

R. Chabbal

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à la  
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur 3 ème Cycle

Spécialité : SPECTRONOMIE

par

Anne CRUBELLIER

Laboratoire : AIME COTTON

Sujet de la Thèse : Evaluation du déplacement isotopique de masse  
pour la série 3d.

---

Soutenue le

1969 devant la commission d'Examen

M. R. LENNUIER.....Président

MM. J. BROCHARD.... }  
J. BLAISE..... } Examineurs

---

PARIS 1969

Ce travail a été exécuté au Laboratoire Aimé Cotton. Je prie Monsieur le Professeur CHABBAL d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil qu'il m'y a réservé.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à J. BAUCHE, qui m'a proposé ce travail et m'a constamment soutenue et guidée de ses conseils.

Je remercie C. MOSFER de m'avoir donné toutes facilités pour utiliser le programme de P.S. BAGUS.

Enfin, j'aimerais remercier également Y. BORDARIER et A. CARLIER, qui ont réalisé et mis au point la chaîne de programmes qui a servi à faire cette étude, ainsi que tous mes camarades du Laboratoire.

---

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

-----

Pour étudier le déplacement isotopique, on le sépare généralement en trois parties:

- L'effet de masse normal, ou de Bohr, dont le calcul est immédiat (l'opérateur est relié très simplement à l'opérateur d'énergie),
- L'effet de volume, qui provient de l'extension non nulle du noyau; il ne dépend pas de façon simple des caractéristiques de celui-ci, et s'étudie à l'aide d'un modèle nucléaire plus ou moins simplifié;
- Enfin, l'effet de masse spécifique qui provient, comme l'effet de Bohr, de la masse finie du noyau. Il dépend de façon très simple de cette masse, mais sa partie électronique n'est pas triviale.

La théorie de l'effet spécifique a été développée principalement par Hughes et Eckart, Bartlett et Gibbons, Vinti (1) et Stone. Cependant, il est resté relativement peu étudié et évalué.

L'opérateur est un opérateur biélectronique, qui présente une certaine "ressemblance" (nous préciserons ce terme dans la partie 2) avec l'opérateur  $Q$ , énergie électrostatique. Comme ce dernier est très bien connu, ceci simplifie considérablement l'étude de l'effet spécifique. D'autre part, les deux grands types de méthodes utilisés pour l'étude de l'énergie électrostatique sont envisageables ici: soit une méthode "a priori", comme la méthode de Hartree-Fock, soit une méthode utilisant au contraire de façon essentielle des résultats expérimentaux, c'est-à-dire une méthode

- I -

## RAPPELS THEORIQUES SUR LE DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DE MASSE

- - - - -

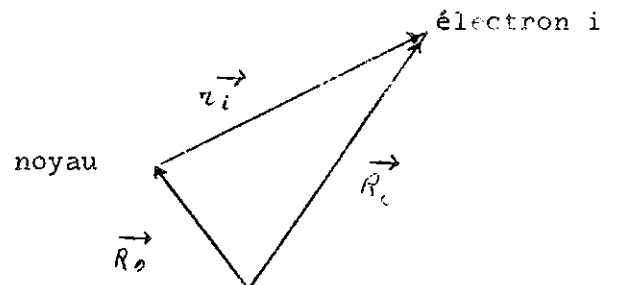
1. - CALCUL DE L'OPERATEUR.

L'existence du déplacement isotopique de masse vient du fait que l'énergie totale de l'atome dépend de la masse  $M$  du noyau: dans l'hamiltonien se trouve un terme correspondant à l'énergie cinétique du noyau. Cependant, comme la masse du noyau est grande vis-à-vis de celle des électrons, on considère en première approximation que le noyau est fixe (ou sa masse infinie), et on étudie le mouvement des électrons par rapport au noyau. Le terme dépendant de  $M$  ainsi négligé est ensuite traité comme une perturbation.

Dans un repère galiléen quelconque, où on appelle  $\vec{P}_0$  et  $\vec{P}_i$  les opérateurs associés aux vecteurs impulsion du noyau et de l'électron  $i$  (qui sont les variables conjuguées des vecteurs  $\vec{R}_0$  et  $\vec{R}_i$ ), l'hamiltonien s'écrit:

$$H = \frac{\vec{P}_0^2}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + V$$

où  $V$  est l'opérateur associé à l'énergie potentielle de l'atome.



On introduit les variables utilisées dans l'hamiltonien à l'ordre zéro (qui est celui qu'on emploie habituellement en physique atomique), c'est-à-dire les vecteurs  $\vec{r}_i$  et leurs variables conjuguées  $\vec{p}_i$ . Cet hamiltonien

L'opérateur  $\sigma_{ij}$ , produit scalaire des vecteurs  $\vec{p}_i$  et  $\vec{p}_j$ , peut s'exprimer comme produit scalaire des opérateurs tensoriels de rang 1,  $P^{(1)}$  associés à ces vecteurs. D'autre part, on peut exprimer ces opérateurs  $P^{(1)}$  eux-mêmes en fonction des opérateurs tensoriels  $C^{(1)}$  et  $l$ :

$$P^{(1)} = \frac{\sqrt{2}}{r} \left\{ C^{(1)} \cdot l \right\}^{(1)} - i C^{(1)} \frac{\partial}{\partial r}$$

Cette relation (cf. Innès et Ufford (2)), peut se déduire d'une relation analogue entre les opérateurs vectoriels associés à  $P^{(1)}$ ,  $C^{(1)}$  et  $l$  (c'est-à-dire  $\vec{p}$ ,  $\frac{\vec{r}}{r}$  et  $\vec{l}$ ), en remarquant que l'opérateur tensoriel associé au produit vectoriel  $\frac{\vec{r}}{r} \times \vec{l}$  est proportionnel à  $\left\{ C^{(1)}, l \right\}^{(1)}$ :

$$\vec{p} = -\frac{1}{r} \frac{\vec{r}}{r} \times \vec{l} - i \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

relation qui est obtenue en développant le double produit vectoriel d'opérateurs vectoriels :  $\frac{\vec{r}}{r} \times (\vec{r} \times \vec{p})$

## 2. - CALCUL DES ELEMENTS DE MATRIÈRE DE $\sigma$ .

Pour connaître la valeur de déplacement isotopique, on doit calculer, suivant la méthode classique, la valeur moyenne de l'opérateur perturbateur  $\sigma$  pour un état propre à l'ordre zéro des fonctions du type champ central (ou configurationnel), qui sont des combinaisons linéaires de déterminants de Slater.

Avant de tenter le calcul de ces éléments de matrice (entre états à l'ordre zéro), on peut faire la remarque suivante : l'opérateur  $\sigma$  est biélectronique; c'est une somme de produits scalaires d'opérateurs tensoriels de rang 1. Or, il y a un opérateur biélectronique bien connu: l'interaction électrostatique  $Q$ . On sait que:

$$Q = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i>j} Q_{ij}$$

$$\text{soit } Q_{ij} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^2 (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}) r_{ij}^{-k}}{r_{ij}^{k+1}}$$

Le terme  $k = 1$  de cette somme, que nous appellerons:

$$Q_{ij}^{(1)} = \frac{e^2 r_{ij}}{r_{ij}^3} (C_i^{(1)} \cdot C_j^{(1)})$$

est même, du point de vue orbital, produit scalaire d'opérateurs tensoriels de rang 1, comme  $\sigma_{ij}$ . Nous allons préciser cette ressemblance entre les opérateurs  $\sigma$  et  $Q$ , en comparant leurs éléments de matrice.

a). Comparaison des éléments de matrice de  $\sigma$  et de  $Q$  (plus précisément de  $\sigma_{ij}$  et de  $Q_{ij}$ ).

Comme leurs propriétés angulaires sont les mêmes (du point de vue orbital, ils sont tous deux produits scalaires d'opérateurs tensoriels de rang 1, et ils n'agissent ni l'un ni l'autre sur les fonctions de spin), les effets de découplage seront les mêmes pour les deux opérateurs. Nous pouvons donc nous intéresser directement à la comparaison des éléments de matrice entre états du type:

$$|\eta\rangle = (\dots, n \ell m_\eta, n' \ell' m'_\eta, \dots)$$

et  $|\xi\rangle = (\dots, n'' \ell'' m''_\xi, n''' \ell''' m'''_\xi, \dots)$

qui sont produits de fonctions monoélectroniques:

$$\psi = Y_{\ell m}(\theta, \varphi) R_{n \ell}(r) \quad (\text{Notation de Vinti (1)})$$

(on n'écrit pas la partie de spin, puisqu'aucun des deux opérateurs n'agit sur l'espace de spin).

La valeur moyenne de  $\sigma$  sur un état configurationnel (c'est-à-dire pour un niveau de une ou plusieurs configurations en couplage quelconque) est une combinaison linéaire de produits ou carrés d'intégrales  $J$ , et les coefficients angulaires des produits tels que  $J(n_1, n_1-1) \times J(n_1', n_1'-1)$  sont proportionnels à ceux des intégrales de Slater de rang 1 :

$E^1(n_1, n_1'; n_1-1, n_1'-1)$ , le coefficient de proportionnalité étant :

$$\alpha = \left( \frac{1}{2} \right)^2 \frac{Z m}{M} R y$$

(ceci suppose que dans  $J$ , qui a pour dimension l'inverse d'une longueur, les longueurs sont exprimées en unités atomiques. Le coefficient n'est évidemment pas sans dimension puisque les intégrales de Slater ont la dimension d'une énergie).

Si on n'étudie qu'une configuration,  $\alpha$  est égal à zéro pour tous les niveaux; d'autre part, il n'y a que des carrés d'intégrale  $J$ , associées aux intégrales  $G^1$  de Slater.

Ce résultat a été signalé par A.P. Stone (5), qui ne s'est toutefois pas intéressé au cas polyconfigurationnel, qui a été étudié par J. Bauche (6)

b). Conséquences.

Ce résultat simplifie beaucoup le calcul de la valeur moyenne de  $\sigma$  : sa dépendance angulaire peut être déduite de celle de  $Q$ . Or, cette dernière a été beaucoup étudiée:

Tout d'abord, ses coefficients angulaires sont tabulés pour de très nombreuses configurations: nous n'aurons pas ici à nous préoccuper du calcul de ces coefficients.

D'autre part, certains résultats généraux peuvent être facilement utilisés pour en déduire d'analogues pour  $\sigma$  : par exemple, le déplacement isotopique spécifique est constant pour une configuration quand l'énergie électrosta-

tique des niveaux ne dépend d'aucune intégrale  $G^1$  entre électrons de sous-couches incomplètes, c'est-à-dire quand il n'y a pas deux (ou plus) sous-couches incomplètes de  $l$  différant de 1. C'est un cas relativement fréquent: on peut citer les configurations  $d^n s^2$  et  $d^n s$  (que nous étudierons en II), ou  $s^2 p$ , etc... Par contre, ce n'est pas le cas des configurations  $d^n sp$  ou  $d^n p$  (sauf si la couche  $d$  est complète). Nous verrons également ces cas en II et III.

De même, on déduit de l'expression de l'énergie électrostatique moyenne d'une configuration l'expression en fonction des intégrales  $J$  de la moyenne du déplacement isotopique spécifique sur la configuration (moyenne pondérée par les poids des niveaux, comme la calcule Slater (7)).

$$\bar{\sigma} = - \frac{2m}{M} \sum_{\substack{\text{Couples} \\ nl_1, n'l_2 \\ \text{où } l_2 = l_1 - 1}} 2l_1 \frac{N_1 N_2}{4(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} J^2(nl_1, n'l_2)$$

où  $N_1$  et  $N_2$  sont les nombres d'électrons des sous-couches  $nl_1$  et  $n'l_2$ , qui peuvent être complètes ou incomplètes: toutes les intégrales  $J$ , y compris celles du coeur, interviennent.

C'est la valeur exacte du déplacement spécifique lorsqu'il est constant pour une configuration. Sinon, on doit ajouter des termes correctifs en  $J^2$ , dont les coefficients sont ceux des intégrales  $G^1$  dans l'expression de l'énergie électrostatique par rapport au centre de gravité de la configuration: on utilise pour ces termes correctifs les tables de Slater (7).

### C). Possibilité pratique d'évaluation de $\bar{\sigma}$ .

Finalement, le calcul de  $\bar{\sigma}$  se ramène donc essentiellement à celui des intégrales  $J$ . Mieux encore, leur méthode de calcul peut être calquée sur celle des intégrales de Slater: nous utiliserons ici les deux grands types



de méthodes classiques: "a priori" et "paramétrique".

En effet, on peut calculer les fonctions d'onde radiales par la méthode Hartree-Fock: on en déduit alors les intégrales radiales de déplacement isotopique  $J$ . C'est ce que nous ferons tout d'abord (partie II de cette étude), pour les configurations les plus basses des spectres I de la première série des métaux de transition:  $3d^n 4s^2$ ,  $3d^{n+1} 4s$ ,  $3d^n 4s 4p$ ,  $3d^{n+1} 4p$ . Ce sont des cas relativement simples, où nous ne ferons pas intervenir d'interaction de configurations.

On peut aussi interpréter le déplacement isotopique spécifiquement: dans une première étape, on détermine par la méthode paramétrique "classique" (en utilisant les valeurs expérimentales des énergies des niveaux) les valeurs des intégrales radiales de l'énergie et leurs coefficients angulaires dans l'expression de l'énergie des niveaux (en couplage intermédiaire pour une configuration ou un mélange de configurations). On peut alors interpréter les valeurs expérimentales du déplacement isotopique, en considérant les intégrales  $J$  comme des paramètres ajustables.

Cette méthode permet assez facilement de traiter le mélange de configurations: nous l'utiliserons pour les configurations  $3d^8 4s 4p$  et  $3d^9 4p$  du Nickel I.

- II -

## CALCULS A PRIORI

-:~:~:~-

1. - PRINCIPES.a). Rappel du principe de la méthode de Hartree-Fock.

La base bien connue de la méthode de Hartree-Fock, qu'on trouve exposée par exemple par Hartree (8), est le principe de variation, qu'on peut exprimer ainsi :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction  $\Psi$  soit fonction propre de l'hamiltonien H, est que la valeur moyenne de H pour cette fonction, c'est-à-dire :

$$E' = \frac{(\Psi | H | \Psi)}{(\Psi | \Psi)}$$

soit stationnaire pour tout accroissement  $\Delta\Psi$  (vérifiant les conditions générales de continuité et sommabilité) de  $\Psi$ , la valeur  $E'$  étant alors la valeur propre de H associée à cette fonction propre.

Le principe de variation n'est jamais utilisé sous cette forme tout à fait générale: on utilise des restrictions à certains ensembles de fonctions, dont on pense a priori qu'elles sont des approximations correctes pour la solution cherchée. En particulier, on n'utilise jamais -pour des atomes à plus de deux électrons- de fonctions quelconques de  $3N$  variables, mais des produits de fonctions des coordonnées d'un seul électron (cette approximation veut dire que l'on considère chaque électron dans un état stationnaire dans le champ dû au noyau et aux autres électrons).

$$P_{n,l}(r) = r R_{nl}(r) = \sum_i a(n,l,i) r^{\nu(l,i)} e^{-\xi(l,i)r}$$

où les coefficients  $a(n,l,i)$  sont à trouver. Le choix des coefficients  $\nu(l,i)$  (entier) et  $\xi(l,i)$  détermine la base des fonctions radiales. Dans le tableau (II), on a un exemple de telle base: on a écrit les couples  $(\nu, \xi)$  et les classeait par valeur de  $l$  (S,P,D), puis par valeur croissante de  $\nu$  (premier indice), puis décroissante de  $\xi$  (deuxième indice). Par exemple, la fonction  $1s$  se développe sur  $1S1, 1S2, 2S1, 2S2$ .

L'application du principe de variation est conduite de façon à obtenir une écriture matricielle des équations de Hartree-Fock, de la façon décrite par C. C. J. Roothan (9). On calcule ainsi les coefficients  $a(n,l,i)$  on obtient la "meilleure" (au sens du principe de variation) fonction développée sur la base choisie.

Nous avons utilisé pour ce calcul le programme écrit par P. S. Bagus, de Chicago. Ce programme permet également de trouver ensuite, de façon automatique, les "meilleures" valeurs des coefficients  $\xi$ : il calcule l'énergie pour 2 - ou 5 - valeurs des coefficients, entre lesquelles il détermine le minimum de  $F'$  par interpolation par un polynôme de degré 2 - ou 4 - (on peut d'ailleurs faire aussi une "optimisation" automatique simultanée de 2 coefficients, mais la durée du calcul devient très longue). D'autre part, comme pour la variante numérique, le calcul est itératif, et une approximation de départ des fonctions radiales est nécessaire: il faut donner explicitement les valeurs de départ des coefficients des fonctions radiales sur la base choisie.

Nous avons également utilisé ce programme sur la C.D.C. 3600 de l'Institut Blaise Pascal.

A partir des fonctions radiales obtenues, sous forme analytique, on calcule les intégrales  $J$ . Le calcul peut d'ailleurs être fait sous forme numérique, étant donné l'expression analytique des fonctions. Les calculs effectués ont été faits à l'aide d'un programme, écrit par J. Baughe, que nous avons utilisé sur l'UNIVAC 4107 de la Faculté des Sciences d'Orsay.

On trouve une comparaison schématique des deux variantes sur le tableau (1).

d) Calcul du déplacement isotopique spécifique

A partir des intégrales  $J$ , dont nous avons décrit l'obtention par les deux méthodes, on calcule  $\bar{\delta}$ , valeur moyenne de l'effet spécifique pour un niveau et un isotope (c'est-à-dire une masse  $M$  donnée). Elle se présente comme produit d'un facteur "nucléaire":  $\frac{-2m}{M} R_y$ , caractérisant l'isotope, par un facteur "électronique", caractérisant le niveau, que nous appellerons  $k$ .

Le déplacement isotopique spécifique d'un niveau pour une paire d'isotopes dans une ligne :

$$\Delta T = -2m R_y \left( \frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) k$$

Enfin, si on considère le déplacement d'une transition entre deux niveaux pour une paire d'isotopes, on voit la différence entre les  $\Delta T$  des deux niveaux.

Nous utiliserons partout dans la suite le sens classique (13)

T A B L E A U I

	VARIANTE NUMÉRIQUE	VARIANTE ANALYTIQUE
Principe	Principe de variation	
Restrictions imposées à	$\Psi$ est du type champ central	$\Psi$ est du type champ central et les $R_{n,l}$ sont combinaisons linéaires de fonctions de base du type $r^{\gamma} e^{-\xi/r}$
Résultats cherchés	Fonctions $R_{n,l}$ point par point	Coefficients des fonctions de base pour chaque $R_{n,l}$
Méthode mathématique	Résolution, par itérations, d'un système d'équation différentielles couplées	Résolution, par itérations, d'un système aux valeurs propres
Données à entrer en machine	<p>Caractéristiques de l'atome, configurations, terme. Coefficients angulaires des <math>R^l</math> dans l'énergie du terme considéré</p> <p>Valeur de départ, pour chaque <math>R_{n,l}</math>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- du facteur d'ordonne <math>\sigma_{nl}</math></li> <li>- de l'énergie monoélectronique <math>\epsilon_{nl,nl}</math></li> <li>- de la limite <math>A_{nl}</math> de <math>\frac{\gamma(r)}{r^{l+1}}</math></li> </ul>	Fonctions de base et coefficients de départ des $R_{nl}$ sur cette base
Nombre de calculs nécessaires	Un seul	autant que de jeux continus de fonctions de base utilisés au cours de l'optimisation
Précision numérique	très bonne	très bonne
	Pour le programme de C. Froese	Pour le programme de P. E. Bague

COMPARAISON QUALITATIVE DES DEUX VARIANTES DE LA METHODE DE HARTREE-FOCK

## 2. - CALCULS.

Nous avons utilisé cette méthode "a priori" pour calculer les valeurs moyennes de l'effet isotopique spécifique des configurations  $3d^n$  de la première série des métaux de transition; en effet, au moment où nous commençons cette étude, des valeurs importantes de déplacement isotopique (et surtout dûes à l'effet spécifique) avaient déjà été mesurées pour Ni (10), et Cr (11 et 12), et il était intéressant de savoir si on pouvait s'attendre à de grandes valeurs de  $\bar{\sigma}$  pour toute la série.

### a). Variante analytique.

Nous avons utilisé cette variante pour les deux configurations les plus basses de la série:  $3d^n 4s^2$  et  $3d^{n+1} 4s$ .

Nous disposons des résultats de Clémenti (14) pour la série  $d^{n_s^2}$ . Nous avons fait tous nos calculs en utilisant le même nombre de fonctions de base (11 pour  $l = 0$ , 6 pour  $l = 1$ , 5 pour  $l = 2$ ) et les mêmes valeurs de  $\alpha$ , ce qu'on peut voir sur le tableau (II).

Mais Clémenti a fait le calcul des différents atomes séparément, ce qui fait que les résultats manquent de cohérence. Nous avons cherché, au contraire, à étudier l'ensemble de la série de façon systématique, en imposant des relations entre les coefficients  $\left\{ \begin{matrix} l \\ i \end{matrix} \right\}$  analogues des différents atomes. Nous avons finalement choisi des relations linéaires, du type:

$$\left\{ \begin{matrix} l \\ n \end{matrix} \right\} (l, i) = \left\{ \begin{matrix} l \\ 1 \end{matrix} \right\} (l, i) [ 1 + (n-1)\alpha(l) ]$$

(où l'indice n, qui caractérise l'atome, est le nombre d'électrons d dans la configuration  $d^{n_s^2}$ ), qui sont suggérées par les résultats de Clémenti. Ceci permet une étude plus cohérente de  $d^{n_s^2}$  et les résultats peuvent alors servir de point de départ pour le calcul de  $d^{n+1}s$ , qui est ainsi rendu plus rapide, en même temps que plus cohérent.

b). Méthode numérique.

Nous l'avons utilisée pour les termes fondamentaux des quatre configurations les plus basses du spectre I de la première série des métaux de transition: en effet, il aurait été difficile et long de faire, par la méthode analytique, le calcul des configurations impaires, où apparaît un électron 4p pour lequel nous n'avons pas d'approximation de départ, et comme nous l'avons déjà signalé, la méthode numérique est moins exigeante pour les valeurs de départ que la méthode analytique. D'autre part, nous avons refait le calcul "numérique" pour les configurations paires, afin de contrôler la concordance des deux méthodes.

Dans le cas des configurations impaires, où il est difficile de prévoir le terme fondamental, nous avons choisi ceux qui apparaissent fondamentaux dans Atomic Energy Levels (15).

Pour les approximations de départ, nous avons vu que peu de valeurs sont nécessaires: pour les configurations  $d^n s^2$ , nous avons utilisé les résultats de C. Froese-Fischer, et pour les autres configurations, nous avons fait les calculs pour Sc, Mn, Cu: une interpolation entre ces valeurs fournit de bonnes valeurs de départ pour les autres atomes. Aucune difficulté particulière de convergence n'est finalement rencontrée.

c). Résultats.

Le tableau (II) contient les bases des fonctions radiales analytiques, c'est-à-dire les valeurs des  $\xi_{\lambda}(l, i)$  pour  $d^n s^2$ ,  $\xi'_{\lambda}(l, i)$  pour  $d^{n+1} s$ , et des  $\alpha(l)$  (les mêmes pour les deux séries).

Les résultats des calculs de Hartree-Fock sont: dans le tableau (VII) pour les valeurs de l'énergie (avec, en haut, les résultats parallèles de Clémenti, et en bas, la comparaison avec les valeurs expérimentales),

dans le tableau (IV) pour ce qui concerne le déplacement isotopique lui-même, les facteurs électroniques  $k$  et les facteurs nucléaires. Enfin, le tableau (V) donne les valeurs du déplacement de masse total

### 3. INTERPRÉTATION DES RESULTATS.

#### a) Accord entre les deux méthodes

On peut constater, pour les configurations paires où le calcul a été fait parallèlement des deux façons, que les résultats diffèrent très peu: pour les valeurs de l'énergie, la différence reste inférieure à  $3 \cdot 10^{-6}$  en valeur relative (cf. tableau (II)); pour les valeurs de  $k$ , donc du déplacement isotopique, l'accord est aussi très bon: pour les transitions (\*)  $d^{n+1}s$ ,  $d^n s^2$ , l'écart quadratique moyen entre les résultats des deux méthodes est environ 0,4 mK, alors que ces valeurs sont de l'ordre de 30 mK.

Comme les deux types de calcul sont basés sur le même principe, ceci permet simplement d'affirmer que la précision mathématique des deux méthodes est très bonne (c'est aussi une justification de notre procédé de calcul "analytique" pour  $d^{n+1}s$ ).

#### b) Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie.

Nous constatons sur le tableau que les résultats obtenus ont seulement (et même pas dans tous les cas) le bon ordre de grandeur. Il y a même un signe faux dans le cas de Ni, où les configurations  $3d^8 4s^2$  et  $3d^9 4s$  sont interverties. Remarquons au passage que cette erreur sur les différentes

-----  
 (\*) Dans tout cet ouvrage, nous parlerons de transitions entre deux configurations, même lorsqu'il s'agit de transitions interdites, c'est-à-dire "fictives" (c'est le cas ici)



d'énergies entre configurations est, dans l'ensemble, plus grande que celle qu'on trouve d'ordinaire sur les valeur Hartree-Fock des paramètres internes d'une configuration (on trouve un exemple de telle comparaison dans le livre de Slater (7), page 387).

Cependant, on voit sur les courbes (1) à (3) que l'allure des variations le long de la série est assez bien prévue par le calcul. En particulier, on remarque, comme pour les courbes expérimentales, une "discontinuité" des courbes entre Cr et Mn pour les transitions (\*) avec saut d'électrons d : on peut l'expliquer par le fait que la différence entre l'énergie moyenne d'une configuration à électrons équivalents et celle du terme de Hund admet un maximum quand la couche est à demi pleine. Un résultat analogue, pour les termes fondamentaux des configurations  $f^{n-1}d^2$  et  $f^n s^2$ , est signalé par P. Camus (16).

C). Déplacement isotopique spécifique des différentes transitions pour un même élément.

En examinant les valeurs des facteurs électroniques du déplacement isotopique spécifique, pour différentes transitions entre configurations (tableau (III)), un phénomène important est mis en évidence: pour un élément donné et une paire d'isotopes donnée, le déplacement spécifique, comme son facteur électronique, n'est important que pour les transitions entre configurations dont le nombre d'électrons d est différent ( $d^{n+1}s - d^n s^2$  ou  $d^{n+1}s - d^n s^2$ ), c'est-à-dire pour un saut d'électrons d .

-----  
 (\*)

Même remarque que page précédente.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Paires d'isotopes	45 - 43*	48 - 46	51 - 49*	52 - 50	55 - 53*	56 - 54	59 - 57	62 - 60	65 - 63
Facteurs nucléaires (mk) $= -2m Ry \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)$	123,6	108,3	95,7	92,0	82,0	79,1	71,1	64,3	58,4
Facteurs électroniques (unités atomiques <sup>-2</sup> ) $k(d^{n+1}s) - k(d^n s^2)$ - Analytique - Numérique $k(d^{n+1}p) - k(d^n s^2)$ - moyen - Fondamental $k(d^{n+1}p) - k(d^{n+1}s)$ - Moyen - Fondamental	0,6673 0,6562 -0,0328 0,0005 0,0125 0,0158	0,7638 0,7620 -0,0220 0,0251 0,0460 0,0534	0,8553 0,8562 -0,0085 0,0454 0,0780 0,0864	0,9904 0,9939 0,0053 0,0605 0,1061 0,1139	0,9011 0,9017 0,0205 0,0751 0,1024 0,1094	1,0565 1,0560 0,0421 0,0949 0,1223 0,1270	1,1644 1,1632 0,0849 0,1341 0,1327 0,1356	1,2717 1,2698 0,1194 0,1658 0,1324 0,1340	1,4289 1,4279 0,1455 0,1893 0,1507 0,1507
Déplacement spécifique entre fondamentaux (mk) $d^{n+1}s - d^n s^2$ $d^{n+1}p - d^n s^2$ $d^{n+1}p - d^{n+1}s$	81,1 0,07 2,1	82,5 2,7 5,9	81,9 4,4 8,3	91,4 5,6 10,5	73,9 6,2 9,0	83,5 7,5 10,0	82,7 9,5 9,6	81,6 10,6 8,6	83,4 11,1 8,8

Note: Les isotopes marqués d'un astérisque sont des isotopes radioactifs.

d). Comparaison du déplacement isotopique spécifique des différents éléments.

Pour comparer les résultats pour les différents atomes dans une série, il faut tenir compte du facteur nucléaire, c'est-à-dire choisir pour chaque élément une paire d'isotopes donnée. Si nous choisissons des paires d'isotopes de masse différant de 2 pour tous les éléments, on constate que le déplacement spécifique est grossièrement constant pour toute la série  $d^{n+1}s - d^n s^2$  (la diminution du facteur nucléaire de Sc à Cu compense à peu près l'augmentation du facteur électronique), résultat qui n'était pas évident a priori. Les différentes valeurs sont sur le tableau (III).

D'autre part, si on examine aussi les variations le long des séries (c'est-à-dire en fonction de  $n$ ) des facteurs électroniques  $k$  seuls, on voit que leurs variations sont irrégulières.

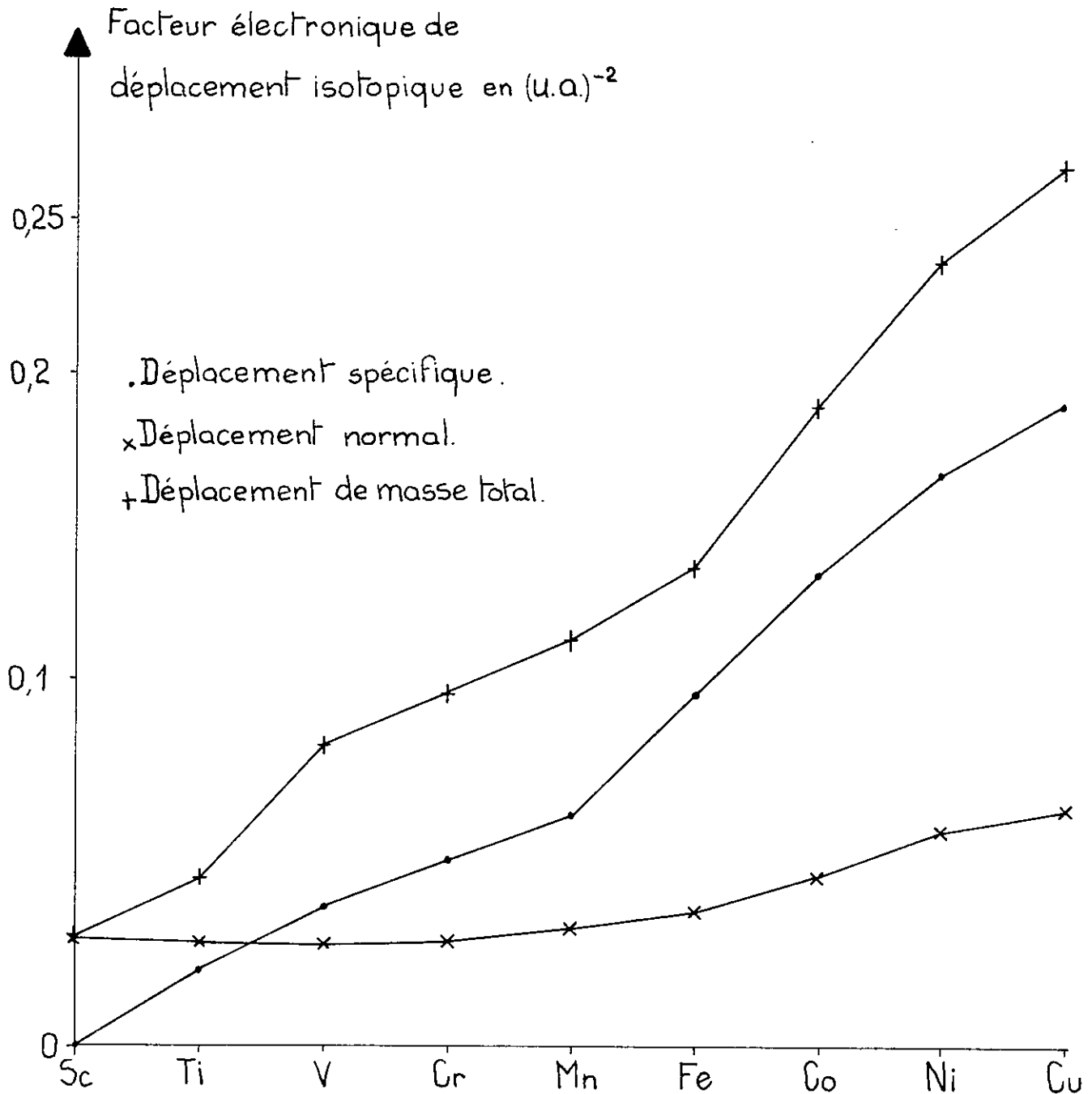
Pour les configurations  $d^{n+1}s$  et  $d^n s^2$  plus précisément, la courbe "ressemble" à la symétrique par rapport à  $Ox$ , de celle de la différence d'énergie entre ces configurations. Or, l'énergie est proportionnelle au déplacement de masse normal. Nous essayons donc de calculer l'effet de masse total pour une transition  $d^{n+1}s - d^n s^2$  et un isotope, qui est:

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_M + \Delta \sigma_{sp} = \frac{-2m}{M} Ry \left( \frac{\Delta E}{2Ry} + \Delta k \right)$$

où  $\Delta E$  est la différence entre les énergies (théoriques) des deux configurations.

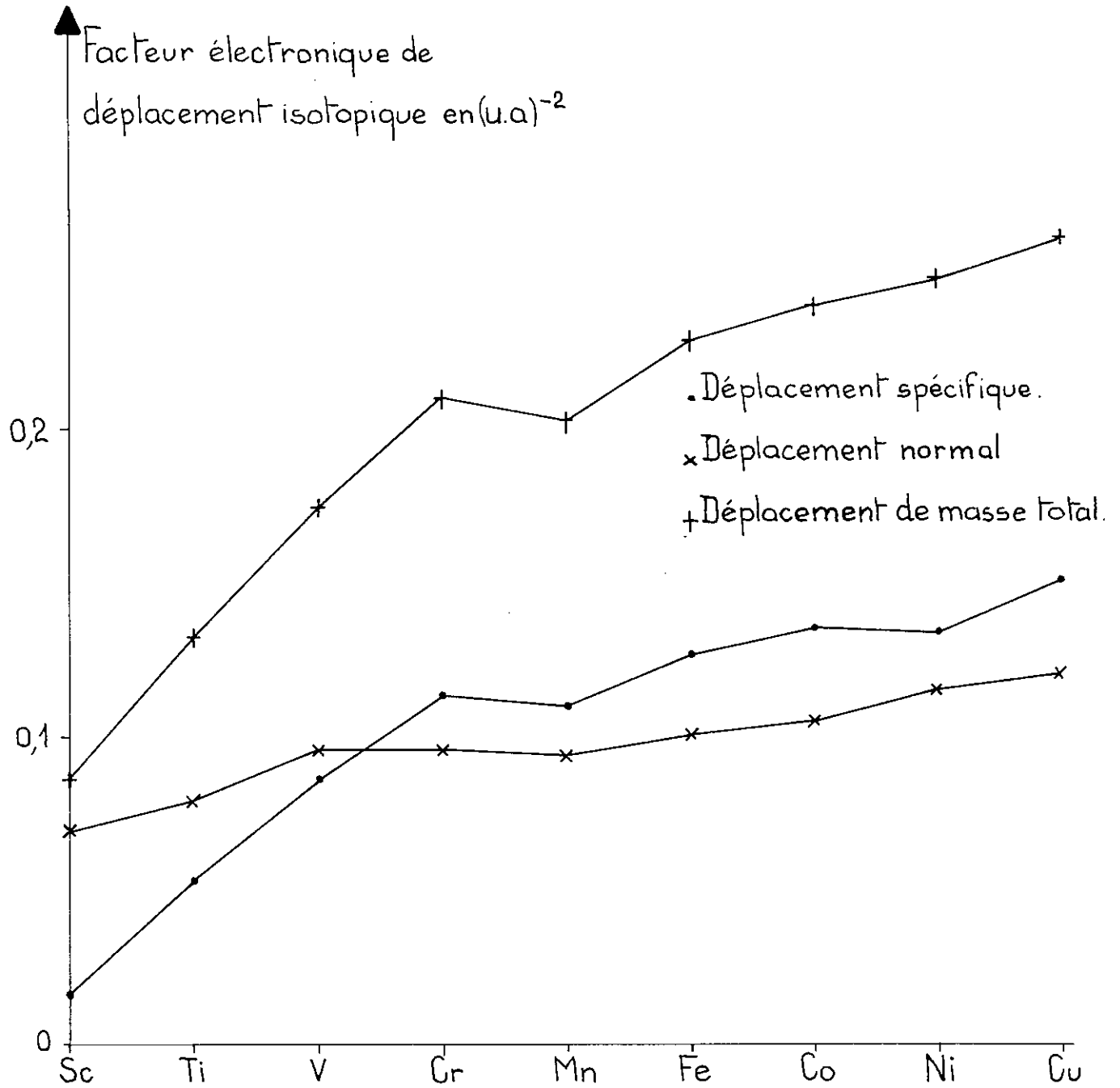
Nous constatons alors que la variation de  $\Delta E + \Delta k$  (où  $\Delta E$  est exprimée en Hartree =  $2 Ry$ ), donc de la différence entre les effets de masse totaux pour ces deux configurations est pratiquement linéaire (cf. courbe (4)).

Courbe:5 - Transitions  $d^n sp - d^n s^2$



Déplacement de masse total.

Courbe: 6 - Transitions  $d^{n+1}p - d^{n+1}s$



Déplacement de masse total.

Mais les transitions entre les autres configurations, des irrégularités un peu plus importantes subsistent, que l'on prenne les valeurs moyennes pour les configurations (calculées cependant avec les fonctions radiales des termes fondamentaux), comme on le fait évidemment pour  $d^{n+1}s$  et  $d^n s^2$  où le déplacement est constant, ou les valeurs des termes fondamentaux eux-mêmes (cf., comme exemple, les courbes (5) et (6)). La situation est d'ailleurs ici plus complexe, puisqu'il intervient des intégrales (d,p) en plus des intégrales (d,d) et (d,s).

e). Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du déplacement isotopique spécifique.

Les seuls déplacements isotopiques connus, pour les configurations étudiées, au moment où nous avons commencé cette étude, étaient ceux de Ni I, dûs à Schroeder et Mack (10), et de Cu I, dûs à Wagner (11) et Elbel et Fischer (12).

Il existe maintenant des résultats plus complets. Nous avons pu, notamment, comparer nos résultats avec des mesures pour des transitions  $d^n_{sp} - d^{n+1}_s$  de Ti.I, Cr I, Fe I, Ni I, Cu I, dues à Heilig (17). Nous donnons cette comparaison, ainsi que pour Cu I et Ni I la comparaison pour les quatre configurations, sur le tableau (VI), et les schémas (7), (8) et (9).

Nous voyons que l'accord n'est pas bon: pour les transitions  $d^n_{sp} - d^{n+1}_s$ , les valeurs théoriques sont deux à trois fois trop grandes (et nous remarquons que l'erreur n'est sûrement pas imputable à l'effet de volume, qui est, pour ces transitions, nul au premier ordre). Cette erreur est de l'ordre de grandeur de celle qu'on fait habituellement sur les intégrales radiales, calculées par la méthode de Hartree-Fock (cf. la comparaison déjà citée de Slater (7)).

T A B L E A U VI

1 - Transitions  $d^{n+1}s - d^n sp$ .

elt	Transitions	Paires	I	II
Ti I	$3d^3 4s^5 F_4 \longrightarrow 3d^2 4s 4p^3 D_3$	48-46	- 29,3	- 80
Cr I	$3d^5 4s^7 S_3 \longrightarrow 3d^4 4s 4p^7 P_4$	52-50	- 38,8	- 86
Fe I	$3d^7 4s^3 F_4 \longrightarrow 3d^6 4s 4p^3 D_3$	56-54	- 39,1	- 76
Ni I	$3d^9 4s^3 D_3 \longrightarrow 3d^8 4s 4p^5 D_2$	60-58	- 47,8	- 71
Cu I	$3d^{10} 4s^2 S_{1/2} \longrightarrow 3d^9 4s 4p^4 P_{3/2}$	65-63	- 37	- 72

I = Valeur expérimentale, en mK, du déplacement isotopique "résiduel".

II = Valeur théorique, en mK, du déplacement isotopique spécifique.

2 - Configurations basses de Ni I et Cu I.

	Configurations	I	II	III
Ni I	$3d^8 4s^2$	0	0	0
Ni I	$3d^9 4s$	- 170	- 195	- 245
Ni I	$3d^8 4s 4p$	- 36	- 61	- 32
Ni I	$3d^9 4p$	- 193	- 243	- 271
Cu I	$3d^9 4s^2$	0	0	0
Cu I	$3d^{10} 4s$	- 59	- 69	- 83
Cu I	$3d^9 4s 4p$	- 13	- 23	- 11
Cu I	$3d^{10} 4p$	- 70	- 90	- 92

I = Valeur expérimentale du déplacement isotopique "résiduel" en mK.

II = Valeurs déduites de la colonne I, en lui retranchant l'effet de volume en mK.

III = Valeur théorique du déplacement isotopique spécifique.

REMARQUE: La valeur du déplacement isotopique spécifique et de volume, est arbitrairement choisie nulle pour Ni I  $3d^8 4s^2$  et Cu I  $3d^9 4s^2$ .

COMPARAISON DES VALEURS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

Toutefois, sur les deux cas où la comparaison est complète, on peut dire que la disposition des déplacements des différentes configurations est convenablement respectée (pour rendre possible la comparaison, nous avons dû tenir compte de l'effet de volume. Nous l'avons évalué par le modèle de la sphère uniformément chargée, suivant Humbach (18), et nous l'avons multiplié par un facteur 0,65 (proposé par Bodmer (19) pour tenir compte, de façon purement empirique, de l'écart systématique avec l'expérience des valeurs trouvées par ce modèle): nous obtenons ainsi 25 mK pour Ni I (paire 58-64) et 10 mK pour Cu I (paire 63-65)).

Enfin, il est évident qu'il serait intéressant de pouvoir faire la comparaison complète sur tous les éléments de la série, donc de connaître les déplacements des autres transitions, pour Ti, Cr et Fe notamment.

-:-:-:-:-



- III -

## ETUDE PARAMETRIQUE

(dans le cas du Nickel I  $d^8 sp - d^9 p$ )

-:-:-:-:-

1. - PRINCIPE.

Nous avons vu que le déplacement isotopique spécifique pour un niveau d'un atome est une combinaison linéaire de paramètres radiaux (produits ou carrés d'intégrales  $J$  de Vinti), les coefficients de ces paramètres étant proportionnels à ceux des intégrales de Slater dans l'expression de l'énergie électrostatique du même niveau. Grâce à cette remarque, nous allons procéder en deux étapes:

a). Calcul des coefficients angulaires de l'énergie.

Ces coefficients angulaires peuvent être calculés par la méthode paramétrique classique.

Nous rappellerons très brièvement le principe de cette méthode, exposé en détail, par exemple, par Y. Bordarier et A. Carlier (21).

Dans le schéma configurationnel, pour obtenir les valeurs de l'énergie des niveaux, on diagonalise la matrice de la perturbation (habituellement interaction électrostatique et spin-orbite seules), sur les états à l'ordre zéro de une ou plusieurs configurations (on choisit, pour ces états à l'ordre

zéro, un couplage extrême quelconque, autant que possible proche du couplage réel).

Les éléments de cette matrice s'écrivent:

$$A_{ij} = \sum_k \alpha_{ij}^k P_k$$

où les  $\alpha_{ij}^k$  sont des coefficients purement angulaires et les  $P_k$  des intégrales radiales de Slater, inconnues puisqu'on ne résout pas explicitement les équations du champ central.

Cependant, si l'on se donne des valeurs (choisies a priori) de ces paramètres  $P_k$ , on peut diagonaliser la matrice: on obtient des valeurs propres  $E_i$  et des vecteurs propres  $v_i$ . Ces valeurs propres de la matrice peuvent aussi s'écrire:

$$E_i = \sum_k b_i^k P_k$$

(où l'on peut exprimer les facteurs  $b_i^k$  en fonction des  $\alpha_{ij}^k$  et des composantes  $v_i^m$  des vecteurs propres  $v_i$  :

$$b_i^k = \sum_{m,n} v_i^m \alpha_{m,n}^k v_i^n ).$$

Sous cette forme, on compare les valeurs propres aux valeurs expérimentales  $E_{\text{exp } i}$ : on cherche les valeurs des paramètres  $P_k$  qui rendent minimale la somme des carrés des écarts  $\Delta E = E_i - E_{\text{exp } i}$  (un tel calcul est appelé calcul des "moindres carrés").

Ces nouvelles valeurs de  $P_k$  sont utilisées pour une nouvelle diagonalisation; on fait ainsi plusieurs itérations, jusqu'à ce que la méthode ait convergé, et on obtient finalement les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice, et les coefficients angulaires des intégrales radiales dans l'expression des valeurs propres (qui nous intéressent ici pour la suite du calcul).

b). Calcul des intégrales radiales de déplacement isotopique spécifique.

Nous connaissons à présent les coefficients angulaires des intégrales radiales de déplacement spécifique dans l'expression de celui-ci (ce sont ceux qui, parmi ceux que nous venons de calculer, correspondent aux intégrales de Slater de rang 1): nous calculons alors ces intégrales radiales elles-mêmes de façon à ce que la somme des carrés des écarts entre les valeurs théoriques (calculées à l'aide de ces coefficients) et expérimentales soit minimale. (On fait à nouveau un calcul de moindres carrés).

Ces différents calculs ont été faits à l'aide des deux programmes de diagonalisation (DIAGON) et de moindres carrés (GRMC1) qui ont été réalisés et mis au point par Y. Bordarier, et fonctionnent depuis quelques années. Nous les avons utilisés sur l'UNIVAC 1107 de la Faculté des Sciences d'Orsay.

2. - INTERET DE L'APPLICATION DE LA METHODE AU CAS DU NICKEL.

Cette méthode, doublement paramétrique (on considère successivement les intégrales radiales d'énergie, puis celles de déplacement isotopique spécifique, comme des paramètres ajustables) est, a priori, intéressante si pour chaque étape, on connaît d'assez nombreux résultats expérimentaux faisant intervenir un petit nombre de paramètres: le cas du Nickel I étudié ici (configurations  $d^8 sp$  et  $d^9 p$ ) - qui, par ailleurs aurait été plus délicat à traiter par la méthode de Hartree-Fock, à cause du mélange de configurations -semblait particulièrement favorable.

En effet, tout d'abord les valeurs du déplacement isotopique ont été mesurées par Schroeder et Mack (10) pour un assez grand nombre de niveaux du Nickel I, en particulier des deux configurations  $3d^8 4s 4p$  et  $3d^9 4p$ .

Leurs résultats sont intéressants par leur nombre (vingt et une valeurs pour ces deux configurations) et leur précision (incertitude de 4 mK sur des valeurs étalées sur environ 160 mK).

D'autre part, les paramètres utiles pour ces deux configurations sont les intégrales radiales: on sait qu'elles peuvent être associées de façon biunivoque aux intégrales de Slater de rang 1 (en conséquence, nous les noterons  $r^1(n\ell, n'\ell')$  ou  $g^1(n\ell, n'\ell')$ , par analogie avec les intégrales  $R^1(n\ell, n'\ell')$  ou  $G^1(n\ell, n'\ell')$  auxquelles elles sont associées); il y a donc: une constante arbitraire, un paramètre qui regroupe toutes les intégrales radiales des couches complètes (l'analogie du paramètre d'énergie: "distance" entre les configurations), les paramètres  $g^1(d,p)$  et  $g^1(s,p)$  internes aux deux configurations et le paramètre d'interaction  $r^1(dp, ps)$ : soit cinq paramètres.

Enfin, les données pour une étude paramétrique de l'énergie sont intéressantes également: les conditions nécessaires à l'application de la méthode sont bien réunies. Nous verrons cependant que nous avons eu quelques difficultés à fixer certains paramètres; nous avons alors utilisé des valeurs calculées par la méthode de Hartree-Fock numérique, lors de la partie II.

### 3. - PREMIERE ETAPE: ETUDE DU COUPLAGE INTERMEDIAIRE DE DEUX CONFIGURATIONS.

Nous disposons, pour cette étude, des coefficients angulaires des éléments de matrice (c'est-à-dire des  $\alpha_{ij}^k$ ) pour les configurations  $d^3p$ ,  $d^2sp$ ,  $ds^2p$  et leurs complémentaires en d et s, c'est-à-dire  $d^7s^2p$ ,  $d^8sp$  et  $d^9p$ , qui font partie de la bande bibliothèque d'éléments de matrice, aimablement donnée au laboratoire par le groupe de Jérusalem.

a). Remarques préliminaires.

Nous avons tout d'abord séparé les deux configurations les plus basses, à l'aide du programme ASSAC (écrit et mis au point par Y. Bordarier), car la configuration  $d^7s^2p$  est inutile dans cette étude.

Pour les deux configurations intéressantes, il y a 19 paramètres radiaux, dont on trouvera la liste sur le tableau (VII); on voit sur ce tableau que l'on distingue les intégrales de même nom des deux configurations (on les laissera prendre des valeurs éventuellement différentes): c'est l'approximation - légèrement différente de celle du champ central - qui considère des potentiels centraux différents, pour les différentes configurations. Mais ceci ne modifie pas le principe de calcul.

Pour les valeurs expérimentales de l'énergie des niveaux, nous avons utilisé celles de Atomic Energy Levels (15). La configuration  $d^9p$ , qui a 12 niveaux seulement, est entièrement connue; de la configuration  $d^8sp$  sont connus et interprétés un assez grand nombre de niveaux, nettement séparés en deux groupes: il y a entre les deux un intervalle de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , alors que le groupe du bas s'étend sur  $10\ 000 \text{ cm}^{-1}$  environ. Dans ce dernier, tous les niveaux sont identifiés: ils appartiennent à des termes  $^5D, ^5F, ^5G, ^3D, ^3F, ^3G, ^1D, ^1F, ^1G$ . Dans le groupe du haut, l'identification est incomplète et semble plus incertaine.

Cette séparation suggère que le couplage est proche du couplage  $(d^8)(sp)$ : en effet, le groupe du bas est alors  $[(d^8)^3F, (sp)^3P]^{2S+1}L$ , qui sont des termes  $^5D, ^5F, ^5G, ^3D, ^3F, ^3G, ^1D, ^1F, ^1G$ .

b). Etude de l'hypothèse du couplage  $(d^8)(sp)$  pur.

Dans l'hypothèse d'un couplage  $(d^8)(sp)$  pur, on peut faire certaines remarques qui guideront les approximations à faire:

Tout d'abord, de façon évidente, l'énergie dépend de la même façon, pour tous les niveaux du groupe du bas, des intégrales qui proviennent de l'interaction entre les électrons d, couplés en  ${}^3F$  (c'est-à-dire  $F^2(d,d)$  et  $F^4(d,d)$ ) et entre les électrons s et p, couplés en  ${}^3P$  (c'est-à-dire  $G^1(sp)$ ).

Nous allons ensuite considérer l'interaction entre un niveau de  $d^8 sp$  - couplage  $({}^8S_1L_1(sp)S_2L_2)SLJ$  pur - et un niveau  $d^9p$ . Les paramètres d'interaction sont:  $R^2(sd,dd) = 35 H$ ,  $R^2(sp,dp) = 5 J$  et  $R^1(sp,pd) = 3 K$ .

Le premier traduit l'interaction entre les groupes d'électrons  $d^8s$  et  $d^9$ : il n'a de coefficients non nuls que si l'état de  $s^8 sp$  peut conduire, par recouplage, à un état  $((d^8s)^2D, p)SLJ$ . Ceci n'est possible que si cet état est  $(d^8 {}^1D, (sp)S_2L_2)SLJ$ . Autrement dit, le groupe du bas :

$$(d^8 {}^3F, (sp) {}^3P)SLJ \text{ ne dépend pas de } H.$$

Les deux autres intégrales d'interaction traduisent l'interaction entre les couples sp et pd. Pour le groupe du bas de  $d^8 sp$ , ces couples sont nécessairement couplés en  ${}^3P$ : on sait, d'après Racah (23) que l'énergie ne dépend alors que de  $\frac{R^2(sp,dp)}{5} - \frac{R^1(sp,pd)}{3} = J - K$ . Pour les couples  ${}^1P$ , elle ne dépend que de  $J + K$ . Nous avons d'ailleurs retrouvé ce résultat en calculant explicitement l'élément de matrice non diagonal entre les deux configurations de l'énergie électrostatique:

$$\begin{aligned} & ((d^8 S_1 L_1, (sp) S_2 L_2) SLJM | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | (d^9 {}^2D, p) SLJM) \\ & = \text{un terme contenant } R^2(sd,dd) + (d^8 S_1 L_1, d^2 {}^2D | \{ d^9 {}^2D \}) \cdot (-1)^{S_1+S_2+L_1+L_2+1} \\ & \quad \times ([1/2][S_2][2][L_2]) \begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & S & S_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & 2 & 2 \\ 1 & L & L_2 \end{Bmatrix} \left( \frac{R^2(sp,dp)}{5} + (-1)^{S_2} \frac{R^1(sp,dp)}{3} \right) \end{aligned}$$

Ces remarques nous aideront pour les calculs: nous prendrons comme première approximation pour  $d^8 sp$  un couplage  $(d^8)(sp)$  pur, (éventuellement mélangé à  $d^9p$ ). Les positions relatives des niveaux du bas ne dépendront

alors pas de B , C, et GPS, et surtout pas de H ni J + K, ce qui permet de commencer avec un paramètre d'interaction au lieu de 3.

b). Etapas du calcul.

Première étape: configurations séparées.

Nous avons d'abord diagonalisé les configurations séparément, en imposant aux paramètres d'interaction d'être nuls (c'est, a priori et a posteriori, une moins bonne approximation pour  $d^9_p$ , dont tous les niveaux sont mélangés, puisqu'elle se trouve au milieu des niveaux du groupe du bas de  $d^8_{sp}$ , que pour  $d^8_{sp}$ ). D'autre part, dans les moindres carrés, nous n'avons pris pour  $d^8_{sp}$  de valeurs expérimentales que dans le groupe du bas: les paramètres qui, en première approximation, (couplage extrême pur), n'interviennent pas dans ces niveaux, restent fixés à des valeurs de départ.

Les paramètres internes étant ainsi grossièrement calculés, l'interprétation des niveaux du haut est relativement facile, mais il est impossible d'obtenir un bon accord avec l'expérience, ce qui peut s'expliquer par un mélange de ces niveaux avec ceux d'autres configurations, principalement  $3d^9 5p$ .

Comme les valeurs des paramètres B C et GPS sont (et resteront) considérées ici comme des corrections, nous n'avons cherché qu'une valeur approximative, obtenue en choisissant certains niveaux supposés a priori moins perturbés par l'interaction avec  $3d^9 5p$  (nous garderons ces valeurs des paramètres, et n'utiliserons plus les valeurs expérimentales des niveaux du haut).

Deuxième étape: un seul paramètre d'interaction.

Nous avons vu que, en première approximation, le seul paramètre d'interaction intervenant pour les niveaux considérés, est la combinaison linéaire J - K . Par contre, ni H, ni la combinaison J + K n'interviennent.

Il est donc plus commode d'utiliser les combinaisons linéaires (indépendantes)  $J + K$  et  $J - K$ , au lieu des paramètres  $J$  et  $K$ . En effet, ceci est possible puisque les éléments de matrice sont sous la forme de combinaisons linéaires des paramètres radiaux: on peut, par une transformation linéaire de la matrice des coefficients, remplacer un certain nombre de paramètres par un même nombre de combinaisons linéaires indépendantes de ces paramètres. D'autre part, ceci est réalisable pratiquement avec le programme GRMC1.

Nous avons donc commencé en fixant à 0,  $J + K$  et  $H$ .

Troisième étape: trois paramètres d'interaction.

Pour déterminer les deux autres paramètres d'interaction, nous pouvions essayer de calculer au moins l'un des deux en n'utilisant que les niveaux du bas, c'est-à-dire grâce à l'impureté du couplage dans  $d^8 sp$ ; comme le couplage est assez pur, on ne pouvait espérer de bons écarts-type. Une autre possibilité était de chercher une valeur "a priori" de ces intégrales (ou de leurs rapports à  $J - K$ , qui est bien déterminé): nous pouvons pour cela utiliser la méthode de Hartree-Fock numérique; les calculs ont été faits lors de la partie II pour les paramètres internes aux deux configurations; pour ceux d'interaction, nous les avons calculés avec les fonctions radiales de  $d^8 sp$ .

Après avoir essayé les deux méthodes, nous avons finalement choisi un compromis: nous avons déterminé  $J + K$  à l'aide des niveaux du haut (et en effet, l'écart-type est assez grand), et nous avons fixé  $H$ , dont l'importance est faible (sa valeur attendue "a priori" est environ 35 mK, et ses coefficients ne dépassent pas 2) de façon à ce que son rapport avec  $J - K$  soit à peu près celui des valeurs du calcul Hartree-Fock (cf. tableau (X)).



Enfin, nous n'avons pas pu laisser libre le paramètre  $G^3$  de  $d^9p$ : nous avons dû le lier à  $G^2$  de  $d^8sp$  en utilisant le rapport de ces intégrales, calculé également, lors de la partie II, par la méthode Hartree-Fock numérique.

Les résultats sont sur le tableau (VII). Ceux où sont donnés J et K au lieu de  $J + K$  et  $J - K$  sont montrés à titre comparatif: on voit que les résultats sont identiques, sauf pour les écarts-types des paramètres modifiés. D'autre part,  $J - K$  peut être obtenu avec un bon écart-type, alors que ni J ni K ne le peuvent (c'est bien ce qui est prévu pour un couplage voisin de  $(d^8(sp))$ ). Nous donnons aussi comme résultats, sur le tableau (VIII) les coefficients angulaires des paramètres.

### 3. ETUDE PARAMETRIQUE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE SPECIFIQUE.

#### a). Remarques préliminaires.

Nous avons déjà vu quelles sont les intégrales radiales de déplacement isotopique spécifique (qui sont les paramètres ajustables de cette partie) pour un mélange des deux configurations. Leur liste se trouve d'ailleurs sur le tableau (IX); on remarque qu'il y a deux paramètres  $g_1(dp)$  sur cette liste: en effet, le fait d'avoir déjà utilisé des intégrales de Slater de même nom, différentes pour les deux configurations, (c'est-à-dire aussi des potentiels centraux différents pour les deux configurations), nous conduit à utiliser aussi des intégrales radiales de déplacement isotopique différentes.

L'article cité plus haut de Schroeder et Mack (10) donne le déplacement isotopique total des niveaux et, en lui soustrayant le déplacement de masse

T A B L E A U VII

Noms des paramètres	Valeur	Ecart-type
A	46 100	(100)
S	15 150	(180)
B = $F_2 - 5F_4$	990,9	fixé
C = $35F_4$	4 036,0	fixé
GDS = $G_2(3d, 4s)$	1 317	(52)
F2 = $F_2(3d, 3p)$	349,8	(5,5)
F2* = $F_2^*(3d, 3p)$	186	(11)
G1 = $G_1(3d, 3p)$	252	(11)
G1* = $G_1^*(3d, 3p)$	184,9	(4,5)
G3 = $G_3(3d, 3p)$	29,1	(3,7)
G3* = $G_3^*(3d, 3p)$	21,8	fixé à G3
G1S = $G_1(4s, 4p)$	7 220	fixé
H = $1/35 R^2(4s, 3d ; 3d, 3d)$	30	fixé
J = $1/5 R^2(4s, 3d ; 3d, 3p)$	770	(200)
K = $1/3 R^1(4s, 3p ; 3p, 3d)$	2 030	(220)
J - K	- 1 400	(210)
J + K	1 263	(47)
$\zeta_d$	650	(15)
$\zeta_d^*$	612	(27)
$\zeta_p$	237	(43)
$\zeta_p^*$	175	(62)

Les paramètres sans \* sont les paramètres internes de  $d^8_{sp}$  - Ceux avec \* sont ceux de  $d^9_p$ .

INTEGRALES RADIALES Ni I  $d^8_{sp} + d^9_p$

normal - qui se calcule à l'aide de l'énergie du niveau :  $\epsilon_N = - \frac{m \Delta M}{M_1 M_2} E$  -, le déplacement isotopique "résiduel": ce dernier contient le déplacement isotopique spécifique de masse, et le déplacement isotopique de volume. Or, au premier ordre de perturbation, qui suffit puisqu'ici l'effet de volume est bien inférieur à l'effet de masse, ce dernier est constant pour chaque configuration. Il est donc pris en compte dans le paramètre  $s$  et s'introduit ainsi "spontanément" dans cette étude de l'effet de masse spécifique.

Nous avons ainsi 6 paramètres qui doivent permettre d'ajuster les déplacements des niveaux aux 21 valeurs expérimentales; on remarque d'ailleurs tout de suite que la répartition de ces valeurs est intéressante (voir les ordonnées du schéma (10), par exemple; il y a toutefois 7 valeurs groupées: les quintuplets de  $d^8_{sp}$  ne sont pas mélangés à des termes de  $d^9_p$ , donc leurs déplacements isotopiques spécifiques sont indépendants de  $s$  et  $r^1(sp, pd)$ , et ils le sont aussi de  $g^1(d, p)$ , de même que les énergies relatives de ces niveaux sont indépendantes de  $g^1(d, p)$ )).

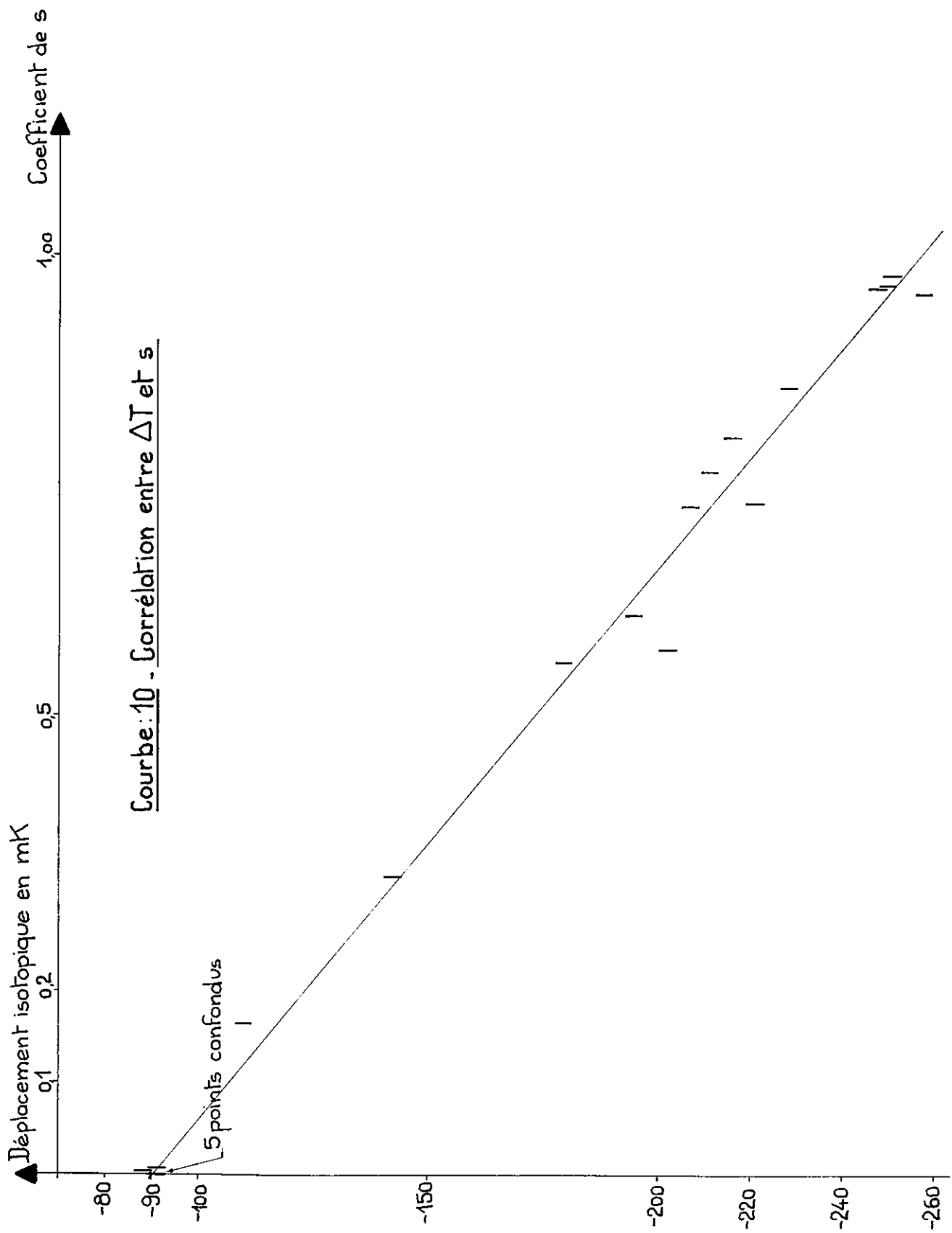
#### b). Calcul.

Lorsqu'on cherche à ajuster par la méthode des moindres carrés tous les paramètres, on constate que l'on obtient certaines valeurs n'ayant "aucun sens", c'est-à-dire qui sont inférieures à , ou de l'ordre de grandeur de l'écart-type associé. Ceci est dû à ce que, pour cet ensemble de niveaux, les paramètres ne sont pas tous indépendants, les coefficients de certains d'entre eux étant linéairement corrélés (les coefficients de deux paramètres sont linéairement corrélés si les coefficients de l'un des deux dans l'expression de tous les niveaux sont en relation linéaire avec ceux de l'autre. On dira, pour abréger, que les paramètres eux-mêmes sont corrélés).

T A B L E A U VIII

Energie du niveau (en $\text{cm}^{-1}$ )	Déplacement isotopique (en $\text{cm}^{-1}$ )	Coefficients angulaires de				
		s	$g^1(\text{dp})$	$g^{1*}(\text{dp})$	$g^1(\text{ps})$	$r^1(\text{d,p;p,s})$
30 192	- 249	0,9762	0,3948	0,0000	- 0,0074	- 0,5552
29 501	- 246	0,9652	0,5977	0,6425	- 0,0169	- 0,6122
30 913	- 194	0,6101	5,6128	0,0230	- 0,3437	- 1,6024
32 982	- 255	0,9611	0,5315	18,6440	- 0,0260	- 0,5461
27 415	- 90	0,0026	0,1499	0,0000	- 0,9974	- 0,0172
28 569	- 248	0,9679	0,5368	0,0000	- 0,0136	- 0,5975
29 889	- 206	0,7285	4,3844	0,0000	- 0,2393	- 1,5132
30 619	- 210	0,7666	1,6029	0,0000	- 0,2071	- 0,8509
31 442	- 220	0,7343	4,4612	0,0000	- 0,2455	- 1,5534
26 666	- 88	0,0023	0,1579	0,0000	- 0,9976	- 0,0170
28 578	- 91	0,0063	0,0410	0,0000	- 0,9931	- 0,0142
29 833	- 110	0,8032	1,4346	0,0000	- 0,1701	- 0,8854
29 321	- 215	0,5737	4,6364	0,0000	- 0,3833	- 1,4132
29 669	- 201	0,1636	0,3014	0,0000	- 0,8298	- 0,1395
31 031	- 227	0,8583	1,2077	0,0000	- 0,1198	- 0,7820
25 754	- 90	0,0001	0,0078	0,0000	- 0,9998	- 0,0009
28 068	- 91	0,0025	0,0266	0,0000	- 0,9963	- 0,0074
29 084	- 142	0,3238	0,6053	0,0000	- 0,6622	- 0,3961
29 481	- 179	0,5575	0,3666	0,0000	- 0,4259	- 0,4040
27 280	- 90	0,0000	0,0000	0,0000	- 0,9987	- 0,0000
28 542	- 91	0,0000	0,0000	0,0000	- 0,9998	- 0,0000

COEFFICIENTS ANGULAIRES DES PARAMETRES DE DEPLACEMENT ISOTOPIQUE



L'une des corrélations qui intervient ici est d'ailleurs facile à expliquer, et aussi très nette: c'est celle qui lie  $s$  et  $g_p$ . En effet, comme on l'a déjà vu, pour la configuration  $d^8_{sp}$  en couplage  $(d^8)_{S_1 L_1}(sp)_{S_2 L_2}$  par les coefficients de  $G^1(sp)$  et  $g^1(sp)$  ne dépendent que de  $S_2$  et  $L_2$ , et sont en particuliers constants pour les niveaux du groupe du bas. Si un de ces niveaux (en couplage pur dans  $d^8_{sp}$ ) est mélangé à un niveau de  $d^9_p$ , le coefficient de  $g^1(sp)$  est alors proportionnel à la somme des carrés des composantes de ce niveau sur  $d^8_{sp}$ , c'est-à-dire à  $(1 - k(s))$ , où  $k(s)$  est le coefficient de  $s$  (c'est-à-dire la somme du carré des composantes du niveau sur  $d^9_p$ ): cette corrélation est donc une conséquence directe du couplage [particulier que nous observons ici.

On peut, de façon parlante, voir si deux paramètres sont corrélés ou non dans le couplage intermédiaire considéré, en traçant les courbes où l'on a porté en abscisse les valeurs des coefficients d'un des paramètres pour tous les niveaux, et en ordonnées celles de l'autre: si la courbe est une droite, c'est qu'il y a corrélation linéaire. Les courbes (11) à (14) sont des exemples de telle recherche.

Les résultats les plus complets que nous ayons obtenus sont sur le tableau (IX): nous avons fixé égal à zéro le paramètre  $g^1(p,s)$ , très corrélés à  $s$ ; d'autre part, nous avons fixé  $g^1(d,p)$ , qui est assez fortement corrélé, à  $r^1(sp,pd)$ , en le maintenant égal à  $g^1(d,p)$ . (En effet, il est vraisemblable que les deux valeurs - identiques dans l'hypothèse du champ central proprement dite - ne seraient pas très différentes, même si l'on se permettait de les libérer).

### c). Discussion des résultats.

Nous remarquons d'abord que l'écart quadratique moyen obtenu est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale (4 mK). Ceci est satisfaisant, car un écart plus faible n'aurait pas vraiment de signification.

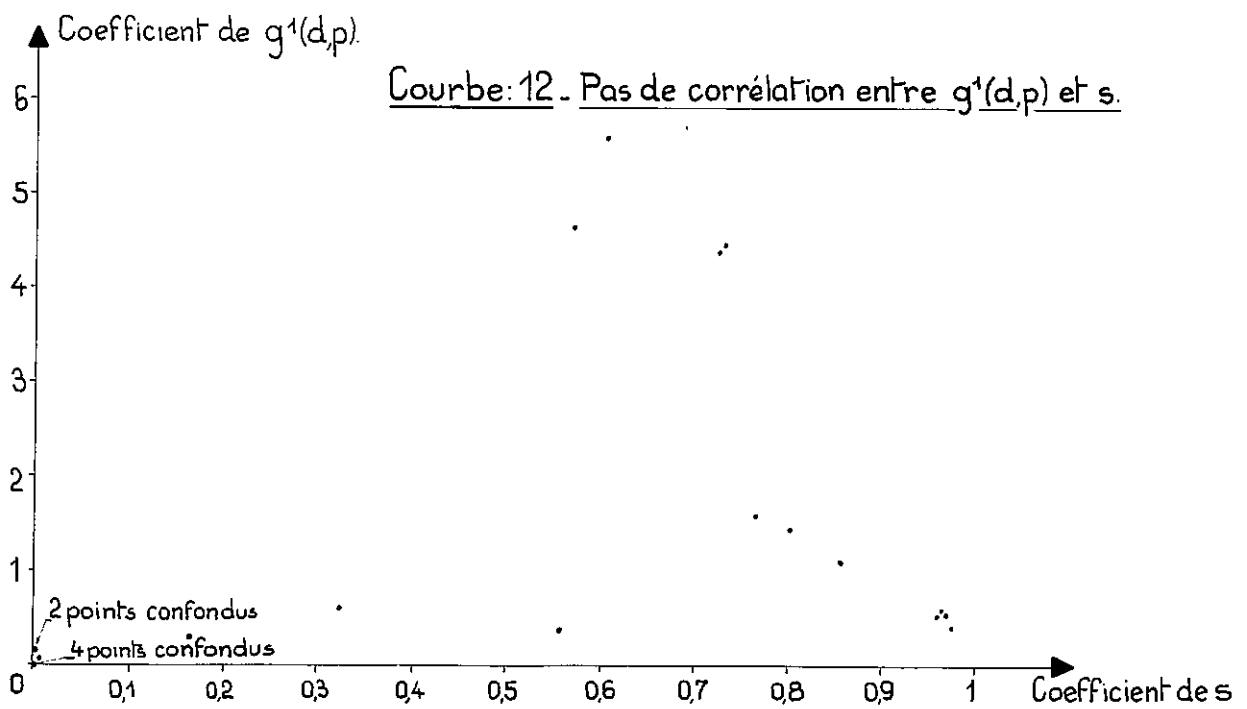
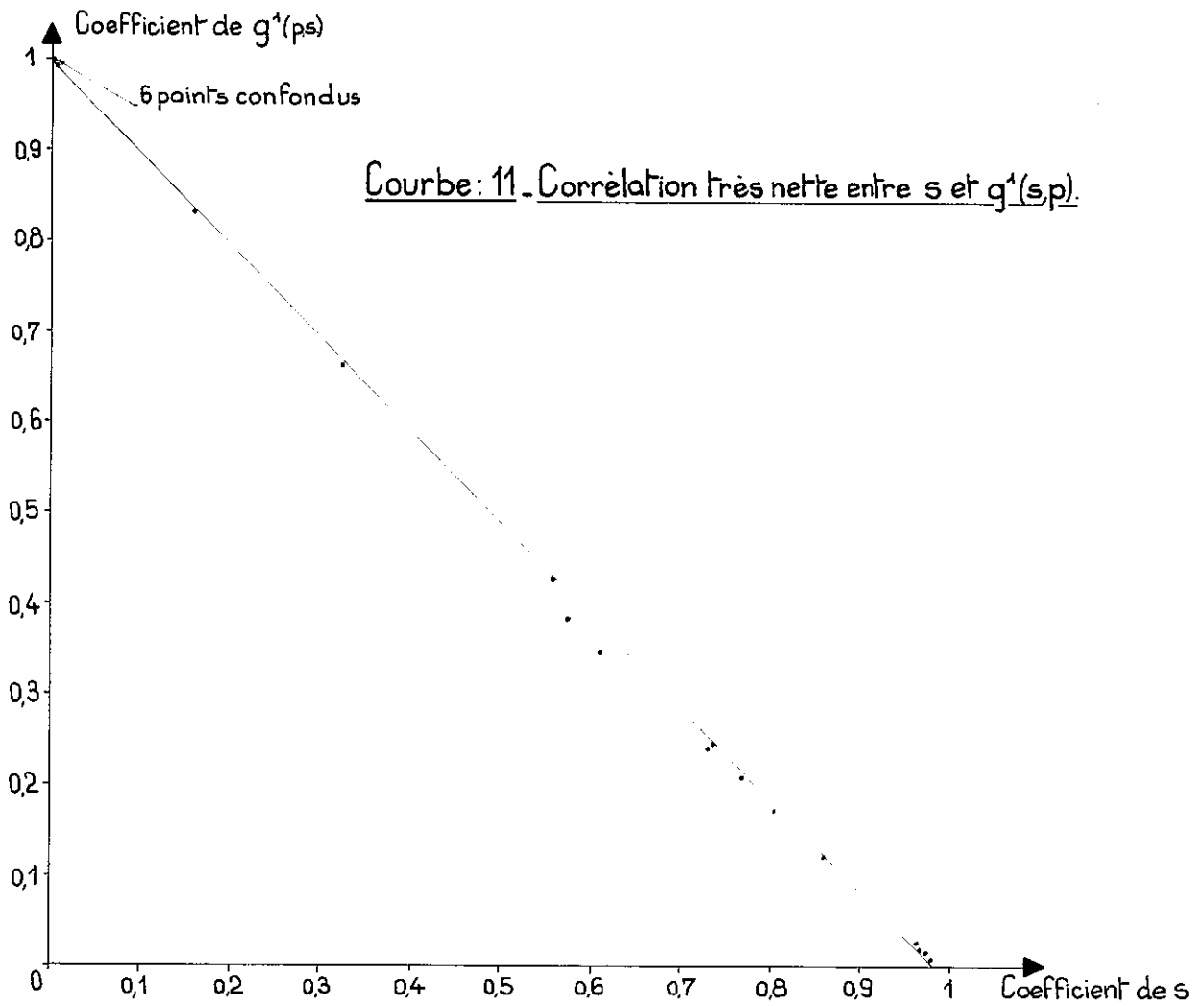
D'autre part, nous constatons que  $g^1(dp)$  et  $r^1(sp, pd)$  sont trouvés avec un écart-type médiocre (la moitié de leur valeur). Cependant, nous avons certainement obtenu ici leur ordre de grandeur (ce qui est confirmé par la comparaison avec les résultats de Hartree-Fock, que nous verrons plus loin). Par contre,  $s$  est trouvé avec un très bon écart-type: 4 pour une valeur de -157; c'est évidemment ce dernier paramètre qui joue le plus grand rôle ici. C'est bien ce que l'on peut voir sur la courbe (10) qui montre que le déplacement isotopique spécifique varie de façon presque linéaire avec les coefficients de  $s$ . On voit d'ailleurs aussi sur cette courbe que, compte tenu de l'incertitude expérimentale, il est quand même nécessaire d'obtenir d'autres paramètres pour interpréter complètement les résultats. Toutefois, il est certain qu'une loi "de mélange" basée sur cette linéarité, permettrait une première interprétation des résultats: c'est une étude de ce type qu'on a faite Elbel et Fischer (12) pour le Cu I, où ils ne disposaient pas de l'étude du couplage intermédiaire.

Nous avons donc interprété correctement les 21 valeurs connues à l'aide de ces trois paramètres. Nous avons également obtenu la prévision des valeurs non encore connues: toutefois, celles-ci ne peuvent être considérées comme sûres que pour les niveaux les plus bas.

Enfin, les valeurs des paramètres de déplacement isotopique spécifique peuvent, comme nous l'avons annoncé, être comparées aux valeurs des mêmes paramètres, calculés par la méthode de Hartree-Fock numérique (avec les fonctions de  $d^8 sp$  pour le paramètre d'interaction). L'accord (cf. tableau (IX)) est satisfaisant, si on tient compte, pour le paramètre  $g^1$ , des effets d'ordre supérieur, qui sont importants.







## C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-

Nous avons réalisé ici des exemples d'application de chacun des deux grands types de méthodes que l'on peut utiliser pour l'évaluation du déplacement isotopique spécifique.

La méthode "a priori" de Hartree-Fock nous a servi à étudier les configurations  $3d^n 4s^2$ ,  $3d^{n+1} 4s$ ,  $3d^n 4s 4p$ ,  $3d^{n+1} 4p$  des métaux de transition de Sc I à Cu I. Les valeurs déjà mesurées du déplacement isotopique pour ces configurations (pour Ni I et Cu I) étaient importantes dans le cas du saut d'un électron d: nous prévoyons que ceci sera vrai pour toute la série. Cependant, il faudrait raffiner les calculs, car l'accord avec les valeurs expérimentales reste médiocre. Il n'y a d'ailleurs pas lieu de s'en étonner exagérément; nous trouvons évidemment ici les avantages et les inconvénients des méthodes "a priori": elles ne nécessitent pas de résultats expérimentaux mais les approximations nécessaires pour faire le calcul sont relativement grossières. L'erreur qu'on fait est certainement supérieure à celle que l'on fait avec une méthode du type paramétrique, où l'on utilise des opérateurs effectifs qui font intervenir des interactions non explicitement prises en compte.

Nous avons utilisé la méthode paramétrique pour interpréter les valeurs expérimentales connues du déplacement isotopique pour les configurations  $3d^8 4s 4p$ ,  $3d^9 4p$  de Ni I. Elle s'applique aisément au cas du mélange de configurations, plus difficile à traiter dans les méthodes "a priori", et nous a permis d'obtenir un bon accord avec les valeurs expérimentales

connues, ainsi que la prévision du déplacement pour d'autres niveaux. Toutefois, cette méthode qui est, comme on l'a vu, doublement paramétrique, n'est intéressante que si on connaît, à chaque étape, suffisamment de résultats expérimentaux faisant intervenir suffisamment peu de paramètres, ce qui limite son emploi.

-:-:-:-:-

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

-:-:-:-:-

- 1 - J.P. VINTI: Phys. Rev., 56, 1939, p. 1120.
- 2 - F.R. INNES & C.W. UFFORD: Phys. Rev., 111, 1958, p. 194.
- 3 - G. RACAH: I - Phys. Rev., 61, 1942, p. 186.  
II - Phys. Rev., 62, 1942, p. 438.  
III - Phys. Rev., 63, 1943, p. 367.
- 4 - B.R. JUDD: Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (Cambridge University Press, 1963).
- 5 - A.P. STONE: Proc. Phys. Soc., 74, 1959, p. 424.
- 6 - J. BAUCHF: C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 1966, p. 685.
- 7 - J.C. SLATER: Quantum Theory of Atomic Structure (McGraw Hill Book Cie, 1960).
- 8 - D.R. HARTREE: The Calculations of Atomic Structure (J. Wiley & Sons, N.Y. 1957).
- 9 - C.C.J. ROTHAN: Rev. of Mod. Phys., 23, 1951, p. 69.  
Rev. of Mod. Phys., 32, 1960, p. 179.
- 10 - D.J. SCHROEDER & E.J. MACK: Phys. Rev., 121, , 1961, p. 1726.
- 11 - S. WAGNER: Z. Physik, 141, 1955, p. 122.
- 12 - M. ELBEL & W. FISCHER: Ann. Physik, 14, 1964, p. 78.
- 13 - LANDOLT-BÖRNSTEIN: tome 1, 5ème partie (Springer-Verlag 1952).
- 14 - E. CLEMENTI: Tables of Atomic Functions, supplément à I.B.M., Journal of the Research and Development, 9, 1965, p. 2.
- 15 - C.E. MOORE: Atomic Energy Levels, N.B.S. Circular 467, 1949, 1952.
- 16 - F. CAMUS: J. Phys., 27, 1966, p. 717.
- 17 - K. HFILIG: communication personnelle.
- 18 - W. HUMBACH: Z. Physik, 133, 1952, p. 589.

- 19 - A. R. BODMER: *Nucl. Phys.*, 9, 1959, p. 371.
- 20 - Y. BORDARIER: Thèse de 3ème cycle, Paris 1964.
- 21 - A. CARLIFR: Thèse de 3ème cycle, Paris 1967.
- 22 - G. KACAH: réf. (3), II.
- 23 - F. E. CONDON & G. E. SHORTLEY: *The theory of Atomic Spectra* (1935), (Cambridge University Press, New-York).

