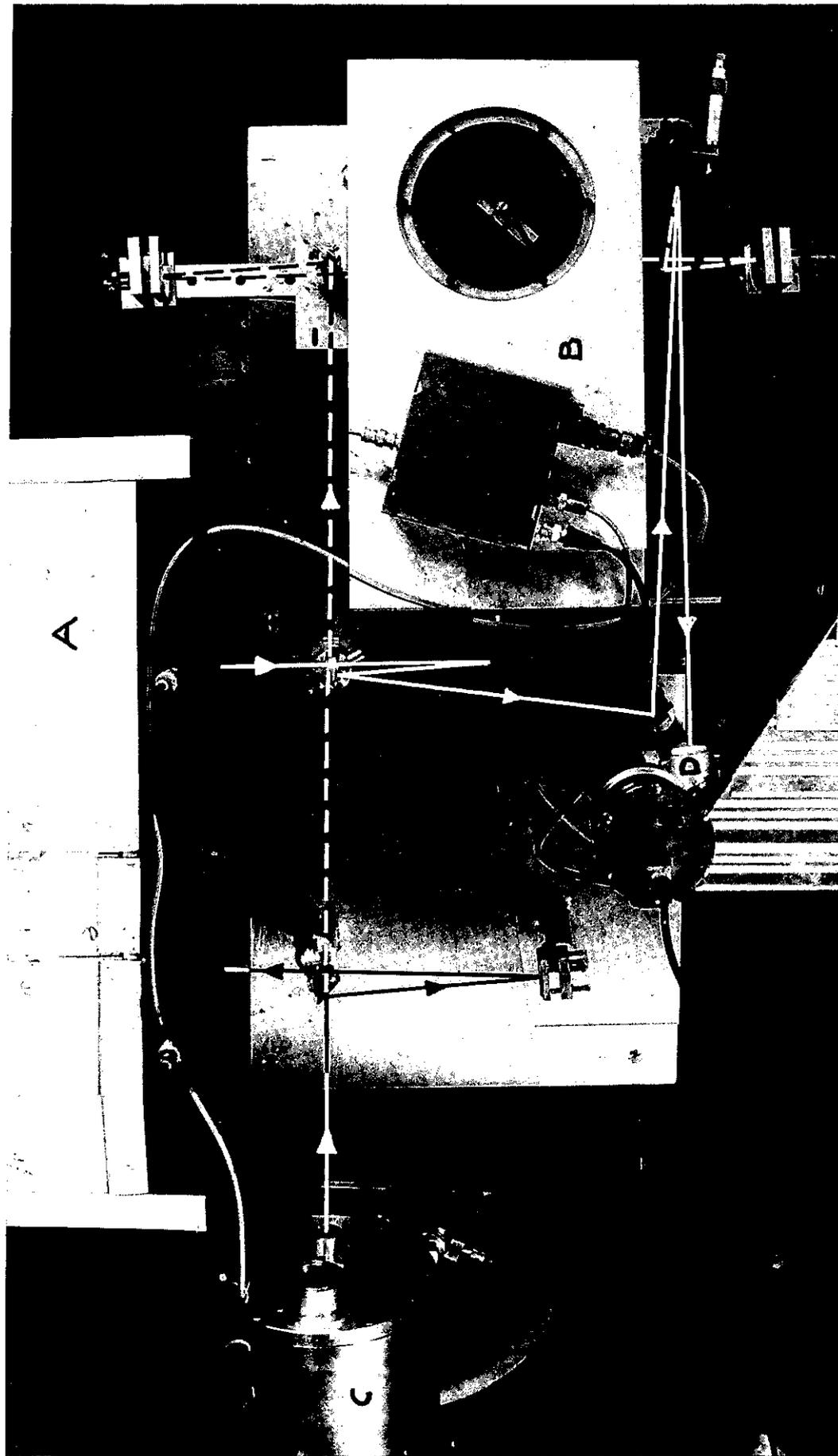


Fig.20 (Montage photographique)

- A. G^d Spectromètre*
- B. Prémonochromateur*
- C. Etalon de Fabry-Perot*
- D. Détecteurs I.R.*

pompe à doigts; on assure ainsi un balayage linéaire à mieux 0,5 % sur $2/3$ d'atmosphère.

Afin de lever les ambiguïtés dans les mesures dues à un éventuel recouvrement d'ordres nous avons étudié chaque raie avec deux épaisseurs différentes de Fabry-Perot. Les valeurs extrêmes, effectivement utilisées pour l'intervalle entre ordres sont 250 mK et 46,3 mK; elles correspondent respectivement à des épaisseurs de 20 mm et 108 mm.

Les revêtements réflecteurs sont constitués par des couches multidiélectriques sélectives. Elles ont l'avantage d'être peu absorbantes mais leur caractère sélectif exige l'emploi de plusieurs paires de lames afin de couvrir un large domaine spectral. La finesse réflectrice est de l'ordre de 30; la faible étendue du faisceau laser qui n'utilise qu'une petite surface de lames et aussi le fait que l'on travaille dans l'infrarouge, rendent négligeable l'influence de la fonction défaut. Finalement la finesse instrumentale est également de l'ordre de 30 (soit 8 mK à 1,5 mK pour la limite de résolution selon l'épaisseur utilisée).

Nous donnerons dans le chapitre suivant quelques exemples d'enregistrements obtenus avec cet interféromètre.

CHAPITRE III

EMISSIONS LASER DANS LES VAPEURS DE TERRES RARES.

1/ INTRODUCTION

L'examen des courbes de pression de vapeur des terres rares montre que quatre d'entre elles présentent une tension de vapeur saturante notable à une température relativement basse, facilement atteinte par notre appareillage thermique. Ce sont l'Ytterbium, l'Europium, le Samarium et le Thulium [45] [47] (fig.21). Pour ces quatre terres rares une température inférieure à 900 °C suffit pour atteindre une pression de l'ordre de 10^{-2} torr.

Pour une pression de vapeur du même ordre de grandeur, le Dysprosium, l'Holmium et l'Erbium nécessitent une température de l'ordre de 1200°C. Les autres terres rares demandent des températures encore plus élevées et l'étude, en émission laser, de certaines d'entre elles, telles que le Cerium ou le Lanthane nécessiterait un appareillage spécial (four haute-fréquence par exemple).

Nous avons entrepris l'étude des quatre terres rares les plus faciles à vaporiser.

Pour chacune d'elles, nous avons cherché, dans un premier temps, à obtenir une émission laser dans des conditions variées d'excitation et de température. Puis nous avons mesuré les longueurs d'onde avec une précision suffisante pour permettre l'identification des raies.

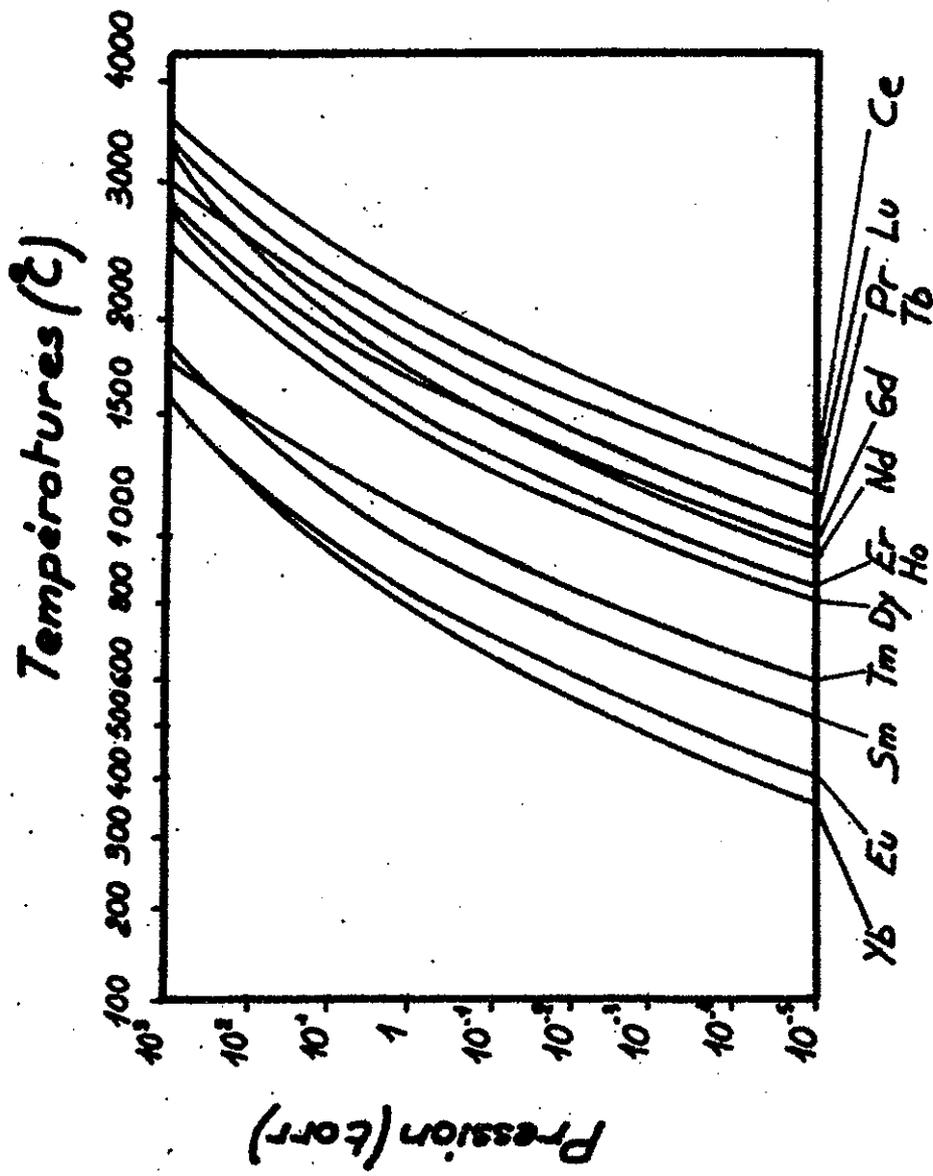


Fig.21 Courbes des pressions de vapeurs
des terres rares

Celle-ci a été effectivement obtenue dans la plupart des cas, sauf pour quelques raies du Thulium, plus difficiles à exciter, et pour presque toutes les raies du Samarium; ces dernières semblent faire intervenir des niveaux non encore classés. Enfin nous avons effectué des mesures à très haute résolution (Fabry-Perot) portant d'une part sur l'écart isotopique 174-172 de l'Ytterbium et d'autre part sur la structure hyperfine du Thulium.

2/ MESURE DES LONGUEURS D'ONDE
IDENTIFICATION DES TRANSITIONS

a/ THULIUM .

Conditions de fonctionnement.

Les premiers essais ont été effectués avec des tubes en silice à double parois, analogues à ceux utilisés dans l'étude du Manganèse, le tube interne contenant environ 1 gramme de Thulium métallique, pur à 99,9%.

Pour une température de 900°C et pour des impulsions de 300 A environ d'intensité de crête, nous avons observé une émission laser sur plusieurs raies infrarouges. Aucun effet laser n'a été observé à moins de 800°C ce qui correspond à une pression de vapeur de $3 \cdot 10^{-3}$ torr [45] .

Selon les conditions de température et d'excitation l'intensité de chaque raie varie beaucoup. Nous avons effectué des essais jusqu'à 950°C, avec des intensités de crête pouvant atteindre 500 A.

Généralement une augmentation de la température ou de l'intensité de crête du courant entraîne l'accroissement de l'émission laser. Par contre, l'effet laser ne semble pas dépendre de la fréquence des impulsions (1) ni de la nature et de la pression du gaz porteur.

Comme dans le cas du Manganèse des difficultés apparaissent quant à la durée de vie du tube laser. Il ne s'agit plus d'une attaque des parois du tube, mais, probablement, d'une réaction en phase gazeuse entre la vapeur de Thulium et les différentes vapeurs " parasites " (dégazage de la silice par exemple). La vitesse de cette réaction augmente rapidement avec la température et, au delà de 950°C, la durée de fonctionnement se limite à quelques heures. Nous avons pensé obtenir de meilleurs résultats avec des tubes en alumine, mais l'expérience a montré qu'avec ce matériau la réaction est encore plus rapide; il y a formation d'un alliage à base d'aluminium. Nous avons donc abandonné l'alumine pour l'étude des terres rares. Il semble que, parmi les matériaux isolants, seule la magnésie soit en mesure de résister à l'attaque des vapeurs de terres rares. Malheureusement il est très difficile de se procurer des tubes de longueur suffisante et, actuellement, nous utilisons encore des tubes de silice.

Une autre difficulté, particulière au Thulium et au Samarium, est la suivante : au cours du refroidissement la vapeur de Thulium se dépose sur la paroi du tube interne en une mince pellicule. Au cours des réchauffements successifs celle-ci se détache et obstrue progressivement le tube. Pour éviter cet inconvénient, nous

(1) - Sauf, bien entendu, en ce qui concerne la puissance moyenne de l'émission laser, proportionnelle à la fréquence.

avons été amenés à utiliser des tubes simples, de grand diamètre ($\phi \simeq 16$ mm), munis d'étranglements qui retardent la migration des fractions de pellicule de Thulium vers les extrémités (Fig. 22).

Résultats -

Malgré ces difficultés nous avons pu obtenir 14 transitions laser dont les longueurs d'onde sont comprises entre $1,30\mu$ et $2,40\mu$. Pour 9 d'entre elles nous avons pu mesurer les longueurs d'onde à l'aide du grand spectromètre; pour les 5 autres, d'intensité trop faible ou instable, nous ne disposons que de la précision du monochromateur (Tableau 3).

Au Laboratoire Aimé Cotton le spectre infrarouge du Thulium a été étudié du point de vue expérimental par J.L. VERGES et G. GUELACHVILI, à l'aide du spectromètre SISAM. Ils ont analysé le spectre en émission spontanée de $0,85\mu$ à $2,5\mu$ et établi une liste de longueurs d'onde mesurées de façon précise [27]. Cette liste nous a permis d'identifier 11 des 14 transitions laser observées. Pour les autres, la précision insuffisante laisse place à plusieurs classifications possibles. Indépendamment de cette identification, nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas de raies du gaz porteur en utilisant successivement le Néon, l'Hélium et l'Argon. Toutes les raies ont été obtenues avec au moins 2 de ces 3 gaz.

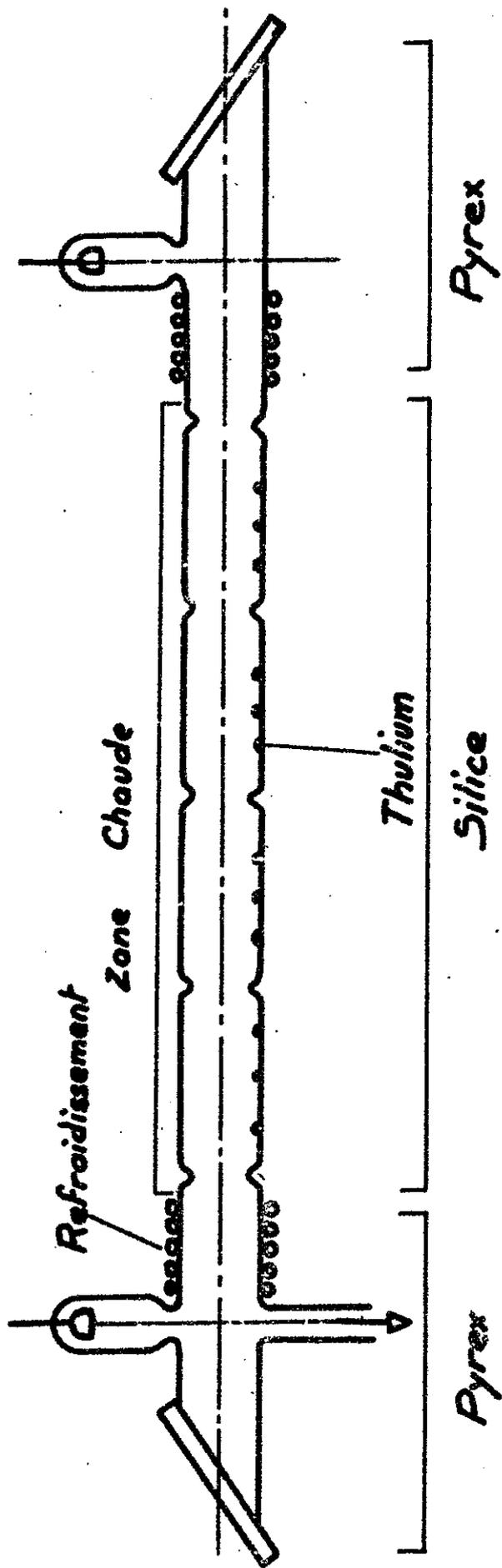


Fig.22 Tube utilisé dans l'étude des terres rares

λ air observée (Å)	λ air mesurée (Å) Réf. [27]	Supérieurs J	Niveaux- Réf. [27] Inférieurs J	Configurations - Réf. [30][31]	Intensités à 900°C
13040 ± 50	?				faible
13100 ± 3	13100,58	22902 13/2 →	15271 15/2	$f^{12}ps^2 + f^{13}ds \rightarrow f^{12}ds^2$	faible
13380 ± 3	13380,08	22743 13/2 →	15271 15/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{12}ds^2$	forte
14340 ± 3	14339,73	22559 11/2 →	15588 11/2	$f^{13}ds + f^{12}ps^2 \rightarrow f^{12}ds^2$	faible
14485 ± 3	14485,09	26368 11/2 →	19466 13/2	$f^{13}ds + f^{12}ps^2 \rightarrow f^{12}ds^2$	moyenne
14996 ± 3	14995,09	25520 11/2 →	18853 11/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{12}ds^2 + f^{13}sp$	forte
16379 ± 3	16379,14	24957 11/2 →	18853 11/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{13}sp + f^{12}ds^2$	forte
16750 ± 50	16754,04	24957 11/2 →	18990 11/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{13}sp$	forte
17320 ± 3	17319,02	25520 11/2 →	19748 9/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{13}sp$	moyenne
19584 ± 3	19584,43	22559 11/2 →	17454 13/2	$f^{13}ds + f^{12}ps^2 \rightarrow f^{12}ds^2$	très forte
19730 ± 50	?				très faible
19942 ± 3	19941,60	22468 11/2 →	17454 13/2	$f^{13}ds + f^{12}ps^2 \rightarrow f^{12}ds^2$	moyenne
21070 ± 50	?				très faible
23850 ± 50	23845,15	23941 9/2 →	19748 9/2	$f^{13}ds \rightarrow f^{13}sp$	moyenne

TABEAU 3 - Raies laser observées dans la vapeur de Thulium

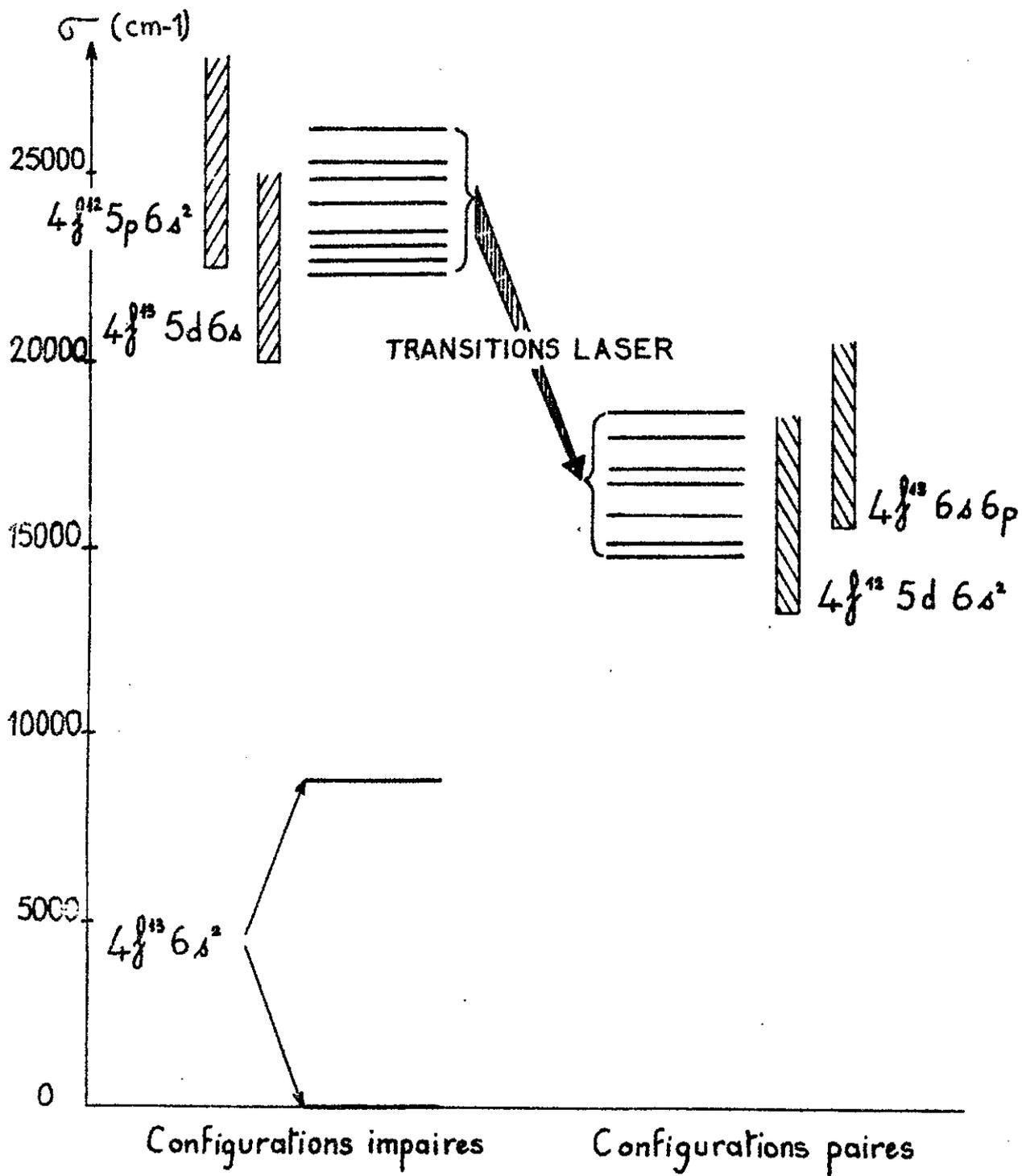
La classification du spectre du Thulium, entreprise par P. CAMUS au Laboratoire Aimé Cotton montre que les configurations mises en jeu sont $4f^{12}6p6s^2$ et $4f^{13}5d6s$ pour les niveaux laser supérieurs, $4f^{13}6s6p$ et $4f^{12}5d6s^2$ pour les niveaux laser inférieurs. La figure 23 montre l'aspect général du diagramme d'énergie des niveaux du Thulium I.

On peut remarquer que toutes les transitions identifiées appartiennent au spectre de l'atome neutre. Les niveaux inférieurs, sauf un ($19748 \text{ cm}^{-1} J=9/2$), sont métastables. La règle de sélection sur J interdit, à partir de ces niveaux, toute transition radiative dipolaire électrique vers les deux seuls niveaux possibles : $8771 \text{ cm}^{-1} J=5/2$ et niveau fondamental $J=7/2$ de la configuration fondamentale $4f^{13}6s^2$.

b/ YTTERBIUM .

Conditions de fonctionnement.

Pour cette étude nous avons utilisé de l'Ytterbium métallique pur à 99,9%. Nous avons observé un effet laser dès 420°C (soit $1,5 \cdot 10^{-4}$ torr [47]), sur deux transitions : $\lambda=1,65\mu$ et $\lambda=1,98\mu$. D'autres raies apparaissent à des températures légèrement supérieures, mais toutes peuvent être obtenues, avec une intensité suffisante, à une température de l'ordre de 600°C et pour des impulsions de l'ordre de 300 A d'intensité de crête. Pour certaines transitions (notamment $\lambda=4,80\mu$)



- Fig.23- Diagramme d'énergie des niveaux du Thulium I

il est possible de travailler avec des impulsions nettement moins intenses, jusqu'à 100 A crête. Ceci demande une pression de vapeur au moins égale à $5 \cdot 10^{-3}$ torr environ (soit 520°C).

A ces températures relativement faibles de fonctionnement, nous n'avons pas constaté de réaction chimique entre les vapeurs de silice et d'Ytterbium. De plus le dépôt d'Ytterbium qui a lieu à chaque refroidissement adhère fortement à la paroi. La durée de vie du tube laser, qui n'est alors limitée que par la diffusion, devient assez importante (plusieurs dizaines d'heures pour environ 1 gramme d'Ytterbium).

Résultats -

Nous avons finalement obtenu 10 transitions laser infrarouges ($1,03\mu \leq \lambda \leq 4,80\mu$). Nous avons pu effectuer la mesure des longueurs d'onde au grand spectromètre pour l'ensemble de ces raies (tableau 4).

Pour identifier ces transitions nous disposions d'une liste de niveaux du spectre I établie par W.F.MEGGERS [48]. A l'aide d'un programme de différences (Programme TRI) mis au point au Laboratoire par J.BAUCHE et A. CARLIER nous avons calculé les longueurs d'onde de toutes les transitions possibles entre 1μ et 10μ en tenant compte de la règle de parité et de la règle sur les nombres quantiques J.

Ceci a permis l'identification de 8 des 10 transitions. Les deux autres ($\lambda=1,65\mu$ et $\lambda=2,43\mu$) appartiennent au spectre d'étincelle; nous avons pu les identifier à des transitions déjà observées en émission spontanée et classées [49].

λ_{air} observée (Å)	λ_{air} calculée	Spectre	Niveaux-configurations	températ. minimum (°C)	Intensité à 550°C	Remarques
10321,7±0,5	10321,70	I	27677 J=2 → 17992 J=1 f ¹⁴ ds → f ¹⁴ sp	520	faible	
12547 ± 1	12547,92	I	27677 J=2 → 19710 J=2 f ¹⁴ ds → f ¹⁴ sp	520	faible	
14280 ± 2	14279,75	I	35197 J=2 → 28196 J=2 f ¹³ ps ² ? → f ¹³ ds ²	430	forte	
16498 ± 2	16498,42	II	30392 J=3/2 → 24332 J=5/2 f ¹⁴ p → f ¹⁴ d	420	très forte	superradiante gain: 37 dB/m
17454 ± 2	17454,43	I	38422 J=1 → 32694 J=1 ? → f ¹⁴ 6s7s	440	moyenne	
19829 ± 2	19829,72	I	24752 J=2 → 19710 J=2 f ¹⁴ ds → f ¹⁴ sp	420	forte	avec He seulement superradiante
20036 ± 2	20036,30	I	35197 J=2 → 30207 J=3 f ¹³ ps ² ? → f ¹³ ds ²	480	moyenne	
21181 ± 2	21181,20	I	37414 J=1 → 32695 J=1 f ¹³ ds ² ? → f ¹⁴ 6s7s	440	moyenne	
24377 ± 3	24377,26	II	27061 J=1/2 → 22960 J=3/2 f ¹⁴ p → f ¹⁴ d	440	très forte	superradiante
48011 ± 4	48008,89	I	25271 J=3 → 23188 J=2 f ¹⁴ ds → f ¹³ ds ²	480	moyenne	superradiante

TABLEAU 4 - Raies laser observées dans la vapeur d'Ytterbium

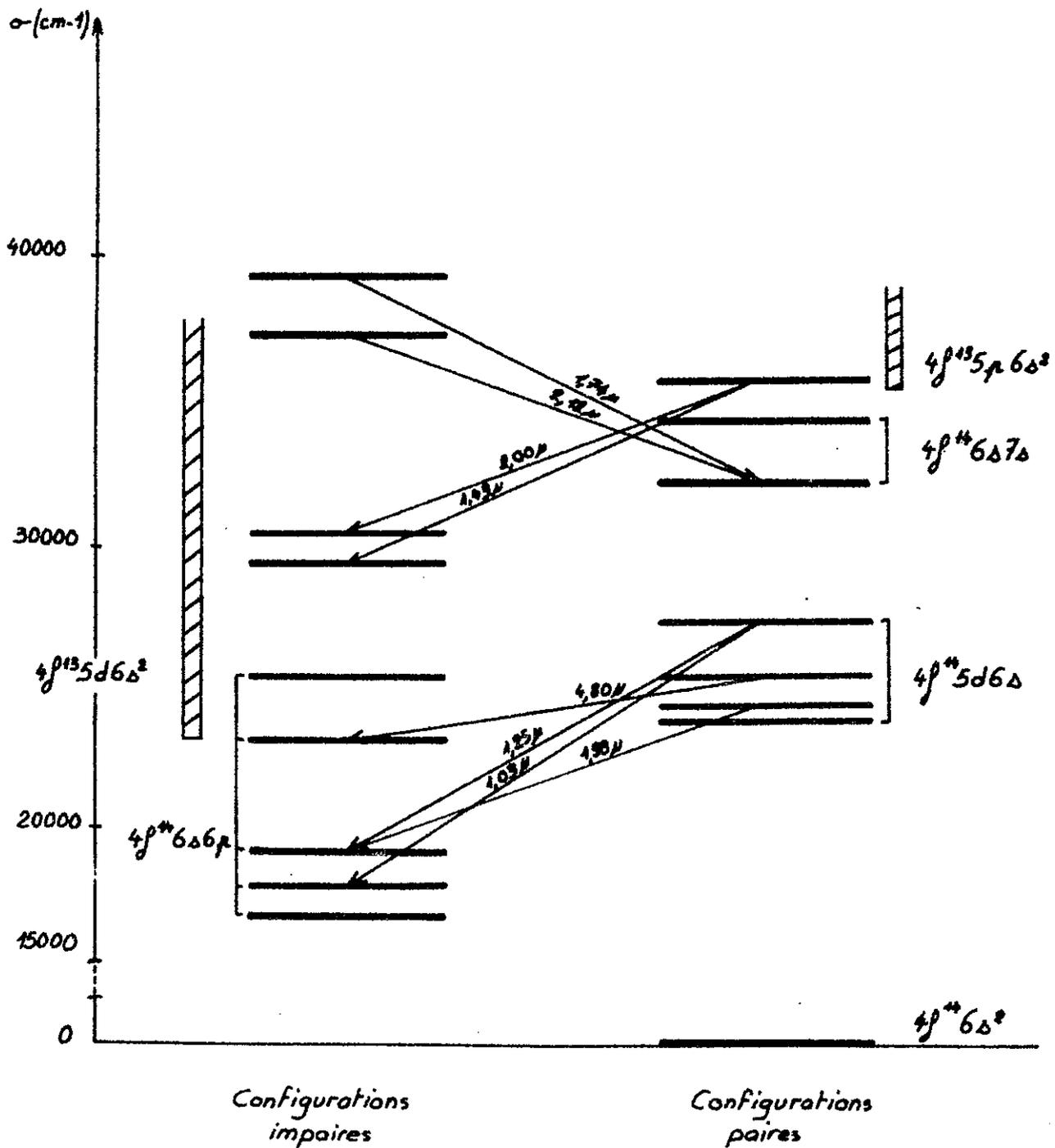


Fig. 24 Diagramme d'énergie des niveaux de l'Ytterbium I - Transitions laser observées

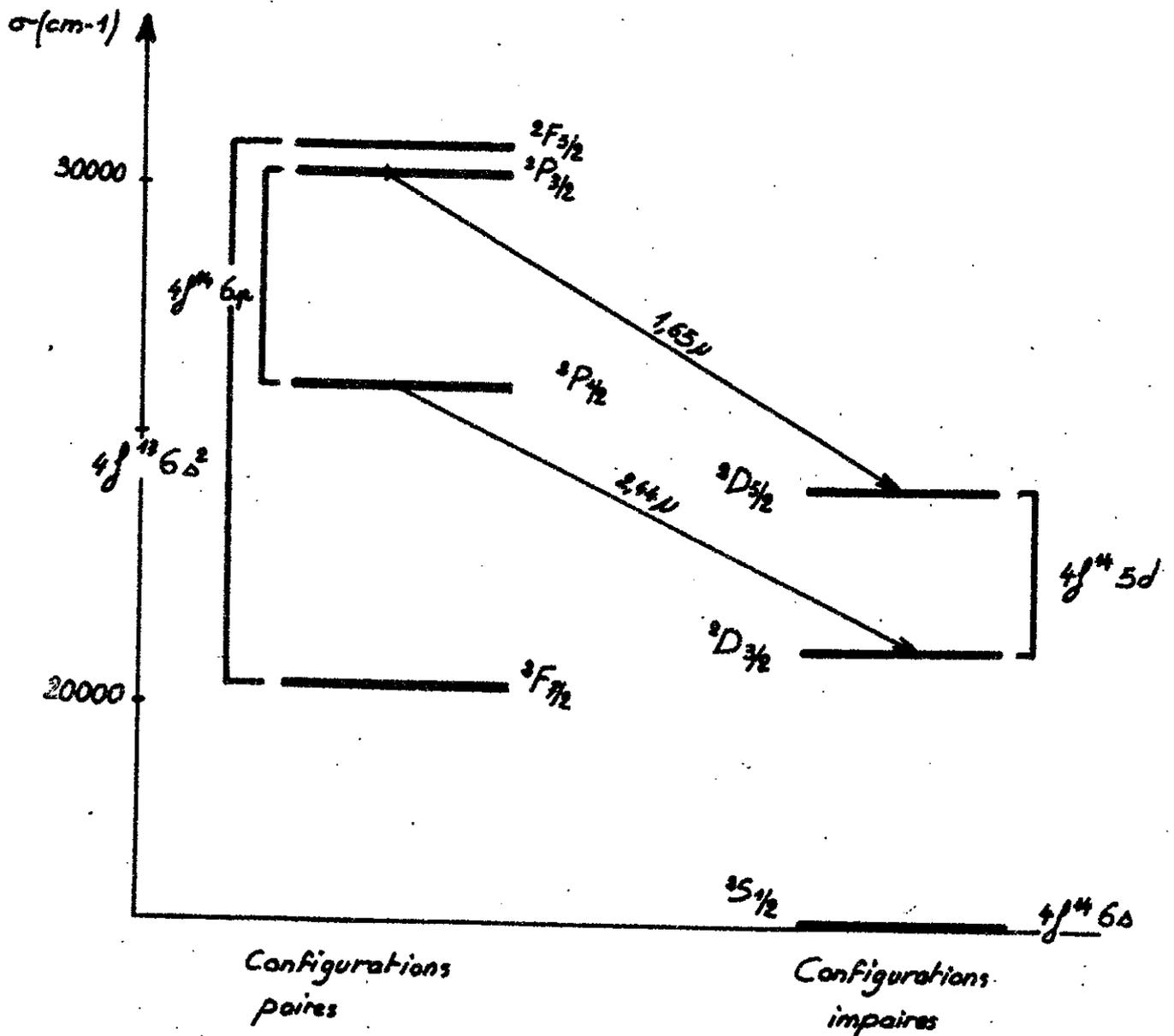


Fig.25 Diagramme d'énergie des niveaux de l'Ytterbium II. Transitions laser observées

Nous avons obtenu ces raies avec au moins deux gaz porteurs sauf l'une d'entre elles : $\lambda=1,98\mu$ qui donne lieu à un effet laser seulement en présence d'Hélium. Ce n'est cependant pas une raie de ce gaz car la mesure de sa longueur d'onde l'identifie bien à une raie de l'Ytterbium I et ne correspond à aucune raie connue d'Hélium. De plus l'examen de son profil à l'aide de l'étalon Fabry-Pérot donne une largeur qui serait beaucoup trop faible pour une raie de l'Hélium ($\delta\sigma_{\text{mes}}=7,3\text{mK}$; à comparer à la largeur Doppler d'une raie d'Hélium $\delta\sigma_{\text{D}}=5,1\text{mK}$ et à celle d'une raie d'Ytterbium $\delta\sigma_{\text{D}}'=7,7\text{mK}$ calculées dans les mêmes conditions). Enfin l'émission laser disparaît dès que la température devient inférieure à 420°C .

On peut remarquer que les 4 raies les plus intenses ($\lambda_1=1,65\mu$, $\lambda_2=1,98\mu$, $\lambda_3=2,44\mu$ et $\lambda_4=4,80\mu$) correspondent à des transitions dont les niveaux supérieurs sont fortement connectés au fondamental; pour trois d'entre elles, $\lambda_{2,3}$ et λ_4 , les niveaux inférieurs sont métastables. Nous avons obtenu ces 4 raies super-radiantes pour une température supérieure à 630°C (soit $5 \cdot 10^{-2}$ torr). Pour la transition $\lambda=1,65\mu$ nous avons pu déterminer le gain en mesurant le rapport entre l'intensité obtenue pour une longueur de tube (pas de miroir) et celle obtenue pour deux longueurs de tube (un seul miroir). Le calcul donne un gain de 37 dB/m . Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui trouvé par d'autres auteurs pour certaines transitions à haut gain dans les vapeurs métalliques (42 dB/m pour la raie $\lambda=5792\text{ \AA}$ du cuivre [22], 37 dB/m pour la raie $\lambda=5341\text{ \AA}$ du Manganèse [20]).

c/ SAMARIUM .

Conditions de fonctionnement.

Le Samarium présente des conditions de fonctionnement voisines de celles du Thulium. Une température minimum de 800°C (soit $3 \cdot 10^{-2}$ torr [47]) est nécessaire pour obtenir l'effet laser. La plupart des transitions sont observées pour une température de l'ordre de 850°C (soit 10^{-1} torr) et des impulsions de 400 A d'intensité de crête.

Nous avons retrouvé les mêmes difficultés de fonctionnement que dans le cas du Thulium. La durée de vie du tube est encore limitée soit par l'obstruction du tube, soit par réaction chimique entre la vapeur de Samarium et les divers produits de dégazage.

Résultats - Tentative d'identification des niveaux -

Nous avons observé 8 transitions laser de longueurs d'onde comprises entre 1,9 μ et 4,9 μ . Nous avons pu mesurer 7 de ces longueurs d'onde au grand spectromètre; la 8 ème ($\lambda=1,91\mu$) d'intensité trop instable n'a pu encore être mesurée avec précision (tableau 5).

Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus en émission spontanée par J. L. VERGES et C. MORILLON à l'aide des spectromètres SISAM et GIRARD [28]. Deux seulement des transitions laser ont pu être identifiées à des raies observées par ces auteurs: $\lambda=27000 \text{ \AA}$ et $\lambda=20482 \text{ \AA}$.

λ observée (Å)	λ air mesurée (Å) [28]	Classification [28]	Intensité
19120 ± 50			Faible
20482,5 ± 1	20483,55		Faible
29663 ± 2			très forte
27000 ± 2	26998,70	32567,76 → 28864,89 4f ⁶ 6s7s (°F7) → 4f ⁵ 5d6p + 4f ⁵ 5d ² 6s (°I6)	très forte
34654 ± 2			moyenne
35361 ± 2			forte
41368 ± 2			moyenne
48656 ± 3			forte

- Tableau 5- Raies Laser observées dans la vapeur de Samarium

La classification du spectre du Samarium effectuée au Laboratoire Aimé Cotton par J. BLAISE et M.G. SCHWEIGHOFER [28] et par A. CARLIER [51] nous a fourni les niveaux correspondant à la seule transition $\lambda = 27000 \text{ \AA}$ du Samarium I. L'autre transition, très faible en émission spontanée n'est pas classée.

De même l'examen d'une liste des transitions possibles à partir des niveaux actuellement connus du Samarium I et II ne nous a pas donné de renseignements supplémentaires; il semble donc que les niveaux mis en jeu par les 7 transitions non identifiées soient nouveaux.

Pour tenter leur détermination nous avons utilisé la propriété suivante: la plupart des raies laser sont connectées à une ou plusieurs raies visibles. Les intensités de celles-ci doivent donc être perturbées selon que l'effet laser a lieu ou non. Parmi les 4 cas de figure possibles, deux sont intéressants: dans le premier (figure 26a) la raie visible a pour niveau supérieur le niveau inférieur de la transition laser. L'émission visible doit augmenter d'intensité lorsque l'effet laser se produit. Dans le second (figure 26b) la raie visible a le même niveau supérieur que la raie laser et dans ce cas on doit observer une diminution de l'intensité de l'émission visible lorsque l'effet laser se produit.

Pour mettre en évidence ces propriétés et les appliquer au cas du Samarium nous avons utilisé le montage schématisé par la figure 28. L'un des miroirs opaques de la cavité est remplacé par un miroir à couches multidiélectriques, bon réflecteur pour la raie laser infrarouge étudiée, mais transparent pour le visible. Le faisceau visible ainsi recueilli est analysé par un spectrographe à prismes. Pendant

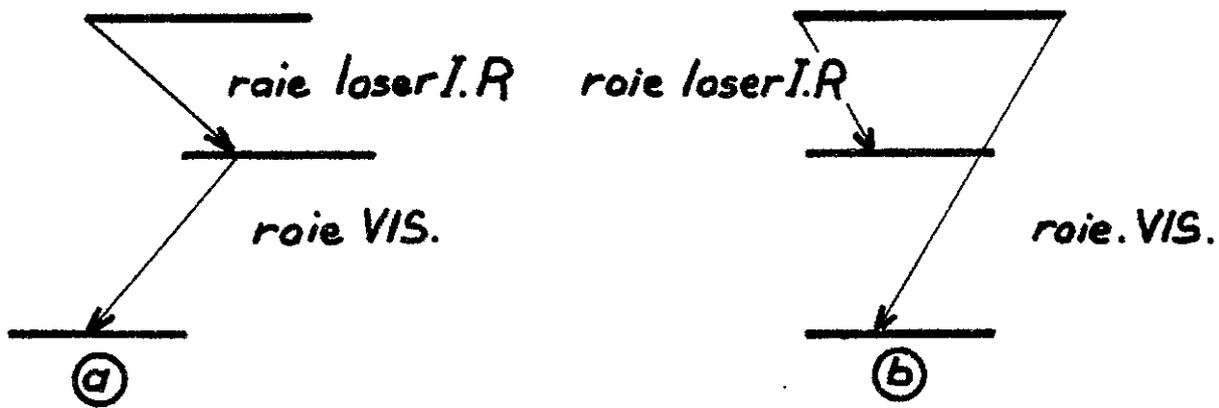


Fig. 26

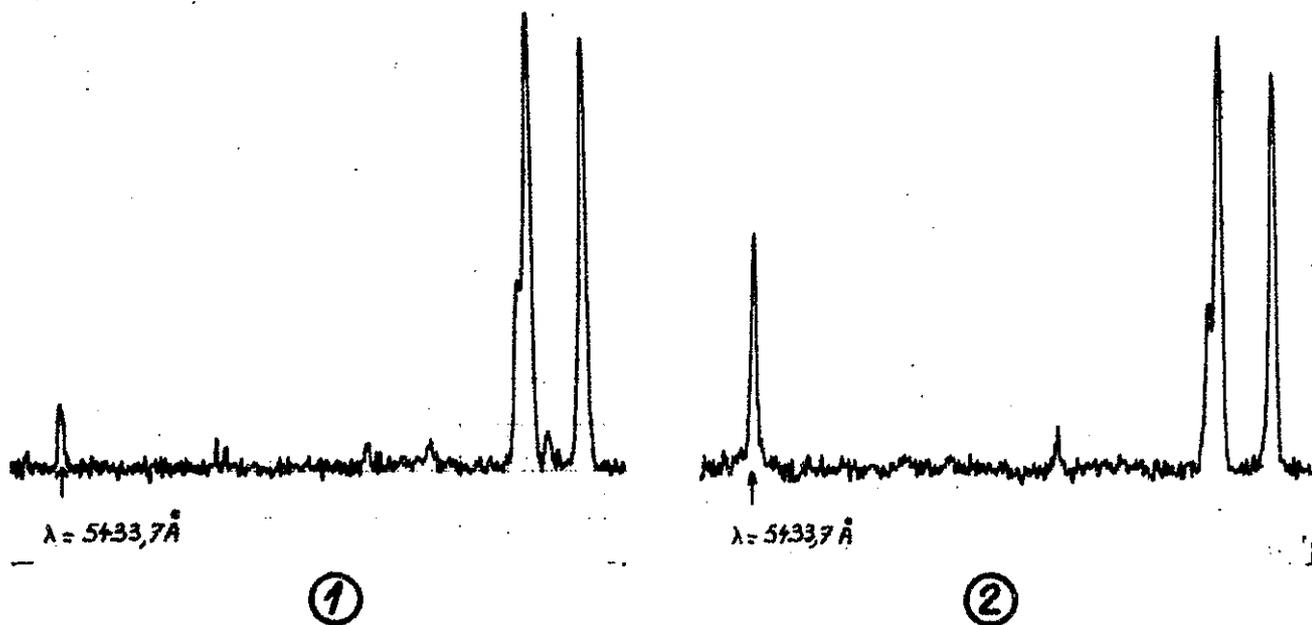
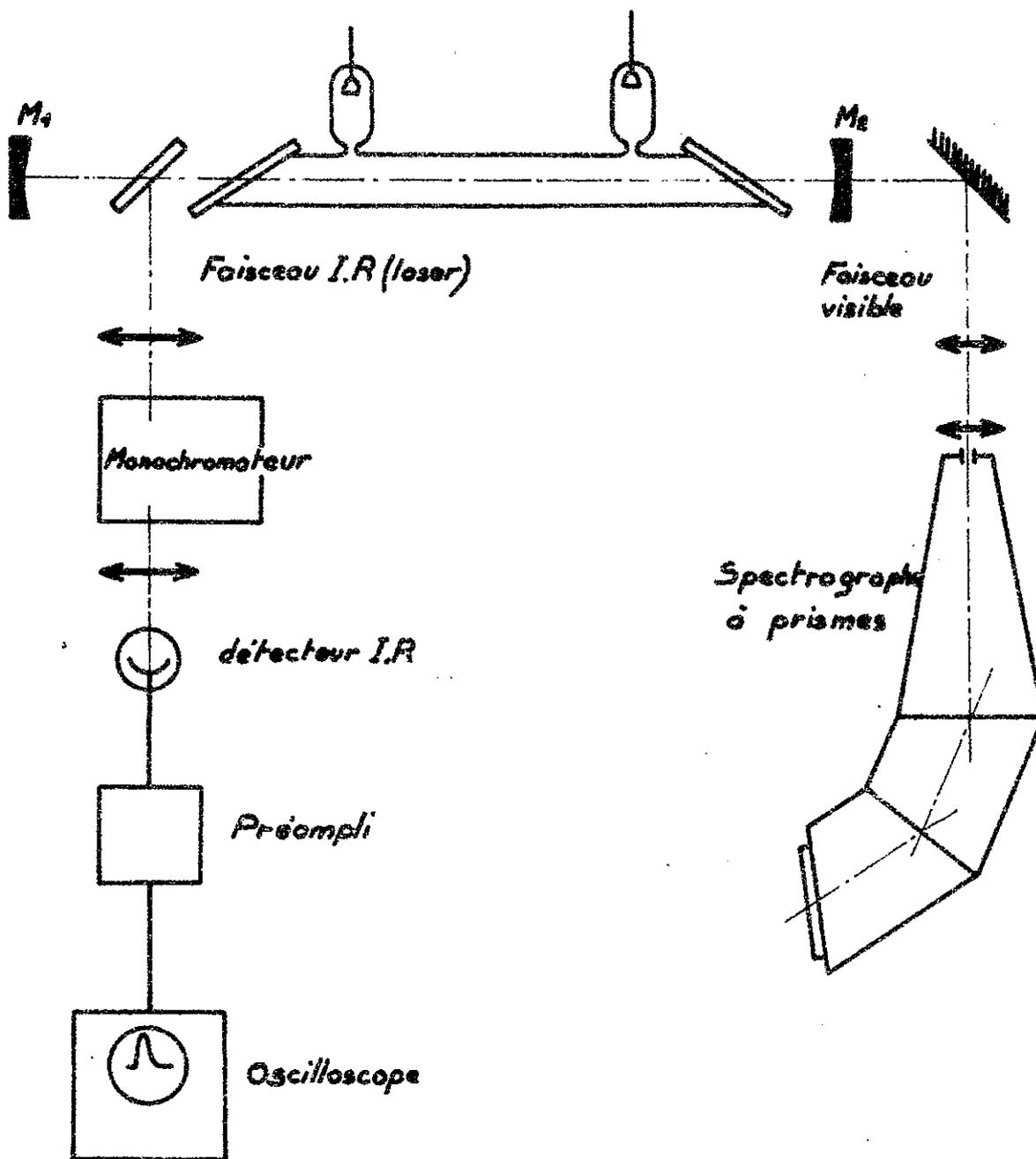


Fig. 27 Variations dans l'intensité de la raie 5433 \AA du néon

- ① avec effet laser sur $\lambda = 3,39 \mu$
- ② sans effet laser sur $\lambda = 3,39 \mu$



M_1 : Miroir opaque bon réflecteur pour l'infrarouge
 M_2 : Miroir transparent pour le visible, bon réflecteur pour l'infrarouge

Fig.28 Montage utilisé dans l'étude des interactions raies visibles - raies laser

la prise des clichés on contrôle l'effet laser en prélevant une partie de l'énergie à l'aide d'une lame de fluorine à 45° de l'axe de la cavité.

Nous avons d'abord essayé ce montage en décharge continue en utilisant la raie laser $\lambda=3,39\mu$ du Néon, connectée à la raie visible $\lambda=5433 \text{ \AA}$. Ces deux raies ont même niveau supérieur. Nous avons effectivement enregistré une augmentation de l'intensité sur la raie visible lorsque l'on empêche l'émission laser (fig. 27-1 et 2-).

Nous l'avons ensuite essayé en décharge par impulsions dans la vapeur d'Ytterbium. La raie laser choisie était $\lambda=2,12\mu$ dont le niveau inférieur est aussi le niveau supérieur de trois raies visibles d'intensité moyenne ($\lambda_1=7699 \text{ \AA}$, $\lambda_2=6799 \text{ \AA}$ et $\lambda_3=6489 \text{ \AA}$) [50]. L'effet observé, du reste très faible, a montré une variation de l'intensité dans le sens opposé à celui attendu.

Ce résultat ne remet pas en cause la classification de la raie laser. Il montre que la méthode, qui convient bien au cas d'une émission continue de lumière, est mal adaptée au cas d'une émission par impulsions: le bref effet laser modifie très peu l'intensité moyenne des raies visibles intéressées, seule grandeur enregistrée par la plaque photographique. L'emploi d'un récepteur rapide (photomultiplicateur) associé à un oscilloscope devrait pallier cet inconvénient en permettant une analyse "dans le temps" des phénomènes. Il semble donc que la méthode doive être modifiée avant d'être appliquée au cas du Samarium, dont la richesse du spectre visible constitue, pour cette étude, un élément défavorable.

d/ EUROPIUM .

Conditions de fonctionnement.

L'Europium est, avec l'Ytterbium, la terre rare la plus facile à vaporiser. La température minimum pour obtenir un effet laser n'est que de 550°C (soit 2.10^{-3} torr [47]). A cette température la durée de fonctionnement n'est limitée que par la diffusion de la vapeur d'Europium vers les extrémités froides du tube.

Nous avons utilisé des impulsions d'intensité voisine de celles déjà utilisées avec les autres terres rares.

Résultats -

A la température de 550°C une seule raie apparait ($\lambda=1,76\mu$). A partir de 600°C nous avons observé 5 autres transitions de longueurs d'onde comprises entre 2,58 μ et 5,95 μ . Nous avons exploré le spectre jusqu'à une température de 700°C mais aucune autre transition n'a pu être observée.

La mesure précise des longueurs d'onde a été effectuée pour 5 des 6 transitions (la 6ème se trouve en effet hors de la région spectrale balayée par le grand spectromètre). Le spectre de l'Europium, étudié en particulier par W. ALBERTSON puis par H.N. RUSSEL et A.S. KING, est bien connu [52] [53]. A partir d'une liste des niveaux du spectre I, le programme TRI nous a permis de calculer toutes les transitions possibles entre 1 μ et 10 μ . Nous avons pu alors identifier les

six transitions laser obtenues (tableau 6).

L'examen des niveaux mis en jeu appelle quelques remarques (figure 29) :

Les niveaux supérieurs de 4 des transitions observées sont fortement connectés au fondamental (niveaux $21761 \text{ cm}^{-1} J=9/2$, $21605 \text{ cm}^{-1} J=7/2$ et $21444 \text{ cm}^{-1} J=5/2$). Le niveau inférieur de la plus intense d'entre elles ($\lambda=1,76\mu$) est métastable ($16079 \text{ cm}^{-1} J=11/2$).

Les raies $\lambda=2,58\mu$ et $\lambda=2,72\mu$ aboutissent à des niveaux qui peuvent donner lieu à des transitions dipolaires électriques avec le niveau fondamental. Pour ces deux raies l'inversion de population est favorisée par un effet de cascade. Leurs niveaux supérieurs sont aussi les niveaux inférieurs des trois raies laser $\lambda_1=4,33\mu$, $\lambda_2=5,06\mu$ et $\lambda_3=5,95\mu$.

3/ ETUDE A HAUTE RESOLUTION DE LA STRUCTURE DES RAIES

L'étude de la structure hyperfine ou du déplacement isotopique présente un grand intérêt spectroscopique non seulement parce qu'elle contribue grandement à la classification des raies, mais aussi parce qu'elle donne accès à des grandeurs relatives au noyau atomique.

En ce qui concerne les vapeurs métalliques, quelques études à haute résolution, utilisant comme source des laser excités en impulsions et comme analyseur un Fabry-Pérot extérieur à la cavité, ont déjà été effectuées par d'autres auteurs. B.D. HOPKINS et G.R. FOWLES, notamment, ont mesuré pour une raie du Cadmium II, $\lambda=4416 \overset{\circ}{\text{A}}$, les écarts entre les

λ air observée (Å)	λ air calculée (Å)	Classification [52]	Intensités à 550°C
17596 ± 1	17596,19	$21761 J = \frac{9}{2} \rightarrow 16079 J = \frac{11}{2}$ $4f^7 6s 6p \rightarrow 4f^7 6s 5d$	très forte
$25809 \pm 1,5$	25811,09	$19763 J = \frac{5}{2} \rightarrow 15890 J = \frac{5}{2}$ $4f^7 6s 5d \rightarrow 4f^7 6s 6p$	moyenne
27174 ± 2	27174,23	$19631 J = \frac{9}{2} \rightarrow 15952 J = \frac{7}{2}$ $4f^7 6s 5d \rightarrow 4f^7 6s 6p$	forte
43320 ± 50	43202,15	$21761 J = \frac{9}{2} \rightarrow 19447 J = \frac{11}{2}$ $4f^7 6s 6p \rightarrow 4f^7 6s 5d$	Faible
50646 ± 3	50647,09	$21605 J = \frac{7}{2} \rightarrow 19631 J = \frac{9}{2}$ $4f^7 6s 6p \rightarrow 4f^7 6s 5d$	moyenne
59479 ± 4	59479,20	$21444 J = \frac{5}{2} \rightarrow 19763 J = \frac{5}{2}$ $4f^7 6s 6p \rightarrow 4f^7 6s 5d$	très faible

.Tableau 6. Transitions laser observées dans la vapeur de l'Europium

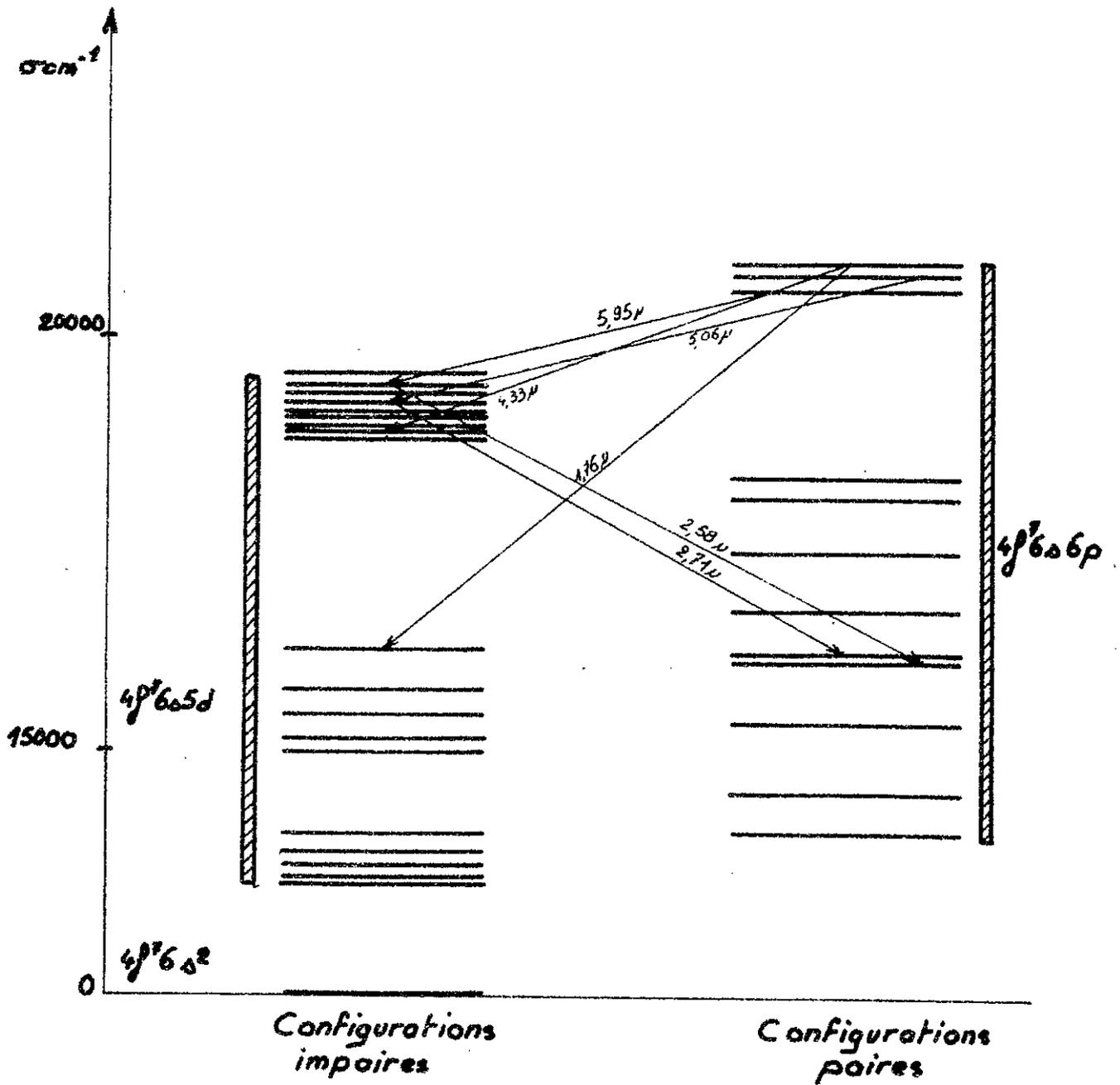


Fig.29 Diagramme des niveaux d'énergie les plus profonds de l'Europium I
Transitions laser observées

isotopes 112, 114 et 116 [54]. W.T. SILFVAST et G.R. FOWLES ont obtenu un effet laser sur 6 composantes hyperfines de la raie $\lambda=5341 \text{ \AA}$ du Manganèse (Spin $I=5/2$) [55] .

a/ Déplacement isotopique dans l'Ytterbium .

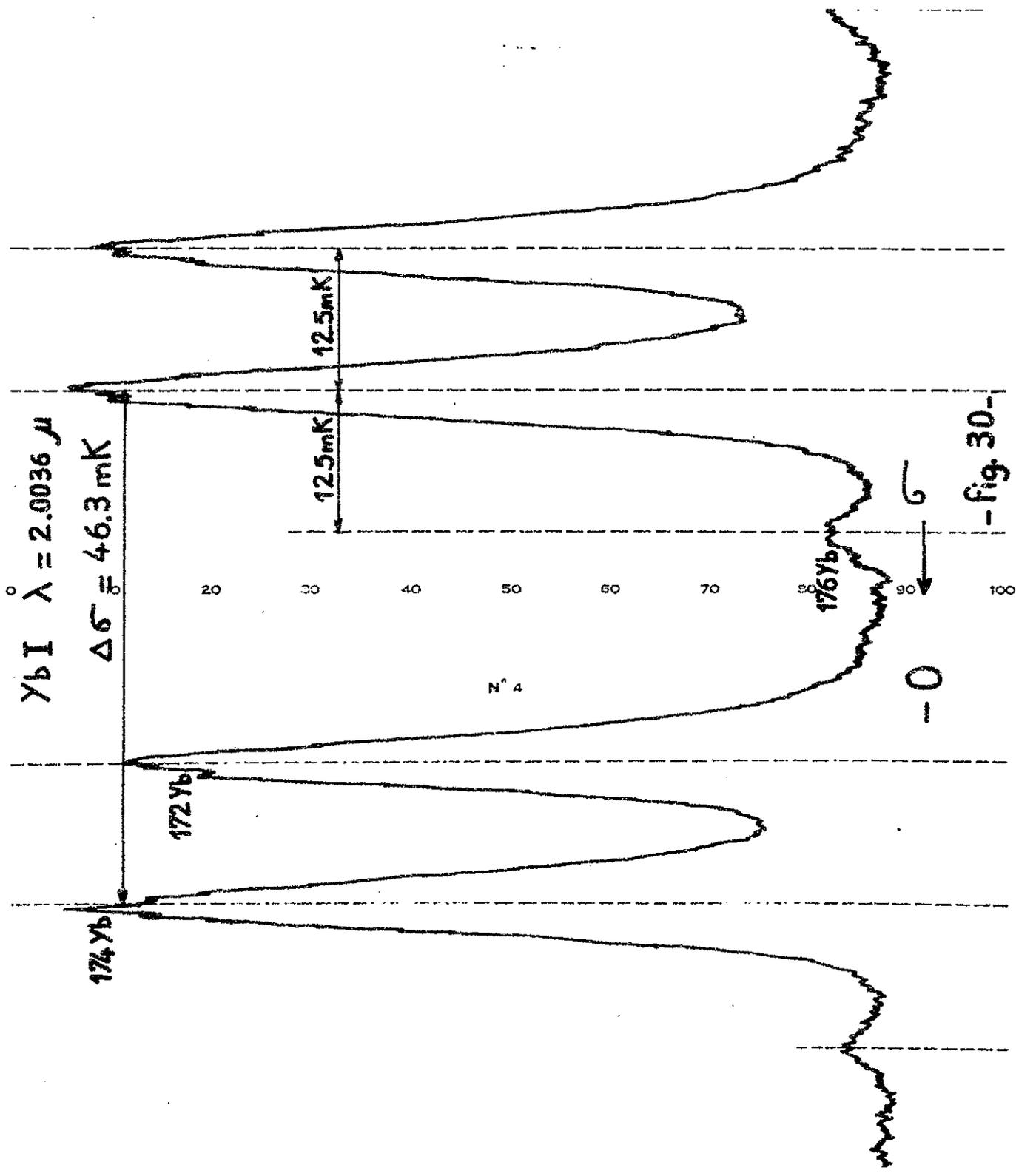
Pour cette étude, de même que pour la recherche des raies laser et pour la mesure de leurs longueurs d'onde, nous n'avons disposé que des mélanges isotopiques naturels. Le tableau 8 donne les abondances relatives des différents isotopes pour les 4 terres rares étudiées.

L'Ytterbium (7 isotopes) se prête assez bien à une analyse du déplacement isotopique. Il contient 2 isotopes pairs (174 et 172) d'abondance supérieure à 20 % qui doivent donner lieu facilement à un effet laser simultané. Un 3^{ème} isotope (176), en abondance non négligeable (13%), est susceptible de produire également une émission laser, du moins pour les raies les plus intenses. Finalement on peut donc s'attendre à des structures assez simples (2 ou 3 composantes). Le Samarium présente un mélange isotopique assez analogue, mais son étude présente de sérieuses difficultés dues à un temps de fonctionnement assez faible.

Notre étude a porté sur 8 raies de l'Ytterbium. Les figures 30 et 31 montrent l'aspect des enregistrements obtenus. La plupart d'entre eux comportent trois composantes, qu'il est raisonnable d'attribuer aux isotopes 174 (32%), 172 (22%) et 176 (13%) dans l'ordre des intensités décroissantes.

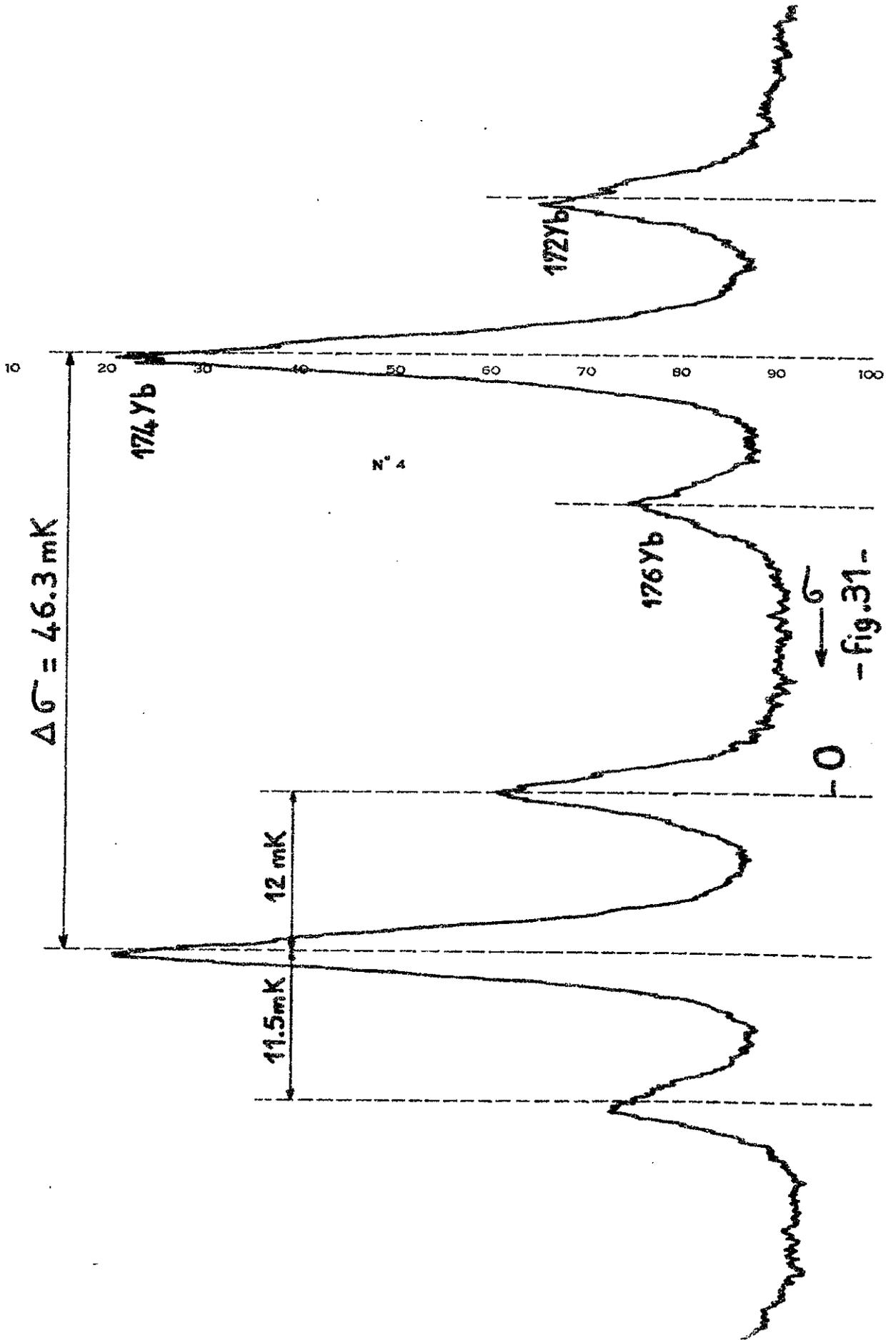
	Abondances (%)	I
Tm	169 (100)	$\frac{1}{2}$
Yb	168(0,14) - 170(3) - 172(22) - 174(32) - 176(13) 171(14,4) - 173(16)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Sm	144(3) - 148(11) - 150(7,4) - 152(26,7) - 154(23) 147(15) - 149(14)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Eu	151(48) - 153(52)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

- Tableau 7- Abondances des isotopes naturels



-fig. 30-

$\text{Yb II } \lambda = 2.4377 \mu$



- fig. 31 -

Pour 7 de ces transitions nous avons pu mesurer l'écart 174-172. Les déplacements isotopiques mesurés, qui sont vraisemblablement dus à un effet de volume, varient, selon la transition, de 12 à 75 mK. Pour les écarts 176-174 nos mesures n'ont porté que sur 5 raies. En effet la composante la plus faible (γ_b 176) n'apparaît pas pour les transitions $\lambda=1,43\mu$ et $\lambda=1,98\mu$. Pour cette dernière, du reste, aucune structure n'a pu être mise en évidence. (Tabl. 8)

Ces premières mesures ne permettent pas de tirer des conclusions générales. Le nombre de raies analysées est encore trop faible et la précision des mesures est insuffisante. De plus ces résultats n'ont pu être reliés de façon précise à ceux obtenus sur quelques raies visibles par d'autres auteurs, notamment par Yu. CHAIKO [56] et A.F. GOLOVIN et A.R. STRIGANOF [57]. Le fort déplacement isotopique négatif de la raie $\lambda=4,80\mu$ ($4f^{14}5d6s \longrightarrow 4f^{13}5d6s^2$), est vraisemblablement dû à la présence de 2 électrons s dans la configuration du niveau inférieur pour 1 électron s seulement dans la configuration du niveau supérieur.

Les deux transitions $\lambda=1,65\mu$ et $\lambda=2,44\mu$, qui mettent en jeu les mêmes configurations ($4f^{14}5d \longrightarrow 4f^{14}6p$) présentent des déplacements isotopiques voisins. Ceci est en accord avec la règle du déplacement isotopique unique pour les niveaux d'une même configuration, règle valable pour les configurations peu mélangées (c'est le cas surtout des éléments lourds à spectres simples). La même remarque s'applique aux transitions $\lambda=2,00\mu$ et $\lambda=1,43\mu$ (configuration $4f^{13}6p6s^2 \longrightarrow 4f^{13}5d6s^2$) qui ont, de plus, le même niveau supérieur ($35197 \text{ cm}^{-1} \quad J=2$).

$\lambda_{\text{air}} (\text{\AA})$	$\Delta\sigma (176-174) \text{ mK}$	$\Delta\sigma (174-172) \text{ mK}$
14280		$\sim +15$
16498	$+15 \pm 0,5$	$+14 \pm 0,5$
17454	$+17 \pm 0,5$	$+17,5 \pm 0,5$
19829	Aucune structure observée	
20036	$\sim +12,5$	$+12,5 \pm 0,5$
24377	$+11,5 \pm 0,5$	$+12 \pm 0,5$
48011	-72 ± 1	-75 ± 1

-Tableau 8 - Déplacement isotopique pour 6 raies de l'Ytterbium

b/ Structure hyperfine d'une raie du Thulium .

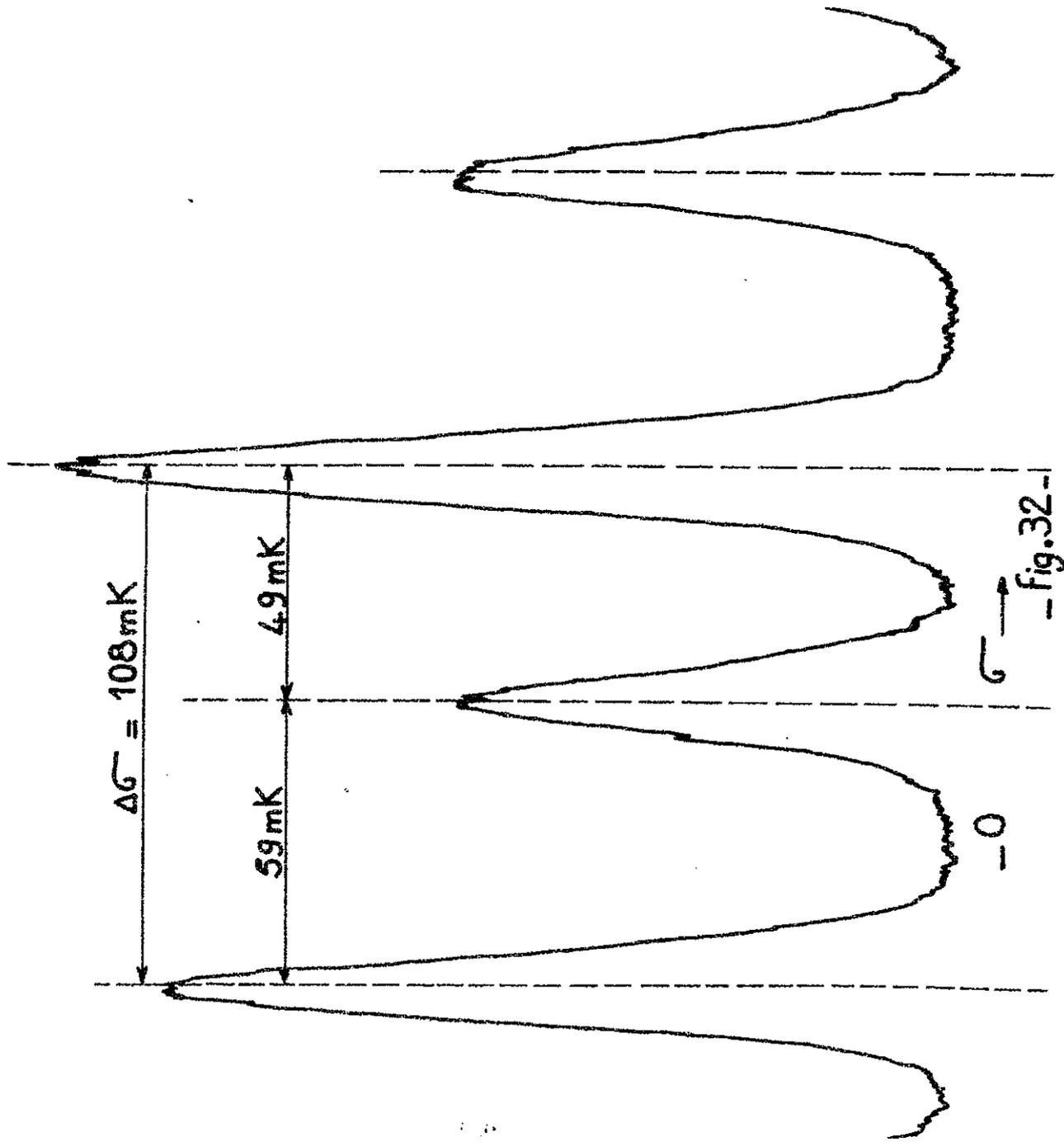
Parmi les quatre terres rares étudiées, le Thulium, qui ne comporte qu'un seul isotope, impair et de spin $1/2$, est le cas le plus simple pour une étude de structure hyperfine. Cependant, cette étude est rendue très difficile étant donnée la faible "durée de vie" d'un tube laser à vapeur de Thulium. C'est pourquoi elle n'a été entreprise que récemment. Elle n'a porté, jusqu'ici, que sur la seule transition $\lambda=1,50\mu$.

Pour cette transition $\Delta J = 0$ ($J_1=J_2=11/2$). La structure hyperfine doit comporter 4 composantes, 2 intenses correspondant au saut $\Delta F=0$ et 2 faibles correspondant au saut $\Delta F=\pm 1$.

La figure 32 reproduit l'enregistrement obtenu : seules y apparaissent les deux composantes les plus intenses; le rapport des intensités (1,55) est du reste très différent du rapport théorique (1,18).

Prochainement nous comptons étendre cette étude à l'ensemble des raies laser observées dans le Thulium. Nous essaierons de les relier aux résultats obtenus dans le visible par R. VETTER [58] et à ceux obtenus dans l'infrarouge par J. L. VERGES à l'aide du Spectromètre SISAM.

TmI $\lambda = 1.4995 \mu$
25520 J = $\frac{1}{2}$ \rightarrow 18853 J = $\frac{1}{2}$



-fig.32-

C O N C L U S I O N

L'ensemble de cette étude a montré la possibilité d'obtenir des raies laser dans les vapeurs de terres rares, en utilisant une méthode d'excitation par impulsions. Cette méthode nécessite un appareillage d'une relative complexité, due à la nature même de l'excitation, mais permet de travailler avec des signaux de grande intensité et un bon rapport signal/bruit. Nous avons finalement obtenu 38 transitions laser infrarouges. Nous avons mesuré les longueurs d'onde de 31 d'entre elles et nous avons pu en identifier 28. Enfin nous avons étudié le déplacement isotopique de 8 raies d'Ytterbium et ébauché une étude de structure hyperfine dans le Thulium.

L'extension naturelle de cette étude concerne d'abord la recherche de nouvelles raies. Plusieurs voies peuvent être envisagées. D'une part l'emploi d'isotopes enrichis augmenterait sans doute beaucoup la possibilité d'obtenir un effet laser sur un plus grand nombre de raies. D'autre part des procédés différents d'excitation peuvent être employés: excitation haute-fréquence, superposition d'une décharge continue aux impulsions et même courant continu seul.

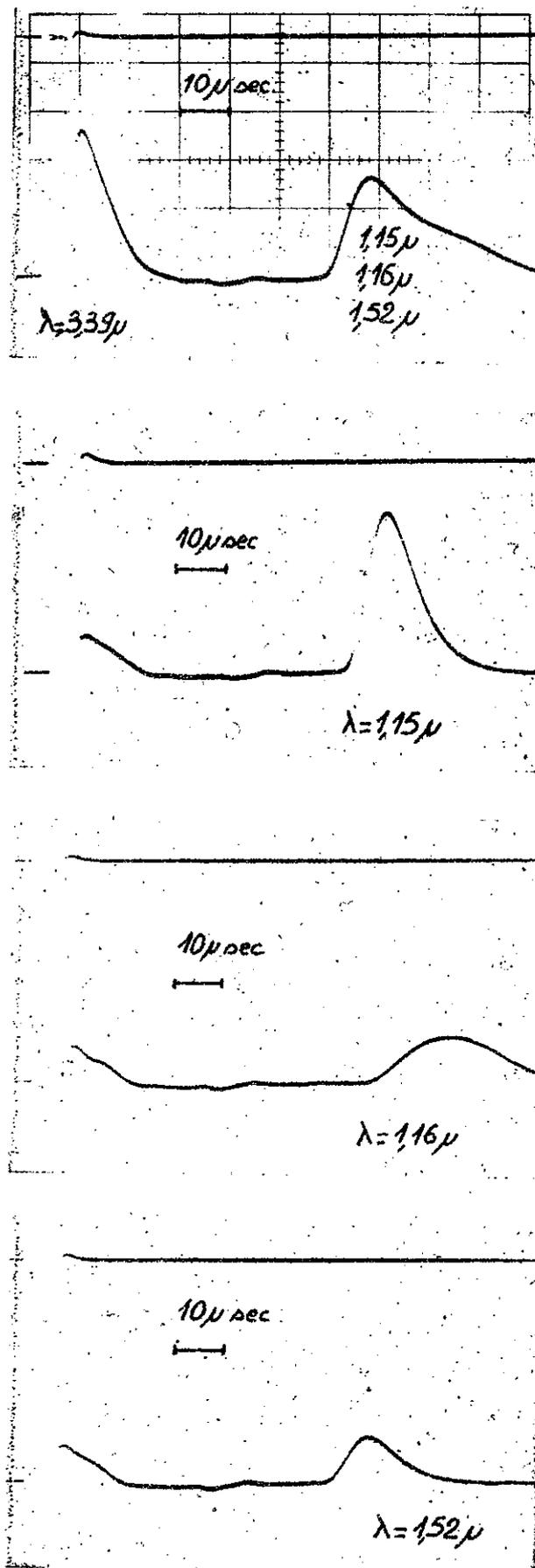
Du point de vue du déplacement isotopique, nous comptons reprendre l'étude déjà entreprise sur l'Ytterbium. Une précision accrue dans les mesures permettra d'obtenir des valeurs significatives pour le déplacement isotopique relatif.

En ce qui concerne la structure hyperfine, il serait d'un grand intérêt d'obtenir un effet laser sur toutes les composantes d'une transition. Dans ce but nous envisageons de remplacer l'un des miroirs de la cavité par un interféromètre d'un type particulier (sélecteur de fréquences) [59]. Sa mise au point est actuellement étudiée au Laboratoire par S. LIBERMAN.

Enfin l'emploi d'un appareillage thermique plus complexe (four haute-fréquence), devrait permettre l'étude des terres rares plus difficiles à vaporiser, dans la mesure où il résoudra en même temps le problème de l'attaque des parois.

Un autre type d'extension possible nous a été suggéré par un résultat récent que nous avons obtenu en excitant par impulsions un mélange Hélium-Néon. Dans des conditions bien précises de pression et d'excitation électrique, nous avons obtenu simultanément 4 raies du Néon: $\lambda=3,3913\mu$ $\lambda=1,1523\mu$ $\lambda=1,1614\mu$ et $\lambda=1,5231\mu$. L'examen à l'oscilloscope du signal montre que l'effet laser, qui se produit immédiatement après le début de l'impulsion électrique pour la raie $\lambda=3,39\mu$, se produit avec un retard d'environ $50\mu\text{sec}$ pour les trois autres raies (figure 33). Dans d'autres conditions d'excitation nous avons observé ce phénomène sur la raie $3,39\mu$ seule: un premier effet laser a lieu immédiatement après le début de l'impulsion électrique; il est de très courte durée (5 à $10\mu\text{sec}$). Un second effet laser d'une durée plus grande ($30\mu\text{sec}$) se produit $80\mu\text{sec}$ environ après le premier effet.

Fig.33 Emissions laser retardées sur les raies $\lambda = 1,15\mu$
 $\lambda = 1,16\mu$
 $\lambda = 1,52\mu$
 du néon



Ces deux exemples, qui mettent en évidence l'existence de deux mécanismes d'excitation de nature différente, montrent l'intérêt d'une analyse temporelle de l'émission laser en impulsions. Dans les vapeurs de terres rares, nous n'avons pas encore entrepris d'analyse temporelle des signaux laser; les phénomènes, qui semblent très rapides, nécessitent un appareillage électronique spécial.

C'est également dans cette voie que nous comptons poursuivre notre étude.

Je remercie vivement MM. les Professeurs P. JACQUINOT et R. CHABBAL qui m'ont accueilli au Laboratoire Aimé Cotton et m'ont apporté leur soutien constant.

Monsieur le Professeur J. BROCHARD m'a dirigé dans ces recherches ; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses conseils et appuis qu'il m'a apportés tout au long de cette étude.

Monsieur A. KASTLER, Directeur de Recherche, mon parrain au C.N.R.S., voudra bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Que MM. S. LIBERMAN et R. VETTER trouvent ici mes remerciements pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades chercheurs et techniciens, en particulier à MM. M. OPPENHEIMER, G. MICHEL, M. SEGUIN et G. GOLMAN dont l'aide a été indispensable pour mener à bien ce travail.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] P. CONNES Thèse Paris(1957); rev.d'Opt.38,157(1959)
Ibid.38,416(1959);Ibid. 39,402(1960)
- [2] J. L. VERGES Thèse Orsay (1969)
- [3] A. GIRARD Appl. Optics, 2, p.79 (1963)
- [4] J. CONNES Rev. d'Opt., 40 (1961)
- [5] J. CONNES et P. CONNES. J. Opt. Soc. Amer. 56, 896 (1966)
- [6] J. L. VERGES Spectrochimica Acta 24 B, 177 (1969)
- [7] C. E. MOORE Atomic Energy Levels NBS circular 467 (1947, 1952 et
1958)
- [8] J. B. GREEN et R. A. LORING. Phys. Rev. 90, 80 (1953)
- [9] G. R. FOWLES, W. T. SILFVAST, R. C. JENSEN IEEE J. of Quantum Electronics
QE1, 183 (1965)
- [10] C. E. WEBB IEEE J. of Quantum Electronics, QE4, 426 (1968)
- [11] W. E. BELL, A. L. BLOOM, J. P. GOLDSBOROUGH IEEE J. of Quantum
Electronics QE2, 154 (1966)
- [12] W. E. BELL, A. L. BLOOM IEEE J. of Quantum Electronics QE1, 400
(1965)
- [13] H. G. COOPER, P. K. CHEO IEEE J. of Quantum Electronics QE2,
785 (1966)
- [14] P. RABINOWITZ, S. JACOBS Quantum Electronics. 1. Columbia University
Press. New-York. 489 (1964)
- [15] A. A. ISAEV, P. I. ISHCENKO, G. G. PETRASH, JETP Letters, 6, 118,
(1967)

- [16] W.T. WALTER, N. SOLIMENE, M. PILTCH et G. GOULD. IEEE J. of Quantum Electronics, QE2, 474 (1966)
- [17] J.S. DEECH, J.H. SANDERS IEEE J. of Quantum Electronics QE4, 474 (1968)
- [18] G.R. FOWLES, W.T. SILFVAST. IEEE J. of Quantum Electronics QE1, 131 (1965)
- [19] W.T. SILFVAST, G.R. FOWLES, B.D. HOPKINS. App. Phys. Letters, 8, 318 (1966) et W.T. SILFVAST. App. Phys. Letters 13, 169 (1968)
- [20] M. PILTCH, W.T. WALTER, N. SOLIMENE, G. GOULD, W.R. BENNET Jr. App. Phys. Letters, 7, 309 (1965)
- [21] G.R. FOWLES, W.T. SILFVAST. App. Phys. Letters, 6, 236 (1965)
- [22] W.T. WALTER, M. PILTCH, N. SOLIMENE et G. GOULD, Bull. Am. Phys. Soc. 11, 113 (1966)
- [23] W.E. BELL, App. Phys. Letters, 4, 34 (1964)
- [24] K. BOCKASTEN, M. CARAVAGLIA, B.A. LENGYEL, T. LUNDHOLM. J. Opt. Soc. Amer. 55, 1051 (1965)
- [25] W.T. WALTER IEEE J. of Quantum Electronics, QE4, 355 (1968)
- [26] J.F. WYART Thèse 3^e cycle. Orsay (1968)
- [27] J.L. VERGES et P. CAMUS. Spectrochimica Acta (à paraître).
- [28] J. BLAISE, C. MORILLON, M.G. SCHWEIGHOFER et J.L. VERGES. Spectrochimica Acta (à paraître)
- [29] A. CARLIER, J. BLAISE. J. de Physique, 29, 729 (1968)
- [30] J. BLAISE et P. CAMUS. C.R. Acad. Sc., 260, 4693 (1965)

- [31] P. CAMUS. J. de Physique, 27,717(1966)
- [32] R. PAANANEN,C. L. TANG,H.STATZ, IEEE,51, (1963)
- [33] H.J. GERRITSEN,M.E. HELLER. Appl.Optics-suppl. on chemical laser
p.73 (1965)
- [34] A. JAVAN,E.A. BALLIK,W.L. BOND. J.Opti . Soc. . Amer. 52,
96(1962)
- [35] R.H. CORDOVER,P.A. BONCZYK,A.JAVAN, Phys.Rev.Letters,18,730(1967)
- [36] J.S. LEVINE,P.A. BONCZYK,A. JAVAN, Phys.Rev.Letters,22,267(1969)
- [37] M. DUPONT,B.DECOMPS, J. de Physique,29,181(1968).Ibid.29,443(1968)
- [38] S. LIBERMAN,J. BROCHARD,R. VETTER,Ph.CAHUZAC, Conference on the
Laser Measurements- Varsovie (1968)
- [39] J. BROCHARD et R. VETTER, J.de Physique, 28,C2 250 (1967)
- [40] R. VETTER C.R. Acad. Sc. 267, 1007 (1968)
- [41] J. BROCHARD,Ph.CAHUZAC et R. VETTER, C.R. Acad.Sc. 265, 467 (1967)
- [42] J. BROCHARD et S. LIBERMAN,C.R. Acad.Sc.260, 6827 (1965)
- [43] S. LIBERMAN, C.R. Acad.Sc.,261,2601 (1965) Ibid.,266,236 (1968)
- [44] M. PILTCH,G. GOULD, The Rev.of Sc. Instruments,37,925 (1966)
- [45] F. TROMBE,P.CARO,Melle M.BLAISE, Rev. Hautes Temp. et Réfrac.
2, 1 (1965)
- [46] G. GOULD, Appl.Optics suppl.on the Chemical laser, 59, (1965)
- [47] R.E. HONIG, Report RCA Laboratories (1962)
- [48] W.F. MEGGERS, Unpublished Material(1966)
- [49] W.F. MEGGERS, Physics and Chemistry,71,396 (1967)
- [50] Tables of Spectral lines intensities,NBS Monograph.32 Part I (1961)
- [51] A. CARRIER, Thèse 3^e cycle, Orsay (1967)

- [52] W. ALBERSON, Phys.Rev., 47, 370 (1935)
- [53] H.N. RUSSEL,A.S. KING, Astrophys. Journal,90,155(1939)
- [54] B.D. HOPKINS,G.R. FOWLES IEEE J. of Quantum Electronics,QE4,
1013 (1968)
- [55] W.T. SILFVAST,G.R. FOWLES, J.Opti. Soc. Amer., 56, 832
(1966)
- [56] Yu. CHAIKO, Optika i Spekroskopiya, 18,2,351 (1965)
- [57] A.F. GOLOVIN,A.R. STRIGANOV, Optics and Spectroscopy, 19,467(1965)
- [58] R. VETTER, Thèse 3^e cycle, Paris (1963)
- [59] R. DAMASCHINI, C.R. Acad.Sc.,268,1169 (1969)
-

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - MISE AU POINT DE LA METHODE DANS LA</u> <u>VAPEUR DE MANGANESE .</u>	
1/ <u>INTRODUCTION .</u>	5
2/ <u>DESCRIPTION DU MONTAGE .</u>	6
a/ Appareillage électrique	6
Description	6
Calcul des caractéristiques des impulsions	6
Valeurs numériques	7
Montage modifié	8
b/ Appareillage thermique et optique	9
Four	9
Tube	10
Dispositif optique	11
3/ <u>RESULTATS ET LIMITATIONS DU SYSTEME</u>	12
a/ Résultats	12
b/ Limitations du système	14
<u>CHAPITRE II - ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL APPLIQUE</u> <u>AUX VAPEURS DE TERRES RARES .</u>	
1/ <u>INTRODUCTION .</u>	17
2/ <u>APPAREILLAGE ELECTRONIQUE .</u>	18

a/ Description - Déclenchement des impulsions.	18
b/ Détection synchrone	18
3/ <u>APPAREILLAGÉ THERMIQUE</u> .	21
a/ Fours	21
b/ Tubes	23
4/ <u>DISPOSITIF OPTIQUE</u> .	24
a/ Cavité	24
b/ Spectromètres	25
c/ Etalon de Fabry-Perot	26
 <u>CHAPITRE III - EMISSION LASER DANS LES VAPEURS DE TERRES RARES</u> .	
1/ <u>INTRODUCTION</u> .	28
2/ <u>MESURE DES LONGUEURS D'ONDE - IDENTIFICATION DES TRANSITIONS</u> .	29
a/ Thulium	29
Conditions de fonctionnement	29
Résultats	31
b/ Ytterbium	32
Conditions de fonctionnement	32
Résultats	33
c/ Samarium	35
Conditions de fonctionnement	35
Résultats - Tentative d'identification des niveaux	35

d/ Europium	38
Conditions de fonctionnement	38
Résultats	38
3/ <u>ETUDE A HAUTE RESOLUTION DE LA STRUCTURE DES RAIES</u>	39
a/ Déplacement isotopique dans l'Ytterbium.	40
b/ Structure hyperfine d'une raie du Thulium.	42
<u>CONCLUSION</u> .	43
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .	46

