

N° d'ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Mohamed MILADI

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

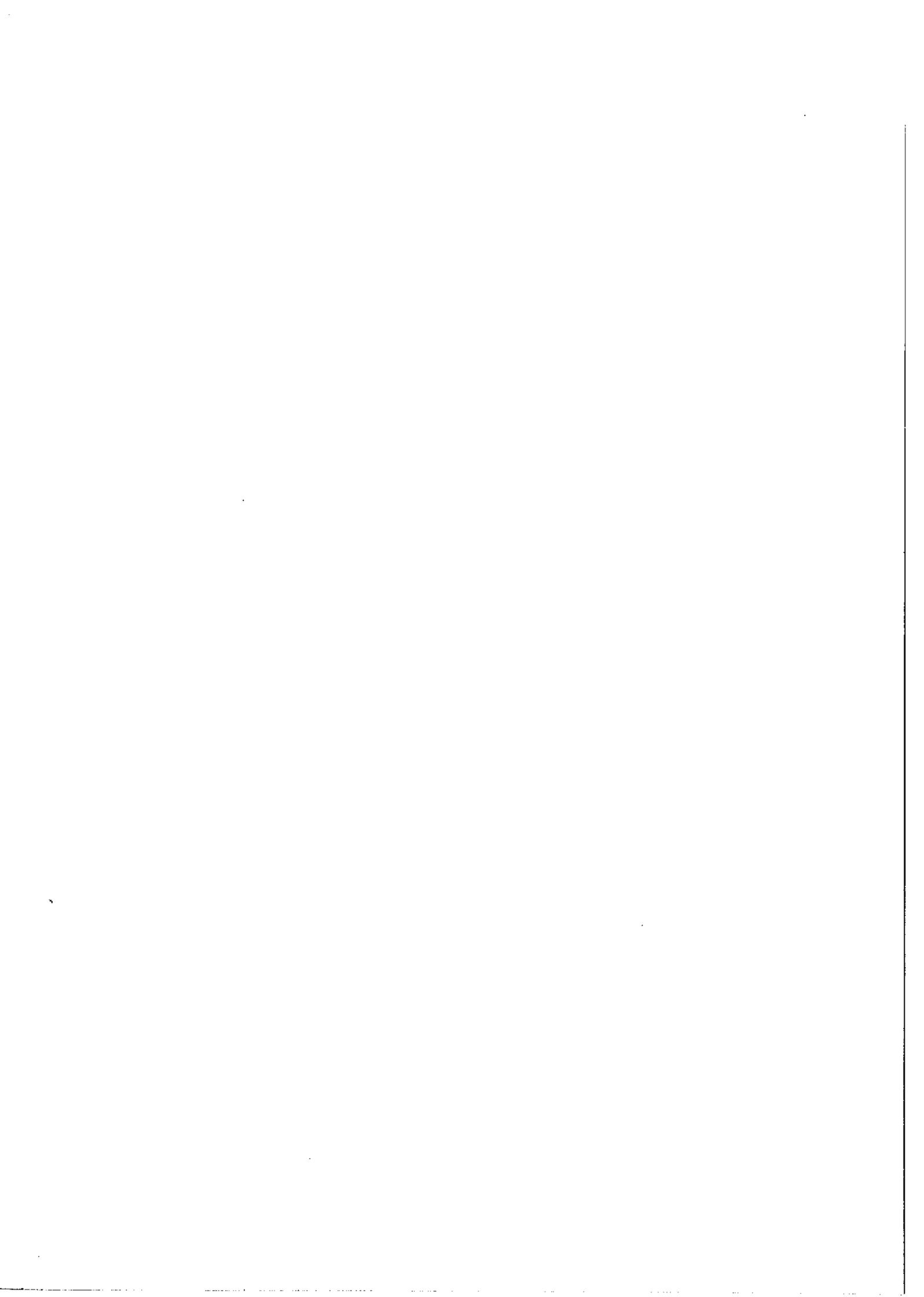
SPECIALITE

SPECTRONOMIE

Sujet : ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE RELATIF
DANS LE SPECTRE D'ARC DU TUNGSTENE.

SOUTENUE LE 30 Juin 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT	:	Président
MM. H.H. STROKE ...	}	Examineurs
T. BEN MENA		
R.J. CHAMPEAU ...		



Ce travail a été effectué au Laboratoire Aimé Cotton.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jacquinet, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire.

Que Monsieur Gerstenkorn, sous la direction duquel ces recherches ont été réalisées, trouve ici toute ma reconnaissance pour ses encouragements et ses conseils.

Monsieur Champeau a eu l'idée de ce travail qu'il a suivi de très près et m'a constamment aidé de ses conseils. Je lui adresse mes remerciements très sincères.

Je remercie également Monsieur Bauche pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'aide dont j'ai bénéficié.

Monsieur Luc a eu l'obligeance de m'aider à utiliser ses programmes de calcul. Qu'il trouve ici tous mes remerciements.

Je remercie tous les techniciens et chercheurs du Laboratoire Aimé Cotton, ainsi que l'ensemble du personnel du centre de calcul de la Faculté d'Orsay.

Il m'est impossible de nommer ici toutes les personnes qui ont facilité ce travail. Je les prie de croire à ma profonde reconnaissance.

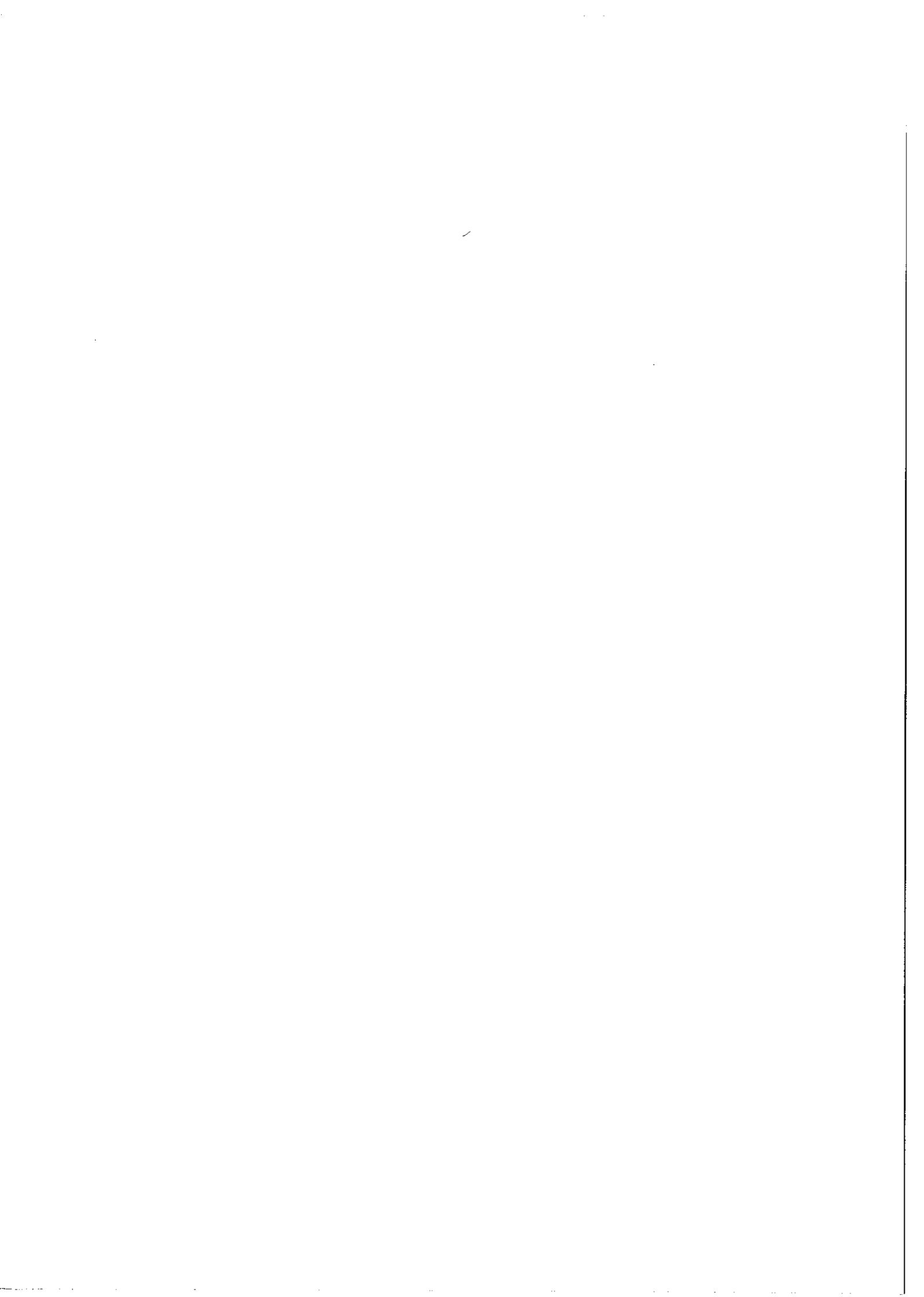


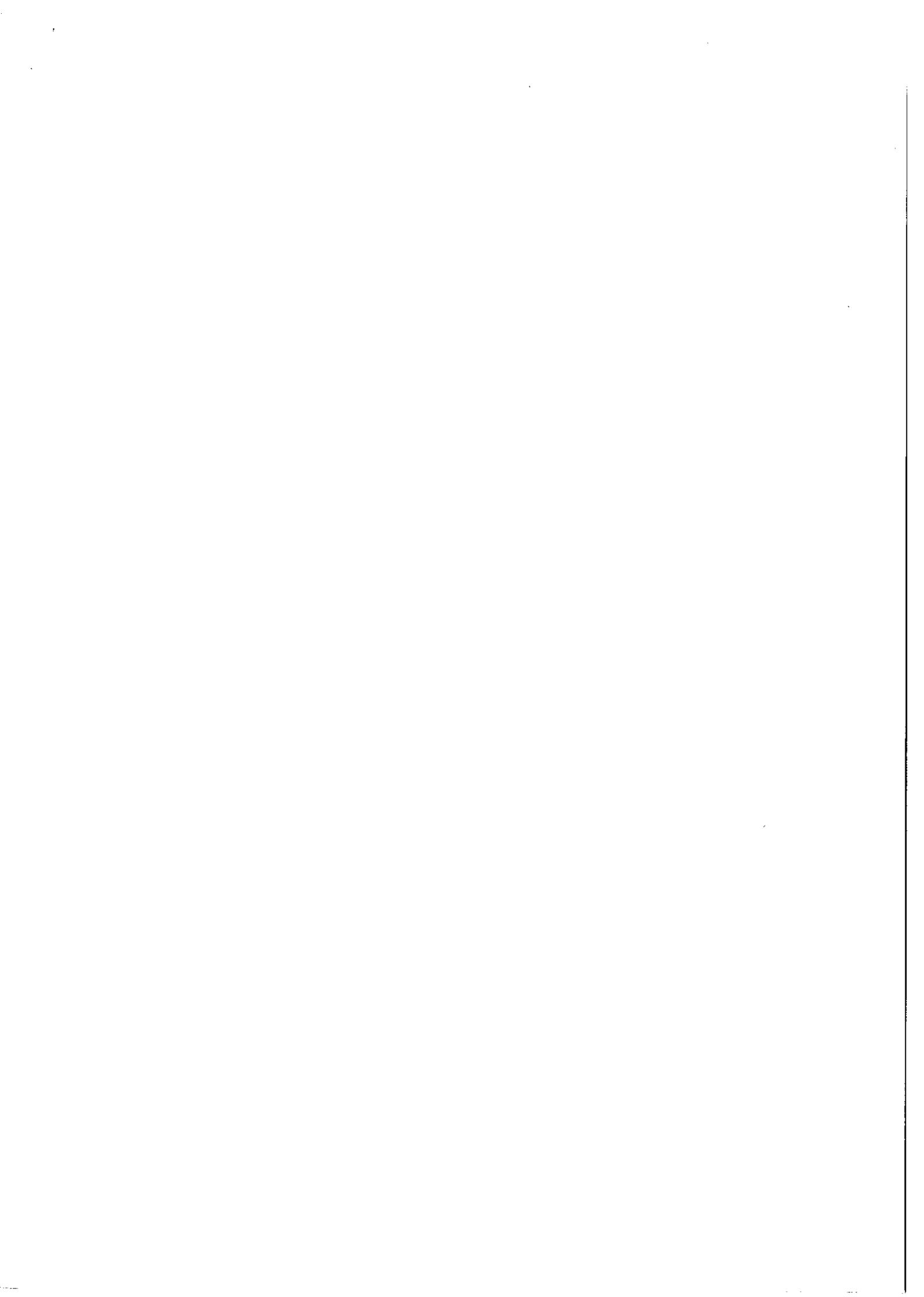
TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
Chapitre 1: THEORIE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE	3
A - Effet de masse.	4
A-1 Effet de masse normal.	5
A-2 Effet spécifique de masse.	5
B - Effet de volume.	7
B-1 Effet de volume pour un électron.	7
B-1-a. Expression de l'effet de volume pour un électron.	8
B-2 Déplacement isotopique d'un niveau.	9
B-2-a. Constance du déplacement isotopique à l'intérieur d'une configuration.	9
B-2-b. Invariance du déplacement isotopique relatif.	10
B-2-c. Effet d'écran.	11
B-3-a. Constante de déplacement isotopique expérimentale.	12
B-3-b. Constante de déplacement isotopique théorique C_{th} .	13
B-3-c. Coefficients de déformation.	13
Chapitre 2: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	15
A - Dispositifs expérimentaux.	15
A-1. Introduction.	15

A-2. Le spectromètre.	15
A-3. La source.	17
B - Procédés d'enregistrements et causes d'erreurs.	18
B-1. Exploration du spectre. Erreur due à la linéarité.	18
B-2. Erreurs dues au prémonochromateur.	21
B-3. Erreurs dues à la source.	22
C - Dépouillement des enregistrements.	23
C-1. Choix de la technique de dépouillement.	23
C-2. Les composantes isotopiques sont très bien résolues.	25
C-3. Les composantes utiles ne sont pas résolues ou sont mal résolues.	28
C-4. Compensation globale des défauts de linéarité de la fuite utilisée.	29

Chapitre 3: ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE RELATIF DU TUNGSTENE.	33
A - Introduction.	33
B - Résultats expérimentaux.	38
B-1. Choix des raies.	38
B-2. Analyse des enregistrements.	39
B-3. Analyse des résultats.	49
B-3-a. Déplacement isotopique relatif.	49
B-3-b. Diagramme de King. Constante quadriisotopique.	51
B-3-c. Relations entre les effets de masse et entre les effets de volumes des raies.	57

B-4. Discussion.	60
B-4-a. Comparaison des effets de masse et des effets de volume des transitions étudiées.	60
B-4-b. Inversion du phénomène d' "odd-even staggering".	63
B-4-c. Comparaison de la méthode optique avec les méthodes des rayons X muoniques et électroniques.	65
B-5. Effet d'écran.	67
B-6. Effet de déformation.	71
CONCLUSION.	75
REFERENCES.	77



INTRODUCTION

Depuis la découverte de la variation du déplacement isotopique relatif dans le spectre du Samarium, l'étude du déplacement de masse est devenue un centre d'intérêt. Il est apparu que, même dans les éléments lourds, la contribution du déplacement spécifique de masse ne pourrait pas être négligée a priori; elle peut être appréciable dans certains types de transitions. Cette effet "parasite" (l'effet de masse spécifique) interdit la mesure expérimentale directe de l'effet de volume.

Cependant, à la suite de travaux tant théoriques qu'expérimentaux, on est parvenu à dégager des règles semi-empiriques qui ne permettent pas encore d'obtenir des valeurs quantitatives précises des effets de masses spécifiques, mais qui conduisent néanmoins à prévoir l'ordre de grandeur de ces effets dans les transitions optiques. Il est ainsi possible, à l'heure actuelle, par un choix judicieux des transitions, d'étudier celles qui présentent a priori un effet de masse spécifique négligeable (inférieur à 1 ou 2 mK, par exemple) et d'en déduire d'une part les effets spécifiques des autres transitions et, d'autre part, de donner une valeur correcte du déplacement isotopique relatif gouvernant les effets de volume.

Le présent travail est une contribution à l'établissement des données très précises concernant le déplacement isotopique dans le

spectre d'arc du tungstène (isotopes dont les nombres de masse respectifs sont: 180, 182, 183, 184 et 186). Ces données ont pu être obtenues grâce aux qualités du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique, à l'utilisation des échantillons comportant des isotopes fortement enrichis et aux dépouillements systématiques des structures enregistrées à l'aide d'un ordinateur (UNIVAC 1108).

Nous rappelons brièvement dans le premier chapitre les résultats théoriques indispensables; au second chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales; et enfin, nous consacrons le troisième chapitre à l'exposé des résultats obtenus et à leur interprétation.

Chapitre I

THEORIE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

Les raies spectrales des différents isotopes d'un même élément sont généralement déplacées les unes par rapport aux autres. Ce phénomène appelé "déplacement isotopique" a deux origines: il provient de la différence des masses des isotopes (effet de masse) et de la différence de repartition de charge nucléaire (effet de volume).

Le premier effet prédomine dans le début du système périodique (jusqu'à $Z \simeq 30$), le deuxième effet est prépondérant à partir de $Z \simeq 58$. (Ce)

L'étude du déplacement isotopique fournit des renseignements à la fois atomiques (configurations électroniques) et nucléaires:

- elle peut servir à la classification des spectres au même titre que l'effet Zeeman et la structure hyperfine;
- elle donne accès aux paramètres qui décrivent la forme et la dimension du noyau.

Ce dernier aspect est manifestement très intéressant, mais seul l'effet de volume fait intervenir les paramètres qui décrivent la répartition de charge nucléaire. La détermination de l'effet de volume, même dans le cas des éléments lourds, se heurte à des difficultés du fait que l'effet de masse accompagne toujours l'effet de volume.

Pour pouvoir y accéder on cherche à éliminer l'effet de masse par des évaluations théoriques ou semi-empiriques.

Les théories du déplacement isotopique ont été développées dans plusieurs thèses et articles; nous allons simplement rappeler, dans ce qui suit, l'essentiel des résultats théoriques obtenus.

A - Effet de masse.

Si on abandonne l'hypothèse de l'atome de masse infinie, il apparaît dans l'hamiltonien de l'atome réel un terme perturbateur:

$$\frac{1}{2M} \left(\sum_i \vec{P}_i \right)^2$$

(où P_i est la quantité de mouvement de l'électron i et M la masse de l'atome).

Cet hamiltonien perturbateur peut s'écrire sous la forme suivante:

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

Le premier terme de cette expression représente le déplacement de masse normal, appelé encore déplacement de Bohr; le deuxième terme représente le déplacement spécifique de masse.

A - 1 - Effet de masse normal.

Cet effet est très facile à calculer. En effet, soit H_0 l'hamiltonien de l'atome infiniment lourd, et E_0 l'énergie d'un niveau de cet atome, le calcul montre que la solution exacte de l'hamiltonien $H = H_0 + \frac{1}{2M} \sum_i P_i^2$ revient à remplacer la masse de l'électron m par la masse réduite μ dans l'expression de E_0 .

(La masse réduite est définie par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$)

On en déduit le déplacement isotopique normal pour un terme spectral

$$\delta T_n = - \frac{m}{M} T_0$$

soit rapporté à un couple d'isotopes de nombre de masse A_i et A_j

$$(\delta T_n)_{ij} = \frac{1}{1836} \frac{A_i - A_j}{A_i A_j} T_0$$

A - 2 - Effet spécifique de masse.

Contrairement à l'effet de Bohr, l'effet spécifique de masse est difficile à évaluer. Hughes et Eckart [1] ont fait la première étude théorique en 1930; puis l'étude a été reprise par Vinti [2].

On démontre que le déplacement spécifique de masse pour un couple d'isotopes (A_i, A_j) peut se mettre sous la forme d'un produit de deux facteurs: l'un $\frac{A_i - A_j}{A_i A_j}$ ne dépend que des propriétés nucléaires, l'autre, appelé K , ne dépend que des propriétés électroniques. En

outre, dans l'approximation du champ central, l'effet spécifique de masse a la même valeur moyenne pour tous les niveaux d'un terme Russell-Saunders donné et, si la configuration étudiée ne contient pas au moins deux sous couches incomplètes dont les nombres orbitaux l diffèrent de 1, l'effet spécifique de masse a la même valeur pour tous les niveaux de la configuration.

Pour évaluer a priori l'effet spécifique de masse, il faut disposer des fonctions radiales.

Divers auteurs et en particulier Bauche [3] ont calculé l'effet spécifique de masse en utilisant la méthode de Hartree-Fock. La comparaison entre calculs et résultats expérimentaux montre qu'en général l'effet calculé est surestimé; néanmoins les ordres de grandeurs et les signes sont corrects.

Dans le cas des éléments lourds et moyens, les calculs théoriques nous fournissent les renseignements suivants [3]:

- La variation de l'effet spécifique est importante entre des configurations dont le nombre d'électrons f ($4f$ ou $5f$, dans les terres rares) est différent; elle est nettement plus petite si c'est le nombre d'électrons d ($3d$, $4d$ ou $5d$, dans les métaux de transition) qui est différent; elle est très faible entre configurations du type $l^n l'^{n'} p$ et $l^n l'^{n'} s$.

- Enfin, comme il s'agit d'éléments lourds et moyens, les calculs non relativistes ne peuvent pas donner de valeurs très précises.

B - Effet de volume.

Par suite de l'extension finie des noyaux, l'énergie de liaison d'un électron aux différents noyaux isotopiques n'est pas la même à cause de la variation du rayon et de la distribution de charge nucléaire qui accompagne la variation du nombre de neutrons.

B - 1 - Effet de volume pour un électron.

Pour établir l'expression du déplacement isotopique de volume, on commence par étudier l'effet produit sur l'énergie d'un électron.

La première étude a été faite par Bartlett (4) en 1931 à l'aide de fonctions d'onde non relativistes. Mais l'effet de volume concerne essentiellement les éléments lourds et moyens où la relativité ne peut pas être négligée.

Dès 1932, d'une part Racah (5) et d'autre part Rosenthal et Breit (6) ont publié la première évaluation relativiste de l'effet de volume en utilisant la méthode des perturbations. Mais Rosenthal et Breit ont fait observer que cette méthode ne fournit pas un mode de calcul convenable de l'effet de volume. Par la suite, en 1945, une méthode plus rigoureuse a été établie par Broch (7). Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à calculer le déplacement isotopique de volume associé à un électron sans utiliser une forme particulière pour la répartition de charge nucléaire.

B - 1 - a - Expression de l'effet de volume pour un électron.

Même dans les théories les plus élaborées, l'effet de volume de l'électron $n s$ s'écrit toujours sous la forme d'un produit de deux facteurs

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

où $\alpha (A)$ ne contient que des quantités nucléaires et $\Psi_{ns} (0)$ est la valeur de la fonction monoélectronique non relativiste de l'électron ns à l'origine $r = 0$.

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

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

où $\beta(l, j, A)$ dépend non seulement des propriétés nucléaires, mais aussi de l et j , δ_{nl} est l'écart de structure fine entre les niveaux $j = l \pm \frac{1}{2}$ de l'électron nl .

L'examen des formules établies montre que l'effet de volume est une fonction rapidement décroissante de l et j , si bien que seuls les électrons s et, à un degré beaucoup plus faible, les électrons $p_{\frac{1}{2}}$ ont un effet non négligeable.

Par ailleurs, Bodmer (8) a montré pour les noyaux à symétrie sphérique que le déplacement isotopique relatif ne dépend que des valeurs de $\langle r^2 \rangle$ et de $\delta \langle r^2 \rangle$ de ce couple.

$\langle r^2 \rangle$ étant le carré moyen de la distribution de charge nucléaire donné par:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{4\pi}{Ze} \int_0^\infty \varphi(r) r^4 dr$$

et par différentiation on obtient:

$$\delta \langle r^2 \rangle = \frac{4\pi}{Ze} \int_0^\infty \delta\varphi(r) r^4 dr$$

où $\delta\varphi(r)$ désigne la différence des densités de charge nucléaire des deux isotopes à la distance r de l'origine.

Pour les isotopes d'un même élément, les déplacements de volume des divers couples sont proportionnels aux valeurs de $\delta \langle r^2 \rangle$ correspondantes.

B - 2 - Déplacement isotopique d'un niveau.

On peut, avec une bonne approximation, négliger la contribution des électrons dont le nombre quantique l est différent de zéro. Le déplacement isotopique d'un niveau s'obtient alors en faisant la somme des effets associés aux électrons s

$$\Delta T_v = \sum_n \Delta T_v (ns) \quad \text{ou encore:}$$

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

B - 2 - a - Constance du déplacement isotopique à l'intérieur d'une configuration.

Comme l'opérateur qui décrit l'effet de volume est purement radial, en théorie non relativiste du champ central, le déplacement isotopique

a la même valeur pour tous les niveaux d'une configuration. Cette propriété est bien vérifiée expérimentalement (9).

B - 2 - b - Invariance du déplacement isotopique relatif.

L'effet de volume associé à une configuration et pour couple d'isotopes (i, j) peut s'écrire:

$$\delta T (i, j) = C_{ij} E$$

où C_{ij} ne dépend que des propriétés nucléaires et

$$E = \frac{\pi a_H^3}{Z} \sum |\psi_{ns}(0)|^2 \text{ ne dépend que des propriétés électroniques.}$$

Si un atome possède plusieurs isotopes (au moins trois), on peut former le rapport:

$$\frac{\delta T (A_i, A_j)}{\delta T (A_k, A_l)} = \frac{C_{ij}}{C_{kl}}$$

qui a la même valeur pour tous les niveaux.

Ainsi, si l'effet de masse est négligeable, le déplacement isotopique relatif observé dans les raies doit être constant, ce que l'on désigne par la "constance du déplacement isotopique relatif".

B - 2 - c - Effet d'écran.

Brix et Kopfermann (10) ont mis en évidence les effets d'écran en comparant les déplacements isotopiques des plus importantes configurations électroniques de HgI et HgII. Ils ont ainsi constaté que la contribution au déplacement isotopique de la paire $6s^2$ est nettement inférieure au double de celle de l'électron $6s$. De plus, la comparaison des déplacements isotopiques des configurations $5d^{10} 6s 6p$ et $5d^9 6s 6p$ montre que l'absence d'un électron $5d$ augmente le déplacement isotopique de l'électron $6s$. Comme un électron d ne fournit aucune contribution au déplacement isotopique, il ne peut s'agir que d'un effet d'écran.

A la suite de Brix et Kopfermann qui ont systématisé l'utilisation de la notion phénoménologique des effets d'écran, deux sortes d'effets sont à envisager.

- Effets d'écran des électrons optiques sur les électrons s internes: Le phénomène a été étudié par Crawford et Schawlow (11).

- Effets d'écran des électrons optiques sur les électrons s optiques: ce phénomène a été décelé très tôt (6) et a fait l'objet de nombreuses études. Il se dégage de la multitude des mesures expérimentales faite à ce jour que ces effets d'écrans sont très analogues dans les différents spectres et peuvent être décrits par des coefficients appelés "facteurs d'écran" qui ont des valeurs sensiblement constantes pour tous les spectres. L'exposé le plus systématique sur

ce sujet se trouve dans un article de Blaise et Steudel (12).

Signalons enfin que les calculs a priori par la méthode Hartree-Fock permettent de rendre compte de ces effets d'écran. Nous citons particulièrement les articles de Wilson (13) et la thèse de Bauche (14).

B - 3 - a - Constante de déplacement isotopique expérimentale.

En considérant le déplacement isotopique observé $\delta T_{\text{exp}}(ns)$, dû à un électron ns, on peut définir une "constante de déplacement isotopique expérimentale" C_{exp} , telle que

$$C_{\text{exp}} = \frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{E} = \frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{\frac{\pi a_H^3}{Z} |\psi_{ns}(0)|^2}$$

où Z désigne le numéro atomique de l'atome considéré et a_H le rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène.

$|\psi_{ns}(0)|^2$ peut être évalué à l'aide de la formule de Goudsmit-Fermi-Segré

$$|\psi_{ns}(0)|^2 = \frac{ZZa^2 \frac{dn_a}{dn}}{\pi a_H^3 n_a^3}$$

où Za représente la charge nucléaire effective,

n_a le nombre quantique effectif de l'électron ns, et

n le nombre quantique total de l'électron ns.

Ainsi on peut écrire:

$$C_{\text{exp}} = \frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{\frac{Z^2}{n_a^3} \frac{dn_a}{dn}}$$

B - 3- b - Constante de déplacement isotopique théorique C_{th} .

Pour comparer la théorie et l'expérience, on choisit généralement le modèle de la sphère uniformément chargée dont le volume est proportionnel au nombre de masse A. Le rayon suit alors la loi:

$$R_A = R_0 A^{1/3}$$

Humbach (15) a tabulé C_{th} pour les atomes dont le numéro atomique est compris entre 31 et 99. La valeur de R_0 adoptée par Humbach est $1,4 \cdot 10^{-13}$ cm; du fait que la valeur actuellement admise pour la constante R_0 est $1,2 \cdot 10^{-3}$ cm, les résultats de Humbach doivent être rectifiés.

B - 3 - c - Coefficients de déformation.

L'interprétation de certains faits expérimentaux conduit à introduire le phénomène de déformation nucléaire. En première approximation on considère les noyaux comme des volumes uniformément chargés mais limités par une surface de révolution représentée par le rayon vecteur:

$$r(\theta) = a_0 [1 + \alpha (3/2 \cos^2 \theta - 1/2)]$$

en admettant que le coefficient $\alpha \ll 1$ on aboutit à la formule donnant le déplacement isotopique compte tenu de la déformation.

$$\delta T = EC_{th} \left[1 + \frac{15}{8\pi} \frac{R_A}{\delta R_A} \delta(\beta^2) \right]$$

où β appelé "coefficient de déformation", est lié à α par la relation

$$\beta^2 = \frac{4\pi}{5} \alpha^2$$

D'autre part, les constantes théoriques C_{th} calculées pour différents éléments sont, en général, trop fortes. Pour expliquer ce phénomène, on considère que l'accroissement du rayon nucléaire par addition de neutrons est moins rapide que la loi

$$R_A = R_0 A^{1/3}$$

C'est ce que l'on désigne par compressibilité. De plus, Fradkin (16) a introduit la notion de compressibilité sous déformation.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Dispositifs expérimentaux

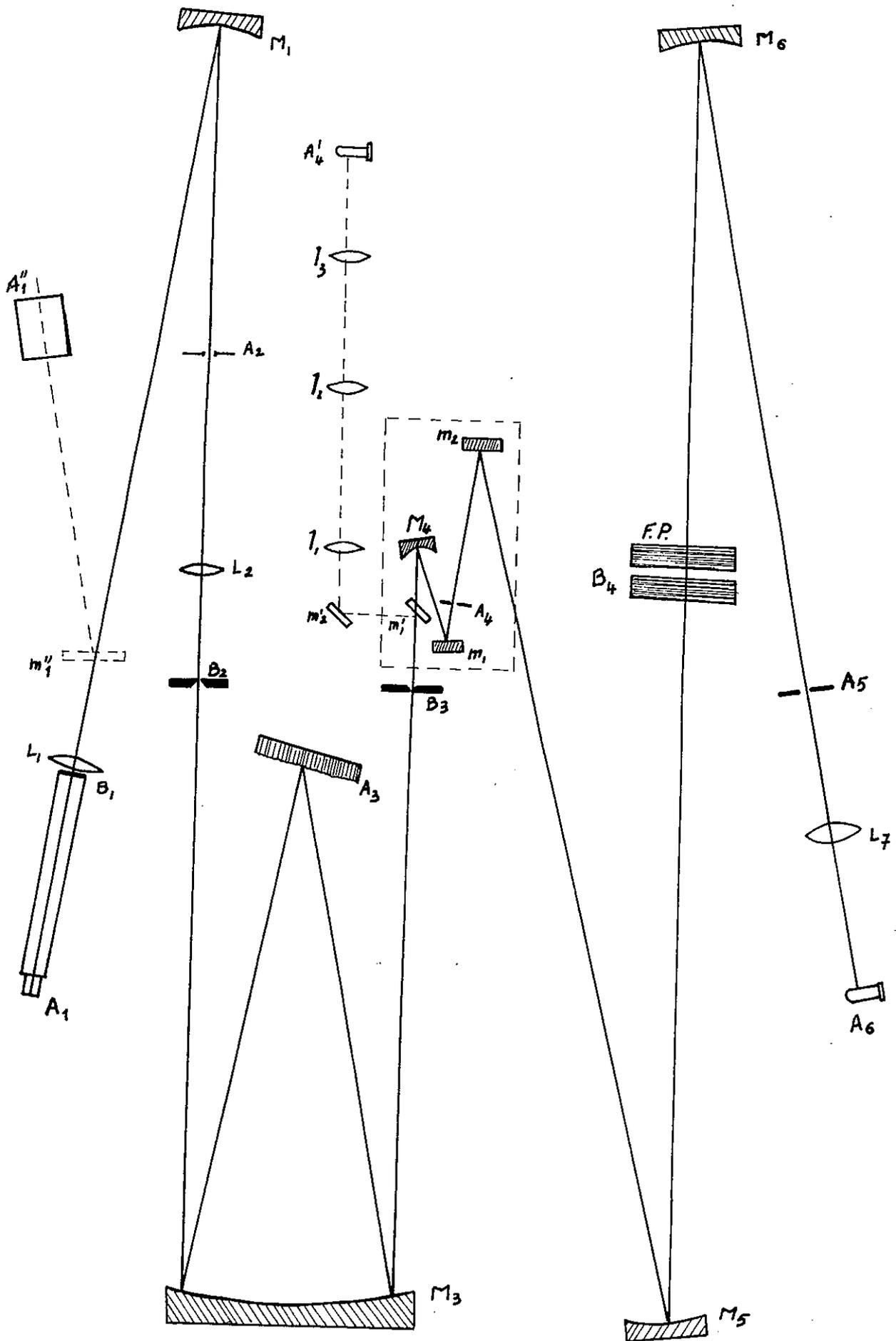
A - 1. Introduction.

L'étude du déplacement isotopique exige des appareils à haute luminosité et de pouvoir de résolution très élevé. Dans le domaine du visible, le spectromètre Fabry-Perot photoélectrique (17) est l'appareil qui, à l'heure actuelle, répond le mieux à ces exigences. Nous l'utilisons dans notre manipulation sous sa forme élaborée décrite par Chabbal et Jacquinet (18). Il porte le nom d'Hypéac. Tous les éléments de cet instrument ont été plusieurs fois décrits dans les publications si bien qu'on peut se limiter à quelques rappels et se consacrer plutôt à décrire les conditions expérimentales et les précautions qui ont été prises de façon à donner une idée de la précision des mesures, facteur très important dans l'étude des déplacements isotopiques relatifs.

A - 2. Le spectromètre.

La figure 1 représente un schéma optique du spectromètre et les divers éléments qui le constituent.

Fig 1.



Le prémonochromateur porte un réseau en montage Ebert-Fastie dont la surface rayée est de 65×76 mm; il a 600 traits par millimètre et un angle de blaze égal à 28° .

A la sortie du prémonochromateur, une lame à faces parallèles, aluminée sur ses bords prélève une fraction du flux émergent et la renvoie sur un photomultiplicateur RCA 1P 21 non refroidi. Ce dispositif auxiliaire présente un double intérêt; d'une part il est possible pendant l'analyse d'une raie de contrôler la stabilité de la source et, d'autre part, il permet d'étudier à moyenne résolution la région spectrale dans laquelle on travaille, ce qui est très utile pour l'identification des raies à étudier.

L'analyse des raies est réalisée par l'étalon Fabry-Perot. C'est, évidemment, l'élément essentiel du montage; il se trouve placé dans une cloche hermétique et thermostatée par une circulation d'eau.

Le récepteur est un photomultiplicateur R.C.A. 1 P 21 refroidi à l'azote liquide.

A - 3. La source.

C'est une lampe à cathode creuse du type Schüller (19) refroidie à l'azote liquide pour réduire la largeur Doppler des raies. Le pot cathodique est en aluminium très pur. A l'intérieur de ce pot, on

repartit de la façon la plus homogène possible le ou les échantillons enrichis (sous forme d'oxyde de Tungstène en poudre) destinés à la mesure.

B - Procédés d'enregistrements et causes d'erreurs.

B - 1. Exploration du spectre. Erreur due à la linéarité.

Le balayage des intervalles entre ordres du Fabry-Perot est obtenu par variation de la pression en fonction du temps. Pour réaliser ceci nous avons utilisé une fuite à contrôle de flux. L'expérience montre que cette fuite fonctionne d'autant mieux que la différence de pression entre l'amont et l'aval est grande. Une bouteille d'azote à haute pression fournit par l'intermédiaire d'un détendeur double, une pression constante réglée en général de 2 à 3 atmosphères.

Ce type de fuite présente néanmoins de légers défauts de linéarité que nous allons analyser sur un exemple; sur le graphique n° 2 nous avons porté en abscisse le rang des ordres successifs et en ordonnée les valeurs des intervalles entre ordres en unités arbitraires. Nous constatons des fluctuations autour d'une droite moyenne. La pente de cette droite montre que le débit de la fuite diminue régulièrement au cours de l'enregistrement. On distingue donc deux genres

de défauts; le premier est dû aux fluctuations; on ne peut pas y remédier mais on peut réduire les erreurs correspondantes en effectuant un grand nombre d'enregistrements.

L'écart quadratique moyen calculé autour de la droite moyenne, pour un enregistrement est:

$$\delta = \left[\frac{\sum_i (X_i - \bar{X}_i)^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{0,08}{100}$$

Dans cette formule X_i est la valeur mesurée de l'intervalle entre ordres et \bar{X}_i est la valeur moyenne correspondante.

Soit, pour un intervalle spectral libre $\Delta\sigma$, une erreur:

$$\delta\sigma = \Delta\sigma \times 0,08 \cdot 10^{-2}$$

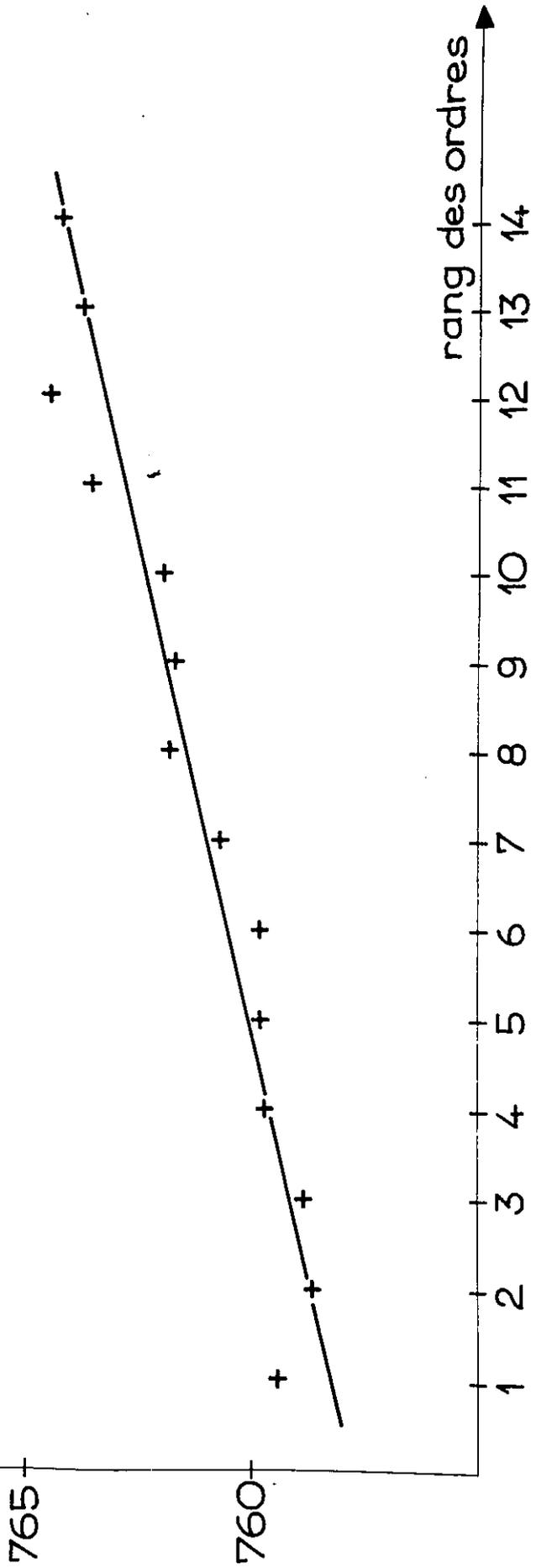
Pour les épaisseurs d'étalons que nous avons utilisés, cette erreur varie de 0,16 mK ($\Delta\sigma = 199$ mK) à 0,30 mK ($\Delta\sigma = 375,95$ mK).

Le deuxième type de défaut est la diminution du débit de la fuite. Cette diminution est faible: la variation des intervalles entre ordres, entre le début et la fin de l'enregistrement, est généralement inférieure à 1%.

Signalons enfin que l'enceinte du Fabry-Perot est thermostatée par une circulation d'eau afin d'empêcher qu'un changement de température ambiante puisse agir, soit sur l'épaisseur de l'étalon, soit sur la pression à l'intérieur de la cloche. Nous évitons ainsi toute erreur de cette origine.

↑ I.S.L. en nbs arbitraires

Graphique n°2



B - 2. Erreurs dues au prémonochromateur.

L'hypéac a un châssis en alliage léger dont le coefficient de dilatation est de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6}$. Ben Mena (20) a étudié l'effet de la température; ses calculs ont prouvé qu'une petite variation de la température peut provoquer une légère rotation du réseau entraînant un déplacement non négligeable de la bande passante du prémonochromateur; vers $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, une variation de température de 1° C entraîne un déplacement de $0,15 \text{ \AA}$ soit 600 mK. Un tel déplacement n'est pas tolérable, surtout pour les raies appartenant à des régions denses du spectre.

Deux dangers sont, en effet, à craindre:

- D'une part, les raies parasites présentes dans le voisinage immédiat peuvent intervenir partiellement et fausser les mesures.

- D'autre part, un déplacement de la bande passante de plusieurs centaines de millikaysers à pour conséquence de fausser les intensités relatives des différentes composantes. En effet, il faut travailler avec une fonction d'appareil du prémonochromateur de forme trapézoïdale dont le palier est nettement plus large que le déplacement isotopique de la raie à analyser; on conçoit qu'une dérive du prémonochromateur place certaines composantes de la structure sur un côté du trapèze, de sorte que leur intensité se trouve diminuée.

B - 3. Erreurs dues à la source.

Les déplacements isotopiques dans les raies à analyser étaient assez grands pour qu'on puisse utiliser une seule source. On évite ainsi les erreurs systématiques liées à l'utilisation de plusieurs sources. Cette dernière méthode exige, en effet, un alignement optique, très rigoureux, des faisceaux partant des différentes sources; et malgré cela les inhomogénéités de brillance des différentes cathodes peuvent introduire un déplacement parasite.

Néanmoins, il subsiste dans le cas d'une cathode creuse unique les erreurs suivantes:

- une erreur due à l'influence mutuelle des pieds des composantes isotopiques quand la distance entre ces dernières n'est pas suffisamment grande par rapport à leur largeur propre;

- une erreur aléatoire due au bruit fondamental qui accompagne le signal; cette incertitude est liée à la structure discontinue du faisceau lumineux incident et diminue quand le rapport signal sur bruit augmente;

- une erreur, de nature aléatoire aussi, due à l'instabilité de la source: la luminance peut subir, au cours d'un enregistrement qui dure plusieurs heures, des variations lentes, causant une erreur sur la détermination des positions des composantes isotopiques. Cependant la lampe à cathode creuse est une source relativement stable, et effectivement les variations observées durant nos enregistrements sont très faibles (inférieures à 1% pendant un enregistrement complet).

C - Dépouillement des enregistrements.

C - 1. Choix de la technique de dépouillement.

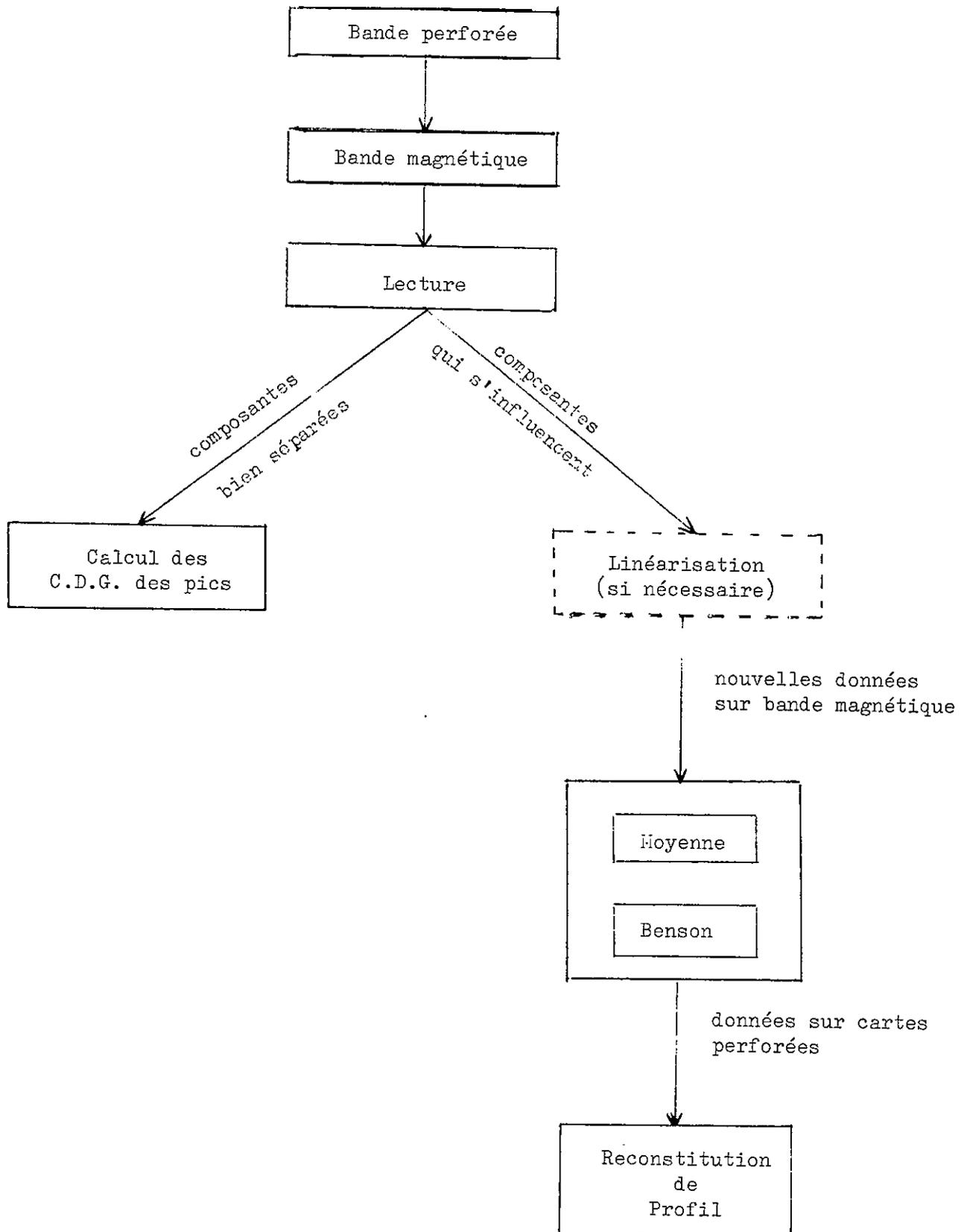
La méthode utilisée pour déterminer les positions des axes des composantes est un facteur important, gouvernant la précision des résultats. En effet, il faut s'attendre à ce que le procédé choisi introduise une erreur propre venant s'ajouter à celles décrites précédemment.

Lorsqu'on exploite l'enregistrement obtenu sur papier par une méthode manuelle, on ne tient pas compte en général de tous les points du profil enregistré, car l'opération serait longue et fastidieuse; on perd ainsi de l'information.

Cependant, une nouvelle méthode de dépouillement est développée depuis quelques années et présente beaucoup d'avantages; elle consiste à analyser les courbes enregistrées à l'aide d'un ordinateur. Cette méthode donne des résultats plus précis, car cette fois on utilise toute l'information, si bien que les fluctuations des écarts individuels mesurés entre composantes peuvent être imputées essentiellement aux défauts de linéarité et au rapport signal sur bruit.

Pour cela l'enregistrement est effectué par un système d'acquisition de données comprenant un voltmètre digital, un encodeur et une perforatrice de bande de papier. Les bandes ainsi obtenues sont traitées par un ensemble de programmes écrit par Monsieur Luc (38). L'organigramme n° 3 schématise la suite des opérations. Nous décrivons ci-après les différentes possibilités offertes par cette chaîne de programmes.

Organigramme n° 3.



Il faut noter que l'usage des échantillons enrichis nous a conduit à une grande diversité d'enregistrements qu'on peut classer en deux groupes.

C - 2. Les composantes isotopiques sont très bien résolues.

Les composantes utiles sont suffisamment éloignées par rapport à leur largeur propre pour qu'une influence mutuelle soit très faible. Dans ce cas, la détermination des positions des axes des composantes isotopiques est effectuée directement par un programme dont le principe consiste à calculer le centre de gravité des pics au-dessus d'un certain seuil.

Le rôle joué par les seuils est important; on les choisit de hauteurs égales à une fraction de l'intensité maximale de chaque composante, cette fraction varie en général de $1/5$ à $1/2$. La figure 4 montre un enregistrement où il faut prendre un seuil très bas de façon à utiliser le maximum d'information et ainsi améliorer la précision sur la détermination des positions des pics. Par contre, dans le cas de l'enregistrement de la figure 5 il est nécessaire d'utiliser un seuil suffisamment élevé pour éviter les influences mutuelles dues aux pieds des composantes.

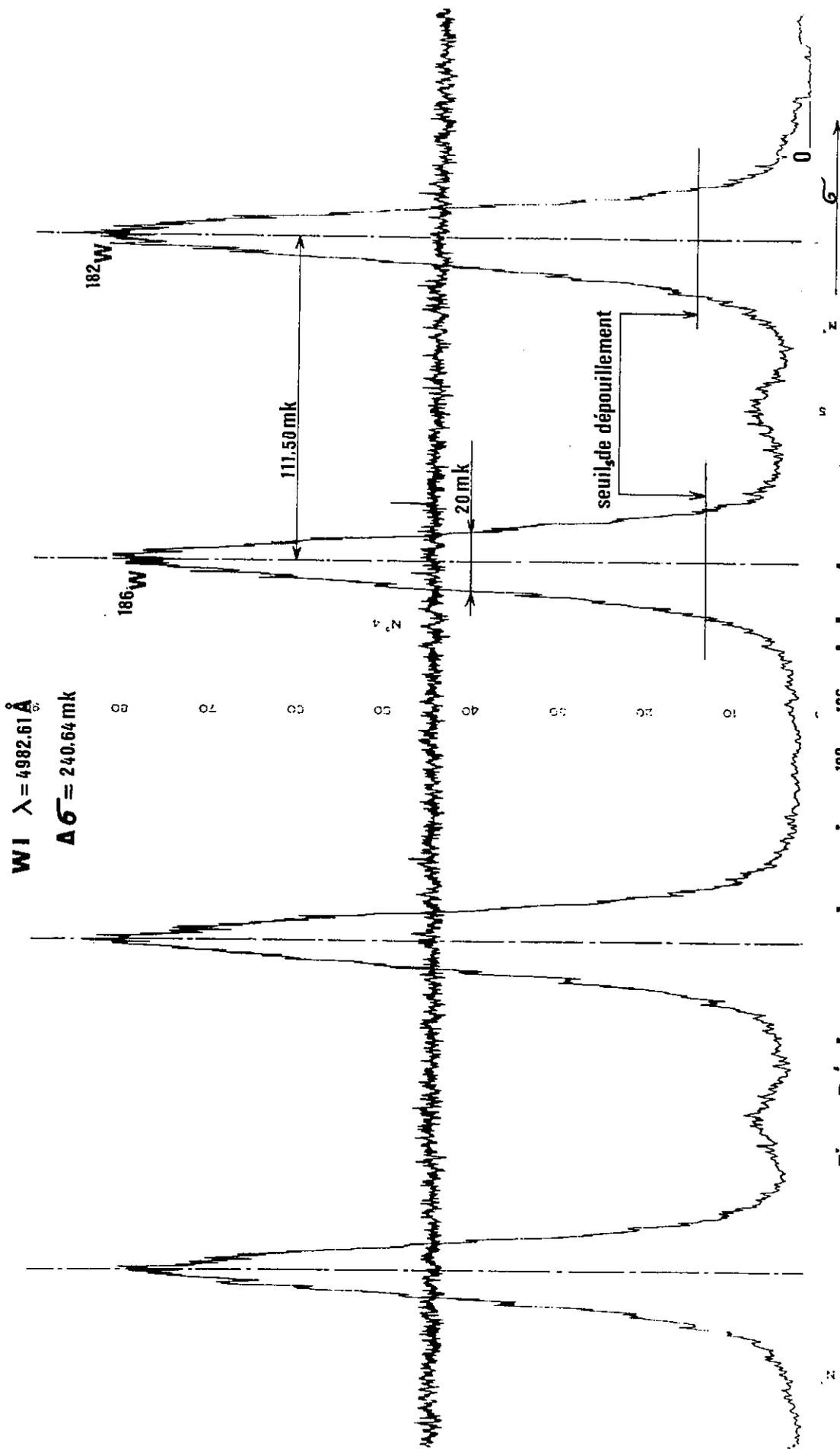
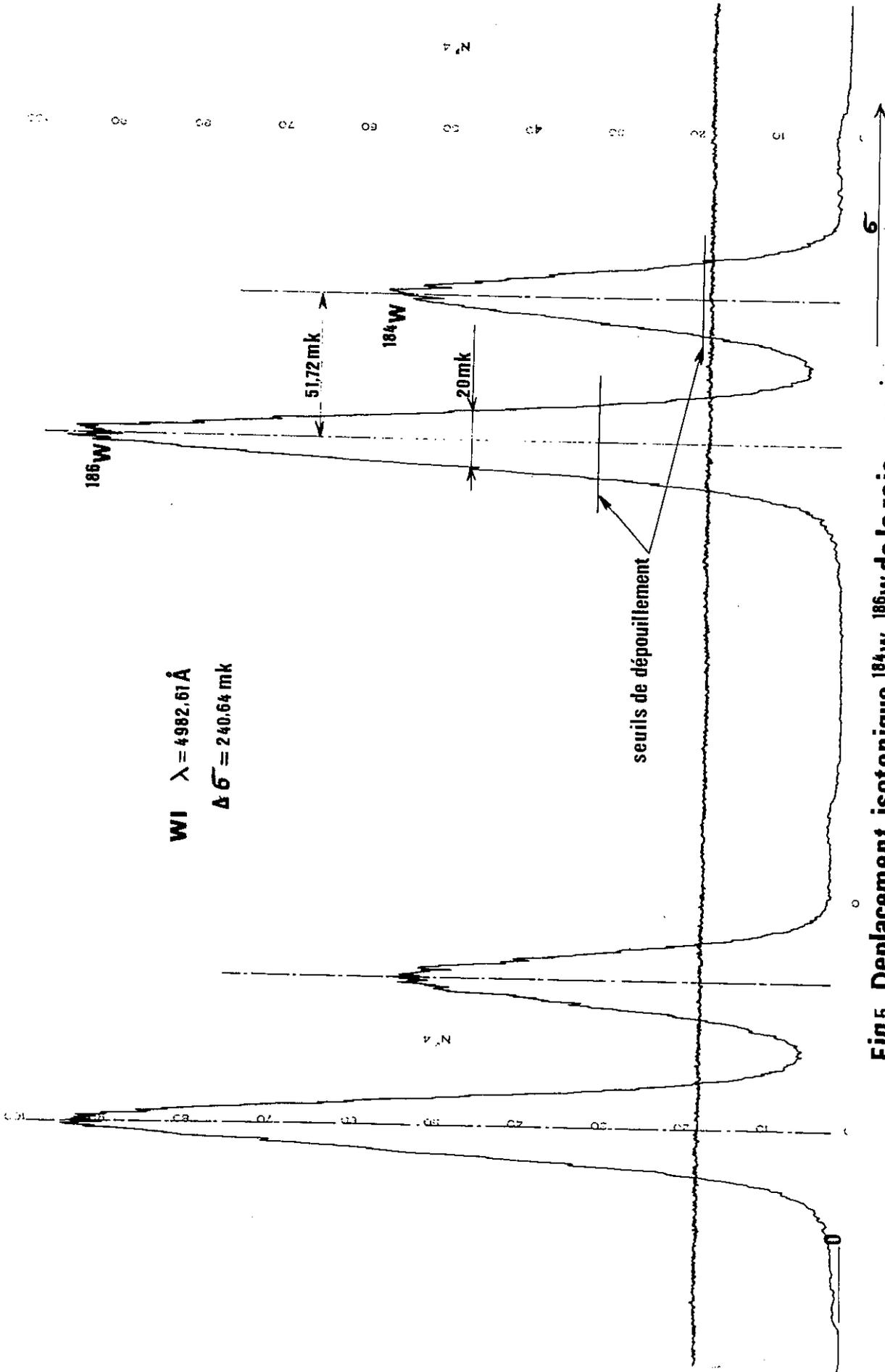


Fig 4. Déplacement isotopique ^{182}W - ^{186}W de la raie 4982.61 \AA

(Source : mélange d'échantillons enrichis en ^{182}W et ^{186}W)



WI $\lambda = 4982.61 \text{ \AA}$
 $\Delta \sigma = 240.64 \text{ mk}$

Fig 5. Déplacement isotopique ^{184}W - ^{186}W de la raie 4982.61 \AA
(Source: mélange d'échantillons enrichis en ^{184}W et ^{186}W)

C - 3. Les composantes utiles ne sont pas résolues ou sont mal résolues.

Dans ce cas, la détermination des positions des axes des composantes ne se fait plus directement. Pour dépouiller ces enregistrements, nous avons utilisé la méthode de reconstitution de profil. Pour cela, nous avons enregistré le profil d'une composante simple; d'autre part, le nombre de composantes contenu dans la structure est connu. A partir de ces données et en faisant varier les positions et les intensités (*) des différentes composantes, on cherche la structure reconstituée qui coïncide le mieux avec le profil complexe enregistré. Grâce à l'ordinateur, cette opération devient commode; le programme qui la réalise utilise la méthode des moindres carrés et procède par itérations. Le processus s'arrête quand l'accord entre la structure calculée et la structure donnée ne s'améliore plus. On obtient ainsi les positions et les intensités des différentes composantes formant la structure.

Il est évident que le profil de référence a un rôle essentiel dans le dépouillement. Il est obtenu dans la cathode unique où on produit la structure à étudier: dans tous les

(*) Les intensités relatives des composantes de la structure pourraient, en principe, être déterminées à partir de la composition et des pesées des échantillons enrichis qui sont mélangés dans la source; mais l'expérience montre que le mélange des échantillons n'est jamais assez intime pour qu'on obtienne ainsi des valeurs correctes des intensités relatives; c'est pourquoi on ne les fixe pas.

cas, nous avons utilisé le profil de la composante ^{186}W qui est bien isolée.

Le temps de calcul est de l'ordre de 10 minutes; si nous répétions cela autant de fois qu'il y a d'ordres dans un enregistrement, le temps de calcul total s'élèverait à près de deux heures, ce qui est prohibitif. Pour le réduire, sans toutefois perdre d'informations, nous avons utilisé la solution qui consiste à additionner tous les ordres d'un même enregistrement et à faire leur moyenne. Si N est le nombre d'ordres enregistrés, le rapport signal sur bruit de la structure moyenne ainsi calculée se trouve amélioré d'un facteur égal à \sqrt{N} . Un enregistrement dure environ trois heures et contient un nombre d'ordres N variant de 8 à 16, d'où un gain égal à $\sqrt{N} \approx 3$ à 4 (fig.7).

Pour contrôler que l'opération s'est déroulée normalement, un traceur de courbes (Benson) superpose la structure moyenne et l'enregistrement du premier ordre qu'on peut ainsi comparer (fig.7).

C - 4. Compensation globale des défauts de linéarité de la fuite utilisée.

Les enregistrements effectués à l'aide d'un balayage par pression présentent des défauts de linéarité que nous avons décrits au paragraphe (B-1) pour une fuite à contrôle de flux .

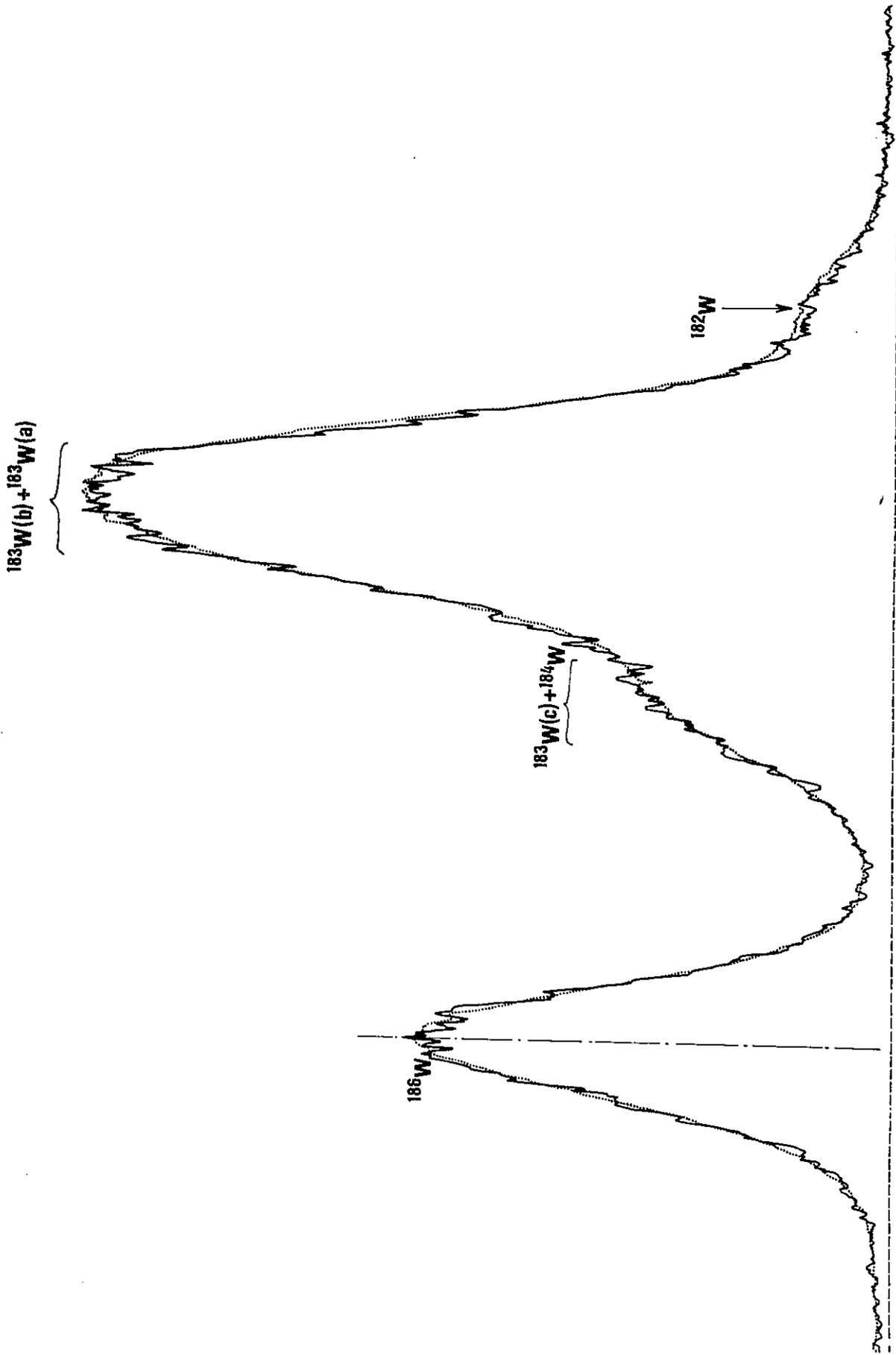
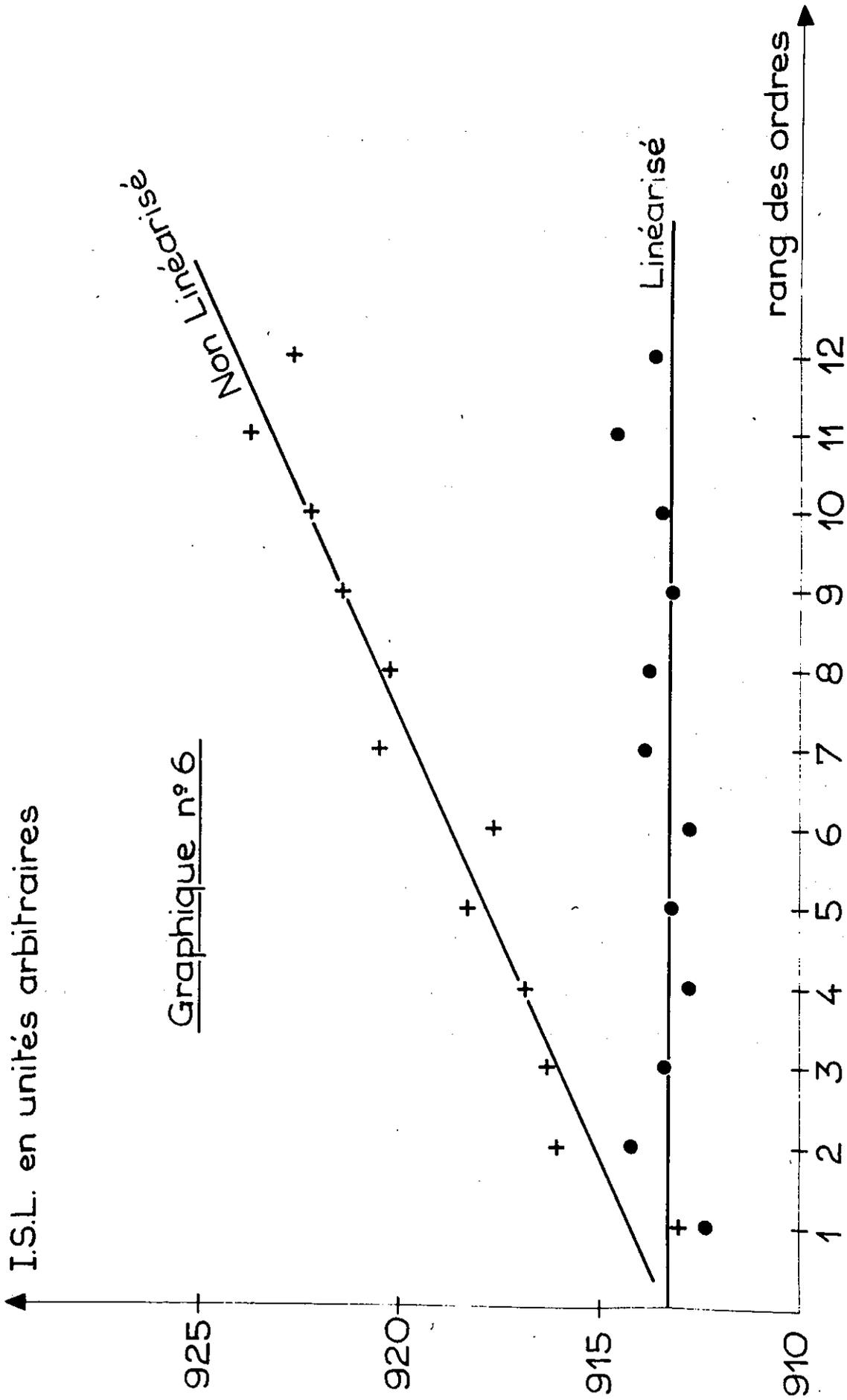


Fig 7. Structure moyenne superposée à la structure dans le premier ordre



Les intervalles entre ordres enregistrés ne sont pas équidistants mais suivent une loi qui est une fonction du temps écoulé depuis le début de l'enregistrement. Cette loi peut, avec une très bonne approximation être représentée par la relation linéaire:

$$I_n = I_0 (1 + na)$$

où I_n est l'intervalle entre le $n^{\text{ème}}$ et le $(n+1)^{\text{ème}}$ ordre.

Pour plus de précision, on peut utiliser une formule quadratique

$$I_n = I_0 (1 + na + n^2 b)$$

où le paramètre b est très inférieur à a .

Un programme détermine par optimisation les paramètres I_{0a} , a , b et fournit un nouvel enregistrement corrigé globalement des défauts de linéarité.

Sur le graphique no.6, nous avons porté en abscisse le rang des intervalles et en ordonnée les valeurs de ces intervalles entre ordres en unités arbitraires: la comparaison des deux courbes correspondant respectivement à l'enregistrement brut et celui obtenu par calcul montre sur un exemple la correction réalisée.

Chapitre 3.

ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

RELATIF DU TUNGSTENE.

A - Introduction.

Le Tungstène ($Z = 74$) possède 5 isotopes naturels dont les nombres de masse sont respectivement 180, 182, 183, 184 et 186. Nous donnons dans le tableau I la composition du mélange naturel du Tungstène d'après Williams et Yuster (21).

Tableau I

isotopes:	180	182	183	184	186
abondances en %	0,135	26,4	14,4	30,6	28,4

L'isotope impair ^{183}W de spin $I = \frac{1}{2}$ possède une structure hyperfine dont les composantes les plus intenses viennent se placer généralement très près des isotopes ^{182}W et ^{184}W . Dans ces conditions

il est indispensable de connaître complètement la structure hyperfine de la raie, que ce soit pour calculer le centre de gravité de l'isotope impair ou pour s'assurer qu'aucune composante impaire ne fausse la détermination d'une composante paire.

Cependant, étant donné son abondance par rapport à celles des deux isotopes pairs voisins dans le mélange naturel, l'isotope impair ^{183}W se prête mal à la mesure. Notons aussi que l'isotope ^{180}W est très rare dans la nature; il est donc très difficile de le détecter à partir du mélange naturel.

L'étude du déplacement isotopique relatif du tungstène a débuté en 1947 avec Meyer et Kopfermann (22) qui ont effectué les mesures en se servant du tungstène naturel. Les résultats qu'ils trouvent sont portés dans la ligne 1 du tableau II.

L'étude a été reprise en 1951 par Vreeland et Murakawa (23) qui ont utilisé en plus du tungstène naturel deux échantillons enrichis respectivement en ^{183}W et ^{180}W . Les mesures portent sur les positions des isotopes pairs et sont données dans la ligne 2 du tableau II. Plus tard, Murakawa (24 et 25), en utilisant à deux reprises du tungstène naturel, a étudié la structure hyperfine de diverses raies et notamment de la raie $4269,39 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Il a ainsi déterminé de nouveau les positions relatives des isotopes du tungstène et a publié, en 1953 puis en 1956, des résultats complémentaires que nous donnons aux lignes 3 et 4 du tableau II.

En 1956, Barr et Jenkins (26) ont utilisé en plus du tungstène naturel un échantillon enrichi en ^{180}W : les deux raies qui ont servi pour leur étude appartiennent à un même type de transition ($d^4_s^2 - d^4_{sp}$), à savoir $\lambda = 4983 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5015 \text{ \AA}$. Les résultats trouvés (ligne 5 du tableau II) ne concordent pas avec ceux de Murakawa.

C'est ainsi que Vreeland et Murakawa (27) ont dû reprendre leurs mesures, mais cette fois en les effectuant simultanément avec du tungstène naturel et avec un échantillon enrichi en ^{183}W ; les résultats ainsi obtenus confirment ceux obtenus par Murakawa en 1956 (ligne 6 du tableau II).

Tableau II

isotopes	^{186}W	^{184}W	^{183}W	^{182}W	^{180}W
Meyer et Kopfermann (1947)	0	1	$\approx 1,67$	2,11	
Vreeland et Murakawa (1951)	0	1		2,13	3,15
Murakawa (1953)	0	1	1,603	$2,206 \pm 0,010$	
Murakawa (1956)	0	1	1,603	$2,206 \pm 0,010$	$3,08 \pm 0,07$
Barr et Jenkins (1956)	0	1		2,136	2,91
Vreeland et Murakawa (1958)	0	1	1,603	$2,205 \pm 0,03$	$2,98 \pm 0,10$
Blaise et Gluck (1959)	0	1	$1,54 \pm 0,02$	$2,13 \pm 0,02$	$2,92 \pm 0,05$

En 1959, Blaise et Gluck (28) ont mesuré à l'aide d'un spectromètre Fabry-Perot et en utilisant uniquement du tungstène naturel, les positions relatives des 5 isotopes du tungstène. Les résultats obtenus sont donnés à la dernière ligne du tableau II.

Il ressort du tableau comparatif II, où nous avons rassemblé les résultats précédents, les remarques suivantes:

- Compte tenu des erreurs de mesure; les résultats concernant l'isotope pair ^{180}W sont compatibles entre eux (dernière colonne du tableau II);

- Par contre, les résultats concernant la position relative de l'isotope impair ^{183}W (colonne 3 du tableau II) sont très différents; en effet, Kopfermann et Meyer estiment qu'en raison du phénomène d' "odd even staggering" l'isotope ^{183}W est plus près de l'isotope ^{182}W que de l'isotope ^{184}W . Murakawa le trouve équidistant des deux isotopes pairs voisins en analysant la structure hyperfine de la raie 4269 \AA ($5d^5 6s^7 S_3^1 - 5d^3 6s^2 6p^2 P_2^0$), par contre Blaise et Gluck constatent une inversion du phénomène d' "odd even staggering", c'est-à-dire que ces derniers auteurs trouvent que l'isotope ^{183}W est plus près de l'isotope ^{184}W que de l'isotope ^{182}W ;

- En ce qui concerne le déplacement relatif des trois isotopes ^{182}W , ^{184}W et ^{186}W décrit par le rapport $\varphi = \frac{\Delta\sigma (^{182}\text{W} - ^{186}\text{W})}{\Delta\sigma (^{184}\text{W} - ^{186}\text{W})}$, les résultats des différents auteurs ne sont pas concordants.

Gluck (29) fait observer que le rapport φ n'est pas tout à fait constant et varie avec la transition observée; il trouve que pour les

raies appartenant au type de transition $5d^5 6s - 5d^3 6s^2 6p$ le rapport σ est plus grand que pour celles qui appartiennent au type de transition $5d^4 6s^2 - 5d^4 6s 6p$. Cette variation pourrait provenir de l'effet spécifique de masse. Mais les valeurs des effets spécifiques nécessaires pour rendre compte de ces résultats seraient trop fortes aussi bien par rapport aux prévisions théoriques que par rapport à ce que l'on observe dans d'autres spectres pour le même type de transitions.

Effectivement, pour le tungstène, si on attribue la valeur nulle pour l'effet spécifique de la transition $d^4 s^2 - d^4 sp$, on déduit des résultats de Gluck un effet spécifique pour la transition $d^5 s - d^3 s^2 p$ de l'ordre de -40 mK. Or, le calcul par la méthode Hartree-Fock indique un effet spécifique d'environ $-0,05$ mK pour les transitions du type $d^4 s^2 - d^4 sp$ et $-9,3$ mK pour les transitions du type $d^5 s - d^3 s^2 p$.

Pour faire la comparaison avec les résultats trouvés dans d'autres spectres pour les mêmes types de transitions, il faut d'abord remarquer que la transition $d^5 s - d^3 s^2 p$ correspond à un double saut d'électrons $6s \rightarrow 5d$ et $6p \rightarrow 5d$. D'après les résultats de Gluck, on trouve un effet spécifique pour un simple changement d'orbitale égal à -20 mK. Or, Gerstenkorn et Helbert (30), en utilisant les déplacements isotopiques des rayons X muoniques et électroniques du néodyme ont trouvé un déplacement spécifique très faible pour les transitions du type $6p \rightarrow 6s$ et $+2$ mK pour les transitions du type $5d \rightarrow 6s$. De même, dans le spectre du cérium, Champeau (31) trouve un effet de l'ordre de $+5$ mK pour les transitions du type $5d \rightarrow 6s$ en négligeant celui des transitions du

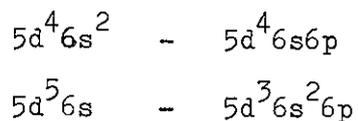
type $6p \rightarrow 6s$.

Ces résultats assez surprenants dans le cas du tungstène nous ont poussé à reprendre l'étude du déplacement isotopique relatif de cet élément dans le but de comparer les déplacements spécifiques des transitions $d^4s^2 - d^4sp$ et $d^5s - d^3s^2p$ à l'aide de mélanges fortement enrichis en chacun des isotopes naturels du tungstène. Et ceci au moyen d'un spectromètre Fabry-Perot qui, en particulier grâce à sa réponse linéaire à l'intensité, permet d'obtenir des résultats plus précis que l'enregistrement photographique.

B - Résultats expérimentaux.

B - 1. Choix des raies.

Comme nous venons de la voir au chapitre 1, paragraphe B-2-a, les déplacements isotopiques observés sont caractéristiques des configurations considérées; nous avons choisi des raies qui appartiennent à l'un des deux types de transitions:



L'existence de l'isotope impair ^{183}W de spin $\frac{1}{2}$ exige la connaissance exacte de la structure de la raie. Pour faire des mesures précises, il est nécessaire d'avoir un bon rapport signal sur bruit, c'est pourquoi on choisit des raies intenses.

Enfin, les raies à étudier doivent être aussi bien isolées que possible de façon à éliminer les raies parasites pouvant fausser les mesures.

Ces considérations nous ont conduits à sélectionner les raies d'arc données dans le tableau VI.

B - 2. Analyse des enregistrements.

Dans les raies à analyser, les déplacements isotopiques $^{186}\text{W} - ^{184}\text{W}$ et $^{184}\text{W} - ^{182}\text{W}$ sont assez grands pour qu'on puisse les mesurer directement dans le mélange naturel, mais la présence de l'isotope impair ^{183}W perturbe les mesures des positions des isotopes ^{184}W et ^{182}W .

L'utilisation des échantillons enrichis dont les compositions sont données dans le tableau II, nous a permis de mesurer avec beaucoup de précision les intervalles $^{184}\text{W} - ^{186}\text{W}$ et $^{182}\text{W} - ^{186}\text{W}$. En effet, l'abondance de l'isotope impair dans les mélanges enrichis respectivement en ^{182}W , ^{184}W et ^{186}W est très faible.

Tableau III

isotopes		180	182	183	184	186
abondances en p.100	naturel	0,135	26,4	14,4	30,6	28,4
	échantillon n°1 enrichi en ^{180}W	11,35	42,8	14,8	19,8	11,27
	échantillon n°2 enrichi en ^{182}W	< 0,05	94,32	2,54	2,32	0,82
	échantillon n°3 enrichi en ^{183}W	0,058	4,69	82,63	10,59	2,03
	échantillon n°4 enrichi en ^{183}W	< 0,05	7,82	73,68	13,47	5,03
	échantillon n°5 enrichi en ^{184}W	< 0,05	1,83	2,02	94,22	1,93
	échantillon n°6 enrichi en ^{186}W		0,28	0,22	0,98	98,5
	échantillon n°7 enrichi en ^{186}W	< 0,02	0,45	0,33	2,16	97,06

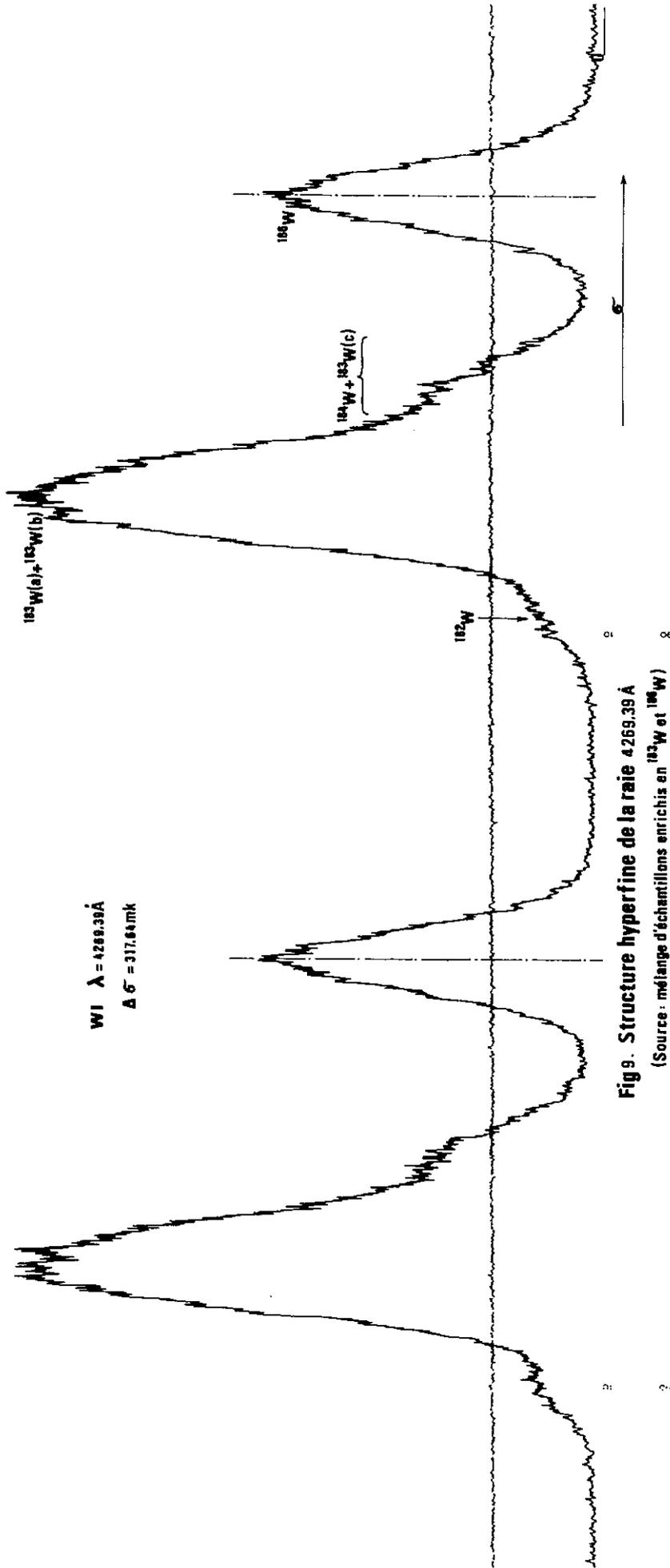


Fig 9. Structure hyperfine de la raie 4269.39 Å
(Source : mélange d'échantillons enrichis en ^{183}W et ^{186}W)

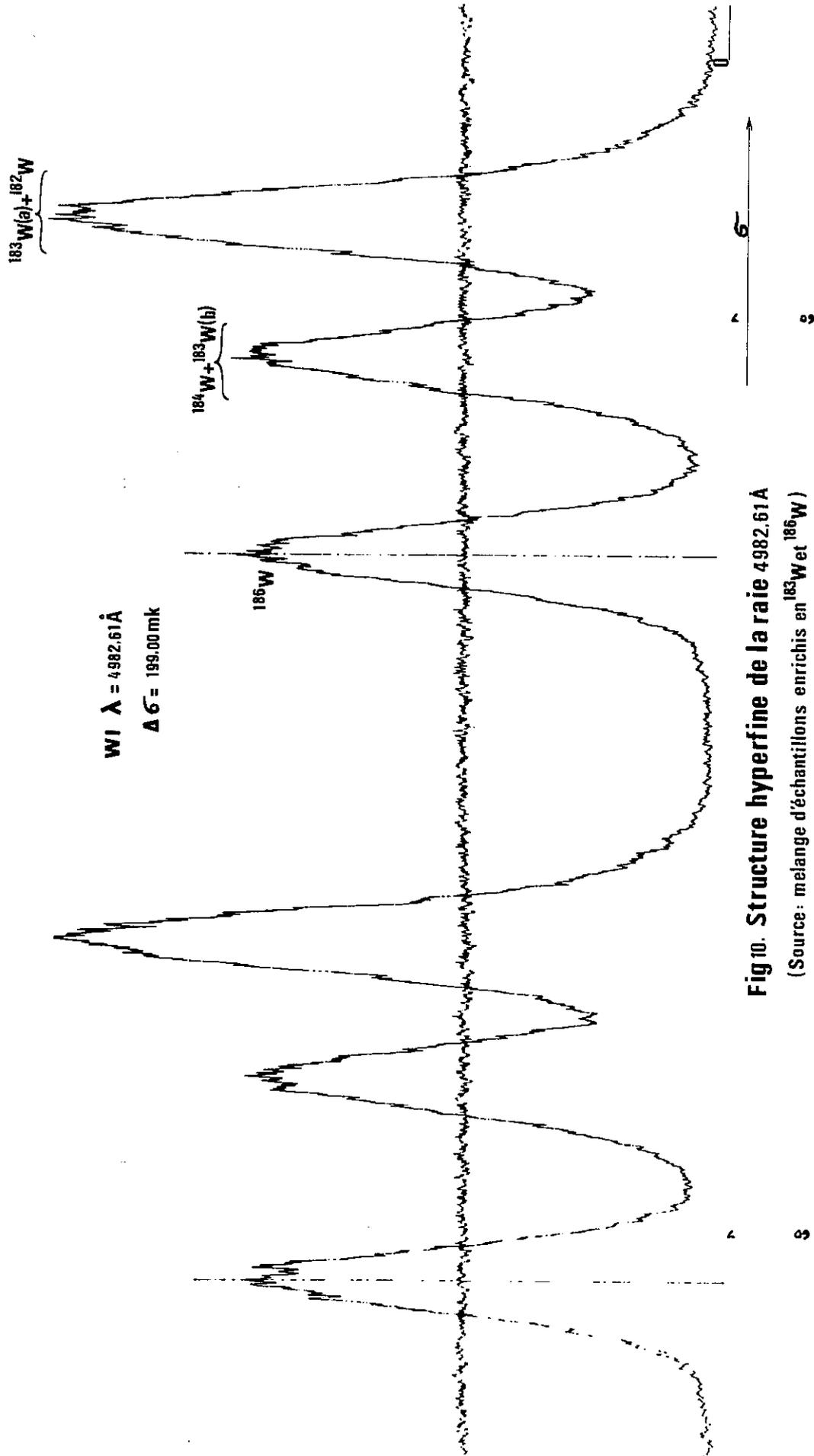


Fig 10. Structure hyperfine de la raie 4982.61 Å
(Source: melange d'échantillons enrichis en ^{183}W et ^{186}W)

Par contre, pour la détermination du centre de gravité de l'isotope impair, la présence des isotopes ^{182}W et ^{184}W en quantités non négligeables dans les échantillons enrichis en ^{183}W (voir les échantillons n°3 et n°4 dans le tableau III) perturbe les composantes de la structure hyperfine et notamment parmi elles, celles de faible intensité. L'ensemble de la structure hyperfine et des isotopes ^{182}W et ^{184}W forment ainsi une ou deux composantes complexes, suivant la transition (voir fig.9 et fig.10). Ces enregistrements sont analysés par la méthode de reconstitution de profil (voir chapitre 2, paragraphe C). Cependant, la forte abondance de l'isotope impair dans le mélange enrichi et la connaissance des positions des isotopes pairs ^{184}W et ^{182}W , déterminées au préalable par la méthode directe, ainsi que le dépouillement des courbes enregistrées à l'aide d'un ordinateur, nous ont permis d'atteindre une grande précision dans la détermination du centre de gravité de l'isotope impair.

Les fig.11 et 11bis schématisent les structures hyperfines des raies $4982,61 \text{ \AA}$ et $4269,39 \text{ \AA}$ obtenues à partir d'enregistrements dont la source est constituée par un mélange d'enrichis en ^{183}W et ^{186}W .

Les détails de mesures figurent dans les tableaux IV et V, correspondant respectivement aux raies $4982,61 \text{ \AA}$ et $4269,39 \text{ \AA}$.

Les résultats définitifs sont donnés dans le tableau VI. Pour y aboutir, nous nous sommes servis d'au moins deux épaisseurs d'étalons Fabry-Perot pour chaque intervalle et nous avons répété plusieurs fois les enregistrements.

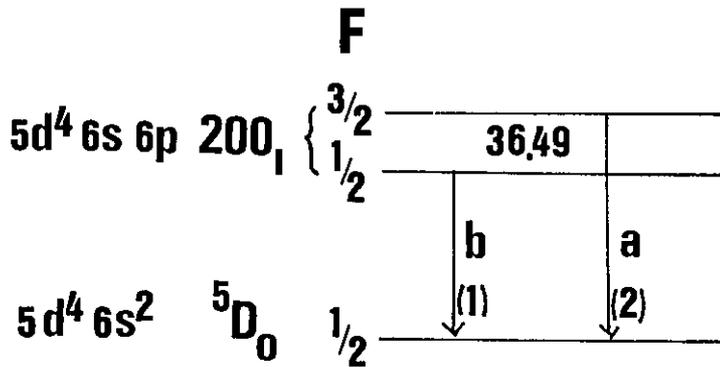
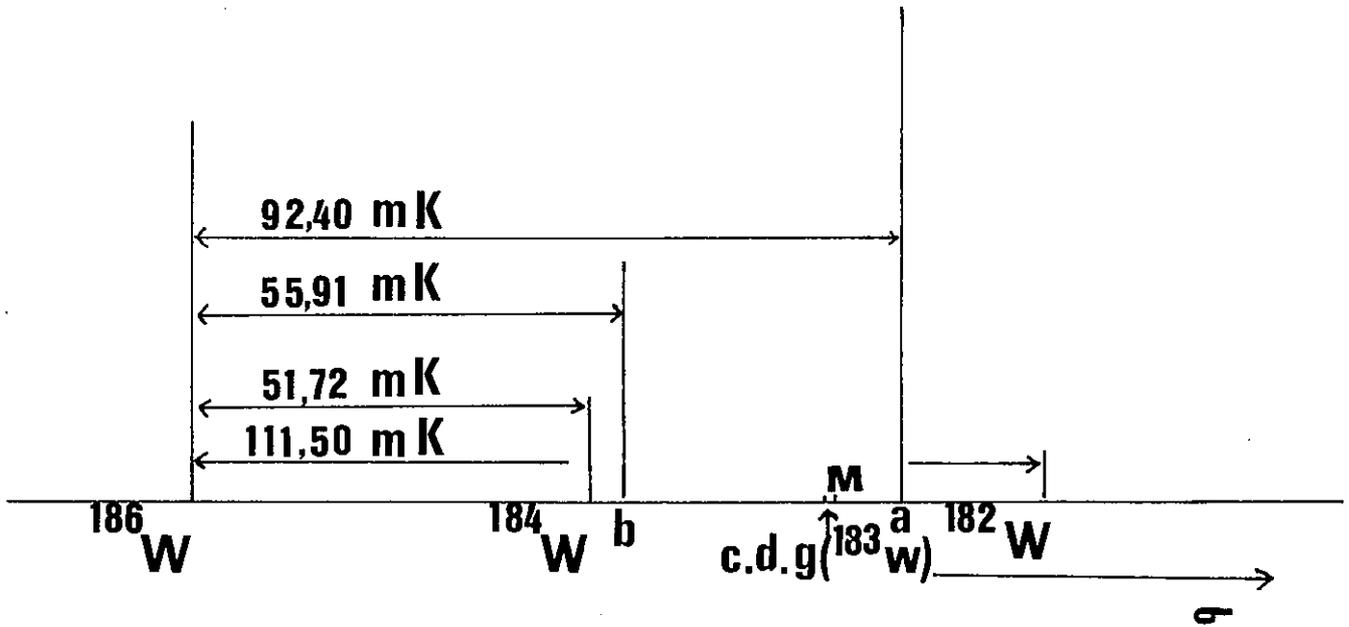


Fig 11: Structure hyperfine, déplacement isotopique et schéma des niveaux de la raie 4982,61 Å.

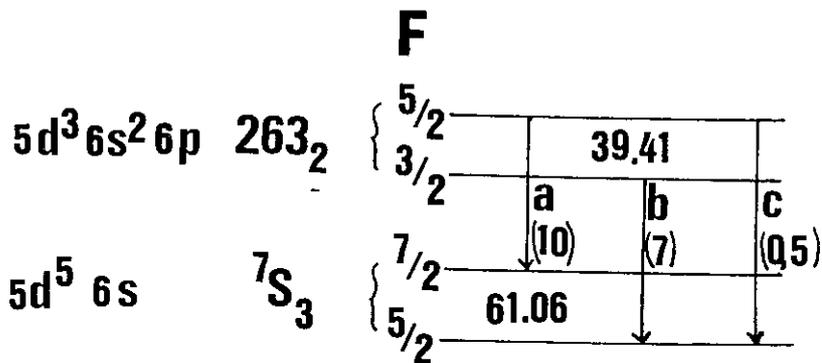
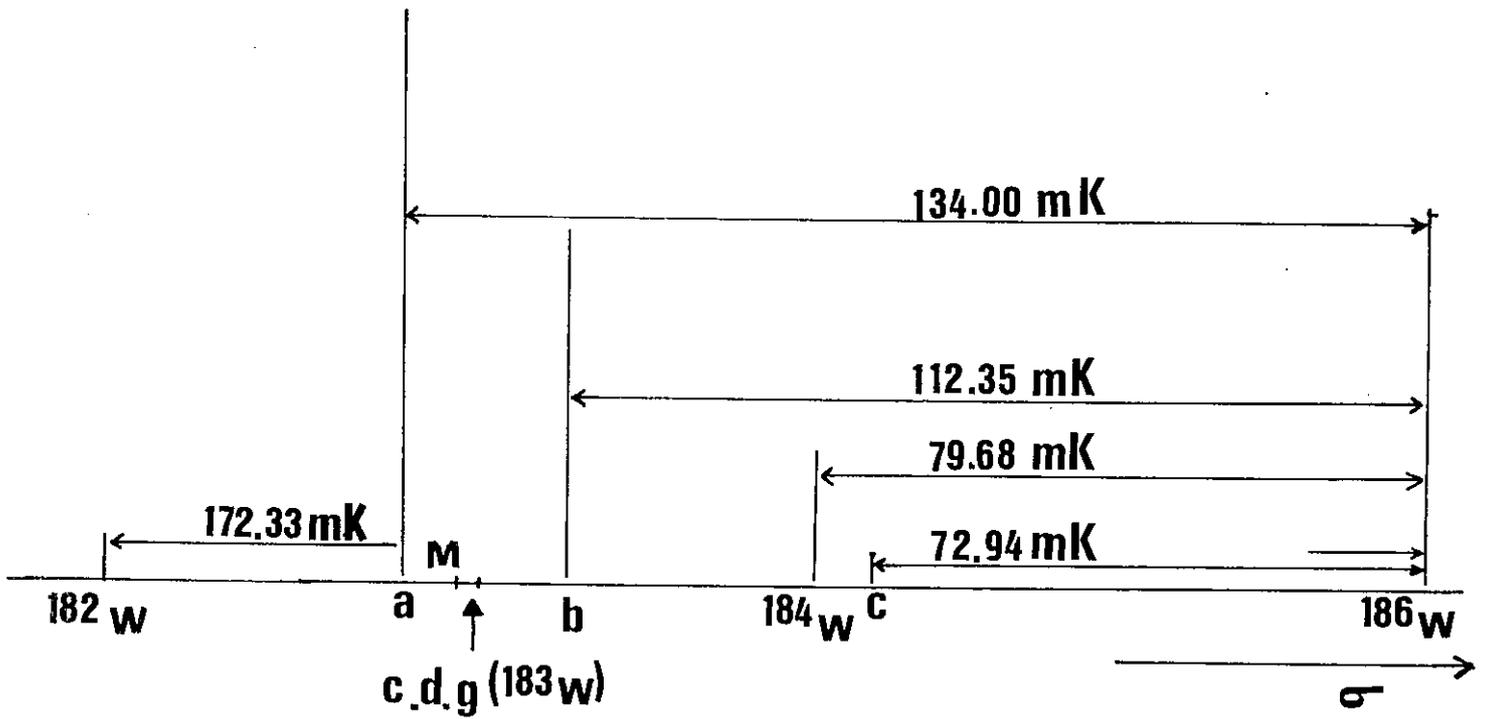


Fig 11bis: Structure hyperfine, déplacement isotopique et schéma des niveaux de la raie 4269,39 Å.

Tableau VI

λ en Å	classification		184_{W-186_W}	183_{W-186_W}	182_{W-186_W}	180_{W-186_W}
4982,61	$d^4_s^2 5D_0 - d^4_{sp} 200_1^{\circ}$	D.I. mesuré	-51,72±0,10	-80,16±0,15	-111,50±0,10	-153,30±0,20
		D.I. résiduel	-52,36±0,10	-81,12±0,15	-112,28±0,10	-155,22±0,20
4269,39	$d^5_s^7 S_3 - d^3_s^2 p 263_2^{\circ}$	D.I. mesuré	79,68±0,11	123,55±0,16	172,33±0,10	235,35±0,20
		D.I. résiduel	78,93±0,11	122,43±0,16	170,83±0,10	233,10±0,20

La précision de mesure qui a été indiquée est égale à l'erreur

quadratique moyenne $\delta = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} \right]^{1/2}$ calculée sur l'ensemble des enregistrements.

Tableau IV

$\lambda = 4982,61 \text{ \AA} \quad (d^4 s^2 - d^4 sp)$				
	n° d'enregistrement	$\Delta \sigma$ en mK	D.I. en mK	Résultat en mK
$184_W - 186_W$	1	199	-51,74	$-51,72 \pm 0,10$
	2	199	-51,72	
	3	240,64	-51,74	
	4	240,64	-51,67	
$183_W - 186_W$	1	199	-80,38	$-80,16 \pm 0,15$
	2	199	-80,39	
	3	199	-80,12	
	4	199	-80,18	
	5	240,64	-80,04	
	6	240,64	-80,14	
	7	240,64	-80,39	
$182_W - 186_W$	1	199	-111,62	$-111,50 \pm 0,10$
	2	240,64	-111,42	
	3	240,64	-111,51	
	4	287,09	-111,48	
	5	287,09	-111,48	
$180_W - 186_W$	1	199	-153,19	$-153,30 \pm 0,20$
	2	199	-153,41	
	3	240,64	-152,97	
	4	240,64	-153,12	
	5	240,64	-153,17	
	6	240,64	-153,65	
	7	240,64	-153,45	
	8	240,64	-153,47	

Tableau V

$\lambda = 4269,39 \text{ \AA} \quad (d^5_s - d^3_s^2_p)$				
	n° d'enregistrement	$\Delta \sigma$ en mK	D.I. en mK	Résultat en mK
184 _W - 186 _W	1	240,64	79,60	79,68 ± 0,11
	2	240,64	79,87	
	3	240,64	79,68	
	4	240,64	79,75	
	5	317,64	79,51	
	6	317,64	79,60	
	7	317,64	79,76	
183 _W - 186 _W	1	287,09	123,57	123,55 ± 0,16
	2	287,09	123,86	
	3	287,09	123,38	
	4	317,64	123,42	
	5	317,64	123,49	
	6	317,64	123,59	
182 _W - 186 _W	1	240,64	172,35	172,33 ± 0,10
	2	240,64	172,39	
	3	240,64	172,47	
	4	317,64	172,41	
	5	317,64	172,29	
	6	317,64	172,19	
	7	317,64	172,22	
180 _W - 186 _W	1	317,64	235,31	235,35 ± 0,20
	2	317,64	235,28	
	3	317,64	235,34	
	4	317,64	235,15	
	5	375,94	235,71	
	6	375,94	235,34	

B - 3. Analyse des résultats.

B - 3 - a. Déplacement isotopique relatif.

En prenant comme unité le déplacement isotopique $^{184}_W - ^{186}_W$ dans chaque raie, nous obtenons les déplacements isotopiques relatifs donnés dans le tableau VII.

Tableau VII

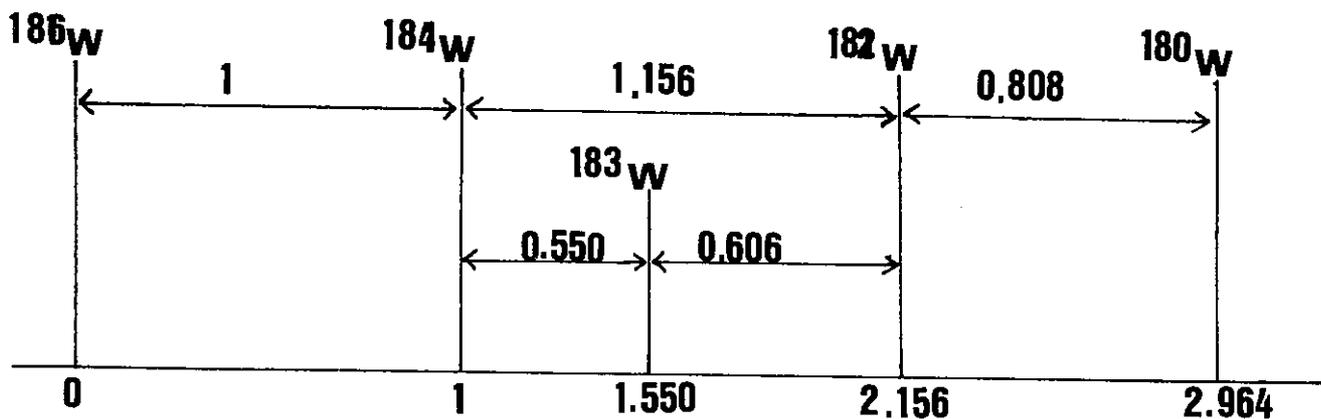
λ en Å	classification	$^{184}_W - ^{186}_W$	$^{183}_W - ^{186}_W$	$^{182}_W - ^{186}_W$	$^{180}_W - ^{186}_W$
4982,61	$d^4 s^2 {}^5D_o - d^4 sp$ 200_1^o	1	$1,550 \pm 0,006$	$2,156 \pm 0,006$	$2,964 \pm 0,0100$
4269,39	$d^5 s^7 S_o - d^3 s^2 p$ 263_2^o	1	$1,551 \pm 0,005$	$2,163 \pm 0,004$	$2,954 \pm 0,006$

- Intervalle $^{180}_W - ^{186}_W$.

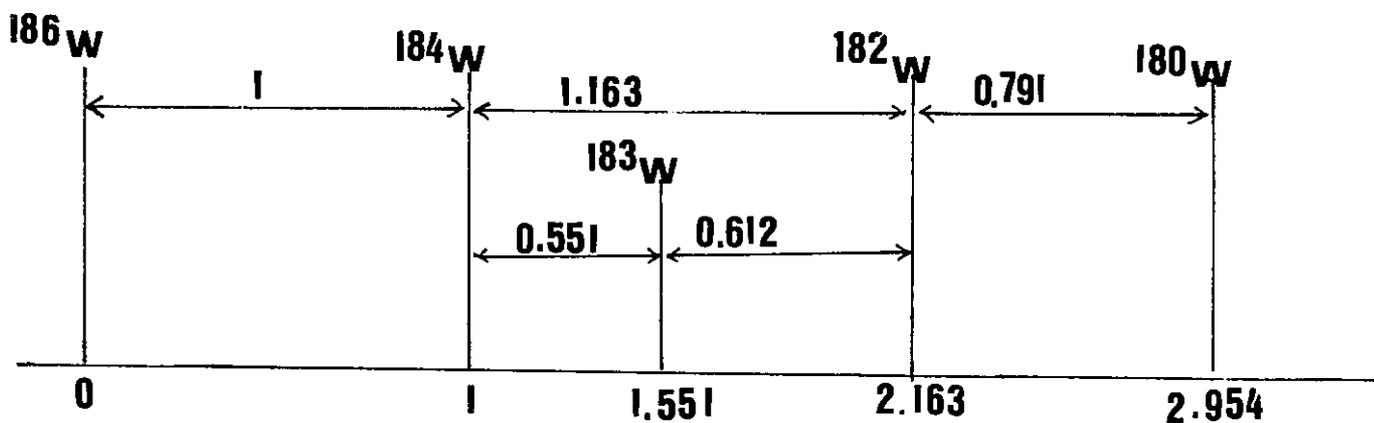
Compte tenu des erreurs de mesures, nous pouvons considérer que la position de l'isotope $^{180}_W$ est compatible avec celles trouvées par les auteurs du tableau II. Mais nous remarquons en plus que la précision sur le rapport $\frac{^{180}_W - ^{186}_W}{^{184}_W - ^{186}_W}$ a été améliorée au moins d'un facteur égal à 5 par rapport aux mesures des auteurs précédents.

- Intervalle $^{183}_W - ^{186}_W$.

Le tableau VII ainsi que la figure 12 montrent que l'isotope $^{183}_W$ est plus près de l'isotope $^{184}_W$ que de l'isotope $^{182}_W$. Ceci confirme le résultat de Blaise et Gluck, mais contredit Murakawa et à fortiorie



D.I.R dans la raie 4982,61 Å



D.I.R dans la raie 4269,39 Å

Fig12

Meyer et Kopfermann. Nous discuterons plus loin cette inversion du phénomène d' "odd even staggering".

- Intervalle $^{182}_W - ^{186}_W$.

Nos résultats concernant le rapport $\varphi = \frac{^{182}_W - ^{186}_W}{^{184}_W - ^{186}_W}$ ne s'accordent pas avec ceux des auteurs précédents: en effet, le résultat de Vreeland et Murakawa est plus fort que les nôtres, les résultats de Meyer et Kopfermann et de Barr et Jenkins sont plus faibles; tandis que Gluck trouve, suivant que les raies appartiennent à la transition $d^5_s - d^3_s^2_p$ ou $d^4_s^2 - d^4_{sp}$, des résultats en accord avec l'un ou l'autre de ces deux groupes d'auteurs (tableau II).

Cependant, comme l'a déjà remarqué Gluck, nous observons une variation du déplacement isotopique relatif dans le même sens que cet auteur, mais à la différence près que la variation déduite des résultats de Gluck est dix fois plus grande que la nôtre (3,3% au lieu de 0,33%).

B - 3 - b. Diagramme de King. Constante quadriisotopique.

Dans le chapitre 1 nous avons rappelé que le déplacement isotopique dans une raie μ et pour un couple d'isotopes A_i et A_j peut s'écrire

$$\delta\sigma_{ij}^{\mu} = E^{\mu} C_{ij} + K^{\mu} \frac{A_i - A_j}{A_i A_j} \quad (1)$$

Dans cette expression E^{II} et K^{II} ne dépendent que des fonctions d'onde des niveaux supérieur et inférieur de la transition: ce sont les parties électroniques des déplacements de volume et de masse; C_{ij} et $a_{ij} = \frac{A_i - A_j}{A_i A_j}$ dépendent uniquement des noyaux A_i et A_j et sont les parties nucléaires des déplacements de volume et de masse.

Selon cette expression, si l'effet de masse était négligeable, le déplacement isotopique relatif serait constant pour toutes les raies. Dans le cas du tungstène, nous observons une faible variation (tableau VII) qui laisse supposer un effet de masse non négligeable; mais il faut d'abord vérifier que la formule proposée précédemment traduit bien les déplacements isotopiques mesurés. Pour cela formons les quantités

$$\zeta_{ij}^I = \frac{\delta\sigma_{ij}^I}{a_{ij}} = E^I \frac{C_{ij}}{a_{ij}} + K^I$$

$$\zeta_{ij}^{II} = \frac{\delta\sigma_{ij}^{II}}{a_{ij}} = E^{II} \frac{C_{ij}}{a_{ij}} + K^{II}$$

relatives aux deux transitions I ($\lambda = 4982 \text{ \AA}$) et II ($\lambda = 4269 \text{ \AA}$).

Les quantités ζ_{ij}^I et ζ_{ij}^{II} sont liées par la relation linéaire

$$\zeta_{ij}^I = \frac{E^I}{E^{II}} \zeta_{ij}^{II} + \left(K^I + \frac{E^I}{E^{II}} K^{II} \right) \quad (2)$$

Si on porte en abscisse les valeurs de ζ_{ij}^{II} relatives à la raie II et en ordonnée les valeurs de ζ_{ij}^I relatives à la raie I, les points représentatifs des divers couples d'isotopes (i, j) doivent donc être alignés.

Pour contrôler cette loi, il faut disposer d'au moins trois dépla-

placements isotopiques indépendants. Le tungstène en fournit quatre puisqu'il a cinq isotopes stables.

Sur les figures 13 et 13bis, nous avons porté les points (ζ_{ij}^{II}) , déterminés à partir des déplacements isotopiques dans les raies 4269,39 Å et 4982,61 Å. Compte tenu des erreurs expérimentales qui sont portées sur le diagramme 13bis, les points sont alignés. Nous pouvons donc affirmer que les déplacements isotopiques peuvent être décrits par l'expression donnée au début de ce paragraphe, à la précision de mesure près.

Il est possible d'effectuer, sous une forme différente, le même contrôle que le tracé de la droite de King. En effet, formons la quantité suivante:

$$I = \frac{\zeta_{ij}^I - \zeta_{kl}^I}{\zeta_{pq}^I - \zeta_{rs}^I} = \frac{\frac{C_{ij}}{a_{ij}} - \frac{C_{kl}}{a_{kl}}}{\frac{C_{pq}}{a_{pq}} - \frac{C_{rs}}{a_{rs}}}$$

On voit que la valeur de I, appelée constante quadriisotopique, est indépendante de la transition étudiée. Si les hypothèses faites dans le calcul du déplacement isotopique sont justifiées, la constante quadriisotopique doit être la même pour toutes les raies.

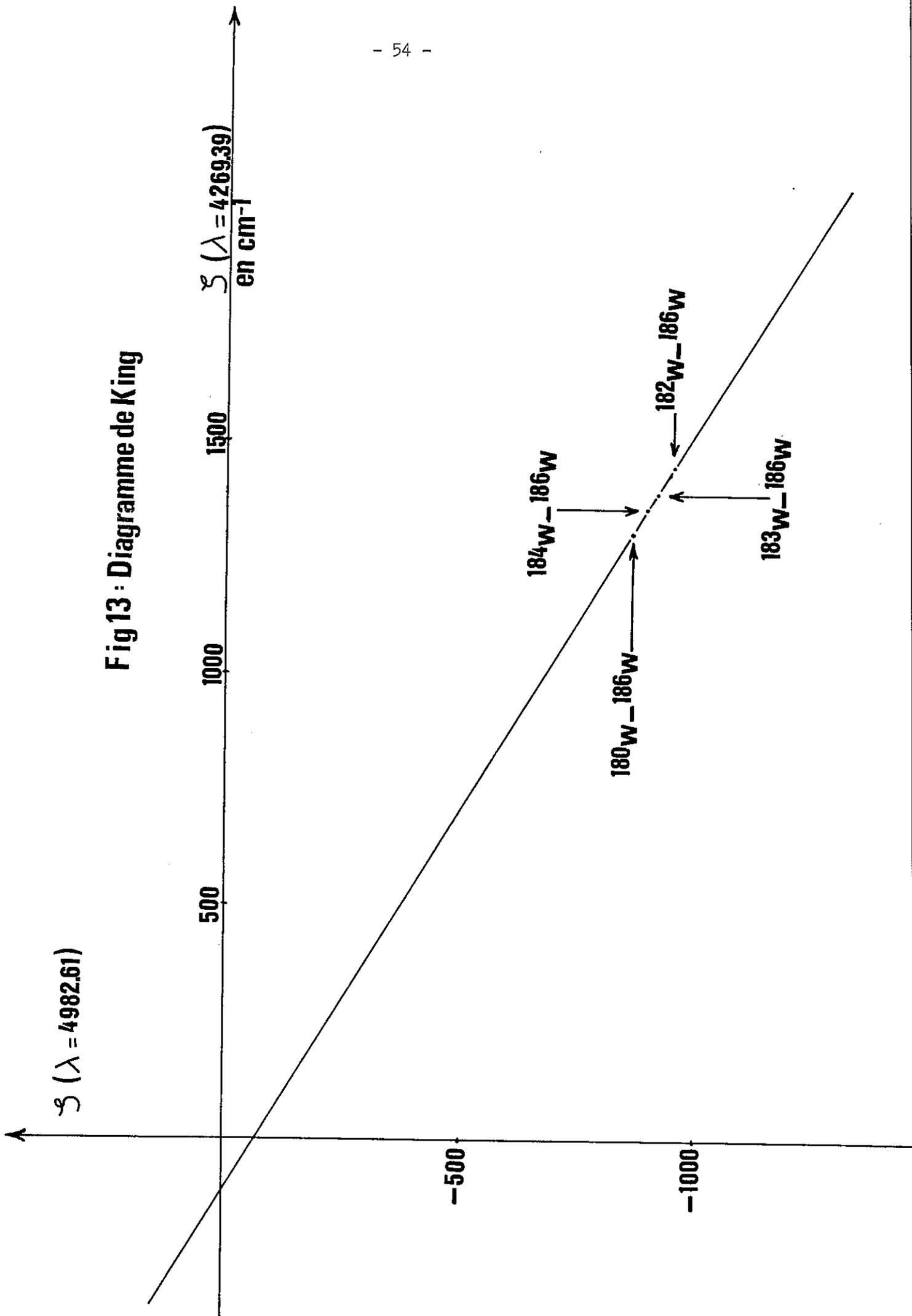


Fig 13 : Diagramme de King

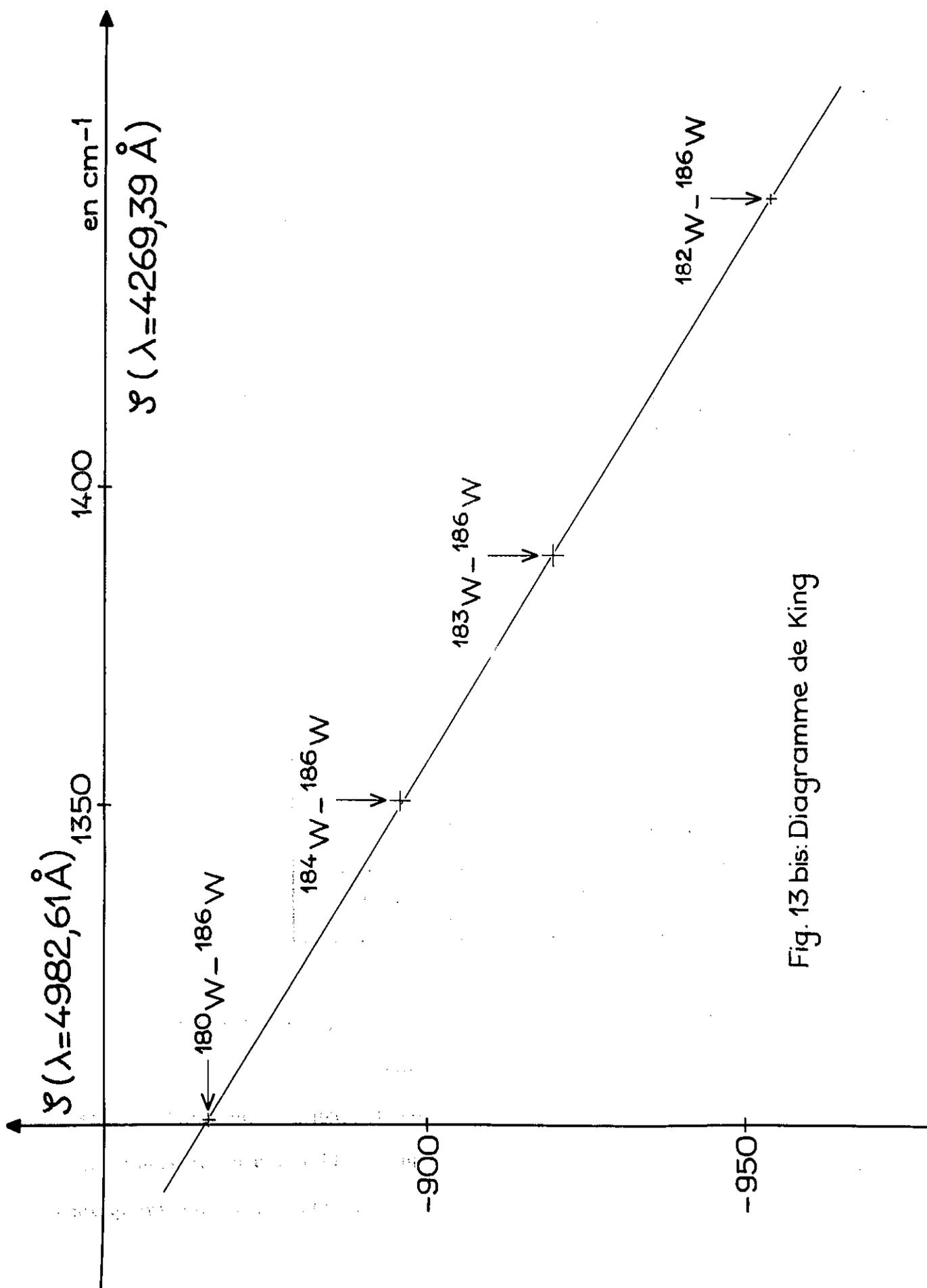


Fig. 13 bis: Diagramme de King

Nous avons porté dans le tableau VIII les valeurs de deux constantes formées suivant les expressions:

$$I_1 = \frac{\frac{3}{2} \times \frac{182}{180} \text{ D.I. } ({}^{182}\text{W} - {}^{186}\text{W}) - \text{D.I. } ({}^{180}\text{W} - {}^{186}\text{W})}{3 \times \frac{184}{180} \text{ D.I. } ({}^{184}\text{W} - {}^{186}\text{W}) - \text{D.I. } ({}^{180}\text{W} - {}^{186}\text{W})}$$

et

$$I_2 = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{182}{184} \text{ D.I. } ({}^{182}\text{W} - {}^{186}\text{W}) - \text{D.I. } ({}^{184}\text{W} - {}^{186}\text{W})}{\frac{2}{3} \times \frac{183}{184} \text{ D.I. } ({}^{183}\text{W} - {}^{186}\text{W}) - \text{D.I. } ({}^{184}\text{W} - {}^{186}\text{W})}$$

Tableau VIII

λ en Å	I_1	I_2
4982,61	3,0 ± 0,4	2,4 ± 0,4
4261,39	2,9 ± 0,3	2,5 ± 0,3

On vérifie là aussi que les constantes quadriisotopiques I_1 et I_2 ont la même valeur dans les deux raies.

Il est donc indubitable que la formule proposée au début du paragraphe traduit avec une excellente approximation les déplacements isotopiques observés dans les raies. Toutefois, s'il existe des exceptions

à cette loi, les seuls exemples éventuels concernent les isotopes impairs du samarium et du néodyme.

B - 3 - c. Relations entre les effets de masse et entre les effets de volume des raies.

Rappelons que le déplacement isotopique de masse normal est facile à évaluer. Il est donné par la formule $\delta\sigma_B^\mu = \frac{m}{M} \frac{A_i - A_j}{A_i A_j} \sigma$. Pour un couple d'isotopes dont les nombres de masse diffèrent de 2, l'effet de Bohr est égal à 0,75 mK pour la raie $\lambda = 4982,61 \text{ \AA}$ et 0,64 mK pour la raie $\lambda = 4269,39 \text{ \AA}$.

Le déplacement isotopique résiduel (*) est analysé par la méthode du diagramme de King dont les caractéristiques fournissent des relations entre les effets de volume et entre les effets de masse des deux transitions.

La droite de King, décrite plus haut, a été déterminée en portant les déplacements isotopiques résiduels de la raie $4269,39 \text{ \AA}$ en abscisse et ceux de la raie $4982,61 \text{ \AA}$ en ordonnée. La pente $\frac{E^I}{E^{II}}$ de cette droite est égale au rapport des effets de volume des raies

$$\frac{\delta\sigma_v^{4982,61}}{\delta\sigma_v^{4269,39}} = - 0,612 \pm 0,025 \quad (3)$$

(*) Le déplacement isotopique résiduel est égal au déplacement isotopique total diminué du déplacement de Bohr.

De même, l'ordonnée à l'origine fournit une relation entre les facteurs électroniques K^I et K^{II} des effets de masse:

$$K^{4982,61} + 0,61 K^{4269,39} = (-70 \pm 35) \text{ cm}^{-1}$$

En rapportant cette égalité au couple d'isotopes $^{184}\text{W} - ^{186}\text{W}$ on aboutit à une relation entre les effets spécifiques de masse, soit:

$$\delta\sigma_{sp}^{4982,61} + 0,61 \delta\sigma_{sp}^{4269,39} = (-4,1 \pm 2,0) \text{ mK} \quad (4)$$

Pour obtenir une estimation de l'erreur commise sur la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite, nous avons tracé le diagramme de la figure 14. Nous remarquons que les incertitudes sur les paramètres sont complètement déterminées par les points représentatifs des déplacements des couples d'isotopes $^{180}\text{W} - ^{186}\text{W}$ et $^{182}\text{W} - ^{186}\text{W}$; les erreurs avec lesquelles sont connus ces points sont plus petites que celles des deux autres points et ils occupent des positions extrêmes dans le diagramme (figure 14). Nous signalons enfin que l'erreur adoptée est égale à deux fois l'écart maximum par rapport à la droite moyenne tracée par moindres carrés à l'aide d'un ordinateur.

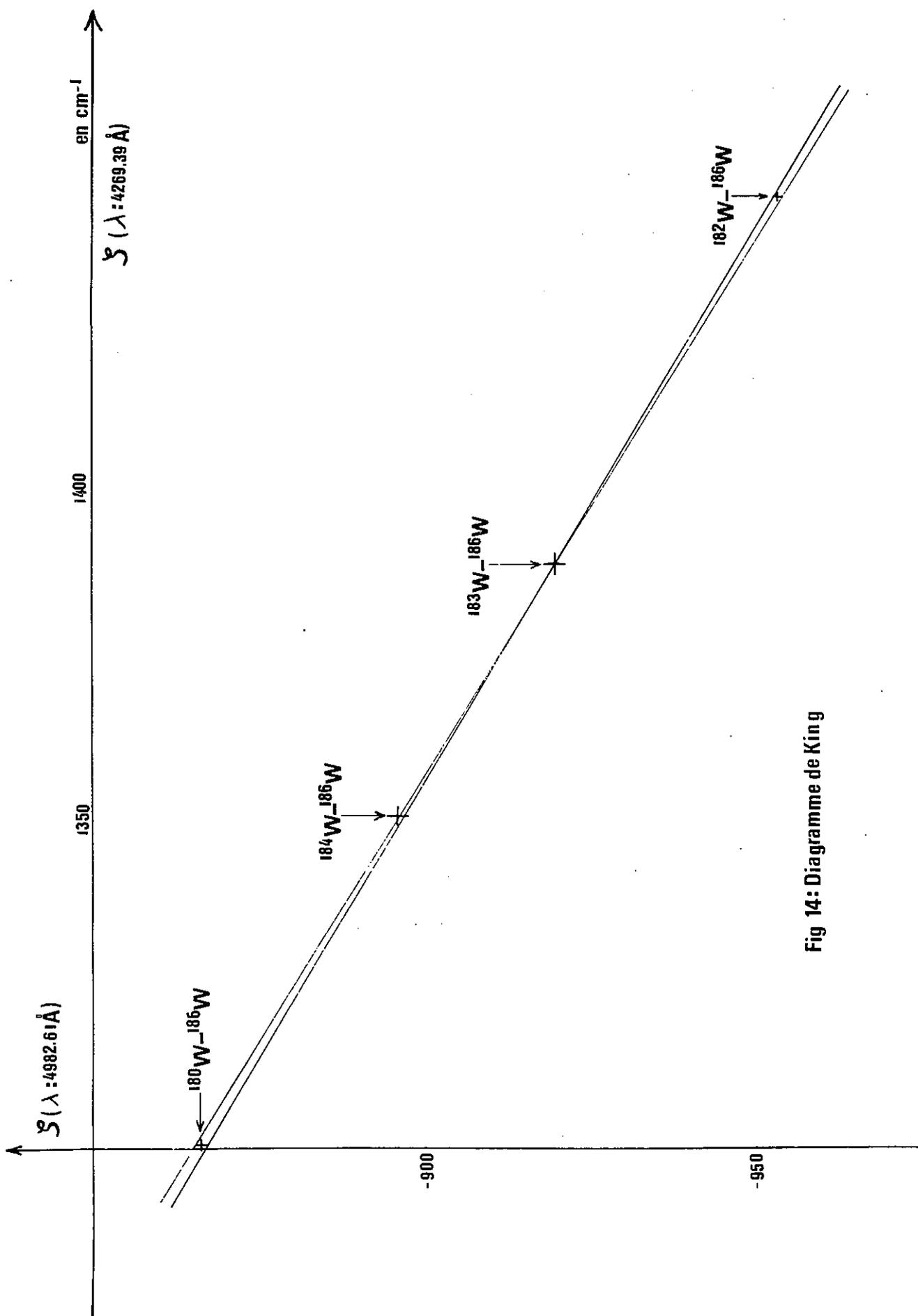


Fig 14: Diagramme de King

B - 4. Discussion.

B - 4 - a. Comparaison des effets de masse et des effets de volume des transitions étudiées.

Les relations [3] et [4] fournissent les seules quantités accessibles à l'expérience par les méthodes optiques. Il n'est pas possible, à partir des mesures expérimentales, d'obtenir les effets spécifiques propres à chaque raie. Les prévisions théoriques sont très utiles pour interpréter les résultats. Nous avons calculé par la méthode de Hartree-Fock les quantités $\frac{\delta\sigma_v^{4982}}{\delta\sigma_v^{4269}}$ et $(\delta\sigma_{sp}^{4982} + 0,61 \delta\sigma_{sp}^{4269})$. Pour cela les fonctions radiales ont été calculées à l'aide du programme de Fischer-Froese (32); à partir de ces fonctions d'onde Hartree-Fock nous avons obtenu, grâce à un programme de calcul mis au point par Bauche, les effets spécifiques de masse et les parties électroniques des effets de volume ($\sum |\Psi_{ns}(0)|^2$) dans les deux transitions. Les résultats sont portés dans le tableau IX.

Nous remarquons que l'accord entre le calcul et l'expérience n'est pas très bon: la valeur calculée du rapport des effets de volume est environ 1,7 fois plus petite que la valeur expérimentale. Par contre, la valeur théorique de la quantité $\delta\sigma_{sp}^{4982} + 0,61 \delta\sigma_{sp}^{4269}$ est supérieure d'environ 35%. Néanmoins, l'ordre de grandeur et les signes sont corrects. De plus, nous devons remarquer que l'ordonnée à l'origine de la droite de King qui fournit la relation entre les effets spécifiques de masse est connue avec une incertitude très grande (environ $\pm 50\%$), si bien

que la valeur théorique de cette quantité se trouve incluse dans la marge d'erreur. Ainsi il apparait très logique de suivre les renseignements indiqués par ma méthode Hartree-Fock qui conduisent à considérer comme négligeable l'effet spécifique de la transition $d^4s^2 - d^4sp$ dont la valeur calculée est $-0,05$ mK.

Tableau IX

quantité	valeur calculée	valeur expérimentale
$\frac{\delta\sigma_v^{4982}}{\delta\sigma_v^{4269}}$	- 0,350	- 0,612 ± 0,025
$\delta\sigma_{sp}^{4982} + 0,61 \delta\sigma_{sp}^{4269}$	- 5,6 mK	(- 4,1 ± 2,0) mK

En s'appuyant sur cette hypothèse, nous pouvons évaluer, sans avoir recours au calcul a priori, le déplacement spécifique de masse de la transition $5d^56s - 5d^36s^26p$; on trouve ainsi $-6,7$ mK.

Le tableau X donne les effets spécifiques théoriques et expérimentaux, ainsi que les effets de volumes qui en résultent pour chaque transition.

Tableau X

Transition	effet spécifique		effet de volume en mK
	calculé	observé	
$d^4s^2 - d^4sp$	-0,05	0 (admis)	-52,36
$d^5s - d^3s^2p$	-9,3	-6,7	85,6

Il est intéressant de comparer notre résultat avec ceux de Champeau d'une part et de Gerstenkorn et Helbert d'autre part. En effet, comme la transition $5d^56s - 5d^36s^26p$ correspond à un double saut d'électrons $6s \rightarrow 5d$ et $6p \rightarrow 5d$, la valeur de l'effet spécifique qui correspond à un simple changement d'orbitale ($6s \rightarrow 5d$ ou $6p \rightarrow 5d$) est -3,4 mK.

Nous avons réuni dans le tableau XI les effets spécifiques observés dans les transitions $6p \rightarrow 6s$ et $5d \rightarrow 6s$ des spectres du néodyme (par Gerstenkorn et Helbert (30)) et du cérium (par Champeau (31)), afin de les comparer avec les résultats que nous obtenons dans le cas du tungstène.

Tableau XI

Transition	6 p \rightarrow 6 s	5 d \rightarrow 6 s
Néodyme	très faible	2 mK
Cérium	0 (admis)	5 mK
Tungstène	0 (admis)	3,4 mK

Aux erreurs de mesure près, tous les résultats sont concordants et confirment les renseignements dégagés de la méthode de Hartree-Fock.

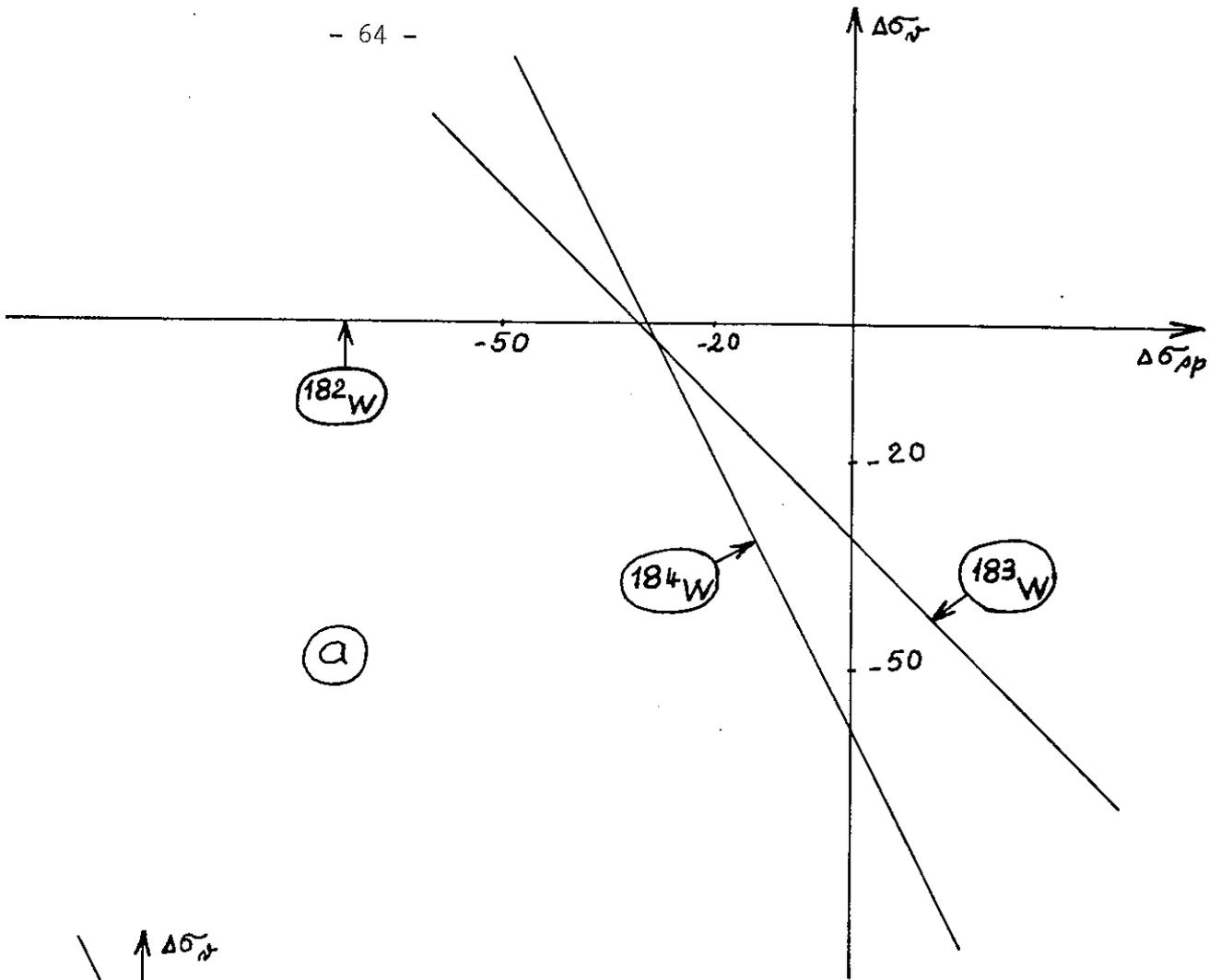
B - 4 - b. Inversion du phénomène d' "odd-even staggering".

Généralement dans les éléments lourds, on constate que le centre de gravité d'un isotope impair, au lieu d'être équidistant des deux isotopes pairs voisins, est déplacé vers l'isotope léger. Ce phénomène est lié à l'effet de volume. Comme on vient de le voir au paragraphe (B-3-a), dans le cas du tungstène, l' "odd-even staggering" est inversé. On peut se demander si l'effet spécifique n'est pas responsable de cette inversion. Pour cela, nous avons tracé les lieux des isotopes ^{182}W , ^{183}W et ^{184}W en fonction de l'effet spécifique de masse: dans un système d'axes rectangulaires (fig.15), nous avons porté en abscisse l'effet spécifique $\Delta\sigma_{sp}$ relatif à un couple d'isotopes dont les nombres de masse diffèrent de 1 et en ordonnée l'effet de volume correspondant $\Delta\sigma_v$ obtenu par la relation

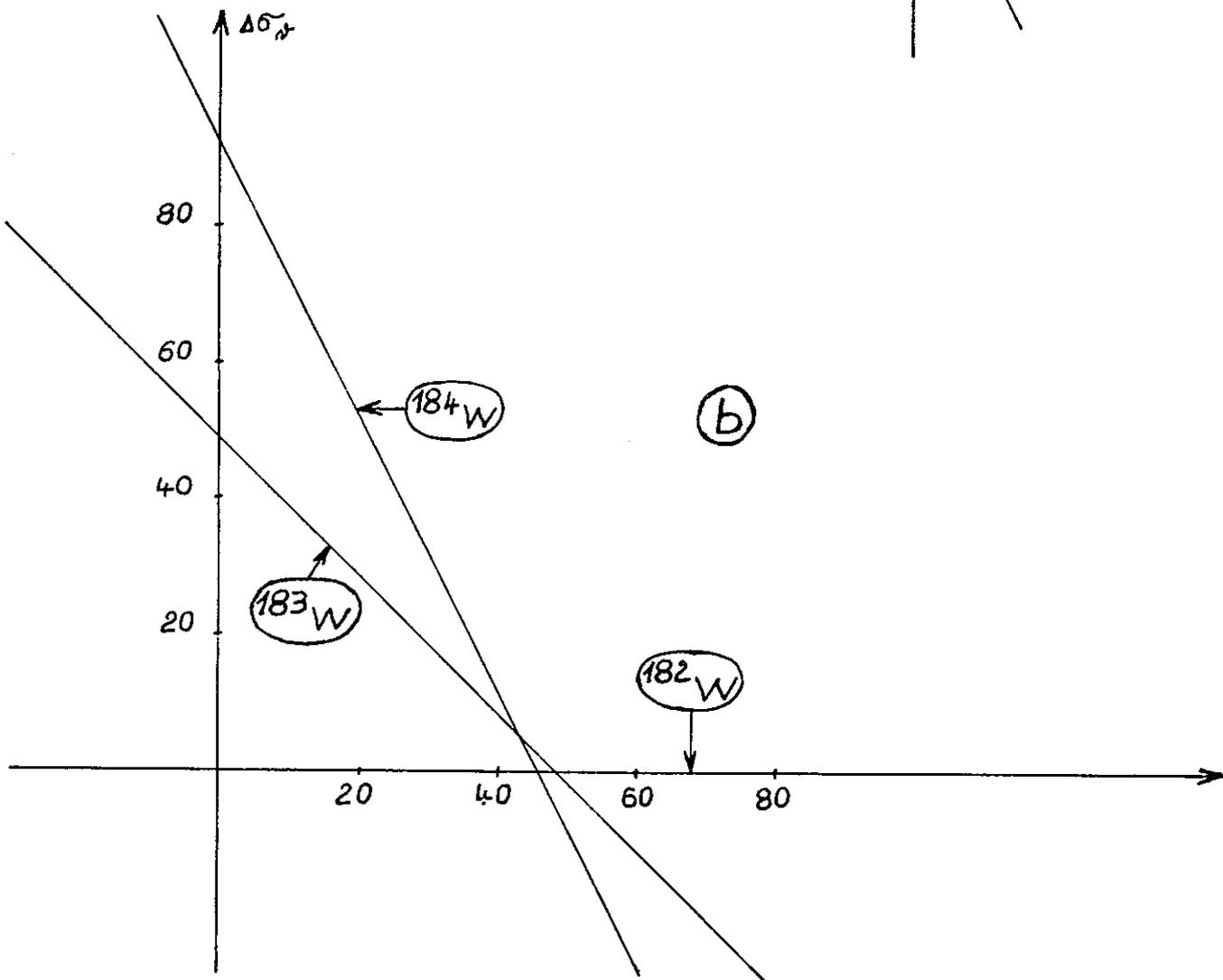
$$\Delta\sigma_v = \Delta\sigma_{rés} - \Delta\sigma_{sp}$$

où $\Delta\sigma_{rés}$ est l'effet résiduel (cf. tableau VI).

Dans la fig.15a associée à la transition $d^4s^2 - d^4sp$ on distingue principalement deux régions:



(a)



(b)

Fig 15

- Pour un effet spécifique supérieur à -28 mK, l'ordre des isotopes est inchangé et l'isotope impair reste toujours plus près de l'isotope ^{184}W que de l'isotope ^{182}W .

- Pour un effet spécifique inférieur à -31 mK, l'ordre des isotopes change et le phénomène d' "odd-even staggering" se trouve rétabli.

De même, la figure 15b associée à la transition $d^5s - d^3s^2p$ montre que l'effet spécifique nécessaire pour rétablir l' "odd-even staggering" doit être au moins égal ou supérieur à $+49$ mK.

Nous voyons donc que ces valeurs de l'effet spécifique (dans les transitions $d^4s^2 - d^4sp$ et $d^5s - d^3s^2p$) qui permettraient d'obtenir l'inversion, sont très invraisemblables par leur grandeur; de plus, elles conduiraient à prendre des effets de volume en sens inverse de ceux qu'on attend. Nous pouvons donc affirmer que l' "odd-even staggering" est inversé dans le cas du tungstène et que cette inversion ne peut pas s'expliquer par l'effet spécifique de masse.

B - 4 - c. Comparaison de la méthode optique avec les méthodes des rayons X muoniques et électroniques.

Les déplacements isotopiques des rayons X muoniques ne sont pas perturbés par l'effet spécifique de masse en raison du caractère hydrogénéoïde des atomes muoniques. D'autre part, dans les déplacements isotopiques des rayons X électroniques, l'effet spécifique est facile à calculer. Ainsi, dans un cas comme dans l'autre, on peut accéder à

L'effet de volume; à ce titre, ces deux méthodes peuvent être complémentaires de la méthode optique, en particulier on peut penser les utiliser pour déterminer l'effet spécifique dans les transitions optiques. Malheureusement, la précision (de l'ordre de 30%) obtenue sur les mesures des rayons X muoniques et électroniques rend impossible toute confrontation fructueuse des différentes méthodes. En effet, l'étude du déplacement isotopique des rayons X muoniques du tungstène a été faite par Bardin et ses collaborateurs (33) et les résultats qu'ils trouvent sont portés dans la ligne 2 du tableau XII. D'autre part, Bhattacharjee et collaborateurs (34) ont mesuré les déplacements isotopiques des rayons X électroniques et ont obtenu les résultats donnés dans la ligne 3 du tableau XII.

Tableau XII

couple d'isotopes	$^{184}\text{W} - ^{186}\text{W}$	$^{182}\text{W} - ^{184}\text{W}$	$^{182}\text{W} - ^{186}\text{W}$
raies optique	1	$1,154 \pm 0,06$	$2,154 \pm 0,06$
R^{ts} X muoniques	1	$1,19 \pm 0,40$	
R^{ts} X électroniques	1	$1,54 \pm 0,46$	$2,58 \pm 0,60$

La comparaison des résultats du tableau XII montre que la méthode optique est de loin la plus précise. Les incertitudes avec lesquelles sont connues les mesures des déplacements isotopiques

des rayons X muoniques et électroniques sont environ 10 fois plus grandes que les incertitudes qui entachent les mesures optiques. Ainsi, malgré le handicap de l'effet spécifique, la méthode optique fournit des résultats beaucoup plus significatifs. En effet, à la suite de travaux tant théoriques qu'expérimentaux effectués ces dernières années, on est parvenu à dégager des règles semi-empiriques qui ne permettent pas encore d'obtenir des valeurs quantitatives précises des effets de masses spécifiques, mais qui conduisent néanmoins à prévoir des ordres de grandeur. Il est ainsi possible, à l'heure actuelle, de choisir des transitions présentant un effet de masse négligeable devant l'effet de volume (par exemple, les transitions $d^4 s^1 - d^4 sp$ dans le tungstène) et de profiter de la très grande précision obtenue par les méthodes de la spectroscopie optique.

B - 5. Effet d'écran.

En tenant compte des résultats que nous avons obtenu, nous pouvons apporter de légères rectifications aux valeurs des constantes isotopiques publiées par les auteurs précédents.

Pour calculer le déplacement de volume dans la configuration $d^5 s$ à partir des transitions étudiées, nous avons besoin d'utiliser les facteurs d'écran généralement admis.

$$b = \frac{\delta T(\text{Coeur} + 6s^2) - \delta T(\text{Coeur})}{\delta T(\text{Coeur} + 6s) - \delta T(\text{Coeur})} = 1,6$$

$$c = \frac{\delta T(\text{Coeur} + 5d6s) - \delta T(\text{Coeur})}{\delta T(\text{Coeur} + 6s) - \delta T(\text{Coeur})} = 0,8$$

$$d = \frac{\delta T(\text{Coeur} + 6p6s) - \delta T(\text{Coeur})}{\delta T(\text{Coeur} + 6s) - \delta T(\text{Coeur})} = 0,9$$

Si Y est le déplacement de volume de la configuration d^5s ,
en vertu des facteurs d'écran, on peut écrire

$$\delta T_v(d^4s^2) = 2 Y$$

$$\delta T_v(d^4sp) = 1,125 Y$$

$$\delta T_v(d^3s^2p) = 2,25 Y$$

Si bien qu'on peut déterminer le rapport des effets de volume dans
les deux transitions $d^4s^2 - d^4sp$ et $d^5s - d^3s^2p$:

$$\frac{-0,875}{1,25} = -0,7$$

La valeur expérimentale du même rapport obtenue à partir de la droite
de King est - 0,61.

La différence entre ces deux valeurs ne peut pas s'expliquer par
les mélanges de configurations, car ces derniers conduiraient à accen-

tuer la différence. Cependant, elle peut s'expliquer, comme dans le cas du néodyme (35) d'une part et du cérium (36) d'autre part, pas l'effet d'écran de l'électron 5d sur les électrons s internes; en effet, ce phénomène a pour conséquence d'augmenter l'effet de volume de la transition $5d^5 6s - 5d 6s^2 6p$ et de diminuer donc la valeur absolue du

$$\text{rapport } \frac{\delta\sigma_v(d^4 s^2 - d^4 sp)}{\delta\sigma_v(d^5 s - d^3 s^2 p)}$$

Pour avoir une vérification théorique, nous avons calculé par la méthode de Hartree-Fock les quantités $|\Psi_{ns}(0)|^2$ relatives aux quatre configurations $d^4 s^2$, $d^4 sp$, $d^5 s$ et $d^3 s^2 p$ pour n variant de 1 à 6. En prenant comme référence les valeurs de $|\Psi_{ns}(0)|^2$ des électrons ns de la configuration $d^4 s^2$, nous obtenons les valeurs relatives de cette quantité données dans le tableau XIII.

Tableau XIII

configuration	1s	2s	3s	4s	5s	6s
$d^4 s^2$	0	0	0	0	0	0
$d^4 sp$	-0,28	-0,36	-0,37	-0,82	-3,12	+18,86
$d^5 s$	0,93	-0,54	-1,18	-1,23	-12,25	-1,88
$d^3 s^2 p$	-1,27	0,45	+1,21	+0,87	+18,98	+26,51

On constate que, si la probabilité de présence de l'électron 5s ne varie que faiblement de la configuration $d^4 s^2$ à la configuration $d^4 sp$, elle varie notablement de la configuration $d^5 s$ à la configura-

tion d^3s^2p où le nombre d'électrons d est différent. Par ailleurs, l'effet de volume des électrons $1s$, $2s$, $3s$ et $4s$ n'est que très peu affecté.

La méthode Hartree-Fock confirme donc l'effet d'écran de l'électron $5d$ sur les électrons s internes.

En considérant le déplacement de volume de la transition $d^4s^2 - d^4sp$, on trouve celui de la configuration d^5s pour le couple d'isotopes $^{184}\text{W} - ^{186}\text{W}$

$$Y = 59,8 \text{ mK}$$

Cette valeur est plus petite que celles admises par Gluck (29) (69 mK) et Kopfermann (37) (70 mK).

Pour en déduire les constantes de déplacement isotopique expérimentale (tableau XIV) nous utilisons la formule de Fermi-Goudsmit-Segré

$$\beta C_{\text{exp}} = \frac{\delta T(d^5s)}{\frac{1}{n_a^3} \frac{dn_a}{dn}}$$

la quantité $\frac{1}{n_a^3} \frac{dn_a}{dn} = 0,596 \pm 0,06$ a été évaluée par Brix et Kopfermann.

Tableau XIV

couple d'isotopes	$^{180}_{\text{W}} - ^{182}_{\text{W}}$	$^{182}_{\text{W}} - ^{184}_{\text{W}}$	$^{184}_{\text{W}} - ^{186}_{\text{W}}$
βC_{exp} (Gluck)	91	131	116
βC_{exp} (ce travail)	81	116	100

B - 6. Effet de déformation.

D'après la théorie simple de l'effet de déformation (chapitre 1, paragraphe B-3-c) on peut définir, en admettant qu'il n'y a pas de compressibilité, une constante de déplacement isotopique de déformation donnée par la formule:

$$C_D = \frac{15}{8\pi} C_{\text{th}} \frac{R_A}{\delta R_A} \delta(\beta^2)$$

Comme on dispose des coefficients de déformation déterminés directement à partir des expériences d'excitation colombienne, il est possible de calculer les valeurs de C_D pour les différents couples d'isotopes du tungstène.

Si la partie sphérique de l'effet de volume et l'effet de déformation suffisent à expliquer le déplacement isotopique observé, on

peut écrire:

$$\beta C_{\text{exp}} = C_{\text{th}} + C_{\text{D}}$$

ou encore:

$$\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}} = 1 + \frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$$

Dans le tableau XV, nous donnons les valeurs de C_{th} , $\frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$ ainsi que la quantité $1 + \frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$ qui est à comparer avec la valeur de $\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$ portée en dernière ligne de ce tableau. Malheureusement, l'erreur qui entâche la quantité $1 + \frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$ est tellement grande qu'il n'est pas possible de faire une confrontation sérieuse.

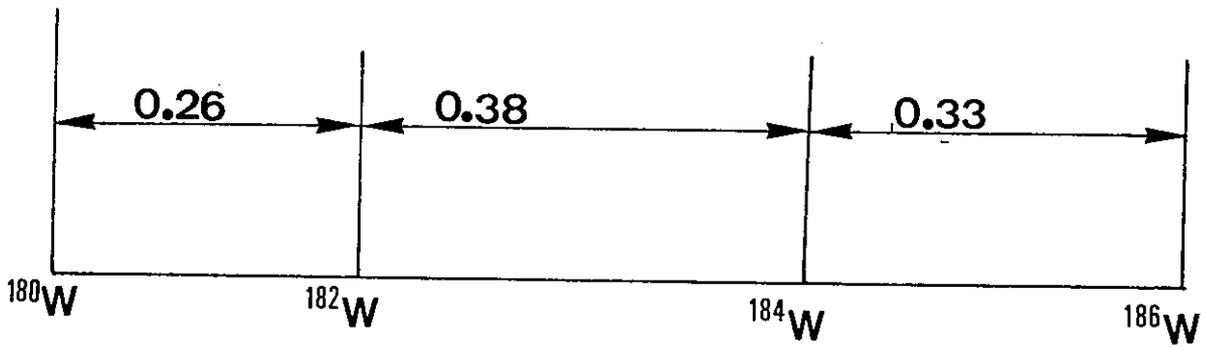
Tableau XV

couple d'isotopes	$180_{\text{W}} - 182_{\text{W}}$	$182_{\text{W}} - 184_{\text{W}}$	$184_{\text{W}} - 186_{\text{W}}$
C_{th}	310	308	306
$\frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$	$-0,74 \pm 2,58$	$-1,41 \pm 1,63$	$-0,38 \pm 1,65$
$1 + \frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{th}}}$	$0,26 \pm 2,58$	$-0,41 \pm 1,63$	$0,62 \pm 1,65$
$\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$	0,26	0,38	0,33

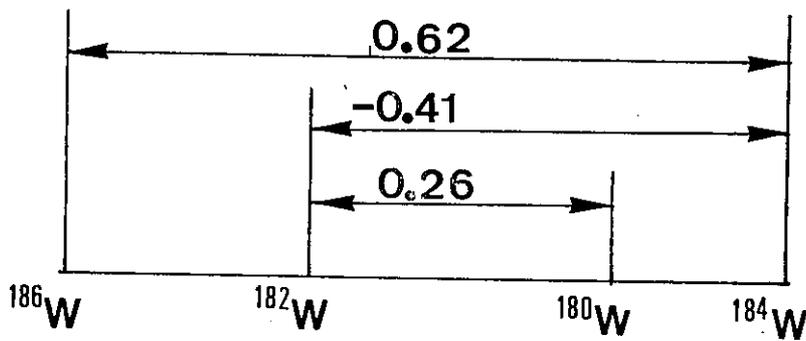
Cette erreur provient essentiellement de l'incertitude sur les coefficients de déformation β . En effet, ces derniers (tableau XVI) sont connus avec une précision relative de l'ordre de 5%, et les quantités $\delta(\beta^2)$ qui interviennent dans le déplacement isotopique sont alors connues avec une erreur relative de l'ordre de 300%; il en résulte que toute comparaison avec les valeurs mesurées est sans espoir. On ne retrouve même pas l'allure générale de la variation de $\langle r^2 \rangle$ (fig.16), l'utilisation des coefficients de déformation déterminés par les expériences d'excitation colombienne conduit à des résultats non exploitables.

Tableau XVI

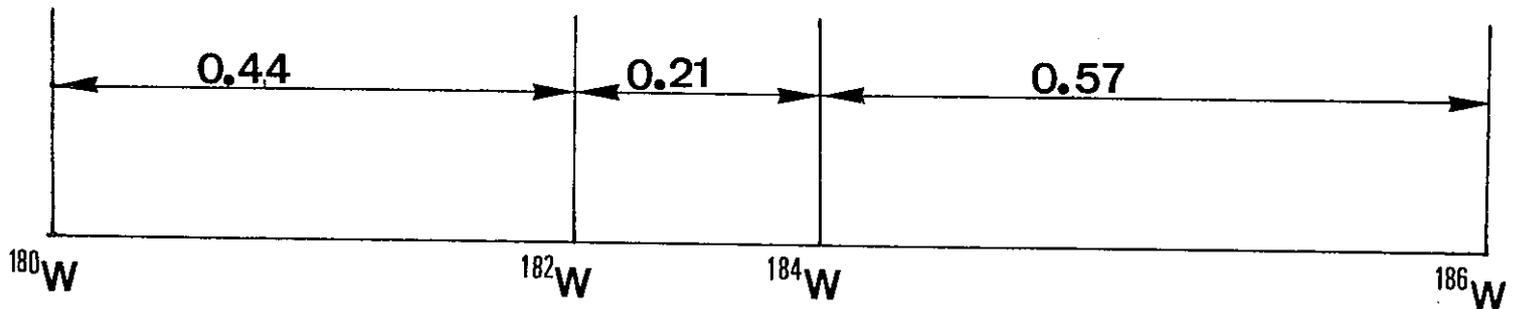
β_{180}	β_{182}	β_{184}	β_{186}
$0,259 \pm 0,020$	$0,250 \pm 0,012$	$0,232 \pm 0,009$	$0,227 \pm 0,013$



(a) : $\beta C_{\text{exp}}/C_{\text{th}}$



(b) : $1 + C_D/C_{\text{th}}$
(Théorie simple)



(c) : $1 + C_D/C_{\text{th}}$
(FRADKIN)

Fig 16

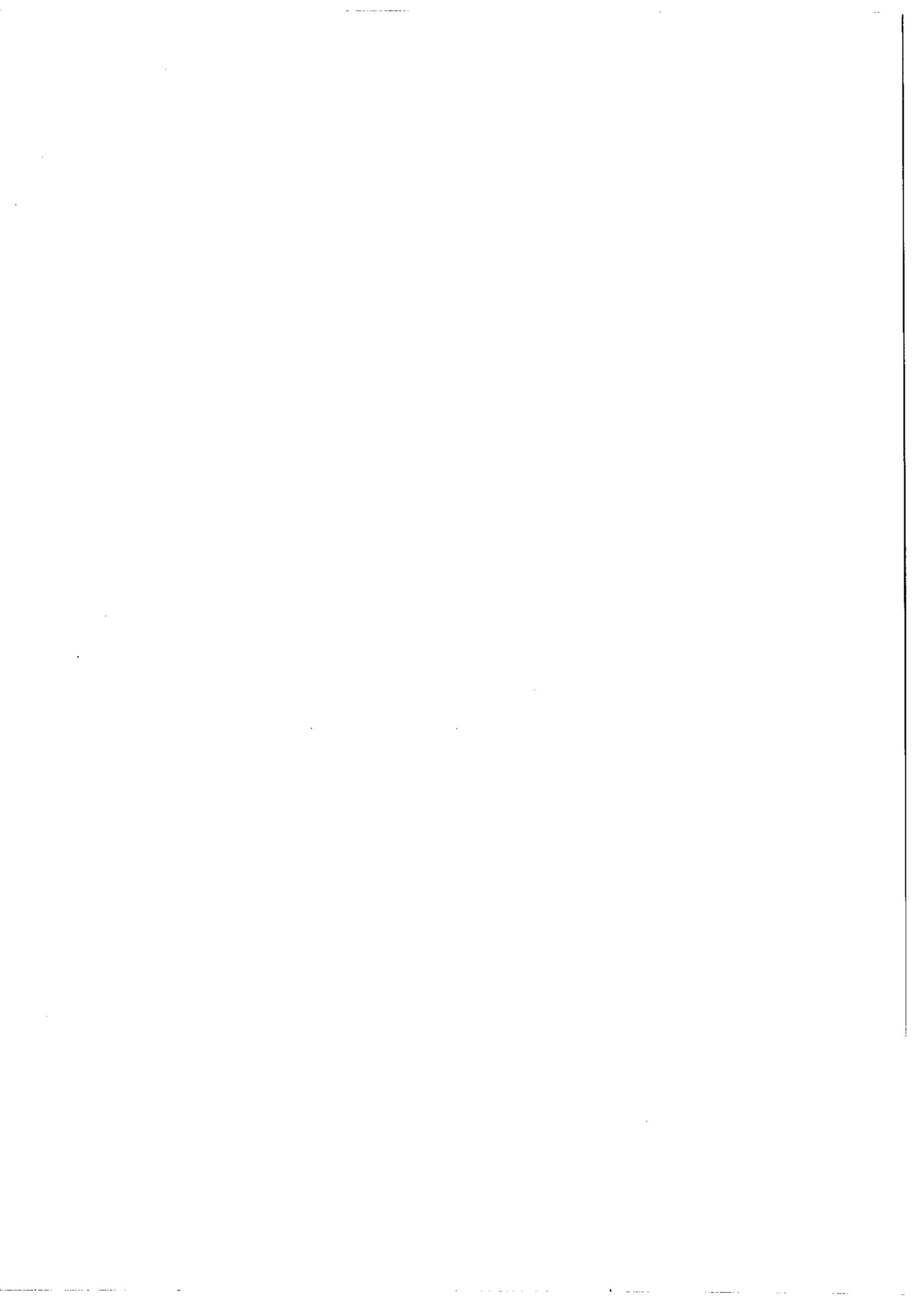
CONCLUSION

La position des 5 isotopes du tungstène a été mesurée avec beaucoup de précision sur deux raies d'arc appartenant aux deux types de transitions $5d^4 6s^2 - 5d^4 6s 6p$ et $5d^5 6s - 5d^3 6s^2 6p$. En admettant que l'effet spécifique est négligeable dans la première transition ($d^4 s^2 - d^4 sp$), nous avons déterminé celui de la deuxième transition ($d^5 s - d^3 s^2 p$). Le résultat obtenu s'accorde bien avec ceux trouvés dans d'autres spectres pour le même type de transition (dans le cérium par Champeau (31) et dans le néodyme par Gerstenkorn et Helbert (30)).

La méthode Hartree-Fock donne une interprétation correcte des signes et des ordres de grandeurs des effets spécifiques observés.

L'étude de la position relative de l'isotope impair ^{183}W par rapport aux isotopes pairs voisins ^{182}W et ^{184}W montre que l' "odd-even staggering" est inversé dans le tungstène; c'est le seul cas connu dans les éléments lourds. Cette inversion ne peut pas s'expliquer par l'effet de masse spécifique.

Enfin, nous avons montré que la précision relative ($\sim 5\%$) avec laquelle sont connus les coefficients β de déformation des isotopes pairs du tungstène (déterminés par les expériences d'excitation colombienne) est encore très insuffisante pour trancher en faveur de la théorie du déplacement isotopique proposée par Fradkin (compressibilité sous déformation).



RÉFÉRENCES

- (1) D.S. HUGHES et C. ECKART, Phys. Rev. 36 (1930) 694.
- (2) J.P. VINTI, Phys.Rev. 56 (1939) 1120.
- (3) J. BAUCHE, Thèse Paris-Orsay (1969).
- (4) J.H. BARTLETT, Nature, 128 (1931) 408.
- (5) G. RACAH, Nature, 129 (1932) 723.
- (6) J.E. ROSENTEL et BREIT, Phys. Rev. 41 (1932) 459.
- (7) E.K. BROCH, Arch.Math.Naturvidenskab, 48 (1945) 25.
- (8) A.R. BODMER, Proc.Phys.Soc. 66 (1953) 1041,
67 (1954) 622.
- (9) J. BLAISE, Thèse, Ann.Phys. 3 (1958) 1019.
- (10) P. BRIX et H. KOPFERMANN, Zeitschrift Akad.Wiss. Göttingen, 17 (1951).
- (11) M.F. GRAWFORD et A.L. SCHAWLOW, Phys.Rev. 76 (1949) 1310.
- (12) J. BLAISE et A. STEUDEL, Z.f.Physik, 209 (1968) 311.
- (13) M. WILSON, Phys.Rev. 176 (1968) 58.
M. WILSON, J. Phys. 2 (1972) 218.
- (14) J. BAUCHE, Thèse Paris-Orsay, p.79 (1969).
- (15) W. HUMBACH, Z.f.Physik, 133 (1952) 589.
- (16) E.E. FRADKIN, Soviet Physics J.E.T.P., 15 (1962) 550.
- (17) P. JACQUINOT et Ch. DUFOUR, J. Recherche C.N.R.S. 2 (1948) 91.
- (18) R. CHABBAL et P. JACQUINOT, Rev.Opt. 40 (1961) 157.
- (19) H. SCHULER et J.E. KEYSTON, Zeits. Physik, 70 (1931) 1.
- (20) T. BEN MENA, Thèse Paris-Orsay (1967).

- (21) D. WILLIAMS et P. YUSTER, Phys.Rev. 69 (1946) 556.
- (22) H. KOPFERMANN et D. MEYER, Zeits. Phys. 124 (1947) 685.
- (23) J.A. VREELAND et K. MURAKAWA, Phys.Rev. 83 (1951) 229.
- (24) K. MURAKAWA, J. Phys.Soc.Japan, 8 (1953) 215.
- (25) K. MURAKAWA, J. Phys.Soc.Japan, 11 (1956) 778.
- (26) W.L. BARR et F.A. JENKINS, Bull.American Phys.Soc. 1 (1956) 839.
- (27) J.A. VREELAND et K. MURAKAWA, J.Phys.Soc.Japan, 13 (1958) 663.
- (28) J. BLAISE et G. GLUCK, J.Phys.Rad. 20 (1959) 446.
- (29) G. GLUCK, Thèse, Paris (1964).
- (30) S. GERSTENKORN et J.M. HELBERT, C.R. Acad.Sc.Paris, 271 (1970) 626.
- (31) R.J. CHAMPEAU, à paraître.
- (32) C.FROESE, J.Chim.Phys. 45 (1966) 1417.
- (33) T.T. BARDIN, R.C. BARRET, R.C. COHEN, S. DERVONS, D. HITLIN,
E. MACAGNO, C. NISSIM-SABAT, J. RAINWATER, K. RUNGE and C.S. WU,
Phys. Rev. Letters, 16 (1966) 16.
- (34) S.K. BHATTACHERJEE, F. BOEHM and P. LEE, Phys.Rev.Letters, 20,
(1968) 1295.
- (35) S. GERSTENKORN et J.M. HELBERT, C.R.Acad.Sc.Paris, 271 (1970) 626.
- (36) R.J. CHAMPEAU, à paraître.
- (37) P. BRIX et H. KOPFERMANN, Zeitschr. Akad.Wiss.Göttingen, 17 (1951)
- (38) P. LUC, Thèse, ORSAY, (1972).



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