Classification
Physics Abstracts
30.00 — 31.50

Durées de vie des niveaux n^1S_0 et n^1D_2 du cadmium

M. Chantepie, J.-L. Cojan, J. Landais et B. Laniepce

Laboratoire de Spectroscopie Atomique (*) de l'Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 7 mars 1980, révisé le 10 juillet, accepté le 24 juillet 1980)

Résumé. — Grâce à une technique de spectroscopie laser résolue dans le temps, nous avons pu mesurer les durées de vie des états n^1S_0 ($n = 6-12$) et n^1D_2 ($n = 5-13$ à l'exception de $n = 7, 8$ et 12). Les singularités observées prouvent que ces séries sont fortement perturbées.

Abstract. — The lifetimes of the n^1S_0 ($n = 6-12$) and n^1D_2 ($n = 5-13$ except $n = 7, 8, 12$) have been optically measured by means of time resolved spectroscopy laser technic. The observed singularities indicate that these series are strongly perturbed.

1. Introduction. — Au moyen de sources classiques, nous avons pu précédemment exciter par échelons les états ($n = 5, 6, 7$) $n^3D_{1,2,3}$ et 5^1D_2 des configurations $5snd$ du cadmium et réaliser des expériences d'effet Hanle sur les raies de fluorescence correspondantes.

Elles ont permis de déterminer les durées de vie de ces états [1, 2, 3] :

— On constate que la durée de vie de l'état de singulet 5^1D_2 est deux fois plus courte que celle que l'on déduit des états de triplet dans l'hypothèse d'un couplage $L.S.$ pur pour les niveaux des configurations $(5s\ 5d)$ et $(5s\ 5p)$.

— Bien que l'excitation en échelons soit aisée pour les états de triplet 6 et 7^3D , elle devient impossible pour les états de singulet correspondants.

Ces anomalies sont probablement liées à l'existence d'interactions de configurations :

— interactions du type $(5snI)(5sn'I)$ pouvant perturber aussi bien les états D que les états P ;

— interactions du type $(5snI)(5p^2)$ perturbant principalement les niveaux n^1D_2 par l'intermédiaire de l'état autoionisant $(5p^2)^1D_2$. La preuve de l'existence de cette interaction réside dans l'inversion des positions relatives des états de triplet et singulet D à l'intérieur d'une configuration $(nsnd)$. Une telle interaction explique la même anomalie rencontrée dans le spectre du magnésium, elle a été introduite pour la première fois par Bacher [4].

Des mesures faisant appel à des techniques d'excitation différentes de la nôtre (principalement électro-

nique) ont permis d'obtenir un ensemble de résultats sur les durées de vie des états de singulet D et S [5, 6, 7]. Compte tenu de l'intérêt que présente la connaissance de ces durées de vie pour une vérification critique de la qualité des fonctions d'état obtenues théoriquement, nous avons poursuivi notre étude, non plus par effet Hanle, mais à l'aide d'une technique de spectroscopie laser résolue dans le temps. Cette étude concerne les séries n^1D_2 et n^1S_0 , cette dernière étant probablement aussi perturbée par l'état autoionisant $5p^2^1S_0$.

2. Technique de mesure. — **2.1 EXCITATION DES NIVEAUX.** — Les niveaux étudiés sont peuplés par échelons. Une irradiation par des arcs puissants de la vapeur de cadmium contenue dans une cellule de résonance crée une population de l'ordre de 10^{10} atomes par cm^3 dans l'état 5^1P_1 par absorption et emprisonnement de la raie $(5^1S_0-5^1P_1)$ $2\ 288\ \text{\AA}$. Une seconde excitation, réalisée par absorption du faisceau laser émis par un laser à colorant accordable, pompé par un laser à azote, permet de peupler les états n^1S_0 ou n^1D_2 à partir de l'état 5^1P_1 . La longueur d'onde λ_n , émise par le laser, peut être ajustée depuis le visible jusqu'à $\lambda = 3\ 580\ \text{\AA}$ avec une puissance de l'ordre de $10\ \text{kW}$ par impulsion (d'une durée de $5\ \text{ns}$ environ). Les valeurs λ_n sont ajustées à l'accord en prenant pour point de départ les mesures très précises de Burns et Adams [8] pour les petites valeurs de n , celles de Brown [9] (niveaux 1D_2) et celles de Ruark [10] (niveaux 1S_0) pour les valeurs de n élevées ; dans ce dernier cas, la finesse spectrale de notre excitation laser ($0,1\ \text{\AA}$) nous a permis d'améliorer d'un facteur 10

(*) Associé au C.N.R.S.

Tableau I. — Résultats expérimentaux et comparaison avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

[Experimental results and comparison with those obtained by other methods.]

	Energie dans le vide (cm ⁻¹)	n*	σ (Å) ²	θ_n (ns)	Autres mesures	Valeur Théo. d'après Zilitis (12)
6 ¹ S ₀	53310,101 ^a	2,3889	21 ± 6	57,5 ± 4	29 ± 0,5 (6) 31 ± 1,5 (7)	31
7 ¹ S ₀	63086,896 ^a	3,4073	Nulle	101 ± 4	60,8 ± 2,6 (6) 115 ± 10 (5) 95 ± 7 (7)	70
8 ¹ S ₀	66905,641 ^a	4,4137	160 ± 100	196 ± 5	230 ± 2 (5) 160 ± 15 (7)	139
9 ¹ S ₀	68798,760 ^a	5,4168	190 ± 150	360 ± 45	374 ± 25 (7) 327 ± 8 (5)	245
10 ¹ S ₀	69876,6	6,4204	260 ± 150	390 ± 50	640 ± 50 (7)	411
11 ¹ S ₀	70548,9	7,4261	N.mesurable	450 ± 70		627
12 ¹ S ₀	70993,2	8,4262	" "	520 ± 100		
5 ¹ D ₂	59219,734 ^a	2,8736	Nulle	20 ± 1	24 ± 2 (7) 27,6 ± 1,4 (5) 22,3 ± 0,3 (6)	13
6 ¹ D ₂	65134,783 ^a	3,8498	Nulle	95 ± 5	94 ± 8 (7) 85,2 ± 1,2 (5)	37
7 ¹ D ₂	67838,401 ^a	4,8318			200 ± 12 (7)	85
8 ¹ D ₂	69296,99 ^b	5,8181			293 ± 12 (7)	168
9 ¹ D ₂	70178,3 [*]	6,8183	1700 ± 300	360 ± 70	462 ± 48 (7)	273
10 ¹ D ₂	70735,75 ^b	7,8026	890 ± 100	660 ± 90		446
11 ¹ D ₂	71120,77 ^b	8,8033	1230 ± 150	770 ± 180		700
12 ¹ D ₂	71394,72 ^b	9,7883				
13 ¹ D ₂	71596,41 ^b	10,7876	1170 ± 130	1100 ± 250		

(a) D'après Burns et Adams [10].

(b) D'après Brown [9].

(*) Brown (70 169,52) Ruark (70 175,9).

la précision de la mesure des termes spectraux. Les mesures dues à Brown sont confirmées sauf pour l'une d'entre elles (cf. tableau de résultats).

2.2 DÉTECTION DE LA LUMIÈRE DE FLUORESCENCE. —

La lumière de fluorescence provenant de l'état excité n^1D_2 ou n^1S_0 est filtrée par un monochromateur à réseau à large bande passante (environ 10 Å) de manière à éliminer les rayonnements intenses provoqués par les arcs. Elle est détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu R 905 à grande amplification et faible temps de montée (3 ns). Le signal photoélectrique qu'il émet est observé au moyen d'un oscilloscope rapide à mémoire (TEKTRONIX WP 2001) directement branché aux bornes de la résistance de charge du photomultiplicateur.

La lumière de fluorescence ne contient malheureusement aucune autre radiation détectable que celle (λ_n) qui provoque l'excitation du niveau étudié. L'accord observé sur l'oscilloscope ne se traduit alors que par une faible modification du signal provenant de la lumière parasite de longueur d'onde λ_n due au faisceau laser, malgré une élimination soigneuse de l'importance de cette dernière. Nous avons donc dû mettre au point un système de traitement du signal qui réalise les opérations suivantes. Chaque impulsion de fluo-

rescence est mise en mémoire dans l'oscilloscope. Cette mémoire est transférée dans un système construit autour d'un microprocesseur TMS 9900. Cette opération peut être répétée un grand nombre de fois (2ⁿ) ce qui permet d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit. On retranche de ce résultat un nombre égal d'impulsions obtenues à partir de la seule lumière parasite due au laser en désaccordant très légèrement ce dernier. On obtient ainsi le signal provenant de la seule fluorescence de l'état étudié et son rapport signal sur bruit est considérablement amélioré.

L'addition d'un grand nombre de signaux issus des diverses impulsions du laser affranchit la mesure des erreurs liées à la dérive inévitable en intensité de ce dernier et qui s'est révélée être une source d'erreur notable dans l'emploi d'un moyennneur intégrateur (boxcar). On vérifie que l'addition puis la soustraction d'un nombre égal de signaux dus à la lumière parasite conduit à un signal résiduel non détectable par rapport à l'intensité de celui qui provient de la lumière de fluorescence. Ce dernier, de variation exponentielle, $\exp(-t/\theta_n)$, est analysé au moyen d'un ordinateur qui fournit la valeur de θ_n , durée de vie du niveau n^1S_0 ou n^1D_2 dans les conditions de l'expérience.

3. **Résultats expérimentaux.** — Afin d'atteindre avec certitude, les valeurs des durées de vie radiative des états étudiés, nous avons relié la cellule de résonance contenant le cadmium à un groupe de pompage qui élimine tout dégazage des parois.

Pour éliminer les effets de température nous avons tracé la courbe qui représente l'évolution de $1/\theta_n$ en fonction de N_T , densité de la vapeur saturante de cadmium à la température T à laquelle est portée la goutte de cadmium. Cette courbe est une droite aux erreurs expérimentales près, son extrapolation pour $N_T = 0$ fournit la valeur θ_n de la durée de vie radiative de l'état étudié, sa pente permet de calculer la section de choc Cd*Cd.

Pour les durées de vie les résultats des mesures sont indiqués dans la colonne 5 du tableau I, dans la colonne 6 figurent les résultats obtenus par d'autres auteurs. Les sections de choc Cd*Cd sont indiquées dans la colonne 4.

Les marges d'incertitude correspondent aux écarts quadratiques moyens fournis par une méthode de moindres carrés lorsqu'on ajuste les droites

$$1/\theta_n = f(N_T).$$

Les erreurs systématiques introduites par le temps de montée du photomultiplicateur et par la bande passante (< 1 ns) de l'oscilloscope sont suffisamment faibles, pour être négligées. L'étalonnage en temps de l'oscilloscope est préalablement vérifié à partir du signal de référence d'une fréquencesmètre à quartz.

Avant d'examiner les résultats en détail, signalons que d'une manière générale, les niveaux de n faibles sont plus faciles à exciter que les niveaux de n élevés parce que d'une part le laser à colorant a un meilleur rendement dans le bleu que dans l'ultraviolet et d'autre part les probabilités de transitions sont de plus en plus faibles lorsque n augmente. C'est pour ces deux raisons que les marges d'incertitude sont très importantes pour les niveaux de n supérieurs à 11.

NIVEAUX 1S_0 . — Nous avons pu aborder l'étude des niveaux de $n = 6$ à $n = 12$. La comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [5, 6, 7] est assez bonne de $n = 6$ à $n = 9$, pour le niveau 10^1S_0 nous sommes en désaccord avec Vérolainen [7]. Les sections de choc Cd*Cd sont faibles et difficiles à déterminer. Nous pouvons remarquer (Fig. 1) que les durées de vie radiative ne varient pas suivant une loi hydrogénoïde en n^{*3} , n^* étant le nombre quantique efficace du niveau (colonne (3), tableau I); comme cette évolution ne concerne que des niveaux de n faibles, on ne peut en tirer de conclusion concernant d'éventuelles perturbations de cette série.

NIVEAUX n^1D_2 . — Nous avons pu étudier les niveaux de $n = 5$ jusqu'à $n = 13$ à l'exception de $n = 7, 8$ et 12 .

Pour le niveau 12^1D_2 , l'explication de notre échec est la suivante : la raie ($5^1P_1-12^1D_2$) de longueur d'onde $\lambda = 3\,609,8$ Å coïncide pratiquement avec la

Fig. 1. — Evolution de la durée de vie des états n^1S_0 en fonction de n^{*3} .

[Evolution of the lifetime of the n^1S_0 states versus n^{*3} .]

Fig. 2. — Evolution de la durée de vie des états n^1D_2 en fonction de n^{*3} .

[Evolution of the lifetime of the n^1D_2 states versus n^{*3} .]

raie ($5^3D_3-5^3P_2$) de longueur d'onde $\lambda' = 3\,611,5$ Å très fortement émise par les arcs. Ces deux raies ne sont pas séparables par le monochromateur de détection, la raie λ' saturé alors totalement le photomultiplicateur ce qui rend impossible toute observation de signal sur la raie λ . Pour remédier à cet inconvénient, nous avons essayé de détecter sur la raie ($6^1P_1-12^1D_2$) $8\,704$ Å en utilisant un photomultiplicateur Hamamatsu R 666. Cette tentative s'est soldée par un échec vraisemblablement dû aux performances médiocres du photomultiplicateur dans ce domaine; une expérience similaire sur le niveau 13^1D_2 s'étant soldée également par un échec.

Pour les niveaux 7^1D_2 et 8^1D_2 , les raisons sont différentes car aucune raie parasite n'est présente et s'il y avait un signal de fluorescence, rien en principe ne devrait empêcher son observation. Comme pour les raies $4\,140$ Å et $3\,904$ Å correspondant aux excitations de ces niveaux, le rendement du laser à colorant est particulièrement bon, nous ne pensons pas que cet échec soit dû à un défaut d'ordre expéri-

mental. L'impossibilité d'exciter ces deux niveaux prouve que les probabilités de transitions des raies $5\ ^1P_1-7\ ^1D_2$ et $5\ ^1P_1-8\ ^1D_2$ sont extrêmement faibles.

Ruark mentionnait déjà ce fait dès 1925 [10]. Cette hypothèse a le mérite de ne pas être en contradiction avec les travaux effectués par les auteurs des références [5, 6 et 7], en effet, ces auteurs utilisent un type d'excitation par bombardement électronique, ils peuvent ainsi exciter les niveaux 7 et 8 1D_2 , une fois ces états excités, même si les raies $n\ ^1D_2-5\ ^1P_1$ sont peu intenses il est toujours possible d'observer la fluorescence sur ces raies.

Le fait que les probabilités de transition des raies $5\ ^1P_1-n\ ^1D_2$ soient notablement plus faibles pour $n = 7$ ou 8 que pour $n = 6$ et pour $n = 9$ est à notre avis très important et prouve que la série 1D_2 est fortement perturbée.

Comme pour la série 1S_0 l'évolution de θ_n en fonction de n^{*3} n'est pas très significative d'autant plus qu'il manque deux niveaux importants pour tracer la courbe $\theta_n = f(n^{*3})$.

4. Conclusion. — L'étude des séries 1S_0 et 1D_2 du cadmium que nous avons réalisée, montre que l'effet des interactions de configurations sur ces

séries se manifeste principalement sur la série 1D_2 . Il apparaît en particulier un *trou* dans les probabilités de transitions ($5\ ^1P_1-n\ ^1D_2$) pour $n = 7$ et 8.

En vue d'interpréter ces résultats, une collaboration a été entreprise avec M. Aymar du Laboratoire Aimé Cotton d'Orsay. Les calculs de M. Aymar confirment l'hypothèse d'une très forte interaction ($5snd$) ($5p^2$). Pour les niveaux $n\ ^1D_2$, il apparaît en particulier un phénomène d'annulation important dans les forces de raies ($5\ ^1P_1-n\ ^1D_2$). Cependant les calculs effectués ne peuvent malheureusement être que qualitatifs car ils sont extrêmement sensibles à la position du niveau $5\ ^1D_2(5p^2)$ et aux interactions du type ($5snd$) ($5sn'd$) et ($5s\ 5p$) ($5snp$). Suivant l'importance accordée à ces interactions les calculs de M. Aymar montrent qu'effectivement les probabilités de transition ($n\ ^1D_2-5\ ^1P_1$) peuvent devenir très faibles pour les valeurs de n de l'ordre de 6, 7 et 8. Ces calculs montrent également qu'aucun phénomène de ce genre n'affecte la série 1S_0 . D'autres calculs publiés récemment par Mies [11] rendent également compte d'interactions de configuration ($5snd$) ($5p^2$) sur le cadmium. Ces calculs ne sont pas numériquement exploitables pour nos expériences. Ils confirment toutefois une forte perturbation de la série $n\ ^1D_2$ par le niveau $5\ ^1D_2(5p^2)$.

Bibliographie

- [1] LANIEPCE, B., *J. Physique* **31** (1970) 439.
- [2] CHANTEPIE, M., COJAN, J. L., LANDAIS, J., *J. Physique* **36** (1975) 1067.
- [3] LANIEPCE, B., LANDAIS, J., CHANTEPIE, M., *Opt. Commun.* **19** (1976) 92.
- [4] BACHER, R. F., *Phys. Rev.* **43** (1933) 264.
- [5] SCHAEFER, A. R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11** (1971) 197.
- [6] CVEJANOVIC, D., ADAMS, A., KING, G. C., *J. Phys. B* **9** (1976) 1657.
- [7] VÉROLAINEN, Ya. F., PRIVALOV, V. I., *Opt. Spectrosc.* **46** (1979) 131.
- [8] BURNS, K., ADAMS, K. B., *J. Opt. Soc. Am.* **46** (1956) 94.
- [9] BROWN, C. M., TILDFOR, S. G., *J. Opt. Soc. Am.* **65** (1975) 1404.
- [10] RUARK, A. E., *J. Opt. Soc. Am.* **11** (1925) 199.
- [11] MIES, I. H., *Phys. Rev. A* **20** (1979) 1773.
- [12] ZILITIS, V. A., *Opt. Spectrosc.* **31** (1971) 86.