



HAL
open science

EXPOSÉ D'INTRODUCTION SUR LES DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES

J. Bauche

► **To cite this version:**

J. Bauche. EXPOSÉ D'INTRODUCTION SUR LES DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES. Journal de Physique Colloques, 1969, 30 (C1), pp.C1-37-C1-40. 10.1051/jphyscol:1969110 . jpa-00213641

HAL Id: jpa-00213641

<https://hal.science/jpa-00213641>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXPOSÉ D'INTRODUCTION SUR LES DÉPLACEMENTS ISOTOPIQUES

J. BAUCHE

Laboratoire Aimé Cotton, Orsay

Résumé. — Les quantités électroniques intervenant dans le déplacement isotopique atomique sont difficiles à déterminer théoriquement. En ce qui concerne le déplacement de masse spécifique, la méthode de Hartree-Fock donne des résultats intéressants pour les spectres de la première série de métaux de transition. Pour le déplacement de volume, la même méthode peut fournir les facteurs d'écran. Enfin, dans les spectres complexes, l'approche paramétrique classique a déjà donné des résultats prometteurs sur l'interprétation des déplacements isotopiques en couplage intermédiaire et interaction de configurations.

Abstract. — The electronic quantities of interest in the atomic isotope shift are difficult to determine theoretically. For specific isotope shift, the Hartree-Fock method yields interesting results for the spectra of the 3d series. For field isotope shift, the same method leads to information about screening factors. Finally, in complex spectra, the classical parametric approach has already given promising results in the interpretation of the isotope shifts in the cases of intermediate coupling with configuration interaction.

Au programme de ce Colloque figurent seulement deux communications théoriques sur le déplacement isotopique. Le professeur Steudel va introduire cette après-midi les communications de résultats expérimentaux. Je voudrais essayer de décrire l'état actuel de la théorie, en mettant en relief ses progrès récents.

Comment se classent l'ensemble des résultats expérimentaux connus ? Je choisis, pour mon sujet, d'y distinguer trois groupes :

1. *Eléments légers à spectres simples* : on y observe en principe un déplacement isotopique (*) pour chaque terme Russell-Saunders (exemple : Ne I $2p^5 3s$, au tableau I) ;

TABLEAU I

Déplacements isotopiques dans Ne I,
entre les isotopes Ne²⁰ et Ne²²

$2 p^5 3 s$		3P_2	— 15,2 mK
		3P_1	— 16,7 mK
		3P_0	— 14,3 mK
$2 p^5 3 p$ (10 niveaux)		1P_1	— 37,3 mK
			0 mK (à ± 4 mK près) par Odintsov [9]

2. *Eléments lourds à spectres simples* : on y observe en principe un déplacement isotopique (*) pour chaque configuration (exemple : Hg I, au tableau II ; notons

(*) Le déplacement isotopique de masse normal est supposé défalqué.

TABLEAU II

Déplacements isotopiques dans Hg I,
entre les isotopes Hg²⁰⁰ et Hg²⁰²

$6 s^2$		180 mK
$6 s 7 s$		31 mK
$6 s 8 s$		21 mK
$6 s 9 s$		18 mK
$6 s 6 p$	3P	1 mK
	1P	16 mK
$6 s 7 d$		18 mK

(à ± 1 mK près)

par Blaise [10]

néanmoins dans cet exemple que les déplacements isotopiques des deux termes de la configuration $6 s 6 p$ sont significativement différents) ;

3. *Autres spectres* : on y observe en général un déplacement isotopique (*) pour chaque niveau, sauf pour les quelques niveaux les plus bas de chaque parité (exemple : les niveaux pairs les plus bas de Os I, au tableau III).

Que nous apprend la théorie élémentaire du déplacement isotopique, en couplage Russell-Saunders ? Elle distingue :

1. *L'effet de masse* : une fois enlevé l'effet de masse normal, trivial, il reste l'effet de masse spécifique, représenté par l'hamiltonien

$$\sigma = \frac{1}{M} \sum_{i>j} p_i^{(1)} \cdot p_j^{(1)};$$

TABLEAU III

Déplacements isotopiques dans Os I,
entre les isotopes Os¹⁹⁰ et Os¹⁹²,
pour les 12 niveaux pairs les plus bas

niveau fondamental :	0 mK (caractéristique	
	- 1 mK de 5 d ⁶ 6 s ²)	
	1 mK	
énergie +	↓ - 71 mK (caractéristique 1 mK de 5 d ⁷ 6 s) 6 mK - 71 mK - 9 mK - 18 mK - 66 mK - 64 mK - 56 mK	
	par Gluck [11]	

cet opérateur a été mis en analogie, par Stone [1], avec une partie de l'opérateur d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$Q = e^2 \sum_{i>j} \sum_k \frac{r_i^k}{r_{i+1}^k} C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)} \quad (\text{partie pour } k = 1).$$

Dès lors la conclusion est immédiate : la valeur moyenne $\bar{\sigma}$ de σ s'exprime en fonction d'intégrales radiales, notées $J(n, l; n', l - 1)$ par Vinti [2], dont les coefficients se déduisent de ceux des intégrales de Slater R^1 (ou G^1) correspondantes. Donc le déplacement isotopique spécifique est constant dans la configuration s'il n'y existe pas deux sous-couches ouvertes nl^x et $n'l'^y$ avec $|l - l'| = 1$, sinon on observe une valeur de cet effet par terme Russell-Saunders (exemples respectifs Ne I 2 p⁵ 3 p et 2 p⁵ 3 s, au tableau I).

2. *L'effet de volume* : dans la littérature, son traitement réaliste s'est limité jusqu'ici à la considération d'un seul électron en présence d'un champ central (qui tient compte éventuellement de l'interaction moyenne avec les autres électrons). Négligeant les contributions des électrons p, d, ..., nous considérons l'opérateur

$$v = \sum_i v(r_i) \delta(\mathbf{r}_i)$$

pour représenter l'effet de volume. On en déduit qu'il apparaît une valeur moyenne \bar{v} pour chaque configuration. Pour relier entre eux les déplacements de volume des diverses configurations, on utilise les facteurs d'écran, introduits par Brix, et d'origine essentiellement phénoménologique. Signalons que les études

récentes de Steudel et Blaise [3] sur les terres rares ont montré que cette notion de facteur d'écran est là aussi très utile.

Certains d'entre vous seront étonnés par ma présentation de l'effet de volume. En effet je ne m'intéresse ici qu'au facteur électronique de cet effet, en passant sous silence les progrès qui ont pu être faits récemment sur l'évaluation du facteur nucléaire. Je passe aussi sous silence les travaux, de Racah et Rosenthal et Breit jusqu'à Fradkin et Ionesco-Pallas, qui considèrent le difficile problème de la fonction d'onde de l'électron dans le champ central du noyau à extension finie.

Pour les trois groupes de spectres choisis, quelles méthodes d'étude sont bien adaptées ?

1. Pour les éléments légers à spectres simples, le déplacement isotopique de masse est de loin prépondérant. Il faut donc calculer les intégrales

$$J(n, l; n', l - 1)$$

à partir des fonctions radiales des électrons, comme l'avait fait Vinti en 1939. Nous disposons de nos jours de programmes de calcul automatique, utilisant la méthode de Hartree-Fock, plus perfectionnés qu'en 1939. Par exemple, utilisant le programme écrit par C. Froese-Fischer de Vancouver, Mademoiselle Crubellier et moi-même avons pu étudier systématiquement les déplacements isotopiques des configurations basses paires et impaires de la série de Fe I [12], K. Heilig nous a communiqué les premiers résultats de son équipe sur Ti I, Fe I et Cr I. Je peux donc présenter la comparaison entre ses résultats expérimentaux et nos résultats théoriques sur les transitions $3 d^n 4 s 4 p \rightarrow 3 d^{n+1} 4 s$ (Fig. 1). Une autre

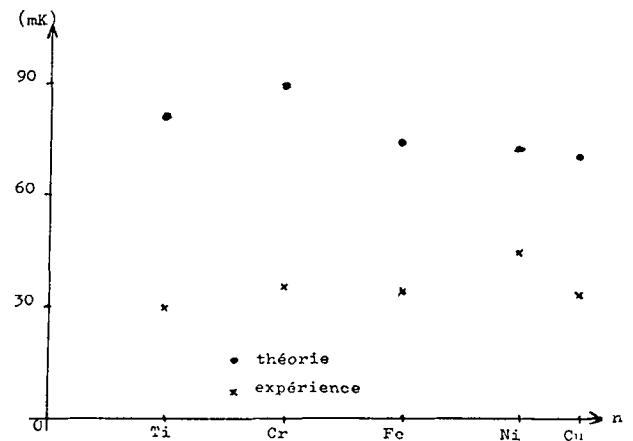


FIG. 1. — Déplacement isotopique spécifique des transitions $3 d^n 4 s 4 p \rightarrow 3 d^{n+1} 4 s$ (pour $A_1 - A_2 = 2$).

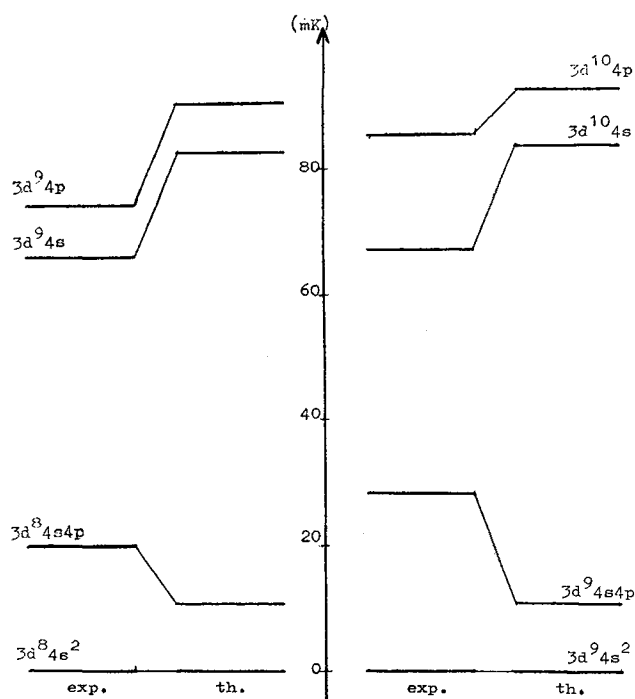


FIG. 2. — Déplacement isotopique spécifique dans le nickel et le cuivre (pour $A_1 - A_2 = 2$)

comparaison, sur Ni et Cu, est plus flatteuse (Fig. 2). Néanmoins les théoriciens ont des progrès à faire dans ce domaine ! En particulier un cas aussi simple que Mg I, que je ne présente pas ici, donne de médiocres résultats sur $3s\ 3p \rightarrow 3s^2$.

2. Pour les éléments lourds à spectres simples, v est prépondérant. Si l'on veut aller plus loin que l'évaluation classique (Voir Humbach [4]), par exemple calculer les facteurs d'écran, il faut évaluer *a priori* la probabilité totale de présence des électrons s au noyau. Pour des atomes lourds, les fonctions radiales relativistes seraient nécessaires. Pourtant, M. Wilson a obtenu des résultats, à l'aide encore du programme (non relativiste) de C. Froese-Fischer, qui sont en bon accord avec les facteurs d'écran expérimentaux pour Pt, Tl, Hg et Pu [5] (certains de ces spectres sont loin d'être simples, évidemment). Les programmes de Hartree-Fock relativistes actuellement en élaboration dans le monde devraient *a priori* entraîner une amélioration des évaluations de ce genre.

3. Que faire dans ce groupe des spectres complexes pour la grande masse des niveaux dont les déplacements isotopiques sont tous dispersés relativement loin des déplacements caractéristiques des configurations ? Quand les résultats expérimentaux sont abondants, on peut se tourner vers une *méthode*

paramétrique, c'est-à-dire une méthode dans laquelle les intégrales radiales sont traitées comme paramètres et non plus calculées *a priori*.

Pour σ , nous devons introduire un paramètre par intégrale R^1 (ou G^1) présente dans l'expression de l'énergie coulombienne, et pour v un par configuration. Tels sont les résultats du premier ordre de perturbation, en tous cas. Comme pour les études d'énergies des niveaux, nous pouvons introduire le second ordre, plus précisément les effets des configurations lointaines. Pour le cas de σ , le nombre des paramètres correspondants est prohibitif. Pour v , on trouve assez facilement qu'il faut introduire un paramètre (paramètre effectif) par intégrale de Slater contenant un électron s présente dans l'énergie (voir le tableau IV).

TABLEAU IV

Paramètres de déplacement isotopique

Déplacement spécifique de masse, au 1^{er} ordre :

un paramètre par intégrale de Slater R^1 (ou G^1).

Déplacement isotopique de volume, au 1^{er} ordre :

un paramètre par configuration.

Déplacement isotopique de volume, au 2^e ordre :

un paramètre par intégrale de Slater contenant au moins un électron s .

Au moment de chercher une comparaison avec l'expérience, nous devons citer au moins deux travaux précédents dans ce domaine : celui de Stone [1] sur Ne I $2p^5\ 3s$ en couplage intermédiaire (4 niveaux) ; celui d'Elbel et Fischer [6], sur les niveaux impairs de Cu I en interaction de configurations, à une époque où malheureusement les résultats de couplage intermédiaire avec interaction de configurations n'étaient pas connus pour ces niveaux. Nous avons choisi trois cas typiques [13] : Ni ($\sigma \gg v$), Os ($\sigma \ll v$) et Sm (après les travaux de Striganov [7] et King [8], on n'ose plus dire que pour cet atome $\sigma \ll v$). Les paramètres de déplacement isotopique à introduire dans ces trois cas sont au tableau V. Le couplage intermé-

TABLEAU V

Paramètres de déplacement isotopique

Ni I $3d^8\ 4s\ 4p + 3d^9\ 4p$:

$a, d, g^1(s, p), g^1(d, p), g^{1*}(d, p), r^1(dp, ps)$

Os I $5d^6\ 6s^2 + 5d^7\ 6s$:

$a, d, g^2(d, s), r^2(dd, ds)$.

Sm I $4f^6\ 6s\ 6p + 4f^5\ 5d\ 6s^2$:

$a, d, g^3(s, f), g^1(s, p), g^1(d, f), r^1(fp, ds), r^3(fp, sd)$

TABLEAU VI

Paramètres de déplacement isotopique :
résultats numériques

	nombre de niveaux étudiés	précision expérimentale (mK)	écart quadratique moyen (mK)	valeurs des paramètres méthode paramétrique (mK)	méthode de Hartree-Fock
Ni	21	4	4,1	$d = -157 (\pm 4)$ $g^{1*}(d, p) = -10 (\pm 4)$ $r^1(dp, ps) = 16 (\pm 7)$	- 224 - 4 19
Os	18	4	4,6	$d = -88 (\pm 5)$ $g^2(d, s) = -70 (\pm 16)$ $r^2(dd, ds) = -79 (\pm 22)$	- 115
Sm	28	1	6,3	$d = 214 (\pm 3)$	

diaire étant connu, on peut déterminer les valeurs des paramètres qui rendent au mieux compte des déplacements isotopiques expérimentaux (Tableau VI).

Discutons le tableau VI. Il contient les valeurs de beaucoup moins de paramètres que nous ne pouvions espérer en trouver. Ceux qui sont absents de ce tableau ont bien été introduits dans nos calculs, mais sont ressortis avec un écart-type si grand qu'on ne peut accorder aucun crédit aux valeurs trouvées. Nous avons néanmoins conservé d'autres paramètres (en particulier dans Ni I) qui apparaissent avec de grands écarts-types, du fait que les valeurs obtenues sont bien de l'ordre de grandeur de valeurs *a priori* déterminées par la méthode de Hartree-Fock. Pour le paramètre $g^2(d, s)$ dans Os I, paramètre du second ordre de l'effet de volume, la méthode de Hartree-Fock permet aussi d'en avoir un ordre de grandeur. De la même façon il est facile d'interpréter qualitativement l'écart entre les déplacements isotopiques de Hg I 3P et 1P (Tableau II). M. Elbel et H. Hühnermann traiteront tout à l'heure un problème de ce genre ici même.

Nous concluons sur ces études paramétriques. Au cours de ce travail, nous avons constaté qu'il est nécessaire, pour le mener à bien, de disposer de résultats très précis à la fois pour les valeurs expérimentales et le couplage intermédiaire (l'interprétation peu satis-

faisante du cas de Sm I — comparer la précision expérimentale à l'écart quadratique moyen dans l'interprétation des déplacements isotopiques, au tableau VI — résulte certainement d'un couplage intermédiaire trop élémentaire imposé par la complexité du spectre). Mais nous concluons malgré tout que le déplacement isotopique peut être étudié par la méthode paramétrique déjà si fructueuse dans d'autres domaines.

Références

- [1] STONE (A. P.), *Proc. Phys. Soc.*, 1959, **74**, 424.
- [2] VINTI (J. P.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1120.
- [3] BLAISE (J.) et STEUDEL (A.), *Z. Physik*, 1968, **209**, 311.
- [4] HUMBACH (W.), *Z. Physik*, 1952, **133**, 589.
- [5] WILSON (M.), communication à J. Blaise d'un article à paraître dans *Physical Review*.
- [6] ELBEL (M.) et FISCHER (W.), *Ann. Physik*, 1964, **14**, 78.
- [7] STRIGANOV (A. R.), KATULIN (V. A.) et ELISEEV (V. V.), *Optics and Spectroscopy*, 1962, **12**, 91.
- [8] KING (W. H.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1963, **53**, 638.
- [9] ODINTSOV (V. I.), *Optics and Spectroscopy*, 1965, **18**, 205.
- [10] BLAISE (J.), Thèse, Paris, 1958.
- [11] GLUCK (G. G.), BORDARIER (Y.), BAUCHE (J.) et VAN KLEEF (Th. A. M.), *Physica*, 1964, **30**, 2068.
- [12] BAUCHE (J.) et CRUBELLIER (A.), à paraître.
- [13] BAUCHE (J.), *Physica*, à paraître.