

A, n° 3885

D'ORDRE :
3013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLAISE

THÈSE. — RECHERCHES SUR LE DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE DANS
LES SPECTRES ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS LOURDS.

THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

tenues le 15 mai 1957 devant la Commission d'examen

MM. F. PERRIN..... *Président.*

A. KASTLER..... }
P. JACQUINOT... } *Examineurs.*
R. LENNUIER.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1958

SÉRIE A, N° 3885
N° D'ORDRE :
3013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLAISE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE DANS
LES SPECTRES ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS LOURDS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 mai 1957 devant la Commission d'examen

MM. F. PERRIN..... *Président.*
A. KASTLER..... }
P. JACQUINOT... } *Examineurs.*
R. LENNUIER.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
JOB	T	Chimie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	QUELET	T	Chimie organique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	JUNG	T	Pétrographie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PLANTÉFOL	T	Botanique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	M. PRUVOST	T	Géologie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	HOCART	T	Minéralogie.
WYART	T	Minéralogie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MALAVARD	T	Aviation.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
CURÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
EPHRAÏSI	T	Génétique.	DUCUÉ	T	Statistiques mathématiques.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	ZELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LUCAS	T	Recherches physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	KIRPMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
M. MORAND	T	Physique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
SOLEILLET	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SALEM	T	Mathématiques générales.
DANJON	T	Astronomie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
EICHBORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	E. ROCH	T	Géologie.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
			JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.

Secrétaire Général Ch. MONIER.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PIERRE JACQUINOT

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

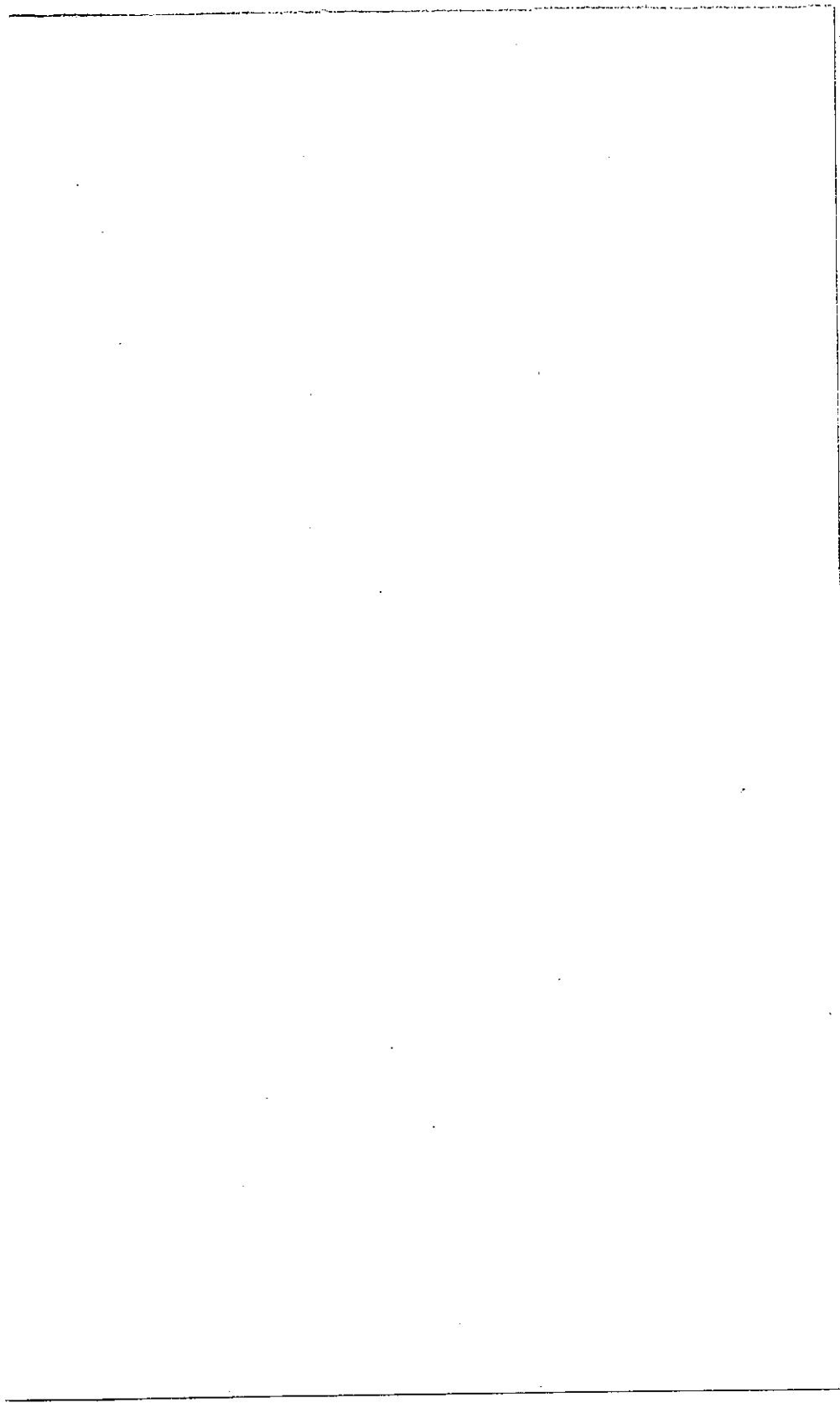
En témoignage de respectueuse gratitude.

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

A MA FEMME



J'ai été vivement encouragé par M. le Professeur Jacquinot à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour la compétence et le dynamisme avec lesquels il a dirigé ma tâche.

Au commencement de ce travail, j'ai eu le bonheur de faire un stage d'une année au Royal Holloway College, au laboratoire de M. le Professeur S. Tolansky qui me fit profiter de sa longue expérience de la spectroscopie à haute résolution et de ses brillants talents d'expérimentateur. Je tiens à lui exprimer ici mon vif sentiment de reconnaissance pour l'impulsion qu'il m'a donnée à mes débuts dans la recherche.

Je tiens également à remercier M. le Professeur Kopfermann qui m'a accueilli en 1952 dans son laboratoire à l'Université de Göttingue, ainsi que ses collaborateurs, Dr Brix et Dr Studel, pour les fructueux échanges de vues qu'ils m'ont permis d'avoir au cours de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à M. le Professeur Jackson qui, depuis son arrivée à Bellevue en 1953, n'a cessé de témoigner le plus vif intérêt à mes recherches.

M. le Professeur Croze et M. le Professeur Kastler, qui ont été mes parrains au C. N. R. S., voudront bien trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Qu'il me soit permis enfin de remercier tous mes camarades du Laboratoire Aimé Cotton et plus particulièrement H. Chantrel qui a collaboré étroitement à la partie expérimentale de ce travail.

C'est grâce à une allocation d'Attaché de Recherches qui m'a été accordée par le Centre National de la Recherche Scientifique que ce travail a pu être mené à bien.



RECHERCHES
SUR LE DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE
DANS LES SPECTRES ATOMIQUES
DES ÉLÉMENTS LOURDS. (1)

Par JEAN BLAISE

INTRODUCTION

Parmi les problèmes de spectroscopie qui suscitent le plus d'intérêt à l'heure actuelle figurent la détermination des moments nucléaires, c'est-à-dire des spins, des moments magnétiques et des moments quadrupolaires, et l'étude des déplacements isotopiques.

La détermination des moments nucléaires a fait de gros progrès grâce à la spectroscopie des radiofréquences, mais un certain nombre de problèmes relèvent encore de la spectroscopie optique, car la première ne permet d'étudier que les niveaux les plus profonds des atomes. Quant à l'étude des déplacements isotopiques, elle ne peut être faite que par spectroscopie optique.

Un équipement original permettant ces études qui exigent des pouvoirs de résolution très élevés, a été réalisé à Bellevue, grâce à un ensemble de recherches poursuivies par P. Jacquinet et ses collaborateurs (27) (31) (37) (46) (58) (59) et son application à l'étude des déplacements isotopiques et des problèmes nucléaires en général, nous fut confiée à H. Chantrel et à moi-même. Tandis que H. Chantrel se consacrait à la réalisation d'un spectrophotomètre Fabry-Perot enregistreur, je m'orientais vers l'aspect spectroscopique des problèmes à résoudre.

Dès que le spectromètre Fabry-Perot a commencé à fonctionner,

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, et soutenue le 15 mai 1957, devant la Commission d'examen.

nous avons étudié ses possibilités en mesurant la structure hyperfine des raies du spectre d'arc du mercure. Les premiers résultats dépassèrent tous nos espoirs : grâce à la finesse et au contraste élevé du Fabry-Perot à couches diélectriques, nous pouvions enregistrer des composantes faibles qui n'avaient jamais été résolues. Par la suite, toutes les améliorations apportées au spectrophotomètre Fabry-Perot ont été vérifiées en étudiant une raie du mercure, et une partie des résultats ainsi obtenus a été utilisée récemment à la détermination du moment quadripolaire de l'isotope 201 (12).

La première application de notre spectrophotomètre à un problème nouveau a été la mesure du spin de l'isotope 105 du palladium. Etant donné la structure complexe des raies, le problème se ramenait à des mesures d'intensité pour lesquelles le spectrophotomètre était tout indiqué. Le travail était en cours lorsque nous avons eu connaissance du résultat obtenu par le Docteur A. Steudel (24), résultat que nos mesures n'ont pas tardé à confirmer (11). Ce fut le point de départ de nombreux échanges d'informations avec les collaborateurs de M. le Professeur H. Kopfermann. Brix et Kopfermann venaient de publier leur table des structures hyperfines des termes et raies atomiques (23) et cet important travail les avaient conduits à s'intéresser tout spécialement aux déplacements isotopiques des éléments lourds ($A > 85$) pour lesquels l'« effet de volume » est prépondérant. Ayant réussi à séparer dans le déplacement isotopique d'un terme spectral donné la part provenant de la configuration électronique, ils ont pu définir une « constante de déplacement isotopique » (21) qui est caractéristique de la paire d'isotopes considérée. L'étude du déplacement isotopique permet donc d'obtenir des informations très intéressantes sur la distribution de charge nucléaire, puisque, pour un élément ayant plus de deux isotopes, la variation de la constante de déplacement isotopique indique la variation relative du rayon du noyau par addition de neutrons.

En utilisant les données expérimentales disponibles en 1951, Brix et Kopfermann avaient calculé la constante de déplacement isotopique d'un grand nombre d'éléments de la région de la classification périodique comprise entre le rubidium et le plomb (22). Ils avaient ainsi pu mettre en évidence la variation de cette constante en fonction du nombre de neutrons et montré les « sauts » caractéristiques au voisinage des nombres magiques 50, 82 et 126 et entre $N = 88$ et $N = 90$, ce dernier saut étant dû à la forte déformation du noyau, confirmée depuis par la théorie de Aage Bohr du modèle collectif.

L'étude systématique de Brix et Kopfermann indiquait clairement les éléments pour lesquels les données expérimentales étaient insuffisantes ou même manquaient totalement et il m'a paru intéressant de consacrer à cette étude le magnifique équipement existant à Bellevue.

CHAPITRE PREMIER

Théorie du déplacement isotopique
des éléments lourds.

Les raies spectrales des différents isotopes d'un même élément sont généralement déplacées les unes par rapport aux autres. Ce phénomène, appelé « déplacement isotopique », est la conséquence de la différence des interactions entre les noyaux des isotopes et la couche électronique. Cet effet provient, soit de l'entraînement du noyau par l'électron optique autour du centre de gravité commun : c'est l'effet de masse, soit de la différence des potentiels nucléaires agissant sur les couches électroniques : c'est l'effet de volume ou effet de champ. Le premier effet prédomine au début du système périodique, jusqu'au strontium ($Z = 38$); le second a été observé à partir du molybdène ($Z = 42$).

Le plus grand déplacement isotopique qui ait été mesuré jusqu'à maintenant est la séparation de 31 200 mK⁽¹⁾ entre l'hydrogène et le deutérium observée par Ballard et White (4) dans la raie 938 Å de la série de Lyman; le plus petit est la séparation de 0,6 mK entre les isotopes 69 et 71 du gallium, mesurée récemment par Jackson (56) dans la raie 4 033 Å.

Les théories de l'effet isotopique ont été développées dans plusieurs thèses et articles (Arroe (3), Klinkenberg (62), Foster (43), Striganov et Dontsov (103)), mais c'est dans le traité de Kopfermann sur les moments nucléaires (64) que ce problème est exposé de la façon la plus complète. Il suffit donc de rappeler ici l'essentiel des résultats théoriques obtenus.

1. *Effet de masse.* — Cet effet intéresse toutes les raies. D'après la théorie de Niels Bohr de l'atome d'hydrogène, le fait qu'un noyau n'a pas une masse infinie conduit à remplacer dans la constante de Rydberg la masse réelle de l'électron par sa masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$. Cette constante devient : $R_M = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} = R_\infty \frac{M}{m+M}$, soit $R_M \sim R_\infty \left(1 - \frac{m}{M}\right)$. La valeur d'un terme spectral devient :

$$T_M = R_M \frac{Z^2}{n^2} = T_\infty \left(1 - \frac{m}{M}\right),$$

où T_∞ est le terme correspondant à un noyau de masse infinie. Le

(1) 1 mK = 1 millikayser = 10^{-3} cm^{-1} .

terme de l'isotope. lourd est donc moins déplacé vers la limite de la série que celui de l'isotope léger. Si l'on attribue un déplacement isotopique nul à la limite de la série, c'est le terme de structure fine de l'isotope le plus lourd qui est le plus profond. Pour le déplacement du terme entre deux isotopes de masse M_1 et M_2 , on a :

$$\Delta T = m \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) T_\infty \sim \frac{m}{m_p} \left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1} \right) T_\infty$$

en posant $M = A m_p$, où m_p est la masse du proton et A la masse atomique de l'isotope.

Dans une raie de nombre d'onde σ , la séparation des deux isotopes sera :

$$\Delta\sigma = \frac{m}{m_p} \cdot \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \sigma \sim \sigma \frac{\delta A}{A_1 A_2} \cdot 5,49 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

A l'effet d'entraînement du noyau se superpose, dans les atomes à plusieurs électrons, l'effet de couplage de Hughes et Eckart (51). Par suite de relations de phases entre les électrons individuels, cet effet peut augmenter ou diminuer l'effet de masse simple suivant que le mouvement des électrons se fait en moyenne dans la même direction (système des singulets) dans le cas d'un atome à deux électrons ou en direction opposée (système de triplets). En outre, l'effet de masse spécifique ne se fait sentir que si les nombres quantiques orbitaux des deux électrons diffèrent d'une unité : $\Delta l = \pm 1$.

L'étude de l'effet isotopique des éléments légers montre que l'effet de couplage est du même ordre de grandeur que l'effet de masse simple. Comme ce dernier est inversement proportionnel au carré de la masse atomique, on peut admettre que l'effet de masse devient négligeable à partir des terres rares ($A = 140$).

II. *Effet de volume*. — Dès 1918, Aronberg (2), puis Merton (73) observèrent une variation de longueur d'onde de la raie 4 058 Å du plomb, suivant qu'ils utilisaient du plomb ordinaire ou du plomb provenant de la pechblende ou de la thorite. Merton fit une observation analogue sur la raie 5 351 Å du thallium, en employant successivement du thallium ordinaire et du thallium tiré de la pechblende. Mais ce n'est qu'à partir de 1931 que le déplacement isotopique des éléments lourds fut étudié systématiquement, à la suite des travaux de Schuler et Keyston (97) et de Jackson (55) sur le thallium et de Kopfermann (63) sur le plomb. On observe un déplacement isotopique dans les éléments lourds presque exclusivement dans les raies dont un terme appartient à une configuration qui a un ou deux électrons s (ou un électron $p_{1/2}$) dans sa couche externe. Si l'on attribue aux termes sans électron s un déplacement isotopique nul, on constate que dans un terme ayant un déplacement isotopique, c'est l'isotope le plus léger qui est le plus

profond et que, de plus, les termes isotopiques ne sont plus approximativement équidistants, comme c'était le cas dans l'effet de masse. En particulier le terme d'un isotope impair de masse $A + 1$ est plus rapproché du terme de l'isotope de masse A que de celui de masse $A + 2$: c'est le phénomène connu sous le nom de « odd-even staggering ».

L'effet de volume décroît avec Z et pour $Z \sim 40$, il est de l'ordre de grandeur de l'effet d'entraînement simple.

II-1. THÉORIE DE L'EFFET DE VOLUME. — Pauli et Peierls (90), dès 1931, ont émis l'hypothèse que l'effet isotopique des éléments lourds était dû au fait que les champs nucléaires diffèrent du champ coulombien par suite de l'extension finie des noyaux, d'où les noms d'« effet de champ moléculaire » ou d'« effet de volume » qui ont été donnés à ce phénomène.

Tant qu'on se représente le noyau comme une charge ponctuelle sans structure et qu'on admet que le champ nucléaire électrostatique est purement coulombien jusqu'à la distance $r = 0$, l'énergie de liaison d'un électron aux différents noyaux isotopiques doit être la même et dans un terme spectral donné, les niveaux des différents isotopes coïncident. Au contraire, pour un noyau de volume fini, le champ coulombien qui règne à l'extérieur du noyau se transforme à la surface du noyau en un champ de force différent, soit que la distribution de charge du noyau produise une modification de ce champ d'origine purement électrostatique à l'intérieur du noyau, soit que des forces extra-nucléaires de faible portée se superposent au champ électrostatique. La distance au centre du noyau à partir de laquelle commencent ces écarts au champ coulombien est, par définition, le rayon du noyau r_0 . Dans l'hypothèse du noyau incompressible, on a : $r_0 = R_0 A^{1/3}$, avec $R_0 \sim 1,19 \cdot 10^{-13}$ cm pour les éléments compris entre l'indium et le bismuth et $R_0 \sim 1,34 \cdot 10^{-13}$ cm pour les éléments légers (1).

Cette variation du rayon nucléaire avec la masse entraîne que pour les différents isotopes d'un élément le champ commence à différer du champ coulombien à une distance différente du centre du noyau, distance d'autant plus petite que l'isotope est plus léger. Par suite, pour un électron qui pénètre dans cette zone critique, c'est la liaison à l'isotope le plus léger qui sera la plus forte et il en résulte que le terme isotopique correspondant sera le plus profond.

Parmi les électrons, ce sont les électrons s , et à un moindre degré les électrons $p_{1/2}$, qui s'approcheront le plus du noyau et ils seront les principaux responsables de l'effet de volume. De plus, les électrons

(1) Résultat d'expériences de diffusion d'électrons par les noyaux effectuées à Stanford University (45).

étant plus fortement attirés par le noyau pour les Z élevés, l'effet isotopique sera d'autant plus marqué que l'élément est plus lourd.

On peut calculer le déplacement isotopique associé à un électron s pour divers modèles nucléaires. C'est ce qu'ont fait successivement Bartlett (6), Racah (9), Rosenthal et Breit (17) (94), Broch (26), Brix et Kopfermann (21), Crawford et Schawlow (36).

Actuellement, on admet généralement que le champ nucléaire est bien représenté, à l'intérieur du noyau, par le potentiel :

$$\varphi(r) = \left[-\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \frac{Ze}{r_0} \quad (1)$$

qui correspond à une charge supposée distribuée uniformément dans tout le volume du noyau considéré comme une sphère incompressible.

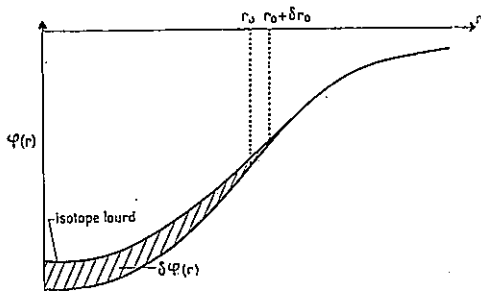


Fig. 1. — Allure de la variation du potentiel nucléaire pour deux isotopes.

D'après Racah, l'énergie perturbatrice produite par $\delta\varphi(r)$, différence des potentiels de deux isotopes à l'intérieur du noyau, est, pour un électron s , de la forme :

$$\delta W = \int_0^{r_0} e\rho_s(r) \cdot \delta\varphi(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

où $e\rho_s(r)$ est la densité de charge électrique de l'électron s dans le noyau :

$$e\rho_s(r) = e \frac{2(\rho+1)\psi_s^2(0)}{\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{2\rho-2} \cdot r^{2\rho-2} \quad (3)$$

où $\psi_s^2(0)$ est la densité de charge non relativiste de l'électron à l'endroit du noyau.

a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène, Γ est la fonction factorielle et :

$$\rho = \sqrt{1 - Z^2\alpha^2}$$

α étant la constante de structure fine : $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$.

De (1), on tire :

$$\delta\varphi(r) = \frac{3}{2} \cdot \frac{Ze}{r_0^3} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \cdot \delta r_0. \tag{4}$$

En portant (3) et (4) dans (2), on obtient :

$$\delta W = \frac{8\pi^2(\rho+1)}{\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \psi_s^2(0) \cdot \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{2\rho-2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{Ze^2}{r_0^3} \cdot \delta r_0 \cdot \int_0^{r_0} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] r^{2\rho} \cdot dr \tag{5}$$

qui, par intégration dans le domaine du noyau devient :

$$\delta W = \frac{24\pi^2(\rho+1)\psi_s^2(0)Ze^2}{(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{2\rho-2} \cdot r_0^{2\rho} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0}. \tag{7}$$

$\psi_s^2(0)$ est évalué à l'aide de la formule de Goudsmit-Fermi-Segré :

$$\psi_s^2(0) = \frac{ZZ_a^2 \cdot \frac{dn_a}{dn}}{\pi a_0^3 n_a^3} \tag{8}$$

où Z_a est la charge nucléaire effective agissant sur un électron à grande distance du noyau ($Z_a = 1$ pour l'atome neutre, $Z_a = 2$ pour l'atome une fois ionisé).

n_a est le nombre quantique principal effectif de la configuration électronique ($n_a^2 = R_\infty Z_a^2 / T$).

Si l'on remplace dans (7) $\psi_s^2(0)$ par sa valeur, et si l'on y introduit l'identité : $R_\infty \cdot a_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{hc}$, on obtient finalement :

$$\delta T = \frac{\delta W}{hc} = \frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} \cdot \frac{12(\rho+1)R_\infty}{(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0} \right)^{2\rho} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0} \tag{9}$$

et en posant :

$$C\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right) = \frac{12(\rho+1)R_\infty}{(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0} \right)^{2\rho} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0} \tag{10}$$

on a :

$$\delta T = \frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} \cdot C\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right). \tag{11}$$

On voit que le déplacement isotopique est le produit de deux fonctions dont la première, $\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}$, ne dépend que du terme spectral considéré et la seconde, $C\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right)$ ne dépend que du noyau.

En considérant un modèle où toute la charge est concentrée à la surface du noyau, on obtiendrait :

$$C\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right) = \frac{4(\rho+1)R_\infty}{(2\rho+1)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{r_0} \right)^{2\rho} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0} = \frac{2\rho+3}{3} \cdot C\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right). \tag{12}$$

Si l'on généralise au cas d'un modèle nucléaire quelconque, on obtient pour δW une expression de la forme :

$$\delta W = \frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} \cdot K\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right) \int_0^{r_0} e^{\delta\varphi(r)} F(r) dr \quad (13)$$

où $F(r)$, est la partie radiale de la densité de charge électronique réelle à l'endroit du noyau, et $\delta\varphi(r)$ la variation de potentiel produite par la variation $\delta\rho_n(r)$ de la distribution de charge du noyau quand on passe d'un isotope à l'autre. La grandeur :

$$C = K\left(Z, r_0, \frac{\delta r_0}{r_0}\right) \int_0^{r_0} e^{\delta\varphi(r)} F(r) dr \quad (14)$$

dépend du modèle nucléaire de deux façons :

1° par la distribution de charge nucléaire dont le potentiel détermine $\rho_n(r)$,

2° par la variation $\delta\rho_n(r)$ de la distribution de charge nucléaire et par suite de $\delta\varphi(r)$.

De toute façon, la grandeur C ne dépend ni de la configuration électronique, ni de l'état d'ionisation de l'atome. Elle peut donc servir à caractériser le déplacement isotopique entre deux isotopes d'un seul et même élément. Si l'on considère le déplacement entre deux termes isotopiques produit par un électron s unique, on a :

$$C = \frac{\delta T_s}{\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}} \quad (15)$$

C'est la « constante de déplacement isotopique » de Brix et Kopfermann (21), dont la valeur ne dépend plus que du modèle adopté.

Si $\delta T_{\text{exp}}(ns)$ est le déplacement isotopique observé, causé par un électron s , on pourra donc déterminer une « constante de déplacement isotopique expérimentale » C_{exp} , telle que :

$$C_{\text{exp}} = \frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}} \quad (16)$$

Pour comparer la théorie et l'expérience, on choisit généralement le modèle de la sphère uniformément chargée. On suppose en outre que le volume du noyau est proportionnel à sa masse, c'est-à-dire que :

$$r_0 = R_0 \cdot A^{1/3} \text{ cm}$$

et :

$$\frac{\delta r_0}{r_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta A}{A}$$

D'après (10), on a donc :

$$C_{th} = \frac{4R_0(\rho + 1)}{(2\rho + 1)(2\rho + 3)\Gamma(2\rho + 1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{c_0}\right)^{2\rho} \cdot \frac{\delta A}{A}. \quad (17)$$

Humbach (52) a calculé C_{th} pour chaque valeur de Z et une valeur correspondante de A en supposant que $\delta A = 2$ et que $R_0 = 1,4 \cdot 10^{-13}$ cm. Pour obtenir C_{th} dans le cas où $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$ cm et pour une valeur de A différant de ΔA de celle choisie par Humbach, il suffit de multiplier son résultat par le facteur $1 - \frac{2\rho}{7} - \left(1 - \frac{2\rho}{3}\right) \frac{\Delta A}{A}$.

Si l'on considère un élément ayant trois isotopes pairs de masses A , $A + 2$, $A + 4$, le déplacement isotopique relatif s'exprime par la formule :

$$\frac{C(A + 2, A + 4)}{C(A, A + 2)} = 1 - \left(1 - \frac{2\rho}{3}\right) \frac{2}{A}. \quad (18)$$

Au cours de ce travail, les déplacements isotopiques relatifs ont été mesurés avec une grande précision pour les éléments suivants : cadmium, néodyme, osmium, mercure et plomb. Les résultats obtenus pour quelques couples d'isotopes sont indiqués dans le tableau I.

Il est évident que le modèle de la sphère homogène chargée dont le volume est proportionnel à la masse, est incapable d'expliquer les déplacements isotopiques observés.

Ayant observé dans le samarium ($Z = 62$) un « saut » du déplacement isotopique relatif analogue à celui du néodyme $\left(\frac{150-152}{148-150} = 1,46\right)$. Brix et Kopfermann (21) établirent un rapprochement avec le saut du moment quadrupolaire de l'euporium ($Z = 63$) entre les mêmes nombres de neutrons, 88 et 90. Ils attribuèrent cette anomalie à une forte déformation du noyau. Cette hypothèse n'a pas tardé à être confirmée par les théories du modèle « unifié » de Aage Bohr (15) ou du modèle collectif de Wheeler (49).

Selon le modèle collectif, la variation rapide du potentiel près du bord du noyau crée une surface du genre membrane qui est capable de subir une oscillation (modèle de la goutte liquide) ; il en résulte que le champ moyen dans lequel se déplacent les nucléons n'a plus la symétrie sphérique. Le noyau a donc une déformation permanente, que Bohr suppose sphéroïdale, ce qui implique l'existence d'un moment quadrupolaire intrinsèque Q_0 (16).

II-2. EFFET ISOTOPIQUE DU A LA DÉFORMATION DU NOYAU. — Brix et Kopfermann (21), Wilets, Hill et Ford (105), et Bodmer (14) ont calculé l'« effet quadrupolaire de déplacement isotopique » dans le cas d'un noyau ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution chargé uniformément. Si l'on désigne par $r(\theta)$ le rayon vecteur d'un point de la sur-

face, θ étant l'angle du noyau vecteur avec l'axe de révolution, on a :

$$r(\theta) = r_0 \left[1 + \alpha \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (19)$$

où r_0 est égal au rayon de la sphère de même volume, au second ordre près en α .

TABLEAU I

Déplacements isotopiques relatifs.

Élément	Z	ρ		Calculés	Mesurés	Pages
Cd	48	0,937	$\frac{110-112}{108-110}$	0,993	$1,00 \pm 0,02$	1066
			$\frac{112-114}{110-112}$	—	$0,93 \pm 0,02$	
Nd	60	0,899	$\frac{144-146}{142-144}$	0,995	$0,94 \pm 0,04$	1064
			$\frac{148-150}{146-148}$	—	$1,42 \pm 0,05$	
Os	76	0,832	$\frac{188-190}{186-188}$	0,995	$0,85 \pm 0,05$	1063
			$\frac{190-192}{188-190}$	—	$0,87 \pm 0,02$	
Hg	80	0,812	$\frac{200-202}{198-200}$	0,995	$1,11 \pm 0,01$	1040
			$\frac{202-204}{200-202}$	—	$1,00 \pm 0,03$	
Pb	82	0,801	$\frac{206-208}{204-206}$	0,995	$1,12 \pm 0,01$	1051

Si a et b sont les demi-axes de l'ellipsoïde supposé allongé suivant l'axe de révolution, on a : $a = r(\theta) = r_0(1 + \alpha)$ et $b = r\left(\frac{\pi}{2}\right) = r_0\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$, avec $\alpha > 0$.

Soit $e\rho_n$ la densité de charge moyenne. Dans la partie de l'ellipsoïde extérieure à la sphère de rayon b , on a une densité de charge :

$$e\rho(r) = e\rho_n(1 - \cos \theta) = e\rho_n \left(1 - \sqrt{\frac{r-b}{r-a}} \right). \quad (20)$$

Pour $r \leq b$, la différence entre le potentiel de l'ellipsoïde et celui de la sphère est :

$$\Delta V \sim \frac{3}{10} \cdot \frac{Ze}{r_0} \cdot \alpha^2. \quad (21)$$

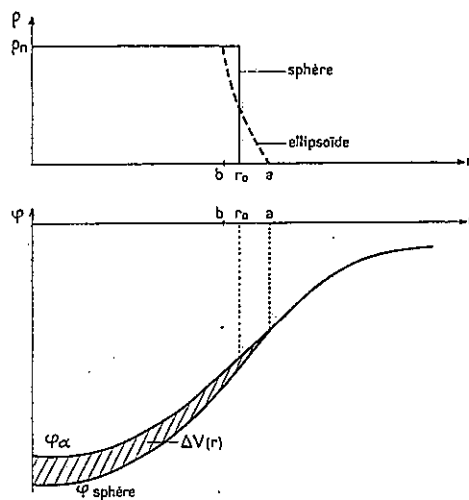


Fig. 2. — Variations du potentiel nucléaire et de la distribution de charge du noyau dans le cas de la sphère et dans le cas de l'ellipsoïde de révolution de même volume.

Le calcul du déplacement isotopique produit par une variation de la déformation entre deux isotopes est analogue à celui de l'effet de volume normal. On a pour la variation de l'énergie de liaison d'un électron s produite par la déformation du noyau :

$$\Delta W_\alpha = \int_0^a e\rho_s(r) \Delta V(r) 4\pi r^2 dr = \frac{12\pi}{5} \cdot \frac{(\rho+1)}{(2\rho+1)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \psi_s^2(0) \cdot Ze^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{2\rho-2} \cdot r_0^{2\rho} \cdot \alpha^2 \quad (22)$$

en se limitant au terme en α^2 . Le résultat est identique pour un ellipsoïde aplati.

Le déplacement isotopique engendré par la déformation différente de deux isotopes sera donc :

$$\delta T_{\alpha} = \frac{\delta(\Delta W_{\alpha})}{hc} = \frac{Z_{\alpha}^2}{n_{\alpha}^3} \cdot \frac{dn_{\alpha}}{dn} \cdot \frac{6(\rho+1)R_{\infty}}{(2\rho+1)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Z}{r_0}\right)^{2\rho} \cdot r_0^{2\rho} \cdot \delta(\alpha^2) \left. \vphantom{\frac{Z_{\alpha}^2}{n_{\alpha}^3}} \right\} (23)$$

$$= \frac{Z_{\alpha}^2}{n_{\alpha}^3} \cdot \frac{dn_{\alpha}}{dn} \cdot C_{\alpha}$$

en désignant par C_{α} la constante de déplacement isotopique dû à la déformation.

En comparant (23) et (17), on voit que :

$$\frac{C_{\alpha}}{C_{th}} = \frac{3}{10} \cdot (2\rho+3) \cdot A \cdot \frac{\delta(\alpha^2)}{\delta A} \quad (24)$$

La constante C_{α} sera positive ou négative suivant que la déformation α croît ou décroît lorsqu'on passe d'un isotope à un autre.

Si l'effet de volume normal et l'effet de déformation suffisent à expliquer les déplacements isotopiques observés, on doit avoir :

$$C_{exp} = C_{th} + C_{\alpha} \quad (25)$$

Remarque. — Dans la littérature actuelle, on utilise souvent d'autres paramètres de déformation que α , à savoir :

1) un paramètre généralement désigné par ε , δ , ou $\frac{\Delta R}{R_0}$ qui est l'ellipticité. On a :

$$\varepsilon = \frac{a-b}{r_0} = \frac{3}{2} \alpha;$$

2) un paramètre β :

$$\beta = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{\Delta R}{R_0} \sim 1,06 \varepsilon.$$

D'autre part, le moment quadrupolaire intrinsèque d'un noyau est donné par les expressions équivalentes suivantes :

$$Q_0 = \frac{4}{5} Z r_0^2 \varepsilon = \frac{6}{5} Z r_0^2 \alpha = \frac{3}{\sqrt{5}\pi} Z r_0^2 \beta,$$

en se limitant au terme du premier degré du paramètre de déformation.

Le rapport $\frac{C_{\alpha}}{C_{th}}$ peut donc s'exprimer en fonction de Q_0 . Il vient :

$$\frac{C_{\alpha}}{C_{th}} = \frac{5}{24} \cdot \frac{2\rho+3}{Z^2 r_0^4} \cdot A \cdot \frac{\delta(Q_0^2)}{\delta A}.$$

Les valeurs de Q_0 peuvent se déduire des moments quadrupolaires des noyaux de masse impaire, des probabilités de transition électrique

quadrupolaire entre deux membres d'une bande rotationnelle nucléaire, des énergies de rotation des premiers états excités du noyau et enfin des sections efficaces d'excitation coulombienne. Les résultats obtenus par ces diverses méthodes sont loin d'être concordants, mais ils nous permettront néanmoins une comparaison avec les déplacements isotopiques observés.

II-3,1. *Evaluation de la constante de déplacement isotopique expérimentale.* — D'après (16) :

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

L'expression $\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}$ est immédiatement calculable pour un électron optique s , si l'analyse du spectre est suffisamment avancée.

Au cas où l'élément étudié comporte un isotope impair dont le facteur d'intervalle magnétique a_{ns} a été mesuré, on a d'après la formule de Goudsmit-Fermi-Segré :

$$a_{ns} = \frac{8}{3} \cdot R_{\infty} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{1}{1836} \cdot \frac{ZZ_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} \cdot F_r(j, Z)(1 - \delta)(1 - \varepsilon) \frac{\mu}{I},$$

où I est le spin de l'isotope, μ est son moment magnétique exprimé en magnétons nucléaires et $F_r(j, Z)$, δ et ε sont respectivement une correction relativiste, la correction de Breit-Crawford-Schwallow et la correction de Bohr-Weisskopf. En posant :

$$G = \frac{8}{3} \cdot \frac{R_{\infty} \alpha^2}{1836} \cdot Z \cdot F_r(j, Z)(1 - \delta)(1 - \varepsilon) \frac{\mu}{I},$$

il vient :

$$a_{ns} = G \cdot \frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}$$

et la constante de déplacement isotopique prend la forme :

$$C_{\text{exp}} = \frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{a_{ns}} \cdot G. \quad (16a)$$

Il est assez fréquent que le moment magnétique d'un isotope soit connu avec une très grande précision et que le facteur d'intervalle a_{ns} puisse être mesuré correctement, alors que l'état actuel de la classification du spectre ne permette pas le calcul direct de $\frac{dn_a}{dn}$. Il est évidemment avantageux dans ce cas d'employer l'expression (16a) pour calculer la constante de déplacement isotopique.

L'expression (16a) est applicable au cas d'un électron s ou de deux

électrons s non équivalents. La constance du rapport $\frac{\delta T_{\text{exp}}(ns)}{a_{ns}}$ sera vérifiée dans le cas du mercure.

Les difficultés commencent avec l'évaluation de $\delta T_{\text{exp}}(ns)$.

En effet, ce que l'expérience permet de mesurer, c'est le déplacement isotopique dans les raies spectrales, c'est-à-dire la différence des déplacements isotopiques dans les termes. Si l'on néglige la contribution de l'effet de masse, ce qui est justifié à partir des terres rares, les déplacements isotopiques mesurés dans les raies représentent les déplacements isotopiques relatifs dans les termes spectraux, mais on ne peut rien en déduire sur leurs déplacements absolus, car les termes spectraux ont tous un déplacement isotopique.

On en est donc réduit à prendre un « terme de référence » auquel on attribue un déplacement isotopique nul. En principe, dans les spectres à un électron optique, le terme de référence est la limite des séries, et, en pratique, c'est un terme élevé. La raison de ce choix est la suivante :

Si l'on considère, par exemple, le terme $1s^2 \dots 5d^{10}6s^2 S_{1/2}$ du premier spectre d'étincelle du mercure, son déplacement isotopique ne provient pas seulement de l'électron $6s$, mais aussi des électrons ns^2 des couches saturées et des électrons $p_{1/2}$, tandis que les électrons $p_{3/2}$, d , f , qui ne pénètrent pas dans le noyau, sont sans effet sur le déplacement isotopique. Le déplacement isotopique de la configuration $1s^2 \dots 5d^{10}$ ne diffère de celui de la configuration $1s^2 \dots 5d^{10}6s$ que par la contribution de l'électron $6s$ et on peut en dire autant de toutes les configurations $1s^2 \dots 5d^{10}nl$ pour $l > 0$. Les transitions $6s - np$ ($n \geq 6$) devraient donc toutes avoir un même déplacement isotopique δT_{exp} qu'on peut identifier à δT_s , puisque lorsqu'on fait la différence, le grand déplacement isotopique du cœur $1s^2 \dots 5d^{10}$, qui est commun à tous les termes, s'élimine.

Dans les spectres complexes, qui ont plusieurs limites de séries, le choix d'un terme de référence est nettement plus arbitraire.

II-3,2. *Effets d'écran.* — L'identification de $\delta T_{\text{exp}}(ns)$ avec δT_s , qui vient d'être faite, n'est pas entièrement justifiée. Elle suppose en effet qu'il n'y a pas d'effets d'écran. Brix et Kopfermann (22) ont mis en évidence ces effets en comparant les déplacements isotopiques des plus importantes configurations électroniques de Hg I et Hg II, le terme de référence étant l'état fondamental de Hg III, $5d^{10}$. Ils ont ainsi constaté que le déplacement isotopique de la configuration $6s^2$ n'était que 1,6 fois celui de la configuration $6s$, par suite de l'effet d'écran mutuel des deux électrons s . Par contre, la comparaison des déplacements isotopiques des configurations $5d^{10}6s6p$ et $5d^96s6p$ montre que l'absence d'un électron $5d$ augmente le déplacement isotopique de l'électron $6s$ de 25 p. 100 environ. Comme un électron d ne fournit aucune contribution au déplacement isotopique, il ne peut s'agir que

d'un effet d'écran dû au fait que, selon les calculs de Hartree, les orbitales $5d$ sont en grande partie intérieures aux orbitales $6s$. On trouve de même que l'effet d'écran d'un électron $6p$ est d'environ 10 p. 100.

Les spectres du mercure et du plomb, qui sont bien classés, permettent une détermination relativement aisée de ces effets d'écran des électrons optiques. Je me suis donc proposé d'étendre cette évaluation des effets d'écran à de nouvelles configurations électroniques et comme ces effets d'écran sont à peu près identiques pour le mercure et pour le plomb, il paraît légitime d'appliquer les résultats obtenus pour ces deux éléments au cas des spectres complexes tels que ceux du néodyme et de l'osmium.

Durant les cinq dernières années, l'étude des déplacements isotopiques a été activement poussée dans le domaine des éléments lourds, en particulier par Kopfermann et ses collaborateurs qui se sont intéressés à un certain nombre d'éléments compris entre le ruthénium (67) et l'iridium (101). Tous les résultats ainsi accumulés semblent justifier la généralisation des effets d'écran évalués à partir du mercure et du plomb.

Une conséquence intéressante de cet état de choses est, qu'une fois connu le déplacement isotopique de quelques configurations électroniques, on peut prévoir celui d'autres configurations et, par suite, celui de transitions qui impliquent ces configurations, à condition évidemment qu'il n'y ait pas de mélanges de configurations qui perturbent les déplacements isotopiques, ce qui est malheureusement souvent le cas dans les spectres complexes.

Le déplacement isotopique peut donc contribuer utilement à la classification des spectres en indiquant entre quelles configurations électroniques une transition s'effectue, et compléter ainsi l'effet Zeeman qui détermine les nombres quantiques internes des termes intéressés par cette transition.

Ce procédé de détermination des configurations électroniques a été utilisé pour la première fois par Schüller et Westmeyer (100) qui ont identifié le terme $4d^2 5s^2 \ ^2D_{5/2}$ du spectre d'étincelle du cadmium grâce au déplacement isotopique anormalement grand de la raie 4416 \AA . Brix (19) a appliqué la même méthode à la classification du spectre d'arc du samarium et McNally (86) l'a utilisée pour améliorer la classification du spectre d'étincelle de l'uranium. Grâce au déplacement isotopique, un certain nombre d'erreurs de classification ont déjà pu être corrigées dans les spectres complexes. On verra plus loin comment l'effet isotopique a permis d'améliorer la classification des spectres d'arc du néodyme et de l'osmium.

Si l'expérience permet d'évaluer les effets d'écran des électrons optiques les uns sur les autres, on est par contre assez désarmé pour estimer leurs effets sur les électrons internes.

En posant $\delta T_{\text{exp}} = \delta T_s$, on a négligé l'effet d'écran de l'électron s

sur les couches internes. Si δT_∞ et $\delta T'_\infty$ sont respectivement les déplacements isotopiques de la limite de la série, en l'absence et en présence d'électron s . on a, en toute rigueur :

$$\delta T_{\text{exp}} = (\delta T_s + \delta T'_\infty) - \delta T_\infty$$

avec :

$$\delta T'_\infty < \delta T_\infty.$$

On peut poser formellement :

$$\delta T_\infty - \delta T'_\infty = \alpha \delta T_s$$

et on a :

$$\delta T_{\text{exp}} = \delta T_s (1 - \alpha) = \beta \delta T_s. \quad (27)$$

Crawford et Schawlow (36) et Humbach (52) (53) ont tenté d'évaluer β par des procédés différents et leurs résultats, dans le cas de l'électron 6s du mercure, ne sont pas concordants (0,84 et 0,98). Jusqu'à nouvel ordre, il paraît donc plus sage d'écrire comme le font Brix et Kopfermann, la constante du déplacement isotopique expérimentale sous la forme :

$$\beta C_{\text{exp}} = \frac{\delta T_{\text{exp}}}{\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}} = \frac{\beta \delta T_s}{\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}}. \quad (28)$$

Il est vraisemblable que la valeur de β diffère peu de l'unité.

CHAPITRE II

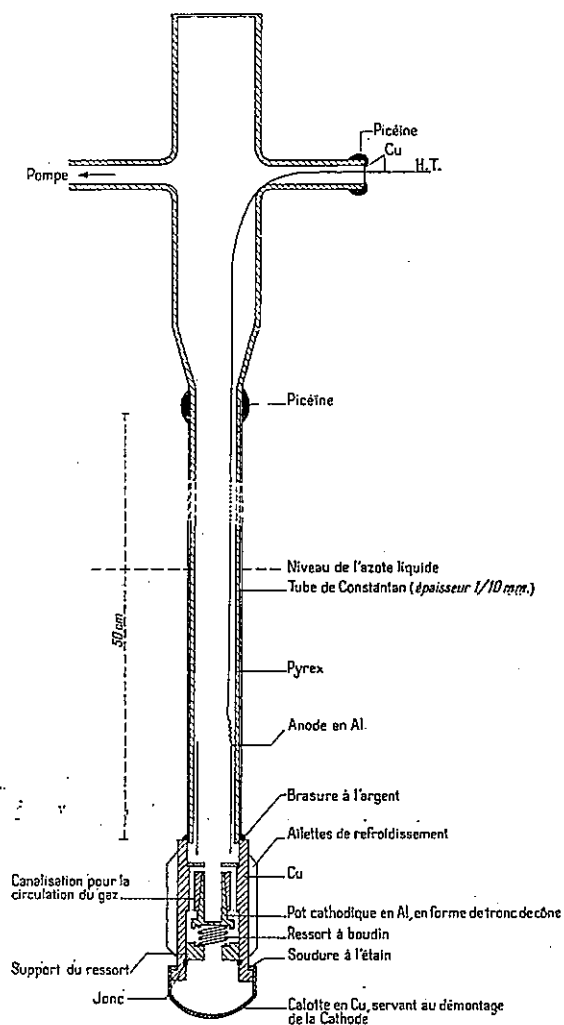
Méthodes expérimentales.

I. *Spectromètre Fabry-Perot photoélectrique.* — La mise au point de cet appareil imaginé par Jacquinet et Dufour (59) est le fruit d'un long travail d'équipe. Il a été décrit en détail au cours du Colloque International de Spectroscopie Interférentielle de Bellevue (9).

Les enregistrements de raies obtenus avec cet appareil sont linéaires en longueur d'onde et en intensité, ce qui facilite grandement les mesures.

II. *Sources de lumière.* — Sauf dans le cas du mercure où j'ai employé différentes sortes de lampes, j'ai toujours utilisé un tube à cathode creuse, du type Schüller (voir schéma), refroidi à l'azote liquide. La longueur de ce mémoire étant limitée, les particularités de cette lampe seront décrites ailleurs (13).

Pour chaque raie étudiée, je me suis efforcé d'utiliser la plus faible intensité possible (1,5 à 30 mA), afin de réduire l'effet Doppler.



Ce tube est représenté schématiquement ci-dessus.

La partie inférieure du tube est un cylindre en cuivre massif, fixé par une brasure au tube de constantan et muni d'ailettes pour faciliter

le refroidissement. Le pot cathodique, en aluminium, est appuyé dans son logement conique par un ressort. Une mince coupelle en cuivre, soudée à l'étain, ferme la cathode. Six canaux verticaux, permettent la circulation du gaz jusqu'au fond de la cathode et assurent son refroidissement.

Un anneau de garde en aluminium, de même diamètre intérieur que le pot cathodique, protège la partie en cuivre de la pulvérisation.

Les éléments étudiés n'étant pas rares, il était possible de charger la lampe avec des quantités de matière de l'ordre du décigramme, ce qui permettait un fonctionnement prolongé, de l'ordre d'une centaine d'heures.

J'ai employé presque uniquement le néon comme gaz porteur de la décharge, un simple piège à charbon activé suffisant à le purifier en quelques minutes, sans qu'il soit nécessaire de faire circuler le gaz.

La lampe était alimentée avec un redresseur dont la figure 6 donne le schéma de principe. La tension à vide, réglable au moyen de l'autotransformateur A, est de l'ordre de 1500 V. La triode 304 TL joue le rôle d'une très grande résistance réglable, destinée à contrôler le courant dans la lampe, ce qui se fait par commutation de résistances R₁ et R₂ et, pour le réglage fin, au moyen du potentiomètre P. On peut ainsi régler très facilement l'intensité entre 0,1 et 50 mA. En fonctionnement, la tension aux bornes de la lampe est de l'ordre de 250 V; la très grande chute de tension dans la triode assure un fonctionnement stable de la lampe, malgré les variations possibles de ses caractéristiques. En outre, les variations de la tension du secteur sont éliminées par le transformateur régulateur de tension qui précède l'appareil.

CHAPITRE III

Résultats.

Les renseignements fournis par l'étude des déplacements isotopiques sont de plusieurs sortes :

1° A partir des positions relatives des composantes isotopiques d'une raie, on obtient les déplacements isotopiques relatifs avec une précision qui n'est limitée que par la précision des mesures.

2° De la valeur du déplacement entre deux isotopes A et A + 2 pour une configuration électronique donnée, on peut déduire la valeur de $\beta\delta T_e$, si l'on connaît les effets d'écran mutuels des électrons optiques de cette configuration. Le calcul de la constante de déplacement isotopique expérimentale exige en outre la connaissance de l'expression :

$$\frac{1}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}$$

(ou du facteur d'intervalle magnétique α , d'un isotope impair). Pour toutes ces raisons, dans le cas des spectres complexes, la valeur de βC_{exp} ne peut être connue qu'avec une précision limitée.

3° Comme je l'ai déjà indiqué, l'effet de déplacement isotopique peut servir à la classification des spectres.

4° L'effet de déplacement isotopique peut être utilisé à la détermination des abondances relatives des isotopes d'un élément. Dans tous les cas où le déplacement isotopique est assez grand pour permettre une résolution suffisante des composantes isotopiques, il peut concurrencer avantageusement le spectrographe de masse.

C'est en vue d'une application de ce genre que le travail sur le néodyme a été entrepris : il s'agissait de déterminer si le procédé de séparation du néodyme, au moyen d'échangeurs d'ions produisait un enrichissement sélectif de certains isotopes.

Pour l'obtention de renseignements sur la structure des noyaux, ce sont les éléments ayant un grand nombre d'isotopes qui présentent le plus d'intérêt puisqu'ils permettent de suivre, à Z constant, la variation de la déformation du noyau produite par l'addition de neutrons. C'est la raison du choix du plomb (4 isotopes stables), de l'osmium (6 isotopes), du mercure et du néodyme (7 isotopes), enfin du cadmium (8 isotopes).

En ce qui concerne les déplacements isotopiques relatifs, certains résultats étaient déjà connus (Pb, Hg, Nd) et mes mesures n'ont fait qu'améliorer leur précision, en augmentant le nombre des données expérimentales permettant de les calculer (En principe, il suffit d'une seule raie judicieusement choisie, pour obtenir ce genre de renseignements).

Dans les cas du cadmium et de l'osmium, on ne possédait que des résultats incomplets ou erronés.

Quant aux constantes de déplacement isotopique expérimentales, seules celles du mercure et du plomb étaient connues.

De tous les spectres étudiés, c'est celui du mercure qui est le plus simple.

REMARQUES GÉNÉRALES SUR LA PRÉSENTATION DES RÉSULTATS. — Sauf dans le cas du mercure où certains enregistrements de raies ont été faits en utilisant à la fois une cathode creuse à mercure naturel et une lampe à isotope 198, tous les éléments étudiés étaient à l'état naturel. Comme chacun d'eux comportait un ou deux isotopes impairs, dans toutes les raies étudiées, on avait la superposition de l'effet isotopique et de la structure hyperfine. Que ce soit pour calculer le centre de gravité de chaque isotope impair ou pour s'assurer qu'aucune composante impaire ne fausse l'observation d'une composante paire, il est indispensable de connaître complètement la structure de la raie. Rares sont les cas où cette condition est remplie et où l'on peut être sûr des déplacements isotopiques relatifs mesurés.

La méconnaissance de ce principe est la cause de nombreux résultats erronés publiés dans la littérature, même récente, et il faut être très prudent avant de conclure à une anomalie des déplacements isotopiques relatifs dans une raie donnée.

Si très peu de raies seulement se prêtent à la mesure précise des déplacements isotopiques relatifs, la situation est plus favorable en ce qui concerne l'étude de la variation du déplacement isotopique, de terme à terme. Il suffit en effet de s'intéresser aux deux isotopes pairs les plus abondants dans le mélange naturel (leurs masses différent toujours de deux unités), ce qui simplifie notablement les mesures.

D'une façon générale, la présentation des résultats sera la suivante :

1° Structure mesurée et schémas de niveaux hyperfins des raies sélectionnées pour le calcul des déplacements isotopiques relatifs. Pour les isotopes impairs, outre la position des centres de gravité, j'indiquerai la valeur des facteurs d'intervalle magnétique A et de couplage quadrupolaire B déduits de l'application à plusieurs niveaux hyperfins de la formule de Casimir (30) :

$$W_F = W_J + A \frac{C}{2} + B \cdot \frac{3/4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}$$

où :

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

2° Pour les autres raies, je me contenterai d'indiquer le déplacement mesuré entre isotopes pairs et je ne donnerai les structures que dans le cas de raies étudiées pour la première fois ou mal interprétées dans le passé.

3° Après avoir choisi un terme de référence pour les déplacements isotopiques, les résultats concernant chaque terme spectral seront groupés dans un tableau analogue à la compilation donnée par Brix et Kopfermann (23) dans le *Landolt-Börnstein*.

CHAPITRE IV

Mercure.

Les abondances relatives des isotopes du mercure sont d'après Nier (88) :

TABLEAU II

Isotopes	196	198	199	200	201	202	204
Abondances relatives	0,146	10,02	16,84	23,13	13,22	29,80	6,85

Je n'ai étudié que des raies du spectre d'arc. La description des sources utilisées et les structures d'un certain nombre de raies ont déjà été publiées (10) (12) et je ne rappellerai ici que les résultats intéressant le déplacement isotopique.

I. *Déplacements isotopiques relatifs.* — Le tableau III contient les raies sélectionnées pour le calcul des déplacements isotopiques relatifs en raison de la précision avec laquelle elles ont été mesurées. Les dis-

TABLEAU III

Longueur d'onde Å	Classification	196	198	199	200	201	202	204
4 047	$6s6p\ ^3P_0^0 - 6s7s\ ^3S_1$		— 26,5	— 22,7	0	8,6	29,4	(58,8)
4 078	$6s6p\ ^3P_1^0 - 6s7s\ ^1S_0$		— 28,3	— 24,2	0	8,5	31,4	(63)
4 358	$6s6p\ ^3P_1^0 - 6s7s\ ^3S_1$	— 49,2	— 27,0	— 23,7	0	9,0	30,0	60
5 461	$6s6p\ ^3P_2^0 - 6s7s\ ^3S_1$		— 28,0	— 25,0	0	9,1	31,0	61,0
15 295	$6s7s\ ^3S_1 - 5d^96s^26p\ ^3P_2^0$		— 128,3	— 115,4	0	42,9	143,1	286

tances à la composante de l'isotope 200 des autres composantes paires ou du centre de gravité des composantes paires sont évaluées en millikaysers. La position de l'isotope 196 n'a été mesurée qu'une seule fois ; et l'isotope 204 n'a été complètement résolu que dans la raie 5 461 Å étudiée par Chantrel avec un double étalon et une cathode creuse refroidie à l'hydrogène liquide. Dans deux autres cas, 4 358 Å et 15 295 Å, cet isotope est partiellement masqué par une autre composante et dans les raies 4 047 Å et 4 078 Å les positions indiquées ne sont que des évaluations. Il en est de même, dans le cas de la raie 15 295 Å, pour la position du centre de gravité de l'isotope 201, dont la structure est incomplètement résolue.

En prenant comme unité le déplacement isotopique (200-202) dans chaque raie, on obtient les déplacements isotopiques relatifs indiqués au tableau IV.

On voit que, d'une raie à l'autre, les positions relatives des isotopes pairs se conservent, tandis que celles des isotopes impairs fluctuent légèrement en raison de l'accumulation des erreurs de mesure.

La position relative très anormale de l'isotope 196 (— 1,64 au lieu de — 2), mesurée uniquement dans la raie 4 358, avait déjà été signalée par Murakawa (79) et par Bitter, Davis, Richter et Young (7). Les

TABLEAU IV

	196	198	199	200	201	202	204
4 047		— 0,90	— 0,77	0	0,29	I	(2)
4 078		— 0,90	— 0,77	0	0,27	I	(2)
4 358	— 1,64	— 0,90	— 0,79	0	0,30	I	2,0
5 461		— 0,904	— 0,807	0	0,29	I	1,97
15 295		— 0,897	— 0,808	0	0,30	I	2,0
Valeur moyenne.	— 1,6 ± 0,05	— 0,90 ± 0,01	— 0,79 ± 0,09	0	0,29 ± 0,02	I ± 0,01	2,0 ± 0,03

déplacements isotopiques relatifs déduits des mesures de ces auteurs sont les suivants :

TABLEAU V

Auteurs	Longueur d'onde de la raie étudiée	(200-202)	196	197	198	199	200	201	202	204
Murakawa .	Hg II, 6 150	32	— 1,44		— 0,84	— 0,65	0	0,49	I	2,0
»	Hg I, 5 461	31,1			— 0,80		0		I	1,99
»	Hg I, 6 123	213,1			— 0,888		0		I	1,98
»	Hg III, 4 797	604			— 0,913		0		I	1,99
Bitter et al.	Hg I, 2 537	171	— 1,71	— 1,43	— 0,92	— 0,795	0	?	I	2,03

Le tableau V montre que les déplacements isotopiques mesurés par Murakawa pour la raie 6 150 diffèrent nettement de ceux qu'il a mesurés pour d'autres raies. Quant à la mesure de Bitter et de ses collaborateurs, elle appelle au moins deux réserves :

1) la distance (200-202) n'est que de 171 mK, alors que Schüler et Keyston (98) et Lennuier et Cojan (71) ont trouvé respectivement 178 et 178,7 mK ;

2) la séparation du terme $^3P_1^0$ pour l'isotope 199 n'est que de 719 mK alors que Schüler et Schmidt (99) ont trouvé 739,3 mK et que nos mesures (12) donnent 737,8 mK.

Ces divergences peuvent s'expliquer par une erreur d'étalonnage du « balayage magnétique », de l'ordre de 3 p. 100, ce qui est justement la limite de précision admise par Bitter et ses collaborateurs.

La constance du rapport $\frac{\delta T}{\sum a_{ns}}$ justifie donc la valeur de X estimée et pour obtenir les déplacements isotopiques des termes de Hg I rapportés à $5d^{10}$, il suffit d'ajouter 260 aux nombres du tableau IX.

L'examen du tableau ainsi corrigé montre que :

1) Dans une même configuration, tous les termes ont sensiblement le même déplacement isotopique :

2) $\delta T(6s^2) = 440 = 1,59\delta T(6s)$ ce qui mesure l'effet d'écran mutuel des deux électrons 6s.

3) L'addition à un électron 6s d'un électron 7s augmente le déplacement isotopique de 5 p. 100 ; celle d'un électron 6p diminue le déplacement isotopique de 6 p. 100, pour les termes du triplet et ne le modifie pas pour le singulet.

4) Dans les configurations 6s6d, 6s7d, 6s8p, le déplacement isotopique mesuré est pratiquement $\delta T(6s)$.

5) Les termes 6s7p $^3P_2^0$ et 6s9p $^1P_1^0$ ont un déplacement isotopique anormalement grand, dû à la proximité de termes identiques appartenant à la configuration $5d^96s^26p$.

Cette configuration est également représentée dans le tableau IX par le terme $^1D_2^0$ qui n'a pas de terme perturbateur possible, ce qui explique pourquoi il a le plus grand déplacement isotopique observé dans le spectre de Hg I : 499 mK. Si l'on fait d'une part la somme des déplacements isotopiques des termes qui se perturbent et d'autre part la somme de $\delta T(d^9s^2p \ ^1D_2^0)$ et de $\delta T(6s)$, qui est le déplacement isotopique d'un terme non perturbé, on a :

$$\sum \delta T(^3P_2^0) \sim 434 + 340 = 774,$$

$$\sum \delta T(^1P_1^0) = 410 + 332 = 742,$$

$$\delta T(^1D_2^0) + \delta T(6s) = 499 + 276 = 775.$$

On voit que l'effet des perturbations de configurations revient à un partage des déplacements isotopiques entre ces configurations.

IV. Remarque sur la différence de déplacement isotopique entre le triplet et le singulet de la configuration 6s6p. — Après avoir montré qu'il ne pouvait pas s'agir d'un effet spécifique de masse, Brix (20) a proposé l'explication suivante, fondée sur des calculs de Hartree pour les spectres d'arc du magnésium et du calcium : la densité de charge de l'électron s au voisinage du noyau serait plus élevée dans le cas de l'état $sp \ ^1P^0$ que dans celui de l'état $sp \ ^3P^0$. En outre, il n'a pas exclu la possibilité de la perturbation du terme $d^{10}sp \ ^1P_1^0$ par le terme $d^9s^2p \ ^1P_1^0$, mais celle-ci est probablement négligeable, par suite de la distance énorme des deux termes (24 744 K).

Nous verrons que dans le spectre d'arc du plomb, la situation est

exactement inversée. Le déplacement isotopique du terme $6p7s\ ^1P_1^0$ est de 15 mK inférieur à celui du terme $6p7s\ ^3P_1^0$.

Comme dans les deux cas le singulet se trouve au-dessus du triplet dans le schéma de niveaux et que son déplacement isotopique est justement celui des configurations voisines, $6s8p$ dans Hg I ($6s7p\ ^1P_1^0$ n'a pas été observé) et $6p8s$ dans Pb I, il est vraisemblable de conclure que ces deux phénomènes sont liés.

V. *Relations entre les déplacements isotopiques des principales configurations des spectres du mercure.* — Pour la comparaison des effets d'écran dans les spectres du mercure et du plomb et leur généralisation au cas des spectres complexes, il est intéressant d'établir un certain nombre de relations entre les déplacements isotopiques des configurations rappelés ci-dessous :

$$\text{Hg I} \left\{ \begin{array}{l} \delta T(5d^{10}6s^2) = 440, \\ \delta T(5d^{10}6s7s) = 291, \\ \delta T(5d^{10}6s6p^3P^0) = 260, \\ \delta T(5d^96s^26p) = 499. \end{array} \right. \quad \text{Hg II} \left\{ \begin{array}{l} \delta T(5d^{10}6s) = \beta\delta T_s = 276, \\ \delta T(5d^96s^2) = 558, \\ \delta T(5d^96s6p) \sim 340. \end{array} \right.$$

Soient : m l'effet d'écran mutuel de deux électrons $6s$,
 q l'effet d'écran d'un électron $6p$,
 r l'effet d'écran d'un électron $5d$.

On a :

$$m = \frac{\delta T(6s^2)}{\beta\delta T_s} = \frac{440}{276} = 1,59,$$

$$q = \frac{\delta T(6s6p)}{\beta\delta T_s} = \frac{260}{276} = 0,94,$$

$$r = \frac{\delta T(5d^{10}6s6p)}{\delta T(5d^96s6p)} = \frac{260}{340} = 0,76.$$

On a de plus :

$$\frac{\delta T(5d^{10}6s7s)}{\beta\delta T_s} = \frac{291}{276} = 1,05,$$

$$\frac{\delta T(5d^{10}6s^2)}{\delta T(5d^96s^2)} = \frac{440}{558} = 0,79 \sim r,$$

$$\frac{\delta T(5d^96s^26p)}{\delta T(5d^96s^2)} = \frac{499}{558} = 0,90 \sim q,$$

et, enfin, des relations très utiles dans les spectres complexes :

$$\frac{\delta T(5d^96s^2)}{\beta\delta T_s} = \frac{558}{276} = 2,02,$$

$$\frac{\delta T(5d^96s6p)}{\beta\delta T_s} = \frac{340}{276} = 1,23,$$

$$\frac{\delta T(5d^96s^2) - \delta T(5d^96s6p)}{\beta\delta T_s} = \frac{558 - 340}{276} = 0,79.$$

TABLEAU XII

Longueur d'onde	204	206	207	208
4 058	— 0,889	o	0,376	I
4 168	— 0,90	o	0,370	I
5 201	— 0,887	o	0,372	I
4 245	— 0,88	o	0,377	I
5 112	— 0,89	o	0,370	I
5 372	— 0,89	o	0,382	I
Valeur moyenne	— 0,89 ± 0,01	o	0,375 ± 0,007	1,000 ± 0,005

Les raies sélectionnées correspondant à six types de transitions différents, on peut conclure à la constance des déplacements isotopiques relatifs.

Les autres raies mesurées confirment, avec de légères modifications, les résultats compilés par Brix et Kopfermann (23) et ceux publiés

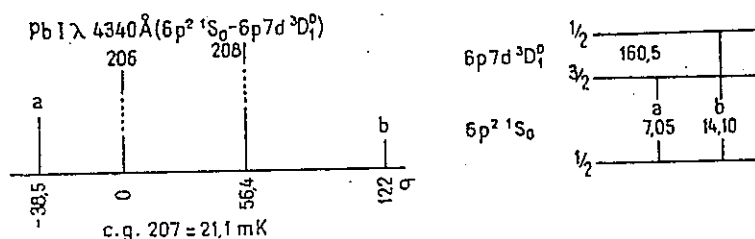


Fig. 5. — Structure hyperfine et schéma de niveaux de la raie 4340 Å de Pb I.

depuis par Murakawa (77, 78, 83). Les raies d'arc qui doivent être interprétées de façon notablement différente sont les suivantes :

- 1) Raie 4 340 Å ($6p^2 \ ^1S_0 - 6p7d \ ^3D_1^0$) (voir fig. 5),
- 2) Raie 5 090 Å.

La classification de cette raie ($6p7s \ ^3P_1^0 - 6p9p \ ^3P_1$) a été donnée par Gieseler et Grotrian (47) et sa structure hyperfine a été mesurée par Schüler et Jones (95) qui ont trouvé :

$$(206-208) \sim -15 \text{ mK.}$$

$$\Delta\sigma(6p9p \ ^3P_1) = -155 \text{ mK.}$$

Ces résultats semblent avoir été déduits de l'étude de la raie 5 007 Å

($6p7s\ ^3P_0^0 - 6p9p\ ^3P_1$) car, en réalité, pour $5090\ \text{Å}$, on observe trois raies A, B et C, dont les structures hyperfines s'étendent sur $3500\ \text{mK}$. Des enregistrements effectués avec cinq épaisseurs d'étalon, comprises entre $2,685\ \text{mm}$ et $13,990\ \text{mm}$, ont permis de déterminer complètement les structures hyperfines des raies A et B et d'identifier B avec la raie étudiée par Schüler et Jones. A, qui est trois fois plus intense que B, doit être classée : ($6p7s\ ^3P_1^0 - 6p9p\ ^3P_2$). Quant à C, qui est un peu plus faible que B, son origine n'a pas été élucidée.

La figure 6 montre un enregistrement effectué avec une épaisseur

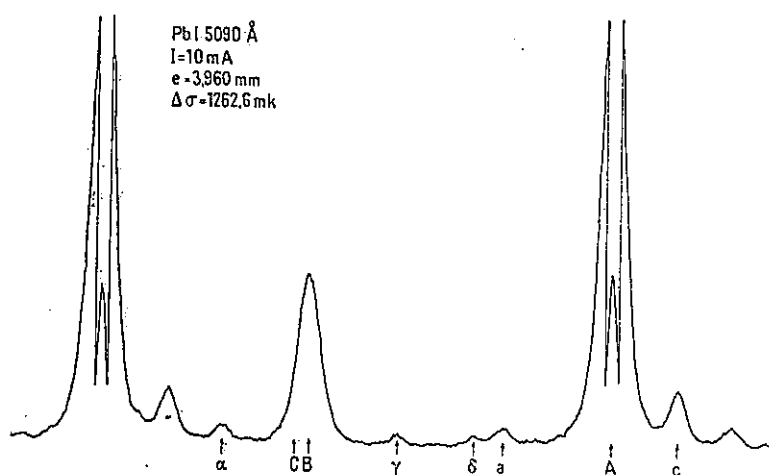


Fig. 6. — Enregistrement du multiplet $5090\ \text{Å}$ du spectre d'arc.

d'étalon de $3,960\ \text{mm}$; la figure 7 indique la structure totale observée; chaque structure partielle ayant l'isotope 208 comme origine, enfin la figure 8 donne le schéma de niveaux correspondant aux raies A et B. La position anormale des centres de gravité de l'isotope 207 pour ces deux raies indiquent la répulsion mutuelle des deux niveaux $F=3/2$, due au fait que la séparation de structure hyperfine des niveaux 3P_2 et 3P_1 ($\sim 200\ \text{mK}$) est du même ordre de grandeur que leur distance ($2022\ \text{mK}$). Ce phénomène a déjà été observé pour le mercure dans les configurations $6s6d$ par Schüler et Jones (96) et $6s7d$ par Blaise et Chantrel (12) et pour l'indium dans la configuration $5s4f\ ^3F^0$ par Jackson (57). Il permet d'expliquer la position anormale du centre de gravité de l'isotope 207 dans la raie $5007\ \text{Å}$ (fig. 9).

3) Raie $4062\ \text{Å}$ ($6p^2\ ^1D_2 - 6p6d\ ^3D_1^0$) (classification douteuse).

Si le déplacement isotopique observé ($206-208$) = $61,7\ \text{mK}$ correspond bien à une transition $6p^2 - 6p6d$, les intensités mesurées ne peuvent s'interpréter que par une transition $J=1 \rightarrow J=1$ avec une des possibilités extrêmes indiquées figure 10. La classification de cette raie

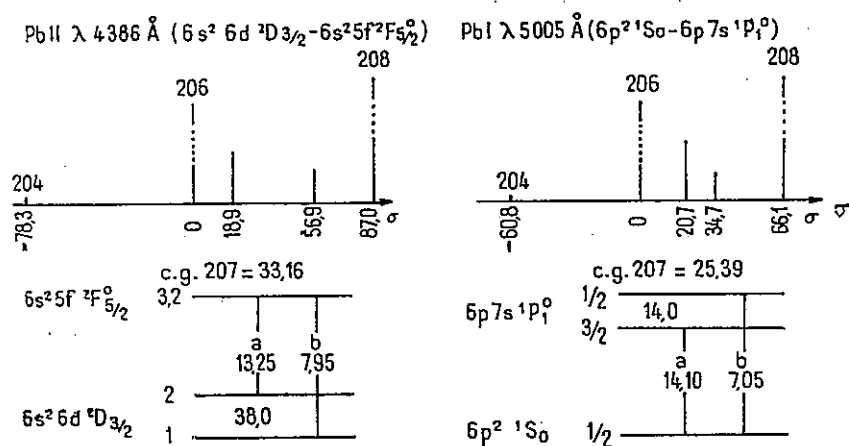


Fig. 11b. — Structures hyperfines et schémas de niveaux des raies 5 005 Å de Pb I et 4 386 Å de Pb II.

TABLEAU XIII

Pb I.

λ	Classification	204-206	206-207	206-208
4 020	$6p^2 \ ^1D_2 - 6p6d \ ^3F_{3,0}^0$		22,8	61,2
4 058	$6p^2 \ ^3P_2 - 6p7s \ ^3P_1^0$	71,7	30,25	80,6
4 062	$(6p^2 \ ^1D_2 - 6p6d \ ^3D_1^0)$?	61,7
4 168	$6p^2 \ ^1D_2 - 6p6d \ ^3D_2^0$	54,3	22,2	60,2
4 340	$6p^2 \ ^1S_0 - 6p7d \ ^3D_1^0$		21,1	56,4
4 618	$6p^2 \ ^3P_1 - 6p^2 \ ^1S_0$		~ 0	~ 0
5 005	$6p^2 \ ^1S_0 - 6p7s \ ^1P_1^0$	60,8	25,4	66,1
5 007	$6p7s \ ^3P_0^0 - 6p9p \ ^3P_1$		~ - 22	~ - 18
	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p9p \ ^3P_2$		+ 5	- 17,6
5 090	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p9p \ ^3P_1$		- 22	~ - 18
5 107	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p9p \ ^3P_0$		~ - 8	~ - 20
5 201	$6p^2 \ ^1S_0 - 6p8s \ ^3P_1^0$	62,0	26,0	69,9
5 313	$6p^2 \ ^3P_2 - 6p^2 \ ^1S_0$		~ 0	~ 0
5 896	$6p7s \ ^3P_0^0 - 6p8p \ ^3P_1$		- 9,7	- 26,1
6 002	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p8p \ ^3P_2$			~ - 26
6 012	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p8p \ ^3P_1$		- 10	- 26
6 059	$6p7s \ ^3P_1^0 - 6p8p \ ^3P_0$		- 10,3	- 26

tion identique pour 4 386 Å. Les enregistrements de la figure 11a, effectués avec une épaisseur d'étalon de 13,990 mm, montrent clairement la différence de structure des deux raies.

Les tableaux XIII et XIV indiquent les déplacements isotopiques observés dans toutes les raies mesurées des spectres d'arc et d'étincelle.

TABLEAU XIV

Pb II.

$\lambda(\text{Å})$	Classification	204-206	206-207	206-208
4 153	$6s^2 7p \ ^2P_{3/2}^0 - 6s^2 9s \ ^2S_{1/2}$		~ — 9	— 19
4 196	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 11p \ ^2P_{3/2}^0$			343
4 242	$6s^2 \ 6d \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0$			203
4 245	$6s^2 \ 6d \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0$	178	76,6	203,3
4 294	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0 - 6s^2 \ 9g \ ^2G$			~ 0
4 353	$6s6p^2 \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 8f^2 \ ^2F_{7/2}^0$		128,2	346,5
4 386	$6s^2 \ 6d \ ^2D_{3/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0$	78,3	33,2	87,0
4 455	$6s^2 \ 8p \ ^2P_{3/2}^0 - 6s^2 \ 16d \ ^2D_{5/2}$			0
4 579	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0 - 6s^2 \ 8g \ ^2G$			0
4 788	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 10p \ ^2P_{3/2}^0$			346
5 043	$6s^2 \ 7p \ ^2P_{1/2}^0 - 6s^2 \ 7d \ ^2D_{3/2}$		~ — 6	~ — 16
5 049	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{3/2} - 6s^2 \ 6f \ ^2F_{5/2}^0$		~ 139	~ 350
5 071	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0 - 6s^2 \ 7g \ ^2G$			~ 0
5 075	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0 - 6s^2 \ 7g \ ^2G$			~ 0
5 112	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{5/2} - 6s^2 \ 7f \ ^2F_{7/2}^0$	308	128,1	346,5
5 164	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{1/2} - 6s^2 \ 7p \ ^2P_{3/2}^0$			414,3
5 367	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{5/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0$			283
5 372	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{5/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0$	252	108,3	283,4
5 472	$6s^2 \ 8p \ ^2P_{3/2}^0 - 6s^2 \ 11d \ ^2D_{5/2}$			~ 0
5 545	$6s^2 \ 7p \ ^2P_{3/2}^0 - 6s^2 \ 7d \ ^2D_{5/2}$		— 22	— 59,3
5 609	$6s^2 \ 7s \ ^2S_{1/2} - 6s^2 \ 7p \ ^2P_{3/2}^0$	— 48,0	— 20,0	— 53,9
6 082	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0 - 6s^2 \ 6g \ ^2G$			~ 0
6 660	$6s^2 \ 7s \ ^2S_{1/2} - 6s^2 \ 7p \ ^2P_{1/2}^0$		~ — 19	— 52
3 786 (*)	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{3/2} - 6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0$	387,3	269	431,7
Pb III-4 183	$5d^{10} \ 6s \ 7s \ ^3S_1 - 5d^9 \ 6s^2 \ 6p \ 10s^0$			375

(*) Les résultats indiqués pour λ 3 786 Å sont ceux de Murakawa et Suwa (83).

II-2. DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES DANS LES TERMES DU SPECTRE D'ARC. — L'examen du tableau XIII montre que c'est la configuration $6p^2$ qui a le plus petit déplacement isotopique. Dans cette configuration, les déplacements isotopiques variables d'un terme à l'autre ont été estimés

à l'aide des résultats publiés par d'autres auteurs pour les raies ultraviolettes. Il en est de même pour les termes $6p7s\ ^3P_2^0$ et $6p6d\ ^3F_2^0$. Pour tous les autres termes, les résultats sont déduits des raies mesurées.

TABLEAU XV

Valeur du terme	Désignation	207		206-208
		$\Delta\sigma$	A	
59 821	$6s^2\ 6p^2\ ^3P_0^0$	—	—	2
52 004	$6s^2\ 6p_2\ ^3P_1^0$	— 119	— 79,3	1
49 173	$6s^2\ 6p^2\ ^3P_2^0$	215,2	86,1	4
38 305	$6s^2\ 6p^2\ ^1D_2^0$	51	20,4	0
30 354	$6s^2\ 6p^2\ ^1S_0^0$	—	—	4
24 863	$6s^2\ 6p7s\ ^3P_0^0$	—	—	85
24 536	$6s^2\ 6p7s\ ^3P_1^0$	439,3	292,9	85
14 380	$6s^2\ 6p6d\ ^3D_2^0$	258	103,2	60
13 761	$6s^2\ 6p6d\ ^3F_2^0$	— 130	— 52	~ 59
13 754	$6s^2\ 6p6d\ ^3D_1^0\ (?)$	—	—	62
13 494	$6s^2\ 6p6d\ ^3F_3^0$	242	69,2	61
11 635	$6s^2\ 6p7s\ ^3P_2^0$	163	65,2	87
11 136	$6s^2\ 6p8s\ ^3P_1^0$	300,5	200,3	74
10 382	$6s^2\ 6p7s\ ^1P_1^0$	— 14,0	— 9,3	70
8 037	$6s^2\ 6p8p\ ^3P_0^0$	—	—	59
7 906	$6s^2\ 6p8p\ ^3P_1^0$	— 155	— 102	59
7 879 (*)	$6s^2\ 6p8p\ ^3P_2^0$	—	—	59
7 321	$6s^2\ 6p7d\ ^3D_1^0$	— 152	— 100	60
4 961	$6s^2\ 6p9p\ ^3P_0^0$	—	—	~ 65
4 896	$6s^2\ 6p9p\ ^3P_1^0\ (**)$	— 181	(— 120)	~ 67
4 894 (*)	$6s^2\ 6p9p\ ^3P_2^0\ (**)$	196,5	(79)	67

(*) Termes nouveaux.
(**) Termes perturbés.

II-3. DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES DANS LES TERMES DU PREMIER SPECTRE D'ÉTINCELLE.

Le tableau XVI montre que tous les termes des configurations $6s^2nf$ et $6s^2ng$ ont le même déplacement isotopique, c'est-à-dire celui de la configuration $6s^2$, limite des séries. Rapporté au terme $6s6p^2\ ^4P_{3/2}$, ce déplacement isotopique est de 432 mK. D'autre part, les termes impairs $^2P^0$ et $^2F^0$ ne se perturbent pas puisque leurs valeurs de J sont différentes. Ceci est confirmé par la régularité des nombres quantiques

effectifs des termes de ces séries [Earls et Sawyer (39)]. Comme la raie simple 5472 \AA montre que le terme $6s^2 8p \ ^2P_{3/2}^0$ a déjà le déplacement isotopique attribué à $6s^2$, on peut admettre qu'il en est de même pour le terme $6s^2 7p \ ^2P_{3/2}^0$. Les déplacements isotopiques des autres termes se déduisent de proche en proche.

TABLEAU XVI

Valeur du terme	Désignation	207		206-208
		$\Delta\tau$	Λ	
63 332	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{1/2}$	I 590	I 590	17
61 795	$6s^2 \ 7s \ ^2S_{1/2}$	351	351	486
55 119	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{3/2}$	959	479,5	0
52 270	$6s^2 \ 6d \ ^2D_{5/2}$	722,6	240,9	228
51 503	$6s^2 \ 6d \ ^2D_{3/2}$	38,0	19,0	345
47 338	$6s \ 6p^2 \ ^4P_{5/2}$	956,1	478,0	148
46 784	$6s^2 \ 7p \ ^2P_{1/2}^0$	80	80	434
43 971	$6s^2 \ 7p \ ^2P_{3/2}^0$	26	13	432
38 160	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{3/2}$	— 349	— 174,5	82
32 271	$6s \ 6p^2 \ ^2D_{5/2}$	I 120,3	373,4	85
32 063 (*)	$6s^2 \ 8s \ ^2S_{1/2}$	~ 100	~ 100	~ 432
28 729	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{7/2}^0$	~ 0	0	432
28 714	$6s^2 \ 5f \ ^2F_{5/2}^0$	~ 0	0	432
26 959	$6s^2 \ 7d \ ^2D_{3/2}$	~ 0	0	418
26 166	$6s^2 \ 8p \ ^2P_{1/2}^0$	~ 0	0	432
25 939	$6s^2 \ 7d \ ^2D_{5/2}$	225	75	372
25 005	$6s^2 \ 8p \ ^2P_{3/2}^0$	~ 0	0	432
19 897	$6s^2 \ 9s \ ^2S_{1/2}$	198	198	413
17 849 (*)	$6s^2 \ 8d \ ^2D_{3/2}$	— 250	— 150	264
16 946 (*)	$6s \ 6p^2 \ ^2S_{1/2}$	~ I 800	I 800	49
16 574 (*)	$6s \ 6p^2 \ ^2P_{3/2}$	~ - 360	— 180	207
	$6s^2 \ np \ ^2P^0, n \geq 9$	~ 0	0	432
	$6s^2 \ nd \ ^2D, n \geq 9$	~ 0	0	432
	$6s^2 \ nf, 6s^2 \ nq, n \geq 6$	~ 0	0	432

(*) Résultats déduits des mesures de Rose (92).

II-4. DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Le tableau XV montre que tous les termes d'une même configuration ont sensiblement le même déplacement isotopique. Il y a une seule exception, déjà signalée, à propos du mercure, le singulet $6p7s \ ^1P_1^0$, dont le déplacement isotopique correspond davantage à celui de la configuration $6s8s$, à l'intérieur de laquelle il se trouve dans le schéma de niveaux, qu'à celui du triplet

6p7s. Tous les termes étudiés de Pb I sont construits sur les termes fondamentaux de Pb II, $6s^26p^2P^0$, et l'addition du dernier électron s, p ou d, produit des variations du déplacement isotopique analogues à celles observées dans le cas du mercure. Par rapport à la configuration $6s^26p^2$. On a :

$$\begin{aligned}\delta T(6s^26p7s^3P^0) &= 85 \text{ mK}, & \delta T(6s^26p7s^1P^0_1) &= 70 \text{ mK}, \\ \delta T(6s^26p8s) &= 75 \text{ mK}, \\ \delta T(6s^26p6d) &= \delta T(6s^26p7d) = \delta T(6s^26p8p) \sim 60 \text{ mK}, \\ \delta T(6s^26p9p) &\sim 65 \text{ mK}.\end{aligned}$$

A partir des configurations 6p6d, 6p7d et 6p8p (en ne tenant pas compte de la configuration 6p9p, pour laquelle les résultats sont un peu incertains, en raison des difficultés expérimentales), on peut admettre que :

$$\delta T(6s^26p) - \delta T(6s^26p^2) = 60 \text{ mK},$$

ce qui mesure l'effet d'écran produit sur la configuration $6s^26p$ par addition d'un second électron 6p. Avant de poursuivre la discussion de cet effet d'écran, il est nécessaire de discuter les déplacements isotopiques mesurés dans le spectre d'étincelle.

Du tableau XVI, il ressort clairement qu'en faisant abstraction du grand nombre de termes qui ont le déplacement $\delta T(6s^2) = 432 \text{ mK}$, tous les autres termes ont des déplacements isotopiques différents les uns des autres, même lorsqu'ils appartiennent à une même configuration. Tous ces termes sont pairs et Jones (60) a été le premier à signaler que les perturbations mutuelles des termes $6s6p^2^4P$ et $6s^26d^2D$, reconnaissables à l'irrégularité de leurs nombres quantiques effectifs, entraînaient le partage de leurs déplacements isotopiques. En fait, les perturbations s'étendent à tous les termes de même J des configurations $6s6p^2$ et $6s^2nd$.

On a en effet :

$$\begin{aligned}\delta T(6s6p^2^4P_{3/2}) + \delta T(6s^26d^2D_{3/2}) + \delta T(6s6p^2^2D_{3/2}) + \delta T(6s^27d^2D_{3/2}) \\ = 0 + 345 + 82 + 418 = 845 \text{ mK}.\end{aligned}$$

Pour $J = 5/2$, on a de même :

$$148 + 228 + 85 + 372 = 833 \text{ mK},$$

alors que pour des termes non perturbés, on devrait avoir :

$$0 + 432 + 0 + 432 = 864 \text{ mK}.$$

On voit combien le « partage » des déplacements isotopiques est effectif, bien que les configurations intéressées s'étendent sur près de 30 000 K.

Pour les termes $J=1/2$, on a de même :

$$\delta T(6s6p^2 \ ^4P_{1/2}) + \delta T(6s^27s \ ^2S_{1/2}) = 17 + 486 = 503,$$

ce qui conduit à admettre cette dernière valeur pour $\delta T(6s^27s)$.

Enfin la perturbation du terme $6s^29s \ ^2S_{1/2}$ pour le terme $6s6p^2 \ ^2S_{1/2}$ explique le déplacement anormalement faible du premier, alors que la somme de leurs déplacements, $413 + 49 = 462$ mK, représenterait mieux le déplacement de la configuration $6s^29s$.

Ces exemples montrent que dans les spectres complexes où l'on peut seulement mesurer les déplacements isotopiques d'un nombre restreint de termes, il convient d'être très prudent lorsqu'on attribue un déplacement isotopique à une configuration.

II-5. EFFETS D'ÉCRAN DES ÉLECTRONS OPTIQUES. — Que ce soit dans le spectre de Pb I ou dans celui de Pb II, les déplacements isotopiques mesurés ne permettent pas d'évaluer immédiatement le déplacement $\delta T(5d^{10}6s)$. Heureusement, il est possible de déduire $\delta T(6s)$ du déplacement mesuré dans la raie 4183 \AA ($5d^{10}6s7s \ ^3S_1 - 5d^96s^26p \ 10^0_2$) de Pb III (cf. tableau XIV), pour laquelle $(206-208) = 375$ mK.

En effet, d'après Hume et Crawford (54), le terme 3S_1 n'est pas perturbé et le terme 10^0_2 est celui qui a le plus grand déplacement isotopique observé dans le spectre de Pb III. On peut donc considérer le déplacement isotopique du terme 10^0_2 comme celui de la configuration $5d^96s^26p$ et poser :

$$\delta T(5d^96s^26p) - \delta T(5d^{10}6s7s) = 375.$$

On peut essayer d'évaluer $\beta\delta T_s$ par comparaison avec le mercure où :

$$\frac{\delta T(5d^96s^26p) - \delta T(5d^{10}6s7s)}{\beta\delta T_s} = \frac{499 - 291}{276} = 0,747.$$

Il en résulte pour le plomb :

$$\beta\delta T_s = \delta T_{\text{exp}}(6s) = \frac{375}{0,747} = 502 \text{ mK}.$$

Ceci confirme le résultat obtenu par un procédé différent par Hume et Crawford [$\delta T(6s) \sim 0,50$ K] et par suite la valeur de la constante de déplacement isotopique expérimentale qui en a été déduite par Brix et Kopfermann (22) :

$$\beta C_{\text{exp}} = 315 \pm 35 \text{ mK}$$

Pour rapporter à la configuration de base $5d^{10}$ les déplacements isotopiques mesurés dans Pb II et dans Pb I, il serait utile de connaître $\delta T(5d^{10}6s^2)$ et $\delta T(5d^{10}6s^26p)$, cette dernière valeur pouvant, en principe,

être déduite des déplacements isotopiques des termes fondamentaux de Pb II. Malheureusement ceux-ci sont beaucoup trop profonds (60 000 et 40 000 K au-dessous du premier terme mesuré) et ne donnent lieu à aucune transition accessible à l'expérience.

On peut employer un procédé suggéré par Brix ⁽¹⁾ qui suppose que l'effet d'écran q de l'électron $6p$ est le même quelle que soit la configuration envisagée, ce qui est justifié, à 4 p. 100 près, par les résultats obtenus pour le mercure ($q=0,94$ ou $q=0,90$, suivant la configuration considérée). On a les relations suivantes :

$$\beta\delta T_s = \delta T(6s) = 500,$$

$$\delta T(6s^26p) - \delta T(6s^26p^2) = 60 \text{ dans Pb I,}$$

et :

$$\delta T(6s^2) - \delta T(6s6p^2) = 432 \text{ dans Pb II.}$$

En posant, comme pour le mercure : $\frac{\delta T(6s^2)}{\delta T(6s)} = m$, et avec l'hypothèse adoptée :

$$\frac{\delta T(6s^26p)}{\delta T(6s^2)} = \frac{\delta T(6s^26p^2)}{\delta T(6s^26p)} = \frac{\delta T(6s6p^2)}{\delta T(6s6p)} = \frac{\delta T(6s6p)}{\delta T(6s)} = q,$$

on obtient :

$$mq - mq^2 = \frac{60}{500} = 0,120,$$

$$m - q^2 = \frac{432}{500} = 0,864.$$

D'où $q = 0,92$ et $m = 1,71$ et par suite :

$$\delta T(6s^2) = 1,71 \times \delta T(6s) = 855 \text{ mK.}$$

Dans ces conditions, le déplacement isotopique par rapport à $5d^{10}$ du terme de référence de Pb II devient :

$$\delta T(6s6p^2) = 855 - 432 = 423 \text{ mK.}$$

De la même manière, le terme de référence de Pb I aura pour déplacement isotopique :

$$\delta T(6s^26p^2) = 0,92^2 \times 855 = 724 \text{ mK,}$$

et les déplacements isotopiques de tous les autres termes des tableaux XV et XVI s'en déduiront aisément. On trouve par exemple :

$$\delta T(6s^27s^2S_{1/2}) = 909$$

(ou 926, si l'on tient compte de la perturbation par $6s6p^2 \ ^4P_{1/2}$).

(1) Communication personnelle.

D'où :

$$\frac{\delta T(6s^2 7s)}{\delta T(6s^2)} = 1,06 \text{ (ou } 1,07).$$

L'addition d'un électron $7s$ à une configuration produit un accroissement du déplacement isotopique analogue au cas du mercure (6 p. 100).

Enfin, dans Pb III, on peut estimer à 935 mK le déplacement isotopique du terme $5d^9 6s^2 6p$ rapporté à $5d^{10}$. Si l'on pose :

$$\frac{\delta T(5d^9 6s^2 6p)}{\delta T(5d^{10} 6s^2 6p)} = r = \text{effet d'écran d'un électron } 5d,$$

avec :

$$\delta T(5d^{10} 6s^2 6p) = q \cdot \delta T(5d^{10} 6s^2) = 0,92 \times 855 = 787,$$

on a :

$$r = \frac{787}{935} = 0,84.$$

L'ordre de grandeur des phénomènes est le même pour les deux éléments et il semble donc justifié d'extrapoler aux autres éléments lourds ces résultats, malgré la façon purement empirique dont ils ont été obtenus.

TABLEAU XVII

Comparaison des effets d'écran des électrons $6s$, $6p$ et $5d$ dans les cas du mercure et du plomb.

	Hg	Pb
m	1,59	1,71
q	0,90	0,92
r	0,94	0,84
	0,76	

CHAPITRE VI

Osmium, Néodyme, Cadmium.

Les résultats de l'étude du déplacement isotopique dans les spectres de Os I et de Nd I et Nd II sont en cours de publication (13) et je n'indiquerai ici que les résultats concernant les déplacements isotopiques relatifs.

I. *Osmium*. — Le tableau XVIII donne la composition isotopique de l'osmium naturel, d'après Nier (87), et les déplacements isotopiques relatifs mesurés.

TABLEAU XVIII.

Isotope . . .	192	190	189	188	187	186	184
Abondance naturelle. . .	40,96	26,38	16,14	13,27	1,643	1,586	0,018
Position relative des isotopes .	0	± 1,00 0,01	± 1,79 0,02	± 2,15 0,02	?	± 3,5 0,1	?

Le tableau XIX indique les déplacements isotopiques observés pour le couple d'isotopes 190-192 dans différentes configurations électroniques.

TABLEAU XIX

Configurations	δT (en mK)
$5d^6 6s^2$.	156 à 161
$5d^7 6s$.	84 à 97
$5d^5 6s^2 7s$.	117
$5d^6 6s 6p$.	86 à 111
$5d^7 6p$.	0

Pour le même couple 190-192, la constante de déplacement isotopique expérimentale est :

$$\beta C_{\text{exp}} = 130 \pm 20 \text{ mK.}$$

Enfin la valeur 3/2 du spin de l'isotope 189 a été confirmée, mais il a été impossible de déterminer le spin de l'isotope 187.

II. *Néodyme*. — Le tableau XX donne la composition isotopique du néodyme naturel d'après White, Collins et Rourke (104) et les déplacements isotopiques relatifs mesurés, en prenant pour unité le déplacement isotopique $\left(\frac{142-146}{2}\right)$, pour permettre la comparaison des déplace-

ments isotopiques relatifs du néodyme ($Z=60$) et du samarium ($Z=62$), ce dernier n'ayant pas d'isotope stable possédant 84 neutrons.

TABLEAU XX

Isotope . . .	142	143	144	145	146	148	150
Abondance naturelle . . .	27,3	12,32	23,8	8,29	17,10	5,67	5,56
Position relative des isotopes .	0	?	$\pm 1,03$ $0,02$?	$\pm 2,00$ $0,02$	$\pm 3,08$ $0,05$	$\pm 4,61$ $0,06$

Le tableau XXI indique les déplacements isotopiques observés pour le couple d'isotopes 142-144, pour différentes raies caractéristiques du spectre d'arc et le type de transition qui en a été déduit.

TABLEAU XXI

Longueur d'onde	δT (142-144)	Transition
Nd I {	4 924,5	$4f^4 6s^2 - 4f^4 6s6p.$
	5 675,9	$4f^4 6s^2 - 4f^3 5d6s^2.$
	4 926,7	$4f^4 5d6s - 4f^4 6s6p.$
	4 996,1	$4f^4 5d6s - 4f^4 5d6p.$
Nd II {	4 463,0	$4f^4 6s - 4f^4 6p.$
	4 030,5	$4f^4 6s - 4f^3 5d6s.$

III. *Cadmium*. — III-1. INTRODUCTION. — L'étude du déplacement isotopique dans les éléments au voisinage du nombre magique $Z=50$ présente un intérêt évident en raison du grand nombre d'isotopes stables de ces éléments (10 pour l'étain, 8 pour le cadmium).

Le tableau XXII donne les abondances naturelles du cadmium d'après Leland et Nier (70).

On sait depuis les célèbres travaux de Michelson que dans les raies d'arc du cadmium les isotopes pairs sont pratiquement confondus. Heureusement, en 1933, Schuler et Westmeyer (100) découvrirent une

TABLEAU XXII

106	108	110	111	112	113	114	116
1,215	0,875	12,39	12,75	24,2	12,26	28,86	7,58

raie d'étincelle, 4416 \AA , que son déplacement isotopique important fit classer ($4d^{10}5p^2 P_{3/2}^0 - 4d^9 5s^2 D_{5/2}$) et ils purent mesurer les séparations des trois isotopes les plus abondants.

Ces deux séparations purent être mesurées en 1950 sur la raie de résonance de CdI, 3261 \AA , par Brix et Stuedel (24) qui utilisèrent la méthode des jets atomiques en absorption de Jackson et Kuhn. Les rapports des séparations isotopiques $\frac{(112-114)}{(110-112)}$ mesurés sur les raies 4416 \AA et 3261 \AA étaient respectivement 0,94 et 0,88, l'écart entre ces deux valeurs étant de l'ordre des erreurs expérimentales.

Vers 1954, cinq laboratoires entreprirent, indépendamment les uns des autres, l'étude de la raie 4416 \AA ; il en résulta huit publications, dont la première fut, par la suite, annulée par son auteur (106). Tandis que le cadmium naturel était utilisé par Murakawa (79) (81) et par moi-même (8) en cathode creuse et par Cloud (34) en jet atomique, Woodward et Speck (107) d'une part, Kuhn (50, 69) et ses collaborateurs d'autre part, employaient, en cathode creuse, des isotopes enrichis.

TABLEAU XXIII

	106	108	110	111	112	113	114	116
Schuler et Westmeyer .			0		54		105	
Murakawa . . .	— 106	— 56	0	3	55	59	109	147
Kuhn et al. . .			0		53,3		101,2	135,6
					± 1,5		± 1,5	± 1,5
Woodward et Speck . . .	— 112,2	— 51,2	0	7,3	53,1	62,9	99,9	135,7
Blaise	— 107,0	— 53,5	0	5,3	53,0	56,3	100,1	136,3
	± 1	± 2		± 3	± 1	± 3	± 1	± 1
Murakawa . . .	— 106	— 55	0	5	55	66	101	136
	± 2	± 3			± 3		± 5	± 1
Cloud	— 113,2	— 52,1	0		53,5		98,4	134,0
Kuhn et Ramsden	— 108,4	— 52,4	0	5,3	52,3	59,7	101,1	135,8
	± 0,6	± 0,5		± 1,5	± 0,4	± 1,5	± 0,6	± 0,6

Le tableau XXIII donne, dans l'ordre chronologique, les résultats obtenus par les différents chercheurs. L'isotope 110 est pris comme origine de la structure ; seule est indiquée la position du centre de gravité de chacun des isotopes impairs ; enfin les limites d'erreurs indiquées sont celles données par les auteurs.

C'est évidemment pour les isotopes impairs, qui ont chacun trois composantes d'intensités relatives 14, 9 et 1, que les résultats varient le plus et comme leurs structures hyperfines s'étendent sur le domaine 108-114, cela rend beaucoup plus difficile la détermination des positions des composantes paires. On s'explique moins bien les larges écarts entre les différentes déterminations de la séparation (106-116).

Grâce à l'emploi d'isotopes enrichis et au soin méticuleux avec lequel ils ont mesuré les déplacements isotopiques de chaque couple d'isotopes séparément, Kuhn et Ramsden ont accru notablement la précision des mesures. Bien qu'il n'y ait aucun désaccord entre nos résultats, dans les limites d'erreurs indiquées, il est évident que ce sont ceux de Kuhn et Ramsden qui doivent être considérés comme mettant un point final à cette longue controverse.

III-2 DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES RELATIFS. — Dans le cas du cadmium, il faut tenir compte de l'effet de masse normal qui agit dans le même sens que l'effet de volume pour la raie 4 416 Å. Le calcul donne en effet : (110-112) = $\pm 2,0$ mK. Il est malheureusement impossible d'évaluer la contribution de l'effet de masse spécifique. En déduisant l'effet de masse normal des résultats mesurés par Kuhn et Ramsden et en prenant comme unité le déplacement isotopique (110-112) on obtient :

TABLEAU XXIV

Isotope	106	108	110	111	112	113	114	116
Déplacement isotopique corrigé . .	- 104,2	- 50,3	0	4,3	50,3	56,7	97,2	130,0
Déplacement isotopique relatif . .	- 2,07 $\pm 0,03$	- 1,00 $\pm 0,02$	0	0,09 $\pm 0,03$	1,00 $\pm 0,01$	1,13 $\pm 0,04$	1,93 $\pm 0,03$	2,58 $\pm 0,04$

III-3. CONSTANCE DE DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE EXPÉRIMENTALE. — Si l'on admet que le terme $4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}^0$ a pratiquement le déplacement isotopique de la configuration $4d^{10}$, limite des séries, on peut poser $\delta T(4d^95s^2 \ ^2D_{5/2}) = 50,3$ mK pour le couple d'isotopes (110-112).

Si l'on fait en outre l'hypothèse que les effets d'écran des électrons $4d$ et $5s$ dans le cas du cadmium sont analogues aux effets d'écran des électrons $5d$ et $6s$ dans le cas du mercure on a la relation :

$$\frac{\delta T(4d^9 5s^2)}{\beta T(5s)} = \frac{\delta T(5d^9 6s^2)}{\beta T(6s)} = 2,02.$$

D'où :

$$\beta \delta T(5s) = 24,9 \text{ mK},$$

et en introduisant dans l'expression (28) les valeurs tirées du spectre de Cd II : $n_a(5s) = 1,794$, $\frac{dn_a}{dn} = 1,155$ et $\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} = 0,800$, on obtient finalement :

$$\beta C_{\text{exp}} = 31 \text{ mK}$$

On peut également tirer la valeur de $\delta T(5s)$ de la séparation ($110-112$) = $-16,0$ mK mesurée par Brix et Steudel (24) pour la raie 3261 \AA de Cd I ($4d^{10} 5s^2 \text{ } ^1S_0 - 4d^{10} 5s 5p \text{ } ^3P_1^0$). Par analogie avec le mercure où $\frac{\delta T(6s^2) - \delta T(6s6p)}{\beta \delta T(6s)} = 0,65$, on obtient : $\beta \delta T(5s) = 24,6$ mK, en bon accord avec la première évaluation. Il semble donc que la valeur de C_{exp} puisse être considérée comme correcte à mieux de 10 p. 100 près.

CHAPITRE VII

Déplacement isotopique et déformation des noyaux.

I. *Introduction.* — Les déplacements isotopiques relatifs mesurés dans les cinq éléments étudiés montrent que les différents isotopes pairs sont loin d'être approximativement équidistants comme l'exige la théorie de l'effet de volume. L'hypothèse, émise pour la première fois par Brix et Kopfermann (21), selon laquelle une contribution importante au déplacement isotopique doit être fournie par la déformation variable des noyaux, a été exposée au premier chapitre. En supposant additifs les déplacements isotopiques dus à l'effet de volume et à la déformation des noyaux, on peut écrire :

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

où $\frac{C_\alpha}{C_{th}}$ est lié au paramètre de déformation α , ou au moment quadrupolaire intrinsèque Q_0 , par des relations de la forme :

$$\frac{C_\alpha}{C_{th}} = k \frac{\delta(\alpha^2)}{\delta N} = K \frac{\delta(Q_0^2)}{\delta N}.$$

Si la déformation α croît lorsqu'on passe d'un isotope de masse A à un isotope de masse $A + 2$, on observera donc un déplacement isotopique supérieur à celui calculé à partir de l'effet de volume. Ainsi se trouvent expliquées la grande valeur de $\frac{\beta C_{exp}}{C_{th}}$ pour $N=90$ et les anomalies du déplacement isotopique au voisinage des nombres magiques $N=50$ et $N=126$.

Dès 1953, Wilets, Hill et Ford (105) ont pu indiquer l'allure de la courbe de $\frac{\beta C_{exp}}{C_{th}}$ en fonction de N , à l'aide des données alors disponibles sur la déformation des noyaux. Depuis cette époque, les travaux de l'Ecole de Copenhague sur le modèle collectif ont conduit un nombre de plus en plus grand d'expérimentateurs à étudier les phénomènes dont on peut déduire des informations sur la déformation des noyaux : énergies des premiers états nucléaires excités et durées de vie des niveaux de rotation, probabilités réduites des transitions quadrupolaires électriques $B(E_2)$ des noyaux excités par des particules chargées et sections efficaces d'excitation électromagnétique (phénomènes d'excitation coulombienne). La déformation des noyaux de masse impaire peut également se déduire des sections efficaces d'excitation coulombienne et des moments quadrupolaires calculés à partir de la structure hyperfine. L'ensemble des résultats obtenus par ces diverses méthodes a été récemment publié par Heydenburg et Temmer (48) et par Alder, Bohr, Huus, Mottelson et Winther (1).

De leur côté, les spectroscopistes ne restaient pas inactifs et de nouvelles déterminations de constantes de déplacements isotopiques ou de déplacements isotopiques relatifs, en s'ajoutant à celles qui font l'objet de ce travail, permettent de compléter les données expérimentales publiées par Kopfermann (64) en 1956. Je me limiterai cependant aux éléments compris entre les nombres magiques 82 et 126, parce que, d'une part c'est à cette région, et aux transuraniens, que s'appliquent les théories du modèle collectif, et que, d'autre part, Kuhn et Ramsden (69) se sont chargés d'analyser toutes les informations données par les déplacements isotopiques du cadmium et de l'étain sur les déformations des noyaux entre $N=58$ et $N=74$.

II. Valeurs de $\frac{\beta C_{exp}}{C_{th}}$ pour $82 \leq N \leq 126$. — Les résultats récemment publiés concernent les éléments suivants :

1) GADOLINIUM ($Z = 64$). — Les déplacements isotopiques relatifs ont été mesurés par Murakawa (80) sur du gadolinium naturel et par Kopfermann, Krüger et Steudel (65) et par Speck (102) à l'aide d'isotopes enrichis. Les valeurs de $\frac{\beta_{C_{exp}}}{C_{th}}$ indiquées dans le tableau XXV sont celles de Kopfermann et al.

YTTERIUM ($Z = 70$). — D'après Krebs et Nelkowski (68) :

$$\beta_{C_{exp}}(170-172) = 110 \pm 10 \text{ mK}; \quad \beta_{C_{exp}}(171-173) = 112 \pm 6 \text{ mK},$$

$$\beta_{C_{exp}}(172-174) = 99 \pm 8 \text{ mK}; \quad \beta_{C_{exp}}(174-176) = 94 \pm 8 \text{ mK}.$$

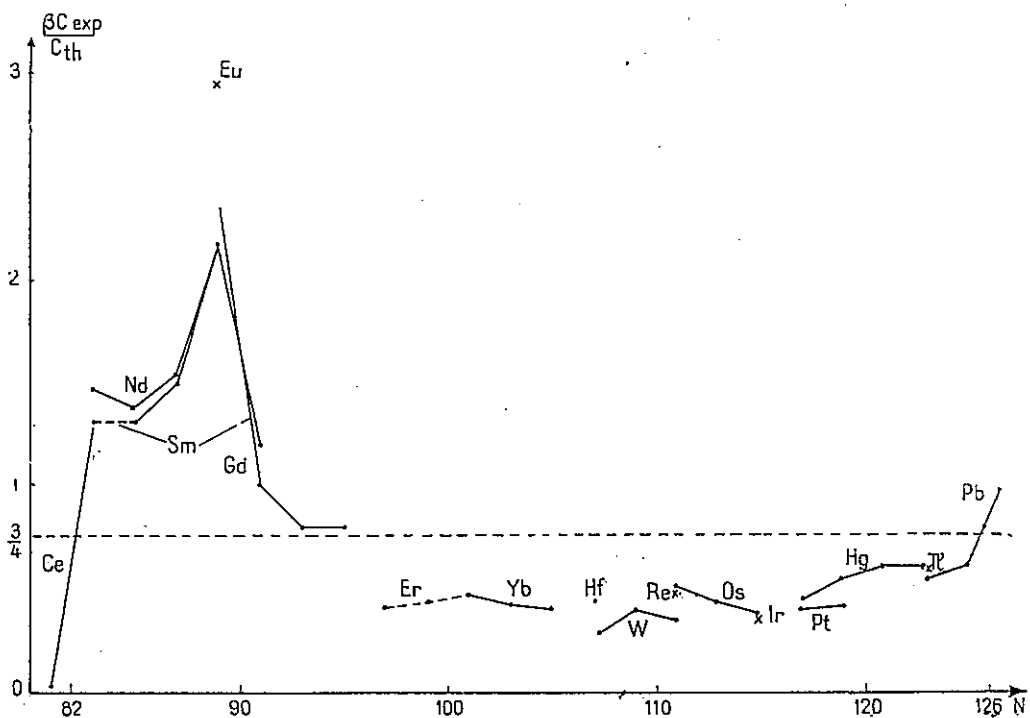


Fig. 12. — Variation en fonction du nombre de neutrons N du rapport $\beta_{C_{exp}}C_{th}$ pour des paires d'isotopes ayant $N-1$ et $N+1$ neutrons. Les noyaux à Z impair sont indiqués par une croix.

3) HAFNIUM ($Z = 72$). — Finckh et Steudel (42) indiquent :

$$\beta_{C_{exp}}(178-180) = 114 \pm 13 \text{ mK}.$$

4) TUNGSTÈNE ($Z = 74$). — Le déplacement relatif de l'isotope rare 180 a été mesuré par Murakawa (82) sur du tungstène naturel et par Barr et Jenkins (5) à l'aide d'isotopes enrichis. Les valeurs trouvées pour $\frac{(180-182)}{(182-184)}$ sont respectivement 0,73 et 0,68.

5) ERBIUM ($Z = 68$). — D'après Murakawa et Suwa (85), les déplacements isotopiques relatifs sont $\frac{(166-168)}{(168-170)} = 0,92$ et $\frac{(164-166)}{(168-170)} = 0,88$.

Faute d'une connaissance suffisante du spectre de l'erbium, il est impossible de calculer βC_{exp} . On peut admettre provisoirement que pour le couple de neutrons 100-102, la valeur de $\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$ est la même pour l'erbium et pour l'ytterbium.

6) RHÉNIUM ($Z = 75$). — La nouvelle détermination par Klinkenberg (61) du potentiel d'ionisation de Re I conduit à augmenter légèrement la valeur de βC_{exp} calculée par Brix et Kopfermann (22). On a maintenant : $\beta C_{\text{exp}} (185-187) = 157 \pm 40$ mK.

Les valeurs de C_{th} sont déduites de celles de Humbach (52), en prenant comme rayon du noyau : $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$ cm. Le tableau XXV et la figure 12 donnent les valeurs de $\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$ pour tous les couples d'isotopes étudiés.

TABLEAU XXV

N.	Z	Nd 60	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Er 68	Yb 70	Hf 72	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Hg 80	Tl 81	Pb 82
82		1,46	(1,30)													
84		1,37	(1,30)													
86		1,53	1,48													
88		2,16	2,16	2,94	2,33											
90			1,18		0,99											
92					0,79											
94					0,79											
96						(0,40)										
98						(0,43)										
100						(0,46)	0,46									
102							0,42									
104							0,39									
106								0,42	0,26							
108									0,38							
110									0,34	0,49						
112											0,50					
114											0,43					
116											0,37	0,35				
118													0,39	0,44		
122													0,41	0,54		
120														0,60		
124														0,60	0,58	0,54
126																0,61
128																1,06

III. *Discussion des résultats.* — 1) Le fait le plus remarquable est le parallélisme des variations de $\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$ en fonction de N pour les éléments voisins. Même les éléments à Z impair, à l'exception de l'euporium,

ont des valeurs de $\frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}}$ extrêmement voisines de celles des éléments à Z pair, pour les mêmes nombres de neutrons.

2) La continuité de la courbe $\beta C_{\text{exp}}/C_{\text{th}}$ permet de prévoir une anomalie de déplacement isotopique dans le cas du dysprosium : on doit trouver $\frac{(160-162)}{(162-164)} \gg 1$.

3) Les différentes estimations des moments quadrupolaires intrinsèques et des paramètres de déformation indiquent que la déformation des noyaux est maximum pour $N=96$. Le changement de signe de C_{α}/C_{th} qui en résulte conduit à la même conclusion qu'au paragraphe précédent.

4) On devrait avoir : $\frac{C_{\alpha}}{C_{\text{th}}} = \frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}} - 1$. Si l'on admet que $C_{\alpha} \sim 0$ pour $N=50, 96$ et 126 , il semble qu'on ait plutôt : $\frac{C_{\alpha}}{C_{\text{th}}} \sim \frac{\beta C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}} - \frac{3}{4}$. Wilets, Hill et Ford (105) expliquent ce fait par la compressibilité de la matière nucléaire, d'où il résulte que l'addition de neutrons à un noyau entraîne un accroissement de son rayon, moins rapide que ne le prévoit la loi en $A^{1/3}$.

5) Les valeurs de Q_0 indiquées par Alder et al. (1) permettent en général de calculer l'ordre de grandeur de C_{α}/C_{th} . Pour les isotopes 186 et 188 de l'osmium par exemple, on trouve $C_{\alpha}/C_{\text{th}} = -0,30$, alors que la valeur expérimentale est $-0,25$. Malheureusement l'accord n'est pas toujours aussi bon et dans l'état actuel des choses, l'étude des déplacements isotopiques relatifs reste le plus sûr moyen de mesurer la variation du carré du paramètre de déformation en fonction de N. Pour trois isotopes pairs ayant des déformations $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, on a en effet :

$$\frac{\beta C(2-3)}{\beta C(1-2)} = \frac{1 + k \frac{\alpha_3^2 - \alpha_2^2}{2}}{1 + k \frac{\alpha_2^2 - \alpha_1^2}{2}}$$

6) Au voisinage des nombres magiques, c'est-à-dire dans les régions de faibles déformations des noyaux, les calculs du modèle collectif ne sont plus valables et le déplacement isotopique et les moments quadrupolaires des isotopes impairs peuvent seuls fournir des indications sur la déformation des noyaux.

7) Dans la mesure où le modèle des couches de Mayer et Jensen (72) est encore valable dans la région des noyaux fortement déformés ($150 < A < 188$), l'ordre de remplissage des couches par les paires successives de neutrons semble être le suivant : $5f_{7/2}, 6h_{9/2}, 5f'_{5/2}, 7i_{13/2}, 4p_{3/2}$ et $4p_{1/2}$. Seul l'ordre des couches $f'_{5/2}, i_{13/2}$ et $p_{3/2}$ variant selon les auteurs, on peut justifier l'ordre admis ici par les arguments suivants :

a) Le début de remplissage d'une couche doit faire varier brusquement la déformation moyenne des noyaux et correspondre par conséquent à des maxima ou des minima de la courbe $\beta C_{\text{exp}}/C_{\text{th}}$. On observe un minimum net pour $N = 106$ et un maximum moins accentué pour $N = 122$.

b) Les faibles variations des déplacements isotopiques relatifs dans le mercure et dans le plomb indiquent que les dernières couches remplies sont des couches p .

IV. « *Odd-even staggering* ». — Dans tous les éléments lourds, on constate que le centre de gravité d'un isotope impair, au lieu d'être équidistant des isotopes pairs voisins est déplacé vers l'isotope léger.

Breit, Arfken et Clendenin (18) ont tenté d'expliquer cet effet par la polarisation nucléaire qui serait plus grande pour les noyaux de masse impaire que pour ceux de masse paire, ce qui est confirmé par le fait que les niveaux nucléaires excités des isotopes impairs sont plus proches de l'état fondamental que ceux des isotopes pairs.

Une autre explication a été proposée par Wilets, Hill et Ford (105) et par Bodmer (14). Selon ces auteurs, les isotopes impairs seraient en moyenne moins déformés que les isotopes pairs voisins, ce qui conduirait à un déplacement de l'isotope impair dans le sens observé.

L'importance du phénomène est variable avec les isotopes considérés. En prenant comme unité la séparation des isotopes pairs qui encadrent l'isotope impair considéré, les effets pair-impair mesurés au cours de ce travail sont les suivants :

TABLEAU XXVI

Éléments	Isotopes	Staggering : $\frac{(A, A + 1)}{(A, A + 2)}$
Plomb	206, 207, 208	0,375
Mercure.	200, 201, 202	0,29
	198, 199, 200	0,12
Osmium.	188, 189, 190	0,31
Cadmium	112, 113, 114	0,14
	110, 111, 112	0,09

Les « staggering » observés s'expliquent très bien à l'aide du modèle de Mayer et Jensen.

Dans le cas du plomb, les isotopes 207 et 208 correspondent au remplissage de la même couche de neutrons, $4p_{1/2}$. Il en est de même dans le cas du mercure pour les isotopes 201 et 202, qui correspondent tous

deux au remplissage de la couche $4p_{3/2}$, d'où, dans les deux cas, un « staggering » peu prononcé. Par contre, pour l'isotope 199, le dernier neutron se trouve dans la couche $4p_{1/2}$, tandis que l'isotope 200 correspond à la fin du remplissage de la couche $7i_{13/2}$. Il en résulte un « staggering » très accentué. La même explication est valable pour les grands « staggerings » constatés dans le cadmium, le dernier neutron des isotopes impairs se trouvant dans la couche $3s_{1/2}$, tandis que les isotopes pairs correspondent à la fin du remplissage de la couche $4d_{5/2}$ et au début du remplissage de la couche $6h_{11/2}$. Dans le cas de l'osmium, si toutefois le modèle des couches est encore valable, les isotopes pairs correspondent au remplissage de la couche $7i_{13/2}$ tandis que le dernier neutron de l'isotope 189 se trouve dans la couche $4p_{3/2}$.

On peut donc conclure que l'effet de « staggering » est plus grand lorsque les isotopes pairs et l'isotope impair ne correspondent pas au remplissage des mêmes couches. Comme ce cas se produit dès qu'on s'éloigne des nombres magiques, il revient au même de dire que l'effet de « staggering » croît avec la déformation des noyaux.

CONCLUSION

J'ai entrepris ce travail sur les déplacements isotopiques avec l'intention d'étudier des éléments pour lesquels on n'avait que des résultats très fragmentaires (Cd, Nd et Os) ou pour lesquels les résultats publiés antérieurement n'étaient pas concordants (Hg et Pb).

Des faits importants ont été mis en évidence :

1) Les positions relatives des isotopes sont identiques dans toutes les raies mesurées d'un même élément et les variations d'une raie à l'autre signalées par divers auteurs doivent être imputées à des erreurs de mesure.

2) Tous les termes spectraux d'une même configuration électronique montrent des déplacements isotopiques analogues en l'absence de perturbation par des termes d'autres configurations. L'effet de telles perturbations a été étudié en détail dans le cas du plomb et du mercure.

Les résultats obtenus ont permis :

- 1) d'améliorer la classification des spectres de Pb I, Os I et Nd I;
- 2) d'obtenir des précisions sur l'édification des couches de neutrons entre les nombres magiques 82 et 126;
- 3) de proposer une interprétation de l'importance du phénomène de « odd-even staggering » variable suivant les isotopes considérés.

Les recherches sur le déplacement isotopique ont en outre permis de confirmer la valeur $3/2$ du spin de l'isotope 189 de l'osmium. Cette valeur est incompatible avec le modèle de Mayer et Jensen qui prévoit

un spin $1/2$. Elle est, par contre, explicable par le modèle des noyaux fortement déformés de Nilsson (74, 89).

Les mesures effectuées au cours de ce travail ont exigé la mise au point de nombreux détails du spectrophotomètre photoélectrique Fabry-Perot enregistreur, ainsi que d'une lampe à cathode creuse refroidie à l'azote ou à l'hydrogène liquide. Un grand nombre de raies spectrales ont été enregistrées avec un pouvoir de résolution effectif de l'ordre de 1 000 000.

(Travail exécuté au Laboratoire Aimé COTTON,
Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue (S.-et-O.)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON et A. WINTHER. — *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 432.
- (2) ARENBERG. — *Astrophys. Journal*, 1918, **47**, 96.
- (3) H. ARROE. — *Thèse Copenhague*, 1951. Nordisk Bogtrykkery.
- (4) S. S. BALLARD et H. E. WHITE. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 941.
- (5) W. L. BARR et F. A. JENKINS. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, n° 8, 389.
- (6) J. H. BARTLETT. — *Nature*, 1931, **128**, 408.
- (7) F. BITTER, S. P. DAVIS, B. RICHTER et J. E. R. YOUNG. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1531.
- (8) J. BLAISE. — *Zeits. Physik*, 1955, **141**, 87.
- (9) J. BLAISE. — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 335.
- (10) J. BLAISE, R. CHABBAL et P. JACQUINOT. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 749.
- (11) J. BLAISE et H. CHANTREL. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 135.
- (12) J. BLAISE et H. CHANTREL. — *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 193.
- (13) J. BLAISE et H. CHANTREL. — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19** (à paraître).
- (14) A. R. BODMER. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1954, **A**, **67**, 622.
- (15) A. BOHR. — *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat. Fys. Medd.*, 1952, **26**, n° 14.
- (16) A. BOHR. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 134.
- (17) G. BREIT. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 348.
- (18) B. BREIT, G. B. ARFKEN et W. W. GLENDENIN. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 390.
- (19) P. BRIX. — *Zeits. Physik*, 1949, **126**, 431.
- (20) P. BRIX. — *Zeits. Physik*, 1952, **132**, 579.
- (21) P. BRIX et H. KOPFERMANN. — *Zeits. Physik*, 1949, **126**, 344.
- (22) P. BRIX et H. KOPFERMANN. — *Zeitschrift Akad. Wiss., Göttingen*, 1951, 17.
- (23) P. BRIX et H. KOPFERMANN. — *Landolt-Börnstein*, 1/5, 6^e édition, Springer Verlag, 1952.
- (24) P. BRIX et A. STEUDEL. — *Zeits. Physik*, 1950, **128**, 260.
- (25) P. BRIX et A. STEUDEL. — *Naturwiss.*, 1951, **38**, 431.
- (26) E. K. BROCH. — *Arch. Nat. Naturvidensk.*, 1945, **48**, 25.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation d'isotopes par excitation optique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 mai 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.