

N° d'ordre :

THÈSE

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

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jacques BAUCHE

Laboratoire AIME COTTON C.N.R.S.

Sujet de la Thèse : Etudes théoriques sur la partie électronique du
déplacement isotopique dans les spectres atomiques.

Soutenue le 18 Décembre 1969 devant la commission d'Examen

M. P. JACQUINOTPrésident

MM. A. KASTLER..... }
R. CHABBAL..... } Examineurs
C. MOSER..... }

ORSAY 1969

1998

1998年1月1日

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur JACQUINOT, qui m'a accueilli au Laboratoire Aimé Cotton et qui m'a proposé le thème général de cette étude.

Monsieur le Professeur CHABBAL a constamment suivi l'avancement de mon travail ; je lui suis très reconnaissant de ses conseils et de ses encouragements.

J'ai été initié aux méthodes théoriques de Spectroscopie Atomique par Monsieur le Professeur JUDD, qui a aimablement continué à s'intéresser à moi après son séjour de deux ans au Laboratoire Aimé Cotton.

Monsieur MOSER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a fait généreusement profiter de sa grande expérience et de ses disponibilités en matière de programmes et de temps de calcul sur ordinateur.

Le climat de coopération amicale qui règne au Laboratoire Aimé Cotton m'a permis de fructueux échanges avec les expérimentateurs et des discussions nombreuses et enrichissantes avec mes comparses théoriciens. Je voudrais ici les remercier tous, mais la liste serait trop longue. J'espère avoir mis en relief dans les pages qui précèdent l'aide désintéressée que chacun d'eux m'a apportée.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Anne CRUBELLIER, avec qui j'ai collaboré étroitement pendant une année, et René-Jean CHAMPEAU, Serge FENEUILLE et Simon GERSTENKORN, qui ont bien voulu me faire part de leurs remarques sur le texte de ce manuscrit.

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

- INTRODUCTION -

Structure hyperfine et déplacement isotopique traduisent les effets du noyau dans les spectres atomiques. Ils mettent tous deux en relief des propriétés nucléaires simples (moments nucléaires magnétiques et électriques, masse du noyau) et d'autres complexes (répartition du magnétisme nucléaire, dimension et forme du noyau). Mais ils se présentent très différemment du point de vue de l'étude expérimentale. Alors que les méthodes de résonance magnétique fournissent depuis une quinzaine d'années des valeurs très précises des structures hyperfines, elles sont difficiles à appliquer à l'étude des déplacements isotopiques⁽¹⁾. La conséquence dans le domaine théorique est évidente. La théorie de la structure hyperfine a connu ces dernières années des développements majeurs, mis en vedette en particulier lors du Colloque International "La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules" tenu à Paris en 1966⁽²⁾. Par contre celle du déplacement isotopique progresse à pas comptés.

Dans ce domaine le déplacement isotopique de masse est redevenu récemment un centre d'intérêt. Des mesures très précises, réalisées dans plusieurs laboratoires à l'aide de mélanges isotopiques enrichis, montrent que sa participation au déplacement isotopique des transitions atomiques doit être appréciable bien au-delà du milieu du tableau de Mendeleev. De ce fait, le problème de la séparation des déplacements isotopiques de masse et de volume, qu'on pouvait croire limité au cas des éléments légers, se pose même pour les éléments lourds. Nous allons préciser comment ce problème est abordé actuellement.

Le déplacement isotopique d'une transition a entre les isotopes de nombre de masse A_i et A_{i+1} s'écrit dans une excellente approximation

$$\Delta\nu_a(A_i, A_{i+1}) = K_a \frac{A_{i+1} - A_i}{A_i A_{i+1}} + E_a C(A_i, A_{i+1}) \quad (3).$$

Dans cette expression, K_a et E_a ne dépendent que des fonctions d'onde de l'atome pour les deux niveaux de la transition a et sont appelés respectivement parties électroniques des déplacements de masse et de volume. La quantité $C(A_i, A_{i+1})$ ne dépend que des propriétés nucléaires des isotopes considérés. Formons pour les transitions a et b les quantités $\zeta = \Delta\nu_a(A_i, A_{i+1}) \frac{A_i A_{i+1}}{A_{i+1} - A_i}$ et $\xi = \Delta\nu_b(A_i, A_{i+1}) \frac{A_i A_{i+1}}{A_{i+1} - A_i}$, liées par la relation linéaire $\zeta = \frac{E_a}{E_b} \xi + (K_a - \frac{E_a}{E_b} K_b)$. Dans un système de coordonnées (ζ, ξ) , la droite que définit cette relation peut être déterminée si des mesures sur trois isotopes[†] sont connues. La pente $\frac{E_a}{E_b}$ de cette droite (appelée parfois "droite de King") et son ordonnée à l'origine $K_a - \frac{E_a}{E_b} K_b$ représentent les seules quantités électroniques accessibles en toute rigueur à partir des mesures expérimentales.

Nous pouvons aller plus loin moyennant certaines approximations. En premier lieu, si nous considérons comme négligeable le déplacement de volume (cas des éléments très légers) ou celui de masse (cas des éléments très lourds), nous accédons respectivement aux quantités K_a et $\frac{E_a}{E_b} K_b$, à partir de deux isotopes seulement. En second lieu, si nous négligeons les effets de polarisation du noyau par les électrons très profonds, nous pouvons construire une droite en (ζ, ξ) où les ordonnées ζ sont déduites des déplacements isotopiques d'une transition optique a et les abscisses des

[†] Notons que des cas d'isotopes de nombre de masse impair semblent ne pas obéir à la relation qui est en tête de cet alinéa⁽⁴⁾.

déplacements de volume d'une transition X (faciles à extraire des déplacements mesurés). Dans ce cas, évidemment, $K_b = 0$ et nous accédons directement à K_a . Avec une approximation analogue, nous pouvons utiliser pareillement les déplacements de volume mesurés dans les atomes mésiques, atomes où un méson μ^- s'est introduit dans le cortège électronique.

Telles sont les voies expérimentales d'accès aux parties électroniques des déplacements isotopiques de masse et de volume. Le présent travail est une contribution à l'étude théorique de ces quantités. Dans l'exposé qui suit, nous commençons par rappeler l'état actuel des connaissances, à la fois du point de vue expérimental et du point de vue théorique (chapitre I). Nous étudions ensuite ce que peut apporter une interprétation paramétrique des déplacements isotopiques mesurés, interprétation pour laquelle il n'est pas nécessaire de séparer déplacement de masse et de volume (chapitre II). Nous avons besoin d'utiliser cette séparation aux deux chapitres suivants, où nous comparons les valeurs des deux parties calculées par la méthode de Hartree-Fock à leurs valeurs expérimentales. Dans le dernier chapitre sont étudiés les effets de la relativité, en particulier ceux sur le déplacement de masse.

- Remarques sur les notations et les conventions utilisées. -

De la valeur expérimentale du déplacement isotopique, on extrait généralement la partie appelée "effet de masse normal" ou "effet de Bohr". Il reste alors le "déplacement résiduel", somme de "l'effet de masse spécifique" (plus simplement "effet spécifique") et de l'"effet de volume". Toutes ces appellations conviennent aussi bien aux déplacements isotopiques des transitions, notés $\delta\sigma$ (éventuellement $\delta\sigma_{\text{rés.}}$, $\delta\sigma_{\text{spéc.}}$, etc), qu'à ceux des niveaux, notés δT ($\delta T_{\text{rés.}}$, etc). Enfin, nous utilisons parfois le "déplacement isotopique total d'un niveau" ("déplacement spécifique total" ou éventuellement "déplacement de volume total"), qui représente la différence entre les énergies totales de l'atome au niveau considéré pour les deux isotopes.

Nous avons choisi les conventions de signes les plus fréquemment utilisées dans la littérature :

- le déplacement isotopique d'une transition est positif si l'isotope le plus lourd correspond au plus grand nombre d'ondes; l'effet de masse normal est donc toujours positif

- le déplacement isotopique d'une transition est la différence $\delta T_i - \delta T_j$, où i et j sont respectivement les niveaux supérieur et inférieur.

Enfin tous les déplacements isotopiques qui apparaissent dans les différents tableaux sont exprimés en mK ($1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ K} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Dans un spectre donné, la constante additive arbitraire qu'il faut ajouter aux déplacements des niveaux (notée X par certains auteurs) est omise ; il est entendu que seules les valeurs relatives des déplacements des différents niveaux ont une signification.

- CHAPITRE I -

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIES ELEMENTAIRES

Dans le but de mettre en relief les aspects du problème du déplacement isotopique auxquels je me suis intéressé, je voudrais, dans ce chapitre, proposer d'abord une classification des types de résultats expérimentaux obtenus à ce jour.

Tout d'abord, il est bien connu que, pour les éléments légers, seul le déplacement de masse est essentiel, et que, pour les éléments lourds, seul l'est le déplacement de volume. A la lumière de l'interprétation des mesures de ces dernières années, cet aspect d'ensemble peut être précisé. La limite supérieure de la zone des "éléments légers" peut être fixée vers $Z = 30$, c'est-à-dire à la fin de la première série de métaux de transition, encore appelée "série 3d"; en effet, dans un certain nombre de transitions des spectres de cette série, le déplacement isotopique de volume l'emporte déjà sur celui de masse. Nous choisissons de placer la limite inférieure de la zone des "éléments lourds" vers $Z = 58$, c'est-à-dire au début de la série 4f. Nous tirons ainsi profit de la brusque augmentation de l'effet de volume après le nombre de neutrons magique $N = 82$; en effet, les déplacements isotopiques du néodyme⁽⁵⁾ et de la paire $Ce^{140} - Ce^{142}$ ⁽⁶⁾ dépassent d'un ordre de grandeur ceux du xénon⁽⁷⁾, du baryum⁽⁸⁾ et des paires $Ce^{136} - Ce^{138}$ et $Ce^{138} - Ce^{140}$ ⁽⁹⁾, phénomène très frappant. En conclusion, il est bien entendu que les limites que nous venons de fixer et qui séparent les trois groupes des éléments légers, moyens et lourds schématisent arbitrairement la complexité et la continuité du phénomène du déplacement isotopique d'un bout à l'autre du tableau de Mendeleev.

A. CLASSIFICATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Pour tâcher d'en retrouver les traces dans la masse des mesures expérimentales de déplacement isotopique, rappelons d'abord très brièvement les lois élémentaires auxquelles mène la théorie. Nous reviendrons plus en détail sur ces lois au paragraphe B.

La dépendance angulaire du déplacement spécifique Σ ressemble à celle de l'énergie électrostatique : dans le modèle du champ central, Σ a la même valeur moyenne pour tous les niveaux d'un terme Russell-Saunders donné. Mieux, si la configuration étudiée ne contient pas au moins deux sous-couches incomplètes dont les nombres orbitaux l diffèrent de 1, Σ a la même valeur moyenne pour toute la configuration (exemples pratiques : l^n , ss' , $d^n s$, $f^n s$, $p^n p'$, $p^n f$, $d^n ss'$, ...). La première loi n'a tout son intérêt que si le couplage Russell-Saunders est une bonne approximation et la seconde que si le mélange entre configurations est faible.

La partie électronique du déplacement de volume V est encore plus simple : la faible contribution des sous-couches incomplètes d'électrons p étant négligée, le déplacement de volume a la même valeur pour tous les niveaux d'une configuration pure, c'est-à-dire non mélangée à d'autres.

En conséquence de ces lois élémentaires, nous proposons de distinguer trois groupes de configurations, à savoir les configurations simples des éléments légers, celles des éléments lourds et les configurations complexes.

1. Configurations simples des éléments légers.

Dans les spectres des éléments légers, d'une part le déplacement de masse est prépondérant, d'autre part le couplage Russell-Saunders est souvent une bonne approximation. Du fait du petit nombre de mesures disponibles, on connaît peu de confirmations expérimentales des lois énoncées plus haut, mais nous pouvons en citer trois.

a/ Néon I ODINTSOV(¹⁰) a mesuré avec grande précision (environ 0,2 mK) les déplacements isotopiques de tous les niveaux des configurations $2p^5 3s$ et $2p^5 3p$ (tableau 1).

- Tableau 1 -

Déplacements spécifiques mesurés dans Ne I(¹⁰)

Niveau (notation de Paschen)		$\delta T_{\text{spéc.}}$ pour Ne ²⁰ - Ne ²²
$2p^5 3s$	$1s_5$	- 15,2
	$1s_4$	- 16,7
	$1s_3$	- 14,3
	$1s_2$	- 37,3
$2p^5 3p$	$2p_{10}$	3,2
	$2p_9$	0,1
	$2p_8$	- 0,1
	$2p_7$	0,3
	$2p_6$	- 0,4
	$2p_5$	0,8
	$2p_4$	0
	$2p_3$	- 0,9
	$2p_2$	0,4
	$2p_1$	- 3,6

On constate que, conformément à la théorie,

- les déplacements spécifiques des trois niveaux 3P de $2p^5 3s$ sont pratiquement les mêmes (notons que le couplage dans cette configuration s'écarte peu de la limite Russell-Saunders⁽¹¹⁾).

- ceux des dix niveaux pairs sont aussi presque identiques ; plus exactement les écarts entre eux sont petits devant ceux entre leur moyenne et les déplacements de $2p^5 3s$ 3P et 1P .

b/ Magnésium I Les niveaux du multiplet 3P de la configuration $3s3p$ présentent le même déplacement spécifique⁽¹⁴⁾, qui est différent de celui du niveau 1P_1 , comme le montre le tableau 2 ; ce comportement suit bien les lois élémentaires.

- Tableau 2 -

Déplacements spécifiques mesurés dans Mg I^(12,13,14)

Niveau	$\delta T_{\text{spéc.}}$ pour Mg ²⁴ - Mg ²⁶
3P_0	47
3P_1	45
3P_2	47
1P_1	- 8

c/ Nickel I SCHROEDER et MACK⁽¹⁵⁾ ont mesuré avec une bonne précision (environ 4 mK) des déplacements isotopiques dans le spectre de Ni I. Le tableau 3 présente les valeurs obtenues pour sept niveaux des configurations paires, simples et peu mélangées.

- Tableau 3 -

Déplacements résiduels mesurés dans Ni I⁽¹⁵⁾

Niveau		$\delta T_{\text{rés.}}$ pour Ni ⁵⁸ -Ni ⁶⁴
$3d^8 4s^2$	3F_4	54
	3F_3	52
	3F_2	54
$3d^9 4s$	3D_3	224
	3D_2	224
	3D_1	224
	1D_2	225

Les déplacements, conformément à la théorie

- sont constants dans le terme 3F de $3d^8 4s^2$
- sont identiques dans les termes 3D et 1D de $3d^9 4s$.

d/ Autres spectres D'autres cas sont ceux de l'azote⁽¹⁶⁾, de l'argon⁽¹⁷⁾, etc, mais les mesures soit sont peu précises, soit concernent un nombre trop restreint de niveaux pour fournir un test utile des règles énoncées plus haut. Enfin, même dans les éléments très légers, on peut se trouver devant des situations compliquées. Ainsi, dans Mg I, les déplacements isotopiques des multiplets 3D et 1D de $3s3d$ devraient être identiques d'après les lois élémentaires ; en fait le mélange de $3s3d^1D$ avec $3p^2^1D$ modifie fortement son déplacement⁽¹⁸⁾.

2. Configurations simples des éléments lourds.

Il est évidemment encore plus difficile de trouver des spectres simples dans les éléments lourds. Il faut se limiter pratiquement aux cas des spectres d'arc du mercure et du plomb⁽¹⁹⁾. Rappelons que la loi élémentaire de l'effet de volume impose à tous les niveaux d'une configuration pure d'avoir le même déplacement, si la contribution des électrons p des sous-couches incomplètes est négligeable.

a/ Mercure I Le tableau 4 présente les valeurs des déplacements mesurés de certains niveaux profonds du mercure I.

- Tableau 4 -

Déplacements isotopiques mesurés dans Hg I⁽¹⁹⁾

Niveau		§T pour Hg ²⁰⁰ -Hg ²⁰²
6s ²	1S ₀	180
6s6p	3P ₀	2
	3P ₁	1
	3P ₂	0
	1P ₁	16
6s7s	3S ₁	31
	1S ₀	32
6s8s	3S ₁	21
	1S ₀	22

(suite du tableau 4)

Niveau		δT pour Hg ²⁰⁰ -Hg ²⁰²
6s9s	³ S ₁	18
	¹ S ₀	19

Les configurations nsn¹s vérifient la loi énoncée, mais elles ne comportent que deux niveaux chacune. Dans la configuration 6s6p, les niveaux ³P_{0,1,2} présentent des déplacements identiques nettement différents de celui du niveau ¹P₁, en contradiction avec les lois théoriques simples. Cette différence ne provient pas de l'effet isotopique de l'électron 6p (voir l'appendice 1).

b/ Plomb I Dans le plomb I les résultats expérimentaux sont plus riches. (voir le tableau 5).

- Tableau 5 -

Déplacements isotopiques mesurés dans Pb I(¹⁹)

Niveau		δT pour Pb ²⁰⁶ -Pb ²⁰⁸
6p ²	³ P ₀	2
	³ P ₁	1
	³ P ₂	4
	¹ D ₂	0
	¹ S ₀	4
6p7s	³ P ₀	85
	³ P ₁	85
	³ P ₂	87
	¹ P ₁	70

(suite du tableau 5)

Niveau		δT pour $Pb^{206}-Pb^{208}$
6p6d	3F_2	60
	3D_1	62
	3F_3	61

Les cinq niveaux de la configuration $6p^2$ présentent des déplacements identiques, de même que trois niveaux de $6p6d$. Dans la configuration $6p7s$, la situation, qui ressemble à celle de la configuration $6s6p$ du mercure I, est en fait plus compliquée. D'une part le couplage dans $6p7s$ est proche de la limite jj, d'autre part les deux niveaux les plus hauts, ($6p_{3/2} 7s_{1/2}$) $J = 1$ et 2 , sont situés au voisinage d'autres niveaux impairs, ce qui fait soupçonner un mélange de configurations appréciable.

c/ Autres spectres On peut essayer de trouver d'autres configurations simples dans les atomes lourds. Inutile de chercher parmi les spectres des séries 4f, 5d et 5f, qui sont complexes. Même un ensemble comme les configurations paires profondes du platine I, $(5d + 6s)^{10\dagger}$, qu'on pourrait croire aussi simple que l'ensemble analogue du nickel I cité plus haut, ne l'est pas parce que les mélanges de configurations dans la série $(5d + 6s)^n$ sont beaucoup plus prononcés que dans la série $(3d + 4s)^n$. Dans le spectre de Pb II(19), le cas des niveaux impairs est trivial, car tous présentent le même déplacement ; par contre les niveaux pairs du type $6s^2 n\ell$ sont profondément perturbés par la présence de la configuration $6s6p^2$. En conclusion c'est ici que font cruellement défaut des mesures dans des spectres III et IV, où les configurations sont toujours mieux séparées les unes des autres.

\dagger Autrement dit le groupe des configurations $5d^8 6s^2$, $5d^9 6s$ et $5d^{10}$.

3 . Autres configurations.

Il nous faut rejeter dans un dernier groupe

- les spectres complexes des éléments lourds, où les configurations comportent un nombre énorme de niveaux et sont en général fortement mélangées.

- les configurations mélangées des spectres d'éléments légers, en particulier celles proches du potentiel d'ionisation.

- les spectres des éléments moyens, où les études expérimentales sont peu étendues, du fait de la petitesse des déplacements isotopiques.

La grande majorité des niveaux mesurés appartiennent manifestement à ce groupe.

a/ Eléments lourds Ceux dont on entreprend l'étude le plus commodément semblent être les niveaux profonds des spectres complexes des atomes lourds. En effet les déplacements isotopiques des quelques niveaux les plus bas de chaque parité se groupent en général autour d'un nombre très réduit de valeurs. On attribue ces valeurs à des configurations électroniques déterminées et on en déduit les facteurs d'écran. Pour la majorité des autres niveaux accessibles à la mesure, les déplacements isotopiques s'éparpillent plus ou moins loin des valeurs caractéristiques des configurations. Dans les spectres très complexes, on parvient ainsi, pour des énergies moyennement élevées, à des déplacements isotopiques répartis quasi-uniformément sur un certain domaine de valeurs.

Un tel comportement est fréquent. A titre d'exemples typiques, nous donnons au tableau 6 les déplacements isotopiques des niveaux respectivement impairs et pairs les plus profonds mesurés récemment par René-Jean CHAMPEAU⁽²⁰⁾ dans Ce I et par Gilbert GLUCK⁽²¹⁾ dans Os I.

- Tableau 6 -

Déplacements mesurés dans Ce I et Os I

Ce ¹⁴⁰ - Ce ^{142,20}	Os ¹⁹⁰ - Os ^{192,21}
0 [caractéristique de 4f5d6s ²]	0 [caractéristique de 5d ⁶ 6s ²]
0	- 1
- 1	1
- 13	- 71 [caractéristique de 5d ⁷ 6s]
0	1
- 3	6
- 38	- 71
0	- 9
- 39	- 18
- 9	- 66
- 43	- 64
- 45	- 56
- 10	- 9
- 47 [caractéristique de 4f5d ² 6s]	- 64
.	.
.	.
.	.
E ↓	
(niveaux impairs)	(niveaux pairs)

Quand seulement deux configurations sont soupçonnées d'être à l'origine des niveaux considérés, les expérimentateurs ont l'habitude de leur affecter les déplacements isotopiques extrêmes mesurés, $\delta T_{\min.}$ et $\delta T_{\max.}$. Ensuite les niveaux sont attribués à l'une ou l'autre selon la position de leurs déplacements isotopiques par rapport à $(\delta T_{\min.} + \delta T_{\max.})/2$.

Cette façon de faire convient en général pour les éléments de la série 5d. En effet les niveaux pairs profonds relèvent des configurations $5d^n 6s^2$ et $5d^{n+1} 6s$, $5d^{n+2}$ n'intervenant que plus haut ; pour les niveaux impairs, $5d^n 6s 6p$ et $5d^{n-1} 6s^2 6p$ sont basses, $5d^{n+1} 6p$ étant plus élevée. Les spectres des deux séries de terres rares sont plus complexes. Parfois le terme de Hund de la configuration profonde $f^n s^2$ est bien isolé, par exemple pour $n = 6$ et 8 . Mais souvent plus de deux configurations interviennent dès le bas du spectre. Ainsi, dans le spectre de l'uranium I, la configuration paire la plus basse est $5f^4 7s^2$: son niveau 5I_6 (troisième quant à la hauteur) se situe très près des premiers niveaux de trois autres configurations paires, comme le montre le tableau 7.

- Tableau 7 -

Déplacements isotopiques mesurés dans U I(²²)

Niveau	Energie (en K)	δT pour $U^{235} - U^{238}$
$5f^2 6d^2 7s^2 \ ^5L_6$	11503	450
$5f^4 7s^2 \ ^5I_6$	12643	- 265
$5f^3 7s^2 7p \ ^5K_5$	13463	100
$5f^3 6d 7s 7p \ ^7M_6$	14644	- 380

b/ Eléments légers Dans les atomes légers, la situation est moins typique. Les configurations impaires de la série 3d pourraient présenter le même aspect que celles de la série 5d, mais elles ont été mesurées seulement dans le nickel (cas interprété au chapitre II) et le cuivre. Les nombreux déplacements isotopiques connus dans le spectre de Ne I(²³) correspondent malheureusement à des mesures anciennes : leur comparaison, pour les niveaux profonds, avec ceux d'ODINTSOV(¹⁰)

montre que leur précision est insuffisante. Nous nous bornons en définitive à donner dans le tableau 8 les valeurs pour les niveaux impairs du cuivre, mesurées par WAGNER⁽²⁴⁾ et ELBEL et FISCHER⁽²⁵⁾. Leur répartition est très particulière : les 17 niveaux mesurés de la configuration $3d^9 4s4p$ sont entremêlés avec les niveaux des configurations très simples $3d^{10} np$ (voir page suivante).

c/ Conclusion En conclusion, nous devons remarquer que cette classification des résultats expérimentaux, destinée à mettre en relief la partie électronique du déplacement isotopique, est extrêmement schématique. Nous pouvons aussi insister sur le fait que dans peu de configurations on dispose de valeurs expérimentales précises pour un assez grand nombre de niveaux. Les limitations expérimentales sont nombreuses. En effet

- les éléments de numéros atomiques impairs ont leurs raies compliquées par la structure hyperfine, ou éventuellement n'ont qu'un seul isotope stable.

- les raies des spectres ionisés une fois et surtout deux ou trois fois sont difficiles à obtenir avec une intensité suffisante sans élargissement excessif.

- les déplacements isotopiques des éléments moyens sont particulièrement petits.

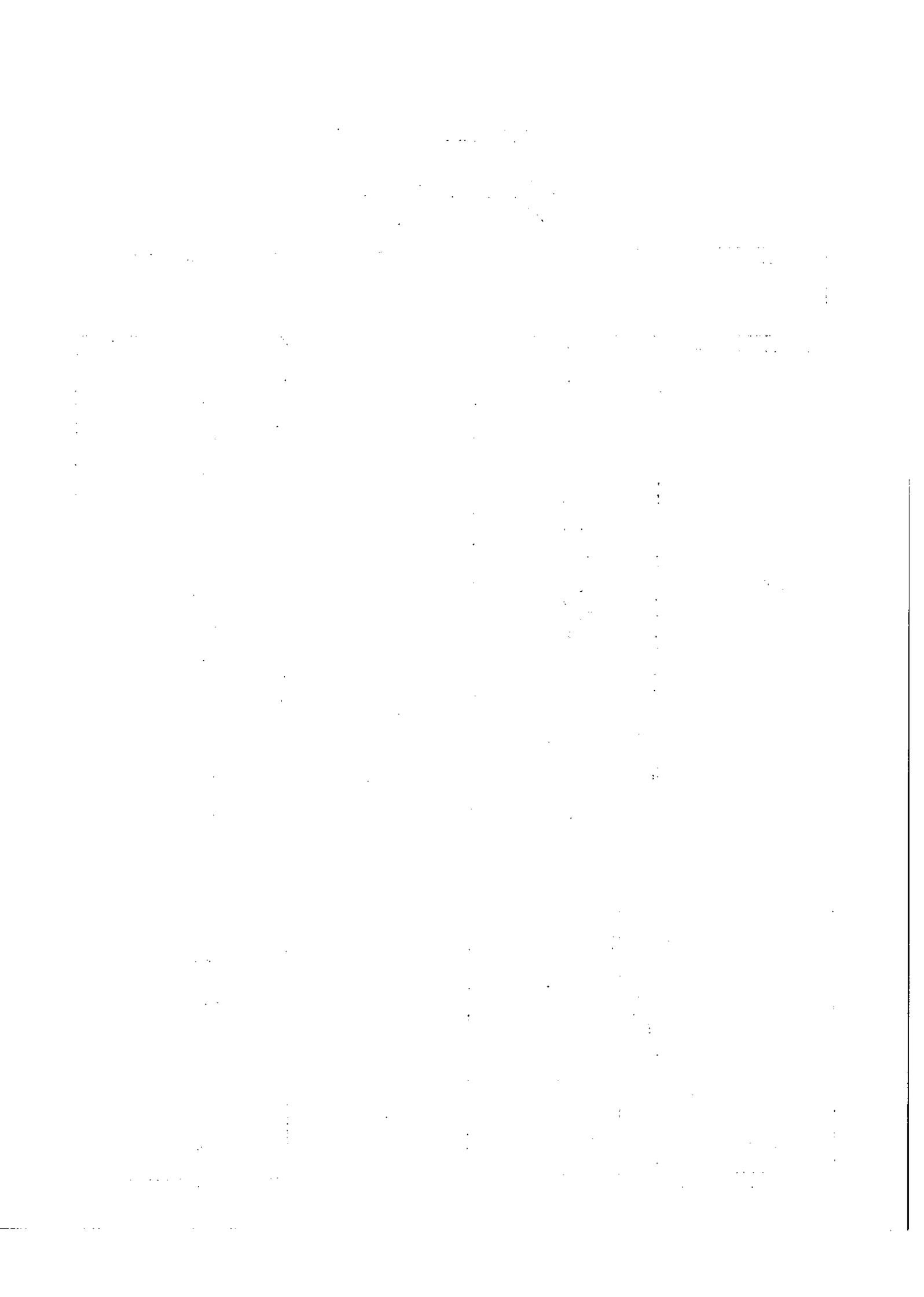
- pour les éléments légers, les raies qui violent la règle de sélection $\Delta S = 0$ sont souvent trop peu intenses, ce qui empêche de lier les uns aux autres les termes de spins différents.

Cependant, dans la mesure où les déplacements isotopiques d'atomes ionisés deux ou trois fois sont généralement plus faciles à interpréter théoriquement, la tentative récente d'EDWIN et KING⁽²⁶⁾ renouvelle peut-être leur intérêt.

T A B L E A U 8

DEPLACEMENTS RESIDUELS
MESURES DANS Cu I (²⁴, ²⁵)

niveau		énergie(enK)	$\delta T_{rés.}$ pour Cu ⁶³ - Cu ⁶⁵	
3d ⁹ 4s4p		⁴ P _{3/2}	40114	-30
		⁴ P _{1/2}	40944	-34
		⁴ F _{7/2}	41153	-40
		⁴ F _{5/2}	41563	-38
		⁴ D _{7/2}	43514	-38
	z	² F _{5/2}	43726	-38
		⁴ D _{5/2}	44406	-41
		⁴ D _{3/2}	44544	-41
		⁴ D _{1/2}	44916	-34
	z	² F _{7/2}	44963	-38
	z	² P _{3/2}	45879	-34
	z	² D _{3/2}	46173	-30
	z	² D _{5/2}	46598	-39
	3d ¹⁰ 5p		² P _{1/2}	49383
		² P _{3/2}	49383	14
3d ¹⁰ 6p		² P _{3/2}	54784	7
		² P _{1/2}	55028	19
3d ⁹ 4s4p	y	² F _{7/2}	56030	-39
	y	² P _{3/2}	56344	-21
	y	² D _{5/2}	56651	-48
3d ¹⁰ 7p		² P _{1/2}	57419	-3
3d ⁹ 4s4p	y	² F _{5/2}	58119	-33



B. PROGRES DANS LE DOMAINE THEORIQUE -

HUGHES et ECKART⁽²⁷⁾ ont publié en 1930 le premier travail théorique sur le déplacement isotopique de masse d'atomes et d'ions à plus d'un électron, où la théorie simple de Bohr est insuffisante. Par ailleurs, les premiers traitements intéressants du déplacement isotopique de volume sont venus indépendamment en 1932 de RACAH⁽²⁸⁾ et de ROSENTHAL et BREIT⁽²⁹⁾.

Depuis des dates aussi lointaines, évidemment, un très grand nombre d'études théoriques sont parues sur ces deux sujets. Pour pouvoir indiquer les progrès apportés par ces dernières, considérons d'abord les théories élémentaires du déplacement isotopique spécifique de masse et du déplacement isotopique de volume.

1. Théories élémentaires.

a/ Déplacement de masse

Le déplacement de masse tire son origine du fait que le noyau n'est pas exactement le centre de masse de l'atome et apporte donc à l'hamiltonien un terme d'énergie cinétique. En supposant l'atome libre, on peut séparer le mouvement de son centre de masse du mouvement des particules autour de ce centre de masse. C'est ainsi qu'apparaît l'hamiltonien perturbateur de déplacement isotopique de masse $\left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i\right)^2 / 2M$, où \vec{p}_i est la quantité de mouvement de l'électron i et M la masse du noyau. On peut écrire

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

Des deux termes de cette dernière expression, le premier est appelé effet de masse "normal", ou "de Bohr" - c'est le seul présent dans les systèmes hydrogénoïdes - et le second effet de masse "spécifique".

a/ 1. Effet de masse normal L'effet de masse normal est, dans une première approximation, trivial. Considérons l'hamiltonien atomique le plus simple avec noyau infiniment lourd (en unités C.G.S.)

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_i (\vec{p}_i)^2 - Ze^2 \sum_i \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{r_i} + e^2 \left[\sum_i \frac{-Z}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right]$$

Nous excluons de H_0 , en particulier, tout potentiel d'interaction magnétique.

L'addition du terme d'effet de masse normal \mathcal{N} revient à remplacer la masse m de l'électron par la "masse réduite" telle que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$.

Or l'énergie propre exacte E d'un niveau quelconque de H_0 est multiple de $\frac{me^4}{\hbar^2}$; en effet cette quantité est la seule homogène à une énergie qu'on puisse former à partir des constantes dimensionnées $\frac{\hbar^2}{m}$ et e^2 intervenant

dans H_0 . Par conséquent, la solution exacte de l'hamiltonien $H_0 + \mathcal{N}$

correspond à l'énergie $E \frac{\mu}{m}$. On en déduit facilement que si l'énergie expérimentale du niveau est E_{exp} , son déplacement isotopique normal

pour l'isotope considéré est :

$$\delta T_n = - \frac{m}{M} E_{\text{exp}}$$

a/ 2. Effet de masse spécifique Le calcul de l'effet de masse spécifique est un problème plus difficile. Pour le cas des atomes à plus de deux électrons, l'exposé classique le plus commode est celui de VINTI⁽¹⁸⁾.

Nous allons en rappeler les grandes lignes, ce qui nous permettra d'introduire les notations que nous utiliserons systématiquement par la suite.

L'hamiltonien intéressant est

$$\mathcal{V} = \frac{1}{M} \sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$$

Il commute avec les opérateurs de moment angulaire de l'atome

S_z , $(\vec{S})^2$, L_z , $(\vec{L})^2$, J_z et $(\vec{J})^2$. Ses éléments de matrice sont donc diagonaux par rapport à M_S , S , M_L , L , M_J et J et ne dépendent pas des valeurs des nombres quantiques de projection M_S , M_L et M_J , donc pas non plus de J .

On adopte pour l'atome à N électrons une fonction d'onde du type configurationnel, par exemple une fonction d'onde construite à partir de l'hypothèse

du champ central qui est la base de l'exposé célèbre de CONDON et SHORTLEY⁽³⁰⁾. On trouve immédiatement que les éléments de matrice des projections p_x , p_y et p_z entre deux fonctions monoélectroniques $R(n, \ell) Y_{\ell, m}^\dagger$ et $R(n', \ell') Y_{\ell', m'}$ ($\ell \geq \ell'$) sont nuls si $\ell' \neq \ell - 1$. Dans le cas contraire, ils s'expriment en fonction de l'intégrale

$$J(n, \ell; n', \ell - 1) = \int_0^\infty R(n, \ell) \left[\frac{dR(n', \ell - 1)}{dr} - \frac{\ell - 1}{r} R(n', \ell - 1) \right] r^2 dr,$$

qui est considérée comme un nombre pur, l'unité de longueur étant le "rayon de Bohr" $a_0 = \frac{\hbar^2}{2 m_e}$. Si l'on veut enfin trouver la valeur moyenne $\overline{\sigma}$ de σ pour un terme Russell-Saunders SL d'une configuration donnée, la règle "des sommes diagonales" de Slater suffit dans les cas où la configuration ne comporte qu'un seul terme des nombres quantiques S et L en question : elle permet de trouver les coefficients numériques du développement de $\overline{\sigma}$ sur les carrés $J^2(n, \ell; n', \ell - 1)$, qui seuls interviennent. VINTI écrit $\overline{\sigma} = -2 \frac{m}{M} \text{Ry } k$, où Ry représente 1 Rydberg et où k est un nombre pur. A titre d'exemple, pour le terme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ S de Mg I, $k = 2 \sum_{n=1}^3 J^2(2p, ns)$. On constate sur cet exemple une propriété très importante : les couches complètes apportent une contribution au déplacement spécifique de masse total de l'atome.

Pour passer de telles expressions littérales de $\overline{\sigma}$ à des valeurs numériques, il faut disposer des fonctions radiales $R(n, \ell)$. Ces fonctions peuvent être les solutions d'un champ central donné, mais aussi par exemple des solutions de la méthode classique de Hartree-Fock, qui sont du type configurationnel. Au fil des années, les méthodes pour obtenir ces

† $R(n, \ell)$ est vraiment ici la fonction radiale proprement dite de l'électron, normalisée par la condition $\int_0^\infty [R(n, \ell)]^2 r^2 dr = 1$. D'autre part la partie de spin est laissée de côté, car son intervention dans le calcul est triviale : si les deux fonctions monoélectroniques données sont accompagnées de la même fonction de spin, la valeur de l'intégrale sur le spin est 1, mais elle est 0 si les deux fonctions sont différentes (comportement identique à celui des intégrales de Slater d'échange).

fonctions radiales se sont perfectionnées, en particulier grâce à l'utilisation des ordinateurs. Les évaluations de déplacements isotopiques spécifiques ont profité de ces améliorations, ce qui explique la majeure partie des articles théoriques sur le sujet.

b/ Déplacement de volume Le déplacement de volume tire son origine du fait que le potentiel électrique auquel le noyau soumet l'électron n'est pas coulombien dans tout l'espace. Il tire sa complexité non seulement du fait que les distributions de charge nucléaires sont mal connues, mais aussi de la nécessité de considérer l'électron comme relativiste dans la région de l'espace - l'intérieur et la proximité immédiate du noyau - manifestement la plus importante pour le phénomène.

Pratiquement, on considère toujours un seul électron dans le potentiel du noyau. Dans les traitements élémentaires⁽²⁹⁾ on commence par faire une hypothèse simple sur la façon dont est répartie la charge nucléaire. On intègre alors l'équation de Dirac pour l'électron relativiste dans le potentiel résultant. Il n'est pas raisonnable de continuer à supposer l'électron seul jusqu'à de grandes distances r du noyau. On cherche donc à obtenir le raccordement, à une valeur de r faible, entre la fonction relativiste obtenue par l'intégration et la fonction non relativiste que donnerait une méthode quelconque convenant à l'atome à N électrons.

En fin de compte, même dans les théories les plus élaborées, le déplacement de volume de l'électron ns , c'est-à-dire la modification apportée à son énergie du fait de la dimension finie du noyau A , s'écrit au premier ordre de perturbation

$$\bar{\nu} = \alpha(A) \left| \psi_{ns}(0) \right|^2$$

où $\alpha(A)$ ne contient que des quantités nucléaires et des constantes universelles et où $\psi_{ns}(0)$ est la valeur de la fonction monoélectronique non relativiste $R(ns)Y_{00}$ de l'électron en $r = 0$.

Pour un électron $n\ell$ ($\ell \neq 0$), on peut écrire

$$\bar{v} = \beta(\ell, j, A) \delta_{n\ell} \quad , \text{ où}$$

- $\beta(\ell, j, A)$ est du type de $\alpha(A)$, à la dépendance en ℓ et j près ; de plus, $\beta(\ell, \ell + \frac{1}{2}, A) \ll \beta(\ell, \ell - \frac{1}{2}, A)$.

- $\delta_{n\ell}$ est l'écart de structure fine entre les niveaux $j = \ell \pm 1/2$ correspondant à l'électron $n\ell$.

Les formes de ces expressions du déplacement de volume mettent en relief les seules quantités électroniques nécessaires au calcul.

Les parties nucléaires du déplacement isotopique de volume ne nous intéresseront pratiquement pas par la suite. Pour terminer, rappelons que le déplacement isotopique de volume est une fonction rapidement décroissante de ℓ et j , au point que généralement on tient seulement compte des effets des électrons s .

2. Bibliographie abrégée.

Nous pouvons maintenant passer rapidement en revue les articles théoriques parus sur les deux sujets qui nous intéressent.

a/ Déplacement de masse Outre ceux de HUGHES et ECKART⁽²⁷⁾ et de VINTI⁽¹⁸⁾ déjà cités, les articles de fond sur le déplacement de masse sont peu nombreux. Nous pouvons en distinguer trois, malheureusement sans lien entre eux.

VINTI⁽⁷²⁾ a proposé en 1940 une autre expression pour le calcul du déplacement de masse total,

$$\overline{\mathcal{P}} + \bar{v} = Z \frac{me^2}{2M} \sum_{i,j} \overline{\vec{r}_i \cdot \frac{\vec{r}_j}{r_j^3}} \quad , \text{ où } Z \text{ est le numéro atomique de l'atome et où il faut calculer la valeur moyenne d'un opérateur nouveau.}$$

Cette expression doit donner le même résultat que le calcul élémentaire vu plus haut si la fonction d'onde électronique utilisée est la solution exacte de l'hamiltonien simplifié H_0 écrit en B.1 a.

STONE (¹¹), dans son article de 1959, apporte une simplification capitale au calcul des coefficients angulaires des intégrales radiales de déplacement spécifique. Il montre que, en schéma configurationnel, le coefficient dans $\overline{\sigma}$ du produit $J(n, \ell ; n'', \ell - 1) J(n', \ell' ; n''', \ell' - 1)$ est proportionnel à celui de l'intégrale de Slater $R^1(n\ell n' \ell', n'' \ell - 1 n''' \ell' - 1)$ dans l'énergie du niveau considéré. Dans le même article, il donne les principes et les résultats de l'interprétation paramétrique du déplacement de masse en couplage intermédiaire dans les configurations $np^5 \overline{n+1s}$ des gaz rares.

Enfin c'est à nouveau STONE (^{31, 32}) qui détermine vers 1962 les opérateurs traduisant l'effet de la relativité sur le déplacement de masse.

Les articles qui présentent des évaluations numériques du déplacement de masse à partir de fonctions d'onde plus ou moins élaborées sont nombreux. Le problème des atomes à deux électrons à été beaucoup étudié(^{27, 33-36}). En un certain sens, les travaux de PEKERIS(^{37, 38}) résolvent définitivement la question pour les termes S et P les plus bas de He I. D'autres calculs concernent les atomes de lithium(^{27, 39}), de bore(⁴⁰⁻⁴²) de carbone et d'oxygène(⁴³⁻⁴⁵), de néon(⁴⁶), de magnésium(¹⁸) et quelques atomes plus lourds(⁴⁷).

Malgré tout, la situation était telle en 1962 que KUHN pouvait conclure à la page 367 de son livre célèbre(⁴⁸) "Malheureusement aucune règle simple ne semble exister qui permettrait des estimations même les plus grossières de la grandeur du déplacement spécifique dans les éléments à plusieurs électrons".

b/ Déplacement de volume Les articles de fond abondent sur le problème du déplacement de volume, du fait de sa complexité. Nous laissons volontairement de côté la longue liste de ceux qui généralisent les traitements de RACAH(²⁸) et de ROSENTHAL et BREIT(²⁹) quant à leur partie nucléaire. Dans certains de ces travaux, les auteurs cherchent à mener

aussi loin que possible la théorie de l'électron seul dans le potentiel du noyau sans faire d'hypothèses sur la répartition de charge nucléaire. Dans d'autres ils évaluent les effets de propriétés du noyau plus fines que son simple volume, comme sa déformation⁽⁴⁹⁾ et sa compressibilité⁽⁵⁰⁾. BREIT⁽⁵¹⁾, IONESCO-PALLAS⁽⁵²⁾ et STACEY⁽⁵³⁾, entre autres, ont publié des revues partielles de ce vaste sujet.

b/ 1. Effets d'écran Nous intéressent ici des articles qui généralisent le problème du déplacement isotopique à l'atome à N électrons. Une façon d'aborder cette généralisation consiste à utiliser la notion phénoménologique des "effets d'écran". Prenons comme exemple les configurations ns^2 et $nsn's(n' > n)$ d'un alcalino-terreux. La contribution au déplacement isotopique de volume de la paire ns^2 est nettement inférieure au double de celle de l'électron ns de l'autre configuration. En effet les deux électrons ns se font plus fortement écran l'un à l'autre que l'électron $n's$ à l'électron ns , ce qui réduit d'autant la quantité $|\Psi_{ns}(0)|^2$. A côté de cet effet d'écran entre électrons optiques, il faut considérer aussi les effets d'écran de ces électrons optiques sur ceux des sous-couches internes complètes⁽⁵⁴⁾.

L'existence de ces effets d'écran a été décelée très tôt⁽⁵⁵⁾; BRIX et KOPFERMANN⁽⁵⁶⁾ ont systématisé plus tard leur utilisation phénoménologique dans les spectres complexes. Enfin CRAWFORD et SCHAWLOW⁽⁵⁷⁾ puis HUMBACH⁽⁵⁸⁾ ont tenté d'en calculer certains a priori.

b/ 2. Effets différenciant les niveaux d'une même configuration.

Les effets d'écran ne concernent que les déplacements isotopiques de volume des configurations considérées dans leur ensemble. Or, dans les atomes lourds, nous avons vu qu'on observe souvent des déplacements isotopiques différents pour divers niveaux d'une même configuration. Ce phénomène est attribué de façon générale au mélange de configurations^(59,60,19) et peut aussi être vu sous l'aspect variationnel⁽⁶¹⁾. Aucune étude théorique n'en a été faite sur des ensembles à beaucoup de niveaux.

A la fin de cette bibliographie abrégée des études théoriques sur la partie électronique du déplacement isotopique, précisons qu'à très peu d'exceptions près elle a été arrêtée à 1963 ; les articles intéressants postérieurs à cette date sont commentés au cours des chapitres suivants.

C. POSSIBILITES D'ETUDES -

De la classification des résultats expérimentaux, nous déduisons que l'étude théorique des configurations simples et celle des configurations complexes se distinguent nettement. Dans le premier type d'étude, il s'agit en général moins de comparer entre eux les déplacements des termes Russell-Saunders que d'en obtenir des évaluations directes. Pour l'étude des configurations complexes, il faut d'abord chercher à trouver quelle loi gouverne la répartition apparemment erratique des déplacements des niveaux eux-mêmes.

1. Utilisation de la méthode de Hartree-Fock.

La méthode de Hartree-Fock, d'origine ancienne⁽⁶²⁾, a connu ces dernières années un grand développement, par suite de la mise au point de programmes de calcul utilisant les nouveaux ordinateurs de grande puissance. Cette méthode est bien adaptée au calcul des propriétés atomiques dans les cas où le couplage Russell-Saunders est une bonne approximation. Elle est réaliste plutôt que nominaliste⁽⁶³⁾, en ce sens qu'on peut l'utiliser sans connaître aucune donnée expérimentale. Elle fait partie de l'ensemble des méthodes "a priori" (en anglais : "ab initio").

Nous avons cherché à exploiter cette méthode à la fois dans l'étude du déplacement de masse et de celui de volume. NICKLAS et TREANOR⁽⁴⁵⁾ l'avaient déjà utilisée pour le déplacement de masse du carbone et de l'oxygène, en 1958 (à l'aide d'un ordinateur à 72 mémoires !). Peu d'idées générales sur les ordres de grandeur étaient connues ; nous avons donc en

particulier tâché de nous intéresser à des atomes situés dans les diverses zones du tableau de Mendeleev. Sur le problème du déplacement de volume, WILSON⁽⁶⁴⁾ a publié récemment un article qui montre déjà que la méthode de Hartree-Fock permet d'interpréter un certain nombre de facteurs d'écran dans les spectres du platine, du mercure, du thallium et du plutonium.

2 . Effets relativistes.

Au sujet des facteurs d'écran une question se pose. Puisque le déplacement de volume n'est grand que dans les spectres d'atomes lourds, cela a-t-il un sens d'utiliser des fonctions de Hartree-Fock non relativistes ? La même question vaut pour les évaluations de déplacement spécifique dans les mêmes atomes.

On ne peut pas encore calculer les fonctions de Hartree-Fock complètement relativistes pour un terme Russell-Saunders quelconque, mais plusieurs programmes pour leur évaluation sont en cours d'élaboration dans le monde. Pour le déplacement de masse, nous avons utilisé le formalisme de STONE⁽³²⁾. Pour le déplacement de volume, la question est compliquée et sera discutée plus loin.

3 . Etude paramétrique.

Passons maintenant à l'interprétation des déplacements isotopiques des niveaux des spectres complexes. Comme on sait, la méthode paramétrique classique^(30, 65, 66) permet d'arriver à des résultats de haute précision dans l'interprétation des énergies de ces niveaux, ainsi que de leurs structures hyperfines. Les méthodes a priori n'en sont pas encore là, mais la tentative récente de Marcel KLAPISCH⁽⁶⁷⁾ est un progrès important dans ce sens. La méthode paramétrique tire évidemment son avantage du fait qu'elle est à moitié nominaliste.

STONE⁽¹¹⁾, déjà cité, a réalisé l'étude paramétrique des déplacements isotopiques des configurations $np^{5n+1}s$ des gaz rares, qui contiennent chacune 4 niveaux. Nous avons entrepris le même genre de travail dans des configurations complexes et mélangées, dont l'étude paramétrique doit être à priori plus significative.

Nous venons de proposer des thèmes d'étude intéressants dans l'ordre où nous avons classé les résultats expérimentaux : interprétation a priori des spectres simples des éléments légers et des éléments lourds, puis interprétation paramétrique des spectres complexes. Pour l'exposé, nous allons commencer par l'interprétation paramétrique, qui est plus dans la ligne des travaux théoriques réalisés jusqu'ici au Laboratoire Aimé Cotton.

- CHAPITRE II -

ETUDE PARAMETRIQUE

A. PRINCIPE -

1 . Généralités.

Pour l'étude des énergies, la méthode paramétrique est classique en Spectroscopie Atomique⁽³⁰⁾. Elle repose sur l'hypothèse du champ central proposée par SLATER en 1929. Elle permet de développer la fonction d'onde Ψ d'un niveau sur une base de fonctions du type configurationnel et par là-même sur un ensemble de déterminants de Slater. Ce résultat s'obtient par diagonalisation de l'hamiltonien électronique H (habituellement limité à l'interaction électrostatique et à celle de spin-orbite). La méthode est paramétrique en ce sens que les intégrales radiales nécessaires pour la diagonalisation ne sont pas calculées à l'avance, mais ajustées de façon que les valeurs propres de H reproduisent au mieux les énergies expérimentales. Les intégrales radiales sont donc des "paramètres" ajustables. Quant aux parties angulaires des éléments de matrice de H, les méthodes de RACAH⁽⁶⁸⁾ sont très bien adaptées à leur calcul direct.

Les fonctions du type configurationnel utilisées relèvent d'une ou de plusieurs configurations. Dans le premier cas, on dit qu'on fait l'étude du "couplage intermédiaire" de la configuration au lieu d'en rester à l'hypothèse simple d'un couplage extrême (Russell-Saunders, jj, etc...). Dans le second cas, on parle d'une fonction d'onde "en mélange de configurations".

Outre qu'elle permet l'interprétation des énergies des niveaux (valeurs propres de H), la méthode paramétrique fournit leurs fonctions d'onde (vecteurs propres de H). En fait elle fournit seulement la partie

angulaire des fonctions d'onde, sans apporter d'information utilisable sur les fonctions radiales $R(n, l)$ [†]. Donc, si l'on veut interpréter à partir de ces résultats d'autres quantités atomiques, on doit utiliser - sauf pour les facteurs de Landé - certaines intégrales radiales, nouveaux "paramètres" qu'on ajuste pour reproduire au mieux les mesures expérimentales.

Cette méthode, qu'on peut appeler doublement paramétrique, a été souvent appliquée à l'étude des structures hyperfines^(69, 70) et des probabilités de transition⁽⁷¹⁾. Nous essayons dans ce chapitre de trouver si elle peut servir aussi dans le problème du déplacement isotopique.

Pour terminer ces préliminaires, rappelons les quelques résultats obtenus dans ce domaine par d'autres auteurs. Nous avons déjà dit que STONE⁽¹¹⁾ a réalisé l'étude paramétrique des configurations $np^5 \overline{n+1}s$ des gaz rares, en considérant seulement l'effet spécifique. ELBEL et FISCHER⁽²⁵⁾, étudiant le déplacement spécifique des niveaux impairs du cuivre, ont montré que dans ce cas le mélange de configurations se traduit à peu de chose près par la loi de partage $\delta T_k = \alpha_k^2 \delta T_1 + \beta_k^2 \delta T_2$ (α_k^2 et β_k^2 pourcentages d'appartenance du niveau k aux configurations 1 et 2, vérifiant $\alpha_k^2 + \beta_k^2 = 1$). Enfin, pour l'effet de volume, BRIX et LINDENBERGER⁽⁶⁰⁾ avaient déjà obtenu une vérification de la même loi sur un niveau de Gd II. A notre connaissance voila les trois seuls exemples disponibles, si l'on excepte des remarques sur l'existence d'une règle des sommes - loi moins précise - en cas de mélange de configurations^(59, 19). Mais déjà des deux derniers exemples on voit sortir l'idée que les pourcentages d'appartenance aux configurations jouent, en cas de mélange, un rôle essentiel.

† C'est sur ce point que la méthode de Marcel KLAPISCH⁽⁶⁷⁾, paramétrique elle aussi, apporte un progrès appréciable, en fournissant des fonctions radiales.

2. Paramètres de déplacement isotopique.

Il nous faut d'abord préciser quels paramètres utiliser dans la seconde étape de la méthode, c'est-à-dire dans l'interprétation finale des déplacements isotopiques.

a/ Déplacement spécifique

Nous avons déjà donné page 22

le principe établi par STONE pour le calcul des éléments de matrice du déplacement spécifique. Comme nous aurons besoin de l'expression de $\overline{\mathcal{V}}$ en interaction de configurations, explicitons en toute généralité la correspondance entre les éléments de matrice de \mathcal{V} et ceux de l'interaction électrostatique $Q = \sum_{i>j=1}^N e^2/r_{ij}$.

Considérons le développement littéral de l'énergie électrostatique E_k du niveau k ; il peut contenir en particulier des termes de la forme

$$t = \alpha_k R^1(n\ell \ n'\ell', \ n''\ell-1 \ n'''\ell'-1),$$

le coefficient numérique α_k provenant de la partie angulaire du calcul de E_k . L'expression littérale complète du déplacement spécifique \mathcal{V}_k du niveau k est simplement la somme des termes

$$t' = \alpha_k \frac{2m}{M} Ry J(n, \ell ; n'', \ell-1) J(n', \ell' ; n''', \ell'-1) (-1)^x$$

correspondant chacun à l'un des termes t. La seule quantité non encore définie, x, a la valeur $1/2(\ell_a + \ell_b - \ell_c - \ell_d)$, si le terme t provient de l'interaction électrostatique entre des groupes biélectroniques $\ell_a \ell_b$ et $\ell_c \ell_d$.

Donnons une idée de l'origine du facteur $(-1)^x$. On sait que l'intégrale de Slater

$$R^1(n_\alpha \ell_\alpha \ n_\beta \ell_\beta, \ n_\gamma \ell_\gamma \ n_\delta \ell_\delta) = e^2 \int \int_{r_1, r_2=0}^{\infty} R_{n_\alpha \ell_\alpha}(r_1) R_{n_\beta \ell_\beta}(r_2) \frac{r_1}{r_2} R_{n_\gamma \ell_\gamma}(r_1) R_{n_\delta \ell_\delta}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

peut aussi bien s'écrire, par exemple, $R^1(n_\alpha l_\alpha, n_s l_s, n_p l_p, n_\beta l_\beta)$.
 Par contre la notation $J(n, l; n'', l'-1) J(n', l'; n''', l'-1)$ n'est pas ambiguë. Ceci oblige à préciser de quelles paires d'électrons provient l'intégrale R^1 . Evidemment, $x = 0$ si la fonction d'onde du niveau k est monoconfigurationnelle, c'est-à-dire bâtie sur une seule configuration électronique. A titre d'exemple, nous comparons dans le tableau 9 deux éléments de matrice de Q et ceux de ∇ correspondants, pour mettre en relief l'influence de x .

- Tableau 9 -

Comparaison entre deux éléments de matrice de Q et ceux de ∇
 (en unités atomiques)

Opérateur Elément de matrice	$Q = \frac{e^2}{r_{12}}$	$\nabla = \frac{1}{M} \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$
Diagonal pour $sp^3 P$	$-\frac{1}{3} G^1(s, p)^\dagger$	$-\frac{1}{3} \frac{m}{M} J^2(p, s)$
Non-diagonal entre $s^2 1S$ et $p^2 1S$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} G^1(s, p)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{m}{M} J^2(p, s)$

† Partie d'échange seulement.

En conclusion, nous remarquons que le problème de l'évaluation des éléments de matrice de ∇ disparaît, grâce à la correspondance utilisée. En effet, pour entreprendre l'étude paramétrique des énergies, qui est une étape nécessaire, il faut connaître les éléments de matrice de Q : on connaît du même coup ceux de ∇ .

b/ Déplacement de volume

Pour le déplacement de volume d'un électron s seul en présence du noyau, nous avons déjà donné la formule $\bar{v} = \alpha(A) |\Psi_{ns}(0)|^2$. Cette expression, à laquelle aboutissent

tous les traitements réalistes existants, peut aussi être envisagée à posteriori phénoménologiquement. Autrement dit, nous considérons \bar{v}

comme la valeur moyenne d'un "opérateur effectif" $v = \alpha(A) \delta(\vec{r}_s)$, $\delta(\vec{r}_s)$ étant la distribution bien connue qui vérifie $\int_{\text{espace}} f^*(\vec{r}) \delta(\vec{r}) f(\vec{r}) d\tau = |f(0)|^2$.

Dans le cas des atomes complexes, où chaque électron s n'est plus isolé, on peut penser que cette formule est généralisable en $v = \alpha(A) \sum_i \delta(\vec{r}_i)$, pour la partie due aux électrons s. Aucune étude d'une telle généralisation n'est connue, mais on peut remarquer que, dans la région de l'espace importante pour le déplacement de volume, l'action du noyau sur l'électron est largement prépondérante devant celles des autres électrons. A une plus grande distance du noyau, ceci n'est évidemment plus vrai ; d'où l'idée qu'il n'est sans doute pas essentiel de changer la forme de l'expression de v pour un électron ns du fait de la présence des autres électrons, mais seulement la valeur de $|\Psi_{ns}(0)|^2$. Ceci ne gêne pas dans la méthode paramétrique telle qu'elle est utilisée maintenant. On admet fort bien⁽⁶⁵⁾ d'utiliser pour un même paramètre des valeurs numériques différentes dans différentes configurations en interaction. On sait que cette tolérance permet de tenir compte implicitement des mélanges avec certains types d'interactions lointaines.

Si nous voulons aussi tenir compte des électrons np, nous pouvons utiliser pour chacun d'eux l'opérateur effectif $v' = \beta(1, 1/2, A) (\frac{15}{8} - \frac{j^2}{2}) \zeta_{np}$; cela revient à négliger la contribution des électrons $p_{3/2}$.

En admettant ces expressions pour l'opérateur d'effet de volume, sa valeur moyenne pour un niveau k d'une configuration pure se calcule facilement :

$$v_k = \sum_n q_{ns} \Delta V_{ns} + \frac{1}{3} \sum_n [q_{np} - 2 z_k(np)] \Delta V_{np}$$

Dans cette expression

- ΔV_{ns} et ΔV_{np} sont respectivement les déplacements de volume des électrons ns et $np_{1/2}$
- q_{ns} et q_{np} sont respectivement les nombres d'électrons ns et np dans la configuration
- $z_k(np)$ est le coefficient de l'intégrale de spin-orbite dans l'énergie E_k du niveau.

En cas de mélange de configurations, le déplacement de volume est la somme pondérée de quantités du type de v_k correspondant chacune à une des configurations mélangées ; le poids de chaque configuration C dans cette somme est le pourcentage d'appartenance du niveau à la configuration C , c'est-à-dire la somme des carrés des coefficients du développement de la fonction d'onde Ψ_k sur les vecteurs de base de C . Toutefois, il peut exister des éléments non diagonaux de v entre deux configurations, dans le cas - très rarement étudié - où ces deux configurations diffèrent uniquement par le nombre quantique principal d'un seul électron s .

c/ Effets de second ordre Nous appellerons "effets de premier ordre" les valeurs moyennes de ∇ et de v dont nous venons de parler, même lorsque nous les calculons dans un cas de mélange explicite des configurations C_i . TREES⁽⁷³⁾ et RACAH⁽⁷⁴⁾ ont montré les premiers que, dans l'étude des énergies des niveaux, il peut être intéressant de tenir compte d'effets de second ordre dûs au mélange avec des configurations lointaines. Il n'est pas nécessaire d'explicitier ces configurations ;

leurs effets peuvent être traduits à l'intérieur des configurations C_i par des opérateurs effectifs appropriés. Le même principe a été appliqué par JUDD⁽⁷⁵⁾ à la structure hyperfine et par Serge FENEUILLE et ses collaborateurs⁽⁷⁶⁾ aux probabilités de transition.

L'idée de rechercher de tels opérateurs effectifs pour le déplacement isotopique m'a été donnée par JUDD⁽⁷⁷⁾ au vu de certains de mes résultats préliminaires. Dans l'appendice 2 se trouve la démonstration des résultats suivants. Pour tenir compte des effets de volume de second ordre, il faut introduire un paramètre de déplacement isotopique par intégrale de Slater utile dans le groupe des configurations C_i et faisant intervenir au moins un électron s . Pour les effets de second ordre du déplacement spécifique, il faut introduire un grand nombre de paramètres (voir l'appendice 2), c'est-à-dire trop en général, eu égard au nombre de résultats expérimentaux disponibles.

Remarquons pour terminer que l'expression "effets de second ordre" peut prêter à confusion. Il s'agit dans tout notre travail d'effets croisés de deux perturbations, le déplacement isotopique et l'interaction électrostatique. Souvent on réserve le nom de "second ordre", dans le calcul des effets d'un hamiltonien perturbateur, à l'étude du second ordre de perturbation de l'hamiltonien seul, c'est-à-dire de la modification de la fonction d'onde de l'état par la perturbation.

B. ETUDE DE QUELQUES CAS TYPIQUES -

Dans la mesure où, pour appliquer la méthode paramétrique, il nous faut étudier un nombre suffisant de niveaux, nous nous intéressons à des configurations complexes. Malheureusement de telles configurations sont généralement mélangées à d'autres, surtout dans les spectres d'arc. Ceci explique que chacun des trois exemples choisis sera du type mélange de configurations. Nous allons étudier :

- l'ensemble des deux configurations de Ni I $3d^8 4s 4p$ et $3d^9 4p$, où logiquement les effets de ∇ prédominent sur ceux de v , puisque le nickel est un élément léger ($Z = 28$).

- l'ensemble $5d^6 6s^2 + 5d^7 6s$ de Os I, où la situation est inversée ($Z = 76$).

- l'ensemble $4f^6 6s 6p + 4f^5 5d 6s^2$ de Sm I ($Z = 62$), où les effets de ∇ pourraient être plus importants que prévu, si l'on considère les études de déplacement isotopique relatif de STRIGANOV et de ses collaborateurs⁽⁷⁸⁾ et la remarque de KING⁽⁷⁹⁾.

Pour ces trois cas, nous présentons au tableau 10 les listes des paramètres de déplacement isotopique nécessaires à l'étude paramétrique, à ceci près que nous avons négligé les effets de volume des électrons p.

- Tableau 10 -

Paramètres de déplacement isotopique

Configurations	Effet spécifique (1er ordre)	Effet de volume	
		(1er ordre)	(2ème ordre)
Ni I $3d^8 4s 4p + 3d^9 4p$	$a, d, g^1(s, p), g^1(d, p)$ $g^{1*}(d, p), r^1(sp, pd)$	a, d	négligé
Os I $5d^6 6s^2 + 5d^7 6s$	a, d	a, d	$g^2(d, s), r^2(dd, ds)$
Sm I $4f^6 6s 6p + 4f^5 5d 6s^2$	$a, d, g^1(s, p)$ $g^1(f, d), r^1(fp, ds)$	a, d	$g^3(f, s), g^1(s, p)$ $r^1(fp, ds), r^3(fp, sd)$

Les notations choisies respectent la règle suivante : un paramètre p_i de déplacement isotopique mis en correspondance au paragraphe précédent avec un paramètre P_i d'énergie porte le même nom que lui, écrit en lettres minuscules. En particulier, pour la partie de l'effet isotopique commune à tous les niveaux d'une configuration, nous employons les symboles a et $d^{(80)}$, avec les significations suivantes :

- a est la constante additive commune à tous les niveaux des deux configurations ; son coefficient est 1 pour tous.

- d est la constante additive supplémentaire commune à tous les niveaux de la seconde configuration ; son coefficient est donc 1 pour tous ces niveaux avant diagonalisation.

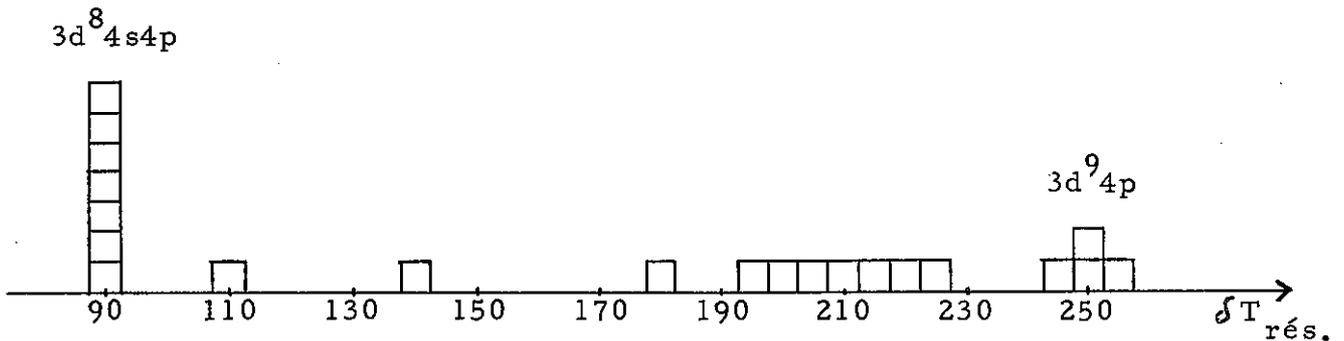
Notons que le paramètre d traduit à la fois une partie des effets de σ et une partie des effets de v . Quant au paramètre a , il est arbitraire au même titre que le zéro de déplacement isotopique d'un spectre donné. Enfin, nous pouvons utiliser, comme pour les énergies, des notations annexes comme $g_1(4p, 4s) = \frac{1}{3} g^1(4p, 4s)$, $g_1(3d, 4p) = \frac{1}{15} g^1(3d, 4p)$ et $k = \frac{1}{3} r^1(sp, pd)$.

1 . Nickel I : $3d^8 4s4p + 3d^9 4p$.

Dans le spectre du nickel I, SCHROEDER et MACK⁽¹⁵⁾ ont mesuré avec précision les déplacements isotopiques de 21 niveaux impairs d'énergies comprises entre 25 000 K et 33 000 K. Dans la discussion de leurs résultats expérimentaux, ces auteurs ont mis en relief l'importance du mélange entre les configurations $3d^8 4s4p$ et $3d^9 4p$. Le schéma 1 présente un histogramme des 21 valeurs expérimentales du déplacement résiduel entre les isotopes 58 et 64, construit par tranches de 5 mK.

Schéma 1

Déplacements résiduels des niveaux impairs de Ni I

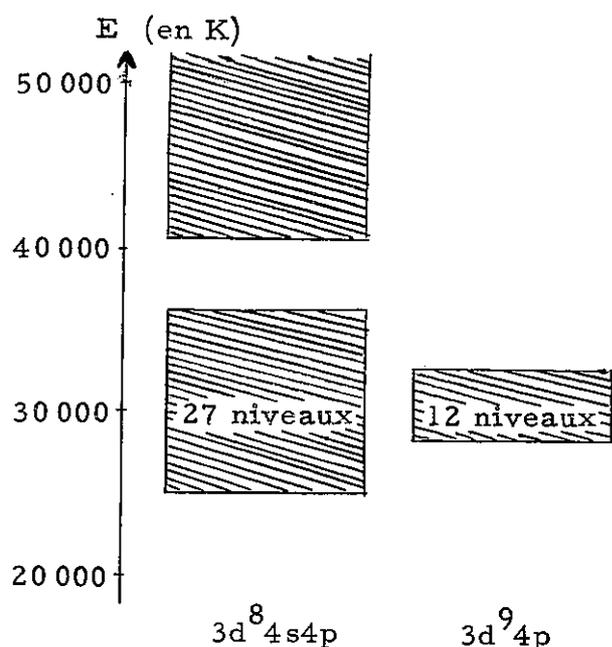


Sept niveaux apparaissent groupés vers 90 mK : ils appartiennent à la configuration $3d^8 4s4p$. Les autres niveaux sont éparpillés jusqu'au petit groupe voisin de 250 mK : cette dernière valeur peut-elle être attribuée à $3d^9 4p$? Disposant pour les niveaux de $3d^9 4p$ d'études anciennes sans interaction de configurations^(81, 82) SCHROEDER et MACK ont répondu à cette question en s'appuyant sur des notions de couplage qu'il est intéressant de préciser ici.

a/ Couplage des électrons En 1929, MACK⁽⁸¹⁾ a déjà remarqué que la configuration $3d^9 4p$ est plus proche du couplage Russell-Saunders que du couplage jj. Il a donc attribué les niveaux aux différents termes, à savoir $^1, ^3P$ (au total 12 niveaux). Marvin⁽⁸²⁾ a confirmé ses identifications.

Schéma 2

Niveaux impairs de Ni I(⁹⁰)



La configuration $3d^8 4s4p$ est plus complexe (90 niveaux). Les électrons 3d étant les plus internes des électrons optiques, on peut penser que les niveaux bâtis sur le terme $3d^8 \ ^3F$ sont groupés dans le bas de la configuration. En fait on observe, dans la répartition énergétique des niveaux, un intervalle vide de 3 700 K, au dessous duquel seulement 27 niveaux de $3d^8 4s4p$ sont connus (voir le schéma ci-contre).

Ce phénomène s'interprète parfaitement si on admet que le couplage extrême le mieux adapté à ces niveaux est $[3d^8 \ ^3F, (sp) \ ^3P]$ SLJ : en effet il existe bien 27 niveaux de ce nom, appartenant à des termes Russell-Saunders $^1, ^3, ^5_{DFG}$.

La conclusion de SCHROEDER et MACK est la suivante. Puisque le mélange de configurations n'est possible qu'entre termes Russell-Saunders de mêmes S et L, les termes $3d^9 4p \ ^1, ^3P$ sont sans doute peu mélangés à $3d^8 4s4p$, dont la partie la plus basse ne contient pas de terme P. Les quatre niveaux correspondants, qui sont bien ceux situés à l'extrême droite du schéma 1, possèdent à peu près le déplacement isotopique caractéristique de $3d^9 4p$.

Par une étude paramétrique, nous devons pouvoir d'une part vérifier cette conclusion, d'autre part interpréter les déplacements des autres niveaux impairs.

b/ Etude paramétrique des énergies Anne CRUBELLIER et moi-même avons réalisé cette étude en collaboration, grâce aux programmes de diagonalisation et de résolution par la méthode des moindres carrés mis au point au Laboratoire Aimé Cotton par Yves BORDARIER et Annik CARLIER⁽⁸³⁾. Le détail de l'étude paramétrique des énergies a été publié ailleurs⁽⁸⁴⁾ et nous nous bornons à en rappeler dans l'appendice 3 les points principaux et les résultats détaillés.

Indiquons seulement ici que, du fait du mélange des niveaux supérieurs avec d'autres configurations ($3d^9 5p$ en particulier), nous ne cherchons à interpréter que 39 niveaux, à savoir 27 niveaux profonds de $3d^8 4s4p$ et les 12 niveaux de $3d^9 4p$. Il faut pour cela 14 paramètres libres ; l'écart quadratique moyen au sens de Racah⁽⁶⁵⁾ $\left[\frac{39}{k=1} (E_k \text{ exp.} - E_k \text{ théor.})^2 / 25 \right]^{1/2}$ s'établit à 71 K, soit 0,65 % du domaine d'énergie interprété.

Cette étude paramétrique confirme entièrement les identifications de MACK⁽⁸¹⁾ dans la configuration $3d^9 4p$. De plus les fonctions d'onde des quatre niveaux notés $3d^9 4p \ ^3P_{0, 1, 2}$ et 1P_1 contiennent toutes les fonctions de base de ces noms respectifs avec une pureté supérieure à 89 %, ce qui vérifie la conclusion de SCHROEDER et MACK citée plus haut.

c/ Etude paramétrique des déplacements isotopiques Nous pouvons maintenant essayer de résoudre par la méthode des moindres carrés le système des 21 équations $\delta T_k = \sum_{i=1}^6 b_{ki} p_i$. Dans ces équations, les quantités p_i sont les 6 paramètres de déplacement isotopique notés au tableau 10. Les nombres b_{ki} sont les coefficients pour le niveau k des paramètres d'énergie correspondants P_i , que l'étude paramétrique précédente vient de nous donner et qui sont notés au tableau 11 (dans ce tableau les niveaux sont groupés par valeurs de J et par énergies croissantes).

T A B L E A U 11

COEFFICIENTS DES PARAMETRES
DE DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DANS Ni I

paramètres niveaux	a	d	$g_1(d,p)$	$g_1^*(d,p)$	$g_1(s,p)$	k
J = 0	1	0,9762	0,3948	0	-0,0074	-0,5552
J = 1	1	0,9652	0,5977	0,6425	-0,0169	-0,6122
	1	0,6101	5,6128	0,0230	-0,3437	-1,6024
	1	0,9611	0,5315	18,6440	-0,0260	-0,5461
J = 2	1	0,0026	0,1499	0	-0,9974	-0,0172
	1	0,9697	0,5368	0	-0,0136	-0,5975
	1	0,7285	4,3844	0	-0,2393	-1,5132
	1	0,7666	1,6029	0	-0,2071	-0,8509
	1	0,7343	4,4612	0	-0,2455	-1,5534
J = 3	1	0,0023	0,1579	0	-0,9976	-0,0170
	1	0,0063	0,0410	0	-0,9931	-0,0142
	1	0,8032	1,4346	0	-0,1701	-0,8854
	1	0,5737	4,6364	0	-0,3833	-1,4132
	1	0,1636	0,3014	0	-0,8298	-0,1395
	1	0,8583	1,2077	0	-0,1198	-0,7820
J = 4	1	0,0001	0,0078	0	-0,9998	-0,0009
	1	0,0025	0,0266	0	-0,9963	-0,0074
	1	0,3238	0,6059	0	-0,6622	-0,3961
	1	0,5575	0,3660	0	-0,4259	-0,4040
J = 5	1	0	0	0	-0,9987	0
	1	0	0	0	-0,9998	0

Coefficient de $g_1(s, p)$

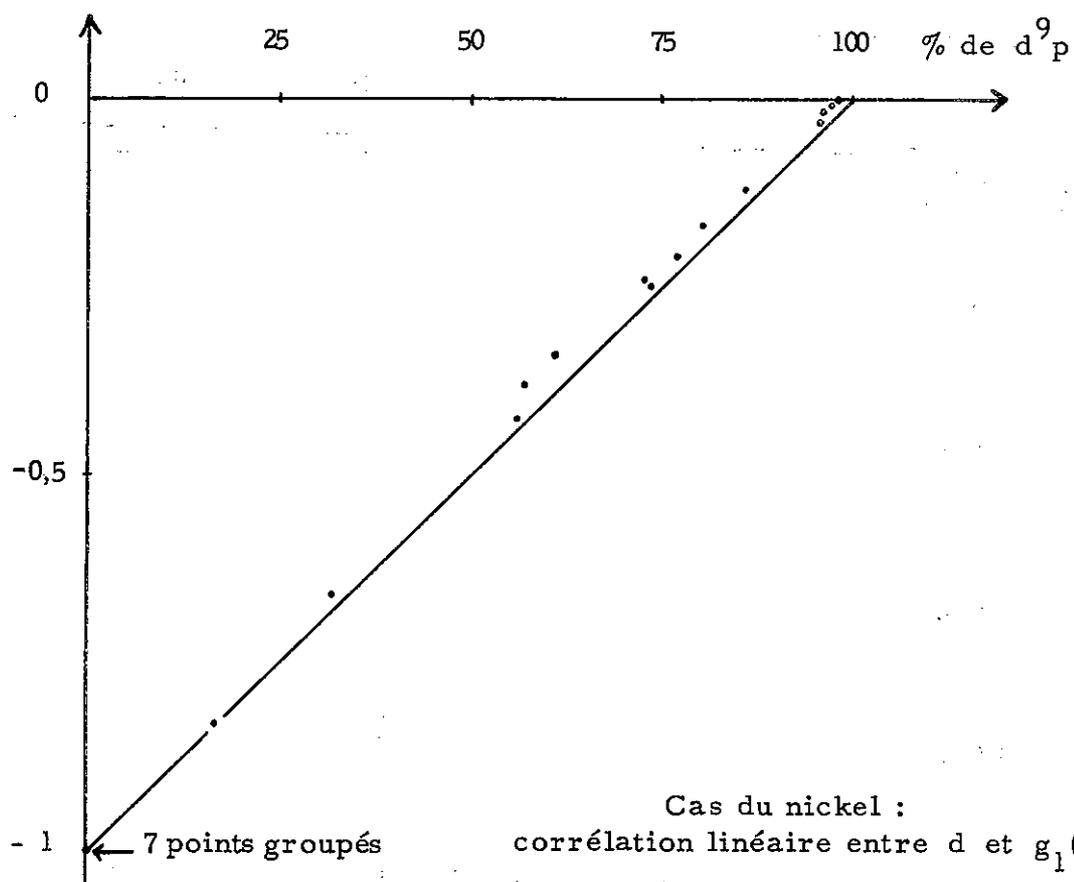


Schéma 3

Coefficient de $g_1(d, p)$

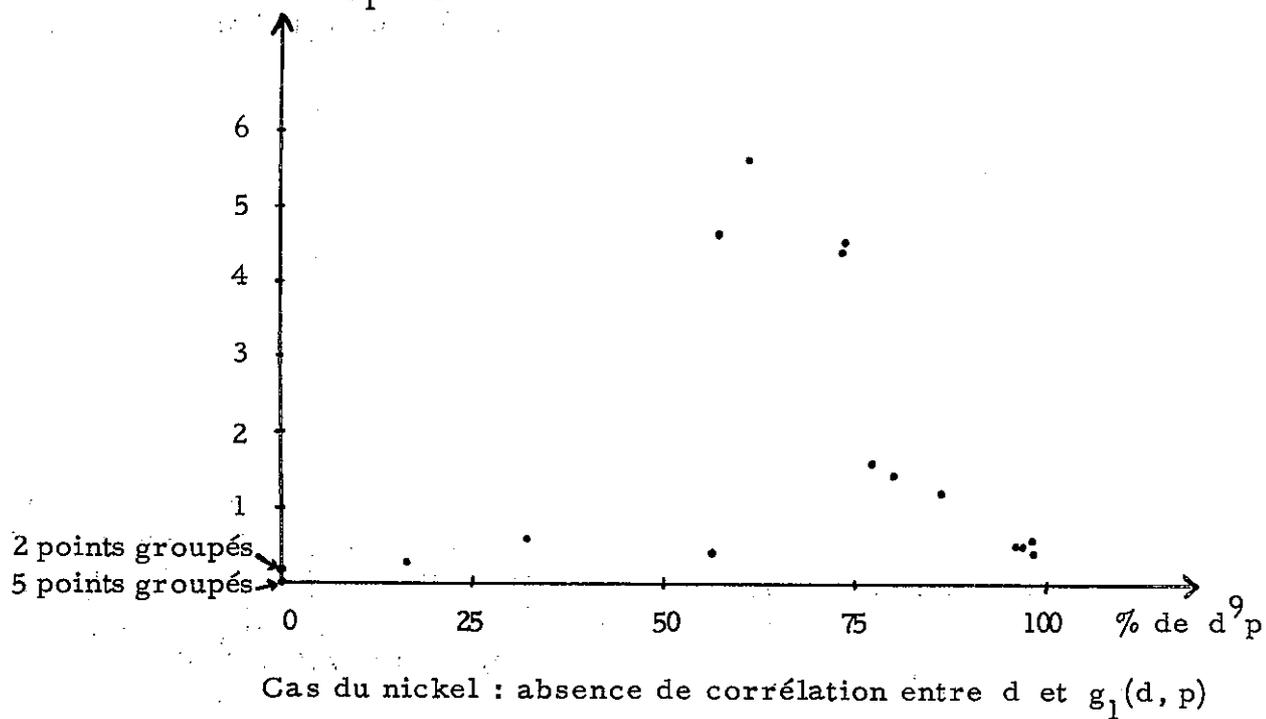
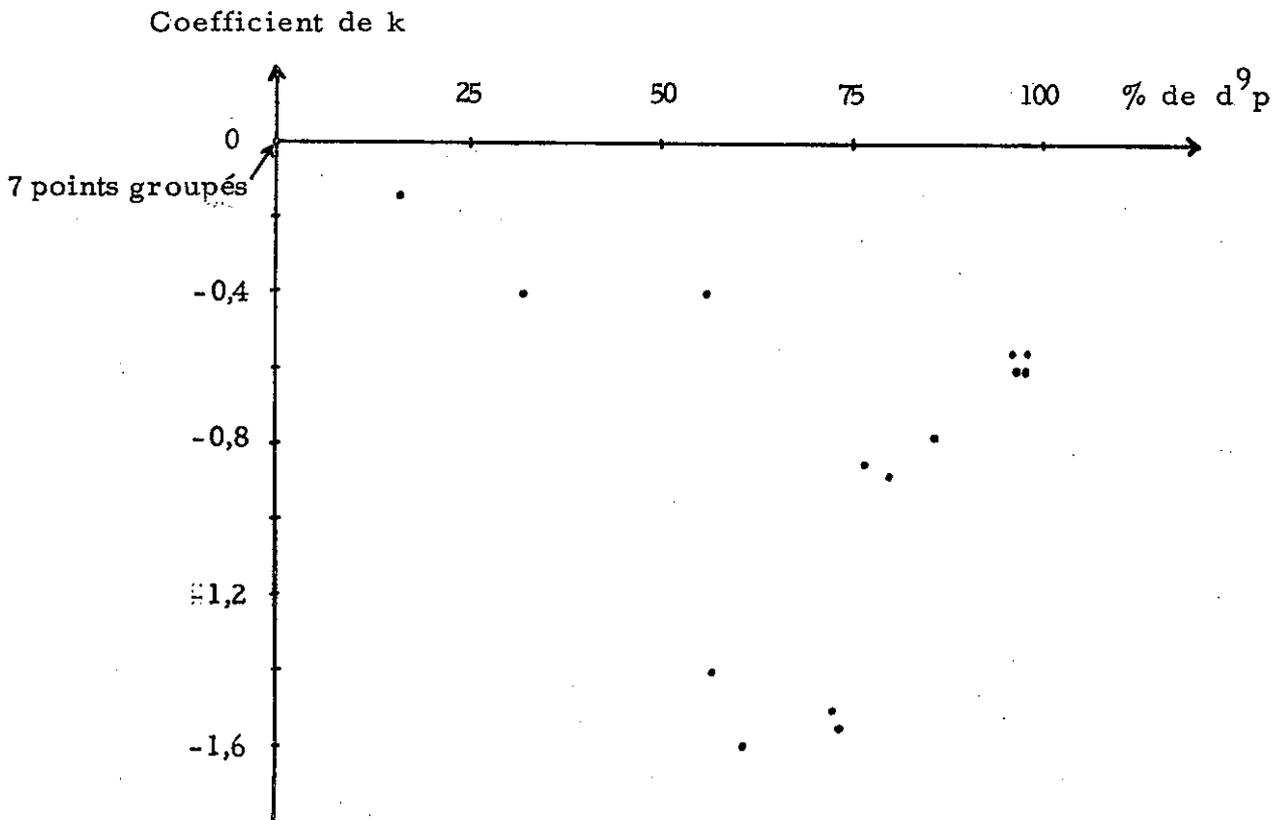
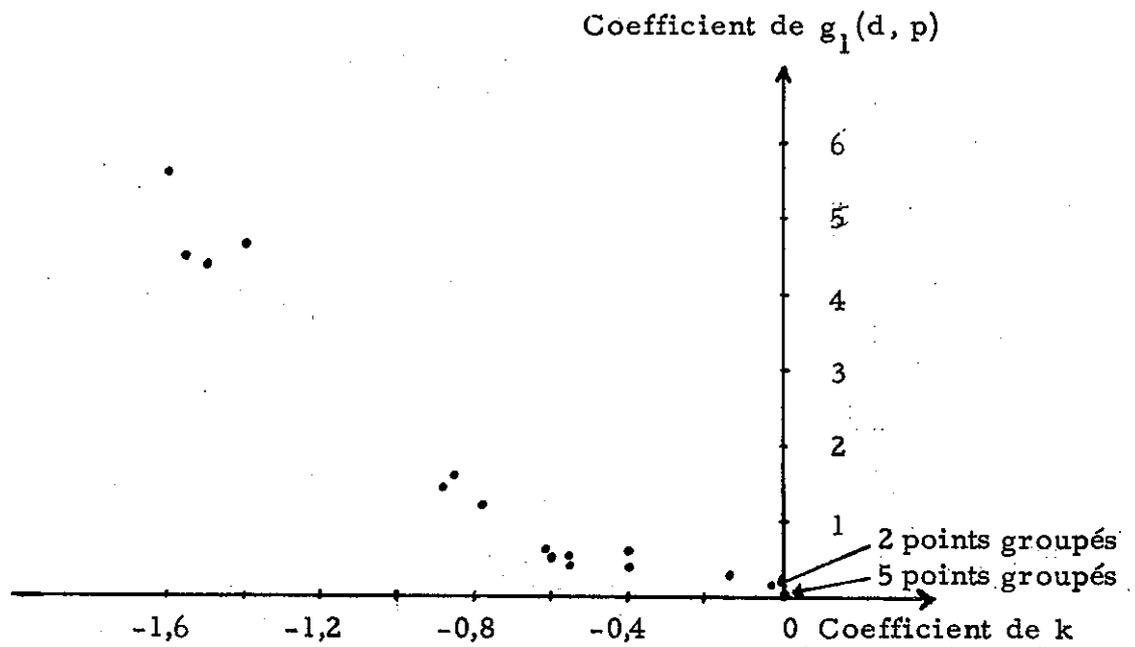


Schéma 4



Cas du nickel : absence de corrélation entre d et k

Schéma 5



Cas du nickel : corrélation appréciable entre $g_1(d, p)$ et k

Schéma 6

Une remarque préliminaire s'impose. Nous avons vu en B.1.a que les niveaux de $3d^8 4s4p$ intéressants font partie de la sous-configuration $[3d^8 \ ^3F, (4s4p) \ ^3P]$. Si la configuration $3d^9 4p$ était absente, le coefficient de l'intégrale de Slater $G_1(4s, 4p)$ serait très voisin de -1 pour tous ces niveaux⁽⁸⁵⁾. Du fait du mélange avec $3d^9 4p$, cette conclusion est modifiée de la façon suivante : les coefficients de d et de $g_1(s, p)$ vérifient approximativement la relation

$$b_k[d] - b_k[g_1(4s, 4p)] = 1$$

Le tableau 11 et le schéma 3 confirment ce raisonnement. Nous appellerons ce phénomène "corrélacion linéaire" entre les paramètres d et $g_1(4s, 4p)$, encore qu'à proprement parler la corrélation concerne plutôt les coefficients de ces deux paramètres. En conclusion, nous n'avons aucun espoir de déterminer séparément les paramètres d et $g_1(4s, 4p)$. Nous fixons donc ce dernier à 0.

Nous pouvons étudier systématiquement les corrélations entre les 5 paramètres restants. a et $g_1^*(3d, 4p)$ peuvent être laissés de côté, vu leur comportement spécial : l'un a pour tous les niveaux le coefficient 1, l'autre n'a que pour le niveau $3d^9 4p \ ^1P_1$ un coefficient nettement différent de 0 (cas particulier des configurations $n\ell^{4\ell+1} n'\ell'$ ⁽⁸⁶⁾). L'étude des corrélations des paramètres d , $g_1(3d, 4p)$ et k est présentée dans les schémas 4, 5 et 6. Seule celle entre $g_1(3d, 4p)$ et k est nette. Nous pouvons penser la rendre inoffensive en imposant la relation $g_1(3d, 4p) = g_1^*(3d, 4p)$. Malheureusement, comme les effets d'ordre supérieur font que cette relation n'est qu'approximative, la valeur obtenue pour k dans ces conditions devra être considérée comme incertaine : il se peut qu'une fraction de cette valeur traduise un reliquat des effets de $g_1(3d, 4p)$.

Les 21 équations linéaires à 4 inconnues, résolues par l'approximation des moindres carrés, conduisent aux valeurs des paramètres, indiquées au tableau 12 avec leur écarts-types.

- Tableau 12 -

Valeurs des paramètres de déplacement isotopique dans Ni I

a	=	89,1	±	2
d	=	156,6	±	4
$g_1^*(d, p)$	=	0,67	±	0,27
k	=	-5,3	±	2,5

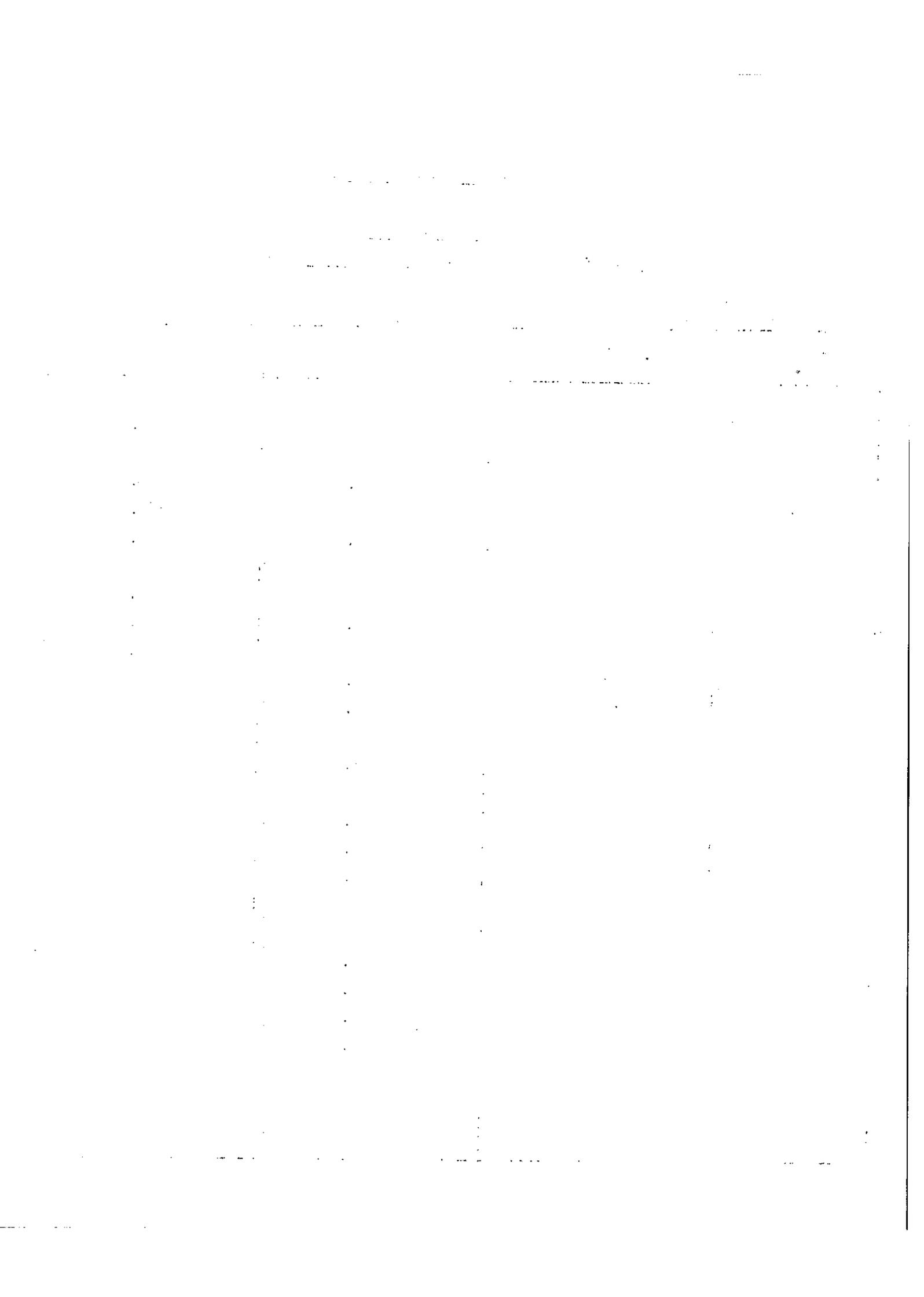
d/ Discussion des résultats La valeur de a (constante additive) a pour seule utilité de permettre de calculer les valeurs théoriques des déplacements isotopiques des 21 niveaux, comparées dans le tableau 13 aux valeurs expérimentales. L'écart quadratique moyen au sens de Racah entre théorie et expérience vaut 4,6 mK. Il faut comparer ce nombre, d'une part à la précision expérimentale de 3 à 4 mK sur les déplacements isotopiques des niveaux (SCHROEDER et MACK⁽¹⁵⁾ indiquent pour les raies une précision de 1 à 2 mK), d'autre part au domaine de déplacement isotopique interprété, soit 167 mK. Il faut aussi se rappeler du schéma 1, qui montre la dispersion des valeurs expérimentales, pour conclure que l'étude paramétrique réalisée interprète les mesures de façon très satisfaisante.

Quant aux valeurs elles-mêmes des paramètres d, $g_1^*(3d, 4p)$ et k, on voit que celle de d domine très largement celles des deux autres. Evidemment, alors que les coefficients de d pour les divers niveaux sont compris entre 0 et 1, ceux de $g_1^*(3d, 4p)$ varient de 0 à 20 environ et ceux de k de 0 à -2 (voir le tableau 11). Malgré ces facteurs, l'influence

T A B L E A U 13

INTERPRETATION PARAMETRIQUE
DES DEPLACEMENTS RESIDUELS DANS Ni I

niveaux	$\delta T_{\text{rés.}}$ expérimental	$\delta T_{\text{rés.}}$ théorique	écart
J = 0	249	245,2	3,8
J = 1	246	244,4	1,6
	194	197,0	-3,0
	255	255,3	-0,3
J = 2	90	89,7	0,3
	248	244,5	3,5
	206	214,2	-8,2
	210	214,8	-4,8
	220	215,4	4,6
J = 3	88	89,7	-1,7
	91	90,2	0,8
	215	220,6	-5,6
	201	189,6	11,4
	110	115,7	-5,7
	227	228,5	-1,5
J = 4	90	89,1	0,9
	91	89,6	1,4
	142	142,3	-0,3
	179	178,8	0,2
J = 5	90	89,1	0,9
	91	89,1	1,9

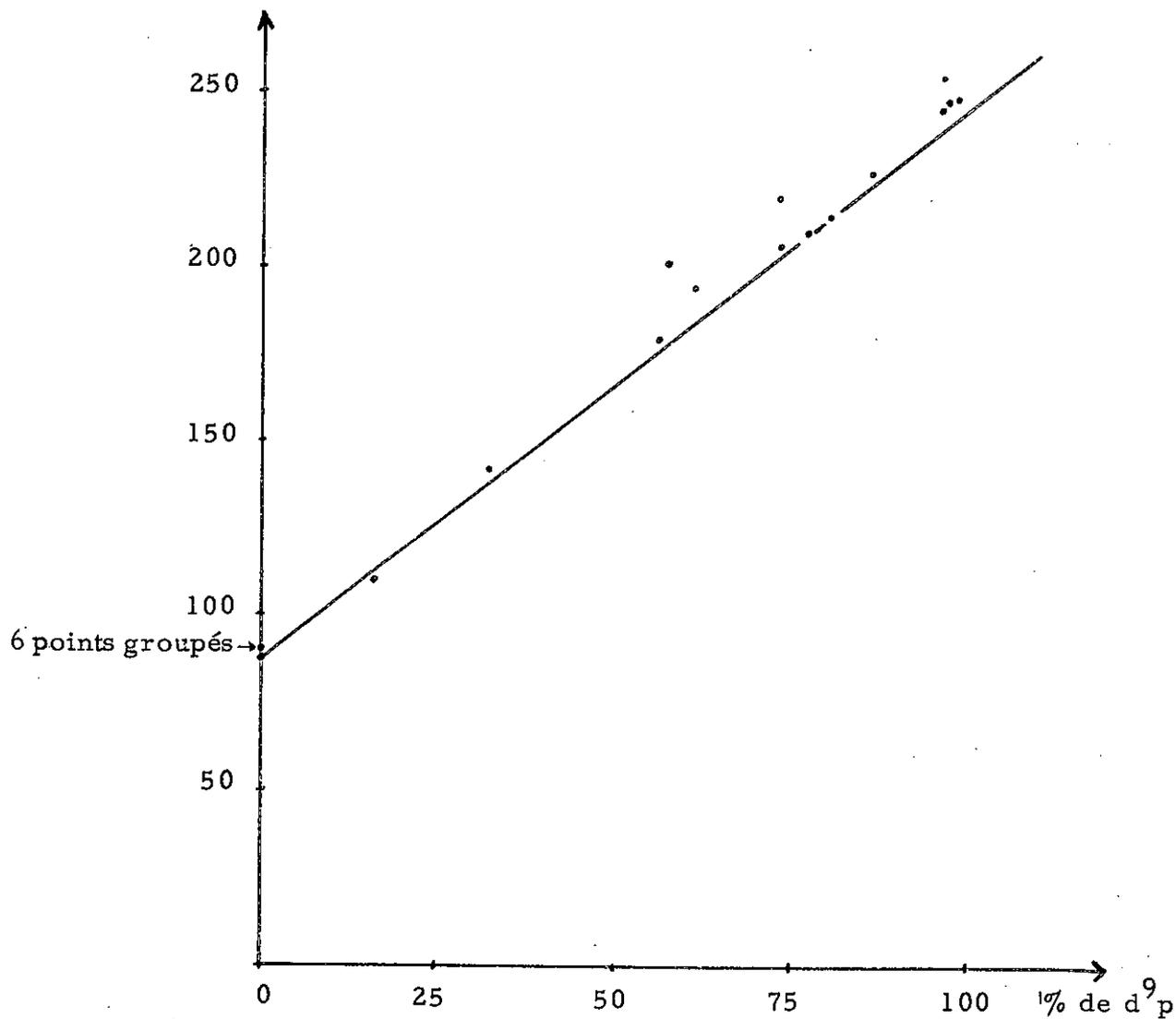


du paramètre d est très nettement prépondérante. Une autre façon de constater ce fait est de rechercher la corrélation entre les coefficients de d et les déplacements isotopiques δT_k . Le schéma 7 montre que celle-ci est très forte, mais qu'il ne faut pas négliger l'utilité des paramètres correctifs g_1^* (3d, 4p) et k.

Schéma 7

Cas du nickel :

corrélation entre déplacement résiduel et pourcentage d'appartenance[†]
 $\delta T_{\text{rés.}}$



[†] La droite représente l'effet des paramètres a et d seuls (tableau 12).

Les valeurs de ces derniers sont affectées, au tableau 12, d'écart-types élevés en grandeur relative. Nous n'avons quelque confiance en elles que parce qu'elles sont en accord raisonnable avec leurs déterminations a priori, dont il sera question au chapitre III. Rappelons enfin que la valeur trouvée pour g_1^* (3d, 4p) ne repose que sur celle du déplacement isotopique du niveau $3d^9 4p^1 P_1$.

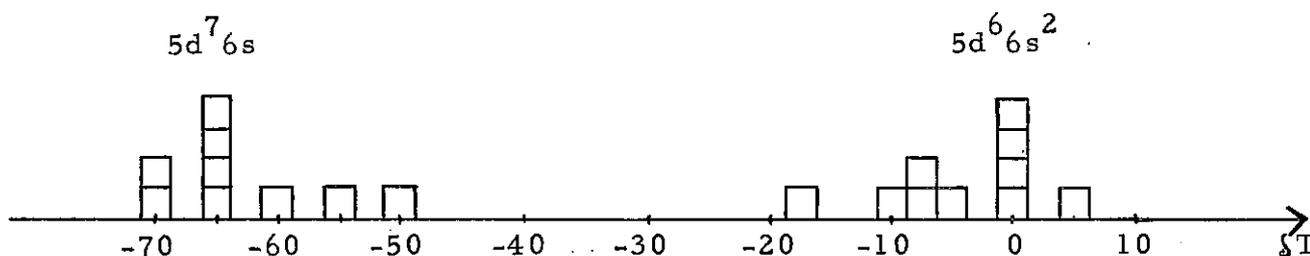
2. Osmium I : $5d^6 6s^2 + 5d^7 6s$.

Gilbert GLUCK⁽⁸⁷⁾ a mesuré au Laboratoire Aimé Cotton les déplacements isotopiques des spectres du tungstène et de l'osmium. Pour pouvoir attribuer avec certitude tel ou tel niveau pair à l'une des deux configurations $5d^6 6s^2$ et $5d^7 6s$, fortement mélangées, il a demandé à Yves BORDARIER et à moi-même l'étude paramétrique des niveaux pairs profonds. Une fois cette étude réalisée⁽²¹⁾, il était tentant d'en utiliser les résultats pour l'interprétation des déplacements isotopiques.

Les déplacements isotopiques de 19 niveaux pairs profonds pour la paire d'isotopes Os¹⁹⁰ - Os¹⁹² sont connus d'après GLUCK⁽⁸⁷⁾. Nous excluons tout de suite le plus élevé (17 667 K ; J = 1), dont le déplacement isotopique est connu de par une seule transition (5477,3 Å). Le schéma 8 donne l'histogramme des autres déplacements isotopiques, dont certains figurent déjà au tableau 6.

Schéma 8

Déplacements isotopiques des niveaux pairs profonds de Os I



T A B L E A U 14

COEFFICIENTS DES PARAMETRES
ET DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES DANS Os I

niveaux	coefficient de d	coefficient de $g_2(\dot{a}, \dot{x})$	coefficient de h_2	$\delta T_{\text{exp.}}$	$\frac{\delta T}{-}$ théor.
J = 0	0,0338	0,0019	-1,7409	6	-0,2
J = 1	0,0450	0,0054	-2,3416	1	0,2
	0,9451	-1,0669	-1,9671	-56	-64,8
	0,9632	-0,9258	-5,8073	-65	-59,7
J = 2	0,1371	0,0507	-6,7764	-1	1,4
	0,4017	-0,0727	-7,9301	-9	-17,6
	0,8806	-0,8386	-3,6092	-64	-58,7
	0,7770	-0,6535	-2,7928	-49	-54,0
J = 3	0,0085	0,0063	-0,4949	1	-0,8
	0,9841	-1,3333	-0,4912	-66	-67,8
	0,8925	-1,2686	-0,8553	-59	-59,8
J = 4	0,0170	0,0166	-0,8972	0	-0,8
	0,9323	-0,9111	-1,2366	-71	-67,6
	0,2624	-0,0755	-3,8531	-18	-14,5
	0,6514	1,0087	-4,2974	-64	-63,4
J = 5	0,9932	-1,3959	-0,3194	-71	-68,1
	0,1020	-0,0683	-2,8921	-9	-2,6
J = 6	0,0564	-0,0282	-1,9333	-6 (⁸⁹)	-1,3

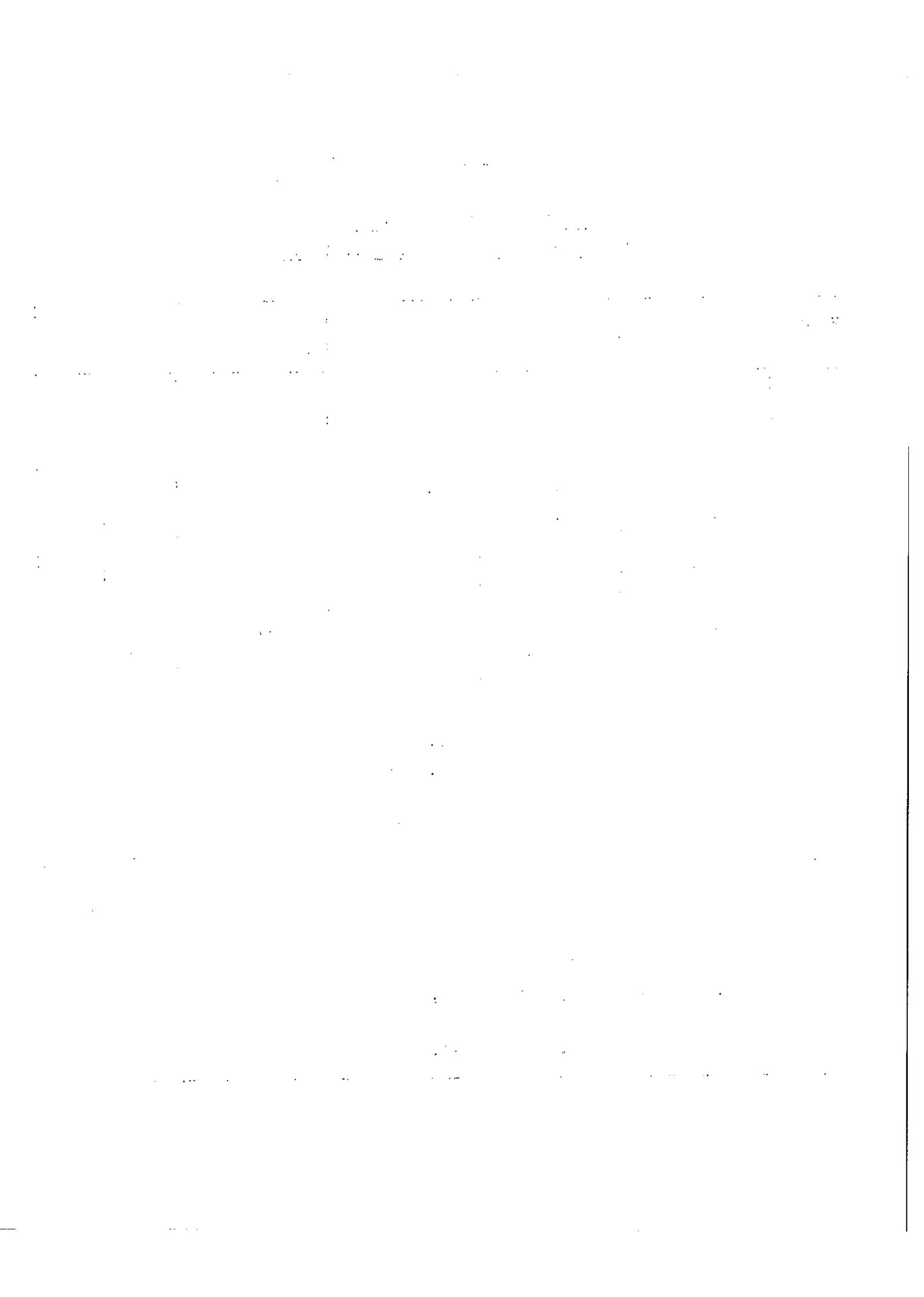


Schéma 9

Cas de l'osmium : étude de la corrélation entre d et $g_2(5d, 6s)$

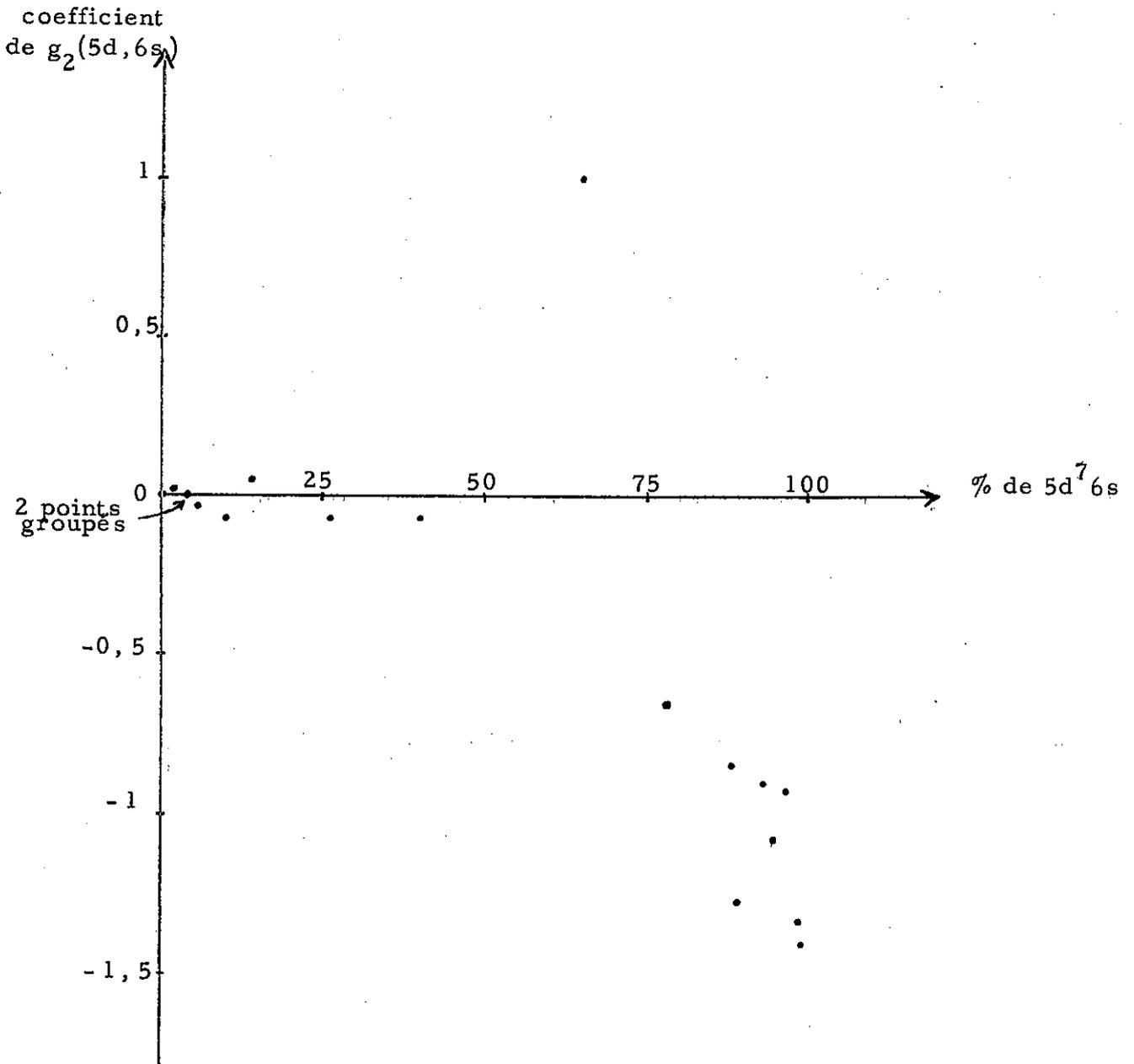


Schéma 10

Cas de l'osmium: étude de la corrélation entre d et h_2

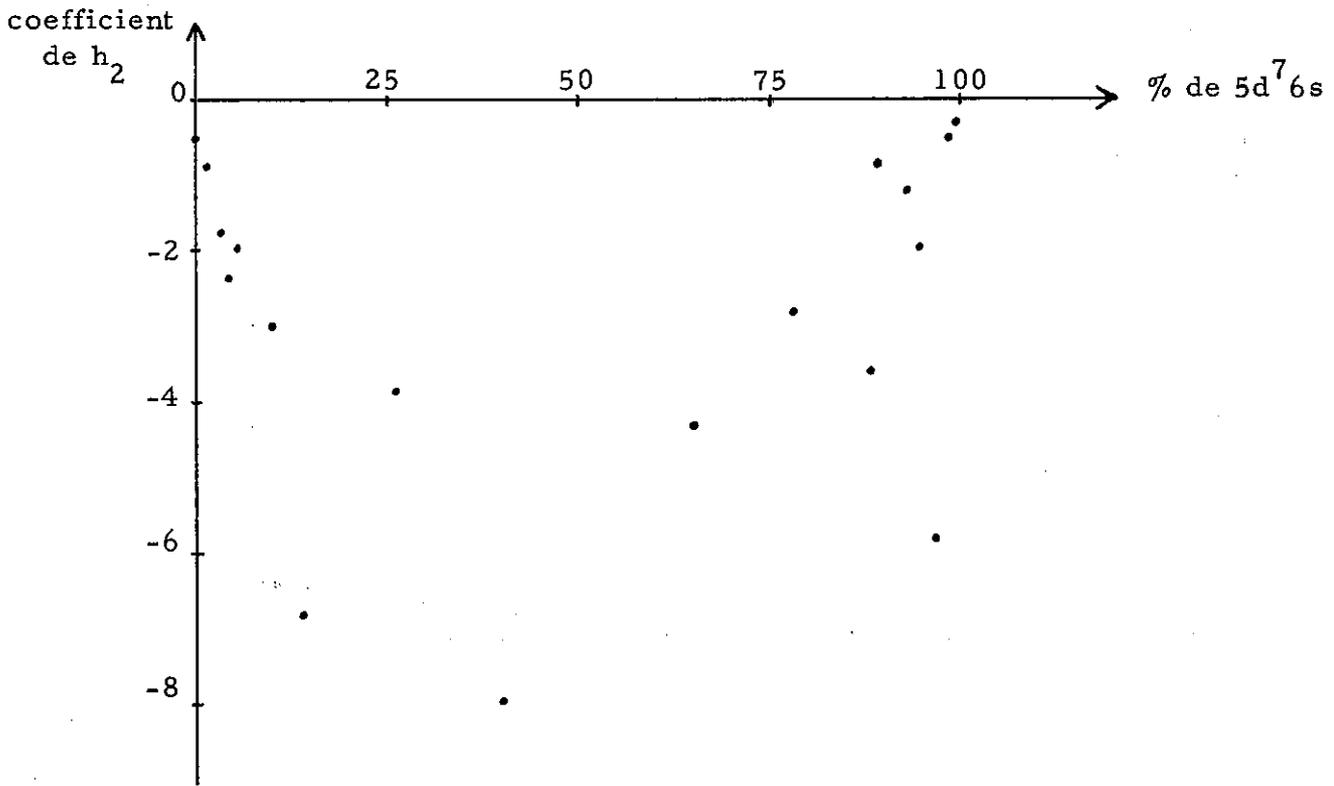
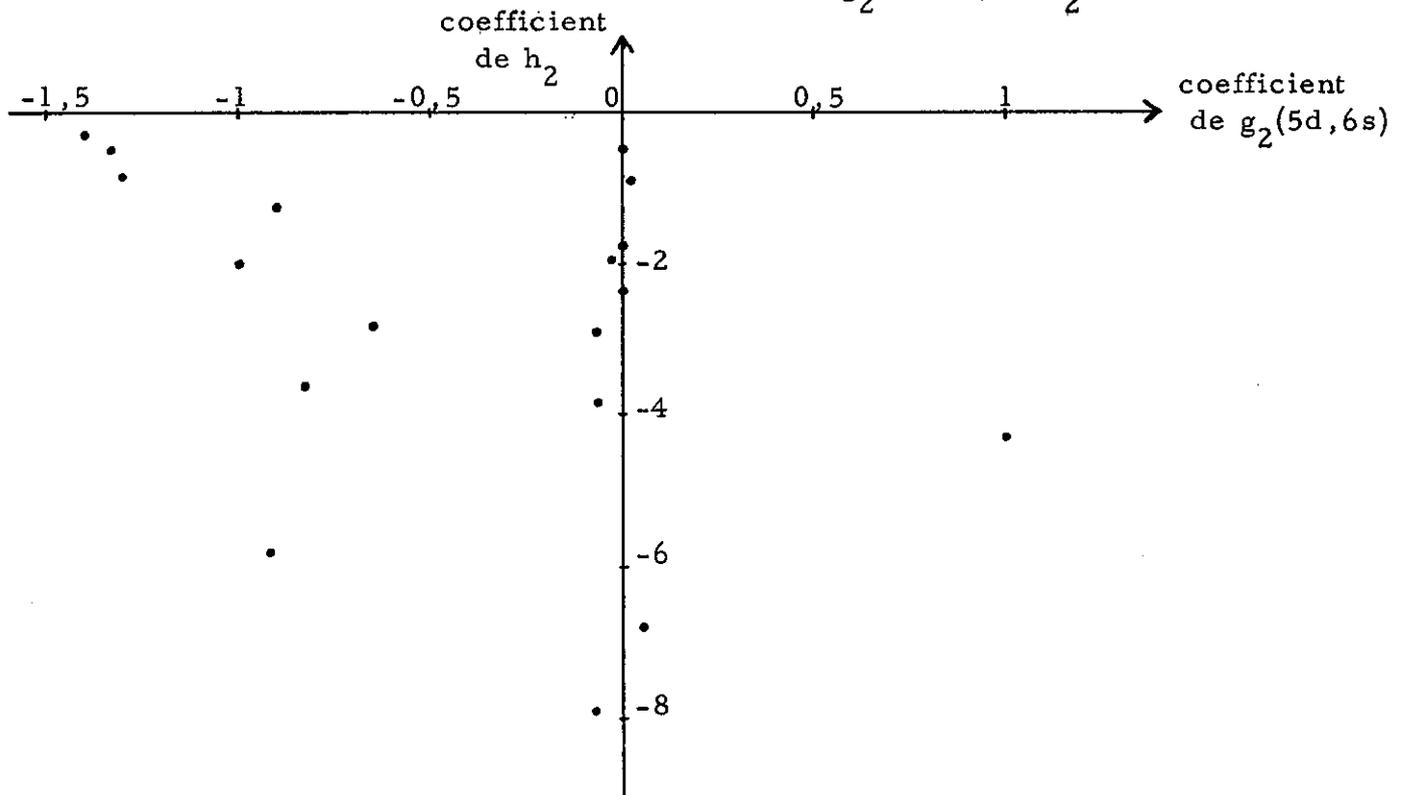


Schéma 11

Cas de l'osmium: étude de la corrélation entre $g_2(5d, 6s)$ et h_2



a/ Etude paramétrique des déplacements isotopiques En principe, quatre paramètres suffisent pour interpréter le déplacement isotopique (voir le tableau 10). Grâce à l'étude paramétrique des énergies⁽²¹⁾, on connaît les coefficients des paramètres d , $g_2(d, s)$ et $h_2 (=r^2(dd, ds)/35)$ [†] pour chaque niveau; les trois premières colonnes du tableau 14 donnent leurs valeurs. Aucune corrélation notable entre eux n'apparaît sur les schémas 9, 10 et 11. Les valeurs de a , d , $g_2(5d, 6s)$ et h_2 , déterminées par la méthode des moindres carrés, sont données au tableau 15.

- Tableau 15 -

Valeurs des paramètres de déplacement isotopique dans Os I

a	=	- 1,1	±	2,6
d	=	- 88,4	±	4,8
$g_2(d, s)$	=	- 14,4	±	3,3
h_2	=	- 2,3	±	0,6

L'écart quadratique moyen entre théorie et expérience s'établit à 5,2 mK, nombre déduit des valeurs $\delta T_{\text{exp.}}$ et $\delta T_{\text{théor.}}$ du tableau 14.

b/ Discussion Compte tenu des ordres de grandeur des coefficients des paramètres, ici encore d possède l'influence prépondérante. Mais g_2 et h_2 sont loin d'être négligeables, puisque la corrélation entre d et les déplacements isotopiques δT est imparfaite (voir le tableau 14).

[†] Comme l'importance du mélange avec la configuration $5d^8$ n'est pas tout à fait négligeable⁽²¹⁾, nous avons cherché à en tenir compte de la façon suivante. Dans le tableau 14, les coefficients de d sont en fait les sommes $b_k [d(5d^7 6s)] + 2 b_k [d(5d^8)]$ et ceux de h_2 les sommes $b_k [h_2(5d^7 6s - 5d^8)] + b_k [h_2(5d^6 6s^2 - 5d^7 6s)]$.

Il faut noter que la valeur de $g_2(5d, 6s)$ ne repose pratiquement que sur celle du déplacement isotopique d'un niveau (14 848 K ; $J = 4$), comme le montre le schéma 9.

On peut estimer à 4 mK la précision expérimentale moyenne des déplacements des niveaux⁽⁸⁷⁾. En effet les mesures ont été effectuées sur de l'osmium naturel, ce qui les a beaucoup compliquées. Dans ces conditions on conclut que l'interprétation paramétrique proposée est satisfaisante. Néanmoins le problème reste posé du déplacement du niveau que nous avons exclu page 42 (17 667 K ; $J = 1$) : alors que GLUCK⁽⁸⁷⁾ annonce pour ce niveau un déplacement de - 8 mK, des paramètres du tableau 15 on déduit pour lui la valeur théorique - 21 mK. De même il serait instructif de mesurer les déplacements des niveaux [13 665 K ; $J = 2$] et [14 091 K ; $J = 3$] ; des mesures préliminaires aimablement réalisées par René-Jean CHAMPEAU⁽⁸⁸⁾ montrent un accord raisonnable avec les valeurs que nous pouvons prévoir, à savoir respectivement - 15 et - 22 mK.

3 . Samarium I $4f^6 6s6p + 4f^5 5d6s^2$.

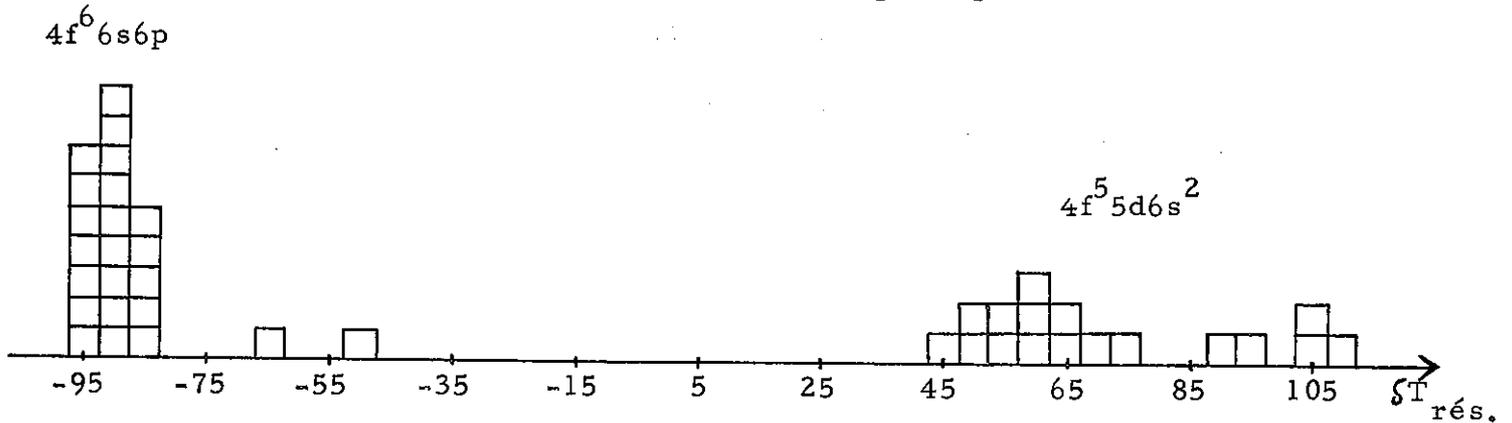
Le spectre du samarium a été un centre d'intérêt passionné voici quelques années. Ce sont les mesures de STRIGANOV, KATULIN et ELISEEV⁽⁷⁸⁾ qui ont mis en évidence pour la première fois dans un atome considéré comme lourd des variations du déplacement isotopique relatif. KING⁽⁷⁹⁾ a proposé peu après d'interpréter ces variations par l'intervention d'un déplacement isotopique de masse appréciable. Par la suite HANSEN, STEUDEL et WALTHER⁽⁹¹⁾ devaient vérifier l'essentiel des conclusions de STRIGANOV et de ses collaborateurs.

Les mesures citées⁽⁷⁸⁾ sont nombreuses et précises. De plus, Annik CARLIER, Jean BLAISE et Marie-Gabrielle SCHWEIGHOFER ont réalisé l'étude paramétrique⁽⁹²⁾ des énergies des niveaux supérieurs des transitions correspondantes, niveaux qui sont attribués au mélange des configurations $4f^6 6s6p$ et $4f^5 5d6s^2$. La situation est donc mûre.

Il faut d'abord obtenir, à partir des déplacements des raies pour la paire d'isotopes Sm^{144} - Sm^{148} , ceux des niveaux. Nous avons utilisé pour cela la méthode des moindres carrés, comme il est expliqué dans l'appendice 4. Nous obtenons ainsi - après soustraction de l'effet isotopique normal - les déplacements résiduels de 40 niveaux impairs, dont l'histogramme est le schéma 12.

Schéma 12

Déplacements résiduels des niveaux impairs profonds de Sm I



Ici aussi deux valeurs extrêmes apparaissent, voisines de -95 mK (configuration $4f^6 6s6p$) et 110 mK (configuration $4f^5 5d6s^2$).

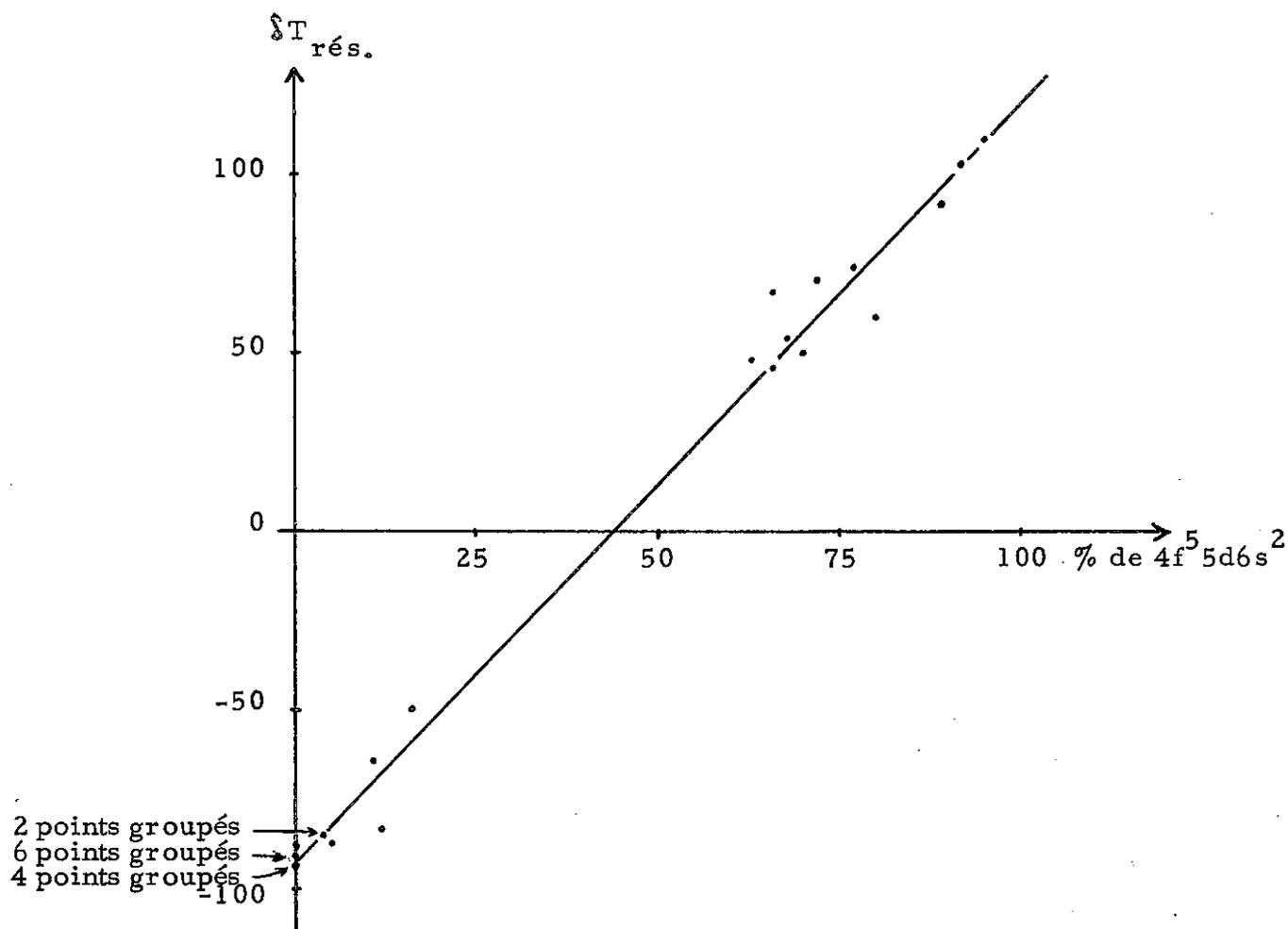
a/ Etude paramétrique des déplacements isotopiques Les coefficients des paramètres de déplacement isotopique pour tous les niveaux, déduits de l'étude paramétrique des énergies, nous ont été aimablement communiqués par Annik CARLIER.

Le tableau 10 annonce qu'il doit être possible de déterminer les valeurs de 7 paramètres, dont l'un, $g_1(f, d)$, représente uniquement le déplacement de masse. Malheureusement la réalité est moins agréable : non seulement nous n'avons pu déterminer que les paramètres essentiels $a = -93 \pm 2$ mK et $d = 214 \pm 3$ mK, mais encore nous n'avons obtenu un écart quadratique moyen acceptable qu'en nous limitant à 28 des 40 niveaux mesurés.

Pour ces 28 niveaux, les coefficients de d et les valeurs expérimentales et théoriques des déplacements sont au tableau 16. Quatre des niveaux sont en fait chacun la moyenne de deux niveaux véritables, comme il est expliqué dans la discussion qui suit (b. $\underline{13}$). Le schéma 13 est une représentation graphique du déplacement isotopique expérimental en fonction du coefficient de d , pourcentage d'appartenance à la configuration $4f^5 5d6s^2$. Les points de ce schéma se placent évidemment tous au voisinage d'une droite.

Schéma 13

Cas du samarium :
corrélation entre déplacement isotopique et pourcentage d'appartenance



T A B L E A U 16

POURCENTAGES D'APPARTENANCE A $4f^5 5d6s^2$

ET DEPLACEMENTS RESIDUELS DANS $S_m I$

niveaux	énergie(en K)	coefficient de d	$\delta T_{\text{rés.}}$ expérimental	$\delta T_{\text{rés.}}$ théorique
J = 1	16112	0,0012	-94,4	-92,5
	16116	0,0007	-94,9	-92,6
J = 2	(18788 + 19009)/2	0,6805	54,4	53,2
	19677	0,1190	-83,0	-67,2
	21813	0,1075	-64,2	-69,7
	16748	0,0007	-93,1	-92,6
J = 3	17243	0,0067	-91,9	-91,3
	(17830 + 18209)/2	0,0103	-92,6	-90,5
	19501	0,6594	66,8	48,7
	19776	0,6948	50,2	56,2
	20459	0,0524	-87,0	-81,5
	21700	0,7706	74,6	72,5
	22632	0,1592	-51,3	-58,6
J = 4	(17959 + 18503)/2	0,0064	-90,7	-91,3
	19990	0,8871	93,3	97,5
	20712	0,6275	48,5	41,8
	17587	0,0016	-92,0	-92,4
J = 5	18350	0,0018	-91,2	-92,3
	(18811 + 19264)/2	0,0049	-88,7	-91,7
	20153	0,0365	-85,5	-84,9
	21062	0,9464	110,0	110,2
	21458	0,7968	59,5	78,1
J = 6	19254	0,0023	-91,3	-92,2
	19712	0,0033	-89,9	-92,0
	21055	0,0281	-85,5	-86,7
	22160	0,9208	102,7	104,7
	22643	0,7176	71,2	61,1
	22944	0,6572	45,9	48,2

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5800 S. UNIVERSITY AVE.
CHICAGO, ILL. 60637

Run	Temp. (°C)	Time (min)	Pressure (mm Hg)	Flow Rate (ml/min)	Detector Response
1	100	10	100	1.0	0.1
2	100	20	100	1.0	0.2
3	100	30	100	1.0	0.3
4	100	40	100	1.0	0.4
5	100	50	100	1.0	0.5
6	100	60	100	1.0	0.6
7	100	70	100	1.0	0.7
8	100	80	100	1.0	0.8
9	100	90	100	1.0	0.9
10	100	100	100	1.0	1.0
11	100	110	100	1.0	1.1
12	100	120	100	1.0	1.2
13	100	130	100	1.0	1.3
14	100	140	100	1.0	1.4
15	100	150	100	1.0	1.5
16	100	160	100	1.0	1.6
17	100	170	100	1.0	1.7
18	100	180	100	1.0	1.8
19	100	190	100	1.0	1.9
20	100	200	100	1.0	2.0
21	100	210	100	1.0	2.1
22	100	220	100	1.0	2.2
23	100	230	100	1.0	2.3
24	100	240	100	1.0	2.4
25	100	250	100	1.0	2.5
26	100	260	100	1.0	2.6
27	100	270	100	1.0	2.7
28	100	280	100	1.0	2.8
29	100	290	100	1.0	2.9
30	100	300	100	1.0	3.0
31	100	310	100	1.0	3.1
32	100	320	100	1.0	3.2
33	100	330	100	1.0	3.3
34	100	340	100	1.0	3.4
35	100	350	100	1.0	3.5
36	100	360	100	1.0	3.6
37	100	370	100	1.0	3.7
38	100	380	100	1.0	3.8
39	100	390	100	1.0	3.9
40	100	400	100	1.0	4.0
41	100	410	100	1.0	4.1
42	100	420	100	1.0	4.2
43	100	430	100	1.0	4.3
44	100	440	100	1.0	4.4
45	100	450	100	1.0	4.5
46	100	460	100	1.0	4.6
47	100	470	100	1.0	4.7
48	100	480	100	1.0	4.8
49	100	490	100	1.0	4.9
50	100	500	100	1.0	5.0
51	100	510	100	1.0	5.1
52	100	520	100	1.0	5.2
53	100	530	100	1.0	5.3
54	100	540	100	1.0	5.4
55	100	550	100	1.0	5.5
56	100	560	100	1.0	5.6
57	100	570	100	1.0	5.7
58	100	580	100	1.0	5.8
59	100	590	100	1.0	5.9
60	100	600	100	1.0	6.0
61	100	610	100	1.0	6.1
62	100	620	100	1.0	6.2
63	100	630	100	1.0	6.3
64	100	640	100	1.0	6.4
65	100	650	100	1.0	6.5
66	100	660	100	1.0	6.6
67	100	670	100	1.0	6.7
68	100	680	100	1.0	6.8
69	100	690	100	1.0	6.9
70	100	700	100	1.0	7.0
71	100	710	100	1.0	7.1
72	100	720	100	1.0	7.2
73	100	730	100	1.0	7.3
74	100	740	100	1.0	7.4
75	100	750	100	1.0	7.5
76	100	760	100	1.0	7.6
77	100	770	100	1.0	7.7
78	100	780	100	1.0	7.8
79	100	790	100	1.0	7.9
80	100	800	100	1.0	8.0
81	100	810	100	1.0	8.1
82	100	820	100	1.0	8.2
83	100	830	100	1.0	8.3
84	100	840	100	1.0	8.4
85	100	850	100	1.0	8.5
86	100	860	100	1.0	8.6
87	100	870	100	1.0	8.7
88	100	880	100	1.0	8.8
89	100	890	100	1.0	8.9
90	100	900	100	1.0	9.0
91	100	910	100	1.0	9.1
92	100	920	100	1.0	9.2
93	100	930	100	1.0	9.3
94	100	940	100	1.0	9.4
95	100	950	100	1.0	9.5
96	100	960	100	1.0	9.6
97	100	970	100	1.0	9.7
98	100	980	100	1.0	9.8
99	100	990	100	1.0	9.9
100	100	1000	100	1.0	10.0

b/ Discussion Précisons quelles difficultés nous avons rencontrées.

Pour arriver aux résultats du tableau 16, il nous a fallu quatre étapes.

α Résolution brutale des 40 équations $\delta T_k = \sum_{i=1}^7 b_{ki} p_i$; δ , l'écart quadratique moyen au sens de Racah, s'établit à 18,2 mK.

β En analysant les résultats du couplage intermédiaire⁽⁹²⁾, nous éliminons 7 niveaux pour lesquels l'accord entre valeurs du facteur de Landé g expérimentale et théorique est médiocre (ce qui est un indice de la mauvaise qualité des vecteurs propres correspondants). Pour la même raison, nous remplaçons les huit équations de quatre couples de niveaux par les quatre "équations moyennes", autrement dit par les demi-sommes des quatre paires d'équations ; en effet pour chacun de ces couples de niveaux la somme des facteurs g expérimentaux est en bon accord avec leur somme théorique. Les 29 équations restantes donnent $\delta = 11,2$ mK ; le niveau [20 396 K ; J = 4] se singularise : son déplacement isotopique théorique s'établit à 13,4 mK, contre 57,7 mK pour la valeur expérimentale.

γ Nous éliminons arbitrairement le niveau [20 396 K ; J = 4] ; δ tombe brutalement à 5,9 mK.

δ Nous gardons définitivement les 28 équations et essayons de trier, parmi les 7 paramètres, ceux dont l'influence sur le déplacement isotopique est manifeste, c'est-à-dire pratiquement ceux dont les écarts-types sont suffisamment faibles. Nous n'arrivons pas à en trouver d'autres que a et d . C'est l'interprétation paramétrique avec ces seuls deux paramètres que nous présentons finalement au tableau 16. δ , égal à 6,6 mK, est à peine plus grand que dans l'option γ à 7 paramètres.

En conclusion, cette étude des niveaux impairs de Sm I se solde par un demi-échec. L'écart quadratique moyen obtenu est très supérieur à la précision expérimentale, voisine de 1 à 2 mK⁽⁷⁸⁾. Toutefois, le comportement général du déplacement isotopique suit assez bien les pourcentages d'appartenance d'un niveau aux deux configurations mélangées.

Avant de conclure que les paramètres de déplacement isotopique définis au paragraphe A s'avèrent insuffisants pour interpréter les résultats expérimentaux, nous pensons qu'il faut améliorer l'étude paramétrique des énergies. Cette amélioration a été envisagée dans le détail par Annik CARLIER et ses collaborateurs eux-mêmes⁽⁹²⁾.

C. CONCLUSION -

En résumé, nous venons de voir trois exemples concrets d'application de la méthode paramétrique au problème du déplacement isotopique. C'est bien peu, surtout si l'on sait que le troisième exemple (Sm I) n'est pas très probant, pour les raisons discutées ci-dessus. Pourquoi nous sommes-nous arrêtés si vite ? En fait plusieurs autres possibilités d'études s'offrent à nous. Passons-les en revue.

1. Autres études possibles.

Les études des niveaux impairs profonds du cérium I, du tungstène I et de l'osmium I demandent au préalable chacune une étude paramétrique des énergies assez longue et difficile. Z. B. GOLDSCHMIDT a entrepris celle des configurations $4f(5d + 6s)^3$ du cérium, mais nous n'avons pu prendre connaissance que de résultats préliminaires⁽⁹³⁾ pas assez précis. Ces résultats ont quand même permis à René-Jean CHAMPEAU⁽²⁰⁾ de vérifier la forte corrélation entre déplacement isotopique et pourcentages d'appartenance à $4f5d6s^2$ et $4f5d^26s$.

L'étude des niveaux pairs du tungstène I ressemble fort à celle de l'osmium⁽²¹⁾ utilisée plus haut, à ceci près que la plus haute des trois configurations $(5d + 6s)^6$, à savoir $5d^6$, est pratiquement impossible à localiser sans l'emploi du procédé interpolatif général de l'école de Jérusalem^(94, 95) ; ce procédé permet en effet de traiter en bloc l'ensemble

des spectres d'une série d'ionisation donnée et donc de suivre la position d'une configuration de type donné d'un bout à l'autre de la série. SHADMI a déjà réalisé ce travail⁽⁹⁶⁾ pour le groupe $(5d + 6s)^n$, mais nous n'avons pas pu en obtenir la communication. Cela est dommage, car la comparaison des résultats de l'étude paramétrique du déplacement isotopique avec ceux de l'osmium aurait été instructive.

Enfin, pour les 9 niveaux impairs de Hf II $5d^2 6p + 5d6s6p$ mesurés par FINCKH et STEUDEL⁽⁹⁷⁾, nous disposons de l'étude paramétrique des énergies d'Yves BORDARIER et Z.B. GOLDSCHMIDT⁽⁹⁸⁾. En introduisant les paramètres a , d , $g_2(5d, 6s)$ et k , on parvient à un écart quadratique moyen δ de 0,8 mK. Mais la précision expérimentale moyenne peut être estimée à 3 ou 4 mK. Par conséquent, l'étude paramétrique avec seulement les paramètres a et d , qui conduit à $\delta = 4,2$ mK, est acceptable. Pour une étude plus fine, nous sommes gênés à la fois par le petit nombre des mesures expérimentales et par leur précision insuffisante.

Citons pour terminer le cas de la partie impaire du cuivre I, déjà cité (voir le tableau 8). Ce cas n'est guère adapté à la méthode paramétrique : pour les niveaux des petites configurations $3d^{10} np$, le paramètre D (hauteur de la configuration) et les paramètres d'interaction avec $3d^9 4s4p$ confondent presque complètement leurs effets sur l'énergie.

2 . Bilan des résultats.

Dressons un bilan des résultats obtenus dans les trois cas étudiés en détail. D'abord, nous concluons qu'on peut appliquer la méthode paramétrique aux déplacements isotopiques des spectres complexes. On interprète ainsi la répartition apparemment erratique de leurs valeurs.

En second lieu, un phénomène essentiel est l'importance majeure, en cas de mélange de configurations, des pourcentages d'appartenance aux diverses configurations. Dans les trois études présentées, il correspond au fait que le paramètre d joue le rôle de loin le plus important. Il entraîne la fameuse règle des sommes proposée depuis longtemps par divers expérimentateurs^(59, 19) : quand deux niveaux de configurations différentes se mélangent presque uniquement l'un avec l'autre, la somme de leurs déplacements isotopiques est égale à la somme de ceux des deux configurations supposées pures. Signalons que le rôle majeur des pourcentages d'appartenance avait été trouvé dans le cuivre I par ELBEL et FISCHER⁽²⁵⁾ et utilisé auparavant dans le gadolinium II⁽⁶⁰⁾.

D'autres paramètres peuvent être déterminés, comme $g_1(3d, 4p)$ dans Ni I et $g_2(5d, 6s)$ dans Os I. L'influence de $g_1(3d, 4p)$ était prévue⁽¹⁵⁾. Celle de $g_2(5d, 6s)$, comme nous le verrons, n'est pas plus étonnante que la différence, déjà citée, entre les déplacements des termes $6s6p^3P$ et 1P dans Hg I. On pourrait - mais ce serait faire une étude paramétrique triviale ! - attribuer cette dernière différence au paramètre $g_1(6s, 6p)$. Tous ces paramètres, au même titre que d , sont susceptibles d'une évaluation a priori (voir les chapitres III et IV).

Enfin rappelons l'aspect prévisionnel de la méthode paramétrique. Nous avons cité, dans la cas de l'osmium, des prévisions pour les déplacements de trois niveaux bas, mais, évidemment, beaucoup pourraient être données pour des niveaux plus élevés.

3 . Perspectives d'avenir.

On connaît les difficultés inhérentes à la méthode paramétrique. Elles se ramènent pratiquement à une seule : la méthode paramétrique tourne souvent court quand le nombre des données à interpréter n'est pas suffisamment grand devant celui des paramètres dont dépendent effecti-

vement ces données. A cet écueil principal s'ajoute d'abord, pour l'application au déplacement isotopique, celui de la précision expérimentale souvent insuffisante (on est encore loin de ce problème dans les études paramétriques d'énergies !). Pour compliquer encore les choses, il semble que les paramètres non triviaux soient en général faibles devant a et d .

Nous concluons qu'il faut donc, pour le succès de la méthode, une haute précision à la fois dans les mesures des déplacements isotopiques et dans l'étude paramétrique des énergies des niveaux. La seconde condition exclut pour l'instant les spectres des terres rares, pas encore assez débrouillés. Par contre elle est favorable aux spectres des éléments de transition, où les groupes pairs $(d+s)^n$ et impairs $(d+s)^{n-1}p$ forment des ensembles assez bien isolés. Pour cette raison et pour d'autres (valeurs de Z paires, configurations suffisamment complexes), si l'on s'intéresse à l'effet de volume en couplage intermédiaire et mélange de configurations, les spectres les plus propices sont précisément ceux du tungstène et de l'osmium, tous deux mesurés par Gilbert GLUCK au Laboratoire Aimé Cotton.

- CHAPITRE III -

ETUDE A PRIORI DU DEPLACEMENT DE MASSE

Nous allons faire grand usage, dans ce chapitre, de la méthode de Hartree-Fock. Commençons donc par en rappeler les principes⁽⁹⁹⁾.

A. RAPPELS SUR LA METHODE DE HARTREE-FOCK -

Aussi ancienne que la méthode paramétrique⁽¹⁰⁰⁾, celle de Hartree-Fock⁽⁶²⁾ vise à calculer numériquement toutes les propriétés de l'atome à partir de son équation de Schrödinger la plus simple

$$H\Psi = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i} - Ze^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi .$$

C'est une application du principe variationnel et la plus célèbre des méthodes a priori.

Le principe variationnel est bien connu. Précisons d'abord à quelle classe de fonctions nous allons l'appliquer. Pour la méthode de Hartree-Fock proprement dite, Ψ est une fonction du type configurationnel. Dans les cas élémentaires c'est un déterminant de Slater, dans le cas général une fonction notée $(1s^2 2s^2 2p^6 \dots n\ell^N n'\ell'^{N'} \dots \alpha SLJM)$; cette notation précise d'une part les sous-couches complètes $1s^2$, etc et incomplètes $n\ell^N$, etc, d'autre part α , qui symbolise la façon dont on effectue les couplages des moments angulaires de spin pour obtenir S et des moments angulaires orbitaux pour obtenir L. Notons que, dans la méthode paramétrique, la fonction Ψ d'un niveau en couplage Russell-Saunders s'écrit exactement de la même façon, non pas par hypothèse mais comme conséquence de l'approximation du champ central. Cette ressemblance entre les deux méthodes peut être la source de certaines confusions. En particulier on croirait à tort que, pour étudier plusieurs

termes d'une configuration, il suffit d'appliquer la méthode de Hartree-Fock à un seul, les intégrales radiales obtenues pouvant servir pour les autres.

Ψ est entièrement connu dès qu'on précise les fonctions radiales $R_{1s}, \dots, R_{n\ell}, \dots$. Le principe variationnel s'applique donc de la façon suivante : les fonctions radiales qui donnent la meilleure représentation possible de l'atome sont celles qui amènent l'énergie totale $E = \frac{(\Psi | H | \Psi)}{(\Psi | \Psi)}$ à son minimum absolu. Pour chacune des valeurs de ℓ , on impose en outre aux fonctions radiales $R_{n\ell}, R_{n'\ell}, \dots$ de former un système orthonormé.

De ces principes généraux découlent les équations intégral-différentielles couplées de Hartree-Fock, qui permettent la recherche explicite des fonctions radiales. Ces équations sont trop compliquées pour être résolues analytiquement de façon exacte. Deux méthodes d'approximation sont classiques, appelées respectivement "analytique" et "numérique". Par la première, on cherche à développer au mieux les fonctions radiales sur des jeux de fonctions de base. Par la seconde, on résout point par point les équations de Hartree-Fock. L'appendice 5 donne quelques caractéristiques de ces méthodes et la description sommaire de deux programmes de calcul sur ordinateur correspondants.

La méthode de Hartree-Fock a été la source d'un nombre énorme de travaux. Beaucoup de raffinements en ont été proposés, comme la méthode de Hartree-Fock "multiconfigurationnelle", où l'on suppose que Ψ résulte d'une superposition de configurations. Beaucoup de programmes de calcul sur ordinateur ont été écrits et il devient de plus en plus facile de les utiliser, du fait de la multiplication des ordinateurs.

Dans ces conditions il est précieux de savoir quelles sont la diversité et la qualité des renseignements que peut apporter une méthode aussi commode sur le déplacement isotopique atomique.

B. DEPLACEMENT SPECIFIQUE DE MASSE -

1. Principe des évaluations a priori.

Nous avons vu plus haut que, dans le schéma configurationnel, σ_i (déplacement spécifique du niveau i) s'exprime comme combinaison linéaire de produits d'intégrales $J(n, \ell ; n', \ell - 1)$ (définies page 19), les coefficients de la combinaison linéaire étant faciles à calculer (voir page 29). Donnons quelques résultats généraux en précisant comment interviennent les sous-couches complètes (ce qui n'était pas nécessaire au chapitre précédent).

a/ Expressions littérales des déplacements

$$\sigma_i = - 2 \frac{m}{M} \text{Ry } k_i \quad (k_i \text{ en unités atomiques})$$

- Si la fonction d'onde de l'atome est bâtie sur une seule configuration, seuls des carrés $J^2(n, \ell ; n', \ell - 1)$ interviennent dans k_i .

- De tout couple de sous-couches complètes ou incomplètes $n \ell^N$ et $n' \ell^{-1} N'$, la quantité $2\ell \frac{N}{4\ell+2} \frac{N'}{4\ell-2} J^2(n, \ell ; n', \ell - 1)$ représente la contribution moyenne pour la configuration ; pour des sous-couches complètes, il faut donc ajouter $2\ell J^2(n, \ell ; n', \ell - 1)$.

- Enfin, pour deux sous-couches incomplètes en couplage Russell-Saunders ($n \ell^N \propto SL, n' \ell^{-1} N' \propto S'L'$) $S'' L''$, on ajoute à k_i un supplément $u J^2(n, \ell ; n', \ell - 1)$; le nombre u est l'opposé du coefficient correspondant de $G^1(n \ell, n' \ell - 1)$ dans l'énergie du terme repérée par rapport au centre de gravité de la configuration⁽¹⁰¹⁾. A titre d'exemples, voici les expressions de k pour deux termes de la configuration $3d^9 4p$ du nickel I :

moyenne de k pour la configuration $1s^2 \dots 3p^6 3d^9 4p$:

$$\sum_{n'=1}^3 \left[2 \sum_{n=2}^3 J^2(np, n's) + \frac{1}{3} J^2(4p, n's) \right] + \frac{18}{5} \sum_{n'=2}^3 J^2(3d, n'p) + \frac{3}{5} J^2(3d, 4p)$$

supplément pour le terme 3P : $\frac{1}{15} J^2(3d, 4p)$

supplément pour le terme 1P : $-\frac{19}{15} J^2(3d, 4p)$

b/ Valeurs numériques des déplacements A partir des fonctions radiales de Hartree-Fock, il suffit de calculer numériquement les intégrales J pour en déduire le déplacement spécifique. Ces calculs se font sur ordinateur, comme il est précisé au début de l'appendice 6.

2 . Déplacements isotopiques spécifiques entre configurations.

C'est sur la demande de DUONG Hong Tuan que j'ai commencé à m'intéresser à des évaluations a priori du déplacement spécifique, en relation avec des mesures effectuées sur le baryum(¹⁰²). Monsieur Carl MOSER, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, m'a dès le début donné toutes facilités pour utiliser les programmes de Hartree-Fock dont il avait communication. J'ai pu obtenir ainsi des évaluations du déplacement isotopique spécifique dans plus de 30 éléments du tableau de Mendeleev, soit sur la demande d'expérimentateurs, soit pour des recherches personnelles. Dans le premier cas, il s'agissait en général d'atomes moyens ou lourds. Dans ces atomes le déplacement de masse n'est pas prépondérant; mais il est nécessaire de l'évaluer pour atteindre le déplacement de volume. D'un autre côté, comme je voulais étudier la qualité des évaluations fournies par la méthode de Hartree-Fock, j'étais intéressé à calculer plutôt des déplacements spécifiques d'éléments légers, où le déplacement de volume gêne peu.

La plupart des résultats obtenus sont présentés au tableau 17, avec leurs parties électroniques k. Les isotopes A₁ et A₂ choisis vérifient A₂ - A₁ = 2, sauf dans le cas du bore. Nous pouvons comparer les déplacements du tableau 17 aux déplacements de masse normaux. En effet, en écrivant $\delta T_n = -2 \frac{m}{M} Ry k_n$, nous définissons un facteur k_n qui est une autre façon de considérer l'effet de masse normal. Si nous passons à l'effet normal dans une transition, il lui correspond un facteur δk_n qui ne dépend que du nombre d'ondes σ de la transition. Pour $\sigma = 20\ 000\ K$, raie du domaine visible, $\delta k_n = -\frac{20\ 000\ K}{2 Ry} \simeq -0,1$. C'est à ce nombre qu'il suffit de comparer ceux de l'avant-dernière colonne du tableau 17.

Pour dégager des idées générales de tous ces résultats, nous les présentons par groupes d'éléments analogues. Le premier de ces groupes, à savoir la première série des métaux de transition, est celui que nous avons étudié le plus à fond. Sur son exemple nous allons préciser le détail de la méthode utilisée.

a/ Métaux de transition de la série 3d Les spectres du cuivre I et du zinc II sont connus depuis longtemps⁽¹⁰³⁾ pour les déplacements importants qu'on y observe (jusqu'à 95 mK dans Zn II pour deux isotopes tels que $\Delta A = A_2 - A_1 = 2$). Le nickel s'est révélé plus tard⁽¹⁵⁾ être dans le même cas. A ma connaissance, on n'a jamais interprété quantitativement ces grands déplacements. Dans un travail préliminaire⁽¹⁰⁴⁾, j'ai étudié trois transitions du nickel et du cuivre. Par la suite, j'ai collaboré avec Anne CRUBELLIER⁽⁸⁴⁾ pour étendre l'étude aux quatre configurations profondes de tous les métaux de la première série de transition.

Nous présenterons le détail du travail dans le cas du nickel, puis les résultats finals pour la série 3d entière.

a/ 1. Exemple du nickel I. Les quatre configurations principales du nickel I sont $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s$, $3d^8 4s 4p$, $3d^9 4p$. A l'aide du programme de calcul de FROESE⁽¹⁰⁵⁾, nous obtenons les fonctions radiales de Hartree-Fock pour les termes fondamentaux respectifs 3F , 3D , 5D et 3P de ces configurations, comme l'explique l'appendice 5. Les expressions littérales des facteurs k de ces termes contiennent la partie commune

$2 \sum_{n'=1}^3 \sum_{n=2}^3 J^2(np, n's) + \frac{16}{5} \sum_{n'=2}^3 J^2(3d, n'p)$, à laquelle il faut ajouter

les suppléments Δk ⁽¹⁰¹⁾ :

$$\begin{aligned} \Delta k(^3F) &= 2 [J^2(2p, 4s) + J^2(3p, 4s)] \\ \Delta k(^3D) &= [J^2(2p, 4s) + J^2(3p, 4s)] + \frac{2}{5} [J^2(3d, 2p) + J^2(3d, 3p)] \\ \Delta k(^5D) &= [J^2(2p, 4s) + J^2(3p, 4s)] + \frac{1}{3} [J^2(4p, 1s) + J^2(4p, 2s) + J^2(4p, 3s)] \\ &\quad + \frac{1}{3} J^2(4p, 4s) + \frac{2}{3} J^2(3d, 4p) \end{aligned}$$

T A B L E A U 17

DEPLACEMENT SPECIFIQUE :

RESULTATS DE LA METHODE DE HARTREE-FOCK

A

SPECTRES DE LA SERIE 3d

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
scandium	Sc ⁴³ - Sc ⁴⁵	3d4s ²	² D	150,652	0	0
		3d ² 4s	⁴ F	151,308	0,656	81,1
		3d4s4p	⁴ F	150,653	0,001	0,1
		3d ² 4p	⁴ G	151,324	0,672	83,1
titane	Ti ⁴⁶ - Ti ⁴⁸	3d ² 4s ²	³ F	173,282	0	0
		3d ³ 4s	⁵ F	174,044	0,762	82,5
		3d ² 4s4p	⁵ G	173,307	0,025	2,7
		3d ³ 4p	⁵ G	174,097	0,815	88,3
vanadium	V ⁴⁹ - V ⁵¹	3d ³ 4s ²	⁴ F	198,161	0	0
		3d ⁴ 4s	⁶ D	199,018	0,857	82,0
		3d ³ 4s4p	⁶ G	198,207	0,046	4,4
		3d ⁴ 4p	⁶ F	199,104	0,943	90,2

T A B L E A U 17 A (suite)

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
chrome	$\text{Cr}^{50} - \text{Cr}^{52}$	$3d^4 4s^2$	$5D$	225,392	0	0
		$3d^5 4s$	$7S$	226,386	0,994	91,4
		$3d^4 4s 4p$	$7F$	225,453	0,061	5,6
		$3d^5 4p$	$7P$	226,500	1,108	101,9
manganèse	$\text{Mn}^{53} - \text{Mn}^{55}$	$3d^5 4s^2$	$6S$	255,125	0	0
		$3d^6 4s$	$6D$	256,027	0,902	74,0
		$3d^5 4s 4p$	$8P$	255,200	0,075	6,2
		$3d^6 4p$	$6D$	256,136	1,011	82,9
fer	$\text{Fe}^{54} - \text{Fe}^{56}$	$3d^6 4s^2$	$5D$	287,218	0	0
		$3d^7 4s$	$5F$	288,274	1,056	83,5
		$3d^6 4s 4p$	$7D$	287,313	0,095	7,5
		$3d^7 4p$	$5F$	288,401	1,183	93,5
cobalt	$\text{Co}^{57} - \text{Co}^{59}$	$3d^7 4s^2$	$4F$	322,020	0	0
		$3d^8 4s$	$4F$	323,183	1,163	82,7
		$3d^7 4s 4p$	$6F$	322,154	0,134	9,5
		$3d^8 4p$	$4D$	323,319	1,299	92,3

T A B L E A U 17 A (suite et fin)

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
nickel	Ni ⁶⁰ - Ni ⁶²	3d ⁸ 4s ²	³ F	359,591	0	0
		3d ⁹ 4s	³ D	360,861	1,270	81,6
		3d ⁹ 4s	¹ D	360,909	1,318	84,7
		3d ⁸ 4s4p	⁵ D	359,756	0,165	10,6
		3d ⁹ 4p	³ P	360,995	1,404	90,2
		3d ⁹ 4p	¹ P	361,020	1,429	91,8
		3d ¹⁰	¹ S	361,589	1,998	128,4
cuivre	Cu ⁶³ - Cu ⁶⁵	3d ⁹ 4s ²	² D	400,033	0	0
		3d ¹⁰ 4s	² S	401,461	1,428	83,4
		3d ⁹ 4s4p	⁴ P	400,223	0,190	11,1
		3d ¹⁰ 4p	² P	401,612	1,579	92,2
		Cu II: 3d ⁹ 4s	³ D	400,116	0	0
		Cu II: 3d ⁹ 4s	¹ D	400,158	0,042	2,5
zinc	Zn ⁶⁴ - Zn ⁶⁶	Zn II: 3d ⁹ 4s ²	² D	441,410	0	0
		Zn II: 3d ¹⁰ 4s	² S	443,617	2,207	124,9
		Zn II: 3d ⁹ 4s4p	⁴ P	441,736	0,326	18,5
		Zn II: 3d ¹⁰ 4p	² P	443,811	2,401	135,9
		Zn II: 3d ¹⁰ 5p	² P	443,783	2,373	134,3
		Zn III: 3d ¹⁰	¹ S	443,764	2,354	133,2

T A B L E A U 17 (suite)

B
SPECTRES DE LA SERIE 4f

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u. a.)	valeur relative de k(en u. a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
cérium	Ce ¹⁴⁰ - Ce ¹⁴²	4f ² 6s ²	³ H	2805,52	0	0
		4f5d6s ²	³ H	2802,53	-2,99	-36,0
		4f5d ² 6s	⁵ H	2802,85	-2,67	-32,1
		4f ² 5d6s	⁵ K	2805,62	0,10	1,2
néodyme	Nd ¹⁴² - Nd ¹⁴⁴	4f ⁴ 6s ²	⁵ I	3080,86	0	0
		4f ⁴ 6s6p	⁷ x*	3080,88	0,02	0,2
		4f ³ 5d6s ²	⁵ L	3077,79	-3,07	-35,9
samarium	Sm ¹⁵² - Sm ¹⁵⁴	4f ⁶ 6s ²	⁷ F	3373,58	0	0
		4f ⁶ 6s6p	⁹ x*	3373,55	-0,03	-0,3
		4f ⁵ 5d6s ²	⁷ K	3370,32	-3,26	-33,3
ytterbium	Yb ¹⁷² - Yb ¹⁷⁴	4f ¹⁴ 6s ²	¹ S	4725,32	0	0
		4f ¹⁴ 5d6s	³ D	4725,56	0,24	1,9
		4f ¹³ 5d6s ²	³ P	4721,69	-3,63	-29,0

* Les énergies de ces termes sont respectivement celles de ⁷K et de ⁹G, sauf quant à leurs parties (4f, 6p), qui sont celles des moyennes des configurations.

T A B L E A U 17 (suite)

C

SPECTRES DES AUTRES SERIES LONGUES

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
molybdène	Mo ⁹⁶ - Mo ⁹⁸	4d ⁴ 5s ²	⁵ D	1154,76	0	0
		4d ⁵ 5s	⁷ S	1155,50	0,74	18,8
		4d ⁴ 5s5p	⁷ F	1154,79	0,03	0,8
		4d ⁵ 5p	⁷ P	1155,57	0,81	20,6
osmium	Os ¹⁹⁰ - Os ¹⁹²	5d ⁶ 6s ²	⁵ D	5911,36	0	0
		5d ⁷ 6s	⁵ F	5912,17	0,81	5,3
		5d ⁶ 6s6p	⁷ D	5911,44	0,08	0,5
		5d ⁷ 6p	⁵ F	5912,24	0,88	5,8
		5d ⁵ 6s ² 6p	⁷ P	5910,48	-0,88	-5,8
plutonium	Pu ²⁴⁰ - Pu ²⁴²	5f ⁶ 7s ²	⁷ F	10454,5	0	0
		5f ⁵ 6d7s ²	⁷ K	10452,1	-2,4	-9,9

T A B L E A U 17 (suite)

D

SPECTRES A UN ELECTRON

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
sodium	Na ²³ - Na ²⁵	3s	² S	20,8032	0	0
		3p	² P	20,8078	0,0046	1,9
potassium	K ³⁹ - K ⁴¹	4s	² S	112,446	0	0
		4p	² P	112,412	-0,034	-5,1
rubidium	Rb ⁸⁵ - Rb ⁸⁷	5s	² S	809,714	0	0
		5p	² P	809,666	-0,048	-1,6
césium	Cs ¹³¹ - Cs ¹³³	6s	² S	2426,85	0	0
		6p	² P	2426,79	-0,06	-0,8
indium	In ¹¹³ - In ¹¹⁵	5p	² P	1772,95	0	0
		6s	² S	1772,74	-0,21	-3,9

T A B L E A U 17 (suite)

E

SPECTRES A DEUX ET TROIS ELECTRONS

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
magnésium	Mg ²⁴ - Mg ²⁶	3s ²	¹ S	27,6108	0	0
		3s3p	³ P	27,7177	0,1069	41,0
		3s3p	¹ P	27,5564	-0,0544	-20,8
calcium	Ca ⁴⁰ - Ca ⁴²	4s ²	¹ S	130,2425	0	0
		4s4p	³ P	130,2561	0,0136	1,9
		4s4p	¹ P	130,1565	-0,0860	-12,2
plomb	Pb ²⁰⁶ - Pb ²⁰⁸	6p ²	³ P	7258,10	0	0
		6p ²	¹ S	7258,05	-0,05	-0,3
		6p7s	³ P	7257,86	-0,24	-1,3
		6p7s	¹ P	7257,82	-0,28	-1,6
antimoine	Sb ¹²¹ - Sb ¹²³	5p ³	² P	1977,60	0	0
		5p ² 6s	⁴ P	1977,38	-0,22	-3,5

T A B L E A U 17 (suite et fin)

F

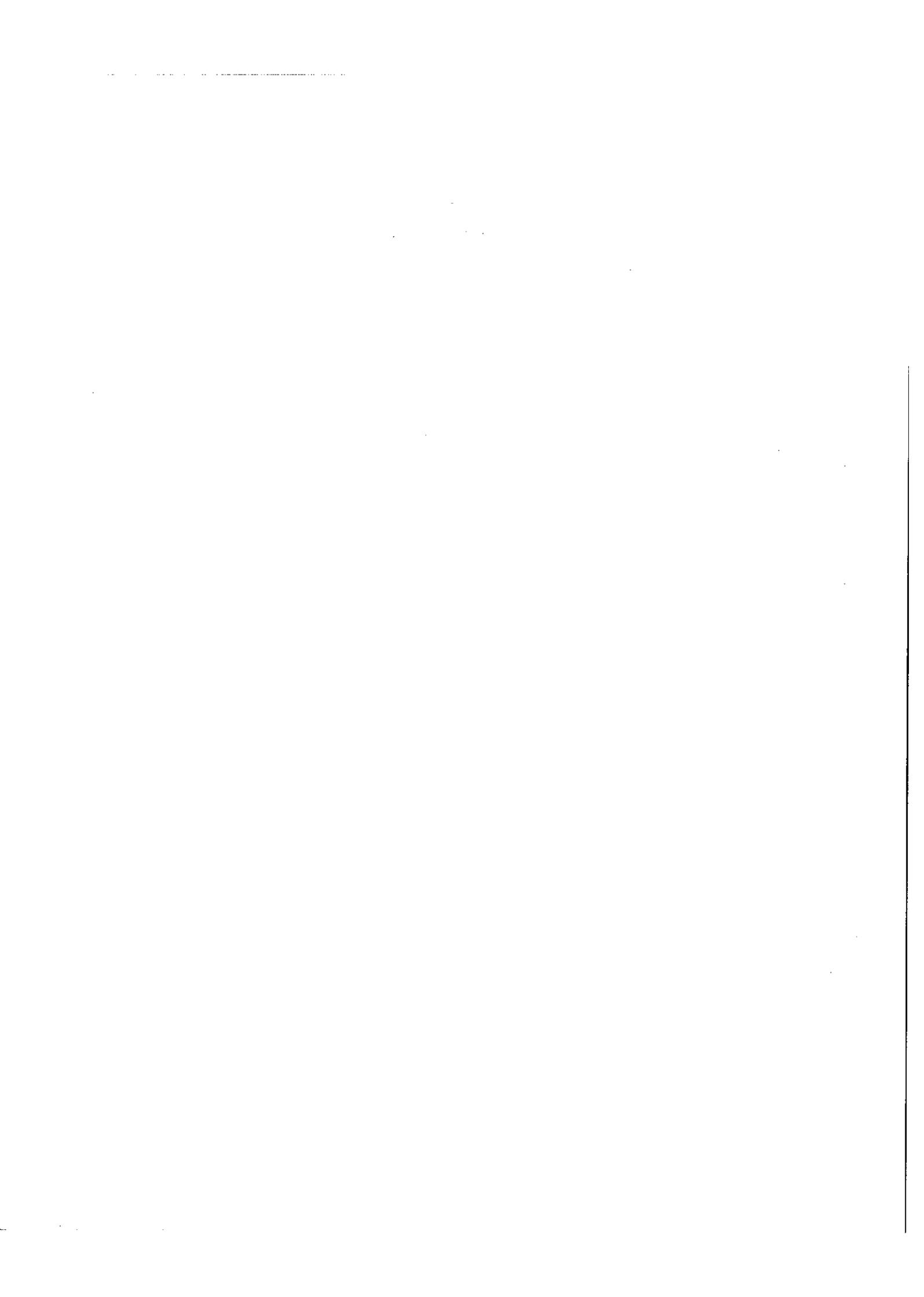
SPECTRES DES ELEMENTS TRES LEGERS

élément	isotopes	configuration	terme	valeur de k(en u.a.)	valeur relative de k(en u.a.)	valeur relative de $\delta T_{\text{spéc.}}$
bore	$B^{10} - B^{11}$	$1s^2 2s^2 2p$	$2P$	0,404855	0	0
		$1s^2 2s^2 3s$	$2S$	0	-0,404855	-440,1
		B II $1s^2 2s 2p$	$1P$	0,244975	0	0
		B II $1s^2 2p^2$	$1D$	1,33975	1,09477	1190,0
		B III $1s^2 2s$	$2S$	0	0	0
		B III $1s^2 2p$	$2P$	0,669877	0,669877	728,2
carbone	$C^{12} - C^{14}$	$2p^2$	$1S$	1,29745	0	0
		$2p 3s$	$1P$	0,865701	-0,43175	-614,4
oxygène	$O^{16} - O^{18}$	$2p^3 3s$	$5S$	5,18391	0	0
		$2p^3 3p$	$5P$	5,24325	0,05934	49,3
néon	$Ne^{20} - Ne^{22}$	$2p^5 3s$	$3P$	14,0812	0	0
		$2p^5 3s$	$1P$	14,0516	-0,0296	-16,1
		$2p^5 3p$	$3D$	14,0852	0,0040	2,2
		$2p^5 3p$	$3P$	14,0853	0,0041	2,2
		$2p^5 3p$	$3S$	14,0853	0,0041	2,2
		$2p^5 3p$	$1D$	14,0847	0,0035	1,9

Tableau 18

Intégrales $J^2(n \ell, n' \ell - 1)$ dans quatre configurations de NiI

$n\ell$	$n' \ell - 1$	$3d^8 4s^2 3F$	$3d^9 4s 3D$	$3d^8 4s 4p 5D$	$3d^9 4p 3P$
2p	1s	126,9510	126,9752	126,9536	126,9778
2p	2s	1,0457	1,0447	1,0453	1,0444
2p	3s	1,8659	1,8446	1,8629	1,8410
2p	4s	0,0714	0,0541	0,0823	
3p	1s	13,3405	13,1489	13,3499	13,1403
3p	2s	7,3286	7,2203	7,3341	7,2154
3p	3s	1,1519	1,1525	1,1475	1,1501
3p	4s	0,2239	0,1698	0,2550	
4p	1s			0,3549	0,1635
4p	2s			0,1947	0,0899
4p	3s			0,0468	0,0187
4p	4s			0,2310	
3d	2p	14,0279	12,7332	14,0508	12,8002
3d	3p	3,3576	3,3403	3,3609	3,3526
3d	4p			0,0596	0,0240
facteur k total		359,591	360,861	359,756	360,995



$$\Delta k(^3P) = \frac{1}{3} [J^2(4p, 1s) + J^2(4p, 2s) + J^2(4p, 3s)] + \frac{2}{5} [J^2(3d, 2p) + J^2(3d, 3s)] + \frac{2}{3} J^2(3d, 4p)$$

Les fonctions radiales permettent de calculer les intégrales $J^2(n, \ell ; n', \ell - 1)$ nécessaires, dont les valeurs sont au tableau 18, accompagnées des facteurs k totaux de chacun des termes. C'est en effectuant les différences adéquates entre ces quatre derniers nombres, puis en les multipliant par le facteur $2(\frac{m}{M_2} - \frac{m}{M_1}) Ry$, que nous obtenons finalement les déplacements spécifiques des transitions pour les isotopes M_1 et M_2 .

a/ 2. Résultats Si nous répétons la suite des opérations qui vient d'être décrite dans les neuf spectres d'arc du scandium au cuivre, nous obtenons les déplacements isotopiques des transitions $3d^{N+1}4s \rightarrow 3d^N4s^2$ (transition fictive), $3d^N4s4p \rightarrow 3d^N4s^2$ et $3d^{N+1}4p \rightarrow 3d^{N+1}4s$ présentés dans le tableau 17. Les termes choisis dans les 36 configurations sont tous construits sur les termes de Hund des groupes $3d^N$ et $3d^{N+1}$, sinon termes de Hund eux-mêmes. Notons que nos valeurs pour certaines configurations du cuivre sont en accord avec celles de ELBEL et HUEHNERMANN⁽¹⁰⁶⁾, obtenues récemment à partir de fonctions de Hartree-Fock analytiques.

a/ 3. Comparaison à l'expérience Nous avons dit que les spectres d'arc du nickel et du cuivre sont bien connus^(15, 24, 25). Pour ceux du titane, du chrome et du fer, BRUCH et ses collaborateurs⁽³⁾ ont publié récemment les déplacements isotopiques des transitions $3d^N4s4p \rightarrow 3d^{N+1}4s$.

Dans le nickel et le cuivre, les configurations impaires sont mélangées. Nous comparons donc les valeurs théoriques du nickel aux valeurs que l'étude paramétrique du chapitre II permet d'attribuer aux termes $3d^84s4p^5D$ et $3d^94p^3P$ supposés purs. Pour le cuivre, nous sommes contraints de supposer que les niveaux $3d^94s4p^4P_{5/2}$ et $3d^{10}4p^2P_{1/2, 3/2}$ sont assez purs, ce qui est vraisemblable. Les

transitions intéressantes du titane, du chrome et du fer font en majorité intervenir des termes de ces éléments qui n'apparaissent pas au tableau 17. Nous ignorons dans quelle mesure les classifications de certains de ces termes indiquées par MOORE⁽⁹⁰⁾ correspondent à la réalité. Dans ces conditions, la comparaison entre les valeurs expérimentales et nos valeurs théoriques n'est peut-être pas très significative.

Enfin, pour tâcher de défalquer des mesures le déplacement de volume, nous avons fait les approximations suivantes :

- le déplacement de volume est proportionnel au nombre d'électrons 4s présents dans la configuration, si nous attribuons la valeur 0 au déplacement de volume de la configuration $3d^{N+1}4p$.

- le déplacement d'un électron 4s se calcule par la méthode classique de HUMBACH⁽¹¹¹⁾, à partir des énergies des termes fondamentaux des configurations $3d^N ns$ et en tenant compte du facteur phénoménologique $\frac{C_{exp.}}{C_{th.}} \simeq 0,7^{(107)}$.

Les tableaux 19 et 20 et les schémas 14 et 15 présentent, numériquement et graphiquement, les comparaisons entre expérience et théorie.

- Tableau 19 -

Déplacement isotopique spécifique dans les spectres de Ni I et Cu I

Transition	Ni ⁶⁰ - Ni ⁶²		Cu ⁶³ - Cu ⁶⁵	
	$\delta\sigma_{expér.}$	$\delta\sigma_{théor.}$	$\delta\sigma_{expér.}$	$\delta\sigma_{théor.}$
$d^N_{sp} \rightarrow d^N_{s^2}$	17	: 10,7	17	: 11,1
$d^{N+1}_{s} \rightarrow d^N_{sp}$	45	: 70,9	47	: 72,3
$d^{N+1}_{p} \rightarrow d^{N+1}_{s}$	13	: 8,6	17	: 8,8

Schéma 14

Comparaison entre expérience et théorie dans Ni I et Cu I

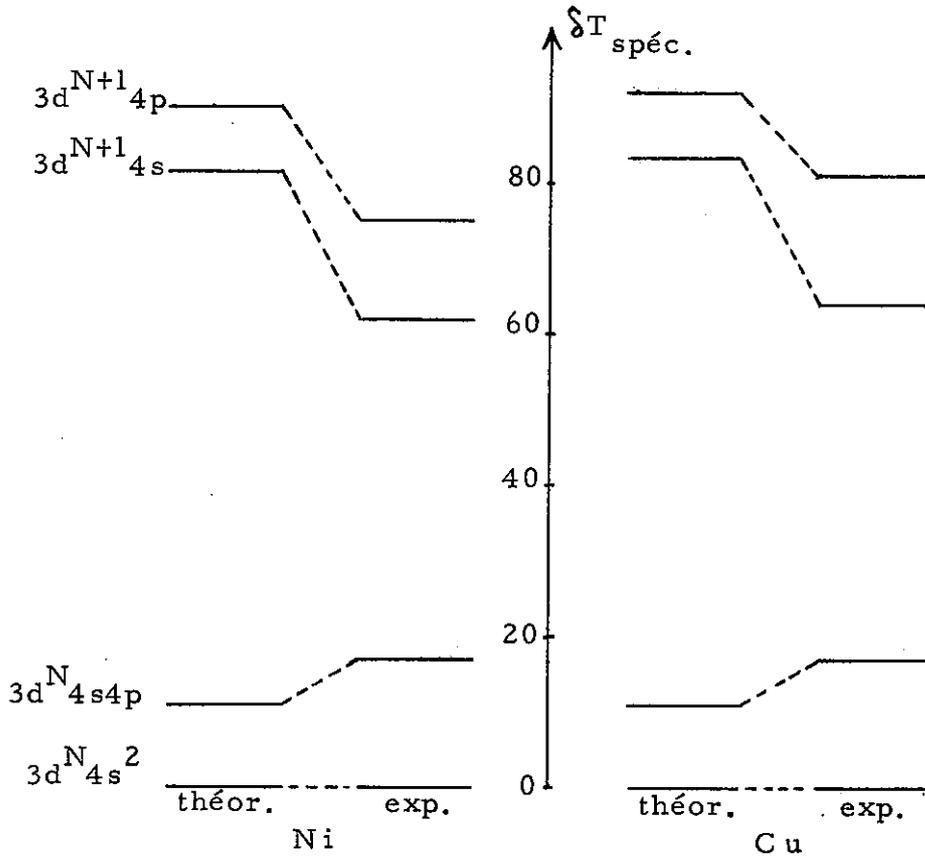
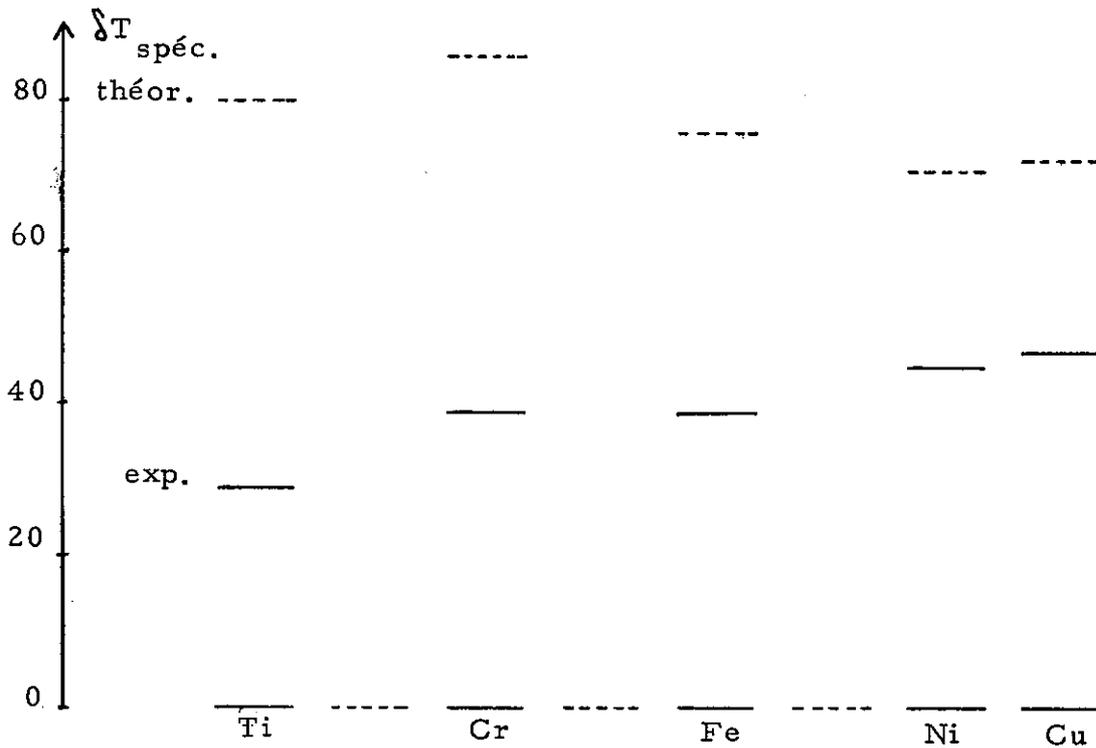
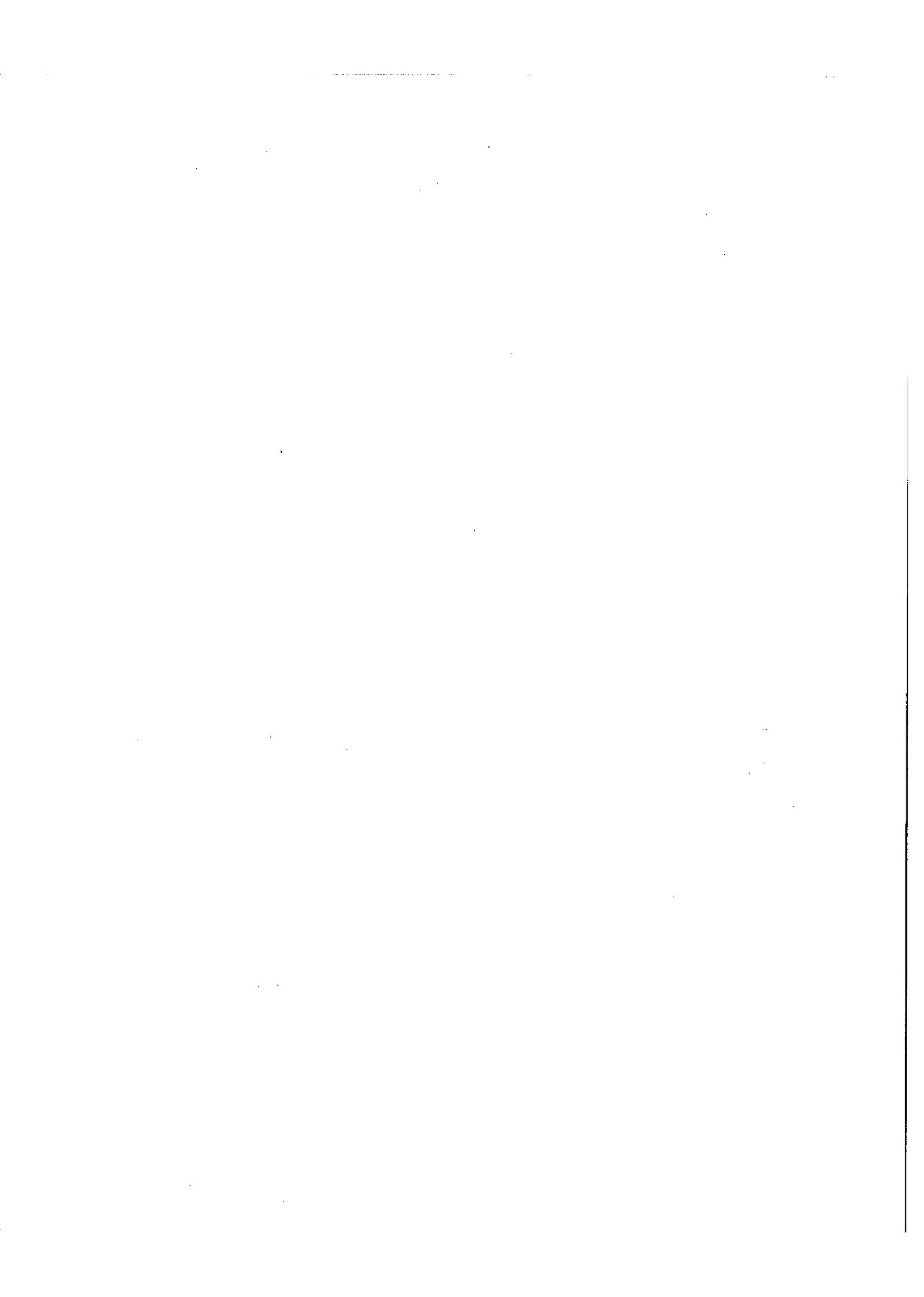


Schéma 15

Comparaison entre expérience et théorie pour les transitions $3d^N 4s4p \rightarrow 3d^{N+1} 4s$





- Tableau 20 -

Déplacements isotopiques spécifiques des transitions $3d^N 4s4p \rightarrow 3d^{N+1} 4s$

Paire d'isotopes	$\delta\sigma$ _{expér.}	$\delta\sigma$ _{théor.}
Ti ⁴⁶ - Ti ⁴⁸	- 29	- 79,8
Cr ⁵⁰ - Cr ⁵²	- 39	- 85,8
Fe ⁵⁴ - Fe ⁵⁶	- 39	- 76,0
Ni ⁶⁰ - Ni ⁶²	- 45	- 70,9
Cu ⁶³ - Cu ⁶⁵	- 47	- 72,3

a/ 4. Discussion sur la comparaison entre expérience et théorie

Selon qu'on regarde les schémas 14 ou 15, on est satisfait ou déçu. Le premier schéma montre que l'allure d'ensemble des déplacements isotopiques des quatre configurations est bien reproduite par la méthode de Hartree-Fock, au moins à la fin de la série 3d. Le second schéma montre que, tout au long de la série, il existe approximativement un désaccord d'un facteur 2 entre expérience et théorie pour les transitions $3d^N 4s4p \rightarrow 3d^{N+1} 4s$. Il est évident qu'on peut attribuer ces désaccords entre théorie et expérience au fait que les fonctions Ψ utilisées sont trop simples. Il serait donc nécessaire de raffiner les fonctions de Hartree-Fock pour tenir compte des effets de "corrélacion", autrement dit des effets du mélange avec les configurations lointaines. Malgré tout, notre but principal, qui était l'interprétation quantitative des grands déplacements isotopiques du nickel et du cuivre, peut être considéré comme pratiquement atteint.

a/ 5. Aspect d'ensemble des résultats théoriques Il ressort manifestement du tableau 17 A que les déplacements spécifiques des transitions ne sont importants qu'en cas de saut d'électron 3d. Cette importance du nombre des électrons 3d était bien connue expérimentalement et même

déjà attribuée par certains^(24, 108) à des grandes valeurs des intégrales $J^2(3d, 2p)$ et $J^2(3d, 3p)$. Plus précisément, tout au long de la série, le déplacement spécifique théorique de la transition fictive $3d^{N+1}4s \rightarrow 3d^N4s^2$ pour deux isotopes tels que $\Delta A = 2$ vaut 82 mK à 10 % près environ. Le tableau 21 montre les deux parties dont il est le produit : du scandium au cuivre la partie nucléaire décroît d'un peu plus d'un facteur 2, mais l'augmentation de la partie électronique compense presque exactement cette décroissance.

- Tableau 21 -

Facteurs électroniques et nucléaires de $\delta_{\text{spéc.}}$
 pour les transitions $3d^{N+1}4s \rightarrow 3d^N4s^2$

Paire d'isotopes	Facteur électronique $k_{d^{N+1}s} - k_{d^N s^2}$ (en unités atomiques)	Facteur nucléaire $2 \text{ Ry } \left(\frac{m}{M_1} - \frac{m}{M_2} \right)$ (en mK)
Sc ⁴³ - Sc ⁴⁵	0,6562	123,6
Ti ⁴⁶ - Ti ⁴⁸	0,7620	108,3
V ⁴⁹ - V ⁵¹	0,8562	95,7
Cr ⁵⁰ - Cr ⁵²	0,9939	92,0
Mn ⁵³ - Mn ⁵⁵	0,9017	82,0
Fe ⁵⁴ - Fe ⁵⁶	1,0560	79,1
Co ⁵⁷ - Co ⁵⁹	1,1632	71,1
Ni ⁶⁰ - Ni ⁶²	1,2698	64,3
Cu ⁶³ - Cu ⁶⁵	1,4279	58,4

Il serait très intéressant de savoir si dans le titane, par exemple, l'accord entre théorie et expérience pour cette transition est aussi satisfaisant que dans Ni I et Cu I.

a/ 6. Spectre du zinc II Le spectre du zinc II est isoélectronique de celui du cuivre I. Le déplacement de masse présente le même comportement dans ces deux spectres. Toutefois, les valeurs théoriques pour Zn II sont plus grandes d'environ 50 %, ce qui est bien la variation qualitative attendue quand on va vers des spectres plus ionisés. Le tableau 22 présente la comparaison entre expérience et théorie.

- Tableau 22 -

Comparaison entre expérience et théorie dans Zn II
(Zn⁶⁴ - Zn⁶⁶)

Transition	§- spéc.	
	expérimental (¹⁵⁷) :	théorique
$3d^9 4s^2 \rightarrow 3d^{10} 4p$	- 123	- 135,9
$3d^{10} 5p \rightarrow 3d^9 4s^2$	130	134,3

b/ Terres rares de la série 4f Au fur et à mesure que les spectres des lanthanides sont classés, les études de déplacement isotopique y acquièrent de plus en plus d'intérêt. Nous avons déjà parlé des résultats expérimentaux sur le samarium(⁷⁸) qui firent sensation voici quelques années. Selon KING(⁷⁹), les variations du déplacement isotopique relatif qu'on observe prouvent l'existence d'effets de masse appréciables; d'où l'intérêt d'évaluer ces effets a priori.

b/ 1. Principe des calculs Au vu des résultats obtenus dans la série 3d, nous prévoyons que les transitions avec saut d'électron 4f présentent les déplacements de masse les plus grands. Nous avons donc étudié les transitions $4f^{n-1} 5d 6s^2 \rightarrow 4f^n 6s^2$ dans le néodyme (en liaison

avec Jean-Marie HELBERT(¹⁰⁹); le samarium (dont l'intérêt vient d'être signalé) et l'ytterbium (qui termine la série 4f). Pour les deux premiers de ces éléments, nous avons aussi traité les transitions 6p→6s. Enfin, en collaboration avec René-Jean CHAMPEAU(¹¹⁰), nous avons calculé les déplacements spécifiques des configurations 4f5d6s², 4f5d²6s, 4f²6s² et 4f²5d6s du cérium, en vue d'une comparaison à l'expérience.

Par rapport au cas de la série 3d, il faut noter une différence essentielle : pour les atomes lourds, l'influence de la relativité ne peut plus être négligée comme pour les éléments légers. Faute de disposer de programmes de Hartree-Fock relativistes, nous menons dans ce paragraphe le calcul non relativiste. Les corrections relativistes sont envisagées au chapitre V.

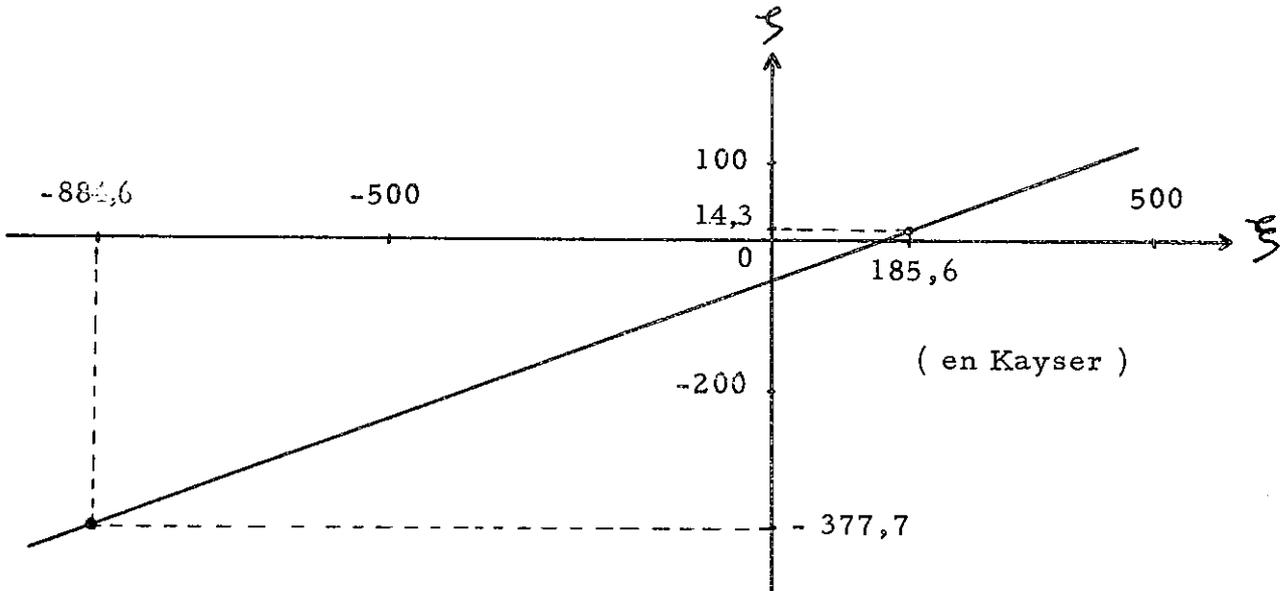
b/ 2. Résultats Le tableau 17 B présente, pour les quatre éléments étudiés, les déplacements isotopiques spécifiques calculés pour deux isotopes A₁ et A₂ tels que A₂ - A₁ = 2. Dans chaque configuration, le terme Russell-Saunders choisi fait partie des plus profonds.

Nous allons maintenant comparer certains de ces résultats aux valeurs expérimentales disponibles, avec la seule ambition d'obtenir une vérification quantitative de l'effet du saut d'électron 4f, qui paraît énorme.

b/ 3. Cas du cérium I Comme il est rappelé dans l'introduction, la comparaison entre expérience et théorie n'est possible en toute rigueur que pour des quantités du type $K_a \frac{E_a}{E_b} K_b$. Le schéma 16 permet de trouver cette quantité (ainsi que $\frac{E_a}{E_b}$) pour un couple de transitions mesurées dans le cérium I.

Schéma 16

Droite de King dans Ce I



Pour construire ce schéma, nous utilisons des résultats obtenus par René-Jean CHAMPEAU et donnés dans le tableau 23.

- Tableau 23 -

Déplacements isotopiques mesurés dans Ce I(¹¹²)

Transition	Classification	Déplacements isotopiques	
		Ce ¹³⁶ - Ce ¹⁴⁰	Ce ¹⁴⁰ - Ce ¹⁴²
5 290,9 Å	[20 174,5] → [1 279,5]	14	- 72
5 614,7 Å	[20 174,5] → [2 369,1]	11	- 34
8 252,6 Å	[12 114,1] → [0]	39	- 89

La transition a, qui correspond aux ordonnées dans le schéma 16, est la transition fictive [2 369,1] → [1 279,5]. La droite tracée coupe l'axe des ζ en un point d'ordonnée - 54 K et sa pente est 0,366. En conclusion,

la relation que vérifient les déplacements de masse δT_m pour la paire $Ce^{140} - Ce^{142}$ s'écrit :

$$\delta T_m(a) - 0,366 \delta T_m(8252,6) = -5,4 \text{ mK.}$$

Nous possédons quelques informations sur les niveaux du tableau 23, grâce à MARTIN⁽¹¹⁴⁾ qui classe actuellement le spectre de Ce I et à Z. B. GOLDSCHMIDT⁽⁹³⁾ qui en a ébauché l'étude du couplage intermédiaire. Les niveaux $[0]$, $[1\ 279,5]$ et $[2\ 369,1]$ résultent essentiellement du mélange de $4f5d6s^2$ avec $4f5d^26s$; leurs pourcentages d'appartenance à $4f5d6s^2$ sont respectivement 85 %, 80 % et 14 %. Le niveau $[12\ 114,1]$ est attribué à $4f^25d6s$. En utilisant la loi de partage (voir le chapitre précédent) et les résultats du tableau 17 B, nous trouvons que la valeur a priori de l'expression $\delta T_m(a) - 0,366 \delta T_m(8252,6)$ est -11,0 mK (effet de masse normal inclus), à comparer à la valeur expérimentale -5,4 mK.

b/ 4. Cas du néodyme I Dans le cas du néodyme, BRUCH et ses collaborateurs⁽³⁾ ont déjà exploité les résultats expérimentaux sur les atomes mésiques. Leur figure 1 conduit à la valeur -23,8 mK pour le déplacement de masse de la raie 5 621 Å (paire $Nd^{142} - Nd^{144}$). Cette raie est particulièrement intéressante car on connaît sa classification complète, $[4f^3\ 4F, 5d6s^2] 5H_3 \rightarrow 4f^4\ 6s^2\ 5I_4$, rectifiée par Jean-François WYART⁽¹¹⁵⁾. Toutefois, le pourcentage d'appartenance du niveau supérieur $5H_3$ à la configuration perturbatrice $4f^4\ 6s6p$ est inconnu. L'éventualité d'une telle perturbation permet de conclure que -23,8 mK est une valeur expérimentale par excès du déplacement de masse de la transition $[4f^3\ 4F, 5d6s^2] 5H \rightarrow 4f^4\ 6s^2\ 5I$. Si nous négligeons la variation du déplacement de masse dans le bas de la configuration $4f^3\ 5d6s^2$, nous obtenons à partir du tableau 17 B la valeur théorique -35,0 mK pour le déplacement de masse de la raie considérée, à comparer à la valeur expérimentale -23,8 mK.

b/ 5. Cas du samarium I Le cas du samarium nous intéresse particulièrement, puisque nous en avons fait au chapitre précédent l'étude paramétrique des déplacements isotopiques. HANSEN, STEUDEL et WALTHER⁽⁹¹⁾ ont publié des schémas de droites de King, et en ont extrait les quantités $\frac{E_a}{E_b}$ et $K_a - \frac{E_a}{E_b} K_b$ ⁽¹¹³⁾. Procédant comme pour le cérium I, nous pouvons en déduire par exemple les deux relations :

$$\int T_m(5\ 088) + 0,62 \int T_m(5\ 252) = -11,7 \text{ mK}$$

$$\int T_m(5\ 088) + 1,08 \int T_m(5\ 271) = -14,7 \text{ mK}$$

pour la paire $\text{Sm}^{152} - \text{Sm}^{154}$. Les classifications des trois raies considérées sont données dans le tableau 24. Leurs niveaux supérieurs résultent du mélange entre $4f^6 6s^2$ et $4f^5 5d 6s^2$. Les pourcentages d'appartenance de ces niveaux à $4f^5 5d 6s^2$ ont déjà été donnés (coefficients de d, dans le tableau 16).

- Tableau 24 -

Classifications de trois transitions de Sm I

Longueur d'onde	Classification
5 088 Å	[20459] → $4f^6 6s^2 \ ^7F_2$
5 252 Å	[22160] → $4f^6 6s^2 \ ^7F_5$
5 271 Å	[19776] → $4f^6 6s^2 \ ^7F_2$

Dans notre approximation, nous négligeons toute différence d'effet de masse entre les niveaux du multiplet $4f^6 6s^2 \ ^7F$.

Finalement nous obtenons comme valeurs a priori des premiers membres des deux relations écrites plus haut -19,5 et -25,2 mK respectivement, à comparer aux valeurs expérimentales -11,7 et -14,7 mK.

Remarquons que nous aurions pu présenter autrement la comparaison entre théorie et expérience, en tirant mieux partie des possibilités d'étude paramétrique. Pour cela, nous aurions dû rechercher, au chapitre II, les valeurs de a et d pour les quatre paires 144 - 148, 148 - 150, 150 - 152 et 152 - 154 au lieu de nous limiter à la première. Ensuite nous aurions construit une droite de King en utilisant pour les abscisses les valeurs de a et pour les ordonnées celles de d .

b/ 6. Discussion Pour le déplacement de masse des transitions avec saut d'électron 4 f, nous constatons que la méthode de Hartree-Fock conduit à des valeurs dépassant de 50 % et plus les valeurs expérimentales que nous avons cherché à interpréter. Néanmoins le signe et l'ordre de grandeur sont corrects. L'hypothèse formulée par KING⁽⁷⁹⁾ pour expliquer la variation des déplacements isotopiques relatifs dans Sm I s'en trouve confirmée, s'il en est encore besoin : dans des spectres d'éléments aussi lourds que les lanthanides, on ne doit pas négliger le déplacement de masse. Comme nous le verrons au chapitre V, les corrections relativistes ne modifient pas sensiblement les valeurs théoriques que nous venons de calculer.

Un problème qui reste posé est celui de l'utilisation des résultats des atomes mésiques (ou des rayons X), puisque, nous l'avons dit, cette utilisation n'est justifiée qu'en l'absence d'effets de polarisation du noyau importants. Il semble, par ailleurs, que la précision des mesures de déplacements isotopiques de rayons X soit encore insuffisante⁽¹¹⁶⁾.

Notons enfin qu'au long de la série 4f le facteur électronique $|k|$ de la transition $4f^{N-1}5d6s^2 \rightarrow 4f^N6s^2$ augmente de 20 % environ, ce qui ne contrebalance pas tout à fait la diminution de 30 % du facteur nucléaire.

c/ Eléments des autres séries longues Ayant vérifié sur les exemples des séries 3d et 4f que les déplacements de masse y varient régulièrement d'un bout à l'autre, nous pouvons nous contenter, pour les trois autres séries longues, de choisir un élément dans chacune. Pour les séries 4d, 5d et 5f, ces éléments sont le molybdène, l'osmium et le plutonium. Les résultats correspondants figurent au tableau 17 C.

Ici encore nous observons que les déplacements spécifiques importants correspondent aux sauts des électrons n^l , n^l étant le nom de la série étudiée, soit respectivement 4d, 5d et 5f. Pour apprécier les importances relatives de ces déplacements, nous rassemblons dans le tableau 25 les résultats pour 3 transitions de ce type, accompagnées du rappel de 2 transitions analogues des séries 3d et 4f.

- Tableau 25 -

Comparaison des cinq séries longues

Transition	δk (en unités atomiques)
Mn I $3d^6 4s \rightarrow 3d^5 4s^2$	0,90
Mo I $4d^5 5s \rightarrow 4d^4 5s^2$	0,74
Os I $5d^7 6s \rightarrow 5d^6 6s^2$	0,81
Sm I $4f^5 5d 6s^2 \rightarrow 4f^6 6s^2$	-3,3
Pu I $5f^5 6d 7s^2 \rightarrow 5f^6 7s^2$	-2,4

Nous constatons sur ce tableau que la valeur du facteur électronique k varie peu, à nombre d'électrons n^l constant, de la série 3d à la série 5d, ainsi que de la série 4f à la série 5f. Dans ces conditions, le facteur nucléaire est responsable de la majeure partie de la décroissance du déplacement de masse d'une série à l'autre.

d/ Spectres simples

d/1. Spectres à un électron Le tableau 17 D regroupe les déplacements spécifiques calculés des transitions de résonance de quatre alcalins et de l'indium. Nous savons que l'effet de masse normal est équivalent à un facteur électronique δk_n voisin de $-0,1$ pour $\lambda = 5\,000 \text{ \AA}$. Nous en déduisons que les déplacements spécifiques sont ici de l'ordre de grandeur des déplacements normaux, comme dans le cas des transitions $p \rightarrow s$ des éléments de la série 3d, par exemple. Les facteurs k des alcalins évoluent régulièrement du sodium au césium.

d/2. Spectres à deux électrons Deux alcalino-terreux sont présents au tableau 17 E, le magnésium et le calcium. Le premier permet la comparaison entre théorie et expérience du tableau 26. Dans ce tableau la troisième transition (fictive) est entre parenthèses car elle n'est pas indépendante des deux autres.

- Tableau 26 -

Comparaisons entre expérience et théorie dans Mg I

Transition	$\delta_{\text{spéc.}}$ pour la paire $\text{Mg}^{24} - \text{Mg}^{26}$	
	Expérience	Théorie
$3s3p \ ^3P \rightarrow 3s \ ^2S$	46	41
$3s3p \ ^1P \rightarrow 3s \ ^2S$	- 8	- 21
$(3s3p \ ^1P \rightarrow 3s3p \ ^3P)$	- 54	- 62

Le spectre du plomb I, auquel correspondent des facteurs k un peu plus grands, présente évidemment de très faibles déplacements spécifiques. Sur ce problème des spectres à deux électrons, signalons des évaluations théoriques assez récentes de IONESCO-PALLAS⁽¹¹⁷⁾.

d/ 3. Eléments très légers . Enfin, le tableau 17 F contient des résultats sur le bore, le carbone, l'oxygène et le néon, éléments très légers qui ont été l'objet de divers calculs plus ou moins anciens. Les comparaisons du tableau 27 montrent que la méthode de Hartree-Fock ne se distingue pas de ces résultats plus anciens par la qualité de l'accord observé entre expérience et théorie.

- Tableau 27 -

Comparaisons entre expérience et théorie pour les éléments très légers

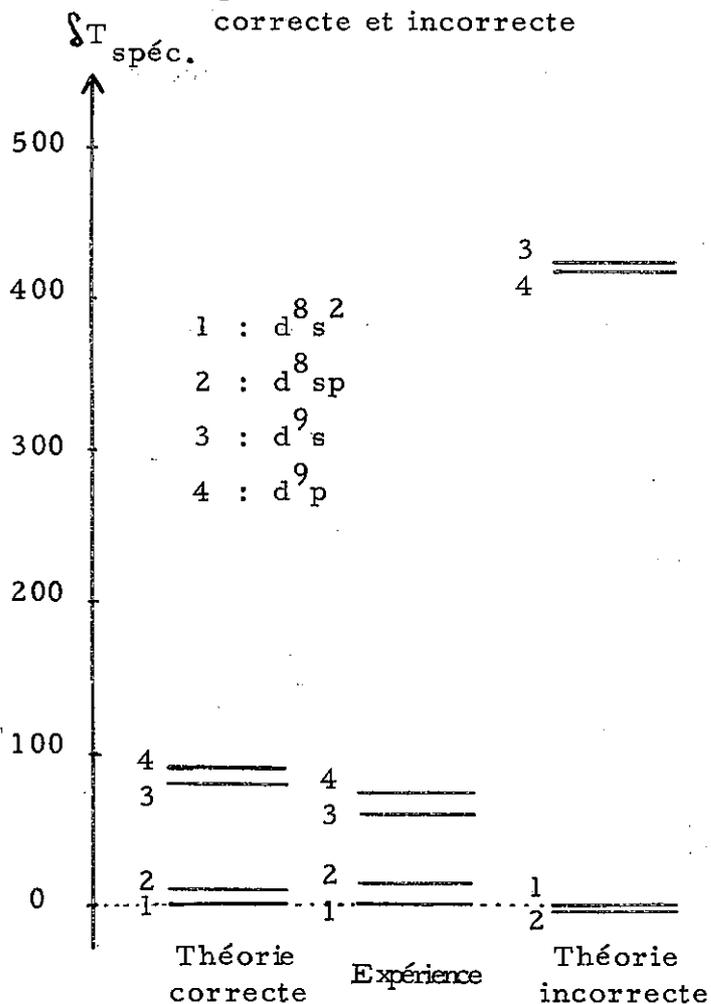
Transition	Expérience	Théorie	
		Ce travail	Autres Travaux
B I $3s \rightarrow 2p$	- 337 ⁽⁴¹⁾	- 440	: - 366 ⁽⁴²⁾
B II $2p^2 \ ^1D \rightarrow 2s2p \ ^1P$	723 "	1190	: 567 "
B III $2p \rightarrow 2s$	950 "	728	: 671 ⁽⁴¹⁾
C I $2p3s \ ^1P \rightarrow 2p^2 \ ^1S$	- 555 ⁽¹⁶⁾	- 614	: - 598 ⁽⁴⁵⁾
O I $2p^3 3p \ ^5P \rightarrow 2p^3 3s \ ^5S$	16 ⁽¹¹⁸⁾	49	: 18 ⁽⁴⁵⁾
Ne I $2p^5 3p \ ^3D \rightarrow 2p^5 3s \ ^3P$	15 ⁽¹⁰⁾	2	: - 16 ⁽⁴⁶⁾
Ne I $2p^5 3p \ ^3D \rightarrow 2p^5 3s \ ^1P$	37 "	18	: 4 "
(Ne I $2p^5 3s \ ^1P \rightarrow 2p^5 3s \ ^3P$)	- 22 "	- 16	: - 20 "

3 : Précaution à prendre dans l'évaluation du déplacement spécifique.

Après ce tour d'horizon des résultats obtenus, nous voulons maintenant insister sur le fait que chaque ligne du tableau 17 résulte d'un calcul de Hartree-Fock différent. En effet, on pourrait être tenté, pour évaluer les déplacements spécifiques relatifs dans un spectre donné, de suivre la loi du moindre effort ; dans le cas du nickel, par exemple,

Schéma 17

Cas du nickel :
comparaison entre évaluations
correcte et incorrecte



cette loi nous conseille de calculer les fonctions de Hartree-Fock de la configuration $3d^8 4s4p$ - la seule à contenir au moins un électron de chacune des sous-couches 3d, 4s et 4p - et d'utiliser les suppléments notés Δk qui sont écrits explicitement pages 56 et 57. Autrement dit, on pourrait supposer d'une part que la partie littérale commune aux quatre déplacements peut être négligée, d'autre part que les intégrales $J^2(n, l ; n, l-1)$ de la configuration $3d^8 4s4p$ conviennent aux autres. Tentons de calculer ainsi : le schéma ci-contre montre quels résultats catastrophiques on obtient. Sa colonne de droite provient des Δk calculés comme on vient de l'expliquer. Ses deux colonnes de gauche sont simplement les réductions de celles du schéma 14.

Dans la série des terres rares, le phénomène est analogue. Si l'on calcule le déplacement spécifique de la transition de $Sm I 4f^5 5d6s^2 7K \rightarrow 4f^6 6s^2 7F$ uniquement à partir d'un calcul de Hartree-Fock sur la configuration impaire, on obtient la valeur -144 mK, à comparer aux -33,3 mK du tableau 17.

Il faut creuser cette question. On sait que Marcel KLAPISCH a mis au point une méthode^(67, 119), dite "du potentiel paramétrique", qui permet de trouver pour représenter l'atome des fonctions de champ central

les meilleures selon tel ou tel critère. Or précisément un calcul de déplacement spécifique qui n'utilise que les expressions de Δk est parfaitement justifié au premier ordre de perturbation de la méthode du champ central. Nous avons donc appliqué le programme de Marcel KLAPISCH au cas du nickel I, pour deux critères différents :

- critère variationnel (HFGS) : le champ central a été ajusté pour rendre minimale la somme des énergies totales des termes $3d^8 4s^2 3F$ et $3d^9 4s 3D$.

- critère spectroscopique : le champ central a été ajusté pour rendre minimal l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et théoriques des énergies relatives de 20 niveaux des configurations $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s$, $3d^8 4s4p$, $3d^9 4p$, $3d^9 5s$, $3d^8 4s5s$, $3d^9 4d$, $3d^9 6s$, $3d^9 5d$ et $3d^8 4s4d(^90)$.

Les résultats de ces deux calculs pour la transition $3d^9 4s \rightarrow 3d^8 4s^2$ sont comparés dans le tableau 28 aux trois valeurs qui ont servi pour le schéma 17 (valeurs expérimentale, théorique correcte et théorique incorrecte de la première partie de cette discussion).

- Tableau 28 -

Cas du nickel : comparaison des valeurs expérimentale et théoriques de $\delta\sigma_{\text{spéc.}}$ ($3d^9 4s 3D \rightarrow 3d^8 4s^2 3F$)

valeur expérimentale (Ni ⁶⁰ - Ni ⁶²)		62
valeurs théoriques	méthode de Hartree-Fock	calcul correct 82 calcul incorrect 426
	méthode du champ central	critère variationnel 406 critère spectroscopique 431

La conclusion à tirer du tableau 28 est claire : aucun champ central raisonnable ne donne au premier ordre de perturbation de valeur acceptable pour la transition $3d^9 4s^3 D \rightarrow 3d^8 4s^2 3 F$. On peut, par contre, calculer le déplacement spécifique total séparément pour chacun des deux termes, à partir de champs centraux différents ajustés pour rendre minimales leurs énergies respectives. Cette façon de faire doit probablement donner des résultats assez proches de ceux du tableau 17 A, mais nous ne l'avons pas appliquée. Nous voyons au tableau 18 d'où elle tire son avantage, dans le cas de la méthode de Hartree-Fock. Les intégrales $J^2(3d, 2p)$ et $J^2(3d, 3p)$ sont grandes. La faible diminution de ces intégrales des configurations à 8 électrons d à celles à 9 électrons d contrebalance la plus grosse part de l'augmentation du nombre d'électrons d. Cet effet, dans la méthode du champ central, doit pouvoir être retrouvé par l'étude des ordres supérieurs de perturbation, les excitations du type $3d \rightarrow nd$ y jouant certainement le rôle principal.

La conclusion pratique est évidemment qu'il faut calculer le déplacement isotopique total de chaque configuration prise isolément pour ensuite effectuer la différence qui mène au déplacement de la transition considérée. NICKLAS⁽⁴³⁾ était déjà parvenu à cette conclusion sur l'exemple du carbone. Si l'on remarque que les déplacements spécifiques totaux pour $\Delta A = 2$ avoisinent dans le nickel 23 000 mK, alors que celui de la transition $3d^9 4s \rightarrow 3d^8 4s^2$ est inférieur à 90 mK, on voit qu'atteindre une bonne précision sur ce dernier nombre est difficile. Le cas des transitions à nombre d'électrons d constant est évidemment encore pire, puisque les déplacements y sont environ dix fois plus petits.

4 . Déplacements isotopiques spécifiques à l'intérieur d'une même configuration.

Dans le tableau 17, pour certains éléments, nous présentons des résultats pour plusieurs termes d'une même configuration. La loi donnée à la page 6 nous permet de distinguer deux cas.

a/ Cas où l'expression littérale de k varie d'un terme à l'autre

Un exemple typique de ce premier cas est celui des configurations nsnp des alcalino-terreux. Les expressions littérales de k pour leurs termes 3P et 1P sont telles que $\Delta k = k(^3P) - k(^1P) = \frac{2}{3} J^2(np, ns)$. Nous pourrions nous contenter de calculer cette quantité à partir des fonctions radiales np et ns ; par ailleurs, comme déjà dit, le tableau 17 contient des résultats obtenus à partir de calculs de Hartree-Fock distincts des termes nsnp 3P et 1P .

Le tableau 29 présente les résultats de ces deux options de calcul pour les quelques éléments où une étude de ce genre a été faite.

- Tableau 29 -

Cas où le facteur k s'écrit différemment pour deux termes d'une configuration

Elément	Termes	Calcul simplifié		Différence numérique des facteurs k (tableau 17)	Valeur expérimentale
		Δk (littéral)	Δk (numérique)		
néon	$2p^5 3s^3 P$ et 1P	$\frac{2}{3} J^2(p, s)$	0,0365	0,0296	0,0397(¹⁰)
magnésium	$3s3p^3 P$ et 1P	$\frac{2}{3} J^2(p, s)$	0,1066	0,1613	0,1410(¹⁰³)
calcium	$4s4p^3 P$ et 1P	$\frac{2}{3} J^2(p, s)$	0,0792	0,0996	
nickel	$3d^9 4p^3 P$ et 1P	$\frac{4}{3} J^2(d, p)$	0,026	- 0,025	- 0,069(¹²⁰)
plomb	$6p7s^3 P$ et 1P	$\frac{2}{3} J^2(p, s)$	0,04	0,04	

Comme d'autres configurations que nous ont été étudiées, nous rappelons pour chacune l'expression littérale de la différence Δk des facteurs k des deux termes. Dans la dernière colonne figurent les quelques valeurs expérimentales disponibles. La valeur de l'intégrale J^2 utilisée pour le calcul simplifié est dans chaque cas la moyenne de celles des deux termes.

Des exemples du tableau 29, nous concluons que le calcul simplifié ne donne pas de résultats qualitativement différents de ceux du calcul correct, sauf dans le cas de Ni I $3d^9 4p$. Dans cette dernière configuration, nous pouvons dire que les effets d'ordre supérieur sur le déplacement spécifique l'emportent sur ceux du premier ordre, en accord avec l'expérience.

Enfin, nous pouvons donner ici la valeur a priori du paramètre $k (= r^1(sp, pd)/3)$ d'interaction entre Ni I $3d^8 4s 4p$ et $3d^9 4p$. En la calculant à partir des intégrales J de $3d^8 4s 4p$, nous obtenons $-7,5 \text{ mK}^\dagger$, à comparer à la valeur paramétrique $-5,3 \text{ mK}$ du chapitre II.

b/ Cas où l'expression littérale de k ne varie pas d'un terme à l'autre

Dans ce second cas, le calcul de k par la méthode de Hartree-Fock, s'il est mené indépendamment sur chacun des termes, conduit évidemment à des résultats tant soit peu différents. De telles différences traduisent des effets d'ordre supérieur. Le tableau 17 présente les cas étudiés : Ne I $2p^5 3p^3 D$ et $^1 D$ (entre autres), Ni I $3d^9 4s^3 D$ et $^1 D$, Cu II $3d^9 4s^3 D$ et $^1 D$, Pb I $6p^2 3P$ et $^1 S$. Les écarts obtenus sont faibles ;

[†] Le signe de cette valeur a priori est à lui seul un problème. Dans l'étude paramétrique de mélange de configurations du chapitre II, seuls les signes relatifs des intégrales d'interaction ont un sens. Il faut donc en particulier s'assurer que les signes absolus de ces intégrales correspondent à la même convention que ceux obtenus par la méthode de Hartree-Fock. De plus il ne faut pas oublier le facteur $(-1)^x$ de la page 29.

toutefois, dans le cuivre, ils sont significatifs puisque les valeurs expérimentales présentent un écart de 4,7 mK. La valeur que donne le tableau 17 A est 2,5 mK, en accord de signe avec l'expérience. En fait, pour se permettre cette comparaison, il faut étudier les effets du couplage intermédiaire dans $3d^9 4s$, ce qui est un problème trivial. Nous trouvons que le niveau appelé 1D_2 contient environ 10 % de 3D_2 . Ceci est négligeable, comme d'ailleurs l'interaction avec $3d^8 4s^2 \ ^1D_2$ puisque $R^2(3d\ 3d, 3d\ 4s)$ est très faible⁽¹²¹⁾.

Nous pouvons citer ici un article récent de ELBEL et HUEHNERMANN⁽¹⁰⁶⁾. Ces auteurs cherchent à calculer par la méthode des perturbations la différence entre les déplacements spécifiques des termes de Cu II $3d^9 4s$. Pour ce faire, ils partent d'un calcul de Hartree-Fock analytique de SYNEK⁽¹²²⁾ sur la configuration $3d^{10}$ de Cu II. Ils considèrent ensuite les effets de second ordre du mélange entre $3d^9 4s$ et les configurations $3d^8 nd4s$, qui doivent être les plus importants. Les fonctions radiales nd nécessaires sont obtenues comme solutions d'un champ central approximatif. En tenant compte des trois premières excitations ($n = 4$ à 6), ils obtiennent 3,9 mK, et 4,2 mK en extrapolant de $n = 6$ à l'infini. Ces nombres apparaissent en meilleur accord avec la valeur expérimentale 4,7 mK que le nôtre (2,5 mK ; tableau 17 A). Pourtant, pour tenir compte de l'effet des excitations considérées ($3d \rightarrow nd$), la méthode de Hartree-Fock doit être plus efficace, en ce sens que d'une part elle tient compte des interactions avec le continuum d et que d'autre part elle est plus rapide. De plus cette méthode tient compte aussi des excitations du type $4s \rightarrow ns$, et de certaines des excitations des sous-couches complètes. Ces propriétés de la méthode de Hartree-Fock seront examinées plus en détail au chapitre suivant, ainsi que dans l'appendice 10.

5 . Conclusion.

a/ Analogies entre déplacement spécifique et énergie coulombienne

Nous avons déjà remarqué l'analogie formelle entre l'opérateur σ et celui d'énergie électrostatique interélectronique. Une conséquence remarquable de cette analogie est qu'en couplage Russell-Saunders la valeur moyenne de σ ne dépend que du terme α SL considéré.

Par ailleurs, dans les séries qui convergent vers le niveau d'ionisation, le déplacement spécifique présente le même comportement que l'énergie électrostatique, car il tend vers une constante égale au déplacement isotopique du niveau fondamental du spectre d'ionisation supérieure. En effet l'intégrale biélectronique J^2 est du type des intégrales de Slater d'échange et diminue donc très rapidement lorsqu'un des deux électrons intéressés occupe dessous-couches de plus en plus élevées.

Mais l'analogie au niveau des évaluations a priori va plus loin. On sait en effet que la méthode de Hartree-Fock donne des valeurs en accord raisonnable avec l'expérience - quoique en général trop grandes - pour les intégrales de Slater des sous-couches incomplètes⁽¹⁴³⁾. Par contre elle interprète souvent mal les écarts d'énergies entre configurations. Deux exemples typiques sont donnés dans le tableau 30.

- Tableau 30 -

Comparaison entre énergies totales expérimentale et théorique
(en K)

Spectre	Différence d'énergie	Valeur expérimentale	Valeur de Hartree-Fock
Ni I	$E(3d^9 4s^3 D) - E(3d^8 4s^2 {}^3 F)$	$\sim - 200$	+ 10 249
Cu I	$E(3d^{10} 4s^2 S) - E(3d^9 4s^2 {}^2 D)$	- 12 020	- 3 534

Les atomes légers, où il est connu que les effets de corrélation sont relativement plus importants, donnent un exemple de comportement analogue pour le déplacement spécifique. Alors que les déplacements théoriques entre configurations sont en mauvais accord avec l'expérience, les déplacements entre termes sont mieux interprétés (voir en particulier le cas de Ne I, au tableau 27). En fin de compte, le fait que l'accord relatif entre déplacements spécifiques expérimental et théorique soit raisonnable pour les transitions avec saut d'électron 3d et 4f provient sans doute essentiellement du fait que les valeurs expérimentales sont grandes. Par contre, pour les mêmes transitions, les différences d'énergie totale sont faibles et l'on voit au tableau 30 le mauvais accord relatif qui s'ensuit.

b/ Lois quantitatives approximatives Essayons de répondre au désir exprimé par KUHN⁽⁴⁸⁾. Nous pouvons tirer des résultats du tableau 17 des lois quantitatives très approximatives, en considérant seulement les valeurs du facteur k. Nous avons déjà noté de telles lois pour les électrons d et f page 67. En généralisant aux autres électrons, nous obtenons le tableau 31, qu'il faut considérer comme d'origine purement phénoménologique et valable pour $Z > 10$.

- Tableau 31 -

Lois approximatives pour le déplacement spécifique théorique
(méthode de Hartree-Fock)

Transition	Facteur $\delta k (= k_{\text{final}} - k_{\text{initial}})$
$np \rightarrow ns$ $ns \rightarrow (n-1)p \text{ ou } (n-1)d$ $nd^{\dagger} \rightarrow (n+1)s \text{ ou } (n+1)p$ $nf^{\dagger} \rightarrow (n+1)d$	$\lesssim 0,15$ en valeur absolue $+0,2$ -1 (décroit du début à la fin) -3 (de la série longue)
Rappel : pour une transition (réelle ou fictive), $\delta k_{\text{spéc}} = 1,195 \cdot 10^5 (1/A_2 - 1/A_1) \delta k$, A_1 et A_2 ($A_2 > A_1$) étant les nombres de masse des isotopes. Note: n a la plus petite valeur possible dans le spectre considéré.	

[†] Electron caractéristique de la série longue à laquelle appartient le spectre.

c/ Amélioration des évaluations a priori. Telle qu'elle est, c'est-à-dire en particulier facile à utiliser grâce aux programmes de calcul existants, la méthode de Hartree-Fock conduit déjà à des résultats intéressants sur le déplacement spécifique de masse.

Le problème se pose de l'amélioration des évaluations par le raffinement de la fonction d'onde utilisée. Si le mélange entre les configurations étudiées et d'autres pas trop élevées était la cause principale de la qualité moyenne de nos résultats, nous pourrions utiliser le programme de FROESE dans son option multiconfigurationnelle. BAGUS et MOSER⁽¹⁴⁴⁾ ont obtenu récemment de cette façon des résultats remarquables pour les énergies électrostatiques des termes de la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ dans la série isoélectronique du carbone I. Mais il se peut très bien que, pour des spectres plus complexes, par exemple ceux de la série 3d, le mélange avec les configurations lointaines joue un rôle majeur. On se trouve alors vraiment devant un problème dit "de corrélation". D'autres méthodes que celle de la superposition de configurations peuvent être mieux adaptées à ce problème, telle la méthode de Brueckner-Goldstone, en plein essor actuellement en Spectroscopie Atomique.

- CHAPITRE IV -

ETUDE A PRIORI DU DEPLACEMENT DE VOLUME

On sait que, dans les théories classiques^(29, 52), le déplacement isotopique de volume d'un électron ns est proportionnel à sa densité de probabilité de présence $|\psi_{ns}(0)|^2$ (non relativiste) en $r = 0$. C'est ce qui nous a permis d'en tenir compte dans l'étude paramétrique du chapitre II, grâce à la formule $\bar{\nu} = \alpha(A) \sum_n q_{ns} |\psi_{ns}(0)|^2$, où $\alpha(A)$ est une quantité qui ne dépend que du noyau de nombre de masse A et q_{ns} le nombre d'électrons ns présents dans la configuration étudiée. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre au calcul a priori de la somme $\sum_n q_{ns} |\psi_{ns}(0)|^2$, autrement dit des facteurs d'écran.

Ce sont BRIX et KOPFERMANN⁽⁵⁶⁾ qui ont systématisé l'utilisation phénoménologique des facteurs d'écran dans les spectres complexes. Choisissons le cas de la série $5d^{(21)}$. Partant des mesures des déplacements isotopiques des configurations $5d^N 6s^2$ (spectre I), $5d^N 6s$ (spectre II) et $5d^N$ (spectre III), on appelle facteur d'écran mutuel des deux électrons 6s la quantité

$$\frac{\delta T(5d^N 6s^2) - \delta T(5d^N)}{\delta T(5d^N 6s) - \delta T(5d^N)}$$

Les nombreuses études expérimentales faites à ce jour montrent que cette quantité vaut 1,6 à 10 % près quel que soit N. Comme les mesures ne sont possibles que dans un spectre donné, le déplacement isotopique attribué à $5d^N$ dans le spectre III, par exemple, est en fait celui mesuré pour $5d^N n\ell$ dans le spectre II, $n\ell$ étant un électron p ou d de nombre quantique n assez grand ($n \geq 6$).

En généralisant à d'autres configurations et en modifiant un peu la notation, on peut écrire⁽¹⁴⁵⁾

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

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

$$d = \frac{\delta T(\text{coeur} + 6s6p) - \delta T(\text{coeur})}{\delta T(\text{coeur} + 6s) - \delta T(\text{coeur})} = 0,9$$

relations où "coeur" représente l'ensemble $1s^2 \dots 5d^N$ et qui sont valables à 10 % près quel que soit N. Récemment, BLAISE et STEUDEL⁽¹⁴⁵⁾ ont publié une étude sur les actinides où ils étendent l'utilisation des facteurs d'écran aux spectres de la série 5f.

A. PHENOMENES D'ECRAN -

A la suite de KOPFERMANN⁽⁵⁴⁾, nous pouvons essayer de distinguer les phénomènes qui contribuent aux effets d'écran. Prenons comme exemple le cas du mercure I, et raisonnons en nous appuyant sur des idées intuitives issues de la notion de champ auto-cohérent.

Comparons donc les déplacements isotopiques δT_I , δT_{II} et δT_{III} des fondamentaux des spectres du mercure I, II et III, appartenant aux configurations respectives $5d^{10}6s^2$, $5d^{10}6s$ et $5d^{10}$. Si Hg III $5d^{10}$ est choisi comme niveau de référence, alors[†] $\delta T_{III} = 0$, $\delta T_{II} = 276$ mK et $\delta T_I = 440$ mK^(19,54). Nous constatons $\delta T_I \neq 2 \delta T_{II}$, bien qu'il existe deux fois plus d'électrons 6s dans le spectre I que dans le spectre II. Deux phénomènes contribuent à cette différence.

[†] Pour la paire Hg²⁰⁰ - Hg²⁰².

1 . Effets d'écran des électrons optiques entre eux.

Supposons d'abord que les électrons internes de l'atome, c'est-à-dire les sous-couches $1s^2, \dots, 5d^{10}$, ne sont pas très affectés par la présence ou l'absence des électrons $6s$. Dans le mercure II, l'électron $6s$ se trouve seul en présence du potentiel moyen produit par le noyau et le coeur électronique ; au contraire, dans le mercure I, deux électrons $6s$ sont plongés dans ce même potentiel. La différence de comportement des électrons $6s$ des deux spectres sera qualitativement la même que celle des électrons $1s$ des spectres I et II de l'hélium. On sait que dans l'hélium II la fonction d'onde $1s$ est hydrogénoïde correspondant à $Z = 2$, alors que dans l'hélium I le traitement variationnel le plus simple⁽⁹⁹⁾ amène à représenter la fonction radiale $R_{1s}(r)$ par une fonction hydrogénoïde correspondant à $Z = 27/16$. Ce résultat traduit numériquement un raisonnement intuitif : chaque électron $1s$, équivalent à un nuage de charge négative à symétrie sphérique, "cache" à l'autre en moyenne (au sens du théorème de Gauss en Electrostatique) une partie de la charge nucléaire $+ 2e$; cette partie est $5e/16$ dans le modèle utilisé.

Le même raisonnement peut s'appliquer aux électrons optiques $6s$ du mercure I, qui se font donc écran l'un à l'autre.

2 ; Effets d'écran des électrons optiques sur les électrons internes.

Comme autre exemple simple, considérons le cas du lithium I. Etudions intuitivement comment change la densité totale de probabilité de présence des électrons s en $r = 0$ de la configuration $1s^2 2s$ à la configuration $1s^2 3d$. L'électron $2s$ apporte une contribution à cette densité. Ce fait même prouve qu'il fait plus fortement écran à chacun des électrons $1s$ que l'électron $3d$, dont la densité de probabilité de présence est nulle en $r = 0$ et donc faible à l'intérieur de l'"orbite" des électrons $1s$. La densité de probabilité de présence d'un électron $1s$ en $r = 0$ est par conséquent plus faible dans $1s^2 2s$ que dans $1s^2 3d$.

Appliqué au cas du mercure, ce raisonnement indique que la différence entre les déplacements isotopiques de Hg II $5d^{10}6s$ et Hg III $5d^{10}$ est inférieure à la contribution propre de l'électron $6s$. En effet ce dernier fait écran aux électrons s internes, dont la densité de probabilité de présence en $r = 0$ est donc plus faible dans Hg II que dans Hg III.

3. Complexité des phénomènes dans les spectres complexes.

En fait le raisonnement que nous venons de faire vaut en première approximation seulement. En seconde approximation, nous devons tenir compte de ce que l'électron $6s$ fait non seulement écran aux sous-couches ns , mais aussi aux autres sous-couches, qui sont donc légèrement plus externes dans Hg II que dans Hg III. Du fait des effets d'écran de ces sous-couches sur les sous-couches ns profondes, qui se trouvent diminués dans Hg II, ces effets de la seconde approximation sont de signe contraire à ceux de la première (voir à ce sujet le cas extrême du gallium⁽⁵⁴⁾). En fin de compte, le passage d'une configuration à l'autre ou d'un spectre à un autre d'ionisation supérieure entraîne une réorganisation complète des sous-couches constitutives du nuage électronique de l'atome.

Plus aisément qu'une méthode de perturbation comme celle utilisée par CRAWFORD et SCHAWLOW⁽⁵⁷⁾ puis HUMBACH⁽⁵⁸⁾, la méthode de Hartree-Fock peut nous donner une idée assez complète de cette réorganisation.

B. UTILISATION DE LA METHODE DE HARTREE-FOCK -

Utilisant des résultats de la méthode de Hartree-Fock, WILSON⁽⁶⁴⁾ a publié en décembre 1968 une étude des effets d'écran portant sur les spectres optiques du platine, du mercure, du thallium et du plutonium ainsi que sur divers spectres de l'iode. L'accord obtenu entre expérience et

Tableau 32

DENSITES DE PROBABILITE TOTALES DES ELECTRONS s EN $r = 0$

		Série	3d					
scandium	$3d^2 4s^2$	2D	77 689,39	nickel	$3d^8 4s^2$	3F	187 749,3	
	$3d^2 4s$	4F	77 653,15		$3d^9 4s$	3D	187 668,0	
	$3d 4s 4p$	4F	77 668,83		$3d^9 4s$	1D	187 660,8	
	$3d^2 4p$	4G	77 631,93		$3d^8 4s 4p$	5D	187 703,8	
titane	$3d^2 4s^2$	3F	89 639,10	$3d^9 4p$	3P	187 626,7		
	$3d^3 4s$	5F	89 598,15	$3d^9 4p$	1P	187 625,7		
	$3d^2 4s 4p$	5G	89 616,73	$3d^{10}$	1S	187 622,2		
	$3d^3 4p$	5G	89 572,72	cuivre	$3d^9 4s^2$	2D	209 012,1	
vanadium	$3d^3 4s^2$	4F	102 754,9		$3d^{10} 4s$	2S	208 919,8	
	$3d^4 4s$	6D	102 709,5		$3d^9 4s 4p$	4P	208 960,3	
	$3d^3 4s 4p$	6G	102 730,8		$3d^{10} 4p$	2P	208 876,8	
	$3d^4 4p$	6F	102 679,8	Cu II	$3d^9 4s$	3D	208 973,6	
chrome	$3d^4 4s^2$	5D	117 091,7	Cu II	$3d^9 4s$	1D	208 965,9	
	$3d^5 4s$	7S	117 040,2	zinc	Zn II	$3d^9 4s^2$	2D	231 924,7
	$3d^4 4s 4p$	7F	117 065,7		Zn II	$3d^{10} 4s$	2S	231 773,8
	$3d^5 4p$	7P	117 006,5		Zn II	$3d^9 4s 4p$	4P	231 829,0
manganèse	$3d^5 4s^2$	6S	132 702,2		Zn II	$3d^{10} 4p$	2P	231 690,9
	$3d^6 4s$	6D	132 649,2	Zn II	$3d^{10} 5p$	2P	231 691,0	
	$3d^5 4s 4p$	8P	132 674,3	Zn III	$3d^{10}$	1S	231 691,0	
	$3d^6 4p$	6D	132 613,5			Série	4f	
fer	$3d^6 4s^2$	5D	149 649,6	cérium	$4f^2 6s^2$	3H	1 737 816	
	$3d^7 4s$	5F	149 586,4		$4f 5d 6s^2$	3H	1 737 944	
	$3d^6 4s 4p$	7D	149 616,1		$4f 5d^2 6s$	5H	1 737 864	
	$3d^7 4p$	5F	149 548,6		$4f^2 5d 6s$	5K	1 737 750	
cobalt	$3d^7 4s^2$	4F	167 980,0	néodyme	$4f^4 6s^2$	5I	1 926 701	
	$3d^8 4s$	4F	167 907,8		$4f^4 6s 6p$	7x	1 926 653	
	$3d^7 4s 4p$	6F	167 940,5		$4f^3 5d 6s^2$	5L	1 926 832	
	$3d^8 4p$	4D	167 868,2					

(tableau 32 - suite et fin)

			<u>Spectres à deux et trois électrons</u>				
samarium	$4f^6 6s^2$	$7F$	2 128 779	magnésium	$3s^2$	$1S$	13 744,06
	$4f^6 6s6p$	$9x$	2 128 729		$3s3p$	$3P$	13 728,63
	$4f^5 5d6s^2$	$7K$	2 128 918		$3s3p$	$1P$	13 734,53
ytterbium	$4f^{14} 6s^2$	$1S$	3 078 215	calcium	$4s^2$	$1S$	66 848,14
	$4f^{14} 5d6s$	$3D$	3 078 134		$4s4p$	$3P$	66 829,37
	$4f^{13} 5d6s^2$	$3P$	3 078 383		$4s4p$	$1P$	66 837,04
<u>Autres séries longues</u>				plomb	$6p^2$	$3P$	4 978 623
molybdène	$4d^4 5s^2$	$5D$	649 165,1		$6p^2$	$1S$	4 978 632
	$4d^5 5s$	$7S$	649 088,7		$6p7s$	$3P$	4 978 708
	$4d^4 5s5p$	$7F$	649 121,6		$6p7s$	$1P$	4 978 699
	$4d^5 5p$	$7P$	649 022,9	antimoine	$5p^3$	$2P$	1 173 986
osmium	$5d^6 6s^2$	$5D$	3 952 297		$5p^2 6s$	$4P$	1 174 040
	$5d^7 6s$	$5F$	3 952 131	<u>Éléments très légers</u>			
	$5d^6 6s6p$	$7D$	3 952 203	bore	$1s^2 2s^2 2p^2$	$2P$	903,7933
	$5d^7 6p$	$5F$	3 952 005		$1s^2 2s^2 3s^2$	$2S$	913,7760
	$5d^5 6s^2 6p$	$7F$	3 952 407	B II	$1s^2 2s 2p$	$1P$	886,2335
plutonium	$5f^6 7s^2$	$7F$	7 538 077	B II	$1s^2 2p^2$	$1D$	868,9947
	$5f^5 6d 7s^2$	$7K$	7 538 238	B III	$1s^2 2s$	$2S$	897,6013
<u>Spectres à un électron</u>				B III	$1s^2 2p$	$2P$	868,9946
sodium	$3s$	$2S$	10 477,34	carbone	$2p^2$	$1S$	1 604,045
	$3p$	$2P$	10 469,94		$2p 3s$	$1P$	1 615,773
potassium	$4s$	$2S$	57 034,56	oxygène	$2p^3 3s$	$5S$	3 938,678
	$4p$	$2P$	57 024,61		$2p^3 3p$	$5P$	3 934,466
rubidium	$5s$	$2S$	44 054,3	néon	$2p^5 3s$	$3P$	7 824,950
	$5p$	$2P$	44 052,3		$2p^5 3s$	$1P$	7 824,174
césium	$6s$	$2S$	1 478 125		$2p^5 3p$	$3D$	7 818,554
	$6p$	$2P$	1 478 101		$2p^5 3p$	$3P$	7 818,537
indium	$5p$	$2P$	1 039 068		$2p^5 3p$	$3S$	7 818,591
	$6s$	$2S$	1 039 116		$2p^5 3p$	$1D$	7 818,535

théorie paraît d'autant plus remarquable que, comme l'auteur le souligne à juste titre, le modèle de Hartree-Fock est très simple.

Puisque chaque calcul de Hartree-Fock fournit les fonctions radiales des électrons, nous pouvons donner autant d'évaluations de la densité de probabilité totale des électrons s en $r = 0$ que le tableau 17 contient de lignes. A toutes fins utiles, ces valeurs se trouvent dans le tableau 32.

Nous n'allons discuter en détail que le cas de l'osmium, étudié dès octobre 1967 pour interpréter les travaux expérimentaux de Gilbert GLUCK⁽⁸⁷⁾.

1. Exemple de l'osmium.

Le tableau 33 donne les valeurs en unités atomiques de $\sqrt{4\pi}|\psi_{ns}(0)|$ pour toutes les sous-couches ns de cinq configurations profondes de Os I et des configurations fondamentales de Os II et Os III.

- Tableau 33 -

Cas de l'osmium : valeurs de $\sqrt{4\pi}|\psi_{ns}(0)|$
(en unités atomiques)

Electron Terme	1s	2s	3s	4s	5s	6s
$5d^6 6s^2 {}^5D$	1 315,4482	437,1220	206,3061	101,3566	41,4268	10,8437
$5d^7 6s {}^5F$	1 315,4486	437,1213	206,3026	101,3488	41,2265	10,3309
$5d^5 6s^2 6p {}^7P$	1 315,4477	437,1225	206,3095	101,3624	41,6897	12,2112
$5d^6 6s 6p {}^7D$	1 315,4481	437,1216	206,3051	101,3522	41,4570	11,7792
$5d^7 6p {}^5F$	1 315,4487	437,1208	206,3007	101,3432	41,1368	
$5d^6 6s {}^6D$	1 315,4483	437,1217	206,3051	101,3529	41,4474	12,8881
$5d^6 {}^5D$	1 315,4484	437,1211	206,3018	101,3444	41,3142	

Le tableau 34 contient les sommes $4\pi \sum_n q_{ns} |\psi_{ns}(0)|^2$ correspondantes et les déplacements isotopiques tels qu'on les déduit des facteurs d'écran⁽²¹⁾ en fonction de la quantité indéterminée $Y = \delta T(5d^6 6s^2) - \delta T(5d^7 6s)$. Pour utiliser les valeurs expérimentales de ces déplacements, il faudrait en avoir fait l'étude paramétrique pour les niveaux impairs, dont les configurations sont très mélangées.

- Tableau 34 -

Cas de l'osmium :
valeurs de $4\pi \sum_n q_{ns} |\psi_{ns}(0)|^2$ et du déplacement de volume.

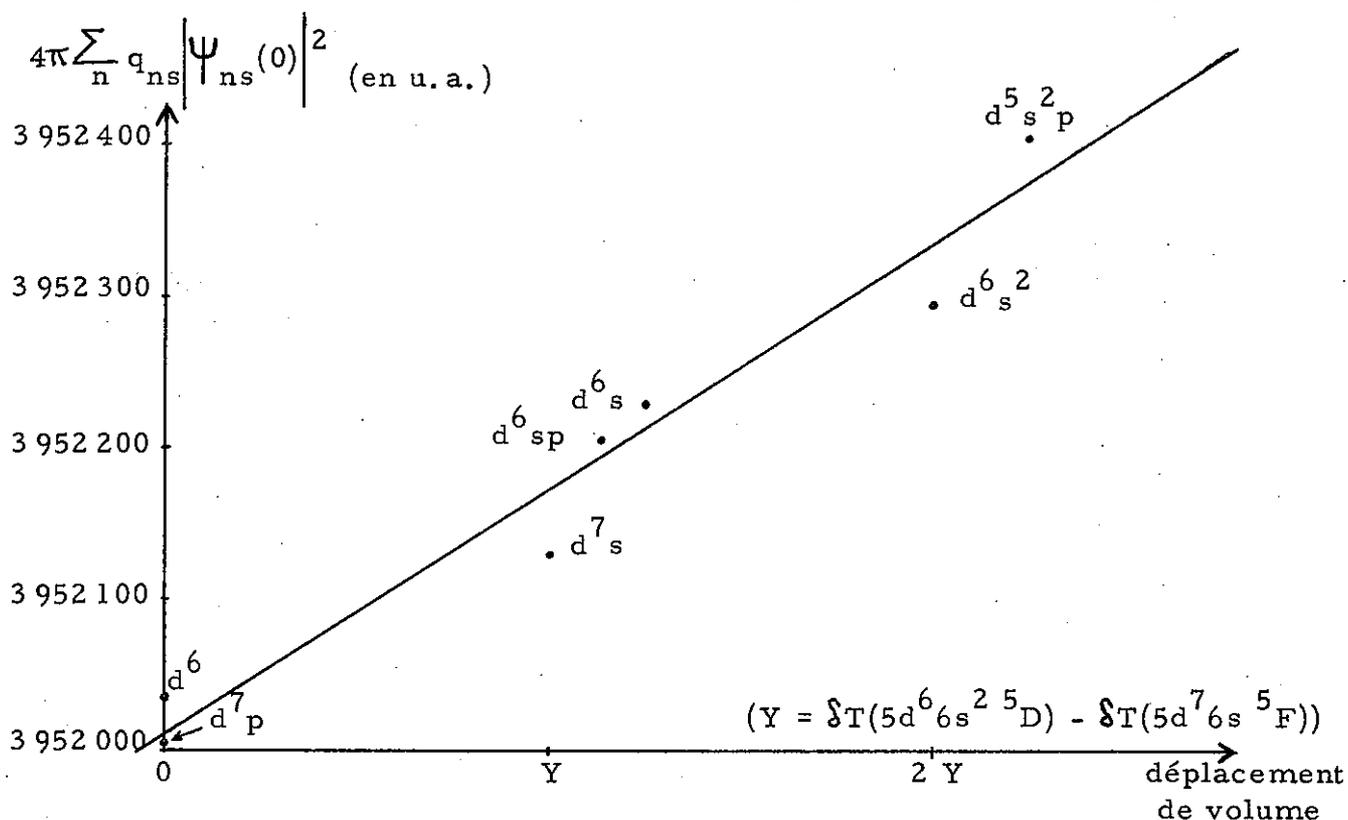
Terme	$4\pi \sum_n q_{ns} \psi_{ns}(0) ^2$	Déplacement de volume
$5d^6 6s^2 \ ^5D$	3 952 297	2 Y
$5d^7 6s \ ^5F$	3 952 131	Y
$5d^5 6s^2 6p \ ^7P$	3 952 407	2,25 Y
$5d^6 6s 6p \ ^7D$	3 952 203	1,13 Y
$5d^7 6p \ ^5F$	3 952 005	0
$5d^6 6s \ ^6D$	3 952 230	1,25 Y
$5d^6 \ ^5D$	3 952 035	0

(Y = $\delta T(5d^6 6s^2 \ ^5D) - \delta T(5d^7 6s \ ^5F)$)

Le schéma 18 présente la comparaison entre expérience et théorie.

Schéma 18

Cas de l'osmium :
comparaison entre les facteurs d'écran expérimentaux et théoriques.†



Remarquons d'abord que l'accord entre expérience et théorie paraît moins bon que celui des schémas de WILSON⁽⁶⁴⁾. Ceci peut être dû au fait que nous n'avons pas utilisé les valeurs expérimentales des déplacements mais les facteurs d'écran, qui sont des moyennes sur un certain nombre de spectres.

Etudions ensuite, sur le tableau 33, le comportement des divers électrons s dans les configurations étudiées. Nous remarquons que les valeurs de $|\Psi_{ns}(0)|$ se classent dans un ordre presque invariable, qu'on peut noter $d^5_s^2_p - (d^6_s^2 \text{ ou } d^6_{sp}) - d^7_s - d^7_p$. Pour l'électron 1s cet ordre est celui des valeurs croissantes, pour tous les autres celui des valeurs décroissantes. La configuration $d^6_s^2$ se place avant d^6_{sp} pour les électrons 2s, 3s et 4s, après pour les autres. Ces comportements

† La droite tracée est telle que la somme des carrés des distances des sept points à elle soit minimale.

apparemment réguliers renforcent notre confiance dans l'idée que les faibles variations de $|\Psi_{ns}(0)|$ d'une configuration à l'autre sont significatives.

Choisissons pour étudier les contributions individuelles des divers électrons le déplacement le plus grand ($d^5s^2p - d^7p$), qui est aussi celui pour lequel les variations de $|\Psi_{ns}(0)|$ sont les plus importantes. Pour n allant de 1 à 5, les valeurs de $4\pi|\Psi_{ns}(0)|^2$ changent respectivement, de d^7p à d^5s^2p , des quantités

- 2,6 , + 1,5 , + 3,6 , + 3,9 et + 45,8 .

Le passage d'une configuration à l'autre, s'il affecte appréciablement les électrons $5s$, n'influe que très peu sur les déplacements de volume individuels des électrons plus internes et sur leur somme. Ce phénomène

ne doit pas être généralisé hâtivement à d'autres éléments. En effet le tableau IV de WILSON⁽⁶⁴⁾ permet de trouver que les variations de $4\pi|\Psi_{ns}(0)|^2$ de Pu I $5f^67s^2$ à $5f^57s^27p$ sont, pour n allant de 1 à 7,

- 2 , - 5,9 , + 1,2 , + 4,3 , + 23,5 , + 66,6 et + 32,4.

Dans ce cas les trois sous-couches les plus extérieures sont affectées de façon appréciable, contre deux dans le cas de l'osmium ($5s$ et, évidemment, $6s$). Un point est commun aux deux exemples : dans ces atomes lourds, les sous-couches les plus internes n'interviennent pratiquement pas dans les déplacements de volume des transitions.

Enfin calculons l'effet d'écran mutuel des deux électrons $6s$. Tel qu'il est défini page 80 (facteur b), il vaut 1,34 d'après le tableau 34, alors que le facteur expérimental classique est 1,6. Les sous-couches s complètes interviennent peu dans sa valeur, car si on calcule simplement la quantité $2 \frac{|\Psi_{6s}(0)|^2_{d6s2}}{|\Psi_{6s}(0)|^2_{d6s}}$ on trouve le résultat 1,42.

2. Intérêt particulier de la méthode de Hartree-Fock.

Nous nous proposons maintenant de rechercher des éléments de discussion sur l'utilité de la méthode de Hartree-Fock pour l'évaluation des facteurs d'écran.

a/ Utilisation du théorème de Brillouin

Un résultat classique

obtenu par BRILLOUIN(¹⁴⁶) s'exprime communément ainsi : l'effet des excitations monoélectroniques sur des fonctions de Hartree-Fock est nul. Pour expliciter cet énoncé assez vague, donnons une démonstration élémentaire de la propriété en question, dans le cas où la fonction de Hartree-Fock est le déterminant de Slater D d'un atome à sous-couches toutes complètes. Considérons un déterminant de Slater D' qui ne diffère de D que par un seul jeu de nombres quantiques, soit $k' = n' \ell' m'_s m'_\ell$ au lieu de $k = n \ell m_s m_\ell$. Nous avons écrit page 52 l'hamiltonien simplifié H qui est au point de départ de la méthode de Hartree-Fock. Pour que l'élément de matrice $(D | H | D')$ soit différent de zéro, il faut que D' vérifie $S = L = M_S = M_L = 0$ comme D, donc que $\ell' = \ell$, $m'_s = m_s$, $m'_\ell = m_\ell$. De plus, $(D | H | D')$ est alors indépendant de m_s et m_ℓ , puisque H n'agit pas sur le spin et est invariant dans les rotations. En tenant compte de ces remarques, traitons au second ordre de perturbation le mélange entre D et l'infinité des déterminants D'. Si $(D | H | D')$ n'est pas toujours nul, la fonction d'onde du système n'est pas changée dans sa forme puisqu'elle ne diffère de D que par la modification d'une ou de plusieurs fonctions $R_{n\ell}(r)$. Ce résultat est incompatible avec le principe variationnel qui préside à la méthode de Hartree-Fock. Donc $(D | H | D') \equiv 0$.

Cette démonstration ne peut pas être généralisée à l'atome avec au moins une sous-couche incomplète. En effet, on sait bien que l'état fondamental $1s^2 2s$ du lithium, qui peut s'écrire $(1s^+ 1s^- 2s^+)$ dans la notation des états déterminantaux, est mélangé par exemple à $(1s^+ 2s^- 2s^+)$. Comme l'état $(2s^+ 1s^- 2s^+)$ n'existe pas, l'effet du mélange avec $1s 2s^2$ n'est pas réductible à un simple changement de fonctions radiales. La fonction qui jouit dans ce cas de la propriété énoncée par BRILLOUIN est la solution de la méthode de Hartree-Fock "sans restriction", équivalente ici à celle "avec polarisation de spin" (voir aussi(¹⁴⁷)). Cette fonction, que l'on peut noter $(1s^+ 1s^- 2s^+)$, est bien adaptée à l'étude de la "polarisation du coeur" en structure hyperfine.

Néanmoins, même sur de simples résultats de Hartree-Fock dans le cas de sous-couches ouvertes, certaines excitations monoélectroniques n'ont pas d'effet. Considérons à titre d'exemple la fonction d'onde du terme $3d^9 4s^3 D$ de CuII, dont il a été question à la page 75. Au second ordre de perturbation, elle ne se mélange pas aux fonctions $3d^9 ns^3 D (n \geq 5)$ [†], puisqu'un tel mélange équivaldrait à la modification de la fonction 4s. Les termes perturbateurs $[(3d^8 S_1 L_1, nd)^2 S_2^+ D, 4s]^3 D (n \geq 4)$ ne possèdent pas cette propriété. Malgré tout, la somme de leurs effets du second ordre sur le déplacement spécifique est nulle, comme nous le montrons dans l'appendice 10.

Retenons que les excitations d'un électron s célibataire ne modifient pas, au second ordre, le déplacement de volume obtenu par la méthode de Hartree-Fock.

b/ Utilisation de la méthode de polarisation de spin. Etudions maintenant l'excitation d'un électron s des sous-couches complètes, seul autre cas intéressant au second ordre de perturbation pour le déplacement de volume. Nous avons déjà vu, sur l'exemple très simple de Li I $1s^2 2s$, que son effet est équivalent à celui de polarisation de spin.

BAGUS⁽¹⁴⁸⁾ a écrit sur la base de la méthode numérique de FROESE un programme de Hartree-Fock avec polarisation de spin. En collaboration avec Paul LUC, nous avons appliqué ce programme au calcul des fonctions radiales des termes $3d^5 4s^2 6S$ et $3d^5 4s 4p^8 P$ du manganèse I. Le tableau 35 présente les valeurs de $4\pi \left| \psi_{ns}(0) \right|^2$ correspondantes. Les deux premières colonnes de ce tableau contiennent respectivement les valeurs obtenues par la méthode avec polarisation de spin pour les électrons ns^+ et ns^- (nous supposons que les cinq électrons

[†] On suppose que les fonctions 5s, 6s, etc... ont été choisies orthogonales aux fonctions 1s, 2s, 3s et 4s.

3d sont du type 3d⁺) et la quatrième celle obtenue par la méthode de Hartree-Fock. La troisième colonne contient la moyenne des valeurs des deux premières.

- Tableau 35 -

Valeurs de $4\pi \left| \Psi_{ns}(0) \right|^2$ dans le manganèse I.

Electron	Méthode de polarisation de spin			Méthode de Hartree-Fock
	\uparrow s	:	\bar{s} : moyenne	
	Cas de Mn I 3d ⁵ 4s ² 6S			
1s	60 110,431	:	60 110,833	60 110,603
2s	5450,212	:	5483,855	5467,033
3s	746,983	:	730,363	738,673
4s	42,371	:	27,938	34,717
	Cas de Mn I 3d ⁵ 4s4p ⁸ P			
1s	60 110,403	:	60 110,264	60 110,286
2s	5450,353	:	5482,670	5466,511
3s	748,153	:	728,408	737,968
4s	43,462	:		44,017

Dans le tableau 36 se trouvent les sommes correspondantes $4\pi \sum_n q_{ns} \left| \Psi_{ns}(0) \right|^2$.

- Tableau 36 -

Valeurs de $4\pi \sum_n q_{ns} \left| \Psi_{ns}(0) \right|^2$ dans Mn I.

Terme	Méthode de polarisation de spin	Méthode de Hartree-Fock
Mn I 3d ⁵ 4s ² 6S	132 702,986	132 702,242
Mn I 3d ⁵ 4s4p ⁸ P	132 673,713	132 674,279

Ce tableau montre que la méthode de Hartree-Fock et celle de polarisation de spin conduisent à des valeurs du déplacement de volume total presque identiques. Ce résultat est rendu plus significatif encore par les deux remarques suivantes. D'abord le cas de l'atome dont la sous-couche 3d est à demi remplie est probant puisque les effets de polarisation des sous-couches complètes y sont particulièrement forts. Ensuite la constance du déplacement de volume d'une méthode à l'autre est aussi vérifiée pour les contributions séparées des diverses sous-couches ns, comme le montre la comparaison entre les deux dernières colonnes du tableau 35.

Nous pouvons trouver une interprétation variationnelle de ce dernier résultat. Considérons un électron 2s dans l'application de la méthode de Hartree-Fock à Mn I $3d^5 4s^2 6S$. Puisque l'interaction coulombienne totale entre $2s^2$ et $3d^5$ vaut $10 F^0(2s, 3d) - G^2(2s, 3d)$, l'équation de Hartree-Fock pour l'électron 2s tient compte de son énergie d'interaction $5F^0 - G^2/2$ avec le groupe $3d^5$. Par contre, dans la méthode de polarisation de spin, aux électrons $2s^+$ et $2s^-$ correspondent respectivement les énergies $5F^0 - G^2$ et $5F^0$. De plus l'intégrale $G^2(2s, 3d)$ est beaucoup plus petite que l'énergie de l'électron 2s. Par conséquent, les effets de la polarisation par le groupe $3d^5$ doivent être presque exactement opposés pour les électrons $2s^+$ et $2s^-$ (par exemple).

WILSON⁽⁶⁴⁾ pose le problème de l'amélioration du calcul des facteurs d'écran par divers raffinements, en particulier celui de la polarisation de spin. Nos résultats sur le manganèse confirment que l'excitation des électrons s des sous-couches complètes est inefficace au second ordre. Donc aucune amélioration sensible n'est à attendre de la méthode de polarisation de spin. Bien entendu la conclusion est exactement contraire pour le problème de la structure hyperfine, où la quantité intéressante est la différence des valeurs de $|\Psi_{ns^+}(0)|^2$ et $|\Psi_{ns^-}(0)|^2$ et non pas leur somme.

3 . Effets d'écran différentiels dans une même configuration.

Pour deux termes Russell-Saunders d'énergies différentes dans une même configuration, la méthode de Hartree-Fock conduit évidemment à des déplacements de volume différents. Ce phénomène peut être appelé "effet d'écran différentiel" dans la configuration. Il est en relation directe avec l'influence des effets de second ordre du déplacement de volume.

Etudions l'exemple de la configuration $5d^7 6s$ de l'osmium I. L'analyse paramétrique du chapitre III a permis de trouver la valeur - 14,4 mK pour le paramètre $g_2(5d, 6s)$ et la paire d'isotopes $Os^{190} - Os^{192}$. Pour essayer d'interpréter cette valeur, nous avons appliqué la méthode de Hartree-Fock à deux termes dont les énergies diffèrent d'un multiple de l'intégrale de Slater $G_2(5d, 6s)$. Ces deux termes sont d'une part 5F , d'autre part le terme fictif dont l'énergie est plus grande de la quantité $3G_2(5d, 6s)/2$, noté T_f . Nous trouvons que la densité totale de probabilité des électrons s en $r = 0$ est supérieure de 22 unités atomiques dans 5F à ce qu'elle est dans T_f .

Nous pouvons essayer de transformer cette quantité en déplacement isotopique pour la paire $Os^{190} - Os^{192}$. Pour cela nous mettons en correspondance la valeur expérimentale $\delta T(d^6 s^2 \ ^5D) - \delta T(d^7 s \ ^5F) = 71 \text{ mK}^{(21)}$ et la différence de 166 unités atomiques qui apparaît au tableau 34. Négligeons l'effet de masse spécifique. Par une règle de trois, nous trouvons $\delta T(d^7 s \ ^5F) - \delta T(d^7 s \ T_f) = 9,4 \text{ mK}$. Donc $g_2(5d, 6s) = - 6,3 \text{ mK}^{(149)}$, en accord qualitatif avec la valeur paramétrique.

Nous pouvons appliquer le procédé utilisé à d'autres éléments. Le tableau 37 rassemble pour le mercure et le plomb les transitions intervenant dans la règle de trois. Celle de référence est accompagnée du déplacement isotopique mesuré. Pour l'autre nous donnons la valeur expérimentale à interpréter et la valeur calculée $\delta \sigma_{\text{théor.}}$, résultat de la règle de trois. Les valeurs expérimentales se trouvent déjà dans les tableaux 4 et 5.

- Tableau 37 -

Comparaison entre théorie et expérience
pour des facteurs d'écran différentiels

Transition de référence		Transition interprétée		
identité	$\delta\sigma_{\text{exp.}}$	identité	$\delta\sigma_{\text{exp.}}$	$\delta\sigma_{\text{théor.}}$
Hg I $6s6p^3P \rightarrow 6s^2 1S$	- 179	$6s6p^1P \rightarrow 6s6p^3P$	15	46
Pb I $6p7s^3P \rightarrow 6p^2 3P$	85	$6p7s^1P \rightarrow 6p7s^3P$	- 16	- 6

L'accord entre théorie et expérience n'est que qualitatif. Dans un cas comme dans l'autre, on ne possède aucune information précise sur d'éventuels mélanges de configurations. Toutefois, dans la configuration $6p7s$ de Pb I, l'étude paramétrique (voir l'appendice 1) confirme que le couplage est proche de la limite jj. Les valeurs mesurées ne semblent pas en accord avec ce fait, puisque les trois niveaux notés 3P présentent des déplacements isotopiques presque identiques. Une étude théorique plus complète serait donc nécessaire.

C. CONCLUSION -

Des comparaisons entre théorie et expérience que nous avons présentées, nous tirons deux conclusions. Dans le cas de l'osmium, la méthode de Hartree-Fock interprète assez bien les facteurs d'écran expérimentaux. Cet exemple peut être joint à ceux publiés par WILSON⁽⁶⁴⁾. Par contre, les calculs des variations du déplacement de volume d'un terme à l'autre d'une configuration semblent seulement en accord qualitatif avec l'expérience, en supposant que les mélanges de configurations (non étudiés) n'ont pas d'effets importants.

Par accord qualitatif, nous entendons qu'il y a accord sur le signe et l'ordre de grandeur du déplacement. Le signe peut en fait être deviné grâce à des raisonnements intuitifs basés sur la notion de champ auto-cohérent. Donnons quelques exemples.

- Dans Os I $5d^7 6s$, la répulsion entre électrons $5d$ et $6s$ est plus forte, par exemple, dans $(d^7 4F, s) {}^3F$ que dans $(d^7 4F, s) {}^5F$. En effet le coefficient de $G^2(5d, 6s)$ est plus grand dans l'énergie du premier terme que dans celle du second (101). Dans 3F , l'électron $6s$, qui est le moins fortement lié, se trouve repoussé vers l'extérieur. Les électrons $5d$ évoluent donc en sens inverse, d'où une augmentation de leurs effets d'écran sur les sous-couches $5s$ et $4s$. Les deux phénomènes agissent dans le même sens sur l'effet de volume. On trouve par conséquent $\delta T({}^3F) < \delta T({}^5F)$.

- De même, de Hg I $6s6p {}^3P$ à 1P , l'électron $6p$, qui est le moins fortement lié, est repoussé vers l'extérieur. Inversement l'électron $6s$ "se rapproche" du noyau. Si nous négligeons ses effets de second ordre (augmentation de ses effets d'écran sur les sous-couches s profondes) devant celui de premier ordre (augmentation de sa contribution à δT), nous trouvons bien $\delta T({}^1P) > \delta T({}^3P)$.

- Par contre, dans Pb I $6p7s$, c'est l'électron $7s$ qui est moins fortement lié. On aboutit donc à $\delta T({}^1P) < \delta T({}^3P)$.

Des raisonnements de ce genre, menés avec prudence, doivent donner une bonne image de la réalité dans les atomes lourds, où nous avons observé que les sous-couches s les plus internes contribuent très peu aux déplacements des transitions.

Les études de second ordre de perturbation menées au paragraphe B.2 pouvaient nous laisser espérer des évaluations plus précises. Malheureusement nous avons jusqu'ici laissé de côté l'influence de la relativité. On pourrait objecter que les théories classiques permettent d'exprimer le déplacement de volume en fonction des quantités non relativistes $|\psi_{ns}(0)|^2$.

Mais, en utilisant une telle approximation, on néglige les effets de la relativité sur le nuage électronique dans son ensemble. Ces effets ne sont accessibles que par un traitement relativiste des interactions entre électrons, par exemple dans la méthode de Hartree-Fock relativiste. Pour le moment, peu de résultats sont connus dans ce domaine. La tentative récente peut-être la plus prometteuse pour le déplacement de volume est celle de SMITH et JOHNSON⁽¹⁵¹⁾, qui mènent l'intégration numérique des équations de Hartree-Fock relativistes jusqu'à l'intérieur du noyau.

- CHAPITRE V -

CORRECTIONS RELATIVISTES

Si la relativité a connu une heure de gloire en Spectroscopie Atomique lors de l'interprétation par DIRAC de la structure fine du spectre de l'hydrogène, il faut reconnaître qu'elle y apporte le plus souvent un surcroît de calculs sans autres bénéfices. Assez récemment elle est revenue à la mode dans les études paramétriques des énergies des niveaux, par l'intermédiaire des "corrections relativistes" qui peuvent aussi bien s'appeler "interactions magnétiques", de types spin-orbite, spin-spin et autres. Plusieurs articles de fond sont parus sur ce sujet, dus à ARMSTRONG⁽¹²³⁾ et à Serge FENEUILLE⁽¹²⁴⁾ en particulier. Toutefois la question du déplacement isotopique n'y est pas envisagée.

C'est STONE qui, dans deux articles très condensés^(31, 32), parus en 1961 et 1963, a établi les expressions à ajouter aux effets normal et spécifique pour tenir compte du phénomène de la relativité dans le problème du déplacement isotopique de masse (il a déjà été signalé que le déplacement de volume ne peut être traité que de façon relativiste, mais ce traitement n'interfère pas avec celui de STONE).

A. RECHERCHE DE L'OPERATEUR DE CORRECTIONS RELATIVISTES (Δ) -

Etudions d'abord les résultats de STONE.

1. Principe.

STONE commence par écrire une équation de Dirac généralisée à n particules, n étant la somme du nombre des nucléons et de celui des électrons. Il en effectue immédiatement la "réduction", c'est-à-dire qu'il la remplace par une équation réduite aux grandes composantes des fonctions

d'onde et correcte au premier ordre en $1/c^2$. Il introduit ensuite dans l'hamiltonien les "opérateurs de Breit", bien connus dans le problème de l'hélium. L'introduction de tels opérateurs conduit à une bonne approximation de la solution relativiste exacte du problème à trois particules⁽¹²⁵⁾. Enfin, comme dans le problème non relativiste, il faut éliminer le mouvement d'ensemble de l'atome, c'est-à-dire passer à l'équation dans le système du centre de masse. On obtient alors l'hamiltonien électronique complet - c'est-à-dire contenant les corrections relativistes -, dont on peut extraire les termes qui dépendent de la masse du noyau et sont donc ceux de déplacement isotopique. Notons que récemment ARMSTRONG a retrouvé l'hamiltonien électronique pour le cas du noyau infiniment lourd⁽¹²⁶⁾

Tel est le contenu du premier article. Dans le second, STONE précise les termes de contact entre noyau et électrons et entre électrons, compléments indispensables pour les sous-couches ns.

2. Résultats.

Décrivons maintenant les résultats. Pour tenir compte de l'influence de la relativité sur le déplacement isotopique de masse, il faut introduire 8 opérateurs supplémentaires, à savoir, dans la notation de Stone, la somme

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - \frac{m}{M} \left[3H_3 + 2(H_5 + H_7 + H_8 + H_9) \right]$$

Nous explicitons tous ces termes dans le tableau 38, avec la décomposition supplémentaire $H_9 = H_9' + H_9''$.

- Tableau 38 -

Opérateurs de corrections relativistes

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \sum_{k \neq l} \frac{Ze^2}{mc^2} \frac{1}{M} \frac{1}{r_k} \frac{1}{3} \left((\vec{r}_k \wedge \vec{p}_l) \cdot \vec{s}_k \right) \\ \Delta_2 &= - \sum_{k, l} \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_k} (\vec{p}_k \cdot \vec{p}_l) + \frac{1}{r_k} \frac{1}{3} \vec{r}_k \vec{r}_k : \vec{p}_k \vec{p}_l \right] \\ \Delta_3 &= \sum_{k > l} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_{kl}} (\vec{p}_k \cdot \vec{p}_l) + \frac{1}{r_{kl}} \frac{1}{3} \vec{r}_{kl} \vec{r}_{kl} : \vec{p}_k \vec{p}_l \right] \\ -3 \frac{m}{M} H_3 &= \sum_k \frac{3}{8m^2 c^2} \frac{1}{M} \vec{p}_k^4 \\ -2 \frac{m}{M} H_5 &= - \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{M} \left[(\vec{r}_{kl} \wedge \{ 2(1+\mu_e) \vec{p}_l - (1+2\mu_e) \vec{p}_k \}) \cdot \vec{s}_k \right] \\ -2 \frac{m}{M} H_7 &= - \sum_{k > l} \frac{e^2 g_{se}^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_{kl}} \frac{1}{3} \vec{s}_k \cdot \vec{s}_l - 3 \frac{1}{r_{kl}} \frac{1}{5} \vec{r}_{kl} \vec{r}_{kl} : \vec{s}_k \vec{s}_l \right] \\ -2 \frac{m}{M} H_8 &= \sum_{k > l} \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 g_{se}^2}{mc^2} \frac{1}{M} \vec{s}_k \cdot \vec{s}_l \delta(\vec{r}_{kl}) \\ -2 \frac{m}{M} H'_9 &= \sum_k Z \pi \hbar^2 \frac{e^2 (1-2\mu_e)}{mc^2} \frac{1}{M} \delta(\vec{r}_k) \\ -2 \frac{m}{M} H''_9 &= \sum_{k > l} \pi \hbar^2 \frac{2e^2 (1-2\mu_e)}{mc^2} \frac{1}{M} \delta(\vec{r}_{kl}) \end{aligned}$$

Dans ces expressions

$$\vec{A} \vec{B} : \vec{C} \vec{D} \equiv \vec{A} \cdot (\vec{B} \cdot \vec{C}) \vec{D} \text{ (produit scalaire de dyadiques(}^{127}\text{))}.$$

$\vec{p}_>$ est la restriction de l'opérateur quantité de mouvement à la portion de l'espace pour $r > 0$.

$$g_{se} = -2(1 + \mu_e) \simeq -2, \text{ car } \mu_e \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

Cette longue liste d'opérateurs appelle quelques commentaires.

En premier lieu, il existe une méthode assez intuitive pour en retrouver la plus grande partie. En effet il est bien connu (voir page 18) que le calcul de l'effet de masse normal n'est trivial que dans la mesure où la seule énergie potentielle qu'on fait figurer dans l'hamiltonien est l'interaction électrostatique, homogène de degré -1 en r . Que faut-il faire si l'on introduit aussi, par exemple, l'opérateur de spin-orbite, dont les effets atteignent l'ordre de grandeur de ceux de l'énergie électrostatique en ce qui concerne les énergies relatives des niveaux ? STONE(¹²⁸) choisit de considérer que la fonction d'onde de l'atome vrai se déduit de celle de l'atome à noyau infiniment lourd par la transformation $\vec{r} \rightarrow \vec{r} \frac{\mu}{m}$ ($\mu = \frac{mM}{m+M}$) ; on sait que ce résultat est exact si l'on ne tient compte que du terme d'effet normal. Dans cette hypothèse, puisque l'opérateur de spin-orbite est homogène de degré -3 en r , il faudrait tripler sa contribution à l'effet normal classique ; autrement dit il faudrait mettre dans l'opérateur Δ donné plus haut le produit de l'opérateur de spin-orbite par $-2 \frac{m}{M}$. Le même raisonnement pourrait être appliqué aux autres corrections relativistes à l'énergie (interaction spin - spin, etc).

Ce raisonnement reproduit-il bien les résultats de Stone ? On peut répondre oui pour

- l'interaction orbite-orbite, dont on peut trouver l'expression dans la référence(¹²⁹) et qui explique le terme Δ_3 .
- l'interaction spin-autre-orbite(¹³⁰), qui correspond à $-2 \frac{m}{M} H_5$.
- l'interaction spin-spin(¹²⁹), qui correspond à $-2 \frac{m}{M} H_7$.

- l'interaction spin-spin de contact⁽¹²⁶⁾, qui correspond à $-2 \frac{m}{M} H_8$.
- la correction en $p >^4$ (¹³¹), qui correspond à $-3 \frac{m}{M} H_3$ puisque $p >^4$ est homogène de degré - 4 en r.
- le terme orbital de contact entre noyau et électrons, dont une partie est le reliquat du terme en p^4 pour les électrons s et dont l'autre est le terme de Darwin entre noyau et électrons⁽¹²⁶⁾; ce terme correspond à $-2 \frac{m}{M} H_9$.
- le terme orbital de contact entre électrons⁽¹²⁶⁾, qui correspond à $-2 \frac{m}{M} H_9$.

Mais cette liste est incomplète de deux façons différentes. En premier lieu, il lui manque le terme d'interaction spin-orbite, sur lequel précisément nous avons raisonné plus haut parce que c'est l'effet magnétique le plus connu. En second lieu nous ne trouvons aucune interaction magnétique présente dans l'atome à noyau infiniment lourd qui permette d'interpréter les termes Δ_1 et Δ_2 de l'opérateur Δ . Pour ce qui concerne le terme de spin-orbite, STONE a déjà fait remarquer⁽¹³²⁾ qu'un des termes de l'opérateur de Breit proton-électron compense presque exactement la correction à l'effet normal qui lui correspond. Quant à Δ_1 et Δ_2 , termes non intuitifs, nous pouvons les considérer comme corrections relativistes au déplacement isotopique spécifique, en regardant chacun des sept autres comme une correction au déplacement normal (ce qui est logique, étant donné le raisonnement intuitif précisé plus haut).

B. PROPRIETES ANGULAIRES DE L'OPERATEUR Δ -

Le fait d'avoir précisé plus haut la correspondance entre les opérateurs de corrections relativistes pour le déplacement isotopique normal et ceux pour l'énergie va faciliter le calcul de leurs effets. Nous les étudierons donc avant les termes Δ_1 et Δ_2 . D'autre part nous pouvons remarquer tout de suite que, sur les neuf opérateurs du tableau 38, cinq n'agissent que sur les orbites des électrons, donc auront chacun un effet identique sur les différents niveaux d'un terme Russell-Saunders donné. Ce comportement est aussi celui de l'effet spécifique.

1. Termes d'orbite-orbite et de spin-spin.

Tous les calculs des interactions magnétiques d'orbite-orbite et de spin-spin ont montré dans le passé que leur influence sur l'énergie est faible. Ainsi l'effet de spin-spin dans $\text{Pr IV } 4f^2$ atteint quelques Kayser⁽¹³³⁾. UFFORD et CALLEN⁽¹³⁴⁾ ont analysé l'effet d'orbite-orbite pour tenter de démontrer qu'il pouvait être responsable de la plus grosse partie de l'important paramètre α introduit par TREES⁽⁷³⁾ et RACAH⁽⁷⁴⁾. Dans ce but, ils ont mis en évidence le fait que la valeur moyenne de l'opérateur d'orbite-orbite pour un système biélectronique augmente beaucoup si on utilise une fonction d'onde tenant compte de la corrélation entre les mouvements des deux électrons. Leurs efforts n'ont pas été suivis. Par contre l'interprétation de α par le phénomène d'interaction linéaire de configurations est considérée comme sûre. Ses évaluations quantitatives a priori fournissent au moins le bon ordre de grandeur^(135, 136).

Comme des variations d'énergie de l'ordre de quelques dizaines de Kayser ont sur le déplacement isotopique normal des effets insignifiants, nous négligerons d'étudier plus en détail les deux interactions magnétiques considérées.

2. Terme de spin-autre-orbite.

L'opérateur de spin-autre-orbite est d'une toute autre importance. BLUME et WATSON⁽¹³⁰⁾ ont étudié en détail de quelle façon cette interaction combine ses effets avec ceux de l'interaction spin-orbite. Ils montrent en effet que la partie principale de ces effets - interaction entre les électrons des sous-couches incomplètes et ceux des sous-couches complètes - possède pour tous les niveaux d'une configuration la même dépendance angulaire que l'interaction spin-orbite ; on peut donc en tenir compte en corrigeant les constantes de spin-orbite ζ_{nl} ($l \neq 0$), qui deviennent ainsi "effectives". Une partie des effets de l'interaction de spin-autre-orbite entre électrons des sous-couches incomplètes possède la même propriété ; la

partie restante se traduit par le fait que les constantes ξ_{nl} effectives diffèrent légèrement d'un terme Russell-Saunders à l'autre dans une configuration.

Grâce aux expressions explicites trouvées, BLUME et WATSON présentent dans un second article⁽¹³⁷⁾ les résultats d'évaluations a priori de constantes de spin-orbite effectives dans des séries np et nd. Il y apparaît clairement que les effets de spin-autre-orbite compensent une partie appréciable de ceux de spin-orbite, plus du tiers par exemple pour les électrons 3d. Le phénomène est encore plus important dans la série 4f⁽¹³⁸⁾.

Pour notre problème, nous avons eu la chance de disposer de la version du programme de FROESE améliorée par BAGUS⁽¹³⁹⁾, version où est intégré le calcul des corrections apportées aux constantes de spin-orbite par l'interaction de spin-autre-orbite. En conclusion, non seulement les corrections correspondantes aux déplacements isotopiques des niveaux peuvent manifestement être appréciables, mais encore elles différencient les niveaux d'un même terme Russell-Saunders, ce qui est un comportement nouveau.

3. Termes de spin-spin de contact et terme orbital de contact entre électrons.

Deux termes différents de Δ traduisent les effets de contact entre électrons, les termes en H_8 (contact entre spins) et en H_9 (contact entre charges). Le terme H_8 a fait l'objet de travaux récents^(140, 141). D'une relation démontrée par Serge FENEUILLE⁽¹⁴²⁾ nous déduisons immédiatement $H_8 = 2H_9$. D'autre part le même auteur indique que pour tenir compte du terme de spin-spin de contact dans les énergies des niveaux, il suffit d'ajouter à chaque intégrale de Slater $R^k(nl, n'l', n''l'', n'''l''')$ la quantité $\delta = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} (2k+1) \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) R_{n''l''}(r) R_{n'''l'''}(r) r^2 dr$.

En conclusion, pour évaluer la grandeur des effets des termes de contact entre électrons sur le déplacement de masse, nous pouvons, soit comparer la valeur de chaque intégrale R^k intéressante à la quantité δ correspondante, soit calculer le produit par $-2 \frac{m}{M}$ de l'énergie totale de contact entre électrons dans l'atome. Pour ce dernier calcul, il est facile de montrer que, pour une paire d'électrons équivalents $n\ell$, la contribution moyenne à l'énergie de contact est $\frac{3}{4} \frac{2\ell+1}{4\ell+1} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \int_0^\infty [R_{n\ell}(r)]^4 r^2 dr$ et qu'elle est $\frac{3}{8} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \int_0^\infty [R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}(r)]^2 r^2 dr$ pour une paire d'électrons non équivalents $n\ell$ et $n'\ell'$.

4. Terme en $p_{>}^4$ et terme orbital de contact entre noyau et électrons.

L'opérateur de correction relativiste en p^4 bien connu⁽¹³¹⁾, quand il agit sur une fonction monoélectronique atomique, contient une partie du type contact. En unités atomiques, on peut écrire $p^4 \equiv p_{>}^4 + 8\pi Z \delta(\vec{r})$ ⁽³²⁾. Pour des raisons de simplicité et de précision numérique (voir l'appendice 7), on a intérêt à calculer la valeur moyenne de p^4 par

$\int_{\text{espace}} \Psi_{nlm}(\vec{r}) p^4 \Psi_{nlm}(\vec{r}) d\tau = \int_{\text{espace}} [p^2 \Psi_{nlm}(\vec{r})]^2 d\tau$ et à lui enlever ensuite la valeur moyenne de $8\pi Z \delta(\vec{r})$, qui est $2Z |R_{ns}(0)|^2$ pour les électrons s et 0 pour les autres.

On utilise l'expression

$$p^2 \Psi_{nlm}(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \Psi_{nlm}(\vec{r})$$

Enfin, pour tout l'atome, comme la partie angulaire de p^2 est triviale, la valeur moyenne de $\sum_i p_{i>}^4$ est $\sum_{n\ell} q_{n\ell} (p_{>}^4)_{n\ell}$.

5. Terme Δ_1 .

On peut récrire la partie $\frac{1}{r_k^3} ((\vec{r}_k \wedge \vec{p}_\ell) \cdot \vec{s}_k)$ de Δ_1 sous la forme $\frac{1}{r_k^3} ((\vec{s}_k \wedge \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_\ell)$, c'est-à-dire en notation tensorielle $(t_k^{(11)1} \cdot u_\ell^{(01)1})$ ou encore $\{t_k^{(11)} u_\ell^{(01)}\}^{(11)0}$. Cette dernière façon d'écrire montre que la dépendance angulaire de ses effets dans un terme Russell-Saunders donné est identique à celle de l'interaction de spin-orbite. Le calcul explicite des éléments de matrice de Δ_1 est discuté dans l'appendice 8.

6. Terme Δ_2

Le terme Δ_2 contient une partie monoélectronique

$$- \sum_k \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{\vec{p}_k^2}{r_k} + \frac{1}{r_k^3} \vec{r}_k \vec{r}_k : \vec{p}_k \vec{p}_k \right]$$

et une partie biélectronique

$$- \sum_{k \neq l} \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{r_k} (\vec{p}_k \cdot \vec{p}_l) + \frac{1}{r_k^3} \vec{r}_k \vec{r}_k : \vec{p}_k \vec{p}_l \right]$$

Des calculs évidents permettent de transformer la première en

$$- \sum_k \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{\vec{l}_k^2}{r_k^3} - \frac{2}{r_k^2} \frac{d}{dr_k} \left(r_k \frac{d}{dr_k} \right) \right]$$

et la seconde en

$$- \sum_{k > l} \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{M} \left[\frac{\vec{\pi}_k}{r_k} \cdot \vec{p}_l + \vec{p}_k \cdot \frac{\vec{\pi}_l}{r_l} \right]$$

avec $\vec{\pi} \equiv \vec{p} - i \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr}$

Sur la partie monoélectronique (triviale), notons seulement que le terme en $l(l+1)/r^3$ est à omettre pour les électrons s. La partie biélectronique est angulairement identique à l'opérateur d'effet spécifique. Sa valeur moyenne pour un niveau d'une configuration se déduit donc de celle de l'effet spécifique en y remplaçant les carrés $J^2(n, l ; n', l - 1)$ par les quantités $-\frac{Ze^2}{mc^2} J(n, l ; n', l - 1) J'(n, l ; n', l - 1)$,

avec $J'(n, l ; n', l - 1) = \int_0^\infty R(n, l) \left[2 \frac{dR(n', l - 1)}{dr} - \frac{l - 1}{r} R(n', l - 1) \right] r dr.$

7 . Conclusion.

Pour résumer cette analyse des neuf parties de l'opérateur Δ , nous présentons le tableau 39, qui indique pour chacune le type (biélectronique ou monoélectronique), la dépendance angulaire et les intégrales radiales nécessaires pour le calcul de la valeur moyenne.

C. RESULTATS -

Du tableau 39 il ressort que nous pouvons redistribuer les parties de Δ qui nous intéressent en trois groupes. Dans le modèle du champ central, les contributions du premier groupe sont les mêmes pour tous les niveaux d'une configuration, celles du second sont identiques pour tous les niveaux d'un même terme Russell-Saunders et celles du dernier changent d'un niveau à l'autre comme l'interaction spin-orbite.

Nous présentons les résultats numériques concernant d'abord les deux premiers groupes, puis le dernier.

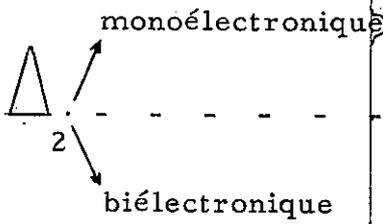
1 . Corrections communes à tous les niveaux d'un même terme Russell-Saunders.

a/ Résultats numériques Le tableau 40 donne les valeurs moyennes de la correction en $p_{>4}$, de la correction de contact entre noyau et électrons et des parties monoélectronique et biélectronique de la correction Δ_2 pour quelques configurations de neuf spectres d'arc, à savoir six spectres des cinq séries longues d et f, deux spectres à un électron et un spectre à deux électrons. Ces valeurs moyennes sont données sous forme d'additifs au facteur k de déplacement spécifique, en unités atomiques.

Il manque au tableau une cinquième correction du type considéré, à savoir le terme de contact entre électrons. Cette correction est négligeable. A titre d'exemples, ses valeurs moyennes pour le néodyme, l'osmium et le

- Tableau 39 -

Caractéristiques des opérateurs de corrections relativistes

Correction	Dépendance angulaire	Intégrales radiales
terme en p^4	aucune	$\langle p^4 \rangle_{nl} , R_{nl}^2(0)$
contact noyau-électrons	aucune	$R_{nl}^2(0)$
	aucune	$\langle \frac{1}{r} \rangle_{nl} , \int_0^\infty r \left[\frac{dR}{dr} \right]^2 dr$
contact entre électrons	$C_i^{(1)} \cdot C_j^{(1)}$	$J(n, l ; n', l - 1), J'(n, l ; n', l - 1)$
spin-spin de contact	$C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}$	$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) R_{n'l'}^2(r) r^2 dr$
spin-autre-orbite	$w_i^{(11)1} \cdot w_j^{(01)1}$ $w_i^{(1 \overline{k \pm 1})k} \cdot w_j^{(0 k)k}$	$J(n, l ; n', l - 1), \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l-1} dr$ voir la référence ⁽¹³⁰⁾

Termes d'orbite-orbite et de spin-spin : négligeables

- Tableau 40 -

Valeurs numériques des corrections relativistes

Elément	Terme	$P >^4$	Contact noyau-électrons	Mono- Δ_2 électronique	Bi- électronique	Total relatif	Effet spécifique relatif (tab. 17)
nickel	$3d^8 4s^2 \ ^3F$	68,919	- 70,023	82,122	- 11,609	0	
	$3d^9 4s \ ^3D$	68,913	- 69,993	82,063	- 11,602	- 0,028	1,270
	$3d^8 4s 4p \ ^5D$	68,905	- 70,006	82,102	- 11,620	- 0,028	0,165
	$3d^9 4p \ ^3P$	68,903	- 69,977	82,041	- 11,608	- 0,050	1,404
molybdène	$4d^4 5s^2 \ ^5D$	341,19	- 363,17	442,35	- 75,49	0	0
	$4d^5 5s \ ^7S$	341,19	- 363,13	442,27	- 75,49	- 0,04	0,74
	$4d^4 5s 5p \ ^7F$	341,17	- 363,14	442,33	- 75,52	- 0,04	0,03
	$4d^5 5p \ ^7P$	341,16	- 363,09	442,22	- 75,51	- 0,10	0,81
indium	$5p \ ^2P$	625,59	- 678,18	837,75	- 151,94	0	0
	$6s \ ^2S$	625,63	- 678,21	837,78	- 151,91	0,07	- 0,21
césium	$6s \ ^2S$	984,34	- 1 082,87	1 352,53	- 256,36	0	0
	$6p \ ^2P$	984,33	- 1 082,86	1 352,51	- 256,37	- 0,03	- 0,06
néodyme	$4f^4 6s^2 \ ^5I$	1 385,51	- 1 539,82	1 937,43	- 377,72	0	0
	$4f^4 6s 6p \ ^7x^\dagger$	1 385,48	- 1 539,78	1 937,39	- 377,75	- 0,06	0,02
	$4f^3 5d 6s^2 \ ^5L$	1 385,32	- 1 539,92	1 937,88	- 378,00	- 0,12	- 3,07
samarium	$4f^6 6s^2 \ ^7F$	1 576,17	- 1 758,03	2 217,65	- 436,58	0	0
	$4f^6 6s 6p \ ^9x^\dagger$	1 576,14	- 1 757,99	2 217,61	- 436,62	- 0,07	- 0,03
	$4f^5 5d 6s^2 \ ^7K$	1 575,96	- 1 758,15	2 218,15	- 436,89	- 0,14	- 3,26
osmium	$5d^6 6s^2 \ ^5D$	3 507,62	- 4 000,99	5 126,96	- 1 069,22	0	0
	$5d^7 6s \ ^5F$	3 507,57	- 4 000,82	5 126,66	- 1 069,25	- 0,21	0,81
	$5d^6 6s 6p \ ^7D$	3 507,52	- 4 000,89	5 126,87	- 1 069,32	- 0,19	0,08
	$5d^7 6p \ ^5F$	3 507,48	- 4 000,69	5 126,49	- 1 069,33	- 0,42	0,88
	$5d^5 6s^2 6p \ ^7P$	3 507,57	- 4 001,10	5 127,24	- 1 069,29	0,05	- 0,88
plomb	$6p^2 \ ^3P$	4 724,17	- 5 437,85	7 012,14	- 1 494,66	0	0
	$6p 7s \ ^3P$	4 724,27	- 5 437,94	7 012,21	- 1 494,55	0,19	- 0,24
	$6p 7s \ ^1P$	4 724,27	- 5 437,93	7 012,20	- 1 494,56	0,18	- 0,28
plutonium	$5f^6 7s^2 \ ^7F$	8 063,2	- 9 438,3	12 309,3	- 2 724,0	0	0
	$5f^5 6d 7s^2 \ ^7K$	8 062,9	- 9 438,5	12 310,1	- 2 724,5	- 0,2	- 2,4

\dagger Mêmes remarques qu'au tableau 17 B.

plutonium sont données au tableau 41. Il faut noter sur ce tableau non seulement que la valeur totale de la correction pour tout l'atome est beaucoup plus petite que celle des quatre autres notées au tableau 40, mais encore que sa variation relative d'une configuration à l'autre est très faible.

b/ Discussion Les quatre corrections principales présentent des effets du même ordre de grandeur. Les effets des deux premières s'opposent en général dans une transition. Le tableau 42 montre que la valeur moyenne de l'opérateur $p_{>}^4$ est négative pour les électrons s et positive pour les autres. Par ailleurs, seuls les électrons s participent au terme de contact. Un saut d'électron s fait donc baisser les valeurs absolues de chacune de ces deux premières corrections. Une exception notable est celle de la transition $4f^{N-1}5d6s^2 \rightarrow 4f^N6s6p$ dans les lanthanides.

La contribution relative des électrons s du plutonium à la valeur moyenne de la partie monoélectronique de Δ_2 avoisine 82 %. Dans le cas de saut d'électron s, cet opérateur agit donc dans le même sens que la correction en $p_{>}^4$. Enfin nous avons déjà signalé que la partie biélectronique de Δ_2 a la même dépendance angulaire que l'effet spécifique. Le tableau 40 montre que l'analogie s'arrête là, puisque les sauts d'électrons d ou f ne correspondent pas à des changements particulièrement importants de la valeur moyenne de cette partie de Δ_2 .

Sur les exemples étudiés, les effets cumulés des quatre corrections considérées n'apportent en général pour les transitions que des contributions de l'ordre de grandeur de l'effet de masse normal de référence - 0,1 (voir page 55) - ou moins de deux fois plus grandes (seule exception notable : Os I $5d^76p$). Ils croissent évidemment avec le nombre atomique, mais pas aussi vite qu'on pourrait le supposer. Dans les cas de saut d'électron d ou f

- Tableau 41 -

Valeurs de la correction de contact entre électrons

Elément	Terme	Correction de contact entre électrons
néodyme	$4f^4 6s^2 {}^5I$	15,39
	$4f^3 5d 6s^2 {}^5L$	15,39
osmium	$5d^6 6s^2 {}^5D$	32,95
	$5d^7 6s {}^5F$	32,95
	$5d^6 6s 6p {}^7D$	32,95
	$5d^5 6s^2 6p {}^7P$	32,96
plutonium	$5f^6 7s^2 {}^7F$	65,5
	$5f^5 6d 7s^2 {}^7K$	65,5

- Tableau 42 -

Valeurs de $\langle p \rangle_{nl}^4$ pour les électrons internes de Pu I $5f^6 7s^2 {}^7F$

Electron	1s	2s	2p	3s	3p	3d
$\langle p \rangle_{nl}^4$ (en u.a.)	$-2,3 \cdot 10^8$	$-1,4 \cdot 10^7$	$9,5 \cdot 10^6$	$-2,4 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	$9,0 \cdot 10^5$

les corrections relativistes sont beaucoup plus petites que le déplacement spécifique, mise à part encore la même exception. Elles n'améliorent pas l'accord entre théorie et expérience dans les transitions $4f^{n-1}5d6s^2 \rightarrow 4f^n6s^2$ du samarium et du néodyme, pour lesquelles nous avons comparé expérience et théorie au chapitre III. En conclusion, la précision des évaluations a priori de l'effet spécifique est actuellement insuffisante pour qu'on puisse attendre de l'étude des corrections relativistes des améliorations significatives de l'évaluation des déplacements de masse des termes Russell-Saunders.

2 . Corrections différentes pour tous les niveaux d'un même terme Russell-Saunders.

Nous pouvons a priori espérer une conclusion différente pour les deux dernières corrections, celle de spin-autre-orbite et Δ_1 . Nous avons vu que le comportement de ces corrections dans un terme Russell-Saunders donné est celui de l'opérateur de spin-orbite. Un tel comportement les distingue donc nettement, compte non tenu des effets mixtes de second ordre des opérateurs de spin-orbite et de déplacement spécifique.

a/ Terme de spin-autre-orbite Le tableau 43 présente une sélection de valeurs de constantes de couplage spin-orbite pour quelques-uns des cas étudiés, telles que les donne le programme de calcul de FROESE complété par BAGUS. La troisième colonne contient les valeurs des constantes corrigées par l'addition des contributions négatives de l'interaction de spin-autre-orbite (ξ_{corr}).

- Tableau 43 -

Correction des constantes de spin-orbite
par les effets de spin-autre-orbite

Terme	Electron	$\xi_{\text{orig.}}$ (en K)	$\xi_{\text{corr.}}$ (en K)
Ne I $2p^5 3s^3 P$	2p	727	512
Ni I $3d^8 4s4p^5 D$	3d	1 145	664
	4p	324	284
Sm I $4f^6 6s^2 7 F$	4f	2 508	1 263
Os I $5d^7 6s^5 F$	5d	3 763	3 088
Pu I $5f^5 6d7s^2 7 K$	5f	4 521	2 957
	6d	2 735	2 336

b/ Terme Δ_1 Les éléments de matrice de l'opérateur biélectro-
nique Δ_1 se calculent plus facilement, dans de nombreux cas (termes de
Hund, alcalins, alcalino-terreux, etc.), par les méthodes de CONDON et
SHORTLEY⁽³⁰⁾ que par celles de RACAH⁽⁶⁸⁾. L'appendice 8 rassemble
quelques formules utiles.

c/ Comparaison entre expérience et théorie Pour tenter une
comparaison entre expérience et théorie, il nous faut choisir de préférence
un terme Russell-Saunders pour lequel les effets du couplage intermédiaire
et du mélange de configurations soient les plus faibles possibles. Un tel
cas est celui du terme 3P de Ne I $2p^5 3s$, restreint à ses niveaux
 $J = 0$ et $J = 2$.

α Les mesures de ODINTSOV⁽¹⁰⁾ ; voir le tableau 1) donnent

$$\delta T_{\text{rés.}}(^3P_2) - \delta T_{\text{rés.}}(^3P_0) = -0,9 \pm 0,2 \text{ mK.}$$

β Les énergies expérimentales conduisent à $\xi_{2p} = 518 \text{ K}$, en excellent
accord avec la valeur théorique du tableau. Nous déduisons de la contri-
bution de l'interaction de spin-autre-orbite à ξ_{2p} celle au déplacement

$$\delta T_{\text{s-a-o}}(^3P_2) - \delta T_{\text{s-a-o}}(^3P_0) = 1,6 \text{ mK.}$$

χ La contribution de Δ_1 au déplacement s'écrit, en unités atomiques, $Z \alpha^2 \frac{m}{M} \left[J(2p, 1s) \int_0^\infty R_{1s} R_{2p} dr + J(2p, 2s) \int_0^\infty R_{2s} R_{2p} dr \right]$ (voir l'appendice 8). En utilisant les fonctions radiales 1s, 2s et 2p de Hartree-Fock, nous trouvons la contribution

$$\delta T_{\Delta_1}({}^3P_2) - \delta T_{\Delta_1}({}^3P_0) = -7,5 \text{ mK.}$$

La valeur théorique totale s'établit donc à - 5,9 mK, en désaccord flagrant avec la valeur expérimentale.

d/ Effets de second ordre Le désaccord que nous observons dans Ne I peut difficilement être attribué au manque de précision des évaluations a priori. D'une part nous avons vu que la contribution de spin-autre-orbite à ζ_{2p} interprète très bien la valeur expérimentale. D'autre part nous devons préciser que la quasi-totalité (97 %) de la contribution de Δ_1 au déplacement provient de l'interaction entre les électrons 1s et 2p. Ceci entraîne qu'une compensation de l'effet dans un calcul plus raffiné est peu plausible.

Nous nous tournons donc vers le problème, déjà cité, des effets de second ordre mixtes de l'interaction de spin-orbite et du déplacement spécifique. La contribution de ces effets au déplacement d'un niveau a de vecteur d'état |A> s'écrit

$$\delta^{(2)} = \sum_n \frac{(A | \sigma | X_n)(X_n | \Lambda | A) + (A | \Lambda | X_n)(X_n | \sigma | A)}{E_A - E_{X_n}}.$$

Dans cette expression :

- $|X_n\rangle$ est le vecteur d'état d'un niveau n différent de a.
- Λ est l'opérateur de spin orbite, que nous écrivons $\sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i^{(30)}$
- E_A et E_{X_n} sont les énergies des niveaux a et n à l'ordre zéro.

Le calcul de $\delta^{(2)}$ est difficile. Nous introduisons donc les simplifications suivantes. Seul le cas $A \equiv \text{Ne I } 2p^5 3s^3 P$ nous intéresse, ce qui limite X_n aux termes $2p^4 np3s \propto {}^3P$. Nous supposons qu'à $E_A - E_{X_n}$

on peut attribuer une valeur moyenne constante négative $-\Delta E$. Ceci nous permet de remplacer par l'identité la somme $\sum_n |X_n\rangle\langle X_n|$. Alors $\delta^{(2)} = -(A [\nabla^2 A + A \nabla^2] A) / \Delta E$. Il apparaît une somme de produits d'opérateurs, que nous remplaçons par $\sum_{2p} \left[\left(\sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j \right) \left(\sum_k \vec{s}_k \cdot \vec{l}_k \right) + \left(\sum_k \dots \right) \left(\sum_{i>j} \dots \right) \right] / M$. Cette somme se sépare en parties biélectronique et triélectronique. Nous n'étudions que la première et montrons dans l'appendice 9 qu'elle possède exactement la forme angulaire de Δ_1 .

Après toutes ces simplifications, nous obtenons la contribution au déplacement $\delta T^{(2)}(^3P_2) - \delta T^{(2)}(^3P_0) = \frac{Z_{2p}}{\Delta E} \left(\frac{m}{M_1} - \frac{m}{M_2} \right) [J^2(2p, 1s) + J^2(2p, 2s)]$. Nous utilisons $Z_{2p} = 727$ K (tableau 43). Nous fixons ΔE au double de l'énergie $1,7$ Ry nécessaire pour l'excitation $2p \rightarrow 3p$ dans un potentiel central paramétrique^(67, 136). La valeur calculée est finalement $+89$ mK. Nous constatons non seulement que l'effet considéré est important, mais qu'il corrige l'évaluation théorique simple dans le sens souhaité.

Deux conclusions ressortent de cette étude par trop approximative des effets de second ordre. En premier lieu, nos espoirs d'une comparaison directe entre expérience et théorie pour les corrections relativistes dépendant du spin sont déçus. Comme pour les corrections indépendantes du spin, les effets de corrélation compliquent le problème.

En second lieu, lors d'une étude plus sérieuse des effets de second ordre (éventuellement étendue au terme de spin-autre-orbite), il serait peut-être possible de montrer que ces effets et ceux de Δ_1 sont en général de signes opposés. Dans l'hypothèse où ils auraient le même signe dans le cas du néon étudié, on observerait entre $2p^5 3s^3 P_2$ et 3P_0 un déplacement isotopique voisin de 10 mK !

D. CONCLUSION -

Finalement, nous ne pouvons pas obtenir actuellement de test de la théorie des corrections relativistes de STONE. Nous pouvons facilement prévoir cette conclusion en ce qui concerne les corrections de

même comportement angulaire que le déplacement spécifique, puisque les évaluations de ce dernier effet manquent de précision.

Nous pouvions aussi deviner que les effets de second ordre mixtes de l'interaction spin-orbite et du déplacement spécifique seraient gênants. Considérons le raisonnement final de STONE⁽¹²⁸⁾. En utilisant la transformation $\vec{r} \rightarrow \frac{\hbar}{m} \vec{r}$ qui mène à l'expression de l'opérateur Δ , l'auteur admet implicitement que l'effet de masse normal - perturbation à laquelle est adaptée la fonction transformée - domine largement les autres parties du déplacement de masse. Le tableau 44 montre que cette hypothèse convient pour les éléments très légers, où d'ailleurs les effets relativistes sont d'importance mineure. Mais le rapport de l'effet spécifique total à l'effet normal total croît régulièrement avec Z, pour atteindre presque 0,4 dans le plutonium. Dans ces conditions, il faut tenir compte de la modification de la fonction d'onde par la perturbation d'effet spécifique. Au second ordre, ceci équivaut précisément au calcul des effets mixtes du déplacement spécifique et des opérateurs d'énergie.

- Tableau 44 -

Rapport des effets totaux spécifique et normal

Elément	Néon	Fer	Molybdène	Cérium	Plomb	Plutonium
Z	10	26	42	58	82	94
$\delta T_{\text{spéc.}} / \delta T_n$	0,11	0,23	0,29	0,33	0,37	0,39

Nous constatons combien il serait utile de déterminer les opérateurs de corrections relativistes au déplacement de masse directement, en particulier sous la forme qui convient à leur utilisation avec des fonctions complètement relativistes. Henry WADZINSKI étudie actuellement ce difficile problème au Laboratoire Aimé Cotton.

- C O N C L U S I O N -

Résumons maintenant l'essentiel du contenu des chapitres qui précèdent, en soulignant les principaux résultats obtenus.

a/ Analyse des résultats expérimentaux et théoriques de déplacement isotopique connus. Nous commençons au chapitre I par une revue des résultats expérimentaux existants. Nous centrons la présentation sur le problème qui nous intéresse, à savoir la partie électronique du déplacement isotopique. Nous distinguons ainsi les résultats sur les spectres simples des éléments légers, ceux sur les spectres simples des éléments lourds et ceux sur les spectres complexes.

A chacun de ces trois groupes nous réservons un traitement particulier. Pour étudier les deux premiers il convient d'évaluer par des méthodes de calcul a priori les déplacements de masse spécifique (chapitre III) et les facteurs d'écran du déplacement de volume (chapitre IV). Pour étudier les spectres complexes nous utilisons la méthode paramétrique (chapitre II).

Les articles théoriques publiés jusqu'à maintenant nous donnent la base du formalisme adapté à l'étude du déplacement spécifique de masse. Quant à la partie électronique de l'effet de volume, nous la considérons comme résultant en première approximation d'un opérateur radial de contact entre noyau et électrons.

b/ Application de la méthode de Hartree - Fock au calcul a priori des déplacements isotopiques. Parmi les méthodes de calcul a priori, celle de Hartree - Fock est d'application aisée, grâce aux programmes récents de calcul sur ordinateur. Nous avons essayé de jauger la qualité des résultats qu'elle fournit.

Nous avons d'abord évalué le déplacement spécifique de masse dans un certain nombre de cas typiques. Dans les cinq séries longues nd et nf , nous interprétons quantitativement les grands déplacements de masse mesurés pour les transitions avec saut d'électron nd et nf respectivement. Plus précisément, la comparaison directe entre expérience et théorie dans les spectres du nickel I, du cuivre I et du zinc II est satisfaisante. Pour les transitions des lanthanides, on ne peut faire la comparaison que pour certaines combinaisons linéaires des déplacements de masse de couples de raies. Bien que les valeurs théoriques et expérimentales diffèrent à peu près d'un facteur deux - avec concordance de signe -, les résultats obtenus confirment que le déplacement de masse ne doit pas être négligé dans la série $4f$, en accord avec l'hypothèse de King. Pour les sauts d'électrons s et p , quel que soit le spectre, le déplacement de masse est relativement faible.

De l'ensemble des résultats présentés, concernant trente éléments du Tableau Périodique, nous tirons des lois quantitatives approximatives pour le déplacement de masse dans les principales transitions optiques. Pour mettre en relief l'avantage de la méthode de Hartree - Fock, nous montrons que l'hypothèse de l'identité des fonctions radiales monoélectroniques pour toutes les configurations (hypothèse dite " du champ central ") conduit à des résultats inutilisables dans les cas de sauts d'électrons $3d$ ou $4f$. Enfin, la méthode de Hartree - Fock donne une interprétation immédiate de certains effets de second ordre, par exemple dans le cuivre II.

Dans notre approximation, le déplacement de volume d'un terme Russell - Saunders est proportionnel à la densité totale de probabilité de présence des électrons s au noyau. A titre d'exemple, nous présentons une comparaison satisfaisante entre ces densités et les facteurs d'écran expérimentaux, dans le cas de sept configurations de l'osmium.

Pour interpréter cet accord, nous montrons que les mélanges de configurations n'ont aucun effet du second ordre sur la partie électro-
nique du déplacement de volume calculée par la méthode de Hartree -
Fock. Ce fait nous permet d'expliquer, au moins qualitativement, les ef-
fets de second ordre qui différencient les déplacements des différents
termes. Nous concluons que la méthode de Hartree - Fock sans restric-
tion ne présente pas d'intérêt particulier pour le calcul des effets d'écran.

c/ Nouveaux traitements théoriques pour le déplacement isotopique.

La méthode paramétrique, classique depuis longtemps pour l'étude des
énergies et des structures hyperfines des niveaux, n'a jamais été vrai-
ment appliquée au problème du déplacement isotopique. Pour essayer
d'exploiter ses possibilités, nous explicitons d'abord les paramètres né-
cessaires et le calcul de leurs coefficients. Trois applications de la mé-
thode sont ensuite présentées pour le nickel, le samarium et l'osmium,
dans des cas où le mélange entre configurations est important. Dans
l'exemple du nickel, quatre paramètres suffisent à interpréter dix-huit
déplacements expérimentaux avec un écart quadratique moyen entre thé-
orie et expérience voisin de l'incertitude expérimentale moyenne. Dans
celui de l'osmium, on peut noter la détermination de paramètres du se-
cond ordre de l'effet de volume.

On ne connaît presque aucun résultat quant aux effets de la rela-
tivité sur le déplacement isotopique de masse. Pourtant STONE a déter-
miné, voici plusieurs années, huit opérateurs qui représentent les cor-
rections relativistes à ce déplacement. Au chapitre V, nous commençons
par analyser ces opérateurs. Pour ceux dont les effets sont identiques
sur les divers niveaux d'un terme Russell - Saunders, nous présentons
des évaluations numériques dans neuf spectres typiques. Les valeurs
obtenues sont presque toujours de l'ordre de grandeur de l'effet de mas-
se normal.

Puisque nous ne savons pas obtenir d'évaluations précises de l'effet spécifique, nous ne pouvons pas vérifier que les corrections relativistes améliorent l'accord entre expérience et théorie. Il aurait pu en être autrement des corrections relativistes dont les effets diffèrent d'un niveau à l'autre d'un même terme. Malheureusement ces effets apparaissent du même ordre de grandeur que ceux du second ordre mixte de l'interaction spin - orbite et du déplacement spécifique, comme nous le montrons sur un exemple du néon I.

En ce qui concerne le déplacement de volume, le traitement classique pour un seul électron est déjà relativiste. Quand on disposera de programmes de calcul de Hartree - Fock relativistes, on pourra apprécier les effets de la relativité sur le déplacement de volume de plusieurs électrons en interaction.

Pour conclure, envisageons successivement les trois types de traitements adaptés à l'étude de la partie électronique du déplacement isotopique. En premier lieu la méthode paramétrique, qui a fait ses preuves dans d'autres études de Spectroscopie Atomique, est efficace pour le problème du déplacement isotopique, surtout en cas de mélange de configurations. Il sera même possible de l'appliquer séparément aux déplacements de masse et de volume, si les mesures expérimentales deviennent encore plus précises et portent sur un plus grand nombre d'isotopes et de niveaux.

En second lieu, le calcul a priori du déplacement de masse, qui reste la condition sine qua non de l'interprétation complète de la partie nucléaire de l'effet de volume, semble un problème aussi complexe que celui du calcul des énergies des niveaux. Tout progrès théorique dans la solution de ce second problème doit pouvoir se répercuter sur le premier.

Quant aux corrections relativistes, elles paraissent de l'ordre de grandeur des effets de corrélation. Ce caractère est donc commun aux phénomènes de structure hyperfine et de déplacement isotopique.

Enfin, le calcul a priori des facteurs d'écran du déplacement de volume semble moins compliqué. Il paraît même plus simple que celui de la polarisation du coeur en structure hyperfine, qui est aussi un effet de contact. Malheureusement son intérêt est maximal dans les spectres des éléments lourds, où le phénomène de relativité affecte certainement le nuage électronique dans son ensemble. De toute façon, la généralisation rigoureuse du problème du déplacement de volume à un système de plusieurs électrons reste à étudier.

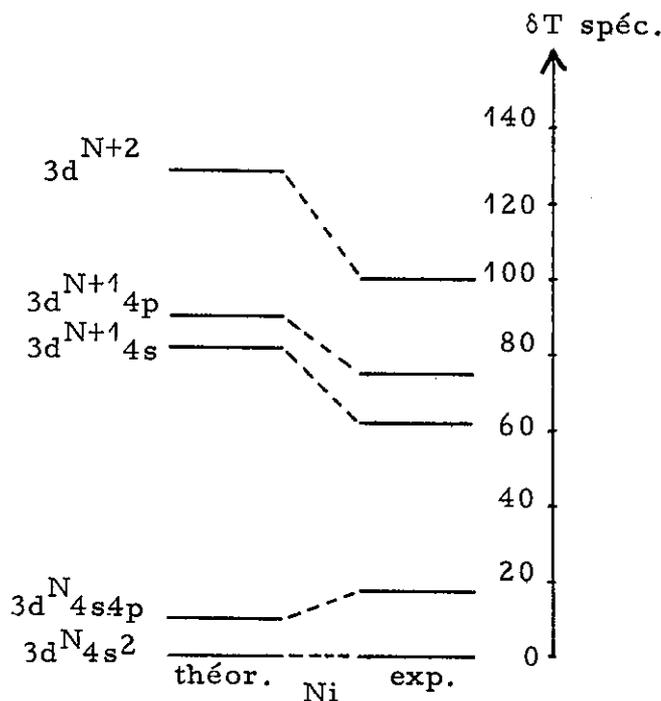
Pour terminer, soulignons qu'une grande partie de ces études n'a pu être menée à bien que grâce aux programmes de calcul de fonctions radiales écrits par C.FROESE puis P.S.BAGUS.

Note ajoutée en cours d'impression.

Dans le spectre du nickel I, le déplacement isotopique de la configuration $3d^{10}$ peut être atteint grâce à la raie très intense $\lambda = 5\,477 \text{ \AA}$ ($[32\,982 \text{ K} ; 3d^9 4p^1 P_1] \longrightarrow [14\,729 \text{ K} ; 3d^{10} 1S_0]$).

Paul LUC et Odile ROBAUX ont bien voulu réaliser et analyser l'enregistrement de cette raie obtenu à partir de nickel métallique ordinaire grâce à un spectromètre Fabry-Perot photoélectrique. Ils ont obtenu le résultat $\delta\sigma = -18 \text{ mK}$ pour la paire d'isotopes $Ni^{58} - Ni^{60}$. Nous tenons compte du déplacement normal et de celui de volume comme à la page 58. On peut négliger le mélange entre les termes 1S de $3d^{10}$ et de $3d^8 4s^2$. En effet l'élément non diagonal vaut $G_2(3d, 4s) \sqrt{5} = 2\,652 \text{ K}$ (la valeur de G_2 est tirée de $3d^9 4s$) et le niveau $3d^8 4s^2 1S_0$ est prévu vers $50\,000 \text{ K}$ au vu des autres niveaux connus.

Finalement $\delta T_{\text{spéc.}}(3d^{10}) - \delta T_{\text{spéc.}}(3d^8 4s^2 3F) = 100 \text{ mK}$ pour la paire $Ni^{60} - Ni^{62}$, ce qui permet de compléter la moitié de gauche du schéma 14 comme ci-dessous.



[The page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is too light to transcribe accurately.]

Appendice 1

COUPLAGE INTERMEDIAIRE DANS Hg I 6s6p et Pb I 6p7s.

Les niveaux des configurations étudiées sont figurés ci-dessous.

Nom	Energie (en K)	Nom	Energie (en K)
1P_1	54 069	1P_1	49440
		3P_2	48189
3P_2	44 043		
3P_1	39412	3P_1	35287
3P_0	37645	3P_0	34960
Hg I		Pb I	
6s6p		6p7s	

La configuration de Hg I est proche du couplage Russell-Saunders et l'autre du couplage jj. Les matrices d'énergie sont bien connues⁽³⁰⁾. A chaque configuration correspondent 4 niveaux et les 3 paramètres A , $G_1(s, p)$ et \sum_p . Pour tenir compte partiellement des mélanges de configurations, nous considérons, à la suite de KING et VAN VLECK⁽¹⁵⁴⁾, que l'intégrale de spin-orbite peut être différente dans l'élément de matrice non diagonal entre 3P_1 et 1P_1 et dans les éléments diagonaux de 3P . Les énergies expérimentales sont alors reproduites exactement par les paramètres suivants (en Kayser) :

	Hg I 6s6p	Pb I 6p7s
A	47 806	44 568
$G_1(s, p)$	5 896	789
\sum_p éléments diagonaux	4 265	8 819
\sum_p élément non diagonal	3 234	9 068

Dans ces conditions, le vecteur d'état du niveau noté 3P_1 s'écrit

$$\begin{aligned} & 0,987 \left| ^3P_1 \right\rangle - 0,158 \left| ^1P_1 \right\rangle \quad \text{dans Hg I} \\ \text{et} & 0,844 \left| ^3P_1 \right\rangle - 0,537 \left| ^1P_1 \right\rangle \quad \text{dans Pb I.} \end{aligned}$$

- Remarque sur les déplacements isotopiques -

En couplage jj, les niveaux $J = 0$ et 2 proviennent respectivement de $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$. Or leurs déplacements isotopiques sont pratiquement identiques, aussi bien dans Hg I que dans Pb I. L'effet de volume de l'électron $p_{1/2}$ est donc très faible. Dans Pb I, cette conclusion est corroborée par le déplacement du niveau noté 3P_1 , car la fonction d'onde de ce niveau est voisine de celle de couplage jj ($p_{1/2}, s_{1/2}$) $J = 1$, qui s'écrit $0,816 \left| ^3P_1 \right\rangle - 0,577 \left| ^1P_1 \right\rangle$.

Appendice 2

INTERPRETATION PARAMETRIQUE : EFFETS DE SECOND ORDRE

Nous voulons trouver les dépendances angulaires des opérateurs effectifs qui permettent de tenir compte des perturbations des déplacements isotopiques dues au mélange avec les configurations lointaines. Nous allons utiliser le formalisme de la seconde quantification, introduit en Spectroscopie Atomique par JUDD (¹⁶³).

L'effet de second ordre sur le déplacement de l'état $|X\rangle$ peut s'écrire:

$$\delta_T^{(2)} = \sum_Y \frac{1}{E_X - E_Y} \left[(X|H'|Y)(Y|h|X) + (X|h|Y)(Y|H'|X) \right], \text{ où}$$

- $|Y\rangle$ représente un état d'une configuration perturbatrice lointaine
- E_X et E_Y sont les énergies à l'ordre zéro des états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$
- H' est l'hamiltonien perturbateur qui corrige le champ central
- h est l'hamiltonien de déplacement isotopique, somme de V et de ∇ .

a/ Déplacement de volume

Nous représentons l'effet de volume par l'opérateur de contact

$V = \alpha \sum_i \delta(\vec{r}_i)$. Intéressons-nous d'abord seulement à la partie coulombienne Q de H' et à la première des deux sommes que contient $\delta_T^{(2)}$.

Nous écrivons

$$V = \sum_{\mu, \nu} a_{\mu}^{+} (\mu|v|\nu) a_{\nu}$$

et

$$Q = \sum_{\xi, \eta, \zeta, \lambda} a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} \left(\xi_1 \eta_2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \zeta_1 \lambda_2 \right) a_{\lambda} a_{\zeta} .$$

Considérons seulement l'effet total ¹² des états $|Y\rangle$ d'une configuration C.

Pour cela, au lieu de tronquer la somme sur Y , nous tronquons les développements de V et Q , en en éliminant les termes dont les éléments de matrice entre $|X\rangle$ et les états $|Y\rangle$ sont nuls. Seuls subsistent des termes où ξ ou η d'une part et ν d'autre part appartiennent à une même sous-couche n s de $|X\rangle$, où ξ ou λ d'une part et μ d'autre part appartiennent à une même sous-couche n' s de $|Y\rangle$ ($n' \neq n$) et où les deux électrons restants appartiennent à une même sous-couche n'' l de $|Y\rangle$.

Utilisant maintenant la relation de fermeture $\sum_Y |Y\rangle\langle Y| = 1$, nous trouvons que l'opérateur effectif est une combinaison linéaire de produits du type $a_{ns\xi}^+ a_{n'l\eta}^+ a_{n'l\lambda} a_{n's\xi} a_{n's\mu}^+ a_{ns\nu}$. Si $|X\rangle$ contient deux électrons n's, l'effet de cet opérateur est nul. En exceptant le cas très particulier où $|X\rangle$ contient un seul électron n's, nous tirons parti de la relation de commutation $a_\varphi a_\psi^+ + a_\psi^+ a_\varphi = \delta(\varphi, \psi)$ pour montrer que le produit écrit se réduit à $\delta(\xi, \mu) a_{ns\xi}^+ a_{n'l\eta}^+ a_{n'l\lambda} a_{ns\nu}$. Nous en déduisons que l'opérateur effectif est un opérateur d'espace biélectronique agissant sur les paires $(ns, n'l)$.

Regardons les effets de second ordre d'autres parties de H' . Il est clair que celui de la partie purement radiale est identique pour tous les niveaux d'une même configuration. Quant à la partie de spin-orbite, elle n'agit pas sur les électrons s.

b/ Déplacement spécifique.

La situation est plus compliquée pour l'opérateur d'effet spécifique. Par analogie avec l'analyse dite de RAJNAK et WYBOURNE (¹⁶³), on déduit que l'opérateur effectif contient de nombreux opérateurs à deux particules et à trois particules. Certains des premiers ont la dépendance angulaire en $(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)})$ des termes d'énergie coulombienne.

Appendice 3

ETUDE PARAMETRIQUE DE Ni I $3d^8 4s4p + 3d^9 4p - (^8 4)$

Les remarques sur le couplage des électrons faites à la page 36 permettent de simplifier l'attaque du problème. En effet, du fait que les niveaux intéressants correspondent à la sous-configuration $[3d^8 {}^3F, (sp) {}^3P]$, une seule combinaison linéaire des intégrales $R^1(3d 4p, 4p 4s)$ et $R^2(3d 4p, 4s 4p)$ traduira l'essentiel de l'interaction entre les groupes $3d4p$ et $4s4p$. Pour la même raison, l'intégrale $R^2(3d 3d, 3d 4s)$ aura une très petite influence, parce qu'elle ne connecte pas les groupes d'électrons $(3d^8 {}^3F, 4s)$ et $3d^9 {}^2D$.

Dans le traitement préliminaire le plus simple, nous nous sommes limités à l'utilisation des paramètres $A, D, G_2(3d, 4s), \zeta_{3d}, \zeta_{4p}$, des intégrales $(3d, 4p)$ et d'une intégrale d'interaction entre les deux configurations. Nous avons dit que nous cherchions à interpréter au mieux seulement 39 niveaux, les plus bas de l'ensemble des deux configurations. En conséquence, même dans le traitement final, nous n'avons pas pu laisser libres tous les paramètres. Le tableau ci-dessous présente leurs valeurs, chacune accompagnée éventuellement de son écart-type.

Noms des paramètres : Valeur : Ecart-type	Noms des paramètres : Valeur : Ecart-type
A : 46 100 : (100)	$G_3(3d, 4p)$: 29,1 : (3,7)
D : -15 150 : (180)	$G_3^*(3d, 4p)$: 21,8 : = $3G_3/4$
$B = F_2 - 5F_4$: 990,9 : fixé	$G_1(4s, 4p)$: 7 220 : fixé
$C = 35F_4$: 4 036,0 : fixé	$H = R^2(3d 3d, 3d 4s)/35$: 30 † : fixé
$G_2(3d, 4s)$: 1 317 : (52)	$J = R^2(3d 4p, 4s 4p)/5$: 770 : (200)
$F_2(3d, 4p)$: 349,8 : (5,5)	$K = R^1(3d 4p, 4p 4s)/3$: 2 030 : (220)
$F_2^*(3d, 4p)$: 186 : (11)	ζ_{3d} : 650 : (15)
$G_1(3d, 4p)$: 252 : (11)	ζ_{3d}^* : 612 : (27)
$G_1^*(3d, 4p)$: 184,9 : (4,5)	ζ_{4p} : 237 : (43)
	ζ_{4p}^* : 175 : (62)
* Paramètre de $3d^9 4p$	† Valeur de Hartree-Fock

Appendice 4

DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES DES NIVEAUX DU SAMARIUM I -

STRIGANOV et ses collaborateurs (⁷⁸) ont mesuré les déplacements isotopiques de 59 raies pour les isotopes Sm^{144} , Sm^{148} , Sm^{150} , Sm^{152} et Sm^{154} . L'incertitude sur les mesures est rarement supérieure à 1 mK. Marie-Gabrielle SCHWEIGHOFER(¹⁵⁵) nous a aimablement communiqué les classifications correctes de quelques raies non classées, doublement classées ou mal classées. Toutes les raies ont comme niveau inférieur l'un des 7 niveaux du terme de Hund $4f^6 6s^2 \text{}^7\text{F}$.

Plus précisément 30 d'entre elles permettent de relier entre eux les déplacements des 6 niveaux $\text{}^7\text{F}_{1\dots 6}$. Pour obtenir ces derniers, nous résolvons par la méthode des moindres carrés, grâce au programme écrit par Yves BORDARIER(⁸³), les 31 équations suivantes :

- 30 équations du type $\delta T_i - \delta T_j = \delta \sigma_{ij}$, où i et j sont les niveaux supérieur et inférieur de la transition $i \rightarrow j$ et σ_{ij} son déplacement mesuré pour la paire d'isotopes considérée ; ces équations font intervenir 21 inconnues, à savoir les déplacements des 6 niveaux $\text{}^7\text{F}_{1\dots 6}$ et ceux de 15 niveaux supérieurs.

- l'équation $\delta T(\text{}^7\text{F}_1) = 0$, qui fixe la constante additive commune aux déplacements.

Comme les mesures sont de précision variable, chacune des 30 premières équations est affectée, dans la résolution, d'un "poids" inversement proportionnel au carré de l'incertitude qui affecte la mesure. Autrement dit chaque équation est divisée, avant le traitement global, par l'incertitude en question.

28 des raies qui restent font intervenir des niveaux supérieurs tous différents dont les déplacements se déduisent immédiatement de ceux trouvés pour $\text{}^7\text{F}_{1\dots 6}$.

Appendice 5

CALCUL DES FONCTIONS RADIALES PAR LA METHODE DE HARTREE-FOCK

A la page 53, nous signalons l'existence de deux méthodes:

a/ Méthode analytique.

Dans la méthode analytique, on cherche à obtenir les meilleurs développements possibles (au sens du principe variationnel) des fonctions radiales monoélectroniques sur un jeu de fonctions de base. Généralement ces fonctions de base sont du type dit " de Slater ", c'est-à-dire s'écrivent $r^n e^{-\zeta r}$ (n entier positif ou nul, ζ nombre positif). On utilise en fait autant de jeux distincts qu'il existe dans la configuration de valeurs de l utiles.

Donnons un exemple typique. CLEMENTI (¹⁶⁰), pour étudier les termes de Hund des configurations $3d^N 4s^2$, a utilisé 11 fonctions de base de type s, 6 de type p et 5 de type d. Il ne s'est pas contenté de trouver les meilleurs développements des fonctions monoélectroniques sur les 22 fonctions de base choisies au départ, mais a cherché à obtenir les valeurs des coefficients ζ qui conduisent à l'énergie totale la plus basse pour chaque configuration.

BAGUS a écrit un programme de Hartree-Fock analytique, basé sur le formalisme de ROOTHAAN (¹⁶¹). Ce programme offre la possibilité de réaliser à volonté l'optimisation automatique d'un certain nombre de coefficients ζ . Nous l'avons utilisé au début de notre travail, pour contrôler l'exactitude des résultats obtenus grâce au programme numérique de FROESE.

b/ Méthode numérique.

Dans la méthode numérique, on résout les équations différentielles couplées de Hartree-Fock point par point. Le programme écrit

par FROESE (¹⁰⁵) est maintenant utilisé un peu partout dans le monde.

Les abscisses des points où ce programme donne les fonctions radiales s'écrivent en unités atomiques $r_i = \frac{1}{Z} e^{\rho + (i-1)h}$, où Z est le numéro atomique de l'élément étudié. Des valeurs typiques de ρ et h sont -3 et $0,0625 = 1/16$. Dans ces conditions, une fonction radiale ls possède des valeurs significatives en 120 points environ et un maximum de 180 points suffisent pour les fonctions $n\ell$ habituellement désirées. Toutes les opérations sur les fonctions se font commodément dans l'espace des $t_i = \text{Log } r_i$. Dans cet espace, le procédé de Numerov (⁹⁰) convient pour l'intégration des équations différentielles de Hartree-Fock. Pour le contrôle de la qualité des résultats finals, le programme fournit un test de l'auto-cohérence de chaque fonction radiale et les intégrales d'orthogonalité entre les fonctions de même valeur de ℓ . Pour les cas où des résultats ont déjà été publiés par d'autres auteurs, le test sur l'énergie totale obtenue est évidemment crucial.

Deux qualités précieuses de ce programme sont la simplicité des données et la facilité de convergence du processus itératif de résolution. Il suffit de donner au début du calcul

- quelques quantités triviales: Z, ρ , h, etc.
- l'expression de l'énergie coulombienne du terme étudié, rapportée à la valeur moyenne de celle de sa configuration.
- pour chaque fonction radiale $n\ell$, le facteur d'écran $\sigma_{n\ell}$ qui permet de la représenter au mieux par une fonction hydrogénoïde correspondant à la charge nucléaire $(Z - \sigma_{n\ell})e$, une approximation de son énergie de Hartree-Fock $\mathcal{E}_{n\ell}$ et une approximation de son amplitude à l'origine $A_{n\ell} = \left[R_{n\ell}(r)/r^\ell \right]_{r=0}$. Des valeurs des quantités σ , \mathcal{E} et A se trouvent dans une brochure publiée par FROESE (¹⁶²).

c/ Comparaison des deux méthodes.

Chacune des deux méthodes présente des avantages. La méthode

analytique ne pose guère de problèmes de précision numérique et fournit les fonctions radiales sous une forme concise. La méthode numérique résout vraiment les équations de Hartree-Fock (quoique seulement point par point) , ce qui fait qu'elle a l'énorme avantage de la rapidité: un seul calcul remplace à lui seul la suite plus ou moins longue d'optimisations des coefficients ζ nécessaire en méthode analytique. Nous donnons ci-dessous des exemples de temps de calcul observés sur l'ordinateur CDC 3600 du Centre de Calcul du C. N. R. S. (il faut toutefois noter que le temps nécessaire pour un calcul dépend passablement de la qualité des données initiales concernant les diverses sous-couches).

Terme	Nombre de sous-couches	Temps de calcul
Ne I 2p ⁵ 3s ³ P	4	59"
Ni I 3d ⁹ 4s ³ D	7	1' 39"
Cs I 6s ² S	12	6' 39"
Pb I 6p ² 3P	15	10' 13"

Appendice 6

CALCUL DES INTEGRALES $J(n, \ell ; n', \ell - 1)$

A partir des fonctions radiales monoélectroniques $R(n, \ell)$ fournies en des points d'abscisses r_i par le programme de FROESE (voir l'appendice précédent), il faut calculer les intégrales

$$J(n, \ell ; n', \ell - 1) = \int_0^\infty R(n, \ell) \left[\frac{dR(n', \ell - 1)}{dr} - \frac{\ell - 1}{r} R(n', \ell - 1) \right] r^2 dr .$$

Anne CRUBELLIER a bien voulu écrire le programme de calcul correspondant. Elle a utilisé les méthodes d'intégration et de différentiation numériques exposées dans le livre de BEREZIN et ZHIDKOV (¹⁵⁶). Plus précisément l'intégration est faite grâce à la formule de Simpson généralisée

$$\int_c^d f(x) dx = \frac{d-c}{6m} \left[f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + 2f(x_4) + \dots + 4f(x_{2m-1}) + f(x_{2m}) \right]$$

(page 234 du livre cité), où l'on suppose que l'intervalle d'intégration est divisé en $2m$ segments égaux par les points d'abscisses $x_0 = c, x_1, \dots,$

$x_{2m-1}, x_{2m} = d$. Pour la dérivation, la formule " à cinq points "

$f'(x_2) = \left[f(x_0) - 8 f(x_1) + 8 f(x_3) - f(x_4) \right] / 12 h$ (page 212) est utilisée (h est la valeur commune des différences $x_{i+1} - x_i$).

Nous avons vu dans l'appendice précédent que l'intégration doit être faite dans l'espace des $t_i = \text{Log } r_i$. La formule de Simpson ne permet donc pas de tenir compte de l'intervalle entre $r = 0$ et $r = r_1$. Ce problème et celui de la précision numérique sont étudiés dans l'appendice suivant.

Appendice 7

CALCUL NUMERIQUE DES CORRECTIONS RELATIVISTES

Au tableau 39 figurent les intégrales radiales utiles pour les corrections relativistes. Nous les avons calculées par la méthode utilisée pour les intégrales J (voir l'appendice précédent). Précisons deux points particuliers.

a/ Calcul des dérivées.

Le problème de la dérivation d'une fonction donnée point par point se pose tout particulièrement pour le calcul du terme en p^4 . L'égalité écrite page 102 permet de se limiter au calcul de p^2 , quantité qui contient une dérivée seconde.

Pour mettre en relief le problème de précision numérique qui apparaît, nous avons calculé sur ordinateur la dérivée quatrième de la fonction $f = e^r$ aux points $r_i = \frac{i}{25}$ (i entier positif), en utilisant la formule pour la dérivée seconde ⁽¹⁵⁸⁾

$f''(x_2) = \frac{[- 2 f(x_0) + 32 f(x_1) - 60 f(x_2) + 32 f(x_3) - 2 f(x_4)]}{24 h^2}$;
 nous donnons ci-dessous les valeurs de f, f'' et f^{IV} obtenues pour les abscisses r_i de i = 5 à 10.

i	5	6	7	8	9	10
f	1,2214027	1,2712491	1,3231298	1,3771278	1,4333294	1,4918247
f''	1,2214156	1,2712615	1,3231579	1,3771125	1,4333667	1,4918507
f ^{IV}	1,2304316	1,2855278	1,2742247	1,4534670	1,3817210	1,4961169

Nous observons comment les valeurs de la fonction se dégradent à chacune des deux applications de la formule citée. Cette dégradation est due à l'imprécision numérique du calcul. En effet, un nombre décimal est représenté dans une mémoire de l'ordinateur utilisé (UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay) par un exposant exact et une mantisse

approchée à environ 10^{-8} près en valeur relative. La formule utilisée pour f'' peut donc conduire à une erreur relative maximale voisine de $\frac{2 + 32 + 60 + 32 + 2}{24 h^2} 10^{-8}$, soit $3\,333 \cdot 10^{-8}$ dans l'exemple choisi. Nous pouvons constater que ce nombre est de l'ordre de grandeur de la moyenne quadratique des écarts relatifs entre les valeurs de f et de f'' du tableau donné. Par ailleurs on doit observer à peu près la même dégradation relative de f'' à f^{IV} que de f à f'' , ce qui est le cas.

Nous ne pouvons pas éviter cette imprécision numérique puisque nous partons de fonctions de Hartree-Fock obtenues en simple précision. Toutefois, on montre facilement que l'erreur maximale résultante est plus faible si nous utilisons deux fois de suite la formule de la dérivée première (voir l'appendice précédent) plutôt qu'une fois celle de la dérivée seconde.

b/ Correction près de $r = 0$.

Nous ne pouvons pas employer la formule de Simpson généralisée pour intégrer les fonctions de $r = 0$ à $r = \infty$. En effet, d'une part les abscisses des points d'échantillonnage forment une progression géométrique, d'autre part les dérivations restreignent de quelques unités le nombre de points utilisables près de l'origine.

Nous devons donc effectuer une " correction d'extrémité ". Pour évaluer cette correction, nous tirons parti du développement de la fonction radiale de Hartree-Fock aux faibles valeurs de r ⁽¹⁵⁹⁾:

$$R_{n\ell}(r) = A r^\ell \left[1 - Z r / (\ell + 1) + \alpha r^2 + (\beta r^3 + \dots) \right],$$

avec $\alpha = \left[2 Z^2 - (\ell + 1) u \right] / 2 (\ell + 1) (2\ell + 3)$

$$\beta = Z \left[2 Z^2 - (3\ell + 4) u \right] / 6 (\ell + 1) (\ell + 2) (2\ell + 3),$$

tous les électrons intervenant dans le calcul de la quantité u . Pour éviter ce dernier calcul, nous déterminons u à partir de quelques-unes des valeurs de la fonction $R_{n\ell}(r)$ près de l'origine. Par ailleurs A fait partie des résultats du programme de FROESE.

Nous avons éprouvé le programme de calcul des corrections relativistes par application aux fonctions s , p et d de l'atome d'hydrogène.

Appendice 8

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE Δ_1

1. Méthodes de Racah.

$$\Delta_1 = \frac{Ze^2}{mc^2} \frac{1}{M} \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_k} ((\vec{s}_k \wedge \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_l)$$

La somme s'écrit $\sum_{k \neq l} (T_k^{(11)1} \cdot U_l^{(01)1})$. T_k et U_l sont tous les deux impairs. Donc Δ_1 donne seulement des termes d'échange.

Il est commode d'utiliser la formule

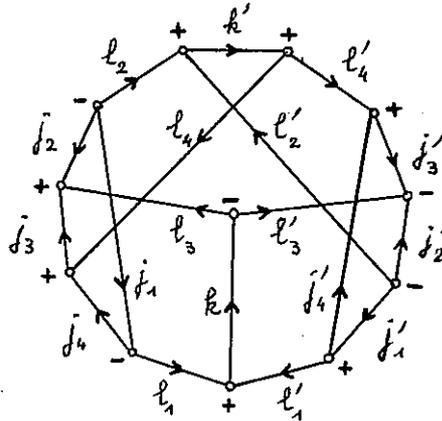
$$([S_1 L_1, S_2 L_2]_{SLJM} | (T^{(l_1 k_1)K} \cdot U^{(l_2 k_2)K}) | [S'_1 L'_1, S'_2 L'_2]_{S'L'JM})$$

$$= \sum_{\kappa} [\kappa] (-1)^{k_1 + l_2 + J + L + S'} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & \kappa \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & l_2 & K_1 \\ \kappa & k_1 & \kappa \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L'_1 & k_1 & L_1 \\ L'_2 & k_2 & L_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S'_1 & l_2 & S_1 \\ S' & \kappa & S \end{Bmatrix}$$

$$[K] \sqrt{[S][L][S'][L']} (S_1 L_1 || T^{(l_1 k_1)} || S'_1 L'_1) (S_2 L_2 || U^{(l_2 k_2)} || S'_2 L'_2)$$

où T agit sur la partie 1 et U sur la partie 2. Cette formule se démontre grâce aux graphes de JUCYS et de ses collaborateurs⁽¹⁵³⁾. On a besoin pour cela du coefficient 18-j noté G, représenté par le graphe ci-dessous.

Nous avons trouvé que son expression donnée par JUCYS et ses collaborateurs à la page 129 de leur livre est fautive du facteur de phase $(-1)^{2k' + 2l'_3 + 2l_1}$.



Finalement la valeur moyenne de \sum pour le vecteur d'état $|(\ell^n \propto_1 S_1 L_1, \ell'^n \propto_2 S_2 L_2)_{SLJM})$ s'écrit

$$n n' \frac{\sqrt{3} [S][L]}{\sqrt{2} [l']} (-1)^{S+J} \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ L & S & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l & l & 1 \\ 1 & 1 & l' \end{matrix} \right\} \sum_{\bar{\psi}} (-1)^{S+\bar{S}-\frac{1}{2}+\bar{L}+l'} (\bar{\psi} | \alpha_{S_1 L_1})^2 \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L \\ l & l & l' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} (\|T^{(11)}\|) (\|U^{(01)}\|)$$

si $l^{n'}$ est une sous-couche complète et

$$n \frac{[S_1][S][L]\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-1)^{S+J} \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ L & S & 1 \end{matrix} \right\} (-1)^{S-S_1-\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S \\ \frac{1}{2} & S_1 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \sum_{\bar{\psi}} (-1)^{\bar{L}} (\bar{\psi} | \alpha_{S_1 L_1})^2 \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L \\ 1 & l & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S & \frac{1}{2} \\ S_1 & S_1 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} (\|T^{(11)}\|) (\|U^{(01)}\|)$$

si $l^{n'}$ est un électron s (ce qui impose $l = 1$). Les éléments de matrice réduits restants sont

$$(1/2 l \| T^{(11)} \| 1/2 l') = (-1)^{(l-l')/2} \frac{\sqrt{3(l+l'+1)}}{\sqrt{2}} \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr$$

$$\text{et } (1/2 l' \| U^{(01)} \| 1/2 l) = -\sqrt{2} l_M J(l_M, l_M - 1) \quad , \quad \text{où } l_M = \sup(l, l').$$

2. Méthodes de Condon et Shortley.

Il suffit de connaître la valeur moyenne de \mathcal{L} pour le déterminant $(n l m^+, n' l' -1 m^+)$, qui s'écrit $\frac{(l+m)(l+m+1)}{2(2l+1)(2l-1)} J(n, l; n', l-1) \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l-1} dr$.

Celle pour $(n l m^+, n' l' m^+)$ est nulle et celles pour $(n l m^+, n' l' m^+)$ et $(n l m^-, n' l' m^-)$ sont opposées l'une de l'autre.

On peut construire des tableaux correspondants pour les cas des interactions s-p, p-d et d-f, comme celui ci-dessous.

p s	\dagger	$\ddot{0}$	$-\dagger$	$\bar{1}$	$\bar{0}$	$-\bar{1}$
\dagger	α	0	$-\alpha$	0	0	0
$\bar{0}$	0	0	0	$-\alpha$	0	α

$$(\alpha = \frac{1}{3} J(p,d) \int_0^\infty R_p R_d dr)$$

Appendice 9

CAS DE Ne I $2p^5 3s$: CALCUL DE LA PARTIE BIELECTRONIQUE DE

$M(\sigma\Lambda + \Lambda\sigma) / \sum_{2p}$

La partie biélectronique considérée peut s'écrire

$$\sum_{i>j} \left[(\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) + (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) (\vec{s}_j \cdot \vec{\ell}_j) + (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) + (\vec{s}_j \cdot \vec{\ell}_j) (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) \right]$$

Or $(\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) = \sum_k \sqrt{[k]} \left(\left(s_i^{(1)} p_i^{(1)} \ell_i^{(1)} \right)^{(k)} \right)_{P_j}^{(1)} \right)^{(0)}$

Dans la notation des tenseurs doubles⁽⁶⁸⁾, chaque terme de la somme est du type $(t_i^{(1k)1} \cdot u_j^{(01)1})$ où t et u sont des opérateurs impairs. Dans $1s^2 2s^2 2p^5 3s$, seul le terme en $k = 1$ est efficace. Il est exactement de la même forme angulaire que Δ_1 . Nous pouvons donc utiliser les résultats de l'appendice 8, et il suffit de calculer des éléments de matrice réduits comme $(\ell \| (p^{(1)} \ell^{(1)}) \| \ell')$, grâce à la formule (7.1.1) du livre d'EDMONDS⁽¹⁵²⁾. Nous trouvons

$$(n \ell \| (p^{(1)} \ell^{(1)})^{(1)} + (\ell^{(1)} p^{(1)})^{(1)} \| n' \ell') = -\sqrt{2} (n \ell \| p^{(1)} \| n' \ell'),$$

avec $(n \ell \| p^{(1)} \| n' \ell - 1) = (n' \ell - 1 \| p^{(1)} \| n \ell) = -i\sqrt{\ell} J(n, \ell; n', \ell - 1)$.

Pour tenir compte de l'effet de second ordre considéré, il suffit d'ajouter à l'intégrale $\int_0^\infty R_{n\ell} R_{n'\ell'} dr$, dans le calcul de Δ_1 , la quantité

$$\frac{\sum_{2p}}{Z \alpha^2 \Delta E} J(n, \ell; n', \ell - 1) \quad (i\alpha \propto = \frac{e^2}{\hbar c})$$

Appendice 10

PERTURBATION DES DEPLACEMENTS SPECIFIQUES DE Cu II $3d^9 4s$

PAR LES CONFIGURATIONS $3d^8 nd4s$

Nous devons calculer les éléments de matrice non-diagonaux de l'hamiltonien H et du déplacement spécifique σ entre les termes A $\equiv 3d^9 4s$ S L et B $\equiv [3d^8 S_1 L_1, (nd 4s) S_2 L_2]$ SL. Choisissons de tirer parti des résultats d'ELBEL et HUEHNERMANN (1966).

Ces auteurs donnent dans leurs équations (3) et (4) l'expression de l'élément non-diagonal de Q. En toute rigueur l'intégrale $R^0(3d 4s, nd 4s)$ doit y être augmentée d'une certaine combinaison linéaire d'intégrales de Slater faisant intervenir chacune les électrons 3d et nd ainsi que deux électrons d'une même sous-couche du coeur. Pour passer aux éléments non-diagonaux de H, nous devons en outre ajouter un terme non-diagonal d'énergie cinétique et de potentiel nucléaire entre 3d et nd. Appelons X le résultat de ces augmentations. Il est inutile d'explicitier X, car nous allons maintenant trouver indirectement sa valeur.

Considérons en effet le terme $3d^9 4s$ SL, où $R_{3d^9}(r) = R_{3d}(r) + \epsilon R_{nd}(r)$ (ϵ infiniment petit). Au premier ordre en ϵ , son énergie est identique à celle de $3d^9 4s$ SL, si ce terme est la solution de la méthode de Hartree-Fock. Or il est facile de montrer que cette modification d'énergie du premier ordre s'écrit $2 \epsilon [9 X + \alpha R^2(3d 4s, 4s nd)]$. Dans cette expression, α vaut -1 pour SL $\equiv {}^3D$ et $-3/5$ pour SL $\equiv {}^1D$ (on reconnaît dans α le coefficient de $G^2(3d, 4s)$ dans l'énergie totale du terme considéré). On en déduit $X = -\frac{\alpha}{9} R^2(3d 4s, 4s nd)$.

L'équation (6) de l'article cité donne les éléments non-diagonaux de σ . Connaissant X, on peut alors montrer facilement que la somme

$$\sum_{S_1 L_1 S_2 L_2} (A | H | B) (B | \sigma | A) \text{ est nulle pour les deux termes A étudiés.}$$

Donc les configurations perturbatrices considérées n'ont pas d'effet sur les déplacements de masse de $3d^9 4s^{1,3}D$ calculés par la méthode de Hartree-Fock.

Généralisation.

La propriété que nous venons de trouver est difficile à généraliser. A titre d'exemple, considérons les états $|p^2 s^4 P_{5/2}, M_J=5/2\rangle$ et $|p^2 s^2 D_{5/2}, M_J=5/2\rangle$. La fonction d'onde de chacun d'eux est un seul déterminant de Slater. Supposons que nous en ayons déterminé les fonctions radiales par la méthode de Hartree-Fock. Nous montrons facilement que l'effet d'une excitation $p \rightarrow p'$ est nul sur le déplacement isotopique du premier état mais pas sur celui du second.

Pour étendre à d'autres configurations la propriété observée sur le cas de $3d^9 4s$, on pourrait chercher à prouver, par exemple, que l'effet des excitations $n\ell \rightarrow n'\ell$ sur le déplacement spécifique est nul quand la configuration ne contient pas de sous-couche incomplète $n''\ell''$ telle que $|\ell - \ell''| = 1$.

Enfin soulignons que, d'après le théorème de Brillouin (voir page 87), c'est la fonction de Hartree-Fock sans restriction qui n'est perturbée par aucune des configurations correspondant aux excitations $n\ell \rightarrow n'\ell$.

- R E F E R E N C E S -

--:--:--:--:--:--:--

- (¹) R. MARRUS et D. Mc COLM, *Phys. Rev. Letters*, 15, 813 (1965).
- (²) La structure hyperfine des atomes et des molécules, Colloque International du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1966. (Editions du C.N.R.S. 1967).
- (³) R. BRUCH, K. HEILIG, D. KALETTA, A. STEUDEL et D. WENDLANDT, *Supplément au Journal de Physique*, 30, 51 (1968).
- (⁴) A. FAESSLER et H. WALTHER, Communication au Congrès de Spectroscopie Atomique de Paris-Orsay, Juillet 1969.
- (⁵) G. NOELDEKE, *Zeit. für Phys.*, 143, 274 (1955).
- (⁶) P. BRIX et H. FRANK, *Zeit. für Phys.*, 127, 289 (1950).
- (⁷) H. KOPFERMANN et H. KRUEGER, *Zeit. für Phys.*, 105, 389 (1937).
- (⁸) D. A. JACKSON et H. T. DUONG, *Proc. Roy. Soc.*, 291, 9 (1966).
- (⁹) H. ARROE, *Phys. Rev.*, 93, 94 (1954).
- (¹⁰) V. I. ODINTSOV, *Optics and Spectroscopy*, 28, 205 (1965).
- (¹¹) A. P. STONE, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 424 (1959).
- (¹²) A. E. BACHER et R. A. SAWYER, *Phys. Rev.*, 47, 587 (1935).
- (¹³) R. A. FISHER, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 79 (1942).
- (¹⁴) M. F. CRAWFORD, F. M. KELLY, A. L. SCHAWLOW et W. M. GRAY, *Phys. Rev.*, 76, 1527 (1949).
- (¹⁵) D. J. SCHROEDER et J. E. MACK, *Phys. Rev.*, 121, 1726 (1961).
- (¹⁶) J. R. HOLMES, *Phys. Rev.*, 63, 41 (1943).
- (¹⁷) VON HORST MEYER, *Helv. Phys. Acta*, 26, 811 (1953).
- (¹⁸) J. P. VINTI, *Phys. Rev.*, 56, 1120 (1939).
- (¹⁹) J. BLAISE, Thèse, *Annales de Physique*, 3, 1019 (1958).
- (²⁰) R.-J. CHAMPEAU, Thèse, Paris-Orsay, 1969.
R.-J. CHAMPEAU et S. GERSTENKORN, *Comptes Rendus*, 262, 1381 (1966).
- (²¹) G. G. GLUCK, Y. BORDARIER, J. BAUCHE et Th. A. M. VAN KLEEF, *Physica*, 30, 2068 (1964).

- (22) Z. BEN OSMAN, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1966.
- (23) H. SCHOBER, Phys. Zeit., 40, 77 (1939).
- (24) S. WAGNER, Zeit. für Phys., 141, 122 (1955).
- (25) M. ELBEL et W. FISCHER, Ann. der Phys., 14, 78 (1964).
- (26) R. P. EDWIN et W. H. KING, J. Phys. B, 2, 260 (1969).
- (27) D. S. HUGHES et C. ECKART, Phys. Rev., 36, 694 (1930).
- (28) G. RACAH, Nature, 129, 723 (1932).
- (29) J. E. ROSENTHAL et G. BREIT, Phys. Rev., 41, 459 (1932).
- (30) E. U. CONDON et G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge (1935).
- (31) A. P. STONE, Proc. Phys. Soc., 77, 786 (1961).
- (32) A. P. STONE, Proc. Phys. Soc., 81, 868 (1963).
- (33) A. P. STONE, Proc. Phys. Soc., 68, 1152 (1955).
- (34) L. WILETS et I. J. CHERRY, Phys. Rev., 103, 112 (1956).
- (35) G. ARAKI, K. MANO et M. OHTA, Phys. Rev., 115, 1222 (1959).
- (36) Réf. 125, p. 164.
- (37) C. L. PEKERIS, Phys. Rev., 127, 509 (1962) et les références citées dans cet article.
- (38) B. SCHIFF, H. LIFSON, C. L. PEKERIS et P. RABINOWITZ, Phys. Rev., 140, A 1104 (1965).
- (39) R. H. HUGHES, Phys. Rev., 99, 1837 (1955).
- (40) W. OPECHOWSKI et D. A. DEVRIES, Physica, 6, 913 (1939).
- (41) E. W. BURKE Jr., Phys. Rev., 99, 1839 (1955).
- (42) J. P. VINTI, Phys. Rev., 58, 879 (1940).
- (43) J. P. NICKLAS, Phys. Rev., 95, 1469 (1954).
- (44) C. E. TREANOR, Phys. Rev., 95, 1472 (1954).
- (45) J. P. NICKLAS et C. E. TREANOR, Phys. Rev., 110, 370 (1958).
- (46) J. H. BARTLETT Jr. et J. J. GIBBONS Jr., Phys. Rev., 44, 538 (1933).
- (47) I. I. GOLDMAN, Zhur. Eksptl. i Teort. Fiz., 24, 177 (1953).
- (48) H. G. KUHN, Atomic Spectra, Longmans, Londres 1962 (p. 367) : "Unfortunately, no simple rules appear to exist which would allow even the crudest estimates of the magnitude of the specific shift in elements with many electrons".

- (⁴⁹) L. WILETS, L. HILL et K. FORD, *Phys. Rev.*, 91, 1488 (1953).
- (⁵⁰) E. E. FRADKIN, *Soviet Physics J.E.T.P.*, 15, 550 (1962).
- (⁵¹) G. BREIT, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 507 (1958).
- (⁵²) N. J. IONESCO-PALLAS, *Ann. der Phys.*, 7, 9 (1961).
- (⁵³) D. N. STACEY, *Rep. Progr. Phys.*, 29, 171 (1966).
- (⁵⁴) H. KOPFERMANN, Kernmomente, Akademische Verlagsgesellschaft, Francfort sur le Main 1956 ; section 35.
- (⁵⁵) G. BREIT, *Phys. Rev.*, 42, 348 (1932).
- (⁵⁶) P. BRIX et H. KOPFERMANN, *Festschrift Göttinger Akad.*, Springer-Verlag 1951 (p. 17).
- (⁵⁷) M. F. CRAWFORD et A. L. SCHAWLOW, *Phys. Rev.*, 76, 1310 (1949).
- (⁵⁸) W. HUMBACH, *Zeit. für Phys.*, 141, 59 (1955).
- (⁵⁹) E. G. JONES, *Proc. Phys. Soc.*, 45, 501 (1933).
- (⁶⁰) P. BRIX et K.-H. LINDENBERGER, *Zeit. für Phys.*, 141, 1 (1955).
- (⁶¹) P. BRIX, *Zeit. für Phys.*, 132, 579 (1952).
- (⁶²) D. R. HARTREE, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 25, 310 (1929) et les références citées dans cet article.
- (⁶³) A. REGNIER, Les infortunes de la raison, Editions du Seuil, Paris 1966.
- (⁶⁴) M. WILSON, *Phys. Rev.*, 176, 58 (1968).
- (⁶⁵) G. RACAH, *Physica*, 16, 651 (1950).
- (⁶⁶) R. E. TREES, W.F. CAHILL et P. RABINOWITZ, *Jour. Res. Nat. Bur. Stand.*, 55, 335 (1955).
- (⁶⁷) M. KLAPISCH, Thèse, Paris-Orsay, 1969.
- (⁶⁸) B. R. JUDD, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York 1963.
- (⁶⁹) C. ARNOULT et S. GERSTENKORN, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 177 (1966).
- (⁷⁰) Y. BORDARIER, B. R. JUDD et M. KLAPISCH, *Proc. Roy. Soc.*, 289, 81 (1965).
- (⁷¹) P. CAMUS, *Journal de Physique*, 27, 717 (1966).
- (⁷²) J. P. VINTI, *Phys. Rev.*, 58, 882 (1940).
- (⁷³) R. E. TREES, *Phys. Rev.*, 85, 382 (1952).
- (⁷⁴) G. RACAH, *Phys. Rev.*, 85, 381 (1952).
- (⁷⁵) B. R. JUDD, *Réf. 2*, p.311.

- (76) S. FENEUILLE, M. KLAPISCH, E. KOENIG et S. LIBERMAN, à paraître.
- (77) B. R. JUDD, communication personnelle.
- (78) A. R. STRIGANOV, V. A. KATULIN et V. V. ELISEEV, *Optics and Spectroscopy*, 12, 91 (1962).
- (79) W. H. KING, *J. Opt. Soc. Am.*, 53, 638 (1963).
- (80) Y. SHADMI, *Bull. Res. Counc. of Israël*, 10 F, 109 (1962).
- (81) J. E. MACK, *Phys. Rev.*, 34, 17 (1929).
- (82) H. H. MARVIN, *Phys. Rev.*, 44, 818 (1933).
- (83) Y. BORDARIER et P. DAGOURY, Programme DIAGAC de diagonalisation et de calcul des dérivées des énergies et des g, Orsay, 1968.
Y. BORDARIER, Programme GRAMAC d'optimisation des paramètres par moindres carrés, Brochure en préparation.
- (84) A. CRUBELLIER, Thèse de 3ème Cycle, Paris-Orsay, 1969.
- (85) Réf. 30, p. 197.
- (86) Réf. 30, p. 299.
- (87) G. GLUCK, Thèse, *Annales de Physique*, 10, (1965).
- (88) R.-J. CHAMPEAU, communication personnelle.
- (89) La valeur indiquée pour ce niveau dans la réf. 21 est incorrecte, (erreur typographique).
- (90) C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, N. B. S. Circular 467, 1958.
- (91) J. E. HANSEN, A. STEUDEL et H. WALTHER, *Zeit. für Phys.*, 203, 296 (1967).
- (92) A. CARLIER, J. BLAISE et M.-G. SCHWEIGHOFER, *Journal de Physique*, 29, 729 (1968).
- (93) communication personnelle de Z. B. GOLDSCHMIDT à R.-J. CHAMPEAU.
- (94) G. RACAH et Y. SHADMI, *Bull. Res. Counc. of Israël*, 8 F, 15 (1959).
- (95) G. RACAH et N. SPECTOR, *Bull. Res. Counc. of Israël*, 9 F, 75 (1960).
- (96) Y. SHADMI, Zeeman Centennial Conference, *Physica*, 33, 183 (1967).
- (97) E. FINCKH et A. STEUDEL, *Zeit. für Phys.*, 141, 19 (1955).
- (98) Z. B. GOLDSCHMIDT et Y. BORDARIER, résultats non publiés.

- (⁹⁹) D. H. HARTREE, The Calculation of Atomic Structures, J. Wiley, New-York 1957.
- (¹⁰⁰) J. C. SLATER, Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
- (¹⁰¹) J. C. SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure, Mc Graw-Hill, New-York 1960 (Vol. II, app. 21).
- (¹⁰²) H. T. DUONG, Thèse, Paris 1965.
- (¹⁰³) LANDOLT - BOERNSTEIN, Atom-und Molekular-physik, 5ème partie, Springer-Verlag, Berlin 1952.
- (¹⁰⁴) J. BAUCHE, Comptes Rendus, 263, 685 (1966).
- (¹⁰⁵) C. FROESE, Canad. Jour. Phys., 41, 1895 (1963).
Ce programme nous a été aimablement communiqué par l'auteur.
- (¹⁰⁶) M. ELBEL et H. HUEHNERMANN, Supplément au Journal de Physique, 30, 41 (1968).
- (¹⁰⁷) A. STEUDEL, Communication personnelle.
- (¹⁰⁸) M. ELBEL et W. FISCHER, Zeit. für Phys. 165, 151 (1961).
- (¹⁰⁹) J.-M. HELBERT, Thèse, Paris-Orsay, 1969.
- (¹¹⁰) R.-J. CHAMPEAU et J. BAUCHE, Communication au Congrès de Spectroscopie Atomique de Paris-Orsay, Juillet 1969.
- (¹¹¹) W. HUMBACH, Zeit. für Phys., 133, 589 (1952).
- (¹¹²) R.-J. CHAMPEAU et S. GERSTENKORN, Phys. Letters, 26A, 334 (1968). Pour la raie $\lambda = 8252 \text{ \AA}$, communication personnelle de R.-J. CHAMPEAU.
- (¹¹³) Réf. 91, Tableau 8.
- (¹¹⁴) W. C. MARTIN, Jour. Opt. Soc. Am., 53, 1047 (1963) et communication personnelle à R.-J. CHAMPEAU.
- (¹¹⁵) J.-F. WYART, communication personnelle des résultats d'une étude de couplage intermédiaire.
- (¹¹⁶) J.-M. HELBERT, article à paraître.
- (¹¹⁷) N. J. IONESCO-PALLAS, Rev. Roum. Phys., 12, 733 (1967).
- (¹¹⁸) L. W. PARKER et J. R. HOLMES, Jour. Opt. Soc. Am., 43, 103 (1953).
- (¹¹⁹) M. KLAPISCH, Comptes Rendus, 265, 914 (1967).
- (¹²⁰) Valeur calculée à partir de celle de $g_1^*(d,p)$ de la page 40.
- (¹²¹) Y. SHADMI, J. OREG et J. STEIN, Jour. Opt. Soc. Am., 58, 909 (1968).
- (¹²²) M. SYNEK, Phys. Rev., 131, 1572 (1963).
- (¹²³) L. ARMSTRONG Jr. et S. FENEUILLE, Phys. Rev., 173, 58 (1968).

- (124) S. FENEUILLE et N. PELLETIER-ALLARD, *Journal de Physique*, 30, 438 (1968).
- (125) H. A. BETHE et E. E. SALPETER, *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms*, Springer-Verlag, Berlin 1957 ; section 38.
- (126) L. ARMSTRONG Jr., *Jour. of Math. Phys.*, 7, 1891 (1966).
- (127) P. M. MORSE et H. FESHBACH, *Methods of Theoretical Physics*, Mc Graw-Hill, New-York 1953, p. 57.
- (128) Réf. 31, p. 794.
- (129) Réf. 101, p. 195.
- (130) M. BLUME et R. E. WATSON, *Proc. Roy. Soc.*, 270, 127 (1962).
- (131) Réf. 30, p. 118.
- (132) Réf. 11, p. 424.
- (133) Réf. 68, p. 90.
- (134) C. W. UFFORD et H. B. CALLEN, *Phys. Rev.*, 110, 1352 (1958).
- (135) R. E. TREES et C. K. JORGENSEN, *Phys. Rev.*, 123, 1278 (1961).
- (136) E. KOENIG, communication personnelle.
- (137) M. BLUME, ~~A. J. FREEMAN~~ et R. E. WATSON, *Proc. Roy. Soc.*, 271, 565 (1963).
- (138) M. BLUME, A. J. FREEMAN et R. E. WATSON, *Phys. Rev.*, 134, A 320 (1964).
- (139) P. S. BAGUS, communication personnelle.
- (140) L. ARMSTRONG Jr., *Phys. Rev.*, 170, 122 (1968).
- (141) S. FENEUILLE, *Phys. Letters*, 28A, 92 (1968).
- (142) Réf. 141, p. 93.
- (143) Réf. 101, vol. I, chapitre 16.
- (144) P. S. BAGUS et C. M. MOSER, *Phys. Rev.*, 167, 13 (1968).
- (145) J. BLAISE et A. STEUDEL, *Zeit. für Phys.*, 209, 311 (1968).
- (146) L. BRILLOUIN, *Les Champs "Self-consistents" de Hartree et de Fock*, *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Hermann, Paris 1934, vol. 159.
- (147) A. DALGARNO dans *Atomic Physics*, Plenum Press, New-York 1969, p. 170.
- (148) P. S. BAGUS, communication personnelle à C. M. MOSER.

- (149) La valeur -115 indiquée dans la réf. 150 est erronée et doit être remplacée par -31 .
- (150) J. BAUCHE, *Physica*, 44, 291 (1969).
- (151) F. C. SMITH et W. R. JOHNSON, *Phys. Rev.*, 160, 136 (1967).
- (152) A. R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press (1957).
- (153) A. P. YUTSIS, I. B. LEVINSON et V. V. VANAGAS, Mathematical Apparatus of the Theory of Angular Momentum, Israël program for scientific translations, Jerusalem 1962.
- (154) G. W. KING et J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 56, 464 (1939).
- (155) M.-G. SCHWEIGHOFER, communication personnelle.
- (156) I. S. BEREZIN et N. P. ZHIDKOV, Computing Methods, Pergamon Press, Londres 1965.
- (157) F. LES et Z. LES, *Acta Phys. Polon.*, 23, 795 (1963).
- (158) Réf. 156, p. 214.
- (159) Réf. 99, p. 81.
- (160) E. CLEMENTI, Tables of Atomic Functions, supplément à I. B. M. Journal of Research and Development, 9, 2 (1965).
- (161) C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. of Mod. Phys.*, 32, 179 (1960).
- (162) C. FROESE, Hartree-Fock parameters for the atoms helium to radon, University of British Columbia, Vancouver 1966 (brochure).
- (163) B. R. JUDD, Second Quantization and Atomic Spectroscopy, The Johns Hopkins Press, Baltimore 1967.

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIES ELEMENTAIRES	5
A. Classification des résultats expérimentaux	6
1. Configurations simples des éléments légers	6
a. Néon I	7
b. Magnésium I	8
c. Nickel I	8
d. Autres spectres	9
2. Configurations simples des éléments lourds	10
a. Mercure I	11
b. Plomb I	11
c. Autres spectres	12
3. Autres configurations	13
a. Eléments lourds	13
b. Eléments légers	15
c. Conclusion	16
B. Progrès dans le domaine théorique	17
1. Théories élémentaires	17
a. Déplacement de masse	17
b. Déplacement de volume	20
2. Bibliographie abrégée	21
a. Déplacement de masse	21
b. Déplacement de volume	22
C. Possibilités d'étude	24
1. Utilisation de la méthode de Hartree-Fock	24
2. Effets relativistes	25
3. Etude paramétrique	25
CHAPITRE II : ETUDE PARAMETRIQUE	27
A. Principe	27
1. Généralités	27
2. Paramètres de déplacement isotopique	29
a. Déplacement spécifique	29
b. Déplacement de volume	31
c. Effets du second ordre	32

B. Etude de quelques cas typiques	33
1. Nickel I : $3d^8 4s4p + 3d^9 4p$	35
a. Couplage des électrons	36
b. Etude paramétrique des énergies	38
c. Etude paramétrique des déplacements isotopiques ...	38
d. Discussion des résultats	40
2. Osmium I : $5d^6 6s^2 + 5d^7 6s$	42
a. Etude paramétrique des déplacements isotopiques ...	43
b. Discussion	43
3. Samarium I : $4f^6 6s 6p + 4f^5 5d 6s^2$	44
a. Etude paramétrique des déplacements isotopiques ...	45
b. Discussion	47
C. Conclusion	48
1. Autres études possibles	48
2. Bilan des résultats	49
3. Perspectives d'avenir	50
CHAPITRE III : ETUDE A PRIORI DU DEPLACEMENT DE MASSE	52
A. Rappels sur la méthode de Hartree-Fock	52
B. Déplacement spécifique de masse	54
1. Principe des évaluations a priori	54
a. Expressions littérales des déplacements	54
b. Valeurs numériques des déplacements	55
2. Déplacements isotopiques spécifiques entre configurations ..	55
a. Métaux de transition de la série 3d	56
b. Terres rares de la série 4f	61
c. Eléments des autres séries longues	67
d. Spectres simples	68
3. Précaution à prendre dans l'évaluation du déplacement spécifique	69
4. Déplacements isotopiques spécifiques à l'intérieur d'une même configuration	73
a. Cas où l'expression littérale de k varie d'un terme à l'autre	73
b. Cas où l'expression littérale de k ne varie pas d'un terme à l'autre	74
5. Conclusion	76
a. Analogies entre déplacement spécifique et énergie coulombienne	76
b. Lois quantitatives approximatives	77
c. Amélioration des évaluations a priori	78

CHAPITRE IV: ETUDE A PRIORI DU DEPLACEMENT DE VOLUME	79
A. Phénomènes d'écran	80
1. Effets d'écran des électrons optiques entre eux	81
2. Effets d'écran des électrons optiques sur les électrons internes ..	81
3. Complexité des phénomènes dans les spectres complexes	82
B. Utilisation de la méthode de Hartree-Fock	82
1. Exemple de l'osmium	83
2. Intérêt particulier de la méthode de Hartree-Fock	86
a. Utilisation du théorème de Brillouin	87
b. Utilisation de la méthode de polarisation de spin	88
3. Effets d'écran différentiels dans une même configuration	91
C. Conclusion	92
 CHAPITRE V: CORRECTIONS RELATIVISTES	95
A. Recherche de l'opérateur de corrections relativistes Δ	95
1. Principe	95
2. Résultats	96
B. Propriétés angulaires de l'opérateur Δ	99
1. Termes d'orbite-orbite et de spin-spin	100
2. Terme de spin-autre-orbite	100
3. Terme de spin-spin de contact et terme orbital de contact entre électrons	101
4. Terme en p^4 et terme orbital de contact entre noyau et électrons	102
5. Terme Δ_1	102
6. Terme Δ_2	103
7. Conclusion	104
C. Résultats	104
1. Corrections communes à tous les niveaux d'un même terme Russell - Saunders	104
a. Résultats numériques	104
b. Discussion	107
2. Corrections différentes pour tous les niveaux d'un même terme Russell - Saunders	109
a. Terme de spin-autre-orbite	109
b. Terme Δ_1	110
c. Comparaison entre expérience et théorie	110
D. Conclusion	112
CONCLUSION	114
APPENDICES	119
REFERENCES	136

