#### MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

#### FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

#### THÈSE DE DOCTORAT-LMD

Spécialité PHYSIQUE

# Option PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES COMPOSANTS

Présentée par **ARAB Kamel** 

Sujet

# Effet des configurations à cœur excité sur la réduction des probabilités de transition du faisceau $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$ dans les lanthanides faiblement ionisés : cas de Nd IV, Tm IV et Er IV

Soutenue le 23 décembre 2020 devant le jury d'examen composé de :

Μ.	Abdelhamid	ZIANE	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Μ.	Djamel	DEGHICHE	MCA	U.M.M.T.O	Rapporteur
Μ.	Abdelhakim	GHARBI	Professeur	U.A.M.B	Examinateur
Μ.	Hocine	AOUCHICHE	Professeur	U.M.M.T.O	Examinateur
Μ.	W-Ü Lydia	TCHANG-BRILLET	Professeur	Sorbonne-Université	Invitée

## Table des matières

	Remerciements					
	Inti	roduction	3			
1	Mé	thodes expérimentales et enregistrement des spectres	8			
	1.1	Introduction	8			
	1.2	Spectroscopie à réseau	8			
	1.3	Spectrographe ultraviolet sous vide de Meudon	9			
	1.4	Sources à étincelles	9			
	1.5	Système de détection	10			
		1.5.1 Plaques Photographiques	10			
		1.5.2 Écrans phosphore photostimulables	11			
	1.6	Digitalisation des enregistrements	11			
		1.6.1 Calibration des spectres	12			
		1.6.2 Mesure des longueurs d'onde	13			
	1.7	Conclusion	13			
2	Mé	thode théorique et analyse des spectres d'émission	14			
	2.1		14			
	2.2		15			
		2.2.1 Configurations électroniques	15			
		2.2.2 Principe d'exclusion de Pauli	16			
		2.2.3 Règle de Madelung	16			
		2.2.4 Couplage électronique	17			
		2.2.5 Termes spectraux d'une configuration	18			
		2.2.6 Règles de Hund	20			
	2.3	Méthode de Racah-Slater	20			
		2.3.1 Approximation du champ central	21			
		2.3.2 Déterminants de Slater :	22			
		2.3.3 Élément de matrice à l'ordre 1	23			
		2.3.4 Choix de la base des calculs	24			
		2.3.5 Partie radiale de l'élément de matrice : Intégrale de Slater	24			
			26			

		2.3.7 Probabilités de transition	27
		2.3.8 Durées de vie radiatives	28
		2.3.9 Facteur de Landé	28
	2.4	Méthode d'analyse	29
		2.4.1 Méthode paramétrique - Codes Cowan	29
		2.4.2 Recherche des niveaux d'énergie	32
		2.4.3 Programme Recher	33
		2.4.4 Programme Iden	34
		2.4.5 Optimisation des niveaux d'énergie	36
	2.5	Conclusion	36
3	Étu	ide de la configuration à cœur excité $5p^54f^35d$ de $Nd^{3+}$	38
	3.1	Introduction	38
	3.2	Diagramme des transitions du spectre de l'ion $Nd^{3+}$	39
	3.3	Analyse et détermination des niveaux d'énergie	40
		3.3.1 Niveaux d'énergie de la configuration $5p^54f^35d$ et raies classées	41
	3.4	Calculs paramétriques	45
	3.5	Réduction des probabilités de transition du faisceau $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$	50
	3.6	Conclusion	52
4	Étu	de des configurations à cœur excité des ions $Tm^{3+}$ et $Er^{3+}$	53
	4.1	Introduction	53
	4.2	Spectre de thulium trois fois ionisé	54
	4.3	Réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance $4f^{12}-4f^{11}5d$	59
	4.4	Spectre d'Erbium trois fois ionisé	60
	4.5	Conclusion	64
5	Co	onclusion	65
A	Mé	thode de Hartree-Fock	70
В	Rai	es classées de $Nd^{3+}$	76

#### Remerciement

En tout premier lieu, je remercie infiniment le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné la santé, la force, le courage, l'audace, et la patience pour mener à bien ce travail, sans lesquels mon projet n'aurait pas pu voir la lumière.

J'exprime toute ma gratitude à mon directeur de thèse monsieur Deghiche Djamel qui m'a accompagné tout au long de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant de sa gentillesse, sa disponibilité permanente.

Je remercie également monsieur Bouzard Hamid directeur du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ), ainsi que tous ses membres de m'avoir accueilli dans de bonnes conditions pendant la réalisation de ce travail.

Un grand merci à madame W. Ü. L. Tchang-Brillet qui m'a accueilli au sein du laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique (LERMA) à l'observatoire de Paris-Meudon durant mes deux stages de perfectionnement. Je la remercie également pour le temps qu'elle m'a accordé, pour ses conseils et ses remarques pertinentes.

Je voudrais remercier monsieur Ziane Abdelhamid qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de soutenance, je remercie également messieurs Gharbi Abdelhakim et Aouchiche Hocine pour avoir accepter d'examiner ce travail et de se consacrer à la lecture de ce manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes enseignants durant toute ma scolarité pour leurs efforts et leurs sacrifices. J'associe à ces remerciements toutes les personnes avec qui j'ai partagé les études et notamment les doctorantes et doctorants, ainsi que mes amis de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes.

Je remercie grandement mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi. Je remercie aussi mes sœurs et mes frères pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

À ma très chère mère, à mon très cher père, à mes chers frères et sœurs. À tous ceux qui me sont chers.

## Introduction

La structure et les propriétés spectroscopiques des ions lanthanides présentent un intérêt considérable dans plusieurs disciplines de la physique, on peut citer, les plasmas de laboratoire et d'astrophysique, les matériaux pour les lasers, ou encore en recherche fondamentale.

Les propriétés des ions libres, niveaux d'énergie et probabilités de transition, constituent, en effet, des références pour l'étude des processus impliquant ces ions dans un environnement particulier. Par exemple, les ions trivalents sont incorporés comme dopants actifs dans des cristaux [1, 2], des fibres optiques ou encore dans les céramiques vitreuses pour leurs conférer des propriétés optiques intéressantes [3].

Les données fondamentales relatives à ces ions sont aussi indispensables pour la description des processus radiatifs et collisionnels dans des plasmas de laboratoires ou astrophysiques. Pour ces derniers, les ions une fois et deux fois ionisés sont détectés dans les observations du télescope Hubble des atmosphères d'étoiles chimiquement particulières [4, 5], et plus récemment, la détection des fusions d'étoiles à neutrons par émission simultanée d'ondes gravitationnelles et électromagnétiques, avec les prédictions sur la formation d'éléments lourds dans la matière éjectée, ne fait que renforcer l'intérêt pour les propriétés radiatives des ions jusqu'à trois fois chargés [6].

Parmi tous les lanthanides, le néodyme a toujours attiré une attention particulière, ne serait-ce que pour la raie laser bien connue à 1064 nm émise par les ions  $Nd^{3+}$  incrustés dans les cristaux. Les premières tentatives d'analyse d'Irvin [7] du spectre trivalent Nd IV  $(Nd^{3+})$  ont été considérées insuffisantes pour être inclues dans la compilation critique de Martin et al. [8]. En se basant sur les premières études paramétriques d'ions voisins Yb IV, Tb IV et Pr IV [9, 10, 11], la majorité des niveaux de la configuration fondamentale  $4f^3$  ont été interprétés par Wyart J. F et al en plus de plusieurs niveaux de la configuration  $4f^25d$  [12].

Plus tard, une analyse complète publiée par les mêmes auteurs où 111 niveaux appartenant aux configurations impaires, en l'occurrence,  $4f^3$  et  $4f^26p$  et 121 appartenant aux configurations paires  $4f^25d$  et  $4f^26s$  ont été interprétés [13]. Dans la même référence, les configurations à cœur excité  $5p^54f^4$  et  $5p^54f^35d$  ont été ajoutées dans la base des configurations. Il a été prédit que les probabilités de transition du faisceau de résonance  $4f^3-4f^25d$  sont réduites d'un facteur de deux par interactions de configurations. Cependant, les paramètres d'interaction correspondants ne pourraient être fixés qu'à des valeurs estimées appropriées dans les ajustements des moindres carrés des niveaux d'énergie dans les deux ions, en l'absence de tout niveau expérimental de ces configurations.

Les premières analyses sur les configurations à cœur excité ont été effectuées sur le spectre La IV [14] mais la première observation en laboratoire de ces configurations a été rapporté par Reader et Wyart [15] dans le cadre de l'ion  $Ce^{3+}$  (Ce IV). Dans l'interprétation paramétrique, 68 et 21 niveaux déterminés expérimentalement appartenant respectivement aux configurations  $5p^54f5d$  et  $5p^54f6s$  ont été introduits. Les auteurs ont établi que l'interaction de ces configura-

tions avec la série des configurations de Rydberg de l'ion donnait lieu à une structure fine large et inversée de la configuration  $5p^66d$ . Ils ont également souligné la réduction des probabilités de transition des raies de résonance 4f - 5d d'un facteur 2 en raison de l'interaction entre  $5p^65d$  et  $5p^54f5d$ .

Plus tard, en se basant sur le même ensemble de niveaux d'énergie expérimentaux [13], Enzoga Yoca et Quinet [16] ont étudié les probabilités de transition pour les raies permises et interdites dans le spectre Nd IV. Ils ont effectué des calculs paramétriques similaires avec une base de configuration plus étendue. En comparant leurs valeurs des probabilités de transition gA des transitions dipolaires électriques avec les valeurs du travail de Wyart et al. [13], les auteurs ont estimé un bon accord à moins de 25 %. Ils ont également mentionné l'influence des configurations à cœur excité qui ont permis de réduire d'un facteur 2 environ les probabilités de transition des raies de résonance. Cela concorde avec le fait que les durées de vie issues des deux calculs paramétriques [13, 16] pour la configuration  $5p^64f^25d$  étaient environ deux fois plus longues que celles calculées par Dzuba et al. [17] sans prendre en compte les configurations à cœur excitées.

Cet effet sur les intensités de raies de résonance 4f - 5d a également été étudié dans le cas de Tm IV [18] où les configurations  $5p^54f^{13}$  et  $5p^54f^{12}5d$  ont été introduites dans leurs parités respectives dans les calculs paramétriques. Cependant, encore une fois, aucun niveau d'énergie expérimental disponible de l'ion  $Tm^{3+}$  ne pourrait être utilisé pour ajuster les paramètres d'interaction de configuration correspondants.

Dans le cadre de l'ion de néodyme quatre fois chargé, la configuration à cœur excité a été observée dans le groupe [19, 20] où 304 raies identifiées ont permis d'interpréter 104 niveaux d'énergie. Ce qui nous a permis de confirmer l'effet de réduction d'intensité du faisceau de transitions fondamental  $5p^64f^2-5p^64f5d$  au profit du faisceau  $5p^64f^2-5p^54f^25d$  par interaction de  $5p^64f5d$  avec la configuration à cœur excité  $5p^54f^25d$ .

Dans le cas des ions trivalents étudiés, on cherche à interpréter les niveaux d'énergie des configurations à cœur excité de type  $5p^54f^n5d$  de trois ions (n=3 pour Nd, n=12 pour Tm et n=11 pour Er) et d'étudier l'effet de réduction des intensités du faisceau fondamental  $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$  par interaction de configurations entre  $5p^64f^{n-1}5d$  et  $5p^54f^n5d$ .

On s'intéresse dans cette thèse aux effets des configurations à cœur excité dans les ions trivalents. Ce travail s'intitule « Effet des configurations à cœur excité sur la réduction des probabilités de transition du faisceau  $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$  dans les lanthanides faiblement ionisés : cas de Nd IV, Tm IV et Er IV ».

Les ions lanthanides ont une structure atomique très complexe. Seule l'étude de leurs spectres à haute résolution dans le domaine ultraviolet du vide (VUV) permet de déduire le diagramme de niveaux et de décrire les fonctions d'onde et les propriétés radiatives de ces ions.

Expérimentalement, pour localiser la configuration à cœur excité il faudrait étendre les mesures de longueurs d'onde en-dessous de 500 Å. Il s'agit donc de produire en laboratoire

des spectres d'émission à haute résolution des ions trivalents lanthanides à courtes longueurs d'onde 200-500 Å dans l'ultra-violet du vide (VUV) et de les interpréter en terme de transitions entre niveaux quantifiés de ces ions. En effet, la mesure des longueurs d'onde, donc des nombres d'onde, permet d'appliquer le principe de combinaison de Ritz pour trouver les niveaux connectés par une raie, en tenant compte des règles de sélection et des intensités prévues par la théorie.

Les spectres de laboratoire sont produits à l'aide de sources à étincelles sous vide et enregistrés à l'aide du spectrographe VUV de 10 m de l'observatoire de Meudon, un instrument de haute résolution ( $\sim 150~000$ ) unique en Europe. Les spectres sont enregistrés sur écran phosphore photostimulable dont la réponse en intensité est linéaire sur cinq ordres de grandeur.

L'interprétation théorique est basée sur la méthode paramétrique de Racah-Slater implémentée dans la série de codes Cowan [21, 22] qui permet de décrire les fonctions d'onde et les facteurs de Landé des niveaux et de calculer les probabilités de transition vers les niveaux de la parité opposée. Au début de l'analyse, un calcul du type Hartree-Fock incluant les corrections relativistes et les interactions de configurations fournit des prévisions sur les niveaux d'énergie et les probabilités de transition. Ces prévisions peuvent être affinées par comparaison entre les ions isoélectroniques ou isoioniques. Lorsque l'analyse progresse et que des niveaux expérimentaux sont disponibles, on effectue un calcul paramétrique où des paramètres d'énergie (intégrales radiales) sont ajustés par moindres carrés en minimisant les écarts entre les énergies expérimentales et les énergies calculées, ce qui permet d'améliorer la prévision des niveaux restés inconnus.

Ce manuscrit est structuré comme suit, on présente dans un premier lieu les techniques expérimentales qui nous ont permis d'obtenir les longueurs d'onde des ions trivalents étudiés, ensuite on exposera le cadre théorique de nos analyses basé sur la méthode paramétrique Racah-Slater, au 3ème chapitre on présentera l'étude de la configuration à cœur excité  $5p^54f^35d$  ainsi que la réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance dans le cas de néodyme trivalent, au 4ème chapitre, une étude théorique des configurations à cœur excités dans les spectre Tm IV et Er IV a été proposée.

## Chapitre 1

# Méthodes expérimentales et enregistrement des spectres

#### 1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différentes étapes de la production des spectres d'émission des éléments de lanthanides faiblement ionisés. Nous allons commencer par présenter la technique de spectroscopie à réseau dans le spectrographe de 10.7 m de Paris Meudon. En suite, nous décrirons les deux systèmes de détection adoptés pour l'enregistrement des spectres, en l'occurrence, les plaques photographiques (PP) et les Écrans phosphore Photostimulables (Image plate, IP).

## 1.2 Spectroscopie à réseau

La spectroscopie à réseau est largement utilisée pour étudier les propriétés radiatives des atomes multichargés. Cette technique a pour objectif la production et l'enregistrement de spectres d'émission dans le domaine ultraviolet sous vide (VUV), elle est basée essentiellement sur l'excitation des atomes initialement dans leur état fondamental, par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique (visible ou UV) ou par des collisions avec d'autres particules (électrons par exemple), vers des états électroniques excités dans différents états d'ionisation. La désexecitation de ces atomes vers des niveaux d'énergie inférieurs engendre un spectre de lumière qui contient un nombre important de raies spectrales. Ces spectres vont être enregistrés à l'aide d'un système de détection bien adapté, pour qu'ils soient digitalisés par la suite. Le traitement de ces spectres nous permet de déterminer les différents paramètres physiques tels que les niveaux d'énergie et les probabilités de transition entre ces états énergétiques.



Figure 1.1 – Spectrographe de 10.7 m de l'observatoire de Paris-Meudon

## 1.3 Spectrographe ultraviolet sous vide de Meudon

Les spectres d'émission à haute résolution dans l'ultraviolet sous vide (VUV) dans le domaine allant de 50 à 300 nm sont enregistrés à l'aide du spectrographe de 10,7 m de l'observatoire de Meudon (Figure 1.1), un instrument de haute résolution, unique du genre en Europe. Cette haute résolution est indispensable pour étudier les spectres très complexes de lanthanides ionisés. Ce spectrographe contient un réseau concave de diffraction de 3600 traits/mm avec une dispersion linéaire de 0.25 Å/mm, il est aussi équipé de deux fentes interchangeables de largeur fixe, de 30 et 100 µm, afin de trouver un compromis entre la résolution et la luminosité. Selon la théorie des réseaux concaves, la fente, le réseau et le détecteur doivent être placés sur un même cercle appelé cercle de Rowland dont le rayon est ajusté avec le rayon de courbure du réseau concave (Figure 1.2). L'enregistrement des spectres ionisés dans l'ultraviolet lointain est limité essentiellement par l'opacité de l'air, ainsi en dessous de 2000 Å, le grand coefficient d'absorption de l'air impose l'utilisation d'un spectromètre fonctionnant sous vide. Cela est réalisé grâce à deux pompes turbo-moléculaires qui permettent d'atteindre une pression allant jusqu'à  $10^{-6}$  torr.

#### 1.4 Sources à étincelles

Les spectres d'émission dans ultraviolet sous vide (VUV) sont produits par une source de décharge électrique de type étincelle glissante. Ces sources ont été décrites pour la première

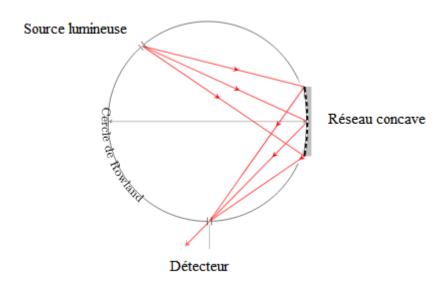


Figure 1.2 - Cercle de Rowland

fois dans la littérature par Bockasten [23] puis modifiées plus tard par Sugar [24]. Les étincelles glissantes sont produites sous vide entre deux électrodes en contact avec un support isolant ou semi-conducteur. Elles présentent des avantages en tant que source de lumière pour l'analyse spectroscopique d'émission comparativement aux sources ordinaires dont les deux électrodes sont séparées par du vide. Les énergies d'excitation sont très élevées, ce qui permet d'obtenir au besoin des spectres issus d'atomes à différents états d'ionisation. De plus, comme la source produit des étincelles sous vide, il est possible d'étudier le spectre dans l'ultraviolet lointain. Un autre type d'étincelle, dite initiée [25] qui consiste à interposer une troisième électrode, a été utilisée dans ce travail pour augmenter davantage les intensités des raies dans la gamme 300-500 Å.

## 1.5 Système de détection

Au départ, le seul système de détection utilisé était les plaques photographiques (PP), elles sont de type Short-Wave-Radiation (SWR). Elles possèdent un bon contraste, cependant leur domaine de réponse en intensité n'est pas linéaire au delà de leur saturation. Ces plaques sont devennues introuvables sur le marché, elles ont été remplacées par les écrans phosphore photostimulables couramment appelés (Image plate, IP).

## 1.5.1 Plaques Photographiques

Les plaques photographiques sont de dimensions  $45~cm \times 5~cm$ , quand elles sont juxtaposées, elles peuvent couvrir une gamme de 240~Å en longueur d'onde. Ces plaques photographiques sont choisies pour leur bon contraste. Pour diminuer l'absorption des rayonnements ultraviolets,

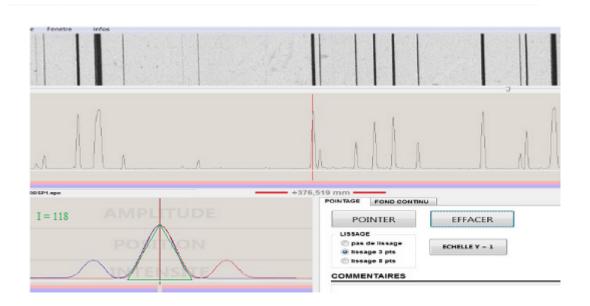


FIGURE 1.3 – Logiciel Spectra : Coïncidence de la raie avec son image miroir. La surface du triangle vert représente l'intensité expérimentale de la raie.

une couche de gélatine particulièrement mince est mise sur ses surfaces. Néanmoins pour des longueurs d'onde inférieures à 1000 Å, d'autres plaques de type Ilford Q2 ont été choisies. Le temps d'exposition varie selon la région spectrale, pour des longueurs d'onde au-dessus de 800 Å l'exposition peut durer de 30 à 60 minutes maximum. Au contraire, pour la gamme 200-800 Å, la faible intensité des raies émises exige un temps d'exposition relativement plus élevé.

## 1.5.2 Écrans phosphore photostimulables

Les écrans phosphore photostimulables sont conçus pour remplacer à terme les plaques photographiques car depuis quelques années, ces dernières ne sont plus fabriquées et le besoin d'un remplacement devient plus évident. Lorsqu'un détecteur photostimulable est exposé à un taux de particules, il retient l'énergie absorbée pour former une image latente, au lieu de la libérer immédiatement, cette énergie peut être conservée pour une période assez longue allant jusqu'à quelques jours. La lecture et la numérisation de l'information stockée sur le détecteur photostimulable s'effectuent par balayage laser.

## 1.6 Digitalisation des enregistrements

Après avoir enregistrer les spectres, nous mesurons les positions des raies de l'ion étudié et celles des impuretés. Pour cela deux logiciels sont disponibles, à savoir Spectra et Gfit. Le premier est conçu par C. Blaess dans le groupe "Spectroscopie atomique et moléculaire" de l'observatoire de Paris-Meudon, et le second par Lars Engström de l'université de Lund en Suède.

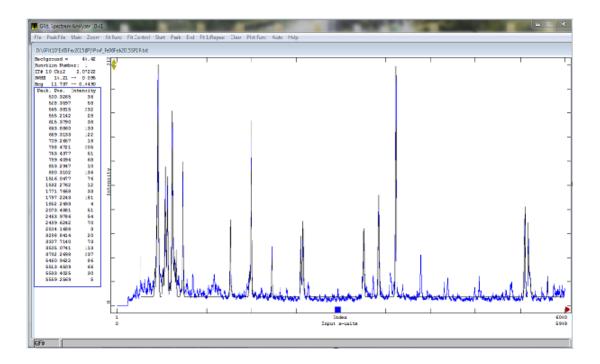


FIGURE 1.4 – Logiciel Gfit.10 : A gauche une liste d'intensités calculées par le produit de convolution de voigt en fonction des positions des raies (en pixel).

Équipé d'une règle très précise, Spectra nous permet de déterminer les positions des raies spectrales avec une précision de  $4\mu$ . Le spectre enregistré sur des plaques photographiques ou sur des écrans phosphores photostimilables doit être converti à un format de données spécifique (.SPE), pour qu'il soit lu par ce logiciel. Le pointé d'une raie correspond à la coïncidence de son profile avec son image miroir (figure 1.3). L'intensité expérimentale d'une raie est estimée par la surface géométrique délimitant son profile.

L'autre programme, en l'occurence Gfit (figure 1.4), utilise seulement les enregistrements sur des écrans phosphores photostimulables. Le spectre, dans ce cas, sera balayé par un scanner d'images polyvalent commercial (Fujifilm, Starion FLA-9000) et converti en données numériques par un autre logiciel appelé MultiGauge. Les fichiers de sortie seront de type Prof.text fournissent pour chaque raie pointée l'intensité et la position.

Contrairement à Spectra où le pointage des raies est fait manuellement, dans Gfit le pointage s'effectue automatiquement en fixant au départ une partie du spectre ainsi que la gamme d'amplitudes des raies à pointer et en choisissant la fonction mathématique qui distingue le profile des raies (profil Gaussien, Lorentzien ou par le produit de convolution de Voigt).

#### 1.6.1 Calibration des spectres

Les fichiers issus de Spectra ou Gfit n'associent pas de longueurs d'onde aux positions des raies. Une calibration du spectre est nécessaire.

Les abscisses des raies déterminées au préalable par ces logiciels seront converties en longueurs d'onde en utilisant des longueurs d'onde d'éléments légers connus (C, N, O, Si,..) pour

servir de références pour la calibration. Ces éléments sont choisis de telle sorte que les références soient nombreuses et étalées sur l'ensemble de la gamme spectrale enregistrée pour tenir compte des écarts de la dispersion linéaire.

Plus de 5000 raies de référence comprises entre 15 et 25000 Å ont été rassemblées par Kaufman et Edlén dans leur compilation [26] à partir de nombreuses publications précédentes, et ce pour des éléments neutres et faiblement ionisés. Les longueurs d'onde sont déterminées avec une incertitude inférieure à 0.002 Å.

D'autres raies de référence compilées par L. Kelly [27] sont retenues avec une incertitude inférieure à 0.005 Å. Nous utilisons souvent, comme références, des raies émises d'éléments faiblement ionisés (spectres O I, O II, C II, Si I, Si II, Al II et Al III). Ceci nous permet d'obtenir dans le processus de calibration, même pour ces références, une très bonne concordance entre les longueurs d'onde mesurées et celles connues auparavant.

#### 1.6.2 Mesure des longueurs d'onde

Par interpolation linéaire entre deux raies connues on obtient une liste de longueurs d'onde approximatives. Dans cette liste, on sélectionne au fur et à mesure les longueurs d'onde des raies de référence. Une fois que ces raies sont repérées le long du spectre, on utilise un programme écrit par J. Tech (National bureau of standard NIST) pour établir une liste de longueurs d'onde de toutes les raies mesurées. L'incertitude sur ces longueurs d'onde et de l'ordre de 0.005Å.

Ce programme utilise les abscisses (x) des raies de référence pour calculer les coefficients d'un polynôme d'interpolation  $(\lambda = a_0 + a_1x + ...a_nx^n; n = 2)$  par la méthode des moindres carrés afin de reproduire les longueurs d'onde  $\lambda$  des raies de référence. Par la suite, et en utilisant ces coefficients, le programme calcule toutes les longueurs d'onde correspondantes aux abscisses des raies mesurées. À la fin, on obtient une liste de longueurs d'onde prête à être utilisée pour la recherche des niveaux d'énergie.

#### 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode expérimentale adoptée pour la production des spectres d'émission VUV des ions libres, ainsi que la technique d'enregistrement de ces spectres. Nous avons commencé par la description du spectrographe de 10.7 m de Meudon. Par la suite, nous avons décrit la source lumineuse utilisée qui est de type étincelle glissante sous vide. Les deux systèmes de détections sont présentés aussi, avant de passer à l'étape de digitalisation qui permet d'extraire la liste des raies spectrales. Le prochain chapitre sera consacré à la méthode théorique qui est basée sur l'approche paramétrique de Racah-Slater en utilisant la chaine des programmes R. D. Cowan dans le but de déterminer les niveaux d'énergie et les probabilités de transition des ions faiblement chargés de lanthanides.

## Chapitre 2

# Méthode théorique et analyse des spectres d'émission

#### 2.1 Introduction

La méthode théorique adoptée pour l'étude des configurations à cœur excité est celle utilisée pour la description des atomes complexes. La méthode paramétrique de Racah-Slater est d'ailleurs la plus indiquée pour l'étude des lanthanides neutres et peu ionisés à couches ouvertes  $f^N$  où les déviations moyennes atteintes sont de l'ordre de  $10^{-3}$  comparativement au domaine des niveaux d'énergie.

Cette méthode repose sur une approche à la fois perturbative et variationnelle de l'équation de Schrödinger. D'une part, le hamiltonien est écrit perturbativement où l'on introduit les différentes interactions ordre par ordre, et d'autre part variationnelle, car les paramètres d'énergie, i.e., les énergies moyennes et les intégrales radiales de Slater (électrostatiques et de spin-orbite) sont calculées par une approche Hartree Fock Relativiste (HFR). Une fois que toutes les intégrales et les énergies moyennes sont calculées, on les considère comme des paramètres ajustables, on utilise pour cela une méthode d'ajustement par moindres carrés identifiant les valeurs théoriques et expérimentales. Quant aux intégrales angulaires apparaissant dans le calcul des éléments de matrice sont calculées exactement à l'aide de l'algèbre de Racah. Les calculs ont été effectués au moyen de la chaine des codes Cowan [21], dédiés aux calculs de structures atomiques et de physique des plasmas. Ils ont été développés au Los Alamos par R. D. Cowan. On reviendra à la fin de ce chapitre pour présenter les différentes fonctionnalités de cette chaine. Dans ce qui suit, nous abordons quelques notions générales de physique atomique.

## 2.2 Généralités sur la théorie de la structure atomique

#### 2.2.1 Configurations électroniques

À partir du nombre d'électrons composant l'atome, on peut connaître la distribution électronique autour du noyau en utilisant l'hypothèse de l'approximation orbitale, i.e., la fonction d'onde de l'électron indique la probabilité de présence de l'électron dans une orbitale atomique précise. Cette dernière est précisée par les nombres quantiques principal n et secondaire l, qui représentent respectivement les couches et les sous-couches des états électroniques, et aussi par le nombre quantique magnétique m qui décrit la projection de l sur un axe privilégié. Le Tableau 2.1 montre que pour chaque couche on associe une lettre dans la série  $K, L, M, N, \ldots$  dans l'ordre croissant de n ainsi que pour chaque sous-couche on associe également une lettre dans la série  $s, p, d, f, \ldots$  dans l'ordre croissant de l. La distribution des électrons sur les différentes sous-couches constitue une configuration électronique.

	K	L				M								
n	1		2			3								
l	0	0	1			0		1 2						
	S	S	р		S		р		d					
m	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2

Table 2.1 – Description des orbitales électroniques

La configuration fondamentale s'obtient par remplissage successif des sous-couches de plus basses énergies en respectant la règle de Madelung (voir section 2.2.3). Toute autre configuration génère des états excités qui ne sont accessibles que lorsque l'atome est perturbé.

Les nombres quantiques n, l, m apparaissent dans les solutions de l'équation de Schrödinger d'un hydrogénoïde factorisant la partie radiale et la partie angulaire :  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  Où  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques de Laplace. L'équation de Schrödinger se sépare en trois équations :

$$\frac{d^2}{dr^2}P_{nl} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)P_{nl} = \frac{l(l+1)}{r^2}P_{nl}$$
(2.1)

$$L^{2}Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^{2}Y_{lm}(\theta,\phi)$$
(2.2)

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m_{lm}(\theta, \phi) \tag{2.3}$$

Avec l le moment orbital et  $l_z$  sa projection sur un axe de quantification. D'où les inégalités qui relient ces trois nombres quantiques : n > 0,  $0 \le l \le n - 1$  et  $-l \le m_l \le l$ 

En outre, il existe un quatrième nombre quantique, appelé nombre quantique de Spin  $m_s$ , et ne prend que deux valeurs (+1/2 ou -1/2) selon le sens de rotation de l'électron.

#### 2.2.2 Principe d'exclusion de Pauli

Le remplissage des couches et des sous-couches électroniques selon les nombres quantiques doit respecter le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que : dans un atome, deux électrons ne peuvent être caractérisés par les mêmes valeurs des nombres quantiques  $n, l, m_l, m_s$ . Par exemple, pour la première couche (n = 1) nous avons seulement deux possibilités  $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$  ou-bien  $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ , ce qui explique l'existence de deux électrons dans cette couche.

La deuxième couche (n=2) peut prendre jusqu'à huit électrons  $(2,0,0,\pm\frac{1}{2}), (2,1,-1,\pm\frac{1}{2}),$   $(2,1,0,\pm\frac{1}{2})$  et  $(2,1,1,\pm\frac{1}{2})$ . Et ainsi de suite jusqu'à la  $n^{eme}$  couche qui peut contenir  $2n^2$  électrons.

Deux électrons ayant les mêmes valeurs de n et l occupent la même sous-couche sont dit équivalents, sinon ils sont non-équivalents. La dégénérescence d'une configuration G comportant des électrons non-équivalents s'obtient par le produit des dégénérescence des sous-couches occupées par chacun des électrons  $G = \prod g_i$ . Par exemple, la configuration  $3p \ 3d$  a une dégénérescence  $G = 6 \times 10$ . Le principe d'exclusion réduit la dégénérescence d'une configuration. En effet, si a électrons occupent une sous-couche de contenance maximale b, la dégénérescence est  $G = C_b^a = \frac{b!}{a!(b-a)!}$ . Pour l'ion  $Nd^{3+}$ , la configuration fondamentale s'obtient après remplissage des sous-couches successives jusqu'à l'orbitale 4f qui sera occupée par seulement trois électrons. Le nombre d'états possibles dans ce cas est de  $C_{14}^3 = 364$ .

#### 2.2.3 Règle de Madelung

La règle de Madelung due au physicien allemand Erwin Madelung en 1936 consiste en le remplissage des orbitales atomiques afin de prédire la configuration de l'état fondamental d'un atome polyélectronique tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli (Figure 2.1). Cette règle stipule que :

- l'énergie augmente avec la valeur de n + l.
- pour des valeurs identiques de n+l, l'énergie augmente avec l'augmentation de n.

Une configuration électronique est représentée en suivant la notation  $1s^a \ 2s^b \ 2p^c \ 3s^d \ 3p^e \ 4s^f \dots$  où les  $a,b,c,\dots$  sont les nombres d'électrons occupant les différents sous-couches. Comme plusieurs éléments de lanthanides, on note des exceptions pour l'attribution de la configuration fondamentale, à titre d'exemple, pour l'ion  $Nd^{3+}$ , la configuration fondamentale est :  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^{10} \ 4s^2 \ 4p^6 \ 4d^{10} \ 5s^2 \ 5p^6 \ 4f^3 \dots$  Hormis les électrons 4f, les autres électrons sont placés sur des sous-couches pleines. La première configuration excitée correspond à une transition électronique 4f-5d, c'est la configuration  $4f^25d$ , où on a omis la suite  $1s^2 \dots 5p^6$  dans cette écriture.

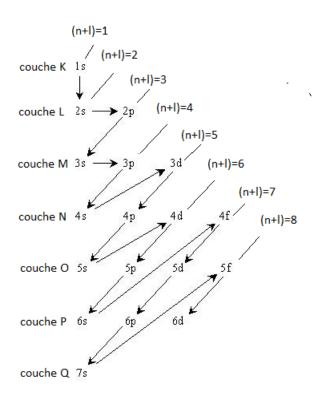


Figure 2.1 – Illustration de la règle de Madelung

#### 2.2.4 Couplage électronique

L'utilisation du couplage LS ou du couplage jj dans le calcul des structures atomiques dépend des systèmes atomiques à étudier. Selon leurs rôles, les deux approches non relativiste ou relativiste sont utilisées pour l'étude des propriétés des atomes et des ions à plusieurs électrons incluant aussi les atomes neutres et faiblement ionisés. Dans le couplage LS les interactions électrostatiques entre électrons sont plus fortes que les interactions entre le spin d'un électron et son propre mouvement orbital. Quand le nombre d'électrons augmente, les interactions spin-orbite deviennent plus en plus importantes jusqu'à ce qu'elles dominent les interactions électrostatiques entre les électrons. Ainsi les conditions de couplage se rapprochent du couplage jj. Cependant un couplage intermédiaire existe dans la limite où les termes de Coulomb sont comparables aux interactions spin-orbite.

#### Couplage LS

Le moment angulaire total  $\vec{J}$  est la résultante du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  et du moment de Spin  $\vec{S}$ , sachant que  $\vec{L}$  est le couplage des différents moments angulaires individuels  $\vec{l_i}$ , ainsi que  $\vec{S}$  est généré à partir des moments de spin individuels  $\vec{s_i}$ , on écrit :

$$(\vec{l_1}, \vec{l_2}, \vec{l_3}, ...) \vec{L}(\vec{s_1}, \vec{s_2}, \vec{s_3}, ...) \vec{S} = (\vec{L}, \vec{S})$$
 (2.4)

#### Couplage jj

Contrairement au couplage LS, pour le couplage jj, le moment cinétique orbital  $\vec{l_i}$  et de spin  $\vec{s_i}$  de l'électron i sont couplés pour former un moment cinétique angulaire  $\vec{j_i}$  ( $\vec{j_i} = \vec{l_i} + \vec{s_i}$ ). Le couplage des moments cinétiques  $\vec{j_i}$  de tous les électrons pour composer le moment cinétique total  $\vec{J}$ .

$$(\vec{l_1}, \vec{s_1})(\vec{l_2}, \vec{s_2})(\vec{l_3}, \vec{s_3}) \dots = (\vec{j_1}, \vec{j_2}, \vec{j_3}, \dots) = \vec{J}$$
(2.5)

#### 2.2.5 Termes spectraux d'une configuration

Un terme spectral d'une configuration d'un atome à plusieurs électrons est caractérisé par les nombres quantiques L et S. Le premier est le moment orbital total qui résulte du couplage des moments orbitaux des électrons individuels  $\vec{L} = \sum_{i=1}^{N} \vec{l_i}$ , le second, S, est le moment total de spin, il résulte du couplage des moments de spin des électrons respectifs  $\vec{S} = \sum_{i=1}^{N} \vec{s_i}$ .

Pour une configuration donnée, le terme spectral s'écrit en couplage LS:

$$^{(2S+1)}L \tag{2.6}$$

où (2S+1) est la multiplicité du terme.

Un terme  ${}^{(2S+1)}L$  est (2S+1)(2L+1) fois dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée sous l'effet du couplage spin-orbite, ce qui donne naissance à la structure fine dont les niveaux sont distingués par leurs valeurs de J. Ainsi ces niveaux sont indiqués en rajoutant un indice supplémentaire au terme spectral (inférieur droit).

$$^{(2S+1)}L_J \tag{2.7}$$

Avec J le moment angulaire total tel que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 

Pour illustrer le calcul des termes spectraux, prenons deux configurations comportant respectivement deux et trois électrons équivalents, soient  $p^2$  et  $p^3$ . Pour la configuration  $p^2$ , on utilise la méthode de Breit [28].

Dans un tableau appelé tableau de Breit, les valeurs de  $M_L$  (ou  $M_S$ ) sont obtenues en insérant horizontalement et verticalement les valeurs de  $m_{l1}$  et  $m_{l2}$  respectivement (ou  $m_{s1}$  et  $m_{s2}$  pour  $M_S$ ). Si l'on considère les éléments diagonaux du sous-tableau  $M_L$ , on les exclut dans le sous-tableau  $M_S$  et inversement (Tableau 2.2).

Pour obtenir les termes spectraux de la configuration  $p^2$  à partir du Tableau 2.2, on prend :

$$M_S = 0 \implies S=0$$
  
 $M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \implies L=2$   
 $M_L = 0 \implies L=0$   
 $M_S = 1, 0, -1 \implies S=1$   
 $M_L = 1 \implies L=1$ 

Les termes résultants sont :  ${}^{1}S$ ,  ${}^{1}D$ ,  ${}^{3}P$ .

$m_{l1} \rightarrow$	1	0	-1	$m_{l2} \downarrow$	
	2	1	0	1	
$M_L$		0	-1	0	
			-2	-1	
$m_{s1} \rightarrow$	1/2	-1/2	$m_{s2} \downarrow$		
	1	0	1/2		
$M_S$	0	-1	-1/2		

Table 2.2 – Tableau de Breit pour la configuration  $p^2$ .

Pour la configuration  $p^3$ , il faudrait considérer toutes les combinaisons possibles sans répétition des couples  $(m_{li}, m_{si})$ . Le nombre de combinaisons possibles est  $C_6^3 = \frac{6!}{3!(6-3)!} = 20$ , ces combinaisons sont illustrées dans le tableau 2.3.

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{l3}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$m_{s3}$	$M_L$	$M_S$
1	1	0	+	_	+	2	1/2
1	1	-1	+	_ _		1	1/2
1	0	-1	+	_	+ +	0	1/2
1	-1	-1	+	+	_	-1	1/2
0	-1	-1	+		_ _	-2	1/2
1	1 1	0	+	+ - -		2 1	-1/2
1	1	-1	+	_	_ _	1	-1/2
1	0	-1	+	_	_	0	-1/2
1	-1	-1	_	+	_	-1	-1/2
0	-1	-1	_ _	_	+	-2	-1/2
1	0	0	+	_ +	_	1	1/2
1	0	-1	+	+	+ - -	$\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array}$	1/2
0	0	-1	+	_		-1	1/2
1	0	0	+ -	_ +	+ -	1	-1/2
1	0	-1	_	_	+	0	-1/2
0	0	-1	+	_	+ -	-1	-1/2
1	0	-1	+	+	+	0	3/2
1	0	-1	+ -	+	+	0	1/2
1	0	-1	_	+	_	0	-1/2
1	0	-1	_	_	_	0	-3/2

Table 2.3 – Toutes les combinaisons possibles sans répétition des  $m_{li}$  et  $m_{si}$  pour la configuration  $p^3$ .

Dans les deux dernières colonnes nous avons :

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \text{ et } M_S = 1/2, -1/2$$

$$M_L = 1, 0, -1 \text{ et } M_S = 1/2, -1/2$$

$$M_L = 0$$
 et  $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ 

Dans ce cas, les termes résultants sont :  ${}^4S$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2D$ .

En adoptant cette méthode, on obtient pour la configuration fondamentale  $4f^3$  de l'ion  $Nd^{3+}$  les termes suivants :

Un doublet  $P: {}^{2}P_{0.5, 1.5}$ 

Deux doublets  $D:{}^2D^1_{\phantom{1}1.5,\phantom{1}2.5}$  et  ${}^2D^2_{\phantom{1}1.5,\phantom{1}2.5}$ 

Deux doublets  $F:{}^2F^1_{\ 2.5,\ 3.5}$  et  ${}^2F^2_{\ 2.5,\ 3.5}$ 

Deux doublets  $G:{}^2G^1_{\ 3.5,\ 4.5}$  et  ${}^2G^2_{\ 3.5,\ 4.5}$ 

Deux doublets H :  $^2H^1_{\ 4.5,\ 5.5}$  et  $^2H^2_{\ 4.5,\ 5.5}$ 

Un doublet  $I: {}^{2}I_{5.5, 6.5}$ 

Un doublet  $K: {}^{2}K_{6.5, 7.5}$ 

Un doublet  $L: {}^{2}L_{7.5, 8.5}$ 

Un quadruplet  $S: {}^4S_{1.5}$ 

Un quadruplet  $D: {}^4D$   $_{0.5,\ 1.5,\ 2.5,\ 3.5}$ 

Un quadruplet  $F: {}^{4}F_{1.5, 2.5, 3.5, 4.5}$ 

Un quadruplet  $G: {}^{4}G_{2.5, 3.5, 4.5, 5.5}$ 

Un quadruplet  $I: {}^{4}I_{4.5, 5.5, 6.5, 7.5}$ 

#### 2.2.6 Règles de Hund

Pour déterminer les positions relatives des niveaux d'énergie, Friedrich Hund a mis en évidence trois règles fondamentales :

- 1. Dans une configuration électronique, le terme qui représente le plus bas niveau en énergie est celui maximisant la multiplicité.
- 2. Parmi les termes de la même multiplicité, celui de la grande valeur de L possède la plus faible valeur de l'énergie.
- 3. Pour un terme spectroscopique déterminé, dans une configuration ayant sa sous-couche externe à moitié pleine ou moins, l'énergie augmente avec la valeur de J. Dans le cas contraire, l'énergie diminue avec la valeur de J.

#### 2.3 Méthode de Racah-Slater

Dans cette section, on passera en revue les principales facettes de la méthode Racah-Slater, on commencera par présenter l'essentiel du traitement perturbatif. On verra, que cette description est basée sur l'approximation du champ moyen central qui permet de traiter l'interaction électrostatique entre les électrons et l'interaction spin-orbite comme des perturbations au premier ordre.

#### 2.3.1 Approximation du champ central

L'approximation du champ central consiste à dire que le champ ressenti par un électron quelconque au sein d'un système atomique comportant N électrons en interaction est approché par un potentiel radial décrivant les champs crées par les autres électrons et le noyau. Si l'on considère que les facteurs influents ne sont que l'interaction électrostatique entre le noyau et les électrons, la répulsion électrostatique entre les électrons, ainsi que l'interaction spin-orbite, le hamiltonien peut alors s'écrire :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \zeta(r_i)s_i.l_i$$
 (2.8)

où  $\vec{p_i}$  exprime le moment linéaire de l'électron i,  $\overrightarrow{r_i}$  représente le vecteur position de l'électron i et  $r_{ij} = |\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|$  est la distance qui sépare deux électrons i et j.

Dans cette expression,  $\sum_{i=1}^{N} p_i^2/2m$  est le terme énergie cinétique,  $-\sum_{i=1}^{N} Ze^2/r_i$  est le terme d'interaction électron-noyau, et  $\sum_{i>j=1}^{N} e^2/r_{ij}$  est le terme d'interaction électron-électron. Ce dernier rend la séparation des variables impossible, il est trop important pour être traité comme une perturbation. Pour surmonter ce problème, Slater a supposé que le potentiel électrique ressenti par chaque électron est une fonction  $[-U(r_i)/e]$ , où  $[U(r_i)]$  est choisi de manière à ce que le hamiltonien à l'ordre 0,  $H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i)\right]$ , soit la meilleure approximation de H. La différence  $H - H_0$  est une perturbation qu'on peut traiter en utilisant une méthode d'approximation. Dans ce cas, le hamiltonien total (2.8) se réécrit sous la forme :

$$H = H_0 + H_0' + H_c + H_{so} (2.9)$$

Où  $H_c$  et  $H_{so}$  sont les hamiltoniens d'interaction colombienne et de spin-orbite respectivement, qui sont considérés comme des perturbations, le terme  $H_0' = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i)\right)$  a pour effet d'ajouter une constante à l'énergie des configurations. Au final, H s'écrit explicitement :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right) + \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \zeta(r_i) s_i . l_i$$
 (2.10)

A l'ordre zéro de la théorie des perturbations, l'équation de Schrödinger est séparable, et elle s'écrit :

$$H_0\Psi = E\Psi \tag{2.11}$$

Ou encore:

$$\sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \Psi = E \Psi$$
 (2.12)

Pour résoudre cette équation, nous séparons la fonction d'onde  $\Psi$  comme suit :

$$\Psi = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(k_i) \tag{2.13}$$

Où les symboles  $k_i$  distinguent les fonctions  $\psi_i$  pour des électrons différents. En remplaçant la forme (2.13) dans l'équation de Schrödinger (2.12), on obtient :

$$\sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \prod_{j=1}^{N} \psi_j(k_j) = \sum_{i=1}^{N} E(k_i) \prod_{j=1}^{N} \psi_j(k_j)$$
 (2.14)

Pour chaque électron, on écrit l'équation suivante :

$$\left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i)\right]\psi_i(k_i) = E(k_i)\psi_i(k_i)$$
(2.15)

L'énergie de ce système est la somme des énergies monoélectroniques  $E = \sum_i E(k_i)$ . L'équation (2.15) est de la même forme que celle de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire, elles ont la même variation angulaire quelque soit le potentiel  $U(r_i)$ . La fonction d'onde pour chaque électron, en tenant compte du spin, s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi_{nlm_lm_s}(r_i, \theta_i, \phi_i) = \frac{1}{r} P_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \chi_i(m_s)$$
(2.16)

Où  $\frac{1}{r}P_{n_il_i}(r_i)$  est la partie radiale et  $Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i,\phi_i)$  une harmonique sphérique, les angles  $(\theta,\phi)$  sont les coordonnées sphériques et l et m sont respectivement le nombre quantique orbital et le nombre quantique magnétique tel que : l=0,1,2,...,(n-1) et m=-l,...,l.

Avec  $\chi_i(m_s)$  la fonction qui tient compte du spin des électrons, elle prend une forme selon la valeur de  $m_s$ , on note  $\alpha$  pour  $m_s = +1/2$  et  $\beta$  pour  $m_s = -1/2$ .

#### 2.3.2 Déterminants de Slater :

La façon d'écrire la fonction d'onde électronique pour tenir compte des propriétés d'antisymétrisation de la fonction d'onde, donc du principe d'exclusion de Pauli, est le déterminant de Slater. Pour simplifier, prenons l'exemple d'un système à deux électrons occupant deux spinorbitales  $\psi_i$  et  $\psi_j$ , la fonction d'onde peut être exprimée par le produit de Hartree qui est le produit de ces deux fonctions. Si l'on considère que l'électron 1 est dans l'état  $\psi_1$  et l'électron 2 est dans  $\psi_2$ , on écrit :

$$\Psi_{12}(k_1, k_2) = \psi_1(k_1)\psi_2(k_2) \tag{2.17}$$

Si l'on inverse les deux électrons, on obtient :

$$\Psi_{21}(k_1, k_2) = \psi_1(k_2)\psi_2(k_1) \tag{2.18}$$

Cependant, les électrons sont des particules fermions identiques, la fonction d'onde est donc une combinaison linéaire antisymétrique des solutions (2.17) et (2.18) qui respecte le principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(k_1, k_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{12}(k_1, k_2) - \Psi_{21}(k_1, k_2)]$$
(2.19)

Où  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  est un facteur de normalisation. Le signe moins assure l'antisymétrisation.

Cette expression peut être réécrite sous forme d'un déterminant, c'est le déterminant de Slater de deux particules identiques.

$$\Psi(k_1, k_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(k_1) & \psi_2(k_1) \\ \psi_1(k_2) & \psi_2(k_2) \end{vmatrix}$$
 (2.20)

#### Généralisation:

Le déterminant de Slater pour un système à N électrons se généralise :

$$\Psi(k_1, k_2, ..., k_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(k_1) & \psi_2(k_1) & \cdots & \psi_N(k_1) \\ \psi_1(k_2) & \psi_2(k_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(k_N) & \cdots & \cdots & \psi_N(k_N) \end{vmatrix}$$
(2.21)

Pour simplifier l'écriture, on utilise une notation plus compacte qui inclut le facteur de normalisation.

$$\Psi(k_1, k_2, ..., k_N) = |\psi_1(k_1)\psi_2(k_2)...\psi_N(k_N)\rangle$$
(2.22)

#### 2.3.3 Élément de matrice à l'ordre 1

L'ordre 1 du développement perturbatif comprend selon l'équation (2.9) les termes d'interaction électron-électron et de spin-orbite. L'élément de matrice correspondant s'écrit sous la forme  $\langle \psi' | (H - (H_0 + H'_0)) | \psi \rangle$ , où les états  $| \psi \rangle$  sont quelconques. On doit construire une matrice carrée de A lignes et A colonnes (A est le nombre d'états possibles).

Concrètement pour un nombre d'états très grand comme c'est le cas de la configuration  $4f^3$  de  $Nd^{3+}$  où il faut évaluer  $364^2$  éléments de matrice, le processus devient ennuyeux. Pour palier à cette difficulté, Racah a développé un processus mathématique élégant pour exprimer les intégrales angulaires (partie angulaire de l'élément de matrice) dans une série de trois articles de référence [29, 30, 31] où dans le premier il développe la théorie des opérateurs tensoriels qui porte son nom, dans le deuxième, il introduit le concept de coefficient de parentage fractionnaire, essentiel dans le cas où plus de deux électrons occupent la même sous-couche, et dans le troisième, il développe la théorie des groupes continus.

#### 2.3.4 Choix de la base des calculs

Le choix de la base des vecteurs propres est motivé par le fait que le terme d'interaction spin-orbite commute avec le module de  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$ , soit  $[L^2, H_{so}] = [S^2, H_{so}] = 0$ , mais pas avec les composantes de  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$ . On peut donc affecter les nombres quantiques L et S aux états de structure fine mais pas les nombres quantiques  $M_L$  et  $M_s$ . Néanmoins, le moment total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  est une constante du mouvement, on montre que le hamiltonien d'interaction  $H_c + H_{so}$  commute avec  $\vec{J}$ . Par ailleurs, le terme d'interaction électrostatique  $H_c$  commute avec  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$ . En effet, on montre qu'en partant des expressions des composantes cartésiennes de l'opérateur moment orbital et du terme d'interaction  $H_c$ 

$$L_z = \frac{1}{i} \sum_{i=1}^{N} \left[ x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right]$$
 (2.23)

Et

$$H_c = \sum_{i>j}^{N} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}}$$
 (2.24)

que  $[l_z, H_c] = 0$ ; ceci est valable pour les composantes  $L_x$  et  $L_y$  ainsi que pour le spin pour des raisons évidentes. D'où  $[\vec{L}, H_c] = \vec{0}$  et  $[\vec{S}, H_c] = 0$ .

Cependant, la présence du hamiltonien  $H_{so}$  fait que H commute seulement avec  $L^2$  et  $S^2$  mais pas avec  $L_z$  ( $L_x$ ,  $L_y$ ) ou  $S_z$  ( $S_x$ ,  $S_y$ ). C'est pour cela qu'on passe d'une base découplée  $|LSM_LM_S\rangle$  vers une base couplée  $|LSJM_J\rangle$ .

Il restera à évaluer les matrices de passage du terme d'interaction électrostatique dans la base des vecteurs propres  $|LSJM_J\rangle$  au moyen de l'algèbre de Racah.

# 2.3.5 Partie radiale de l'élément de matrice : Intégrale de Slater Intégrales de Slater de l'interaction électrostatique

Les éléments de matrice de l'interaction électrostatique pour une configuration à deux électrons non-équivalents dans la base couplée  $|LSJM_J\rangle$  s'écrit [32] :

$$\langle \Psi_{LSJM} | \frac{2}{r_{ij}} | \Psi_{L'S'J'M'} \rangle = \delta_{LSJM,L'S'J'M'} \sum_{k} f_k F^k(l_i, l_j) + g_k G^k(l_i, l_j)$$
 (2.25)

Avec  $F^k$ ,  $G^k$  les intégrales radiales d'interaction électrostatique et  $f_k$ ,  $g_k$  des matrices angulaires dont les éléments sont calculés par l'algèbre de Racah. Où d'une part, l'intégrale de Slater directe  $F_k$ :

$$F^{k}(l_{i}, l_{j}) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{2r_{<}^{k}}{r_{<}^{k+1}} |P_{n_{i}l_{i}}(r_{1})|^{2} |P_{n_{j}l_{j}}(r_{2})|^{2} dr_{1} dr_{2}$$
(2.26)

$$f_k = (-1)^L [l_i, l_j] \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{cases} l_i & l_j & L \\ l_j & l_i & k \end{cases}$$
(2.27)

Avec:  $k = 0, 2, \min(2l_i, 2l_j), r_{<} = \inf(r_1, r_2)$  et  $r_{>} = \sup(r_1, r_2)$ .

Et d'autre part, l'intégrale de Slater d'échange  $G_k$ :

$$G^{k}(l_{i}, l_{j}) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{2r_{\leq}^{k}}{r_{>}^{k+1}} P_{l_{i}}^{*}(r_{1}) P_{l_{j}}^{*}(r_{2}) P_{l_{i}}(r_{2}) P_{l_{j}}(r_{1}) dr_{1} dr_{2}$$
(2.28)

et

$$g_k = (-1)^s [l_i, l_j] \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{cases} l_i & l_j & L \\ l_i & l_j & k \end{cases}$$
 (2.29)

Avec:  $k = |l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, |l_i - l_j| + 4, ..., |l_i + l_j|.$ 

Les symboles en forme de parenthèse et crochet sont respectivement les symboles 3j et 6j de Wigner.

#### Intégrales de Slater de l'interaction spin-orbite

Les éléments de matrice associés au terme d'interaction spin-orbite s'écrivent sous la forme suivante [28]:

$$\langle n_i l_i j_i m_i | \zeta_{l_i}(l_i, s_i) | n_i l_i j_i m_i \rangle = d_i \zeta_{n_i, l_i}$$
(2.30)

Les intégrales radiales associées à l'interaction spin-orbite sont :

$$\zeta_{n_i,l_i} = \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr}\right) |P_{l_i}(r)|^2 dr \tag{2.31}$$

Avec  $\zeta_{n_i,l_i}$  l'intégrale radiale de spin-orbite.

#### Interaction de configuration:

L'approximation du champ central permet d'obtenir les bonnes valeurs des énergies atomiques de l'état fondamental. Cependant, l'erreur sur la fonction d'onde est importante, et entrainant des imprécisions dans le calcul des éléments de matrice requis dans l'étude des transitions radiatives. La méthode appliquée pour améliorer les résultats tient compte des interactions des configurations, où l'on passe d'une description monoconfigurationnelle à une autre multiconfigurationnelle en écrivant la fonction d'onde totale comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde associées à des configurations données.

Il est possible de traiter explicitement les interactions entre les configurations en introduisant dans le calcul plusieurs configurations proches de même parité. Les intégrales radiales provenant du terme d'interaction électrostatique entre ces configurations sont données par la relation suivante [28]:

$$R^{k}(l_{i}l_{j}, l_{i'}l_{j'}) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{2r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} P_{i}^{*}(r_{1}) P_{j}^{*}(r_{2}) P_{i'}(r_{1}) P_{j'}(r_{2}) dr_{1} dr_{2}$$
(2.32)

Où  $\mathbb{R}^k$  représente l'intégrale radiale d'interaction de configurations. Les éléments de matrice

se construisent simplement en blocs diagonaux correspondant aux configurations prises séparément, quant aux blocs non diagonaux, ils traduisent les interactions des configurations.

#### 2.3.6 Algebre de Racah

Le calcul de la partie angulaire de l'élément de matrice à été introduit par Racah [29], il est basé sur le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles  $T_q^k$ , ces opérateurs satisfont les relations de commutation :

$$[J_z, T_q^k] = qT_q^k (2.33)$$

$$[J_{\pm}, T_q^k] = [k(k+1) - q(q \pm 1)]^{1/2} T_{q\pm 1}^k$$
(2.34)

Où  $T_q^k$  sont les (2k+1) composantes de l'opérateur tensoriel  $T^k$  et q=-k,-k+1,...,k.

En séparant le facteur de la projection sur l'axe de quantification des autres observables dans l'élément de matrice des opérateurs tensoriels irréductibles, on obtient la relation :

$$\langle \gamma J M_J | T_q^k | \gamma' J' M_J' \rangle = (-1)^{J - M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma J | | T^k | | \gamma' J' \rangle$$
 (2.35)

Cette séparation constitue le théorème de Wigner-Eckart et  $\langle \gamma J || T^k || \gamma' J' \rangle$  est l'élément de matrice réduit.

L'importance de l'interaction coulombienne dans l'étude spectrale nécessite l'introduction des opérateurs tensoriels qui possèdent un rang k supérieur à 1, on écrit :

$$\frac{2}{r_{ij}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} C_{i}^{k}(\theta_{i}, \phi_{i}) . C_{j}^{k}(\theta_{j}, \phi_{j})$$
(2.36)

Où  $C_q^k(\theta,\phi)$  sont les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible qui s'écrivent en fonction des harmoniques sphériques

$$C_q^k(\theta,\phi) = (\frac{4\pi}{2k+1})^{1/2} Y_{k,q}(\theta,\phi)$$
 (2.37)

 $C_i^k(\theta_i, \phi_i).C_j^k(\theta_j, \phi_j)$  est un cas particulier d'un opérateur tensoriel  $(T^{k_1}U^{k_2})^k$  où  $T^{k_1}$  et  $U^{k_2}$  représentent respectivement les parties 1 et 2 de la fonction d'onde.

$$\langle \gamma j_1 j_2 J \| (T^{k_1} U^{k_2})^k \| \gamma' j_1' j_2' J' \rangle = \sum_{\gamma''} ([J][J'][k])^{(1/2)} \begin{pmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ j_2 & j_2' & k_2 \\ J & J' & k \end{pmatrix}$$

$$\langle \gamma j_1 \| T^{k_1} \| \gamma'' j_1' \rangle \langle \gamma'' j_2 \| U^{k_2} \| \gamma' j_2' \rangle$$
(2.38)

#### L'énergie de système

Dans le cas d'un système à N électrons, l'énergie totale s'exprime en fonction de l'énergie moyenne  $E_{av}$  (valeur propre de l'hamiltonien  $H_0$ ) et les intégrales de Slater :

$$E = E_{av} + \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{k} [f_k F^k(l_i, l_j) + g_k G^k(l_i, l_j)] + \sum_{i=1}^{N} d_i \zeta_i + \sum_{k} \theta_k P^k$$
 (2.39)

Où  $\theta_k$  et  $P^k$  sont respectivement les parties angulaire et radiale associées aux interactions des configurations.

Dans le cas d'une configuration contenant deux électrons équivalents, l'énergie moyenne s'écrit [28] :

$$E_{av} = F^{0}(l, l) - \frac{1}{4l+1} [c^{2}(l0, l0)F^{2}(l, l) + c^{4}(l0, l0)F^{4}(l, l) + \dots]$$
 (2.40)

$$= F^{0}(l,l) - \frac{2l+1}{4l+1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{2} F^{k}(l,l)$$
 (2.41)

Pour une configuration à deux électrons non-équivalents :

$$E_{av} = F^{0}(l_{1}, l_{2}) - \frac{1}{2\sqrt{(2l_{1} + 1)(2l_{2} + 1)}} \sum_{k} c^{k}(l_{1}0, l_{2}0)G^{k}(l_{1}, l_{2})$$
(2.42)

$$= F^{0}(l_{1}, l_{2}) - \frac{1}{2} \sum_{k} \begin{pmatrix} l_{1} & k & l_{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{2} G^{k}(l_{1}, l_{2})$$
(2.43)

Les coefficients  $c^k$  ont été tabulés par Slater dans les années 60, ils sont définis, d'après la formule de Gaunt, par l'expression suivante [28] :

$$c^{k}(lm, l'm') = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} \langle Y_{l,m} | Y_{k,m-m'} | Y_{l',m'} \rangle = (-1)^{m-m'} c^{k}(l'm', lm)$$
 (2.44)

#### 2.3.7 Probabilités de transition

Au début du  $XX^e$  siècle, et pour définir l'intensité d'une transition observée entre deux niveaux d'énergie dans un spectre, A. Einstein avait introduit la notion de probabilité de transition qui relie plusieurs grandeurs physiques telles que la durée de vie radiative, la force de raie ainsi que la force d'oscillateur.

Tout atome porté dans un état excité tend à dissiper son énergie pour revenir spontanément à un niveau inférieur. Ces transitions obéissent à des règles de sélection. L'expression des probabilités de transition gA s'écrit :

$$gA = (64\pi^4 e^2 a_0/3h)S\sigma^3 \tag{2.45}$$

Où S est la force de raie d'une transition entre deux niveaux d'énergie définie par  $:S^{1/2} = \langle \psi | \sum_i r_i | \psi' \rangle$  et  $\sigma$  le nombre d'onde qui relie les deux niveaux. À l'équilibre thermodynamique local (LTE) dans l'étincelle glissante, les intensités des raies sont proportionnelles à  $(gA/\lambda)exp(-E_{sup}/kT)$ . D'autres observables sont aussi important, notamment en astrophysique pour déterminer des abondances des éléments dans les étoiles, tel que la force d'oscillateur  $(f = (mc/8\pi^2e^2\sigma^2)A)$ , avec A le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

#### 2.3.8 Durées de vie radiatives

Si  $N_i(0)$  désigne la concentration d'atomes excités dans le niveau i à t=0, la concentration à l'instant t est donnée par :

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-t/\tau} = N_i(0)e^{-\Gamma t}$$
(2.46)

Où  $\tau$  est la durée de vie moyenne du niveau i, et  $\Gamma = 1/\tau$  désigne le taux de désexcitation radiative (unité  $s^{-1}$ ), tel que le nombre d'atomes se désexcitant pendant le temps dt est  $N_i\Gamma dt$ .

$$\Gamma_i = \sum_i A_{ij} \tag{2.47}$$

Avec  $A_{ij}$  les coefficients d'Einstein de la désexcitation spontanée définis par :

$$A_{ij} = \sum_{k} a_{ij} \tag{2.48}$$

Où  $a_{ij}$  est la probabilité, par unité de temps, qu'un électron passe d'un niveau supérieur i à un niveau inférieur j.

#### 2.3.9 Facteur de Landé

Le facteur de Landé est la grandeur physique qui relie le moment magnétique au moment cinétique d'un état quantique. Un niveau d'énergie J soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$  va se dégénérer en 2j+1 sous-niveaux  $M_j$  avec un écart entre deux sous-niveaux successifs égal à  $g\mu_B B$  (effet Zeeman).

Où  $\mu_B = \frac{e}{2m}$  est le magnéton de Bohr.

$$\Delta E = -(\vec{\mu_l} + \vec{\mu_s})\vec{B} \tag{2.49}$$

En remplaçant  $\vec{\mu_l} = -\frac{e}{2m}\vec{L}$  et  $\vec{\mu_s} = -\frac{e}{m}\vec{S}$  dans l'équation (2.47), on obtient :

$$\Delta E = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B} \tag{2.50}$$

Si  $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$  donc  $\vec{L} + 2\vec{S} = g\vec{J}$ , alors :

$$\vec{J}(\vec{L} + 2\vec{S}) = gJ^2 \Rightarrow J^2 + \vec{J}\vec{S} = gJ^2$$
 (2.51)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(2.52)

## 2.4 Méthode d'analyse

La comparaison directe entre les nombres d'ondes calculés théoriquement et ceux mesurés expérimentalement est pratiquement impossible à cause de plusieurs facteurs : expérimentalement, il faudrait disposer d'un spectrographe ayant une résolution qui permet de séparer des raies spectrales où la densité du spectre est élevée, notamment pour les spectres de lanthanides. À titre d'exemple, les spectres d'émission du  $Nd^{3+}$  et  $Tm^{3+}$  contiennent respectivement 4000 et 3000 raies spectrales dans la gamme  $600-800\text{\AA}$ . D'autre part, il faudrait établir une méthode théorique capable, pour les configurations complexes des lanthanides et de donner la meilleure prédiction des niveaux d'énergie.

## 2.4.1 Méthode paramétrique - Codes Cowan

Nous nous intéressons dans cette section aux méthodes théoriques utilisées pour l'interprétation des spectres de lanthanides. Nous exposons la méthode paramétrique de Racah-Slater à travers la chaine des codes Cowan afin d'étudier les propriétés radiatives des ions multichargés, niveaux d'énergie et probabilités de transition.

Dans cette méthode, on considère les intégrales radiales de Slater comme des paramètres ajustables à partir des valeurs expérimentales.

Le calcul paramétrique commence en choisissant un ensemble initial de paramètres  $P_a^0$ . La diagonalisation du hamiltonien H donne les valeurs et les vecteurs propres du système en fonction des  $P_a^0$ . Dès que les niveaux d'énergie expérimentaux sont disponibles, on peut chercher par une méthode itérative les valeurs  $P_a^1$  qui minimisent l'écart quadratique moyen entre énergie calculée  $E_{cal}$  et expérimentale  $E_{exp}$ :

$$<\Delta E> = \left[\sum_{i=1}^{N} (E_{exp}^{i} - E_{cal}^{i})^{2}/(N-P)\right]^{1/2}$$
 (2.53)

Où N est le nombre de niveaux expérimentaux et P le nombre de paramètres. Le calcul paramétrique n'est évidemment possible que si le nombre de niveaux expérimentaux est supérieur

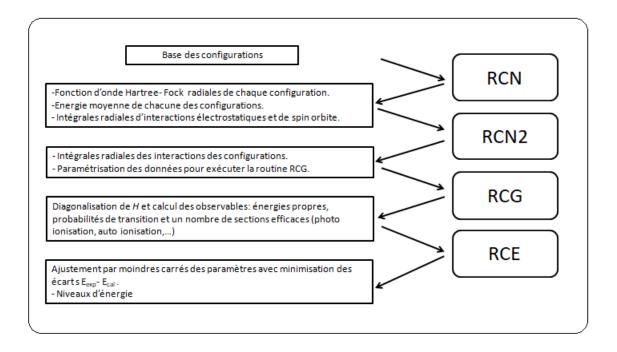


Figure 2.2 – Organigramme de fonctionnalité de la série des codes Cowan.

au nombre de paramètres libres. Il fournit aussi les énergies théoriques calculées pour les niveaux inconnus de la configuration. Le résultat est d'autant meilleur que le nombre de niveaux est élevé. Lorsque l'analyse progresse on recommence le cycle de diagonalisation par moindres carrés jusqu'à la convergence.

Les résultats définitifs sont constitués d'un ensemble de paramètres ajustés, des énergies calculées  $E_{cal}$  données par la dernière diagonalisation ainsi que des composantes des niveaux correspondants. Ces compositions des niveaux sont présentés sous forme de pourcentages qui représentent les carrées des coefficients de leurs développements dans la base du couplage pur choisi. Les fonctions d'onde sont ensuite utilisées pour calculer les probabilités de transition auxquelles les intensités des raies sont proportionnelles.

La présente analyse est étayée par des calculs théoriques appliquant la méthode de Racah-Slater [29, 33] réalisée avec la chaîne des codes Cowan (RCN / RCN2 / RCG / RCE) [21] dans sa version Windows [22]. Une première étape dite ab initio fait l'objet d'un calcul Hartree-Fock avec une correction relativiste en utilisant le code RCN, suivi du calcul des paramètres d'énergie  $P_{HFR}$ , c'est-à-dire des intégrales radiales électrostatiques et de spin-orbite, y compris les intégrales CI, par le code RCN2. Ces valeurs ab initio  $P_{HFR}$  sont ensuite mises à l'échelle pour obtenir les données d'entrée du code de diagonalisation RCG. La dernière étape est dédiée à l'ajustement par moindres minimisant des différences entre les énergies calculées et expérimentales à l'aide du code RCE. Dans ce dernier, les paramètres sont laissés évolués soit librement, soit dans le même rapport ou encore fixés à leurs valeurs HFR. La procédure est suivie jusqu'à convergence. Le dernier ajustement des moindres carrés fournit les dernières valeurs des

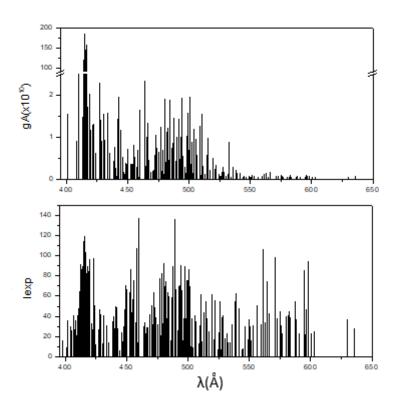


Figure 2.3 – Comparaison entre les gA théoriques et les intensités expérimentales des raies classées dans la gamme 400 à 650Å du néodyme.

paramètres permettant de dériver la composition des niveaux, les facteurs de Landé et les probabilités de transition calculées par le code RCG. L'organigramme de fonctionnement de la chaine des codes Cowan est représenté sur la figure 2.2.

La mise à l'échelle des paramètres d'énergie à travers les facteurs d'échelle définis par  $SF = P_{fit}/P_{HFR}$  est une étape cruciale à la détermination des niveaux d'énergie recherchés et ainsi identifier les longueurs d'onde observées, car une comparaison directe entre valeurs HFR et expérimentale est impossible dans le cas des lanthanides (Figure 2.3). Généralement, le facteur d'échelle initial (SF) pourrait être estimé à partir de spectres voisins par régularité, soit par comparaisons isoionique ou isoélecronique avec un autre ion. En effet, ces facteurs d'échelle suivent une évolution régulière le long de la séquence des spectres IV des lanthanides. La figure 2.4 illustre le comportement des intégrales radiales de Slater  $F^2(ff)$ ,  $F^4(ff)$ ,  $F^6(ff)$  et  $\zeta_f$ .

Dans le cas du néodyme trois fois ionisé, les valeurs initiales des SF pour la plupart des paramètres étaient leurs valeurs finales de l'étude paramétrique précédente [13] issues des niveaux d'énergie connus expérimentalement. Pour les paramètres impliquant la sous-couche 5p, les résultats sur Ce IV [15] ont permis d'améliorer les valeurs initiales des SF. Les énergies moyennes ab intio HFR des différentes configurations  $E_{av}$  ont été corrigées à l'aide d'estimations issues du spectre expérimental, en particulier des nombres d'onde des raies intenses.

Un autre point très essentiel pour l'analyse des spectres est de préciser l'énergie moyenne d'une configuration. Les études précédentes ont montré un écart régulier aussi entre les plus

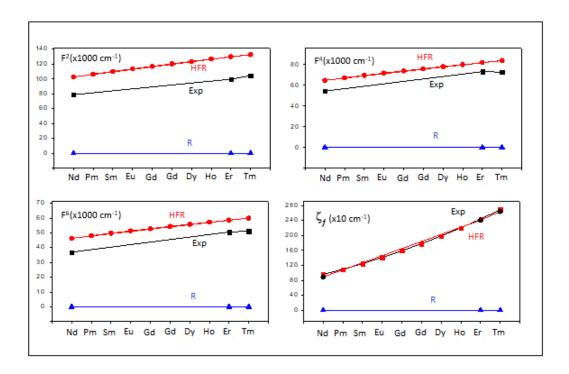


FIGURE 2.4 – Évolution des intégrales radiales de Slater et leurs rapports  $P_{exp}/P_{HFR}$  dans les spectres de lanthanides trois fois chargés

bas niveaux de chacune des configurations, ce qui nous permet de prévoir à  $1000 \ cm^{-1}$  près l'énergie moyenne de la configuration en question par rapport aux configurations connues auparavant. Les valeurs des énergies moyennes issues d'un calcul HFR vont être ajustées jusqu'à ce qu'on obtienne un écart très réduit entre les niveaux d'énergie expérimentaux et ceux prédits théoriquement.

## 2.4.2 Recherche des niveaux d'énergie

La recherche des niveaux d'énergie est basée sur le principe de combinaison de Ritz. Elle est aussi guidée par les prédictions théorique afin d'assurer la cohérence entre les intensités des raies spectrales et les probabilités de transition gA.

#### Principe de combinaison de Ritz

La liste des longueurs d'onde établie à partir des spectres d'émission obtenus à l'aide de spectrographe de 10.7 m doit être interprétée dans le contexte de la théorie quantique des atomes complexes afin d'identifier les niveaux d'énergie de l'atome ou de l'ion étudié. Le principe de combinaison de Ritz stipule que chaque raie observée représente une transition radiative ente deux niveaux d'énergie de parités opposées, ce qui permet de déterminer un niveau d'énergie quand l'autre est identifié. En d'autres termes, une raie observée de nombre d'onde  $\sigma_i$  connecte

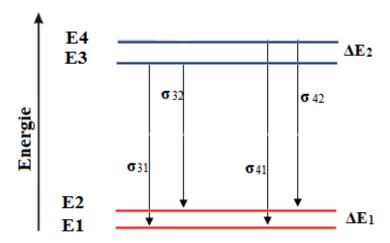


Figure 2.5 – Principe de combinaison de Ritz. Application mise en œuvre dans le programme Recher

deux niveaux de parités opposées comme suit :  $\sigma_i = (E_i^{sup} - E_i^{inf})/hc$ ; où h est la constante de Planck. Les transitions radiatives les plus probables sont de types dipolaires électriques, elles obéissent aux règles de sélection ( $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta J = \pm 1, 0$  et 0-0 interdit).

#### Les programmes de recherche des niveaux d'énergie

Il faut noter que l'identification des raies spectrales, et donc la détermination des niveaux d'énergie est une tache délicate, en effet, des coïncidences fortuites des raies mal-mesurées sont observées à cause de la forte densité spectrale et la limite de résolution du spectrographe de l'ordre de  $(0.008\text{\AA})$ . Pour distinguer ces raies dans la liste des longueurs d'onde, des commentaires comme : (Bl:blend;As:Asymmetrical) ont été ajoutés. Nous avons utilisé deux programmes de recherche à savoir les programmes Recher et Iden pour confirmer ces niveaux d'énergie. Ces programmes basés essentiellement sur le principe de combinaison de Ritz (Figure 2.5).

## 2.4.3 Programme Recher

Ce programme qui est basé sur le principe de combinaison de Ritz est souvent indiqué pour la recherche des premiers niveaux d'un spectre. Pour rendre la recherche fructueuse, on s'intéresse dans un premier temps aux niveaux liés par plusieurs transitions aux niveaux de la parité opposée, à commencer par les transitions de fortes intensités. Le programme Recher utilise les données d'entrées suivantes :

- Une liste de longueurs d'onde expérimentale et leur intensités correspondantes établie auparavant par Spectra ou Gfit.10.
- Une liste des niveaux d'énergie expérimentaux déjà connus de la parité opposée et leurs

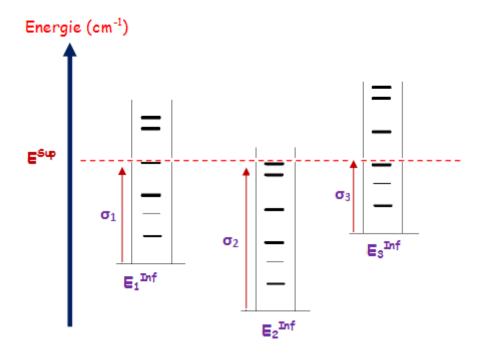


Figure 2.6 – Principe de recherche des niveaux d'énergie du programme Iden

nombres quantiques J.

Dans un autre fichier d'entrée, on doit préciser la gamme de nombres d'onde dans laquelle le programme cherche toutes les combinaisons possibles avec les niveaux inférieurs connus, le nombre quantique J du niveau recherché ainsi que l'écart maximum permis entre deux valeurs d'un même niveau.

En exécutant Recher, on obtient un fichier de sortie qui contient tous les niveaux d'énergie qui ont au moins deux transitions vers deux niveaux inférieurs dans la gamme précisée auparavant. Pour distinguer le vrai niveau parmi toutes les coïncidences fortuites, on doit comparer les intensités expérimentales observées avec les probabilités de transitions gA calculées par la chaine des programmes de R.D. Cowan à l'étape RCG (Figure 2.2). Les niveaux d'énergie déterminés par Recher vont être injectés dans Rceinp (fichier d'entrée nécessaire pour exécuter la routine RCE).

## 2.4.4 Programme Iden

Le nombre important de raies spectrales dans les spectres d'émission à haute résolution de lanthanides rend la recherche des niveaux d'énergie très délicate. Pour remédier à cela, nous avons utilisé un programme conçu par V. I. Azarov appelé Iden [34, 35]. Ce code comporte une interface graphique permettant de visualiser une quantité importante de données introduite à la fois. .

Pour la recherche des niveaux d'énergie et l'identification des raies spectrales, le programme Iden utilise les données d'entrée suivantes :

- Une liste des longueurs d'onde des raies expérimentales mesurées et les intensités correspon-

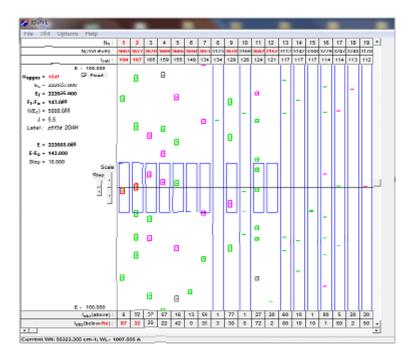


Figure 2.7 – Programme Iden pour la recherche des niveaux d'énergie

dantes (dlv.dat).

- Une liste de niveaux d'énergie calculés par ordre croissant en indiquant les nombres quantiques et l'état électronique (enlev.dat).
- Une liste de nombres d'onde calculés et les probabilités de transition entre deux états électroniques différents (trans.dat).

Grâce à l'interface du programme Iden, on peut voir toutes les transitions possibles entre un niveau identifié auparavant et un autre niveau de la parité opposée prédit théoriquement. Nous avons accès aux caractéristiques relatives au niveau recherché, à savoir la valeur théorique du niveau, son terme spectral ainsi que son moment cinétique J.

L'interface est divisée en colonnes, chacune d'elles représente l'image d'une plaque de détection (PP ou IP) sur une échelle en nombre d'onde ayant pour origine un niveau inférieur fixé (Figure 2.6). Les trois premières lignes de chaque colonne désignent, de haut en bas, le numéro de transition possible entre deux niveaux, le numéro de niveau sur la liste enlev.dat, ainsi que la probabilité de transition. En bas de la colonne, les deux dernières lignes représentent les intensités expérimentales des transitions situées en dessous et au-dessus du curseur (Figure 2.7). Les raies sont représentées sur l'interface par des boites de hauteurs relatives aux incertitudes expérimentales de couleur rose et verte pour des raies attribuées et non-attribuées respectivement.

Après avoir fixé tous les niveaux de la configuration opposée connue auparavant, on choisit un niveau théorique sur la liste enlev.dat qui contient plusieurs transitions avec des valeurs

de probabilité de transition (gA) importantes, puis on déplace les images du spectrogramme jusqu'à ce qu'on obtienne un bon alignement de transitions avec une bonne concordance entre gA théorique et intensité expérimentale. Le curseur donne la valeur expérimentale de ce niveau. En fixant la valeur d'un niveau, toutes les transitions correspondantes seront assignées.

Notons ici que l'analyse et l'identification des raies spectrales ainsi que la détermination des niveaux d'énergie ne peuvent pas se faire d'une manière systématique, car un alignement peut correspondre à une coïncidence fortuite. Au contraire, on peut omettre un alignement correspondant à un vrai niveau d'énergie à cause de raies mal pointées, puisque ces raies sont décalées significativement du curseur (pour le pointage des raies voir figure 1.3 du chapitre précédent).

#### 2.4.5 Optimisation des niveaux d'énergie

L'optimisation d'un niveau d'énergie consiste à trouver les valeurs qui correspondraient le mieux aux nombres d'onde observés expérimentalement reliant ce niveau avec les autres niveaux de la parité opposée. Cette méthode est basée sur l'ajustement par moindres carrés, où la somme des carrés des déviations des nombres d'ondes observés par rapport à leurs valeurs de Ritz est minimisée. Elle permet donc de connaître les incertitudes sur les valeurs des niveaux d'énergie en connaissant la précision sur les nombres d'onde calculés.

L'un des programmes largement utilisés dans la spectroscopie atomique est ELCALC de Radziemski et al. [36], il se base aussi sur une méthode itérative. Malgré sa large utilisation, ce programme présente deux limitations majeures : Premièrement, il ne calcule pas les incertitudes sur les nombres d'ondes prédits (de Ritz) des transitions entre les niveaux optimisés. Deuxièmement, ce programme sépare tous l'ensemble des niveaux d'énergie en deux sous-ensembles correspondant aux deux parités et permet donc d'inclure uniquement les transitions autorisées, c'est-à-dire les transitions entre les niveaux de parités différentes. Le programme ELCALC a été utilisé pour l'optimisation des niveaux d'énergie des ions Er II [37] et Nd IV [13] .

Pour palier à ces difficultés, Kramida a développé le code LOPT [38]. La dernière version de ce programme LOPT est conçue en 2011, rédigée en *Perl*, langage disponible sur tous les systèmes d'exploitation [39].

#### 2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode paramétrique de Racah-Slater qui permet de calculer les niveaux d'énergie et les probabilités de transition de spectres complexes, l'outil de calcul est la chaine des programmes Cowan. Dans le chapitre suivant, nous allons discuter les résultats d'analyse obtenus à l'aide de ces codes et interpréter en particulier l'effet de réduction des intensités du faisceau fondamental par interactions des configurations.

# Chapitre 3

# Étude de la configuration à cœur excité $5p^54f^35d$ de $Nd^{3+}$

### 3.1 Introduction

L'effet de la configuration à cœur excité  $5p^54f^35d$  sur la réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance  $5p^64f^3-5p^64f^25d$  dans le spectre de Nd IV a été prédit dans notre groupe [13]. En effet, dans le calcul paramétrique effectué pour l'interprétation de ce spectre, les interactions des configurations  $5p^64f^25d$  et  $5p^64f^26s$  avec la configuration  $5p^54f^35d$  ont été prises en compte et ont montré une influence sur les intensités des transitions de résonance 4f-5d en les réduisant de moitié. Cependant, cet effet n'a pas été évalué avec précision au terme de la première étude [13] car aucun niveau expérimental de la configuration  $5p^54f^35d$  n'a été identifié et les paramètres d'énergie n'ont été qu'estimés.

Récemment et en utilisant les facteurs d'échelle issus des configurations à cœur plein ou excité des travaux[13, 19], le même effet a été prédit dans le cadre du spectre quatre-fois chargé du même atome et les prédictions de départ de Méftah et al. [19] ont été confirmées dans [20]. Ce travail a permis de connaître précisément les interactions entre les configurations dont toutes les sous-couches sont pleines et celles à cœur excité.

Dans ce chapitre, on s'est attaché à déterminer les niveaux d'énergie inconnus des configurations à cœur excité à partir des transitions observées. Puis on s'est intéressé à l'étude de la réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$  en prenant en compte les interactions des configurations à cœur excité  $5p^54f^35d$  et  $5p^54f^36s$  avec la configuration  $5p^64f^25d$  de l'ion  $Nd^{3+}$ . On interprétera les résultats obtenus à l'aide de la méthode paramétrique de Racah-Slater ensuite on confrontera nos résultats avec ceux obtenus par Enzoga et Quinet [16] dans le cadre du même spectre Nd IV. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication scientifique [40].

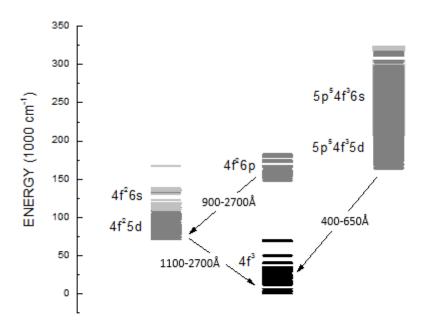


FIGURE 3.1 – Diagramme de transition de  $Nd^{3+}$ . La région de grandes longueurs d'onde a été étudiée précédemment [13]. Les courtes longueurs d'onde ont été étudiées dans le présent travail.

### 3.2 Diagramme des transitions du spectre de l'ion Nd<sup>3+</sup>

La configuration fondamentale de l'ion  $Nd^{3+}$  contient 3 électrons de valence de la souscouche 4f, soit la configuration  $4f^3$ . Celle-ci appartient à la séquence isoélectronique du lanthane neutre La I. Les premières configurations excitées considérés sont :  $5p^64f^26p$  de la même parité et  $5p^64f^25d$  et  $5p^64f^26s$  de la parité paire. Dans le premier travail sur Nd IV [13], un nombre de 1426 raies identifiées dans la gamme spectrale 1160-2800 Å a conduit à la détermination des 41 niveaux d'énergie de la configuration fondamentale et 191 niveaux des trois autres configurations.

Dans le présent travail, la même base de calcul a été insérée à l'entrée du premier code de la chaine Cowan, soit, en plus des 4 configurations citées plus haut, on a rajouté quatre dans la parité impaire  $(5p^64f5s^2, 5p^64f5d^2, 5p^64f5d6s)$  et  $5p^54f^4$ ) et deux dans la parité paire, soient,  $5p^54f^35d$  et  $5p^54f^36s$ . Pour compléter la première analyse restée inconnue à cause de l'absence de données expérimentales, nous avons étendu la mesure des longueurs d'onde jusqu'à 300 Å. Le diagramme d'énergie des configurations est représenté sur la figure 3.1.

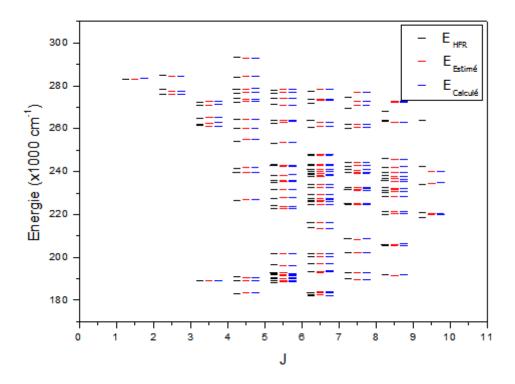


FIGURE 3.2 – Niveaux d'énergie de la configration  $5p^54f^35d$ : En noir, les valeurs sont issues d'un calcul purement HFR, en rouge les valeurs sont corrigées par des facteurs d'échelle et en bleu les valeurs expérimentales.

### 3.3 Analyse et détermination des niveaux d'énergie

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, l'analyse est basée sur les calculs paramétriques moyennant la série des codes Cowan (RCN/RCN2/RCG/RCE) incluant des corrections relativistes. Les configurations apparaissant dans le diagramme ci-dessus constituent l'entrée du premier code RCN dédié au calculs ab-initio, suivi du code RCN2 qui calcule les intégrales radiales Hartree-Fock-Relativiste (HFR), électrostatiques et de spin-orbite ainsi que celles des interactions des configurations pour être utilisées comme entrée du code RCG de diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

D'une manière générale, pour identifier les niveaux d'énergie et interpréter les raies observées, on est confrontés à deux difficultés. La première réside dans le fait que les calculs Hartree-Fock relativistes n'offrent que des valeurs ab initio des intégrales de Slater électrostatiques et de spin orbite. Ces intégrales doivent être corrigées à l'aide des facteurs d'échelle. La deuxième se situe dans la recherche de l'énergie moyenne de chaque configuration. Nous représentons dans la figure 3.2 des niveaux en fonction de J en suivant un calcul purement HFR d'une part, et celles corrigés par les facteurs d'échelle mais avec une énergie moyenne HFR d'autre part. Ces valeurs sont confrontées aux valeurs des niveaux ajustées avec les paramètres de la dernière itération du code RCG. Cette figure montre en effet que même si l'on corrige

les paramètres d'énergie par les SF, on ne peut pas effectuer une identification directe entre niveaux estimés et expérimentaux.

Généralement, les facteurs d'échelle (SF) estimés sont issus des spectres voisins soit du même élément (Nd III et Nd V) soit d'un ion différent de lanthanide comme le cérium (Ce) ou le paraséodyme (Pr). Dans ce travail, pour la plupart, nous avons utilisé les valeurs des paramètres ajustés dans l'étude paramétrique [13]. Pour interpréter les niveaux de la configuration  $5p^54f^35d$ , nous avons utilisé, d'une part, les résultats établis dans le cadre de l'étude du  $Ce^{3+}$  [15] et ceux obtenus dans la dernière étude sur  $Nd^{4+}$  [20].

### 3.3.1 Niveaux d'énergie de la configuration $5p^54f^35d$ et raies classées

Comme indiqué dans le chapitre 2, la recherche des niveaux d'énergie est basée sur le principe de combinaison de Ritz, elle se fait dans ce cas entre la configuration connue  $5p^64f^3$  et la configuration recherchée  $5p^54f^35d$ . Nous rappelons que deux types de logiciels ont été de grande utilité à cette recherche, Recher et Iden. Le premier est utile dans la recherche des premiers niveaux puisqu'il permet de guider la recherche en choisissant le domaine énergétique et spectral, le nombre de transitions, le moment cinétique. Quant au deuxième, qui permet de visualiser un nombre de données important à la fois, est utile quand la recherche est avancée.

Cette recherche a été entamée en cherchant à identifier les raies intenses avec les raies prédites théoriquement par les codes Cowan avec des probabilités de transition (gA) élevées. Une fois que les niveaux d'énergie sont déterminés et les raies impliquées sont classées, ils sont optimisés à l'aide du logiciel LOPT en minimisant la différence entre les nombres d'onde observés des raies et ceux de Ritz entre les valeurs des niveaux des deux configurations  $5p^54f^35d$  et  $5p^64f^3$ . Cependant, les niveaux de la configuration  $5p^64f^3$  ont été fixés à leurs valeurs publiés dans [13].

Dans le tableau 3.1, nous présentons les valeurs optimisées des 125 niveaux identifiés des configurations  $5p^54f^35d$  et  $5p^54f^36s$  en spécifiant pour chaque niveau l'incertitude, le nombre quantique J, et le nombre de transitions vers les niveaux de la parité inverse impliqués dans sa détermination. Les raies classées du faisceau  $5p^54f^35d - 5p^64f^3$  ont été reportées dans l'annexe B avec leurs incertitudes, les gA, les facteurs d'annulation CF (définis dans l'équation 14.107 page 432 dans [21]) et les niveaux des deux parités.

Table 3.1 – Niveaux d'énergie de la configuration  $5p^54f^35d$  de  $Nd^{3+}$ . Pour chaque niveau sont donnés : J, le moment angulaire total ;  $E_{exp}$ , la valeur de l'énergie expérimentale et son incertitude (en  $cm^{-1}$ ) ; N, le nombre de transitions impliquées dans sa détermination ;  $E_{calc}$ , la valeur d'énergie calculée à partir de l'ajustement paramétrique, et  $\Delta E = E_{exp} - E_{calc}$  (en  $cm^{-1}$ ) ;  $g_L$ , le facteur de Landé calculé. La composante LS principale de la fonction d'onde et son pourcentage sont issus des codes Cowan [22]. Deux niveaux identiques se distinguent par un indice b pour le niveau d'énergie supérieur. Les niveaux marqués d'un (\*) appartiennent à la configuration  $5p^54f^36s$ . Deux niveaux de  $5p^54f^36s$ .

J	$E_{exp}(cm^{-1})$	$Unc.(s^{-1})$	N	$E_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	$g_L$	1stLscomp	Perc(%)
6.5	182 592.7	2.2	4	182 292	301	1.107	(4I) 6Ga	13
6.5	183 162.8	1.3	2	183 382	-219	1.112	(4I) 4Hf	8
4.5	183 587.9	2.0	3	183 626	-38	1.048	(4I) 2H	15
6.5	183 764.4	2.0	3	183 594	171	1.209	(4F) 6Ha	14
6.5	184 137.8	1.2	3	183 948	190	1.164	(4I) 6Ga b	9
5.5	188 563.0	1.4	2	188 514	49	1.049	(4F) 6I	11
5.5	188 579.7	1.7	3	189 026	-447	1.136	(4G) 6Hb	9
3.5	189 098.9	1.8	3	189 028	71	1.153	(2H) 4G2	5
4.5	189 180.3	0.9	4	$188 \ 956$	224	1.120	$(4I)^{'}4Gd$	8
7.5	189729.0	2.4	2	$189\ 674$	55	1.114	(4F) 6I	14
5.5	$189\ 995.5$	3.0	2	$190 \ 098$	-103	1.311	(4F) 6F	17
4.5	$190\ 110.2$	1.7	4	$190 \ 325$	-215	1.202	(4F) 6F	6
5.5	$190\ 471.1$	4.0	2	$190 \ 307$	164	1.130	(4G) 6Gb	7
8.5	$191\ 421.6$	1.7	1	$191\ 683$	-261	1.135	(4I) 4Lc	13
5.5	$191\ 690.1$	3.0	3	$191\ 573$	117	1.047	(4I) 6Lb	6
5.5	$192\ 464.3$	1.9	1	$192\ 118$	347	1.101	(4I) 4Gd	7
5.5	$192\ 541.7$	1.9	5	$192\ 557$	-15	1.034	(4I) 6Lb b	7
7.5	$193\ 028.4$	1.8	1	$192\ 962$	67	1.101	(2H) 4L2	14
6.5	$193\ 349.2$	2.3	3	$193 \ 118$	231	1.087	(2K) 4La	5
6.5	193 876.8	1.9	3	$193\ 564$	313	1.158	$(2H) \ 4H2$	5
5.5	195 890.1	3.0	2	$196\ 173$	-283	1.104	(2H) $2H2$	4
6.5	196705.6	1.5	3	$197\ 207$	-501	1.177	(4G) 6G	12
6.5	$200\ 173.3$	1.0	5	$200\ 154$	20	1.150	(4G) 6Gb	6
7.5	$201\ 480.7$	2.4	2	$202\ 075$	-594	1.118	(4F) 6Hb	11
5.5	$201\ 621.4$	1.5	2	201 782	-160	1.125	(4F) 4Gd	4
6.5	$201\ 674.3$	1.1	4	$201 \ 813$	-138	1.066	(4G) 4Ka	8
8.5	205 845.6	2.0	2	205 655	191	1.095	(4G) 4Kb	11
8.5	$206\ 235.2$	2.0	1	$206\ 309$	-74	1.061	(2L) 4L	13
7.5	$208\ 806.7$	2.1	1	$208\ 523$	284	1.033	(4I) 4La	14
6.5	$213\ 434.6$	6.0	2	$213\ 540$	-105	1.014	(4I) 4Kb	4
6.5	$216\ 025.3$	1.6	2	$216\ 180$	-155	1.012	(2K) 4L	7
9.5	$219\ 643.5$	1.7	1	219 834	-190	1.099	(4I) 2M	18
9.5	$220\ 514.9$	1.8	1	$220\ 460$	55	1.047	(2L) 4Ma	28
8.5	$220\ 933.1$	2.2	3	$220\ 327$	607	1.081	(4I) 4Ka	7
8.5	$221\ 559.6$	2.0	1	$221\ 375$	185	1.069	(4I) 4Ka b	5
5.5	$222\ 663.7$	1.9	2	$222\ 599$	65			4
5.5		4.0	4	$223\ 892$			` /	5
6.5	$224\ 253.6$	1.5	3	$224\ 447$			. , , , ,	7
7.5	$224\ 288.2$	3.0	3	$224\ 654$			` '	8
7.5	224 949.2	3.0	3	$225\ 273$		1.021	(2H) $2L1$	9
6.5	225 925.5	2.0	4	$226\ 088$		1.079	` '	7
4.5	$226\ 942.2$	2.0	2	226 950			` /	4
6.5	$227\ 076.0$	3.0	4	226 737			· /	4
6.5	$227\ 462.5$	1.7	5	$227\ 497$	-34	1.076	(2L) 4H	12

Table 3.1 - suite

6.5 229 397.5 1.3 5 229 205 193 1.073 (2K) 4Hb 8.5 230 894.7 2.0 2 230 591 304 1.011 (2L) 2Md 7.5 231 120.8 4.0 3 231 318 -197 1.028 (2L) 4M 7.5 231 793.5 3.0 4 231 963 -170 1.065 (2G) 2K2 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 8.5 232 398.4 1.3 4 231 803 235 1.062 (2G) 4G1 8.5 232 396.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 594.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 233 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Ka 8.5 235 364. 3.0 4 233 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 235 635.5 5.0 2 236 653 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 237 868.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2L) 4K 8.5 238 430.3 1.7 3 237 661 470 1.070 (4G) 4Hb 8.5 239 356.2 3.0 5 238 891 437 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 352.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 366.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Kd 6.5 239 378.1 3.0 4 239 3965 75 1.040 (2L) 2Ke 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4H) 4Ka 8.5 239 366.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 8.5 242 798.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 3 243 089 -111 (14) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 3 243 089 -121 1.010 (2L) 2Ke 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 4Ka 8.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 4Ka 8.5 242 788.0 3.0 4 242 245 88 91 1.001 (2L) 2Ke 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 4Ka 8.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 4Ka 8.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 2Ke 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.001 (2L) 2Ke 6.5 243 332.1 2.5 2 243 309 -47 1.001 (2L) 2Ke 6.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2L) 4Kb 6.5 247 784.7 2.9 1 247 589 -48 1.079 (4H) 4Kb 8.5 247 788.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4H) 4Kb	J	$E_{exp}(cm^{-1})$	$Unc.(s^{-1})$	N	$E_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	$g_L$	1stLscomp	Perc(%)
8.5 228 554.3 2.3 2 228 538 16 1.033 (2L) 2Lf 6.5 229 397.5 1.3 5 229 205 193 1.073 (2K) 4Hb 8.5 230 894.7 2.0 2 230 591 304 1.011 (2L) 2Md 7.5 231 120.8 4.0 3 231 318 -197 1.028 (2L) 4M 7.5 231 793.5 3.0 4 231 963 -170 1.065 (2G) 2K2 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 5.5 232 396.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Hc 7.5 232 296.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 246.2 1.5 3 232 554 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 245 84.5 2.4 3 233 805 19 1.046 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 233 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 232 824.5 2.4 3 233 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 235 966.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2H 4K 8.5 235 396.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hc 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.070 (4G) 4Hb 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.070 (4G) 4Hb 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.070 (4G) 4Hb 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.070 (4G) 4Hb 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4K 8.5 239 560.1 1.7 3 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4K 8.5 239 560.1 1.7 3 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4K 8.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 243 088 -212 1.010 (2L) 2Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 244 288 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 244 288 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 244 288 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 244 288 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 279.2 2.3 3 244 288 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -212 1.010 (2L) 2Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -212 1.010 (2L) 2Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -212 1	5.5	227 724.6	1.8	6	227 666	59	1.053	(2L) 2Ha	7
6.5 229 397.5								` '	10
8.5 230 894.7 2.0 2 230 591 304 1.011 (2L) 2Md 7.5 231 120.8 4.0 3 231 318 -197 1.028 (2L) 4M 7.5 231 120.8 4.0 3 231 963 -170 1.065 (2G) 2K2 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 5.5 232 038.4 1.3 4 231 803 235 1.062 (2G) 4G1 8.5 232 96.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 966.4 3.0 4 233 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 6.5 238 450.9 1.8 3 238 46 623 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 904.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 8.5 239 560.1 7 3 239 400 266 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 785.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2 8.5 239 660.0 1.7 3 239 940 266 1.054 (2K) 2Ma 8.5 239 560.7 5.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 660.0 1.7 3 239 940 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2 8.5 242 798.2 3.3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 243 88 -40 1.061 (2L) 2Kc 8.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.002 (2T) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 538 -40 0.998 (4H) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 538 -40 0.998 (4H) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 538 -40 0.998 (4H) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 538 -40 0.998 (4H) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 242 538 -40 0.998 (4H) 4Ka 8.5 242 798.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Kc 8.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4L) 4Ga 8.5 242 798.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Kc 8.5 242 788.0 3.0 4 242 788 95 1.095 (2I) 2Kc 8.5 247 784.7 2.9 1 247 589 216 1.138 (4H) 4Hc 8.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4H) 4Kb								` '	6
7.5 231 120.8 4.0 3 231 318 -197 1.028 (2L) 4M 7.5 231 793.5 3.0 4 231 963 -170 1.065 (2G) 2K2 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 8.5 232 396.0 1.7 2 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 396.0 1.7 2 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 8.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Ka 8.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 856.8 1.7 4 238 327 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 237 856.8 1.7 4 238 327 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 8.5 239 904.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 378.1 3.0 4 238 891 437 1.037 (2L) 4L 8.5 239 356.2 3.0 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 8.5 239 356.2 3.0 5 238 9748 -392 1.047 (4G) 4Ha (8) 9.5 239 578.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 6.5 241 974.8 3.0 5 241 192 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 798.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ke 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 243 575.6 2.3 2 244 288 91 1.004 (2L) 2Ke 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 788.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 243 575.6 2.3 2 243 889 86 1.071 (2L) 4Ka 6.5 243 575.6 2.3 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Ke 6.5 244 584.4 2.9 1 247 589 95 1.095 (2I) 2Ke 6.5 247 788.7 2.2 4 245 889 95 1.095 (2I) 2Ke 6.5 247 788.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	13
7.5 231 793.5 3.0 4 231 963 -170 1.065 (2G) 2K2 8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma 8.5 232 384.4 1.3 4 231 803 235 1.062 (2G) 4G1 8.5 232 396.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 135.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Wa 5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 904.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (8) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Wa 1.5 239 351.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Wa 1.5 239 37 78.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 241 974.8 3.0 5 241 279.2 2.3 3 242 248 31 1.031 (2L) 2Wa 1.04 (2H) 4Ka 1.5 241 974.8 3.0 5 241 279.2 2.3 3 242 248 31 1.004 (2L) 2Ka 1.5 242 789.0 2.3 242 248 31 1.004 (2L) 2Ka 1.5 242 789.0 2.2 243 889 86 1.071 (2L) 2Ka 1.5 242 789.0 2.2 2.3 3 243 089 2.2 2.1 2.1 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2								` '	9
8.5 231 845.6 5.0 2 231 927 -81 1.035 (2K) 2Ma   5.5 232 038.4 1.3 4 231 803 235 1.062 (2G) 4G1   8.5 232 396.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka   6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc   7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1   6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2   6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc   9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md   5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K   8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na   5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb   8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb   8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb   8.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K   6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb   5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2   6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L   4.5 239 356.2 3.0 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L   4.5 239 352.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na   6.5 239 78.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2   6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke   6.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -21 1.000 (2L) 4Ka   6.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -21 1.000 (2L) 2Kc   6.5 243 575.6 2.3 2 241 192 2 53 1.062 (2L) 4Ka   6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.071 (4I) 4Hc   6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Hc   6.5 247 798.7 2.2								` '	10
5.5 232 038.4 1.3 4 231 803 235 1.062 (2G) 4G1 8.5 232 396.0 1.7 2 2232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (21) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 8.5 235 650.3 5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 238 430.3 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 6.5 238 37.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 6.5 239 352.7 9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 6.5 239 352.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 6.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 6.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 6.5 242 79.2 2.3 3 243 898 86 1.071 (2I) 2Ke 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.03 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.00 (2L) 2Ke 6.5 243 357.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2L) 4Ka 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 247 764.8 2.4 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 243 357.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc 6.5 243 357.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kd								, ,	18
8.5 232 396.0 1.7 2 232 128 268 1.087 (4G) 4Ka 6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 366.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 379.9 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -332 1.047 (4G) 4Ha (8) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 1.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 1.5 239 781.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2 6.5 247 4040.4 2.3 3 239 905 75 1.040 (2L) 2Kc 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4H2 6.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Ka 6.5 242 799.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.002 (2G) 4H2 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.003 (4D) 4Ga 6.5 242 758.0 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I)								` '	4
6.5 232 406.2 1.5 3 232 524 -118 1.112 (4G) 4Hc 7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 8.5 235 332.7 3.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Hb 8.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 340.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (8) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2 6.5 247 794.8 3.0 5 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 6.5 247 794.8 3.0 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4Hf 5.5 242 796.2 1.9 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 899 86 1.071 (2L) 4Ka 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2L) 4Ka 6.5 244 788.4 2.9 2 124 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 798.7 2.2								` '	11
7.5 232 504.8 1.5 2 232 683 -179 1.108 (2G) 2K1 6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 30.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 5.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4H2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4H2 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 5.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 79.2 2.3 3 243 088 -212 1.001 (2L) 2Ka 6.5 242 79.2 2.3 3 243 088 -212 1.001 (2L) 2Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.001 (2L) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 22 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc 6.5 247 744.8 2.9 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.8 2.9 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.8 2.9 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 784.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` /	9
6.5 232 824.5 2.4 3 232 805 19 1.046 (2G) 2K2 6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 330.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 8.5 238 90.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 904.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 78.8 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 79.2 2.3 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 632.1 2.5 2 243 639 -47 1.091 (2L) 2Kc 6.5 243 33.1 2.5 2 243 379 -47 1.091 (2L) 2Kc 6.5 243 33.1 2.5 2 243 379 -47 1.091 (2L) 2Ka 7.5 244 383.4 3.0 2 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 8.5 242 779.2 2.3 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 632.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2L) 2Kc 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 244 383.4 3.0 2 242 248 89 61 0.071 (2L) 2Ka 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.8 2.9 1 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.8 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.5 247 788.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 244 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 244 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.6 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -8								\ /	7
6.5 233 830.6 3.0 3 233 781 49 1.135 (4G) 4Hc b 9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 238 430.3 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 412 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 412 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 6.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 6.5 242 796.2 1.9 3 243 088 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 575.6 2.3 24 248 31 1.061 (2L) 4Ka 6.5 242 786.2 1.9 3 243 088 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 7.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 589 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 788.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb								` '	5
9.5 234 594.7 2.0 1 234 688 -93 1.031 (2L) 2Md 5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 5.5 235 332.7 1.5 3 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 3094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 3778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 244 2538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 243 764.8 2.4 24 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.5 247 744.4 2.9 1 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.5 247 744.4 2.9 1 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 8.5 247 798.7 2.2								` '	9
5.5 235 156.4 3.0 3 235 158 -2 1.012 (2I) 4K 8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 1.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 640.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 224 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Kc 6.5 243 353.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 243 357.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Kd 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Kd 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Kc 6.5 247 774.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb 6.5 247 774.7 4.2 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 774.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 779.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb								` '	19
8.5 235 332.7 1.5 3 235 217 116 0.990 (2L) 4Na 1.5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb 8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb 8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2L) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 8.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2L) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4t) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2L) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4t) 4lf 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2L) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 244 389 86 1.071 (2L) 4Kb 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2L) 2Kc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4t) 4Hc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4t) 4Hc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4t) 4Hc 6.5 247 748.7 2.2								, ,	7
5.5 235 966.4 3.0 4 235 894 73 1.056 (2K) 4Hb  8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb  8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka  6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K  6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb  5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2  7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd  6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L  4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s)  9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na  8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc  7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2  6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke  7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b  6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka  4.5 242 79.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka  5.5 242 279.2 2.3 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka  7.5 243 032.1 2.5 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If  5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga  6.5 243 375.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc  6.5 243 375.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc  6.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc b  8.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` /	23
8.5 236 503.5 5.0 2 236 503 1 0.997 (2L) 4Mb  8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka  6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K  6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb  5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2  7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd  6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L  4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s)  9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na  8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc  7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2  6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke  7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b  6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka  4.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka  5.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka  5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga  6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka  7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc  6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Kd  6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc  6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	6
8.5 237 679.7 3.0 3 237 623 57 1.056 (2K) 4Ka 6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 0778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 412 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 412 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc b 8.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	11
6.5 237 856.8 1.7 4 238 372 -515 0.996 (2I) 4K 6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 412 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 243 3575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc 6.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	13
6.5 238 430.3 1.7 3 237 961 470 1.070 (4G) 4Hb 5.5 238 709.0 1.8 3 238 446 263 1.073 (2G) 2H2 7.5 239 094.8 2.1 1 239 129 -34 1.074 (2K) 2Kd 6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 243 375.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 2Kc 6.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	8
5.5       238 709.0       1.8       3       238 446       263       1.073       (2G) 2H2         7.5       239 094.8       2.1       1       239 129       -34       1.074       (2K) 2Kd         6.5       239 327.9       1.9       5       238 891       437       1.037       (2L) 4L         4.5       239 356.2       3.0       5       239 748       -392       1.047       (4G) 4Ha (s)         9.5       239 521.7       2.1       1       240 122       -600       1.025       (2L) 4Na         8.5       239 666.0       1.7       3       239 400       266       1.054       (2K) 2Mc         7.5       239 778.1       3.0       4       239 794       -16       1.114       (2G) 4I2         6.5       240 040.4       2.3       3       239 965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4K								` '	6
7.5       239 094.8       2.1       1       239 129       -34       1.074       (2K) 2Kd         6.5       239 327.9       1.9       5       238 891       437       1.037       (2L) 4L         4.5       239 356.2       3.0       5       239 748       -392       1.047       (4G) 4Ha (s)         9.5       239 521.7       2.1       1       240 122       -600       1.025       (2L) 4Na         8.5       239 666.0       1.7       3       239 400       266       1.054       (2K) 2Mc         7.5       239 778.1       3.0       4       239 794       -16       1.114       (2G) 4I2         6.5       240 040.4       2.3       3       239 965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061       (2L) 4Ka								` '	6
6.5 239 327.9 1.9 5 238 891 437 1.037 (2L) 4L 4.5 239 356.2 3.0 5 239 748 -392 1.047 (4G) 4Ha (s) 9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc b 8.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	6
4.5       239       356.2       3.0       5       239       748       -392       1.047       (4G) 4Ha (s)         9.5       239       521.7       2.1       1       240       122       -600       1.025       (2L) 4Na       :         8.5       239       666.0       1.7       3       239       400       266       1.054       (2K) 2Mc         7.5       239       778.1       3.0       4       239       794       -16       1.114       (2G) 4I2         6.5       240       040.4       2.3       3       239       965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240       670.5       1.5       3       240       786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241       212.6       4.0       2       241       149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241       974.8       3.0       5       241       922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242       279.2       2.3       3       242       248       31       1.061       (2L) 4Ka         5.5       242       758.0								` '	7
9.5 239 521.7 2.1 1 240 122 -600 1.025 (2L) 4Na 8.5 239 666.0 1.7 3 239 400 266 1.054 (2K) 2Mc 7.5 239 778.1 3.0 4 239 794 -16 1.114 (2G) 4I2 6.5 240 040.4 2.3 3 239 965 75 1.040 (2I) 2Ke 7.5 240 670.5 1.5 3 240 786 -115 1.080 (2G) 4I2 b 6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc 6.5 245 704.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	5
8.5       239 666.0       1.7       3       239 400       266       1.054       (2K) 2Mc         7.5       239 778.1       3.0       4       239 794       -16       1.114       (2G) 4I2         6.5       240 040.4       2.3       3       239 965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061       (2L) 4Ka         5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998       (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103       (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc								` ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' '	33
7.5       239 778.1       3.0       4       239 794       -16       1.114       (2G) 4I2         6.5       240 040.4       2.3       3       239 965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061       (2L) 4Ka         5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998       (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103       (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071       (2I) 4Hb								` '	14
6.5       240 040.4       2.3       3       239 965       75       1.040       (2I) 2Ke         7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061       (2L) 4Ka         5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998       (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103       (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071       (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95       1.095       (2I) 2Kc b								` '	7
7.5       240 670.5       1.5       3       240 786       -115       1.080       (2G) 4I2 b         6.5       241 212.6       4.0       2       241 149       64       0.991       (4I) 4Ka         4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022       (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061       (2L) 4Ka         5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998       (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103       (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071       (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95       1.095       (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72       1.073       (4I) 4Kd								` /	5
6.5 241 212.6 4.0 2 241 149 64 0.991 (4I) 4Ka 4.5 241 974.8 3.0 5 241 922 53 1.022 (2I) 4Gb 8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc b 8.5 245 704.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	11
4.5       241 974.8       3.0       5       241 922       53       1.022 (2I) 4Gb         8.5       242 279.2       2.3       3       242 248       31       1.061 (2L) 4Ka         5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998 (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103 (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212 1.010 (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47 1.091 (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86 1.071 (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95 1.095 (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72 1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216 1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	11
8.5 242 279.2 2.3 3 242 248 31 1.061 (2L) 4Ka 5.5 242 534.5 1.9 2 242 538 -4 0.998 (4I) 4If 5.5 242 758.0 3.0 4 242 725 33 1.103 (4D) 4Ga 6.5 242 796.2 1.9 3 243 008 -212 1.010 (2L) 2Ka 7.5 243 032.1 2.5 2 243 079 -47 1.091 (2I) 2Kc 6.5 243 575.6 2.3 2 243 489 86 1.071 (2I) 4Hb 7.5 244 383.4 3.0 2 244 288 95 1.095 (2I) 2Kc b 8.5 245 704.8 2.4 2 245 777 -72 1.073 (4I) 4Kd 6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	3
5.5       242 534.5       1.9       2       242 538       -4       0.998 (4I) 4If         5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103 (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010 (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091 (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071 (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95       1.095 (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72       1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216       1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81       1.079 (4I) 4Kb *								` /	11
5.5       242 758.0       3.0       4       242 725       33       1.103       (4D) 4Ga         6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071       (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95       1.095       (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72       1.073       (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216       1.138       (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81       1.079       (4I) 4Kb *								` '	8
6.5       242 796.2       1.9       3       243 008       -212       1.010       (2L) 2Ka         7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47       1.091       (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86       1.071       (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95       1.095       (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72       1.073       (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216       1.138       (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81       1.079       (4I) 4Kb *								` '	4
7.5       243 032.1       2.5       2       243 079       -47 1.091 (2I) 2Kc         6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86 1.071 (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95 1.095 (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72 1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216 1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81 1.079 (4I) 4Kb *								· /	6
6.5       243 575.6       2.3       2       243 489       86 1.071 (2I) 4Hb         7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95 1.095 (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72 1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216 1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81 1.079 (4I) 4Kb *								, ,	9
7.5       244 383.4       3.0       2       244 288       95 1.095 (2I) 2Kc b         8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72 1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216 1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81 1.079 (4I) 4Kb *								, ,	3
8.5       245 704.8       2.4       2       245 777       -72 1.073 (4I) 4Kd         6.5       247 744.4       2.9       1       247 529       216 1.138 (4I) 4Hc         6.5       247 798.7       2.2       4       247 880       -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	7
6.5 247 744.4 2.9 1 247 529 216 1.138 (4I) 4Hc 6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	17
6.5 247 798.7 2.2 4 247 880 -81 1.079 (4I) 4Kb *								` '	12
								` '	9
- J.J. 2JD JUO.J Z.Z Z ZDD 419 - 149 - LU44 - LZF 1-411	5.5	253 568.5	2.2	2	253 419	149	1.044	(2F) 4I1	6
								` '	13

Table 3.1 – suite

J	$E_{exp}(cm^{-1})$	$Unc.(s^{-1})$	N	$E_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	$g_L$	1stLscomp	Perc(%)
4.5	260 470.3	4.0	3	260 153	318	1.051	(2G) 4H2	5
7.5	260 809.0	3.0	1	$260\ 684$	125	0.946	(2K) 2Ld	26
6.5	$261\ 522.8$	3.0	3	$261\ 161$	362	0.998	(2K) 2Ke	16
3.5	$261\ 585.0$	2.4	2	$261\ 182$	403	1.018	(4G) 4Ge	8
7.5	$262\ 050.0$	3.0	1	$262\ 001$	49	1.060	(2K) 2Ke	29
8.5	$262\ 377.5$	2.9	1	$262\ 762$	-384	1.050	(2K) 2Ld	37
3.5	$262\ 535.2$	3.0	2	262780	-245	1.114	(4G) 4Ff	11
5.5	$262\ 910.4$	1.9	3	$263\ 251$	-341	1.176	(4G) 4Ge	14
6.5	$263\ 107.0$	3.0	1	$262\ 892$	215	1.190	(4G) 4Hd	26
5.5	$263\ 215.7$	4.0	2	263730	-515	1.025	(2K) 2If	18
4.5	$264\ 511.1$	3.0	3	$264\ 464$	47	1.225	(4G) 4Fc	16
3.5	$264\ 862.0$	3.0	1	$265 \ 132$	-270	1.081	(2D) 2F1	13
3.5	$271\ 108.5$	2.3	2	$271\ 172$	-64	1.160	(4D) 4Fe	6
7.5	$271\ 194.2$	2.1	2	270 940	255	1.015	(2L) $2Le$	16
5.5	$271\ 396.5$	2.9	1	$271\ 013$	383	1.049	(2I) 2Ie	11
4.5	$272\ 387.5$	2.2	3	272741	-354	1.000	(2I) 2Hf	26
8.5	$272\ 514.9$	5.0	2	$272\ 680$	-165	0.991	(2L) 2Me	22
3.5	$272\ 617.7$	5.0	2	$272\ 664$	-46	1.293	(4D) 4Df	11
8.5	$272\ 626.1$	2.1	2	$272\ 536$	90	1.017	(2L) $2Le$	20
6.5	272 899.7	2.2	2	$273\ 050$	-150	0.984	(2I) 2Kd	15
7.5	272 938.4	2.4	2	272761	178	1.062	(2I) 2Kd	34
9.5	$273\ 532.0$	3.0	1	273 873	-341	1.048	(2L) 2Md b	36
5.5	$273\ 678.6$	2.1	2	$274\ 160$	-481	1.061	(2I) 2Hf	21
4.5	273770.7	3.0	2	273 831	-60	1.261	(4D) 4Fe	20
6.5	$273\ 912.9$	2.4	2	273 961	-48	1.090	(2I) 2Ie	16
2.5	$276\ 425.4$	2.9	1	$276 \ 146$	279	0.991	(2D) 2F2	18
5.5	$277 \ 312.8$	3.0	3	$277\ 076$	237	1.059	(2H) 2H1	12
4.5	$277\ 426.8$	3.0	2	$277\ 150$	277	0.988	(2H) 2H1	8
7.5	$277\ 550.8$	3.0	2	$277 \ 201$	350	1.033	$(2L) \ 4L *$	14
2.5	277827.9	2.1	2	$277\ 542$	286	1.061	(2D) 2D2	10
5.5	$278\ 270.7$	5.0	3	$278\ 374$	-104	1.027	(2H) 2I1 b	8
6.5	$278\ 497.2$	3.0	2	$278 \ 382$	115	1.054	(2H) 2I1 b	22
4.5	$278\ 631.0$	3.0	1	$278\ 635$	-4	1.050	(2H) 2G1	12
1.5	$283\ 605.0$	3.0	1	$283\ 321$	284	0.968	(2F) 2D1	17
2.5	$284\ 327.7$	3.0	1	$284\ 464$	-137	1.184	(2F) 2D1	19
4.5	$284\ 421.0$	3.0	1	$284\ 453$	-32	1.113	(2F) 2G1	20
4.5	$292\ 989.0$	3.0	1	$293\ 011$	-22	1.098	(2G) 2G2	14

### 3.4 Calculs paramétriques

Pour les configurations de parité impaire comprenant la configuration de l'état fondamental  $5p^64f^3$ , les calculs paramétriques ont conduit aux mêmes valeurs des paramètres que dans [13]. Quant à la parité paire, la diagonalisation de la matrice hamiltonienne des quatre configurations implique une taille importante allant jusqu'à  $453 \times 453$ , correspondant à J = 7/2. Le tableau 3.2 représente l'ensemble des paramètres d'énergie à la dernière itération du code RCE fitant les 125 niveaux identifiés dans ce travail et les 121 niveaux de  $5p^64f^25d$  et  $5p^64f^26s$  déterminés précédemment dans [13].

Dans ce tableau, on a représenté aussi les valeurs des paramètres ajustés ainsi que les incertitudes liées à l'ajustement. Les valeurs HFR des paramètres et les valeurs SF correspondantes sont reportées à des fins de comparaison. Concernant les énergies moyennes  $(E_{Av})$  des configurations, la différence entre les valeurs ajustée et HFR est indiquée dans la colonne SF. Un nombre de 92 paramètres ont été impliqués comprennent les paramètres de Slater  $R^k$  pour les interactions des configurations au premier ordre (CI), les paramètres effectifs pour les perturbations du second ordre provenant des configurations lointaines, tels que  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et les paramètres  $F^1(fd)$ ,  $G^2(fd)$ ,  $G^4(fd)$  pour les électrons non équivalents.

Parmi l'ensemble des paramètres, seuls 5 ont été laissés totalement libres : les énergies moyennes  $(E_{av})$  des trois configurations  $5p^64f^25d$ ,  $5p^64f^26s$  et  $5p^54f^35d$ , le paramètre spinorbite de la sous-couche 5p, et enfin l'intégrale de Slater d'échange  $G^1(5p,5d)$ . Tous les paramètres effectifs, à l'exception de  $\beta$  et  $\gamma$ , ont été fixés à leurs valeurs ajustées de la précédente étude Nd IV [13]. C'est également le cas du paramètre d'échange  $G^3(fs)$ . Par ailleurs, des contraintes ont été appliquées à d'autres paramètres, comme indiqué dans le tableau 3.2, en les reliant, au fur et à mesure de l'ajustement, par les rapports notés  $r_i$ .

La structure des transitions révèle deux faisceaux de fortes intensités centrés en 415 et 480 Å respectivement. Elle est semblable à celle du faisceau  $5p^64f^2 - 5p^54f^25d$  du spectre de Nd V [20]. Pour fiter l'écart entre les centres des faisceaux, le paramètre d'échange  $G^1$  est crucial. En effet, le calcul montre que cet écart est sensible à la valeur de  $G^1$ . Sur la figure 3.4, on représente les probabilités de transition pour deux valeurs des facteurs d'échelle correspondant à ce paramètre, soit 67 et 80 %.

Les faisceaux de transitions  $5p^54f^35d$ - $5p^64f^3$  reflète une structure  $5p^6$   $^1S$ - $5p^55d$   $^1P$  et  $5p^6$   $^1S$ - $5p^55d$   $^3P$  et  $^3D$  en présence de trois électrons spectateurs de la sous-couche 4f. Le terme  $^1P$  se situe au-dessus des autres termes de la configuration  $5p^55d$  en raison de la grande valeur de l'intégrale de Slater d'échange  $G^1(5p,5d)$  et génère le faisceau de transitions de la partie supérieure de la configuration  $5p^54f^35d$ , localisée autour de la longueur d'onde 415 Å. Une petite quantité des mélanges  $^1P_1$  -  $^3P_1$  et  $^1P_1$  -  $^3D_1$  génère les transitions de la partie inférieure de  $5p^54f^35d$  localisées autour de 480 Å.

Dans Iden, des alignements avec plusieurs (trois à six) transitions auteur de 480 Å ont été observés pour des énergies comprises entre 180 000 et 235 000  $cm^{1}$ , partie inférieure de la

configuration, alors que les raies autour de 415 Å montrent souvent des alignements avec deux transitions au plus, ce qui constitue la partie supérieure de la configuration.

On peut remarquer que les valeurs ajustées de  $E_{av}$  sont assez différentes de leurs valeurs HFR (30 000  $cm^{1}$ ). C'est souvent le cas des ions lanthanides. Comme discuté dans [17], ces écarts sont probablement dus à une sous-estimation de la polarisation du cœur par les électrons externes dans les calculs HFR.

Tous les paramètres des interactions des configurations (CI) sont liés par le même rapport à leurs valeurs HFR. La valeur finale de SF qui est de 0,72 est supérieure à la valeur 0,634 déterminée dans [13], mais identique à celle trouvée dans Nd V [20]. La valeur actuelle est plus fiable puisque l'ajustement incluait des niveaux d'énergie expérimentaux de  $5p^54f^35d$  inconnus auparavant. En ce qui concerne les paramètres liés à la configuration inconnue  $5p^54f^36s$ , seulement deux niveaux expérimentaux, leurs valeurs ont été fixées en adoptant les facteurs d'échelle initiaux de la configuration  $5p^54f^35d$  à l'exception de  $G^3(fs)$  qui est adopté à partir de la configuration  $5p^64f^26s$ . Globalement, le nombre de paramètres libres est de 19 et la déviation quadratique moyenne de l'ajustement est de 184  $cm^1$ .

Les paramètres du tableau 3.2 ont été utilisés pour la dernière diagonalisation du code RCG conduisant aux énergies calculées  $(E_{calc})$ , aux facteurs de Landé  $(g_L)$  et aux premières composantes des niveaux en couplage LS reportés dans le tableau 3.1. Les valeurs des gA et CF résultantes sont présentées dans l'annexe B. Bien qu'il y est plusieurs valeurs de CF inférieures à 0,01, ce qui signifie qu'il y a des effets d'annulation importants [41], ils n'affectent pas la fiabilité de la détermination des niveaux d'énergie.

Table 3.2 - Paramètres ajustés et HFR (en cm<sup>-1</sup>) des configurations de parité paire de  $Nd^{3+}$ . Unc. (en cm<sup>-1</sup>) sont les incertitudes sur les paramètres. Les contraintes sur les paramètres sont désignées par f pour fixes ou par r pour laisser varier dans le même rapport. Pour la configuration inconnue  $5p^54f^36s$ , la colonne «Adop.» représente les valeurs des paramètres adoptées en suivant la configuration  $5p^54f^35d$ , sauf pour  $G^3(fs)$  qui est adopté de la configuration  $5p^64f^26s$ .

	$5p^64f^25d$				$5p^64f^26s$			
Param P	$P_{fit}$	Unc.	$P_{HFR}$	SF	$P_{fit}$	Unc.	$P_{HFR}$	SF
$E_{av}$	$90 \ 146$	106	55 887	$34\ 259$	$123\ 058$	52	$90\ 977$	$32\ 081$
$F^2(ff)r1$	$84\ 092$	183	109 950	0.765	$83\ 412$	181	110 707	0.753
$F^4(ff)r2$	$60\ 125$	624	$69\ 359$	0.867	$60\ 575$	629	69878	0.867
$F^6(ff)r3$	$40\ 495$	485	$50\ 007$	0.810	40795	488	$50\ 392$	0.810
$\alpha$	20	f			20	f		
eta r 4	-556	-96			-556	-96		
$\gamma r 5$	1291	115			1291	115		
$\zeta_f r6$	987	12	1052	0.938	993	12	1059	0.938
$\zeta_{5p}$								
$\zeta_{5d}r7$	1129	26	1146	0.985				
$F^2(fp)$								
$F^1(fd)$	758	f						
$F^2(fd)r8$	$23\ 442$	204	30 830	0.760				
$F^3(fd)$	149	f						
$F^4(fd)r9$	16745	435	$15\ 288$	1.095				
$F^2(pd)$								
$G^2(fp)$								
$G^4(fp)$								
$G^{1}(fd)r10$	11 626	112	13 343	0.871				
$G^2(fd)$	2012	f						
$G^{3}(fd)r11$	10 759	351	11 355	0.948				
$G^4(fd)$	1757	f						
$G^5(fd)r12$	6 868	337	8788	0.782				
$G^{1}(pd)r13$								
$G^{3}(pd)r13$								
$G^3(fs)$					2732	f	3365	0.812
$G^1(ps)$					J_	-	5550	
- (r · )								

Table 3.2 - suite

	$5p^54f^35d$				$5p^54f^36s$		
Param P	$P_{fit}$	Unc.	$P_{HFR}$	SF	Adop.	$P_{HFR}$	SF
$E_{av}$	$221\ 076$	22	$196\ 424$	$24\ 652$	$252\ 021$	$226\ 039$	25 982
$F^2(ff)r1$	80 394	175	$104\ 121$	0.772	80 848	104 997	0.770
$F^4(ff)r2$	$54\ 372$	565	$65\ 415$	0.831	$55\ 450$	$66\ 012$	0.840
$F^6(ff)r3$	$37\ 453$	448	$47\ 084$	0.795	$38\ 022$	$47\ 527$	0.800
$\alpha$	22	f			22		
$\beta r4$	-553	-96			-557		
$\gamma r 5$	1887	168			1817		
$\zeta_f r 6$	901	11	972	0.926	908	979	0.927
$\zeta_{5p}$	$17\ 360$	88	$17\ 350$	1.001	$17 \ 803$	$17 \ 803$	1.000
$\zeta_{5d}r7$	1028	24	1047	0.982			
$F^2(fp)$	$34\ 443$	570	51787	0.665	36682	$52\ 403$	0.700
$F^1(fd)$	758	f					
$F^2(fd)r8$	$22\ 110$	192	$30\ 248$	0.731			
$F^3(fd)$	149	f					
$F^4(fd)r9$	$17\ 247$	449	$15 \ 161$	1.138			
$F^2(pd)$	$40\ 350$	f	49 630	0.813			
$G^2(fp)$	22 829	f	$27\ 437$	0.832	22 939	$27\ 570$	0.832
$G^4(fp)$	15 873	f	$21\ 226$	0.748	16 018	$21\ 415$	0.748
$G^1(fd)r10$	$11\ 152$	108	$14\ 201$	0.785			
$G^2(fd)$	2012	f					
$G^{3}(fd)r11$	11 632	379	11 677	0.996			
$G^4(fd)$	1757	f					
$G^{5}(fd)r12$	7334	360	8956	0.819			
$G^1(pd)r13$	38 791	64	58080	0.668			
$G^{3}(pd)r13$	$28\ 455$	48	$36\ 257$	0.785			
$G^{3}(fs)$					2847	3506	0.812
$G^1(ps)$					6336	6336	1.000
<b>\</b>							

Table 3.2 – suite

Param $P_{CI}$	$P_{fit}$	Unc.	$P_{HFR}$	SF
	<i>J 66</i>		111 10	
$5p^64f^25d - 5p^64f^26s$				
$R^2(fd.fs)r14$	702	21	974	0.72
$R^3(fd.sf)r14$	2136	62	2962	0.72
$5p^64f^25d - 5p^54f^35d$				
$R^2(fp.ff)r14$	-13 651	-402	-18 934	0.72
$R^4(fp.ff)r14$	-7281	-214	-10 099	0.72
$R^2(pp.fp)r14$	$27\ 124$	-799	-37 622	0.72
$R^2(pd.fd)r14$	-19 289	-568	-26754	0.72
$R^4(pd.fd)r14$	-12 210	-360	-16 936	0.72
$R^1(pd.df)r14$	17 931	-528	-24 870	0.72
$R^3(pd.df)r14$	-12 494	-368	-17 330	0.72
$5p^64f^25d - 5p^54f^36s$				
$R^2(pd.fs)r14$	3799	112	5275	0.72
$R^1(pd.sf)r14$	1687	50	2342	0.72
$5p^64f^26s - 5p^54f^35d$				
R2(ps.fd)r14	4670	138	6481	0.72
R3(ps.df)r14	-1000	-29	-1384	0.72
$5p^64f^26s - 5p^54f^36s$				
R2(fp.ff)r14	-13 546	-399	-18 809	0.72
R4(fp.ff)r14	-7218	-213	-10 022	0.72
R2(pp.fp)r14	-27 204	-801	-37 774	0.72
$5p^54f^35d - 5p^54f^36s$				
R2(fd.fs)r14	109	3	152	0.72
R3(fd.sf)r14	1900	56	2639	0.72
R2(pd.ps)r14	-9178	-270	-12 744	0.72
R1(pd.sp)r14	-3414	-101	-4739	0.72

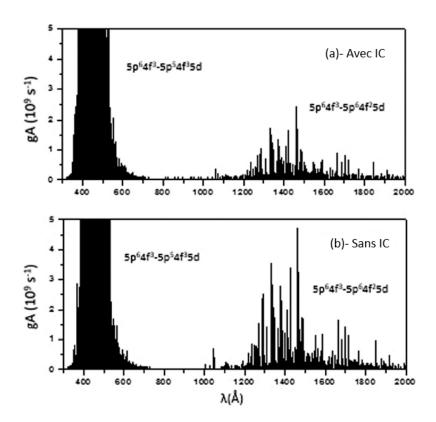


FIGURE 3.3 – Réduction des probabilités de transition du faisceau  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$  par l'interaction des configurations  $5p^64f^25d - 5p^54f^35d$  (avec et sans la prise en compte de la configuration  $5p^54f^35d$ ).

# 3.5 Réduction des probabilités de transition du faisceau $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$

Les figures 3.3 (a) et (b) représentent les valeurs de gA du faisceau de transitions  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$  calculées respectivement avec et sans les interactions des configurations  $5p^54f^35d - 5p^64f^25d$ . Elles illustrent une réduction des probabilités de transition d'un facteur environ deux pour le faisceau de transitions de résonance  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$ . Cette réduction était prévisible dans la précédente étude sur Nd IV [13] où l'énergie moyenne  $E_{av}$  de la configuration  $5p^54f^35d$  était estimée à 221 000  $cm^{-1}$ . Dans le présent travail, la valeur obtenue est très proche, elle est de 221 076  $cm^{-1}$ . Cependant, les nouvelles valeurs des paramètres ajustés, y compris les paramètres CI, issues de la connaissance précise des niveaux d'énergie dans la configuration  $5p^54f^35d$ , montrent une influence notable sur les valeurs gA calculées des raies de résonance.

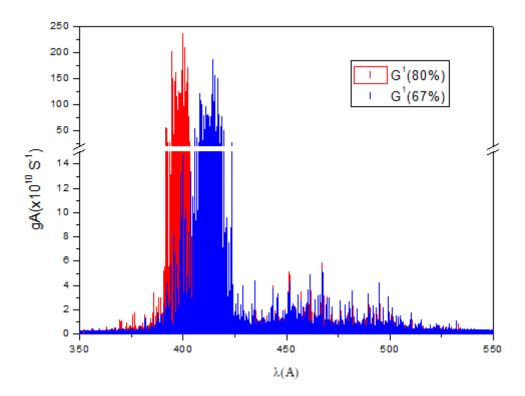


FIGURE 3.4 – Écart entre les faisceaux de transitions à 415 Å et 480 Å en fonction du paramètre  $G^1(5p,5d)$ .

La Figure 3.5 représente une comparaison entre les valeurs des gA calculées dans la présente étude et les valeurs obtenues précédemment dans [13, 16], et ce pour toutes les raies de résonance observées [13]. Les valeurs des gA actuelles montrent une réduction de 11 % en moyenne par rapport aux valeurs de [13] qui utilise la même base de configurations, alors que leurs rapports avec les valeurs calculées dans [16], qui utilise une base de configurations plus grande, sont en moyenne proche de 1. Cette comparaison confirme la fiabilité des valeurs des gA actuelles.

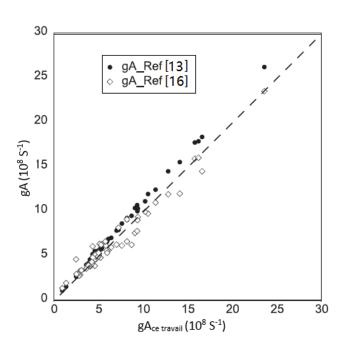


FIGURE 3.5 – Comparaison entre les gA du présent travail et celles des études précédentes [13, 16] des transitions  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$ .

### 3.6 Conclusion

Nous avons étendu l'analyse du spectre Nd IV en interprétant 313 raies spectrales dans la gamme 397-636 Å. Ceci a conduit à la détermination de 125 niveaux d'énergie auparavant inconnus appartenant en majorité à la configuration à cœur excité  $5p^54f^35d$ . L'interprétation paramétrique des configurations paires incluant ces nouveaux niveaux expérimentaux a permis une description plus précise de l'interaction des configurations  $5p^64f^25d - 5p^54f^35d$  et son effet sur la réduction des probabilités de transition du faisceau  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$ .

# Chapitre 4

# Étude des configurations à cœur excité des ions $Tm^{3+}$ et $Er^{3+}$

### 4.1 Introduction

Les deux autres ions trivalents auxquels on s'est intéressé dans cette thèse, en l'occurrence le thulium  $(Tm^{3+})$  et l'erbium  $(Er^{3+})$ , appartiennent à la fin de séquence des lanthanides, Z=69 pour le thulium et Z=68 pour l'erbium. Théoriquement, selon les propriétés de semicomplémentarité entre les spectres de début de séquence et de fin de séquence introduites par J. Bauche et C. Bauche-Arnoult [42], le Tm IV possède le même nombre de transitions dans le faisceau  $4f^{12} - 4f^{11}5d$  que le Nd IV dans le faisceau  $4f^3 - 4f^25d$ . La différence consiste en le nombre de niveaux dans la configuration fondamentale, 13 pour le Tm IV contre 43 pour le Nd IV. La même comparaison peut-être faite entre les ions d'erbium et le prométhium. Il faut noter que du fait que le couplage spin-orbite est relativement plus important en fin de séquence, les règles de sélection du couplage LS sont moins respectées.

Les données expérimentales obtenues dans le cas de néodyme trivalent à courtes longueurs d'onde jusqu'à 350 Å nous ont permis d'observer la configuration à cœur excité  $5p^54f^35d$  et de confirmer la prédiction faite sur la réduction des intensités du faisceau  $4f^3 - 4f^25d$  par interactions des configurations (CI) et de connaître précisément le rôle de la configuration à cœur excité. Dans les cas des deux autres ions,  $Tm^{3+}$  et l' $Er^{3+}$ , nous allons nous contenter d'étudier les aspects théoriques équivalents et de prédire les effets similaires. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude théorique des configurations à cœur excité et leurs effets sur les probabilités de transition du faisceau de résonance,  $4f^{12} - 4f^{11}5d$  pour le Tm IV et  $4f^{11} - 4f^{10}5d$  pour l'Er IV.

### 4.2 Spectre de thulium trois fois ionisé

Pour cet ion, les premiers travaux établis dans Meftah et al. [18] ont permis d'identifier 700 raies dans la gamme 700 Å et 2320 Å comme transitions entre 157 niveaux déterminés entre les configurations  $4f^{12}$ ,  $4f^{11}6p$  de parité paire et  $4f^{11}5d$ ,  $4f^{11}6s$  de parité impaire. Ces résultats nous ont permis d'étendre la connaissances des atomes appartenant à la fin de la séquence des lanthanides à travers les valeurs des facteurs d'échelle, c'est le cas de l' $Yb^{4+}$  [43] et d' $Er^{3+}$  [44].

Par des raisonnements empiriques, pour observer la configuration à cœur excité  $5p^54f^{12}5d$  et d'étudier ainsi la réduction du faisceau de résonance  $4f^{12} - 4f^{11}5d$ , il faudrait étendre les mesures à courtes longueurs d'onde en deçà de 300 Å. De plus, il est important de souligner la difficulté expérimentale d'étalonner le spectre dans cette gamme. En effet, les impuretés souvent utilisées, comme le fer ou le bore, émettent des raies beaucoup plus intenses que les ions étudiés ici, et leur détection sur des écrans phosphores rendra difficile la reconnaissance des raies recherchées.

Les calculs sont effectués au moyen des codes de Cowan où la base comprend 6 configurations, la fondamentale  $4f^{12}$  et cinq excitées,  $4f^{11}6p$  et la configuration à cœur excité  $5p^54f^{13}$  dans la parité paire, et trois dans la parité impaire dont une configuration à cœur excité,  $4f^{11}5d$ ,  $4f^{11}6s$  et  $5p^54f^{12}5d$ .

Les deux premiers codes de Hartree-Fock, RCN et RCN2, permettent de déterminer les paramètres radiaux  $P_{HRF}$ , le troisième code, RCG, permet de diagonaliser la matrice hamiltonienne et ce en utilisant les facteurs d'échelle issus, d'une part, des premiers calculs sur Tm IV [18] et ceux observés récemment dans le cadre des configurations à cœur excité dans les spectres de Nd IV [40] et Nd V [20]. Les paramètres utilisés pour les deux parités sont regroupés sur les tableaux 4.1 et 4.2.

Table 4.1 – Paramètres ajustés et HFR (en cm<sup>-1</sup>) des configurations de parité paire de  $Tm^{3+}$ , ainsi que le facteur d'échelle  $SF = P_{fit}/P_{HFR}$ .

	$5p^64f^{12}$			$5p^64f^{11}6p$			$5p^54f^{13}$		
ParamP	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF
$E_{av}$	0	17990		153493	191175		205589	212589	
$F^2(4f, 4f)$	132845	104272	0,785	139574	109693	0,786	_00000	_1_000	
$F^4(4f, 4f)$	83323	72333	0,868	87893	77400	0,881			
$F^6(4f,4f)$	59938	51233	0,855	63324	55596	0,878			
$\alpha$		21			17				
$\beta$		-834			-621				
$\gamma$		1991			1735				
$\zeta_f$	2688	2640	0,982	2843	2796	0,983	2562	2562	1,000
$\zeta_{5p}$							30629	30629	1,000
$\zeta_{6p}$				4757	5568	1,170			
$F^1(4f,6p)$					3050				
$F^2(4f,6p)$				9356	8113	0,867			
$G^2(4f,6p)$				2399	2403	1,002			
$F^2(4f,5p)$							55432	55432	1,000
$G^2(4f,5p)$							28594	28594	1,000
$G^4(4f,5p)$							21944	21944	1,000
$G^4(4f,6p)$				2172	1976	0,910			

Table 4.2 – Paramètres ajustés et HFR (en cm<sup>-1</sup>) de configurations de parité impaire de  $Tm^{3+}$ , ainsi que le facteur d'échelle  $SF=P_{fit}/P_{HFR}$ 

	$5p^64f^{11}5d$			$5p^64f^{11}6s$			$5p^54f^{12}6d$		
Param P	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF
$E_{av}$	79977	118207		103597	139861		253887	269500	
$F^2(ff)$	139054	109718	0,789	139519	110087	0,789	133959	105693	0,789
$F^4(ff)$	87540	77239	0,882	87856	77496	0,882	84082	74160	0,882
$F^6(ff)$	63063	56208	0,891	63297	56395	0,891	60500	53905	0,891
$\alpha$		15			15				
$\beta$		-488			-488				
$\gamma$		1480			1480				
$\zeta_f$	2835	2782	0,981	2842	2830	0,996	2706	2654	0,981
$\zeta_{5p}$							32529	32529	1,000
$\zeta_{5d}$	1837	1704	0,928				1689	1567	0,928
$F^2(fp)$							56372	56372	1,000
$F^1(fd)$		8660							
$F^2(fd)$	30227	24370	0,806				29457	23742	0,806
$F^3(fd)$									
$F^4(fd)$	14288	16110	1,128				14003	15851	1,132
$F^2(pd)$							54510	54510	1,000
$G^2(fp)$							27656	27656	1,000
$G^4(fp)$	10040	0055	0.551				21571	21571	1,000
$G^1(fd)$	12343	9275	0,751				12764	9585	0,751
$G^2(fd)$	10400	10140	0.074				10501	10007	0.074
$G^3(fd)$	10423	10149	0,974				10501	10227	0,974
$G^4(fd)$	0040	2468	0.091				0020	cccc	0.020
$G^5(fd)$	8042	6679	0,831				8032	6666	0,830
$G^1(pd)$							63511	63511	1,000
$G^3(pd)$				2000	2000	0.070	39257	39257	1,000
$G^3(fs)$ $G^1(ps)$				3288	2866	0,872			

Table 4.2 – Suite

Param P	$P_{fit}$	$P_{HFR}$	$\operatorname{SF}$
$5p^64f^{11}5d - 5p^64f^{11}6s$			
$R^2(fd.fs)r14$	1 408	1 358	1.037
$R^3(fd.sf)r14$	3 199	3 085	1.037
$5p^64f^{11}5d - 5p^54f^{12}5d$			
$R^2(fp.ff)r14$	-7 926	-14 609	0.543
$R^4(fp.ff)r14$	-3 469	-6 394	0.543
$R^2(pp.fp)r14$	-21 446	-39 533	0.542
$R^2(pd.fd)r14$	-14 234	-26 240	0.542
$R^4(pd.fd)r14$	-8 826	-16 271	0.542
$R^1(pd.df)r14$	-13 091	-24 132	0.542
$R^3(pd.df)r14$	-9 025	-16 636	0.543
$5p^64f^{11}6s - 5p^54f^{12}5d$			
R2(ps.fd)r14	3 431	6 324	0.543
R3(ps.df)r14	-910	-1 677	0.543

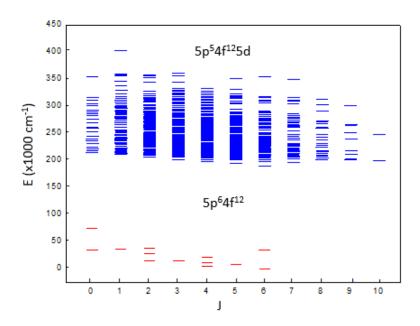


Figure 4.1 – Niveaux HFR de la configuration  $5p^54f^{12}5d$  ainsi que ceux ajustés de la configuration fondamentale  $5p^64f^{12}$  de l'ion  $Tm^{3+}$ .

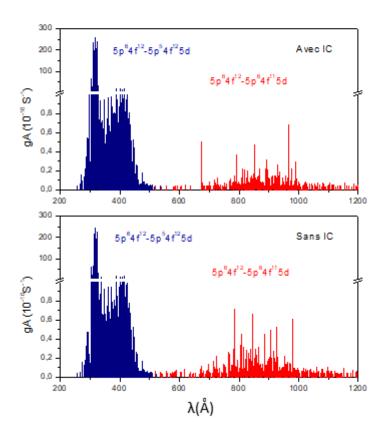


FIGURE 4.2 – Probabilités de transition du faisceau  $5p^64f^{12}$  –  $5p^64f^{11}5d$  avec et sans la prise en compte de la configuration  $5p^54f^{12}5d$ .

La connaissance de la configuration  $5p^54f^{12}5d$  nécessite en premier lieu la détermination d'un certain nombre de niveaux, d'où une extension des mesures près de la limite de l'énergie d'ionisation est indispensable. L'absence de données expérimentales à courtes longueurs d'onde nous incite à se limiter à une description théorique de l'effet de diminution des probabilités de transition par interaction des configurations.

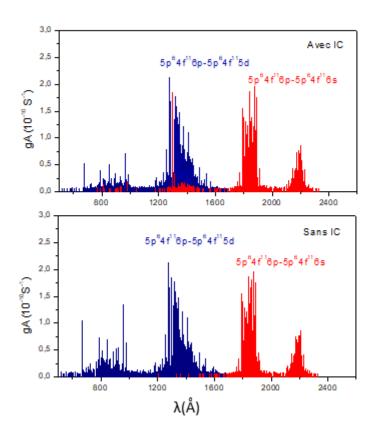


FIGURE 4.3 – Probabilités de transition des faisceaux  $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}5d$  et  $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}6s$  de l'ion  $Tm^{3+}$  avec et sans les interactions des configurations.

# 4.3 Réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance $4f^{12}-4f^{11}5d$

Comme dans le cas du néodyme, la structure de transitions  $4f^{12} - 5p^54f^{12}5d$  est constituée de deux faisceaux. Parmi les 18 paramètres non-nuls qui permettront de fiter les niveaux expérimentaux de la configuration  $5p^54f^{12}5d$  quand les mesures seront disponibles,  $G^1$  (5p,5d) permet d'ajuster la séparation de ces faisceaux. Les valeurs obtenues pour les deux configurations à cœur excité respectivement de Nd IV et Nd V convergent vers un facteur d'échelle proche de 67%. Les niveaux théoriques de la configuration  $5p^54f^{12}5d$  sont représentés sur la figure 4.1.

Dans les premiers calculs sur les ions de lanthanides relatifs aux ions  $Nd^{3+}$  et  $Nd^{4+}$  [13] et [19], les facteurs d'échelle correspondant aux interactions des configurations ont été estimés à 63% et 64% par rapport à leurs valeurs HFR respectivement. Les dernières études sur ces

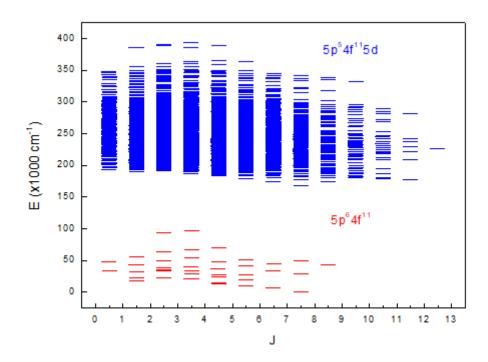


FIGURE 4.4 - Niveaux théoriques des configurations  $5p^64f^{12}$  et  $5p^54f^{12}5d$  de l'ion  $Er^{3+}$ .

spectres [20, 40] ont montrés une plus forte interaction des configurations et pour l'ensemble des paramètres associés, laissés variés dans le même rapport, une convergence est observée vers 72% de leurs valeurs HFR.

Pour montrer clairement l'effet des configurations à cœur excité sur l'intensité du faisceau de résonance  $4f^{12}-4f^{11}5d$ , nous avons tracé sur la même courbe les probabilités de transition gA en fonction de la longueur d'onde avec et sans la prise en compte de la configuration  $5p^54f^{12}5d$  (figure 4.2). Cet effet, n'a pas été observé sur les deux autres faisceaux, en l'occurrence,  $4f^{11}6p-4f^{11}5d$  et  $4f^{11}6p-4f^{11}6s$ . La figure 4.3 montre clairement que leur intensité demeure inchangée avec et sans la prise en compte des interactions avec la configuration  $5p^54f^{12}5d$ .

### 4.4 Spectre d'Erbium trois fois ionisé

Les récents résultats publiés par Meftah et al. [44] sur l'ion d' $Er^{3+}$  ont permis d'identifier 591 raies dans la gamme 705-2460 Å entre les 120 niveaux déterminés appartenant aux configurations  $4f^{11}$  et  $4f^{10}6p$  dans la parité impaire ainsi que les configurations  $4f^{10}5d$  et  $4f^{10}6s$  dans la parité paire. Les prévisions empiriques prévoient, pour l'erbium trivalent, une observation du faisceau  $4f^{11} - 5p^54f^{11}5d$  dans la gamme spectrale 300-500 Å.

Dans la présente étude, à l'entrée du code RCN, la base comprend aussi 6 configurations, la fondamentale  $4f^{11}$  et cinq excitées,  $4f^{10}6p$  et la configuration à cœur excité  $5p^54f^{12}$  dans la parité impaire, et trois dans la parité paire dont une configuration à cœur excité,  $4f^{10}5d$ ,  $4f^{10}6s$  et  $5p^54f^{11}5d$ .

Table 4.3 – Paramètres ajustés et HFR de l'ion  $Er^{3+}$  en  $(cm^{-1})$ , ainsi que les facteurs d'échelle des configurations impaires.

	$4f^{11}$			$4f^{10}6p$			$5p^54f^{12}$		
Param.P	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF
$E_{av} F^2(4f, 4f)$	35997 99750	0 129798	0.769	207022 104983	152887 136606	0.769	199923 124465	199923 124465	1,000
$F^4(4f, 4f)$ $F^6(4f, 4f)$	72727 50541	81425 58575	0.893 $0.863$	76857 $53498$	86049 62003	0.893 $0.863$	77824 55913	77824 55913	1,000 1,000
$egin{array}{c} lpha \ eta \end{array}$	24.5 -500		0.000	17.3 -500	02000		00010	00010	1,000
$\gamma \ \zeta_f \ \zeta_{5p}$	1480 2407	2438	0.987	1480 2552	2586	0.987	2319 28686	2319 28686	1,000 1,000
$\zeta_{6p}$ $F^1(4f,6p)$				5310 292	4525	1.173			
$F^{2}(4f, 6p)$ $G^{2}(4f, 6p)$				7543 $2264$	9398 2405	0.803 0.941			
$F^2(4f, 5p)$ $G^2(4f, 5p)$							54920 28498	54920 28498	1,000 1,000
$G^4(4f, 5p)$ $G^4(4f, 6p)$				2053	2181	0.941	21863	21863	1,000

Les paramètres utilisés sont essentiellement issus des travaux [44] et dont les configurations à cœur excité n'ont pas été prises en compte. Dans le cadre de ce travail, un calcul paramétrique HFR introduisant les configurations à cœur excité  $5p^54f^{11}5d$  et  $5p^54f^{12}$  a été effectué en utilisant les facteurs d'échelle spécifiques à ces configurations obtenus dans le cadre des travaux [40, 20]. Les paramètres du calcul sont présentés sur les tableaux 4.3 et 4.4.

Comme c'est le cas avec le Tm IV, le paramètre d'interaction électrostatique d'échange est responsable du fit de la séparation des deux faisceaux de transition  $4f^{11} - 5p^54f^{11}5d$ . Les niveaux théoriques de la configuration  $5p^54f^{11}5d$  sont présentés sur la figure 4.4.

De même pour l'Er IV, et pour montrer l'effet des configurations à cœur excité sur l'intensité du faisceau de résonance  $4f^{11} - 4f^{10}5d$ , nous avons représenté sur la figure 4.5 les probabilités de transition gA en fonction de la longueur d'onde avec et sans la prise en compte de la

Table 4.4 – Paramètres ajustés et HFR de l'ion  $Er^{3+}$  en  $(cm^{-1})$ , ainsi que les facteurs d'échelle des configurations paires.

	$4f^{10}5d$			$4f^{10}6s$			$5p^54f^{11}5d$		
Param.P	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF
$E_{av}$	133502	78792		156929	104113		247356	247356	
$F^2(ff)$	106024	136066	0.779	106402	136550	0.779	101991	130926	0.779
$F^4(ff)$	75440	85681	0.880	75730	86011	0.880	72329	82193	0.880
$F^6(ff)$	54152	61731	0.877	54365	61975	0.877	51870	59145	0.877
$\alpha$	17.6			17.6			17.5		
$\beta$	-500			-500			-500		
γ	1480			1400			1400		
$\zeta_f$	2555	2578	0.991	2562	2585	0.991	2273	2455	0.926
$\frac{\gamma}{\zeta_f}$							30485	30485	1.000
$F^2(fp)$	1635	1755	0.932				1504	1614	0.932
$F^2(fp)$							37129	55834	0.665
$F^1(fd)$	1066								
$F^2(fd)$	24370	30311	0.804				23763	29557	0.804
$F^3(fd)$									
$F^4(fd)$	16574	14389	1.152				16262	14117	1.152
$F^2(pd)$							43975	54091	0.813
$G^2(fp)$							22891	27514	0.832
$G^4(fp)$							16051	21459	0.748
$G^1(fd)$	8597	12409	0.693				8912	12861	0.693
$G^2(fd)$	1939								
$G^3(fd)$	10139	10499	0.966				10235	10596	0.966
$G^4(fd)$	1939								
$G^5(fd)$	6661	8107	0.822				6666	8110	0.822
$G^1(pd)$							42146	63093	0.668
$G^3(pd)$							30645	39039	0.785
$G^3(fs)$ $G^1(ps)$				2734	3286	0.832			

Table 4.4 - suite

Param P	$P_{Ajust}$	$P_{HFR}$	$\operatorname{SF}$
$5p^64f^{10}5d - 5p^64f^{10}6s$			
$R^2(fd.fs)r14$	965	1 378	0.7
$R^3(fd.sf)r14$	2 164	3 091	0.7
,			
$5p^64f^{10}5d - 5p^54f^{11}5d$			
$R^{2}(fp.ff)r14$	-10 419	-14 884	0.7
$R^4(fp.ff)r14$	-4 660	-6 657	0.7
$R^{2}(pp.fp)r14$	-27 448	-39 211	0.7
$R^2(pd.fd)r14$	-18 372	-26 245	0.7
$R^4(pd.fd)r14$	-11 419	-16 313	0.7
$R^{1}(pd.df)r14$	-16 906	-24 151	0.7
$R^3(pd.df)r14$	-11 676	-16 680	0.7
(1 0 )			
$5p^64f^{10}6s - 5p^54f^{11}5d$			
R2(ps.fd)r14	4 397	6 282	0.7
R3(ps.df)r14	-1 179	-1 684	0.7
(I		00-	

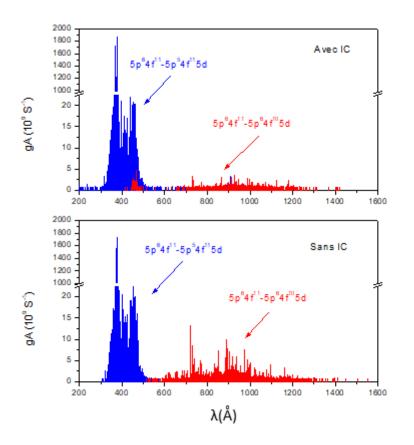


FIGURE 4.5 – Probabilit'es de transition des faisceaux  $5p^64f^{11} - 5p^64f^{10}5d$  et  $5p^64f^{11} - 5p^54f^{11}5d$  de l'ion  $Er^{3+}$  avec et sans les interactions de configurations.

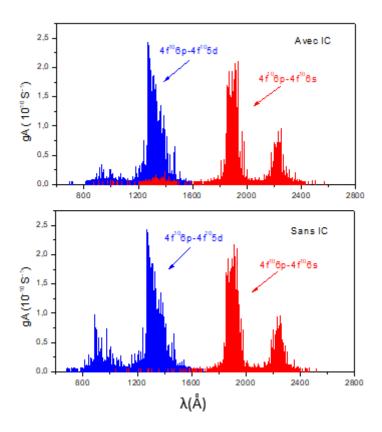


FIGURE 4.6 – Probabilités de transition des faisceaux :  $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{10}5d$  et  $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}6s$  de l'ion  $Er^{3+}$  avec et sans interactions des configurations.

configuration  $5p^54f^{11}5d$ . Là aussi nous avons considéré le fait qu'il y a une forte interaction entre les configurations, nous avons estimé ces paramètres (CI) à 72% des valeurs HFR. Par ailleurs, l'effet de réduction des intensités n'a pas été observé sur les deux autres faisceaux, en l'occurrence,  $4f^{10}6p - 4f^{10}5d$  et  $4f^{10}6p - 4f^{10}6s$ . La figure 4.6 montre clairement que leur intensité demeure inchangée avec et sans la prise en compte des interactions avec la configuration  $5p^54f^{11}5d$ .

### 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré, en utilisant la chaine des codes Cowan que, pour les ions trivalents de thulium et d'erbium, les probabilités de transition des faisceaux de résonance  $4f^{12} - 4f^{11}5d$  et  $4f^{11} - 4f^{10}5d$  respectifs sont réduits par interaction de configuration avec les configurations à cœur excité,  $5p^54f^{12}5d$  pour Tm IV et  $5p^54f^{11}5d$  pour Er IV. La réduction en question est en moyenne de moitié similaire à celle observée dans le cas de Nd IV.

Nous avons aussi constaté que la structure des faisceaux de transition en compétition avec les faisceaux de résonance,  $4f^{12} - 5p^54f^{12}5d$  et  $4f^{11} - 5p^54f^{11}5d$  respectivement pour les deux spectres, est constituée de deux faisceaux distincts et que le paramètre d'interaction électrostatique d'échange  $G^1(5p,5d)$  est responsable de leur écart.

## Chapitre 5

### Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des configurations à cœur excité qui sont de la forme  $5p^54f^n5d$  dans les lanthanides trivalents avec n=3 pour le néodyme Nd, n=12 pour le thulium Tm et n=11 pour l'erbium Er. Nous nous sommes aussi intéressés à la réduction des probabilités de transition du faisceau de résonance  $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$  par interaction de configuration avec la configuration à cœur excité. Dans le cas du premier ion, l'étude est plus complète grâce à la disponibilité des données expérimentales. Pour les deux autres, une étude théorique a été proposée.

En premier lieu, dans le but de localiser la configuration à cœur excité  $5p^54f^35d$ , nous avons utilisé, d'une part, les facteurs d'échelle issus de la configuration  $5p^54f^25d$  de l'ion  $Nd^{4+}$  par comparaison isoionique et d'autre part, nous avons exploité les enregistrements effectués à courtes longueurs d'onde, soit dans la gamme spectrale 35-55 nm. Les spectres de néodyme sont obtenus par une source de décharge de type étincelle glissante. Deux jeux d'enregistrements ont été exploités, dans la région (400 - 450 Å) sur écrans phosphores avec le spectrographe VUV de 10.7 m de l'observatoire de Paris-Meudon et dans la région (450 - 550 Å) sur plaques photographiques au Bureau National des Standards NIST.

La recherche des niveaux d'énergie de la configuration  $5p^54f^35d$  est basée sur leurs transitions vers la configuration fondamentale  $5p^64f^3$  en utilisant le principe de combinaison de Ritz. Cette recherche est fructueuse puisque 313 raies entre 397 et 635 Å sont identifiées et ont permis d'interpréter 125 niveaux initialement inconnus avec une déviation moyenne de 184  $cm^{-1}$ .

Les transitions à partir de la configuration  $5p^54f^35d$  observées dans la région 400-550 Å forment principalement deux faisceaux, le premier, situé autour de 480 Å, est large et les niveaux associés sont déterminés avec plusieurs transitions, il émane de la partie basse de la configuration et est dû au couplage  $5p^6$   $^1S$  -  $5p^55d$   $^1P$  à cause de la grande valeur du paramètre d'échange  $G^1(5p,5d)$  et le deuxième, autour de 415 Å, est plus étroit et les niveaux impliqués sont déterminés avec une seule transition et constitue la partie haute de la configuration, il est issu du couplage  $5p^6$   $^1S$  -  $5p^55d$  ( $^3Pet^3D$ ).

Pour interpréter théoriquement les niveaux d'énergie et les probabilités de transition, nous

avons utilisé la méthode paramétrique de Racah-Slater à travers la série de codes Cowan. Au terme du processus d'ajustement des 125 niveaux identifiés, 92 paramètres ont été impliqués et seulement 5 ont été laissés totalement libres, en l'occurrence, les énergies moyennes des configurations  $5p^64f^25d$ ,  $5p^64f^26s$  et  $5p^54f^35d$  ainsi que le paramètre de l'interaction spin-orbite  $\zeta_{5p}$  et le paramètre  $G^1(5p,5d)$ . Nous avons montré que ce dernier paramètre permet de fiter l'écart entre les deux faisceaux centrés en 415 et 480 Å. En ce qui concerne, les interactions des configurations, une contrainte est imposée, on note une interaction plus importante par rapport à la valeur indiquée précédemment dans [13], SF=0.72 au lieu de 0.634. La même valeur du facteur d'échelle est obtenue pour la configuration à cœur excité  $5p^54f^25d$  dans le cadre de l'ion  $Nd^{4+}$ .

La prédiction selon laquelle les probabilités de transition du faisceau fondamental  $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$  sont réduites par interaction de configurations entre  $5p^64f^25d$  et  $5p^54f^35d$  a été confirmée et les valeurs des paramètres correspondants ont été précisées. Dans ce contexte, une comparaison de ces probabilités a été faite avec celles obtenues par Enzoga Yoca et Quinet [16] d'une part, et celles obtenues par Wyart et al [13] d'autre part. Cette comparaison montre un accord très satisfaisant puisque nous avons obtenu en moyenne un rapport proche de 1 avec le dernier travail de Enzoga et Quinet sur le même spectre où ils ont utilisé une base de calcul très étendue. Les nouvelles valeurs trouvées avec le nouveau jeu de paramètres dans le présent travail sont 11 % plus faibles que celles publiées dans [13] où les valeurs des paramètres étaient juste estimées. Ce qui montre de plus une réduction encore plus accentuée.

Quant aux ions de  $Tm^{3+}$  et d' $Er^{3+}$ , nous avons calculé également les probabilités de transition des faisceaux de résonance respectifs, soient  $5p^64f^{12} - 5p^64f^{11}5d$  et  $5p^64f^{11} - 5p^64f^{10}5d$ . Nous avons montré que celles-ci sont réduites par interaction avec les configurations à cœur excité  $5p^54f^{12}5d$  et  $5p^54f^{11}5d$  respectivement. Nous avons montré que pour les deux ions les autres faisceaux de type 6p-6s et 6p-5d ne sont pas impactés par ces interactions des configurations.

## Bibliographie

- [1] A. Godard. Cr physique 8. 1100 (2007).
- [2] D. N. Petrov. J. Phys. Chem. Solids, 107, 18 (2017).
- [3] J. C. Bünzli, S. Comby, A. S. Chauvin, and C.D.B. Vandevyver. New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of Rare Earths*, 25, 257 (2007).
- [4] T. Ryabchikova, A. Ryabtsev, O. Kochukhov, and S. Bagnulo. Theory of complex spectra.III. Rare-earth elements in the atmosphere of the magnetic chemically peculiar star HD 144897. New classification of Nd III spectum, 456, 329 (2006).
- [5] J. F. Wyart, W. Ü. L. Tchang-Brillet, S. S. Churilov, and A. Ryabtsev. VisieR Online Data J/A + A/483/339, (2008).
- [6] D. Kasen, N. R. Badnell, and J. Barnes. Opacities and spectra of the r process ejecte from neutron star mergers. *The Astrophysical Journal*, 25, 774 (2013).
- [7] D. J. G. Irwin. these de l'université johns hopkins, baltimore. (1968).
- [8] W. C. Martin, R Zalubas, and L Hagan. Atomic energy levels the rare-earth elements. NSRDS-NBS (US), 60, 1978 (1978).
- [9] J. F. Wyart and P. Palmeri. *Phys. Scr.*, 58, 368 (1998).
- [10] J. F. Wyart and al. Phys. Scr., 63, 113 (2001).
- [11] J. F. Wyart, J. Blaise, and E. F. Worden. J. Solid State Chem., 178, 589 (2005).
- [12] J. F. Wyart, A. Meftah, A. Bachelier, J. Sinzelle, W. Ü. L. Tchang-Brillet, N. Champion, N. Spector, and J. Sugar. Energy levels of 4f3 in the Nd 3+ free ion from emission spectra. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 39(5), L77 (2006).
- [13] J. F. Wyart, A. Meftah, W. U. L. Tchang-Brillet, N. Champion, O. Lamrous, N. Spector, and J. Sugar. Analysis of the free ion Nd 3+ spectrum (Nd IV). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 40(19), 3957 (2007).
- [14] J. Reader and G. Epstein. J. Opt. Soc. Am, 69, 511 (1979).
- [15] J. Reader and J. F Wyart. Observation of inner-shell-excited configurations in triply ionized cerium Ce 3+. *Phys. Rev. A*, 80, 042517 (2009).
- [16] S Enzonga Yoca and P Quinet. Relativistic hartree–fock calculations of transition rates for allowed and forbidden lines in Nd IV. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 47(3), 035002 (2014).

- [17] VA. Dzuba, UI Safronova, and WR Johnson. Energy levels and lifetimes of Nd 3+, Pm 3+, Sm 3+, and Eu 3+. Phys. Rev. A, 68(3), 032503 (2003).
- [18] A Meftah, J. F. Wyart, N. Champion, and W.Ü. L. Tchang-Brillet. Observation and interpretation of the Tm 3+ free ion spectrum. Eur. Phys. J. D: At. Mol. Opt. Phys., 44(1), 35 (2007).
- [19] A. Meftah, J. F. Wyart, J. Sinzelle, W. Ü. L. Tchang-Brillet, N. Champion, N. Spector, and J. Sugar. Spectrum and energy levels of the Nd 4+ free ion. *Phys. Scr.*, 77(5), 055302 (2008).
- [20] D. Deghiche, A. Meftah, J. F. Wyart, N. Champion, C. Blaess, and W. Ü. L. Tchang-Brillet. Observation of core-excited configuration in four-time ionized neodymium (Nd V). Phys. Scr., 90(9), 095402 (2015).
- [21] R. D. Cowan. The theory of atomic structure and spectra, volume 3. Univ of California Press, (1981).
- [22] A. Kramida. A suite of atomic structure codes originally developed by R. D. cowan adapted for windows-based personal computers, NIST,. (Accessed: 2018-10/15).
- [23] K Bockasten. A study of C-III by means of a sliding vacuum spark. Arkiv for Fysik, 9, 457 (1955).
- [24] J Sugar. Analysis of the third spectrum of praseodymium. J. Opt. Soc. Am., 53, 831 (1963).
- [25] A. Ryabtsev, EY. Kononov, RR. Kildiyarova, W. Ü. L. Tchabg-Brillet, and J. F. Wyart. The spectrum of seven times ionized tungsten (W VIII) relevant to tokamak divertor plasmas. *Phys. Scr.*, 87 (2013).
- [26] V. Kaufman and B. Edlen. J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 835 (1974).
- [27] R. L. Kelly. Atomic and ionic spectrum lines below 2000 angstroms-hydrogen through krypton. J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 1 (1987).
- [28] E. Biémont. Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques. De Boeck Supérieur, (2006).
- [29] G. Racah. Theory of complex spectra I, II. Phys. Rev., 61, 186 (1942).
- [30] G. Racah. Theory of complex spectra III. Phys. Rev., 63, 367 (1943).
- [31] G. Racah. Theory of complex spectra IV. Phys. Rev., 76, 1352 (1943).
- [32] A. Mefteh. Mesure et interprétation de spectres de lanthanides faiblement ionisés dans l'ultraviolet : cas du néodyme et du thulium. PhD thesis, Université Paris-sud XI, (2007).
- [33] J. F. Wyart. on the interpretation of complex atomic spectra by means of the parametric racah-slater method and cowan codes,. Can. J. Phys., 89, 451 (2011).
- [34] V. I. Azarov. Formal approach to the solution of the complex-spectra identification problem. 1. theory. *Phys. Scr.*, 44(6), 528 (1991).

- [35] V. I. Azarov. Formal approach to the solution of the complex-spectra identification problem. 2. implementation. *Phys. Scr.*, 48(6), 656 (1993).
- [36] L. J. Radziemski, K. J. Fisher, D. W. Steinhaus, and A. S. Goldman. Calculation of atomic energy level values. *Computer Physics Communications*, 3(1), 9 (1972).
- [37] J. F. Wyart and J. E. Lawler. Theoretical interpretation and new energy levels in Er II. *Phys. Scr.*, 79(4), 045301 (2009).
- [38] A. Kramida and G Nave. New fts measurements, optimized energy levels and refined VUV standards in the Ne III spectrum. Eur. Phys. J. D: At. Mol. Opt. Phys., 37(1), 1 (2006).
- [39] A. Kramida. The program lopt for least-squares optimization of energy levels. *Computer Physics Communications*, 182(2), 419 (2011).
- [40] K. Arab, D. Deghiche, A. Meftah, J. F. Wyart, W. Ü. L. Tchang-Brillet, N. Champion, C. Blaess, and O. Lamrous. Observation and interpretation of the 5p5 4f3 5d core-excited configuration in triply ionized neodymium Nd 3+. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 229, 145 (2019).
- [41] E. Biémont. Recent advances and difficulties in oscillator strength determonation for rareearth elements and ions. *Phys. Scr.*, 116, 55 (2005).
- [42] J. Bauche and C. Bauche-Arnoult. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 1659 (1986).
- [43] A. Meftah, J. F. Wyart, W. Ü. L. Tchang-Brillet, C. Blaess, and N. Champion. Spectrum and energy levels of the Yb 4+ free ion (Yb V). *Phys. Scr.*, 88, 045305 (2013).
- [44] A. Meftah, S. Ait Mammar, J.-F. Wyart, W. Ü. L. Tchang-Brillet, N. Champion, C. Blaess, D. Deghiche, and O. Lamrous. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 49, 165002 (2016).

# Annexe A

# Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock se base sur le principe variationnel pour déterminer les spinorbitales et les énergies associées d'un atome. Cette méthode consiste à déterminer la fonction d'onde d'essai décrivant l'état fondamental d'un atome, sous forme d'un déterminant de Slater.

On considère le hamiltonien non-relativiste d'un système à N électrons suivant :

$$H = H_1 + H_2 \tag{A.1}$$

Avec

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N} h_i (A.2)$$

Tel que  $h_i$  est l'hamiltonien monoélectronique associé à l'électron i comprenant les termes d'énergie cinétique et celui de l'interaction coulombienne avec le noyau, défini comme suit :

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \tag{A.3}$$

et  $H_2$  le terme d'interaction électrostatique entre les électrons.

$$H_2 = \sum_{i < j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{A.4}$$

Avec  $r_{ij} = |\vec{r_i} - \vec{r_j}|$ 

Selon le principe variationnel, l'énergie associée à toute fonction d'onde sera toujours supérieure à celle de l'état fondamental :

$$E_0 \le E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{A.5}$$

Où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental.  $E[\Psi]$  est une fonction de  $\Psi$ .

 $\Psi$  est la fonction d'essai normée à l'unité ( $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ ) s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(q_1, q_2, \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_i(q_1) & \psi_j(q_1) & \dots & \psi_k(q_1) \\ \psi_i(q_2) & \psi_j(q_2) & \dots & \psi_k(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(q_N) & \psi_j(q_N) & \dots & \psi_k(q_N) \end{bmatrix}$$
(A.6)

Avec  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  le coefficient de normalisation,  $\psi$  les spin-orbitales orthonormalisées et i, j, ..., k représentent les quatre nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ .

$$<\psi_i \mid \psi_j> = \int \psi_i^*(q)\psi_j(q)dq = \delta_{ij}$$
 (A.7)

La notation  $(\int ...dq)$  indique l'intégration sur les coordonnées d'espace et la somme sur celles

de spin  $m_s$ .

En introduisant un opérateur d'antisymétrisation, on peut écrire le déterminant de Slater (A.6) sous une forme plus compacte.

$$\Psi(q_1, q_2, ..., q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (-1)^P P \psi_{\alpha}(q_1) \psi_{\beta}(q_2) ... \psi_{\nu}(q_N) = \sqrt{N!} A \psi_H$$
 (A.8)

 $\psi_H = \psi_{\alpha}(q_1)\psi_{\beta}(q_2)...\psi_{\nu}(q_N)$  est le produit des spin-orbitales, appelé fonction de Hartree et A l'opérateur d'antisymétrisation.

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^P P \tag{A.9}$$

Où A est un opérateur hermitique.

$$A^2 = A. (A.10)$$

Les hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$  sont invariants par permutation P. Par conséquent, ils commutent avec A.

$$[H_1, A] = [H_2, A] = 0 (A.11)$$

Dans ce cas, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 + H_2 | \Psi \rangle$$

Donc

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle \tag{A.12}$$

Appliquons l'opérateur d'antisymétrisation A sur le premier élément de matrice de l'expression (A.12). En tenant compte des propriétés de A, présentées dans (A.10) et (A.11), on obtient

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = N! \langle \psi_H | A H_1 A | \psi_H \rangle$$

$$= N! \langle \psi_H | H_1 A^2 | \psi_H \rangle$$

$$= N! \langle \psi_H | H_1 A | \psi_H \rangle$$
(A.13)

Remplaçant A par son expression (A.9) on obtient.

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{P} (-1)^{P} \langle \psi_H | h_i P | \psi_H \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_H | h_i | \psi_H \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | h_i | \psi_i \rangle$$
(A.14)

Avec  $\psi_i$  les spin-orbitales de N états individuels occupés.

Le deuxième éléments de matrice  $\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle$  peut être calculée de manière similaire.

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = N! \langle \psi_H | A H_2 A | \psi_H \rangle$$

$$= N! \langle \psi_H | H_2 A^2 | \psi_H \rangle$$

$$= N! \langle \psi_H | H_2 A | \psi_H \rangle$$
(A.15)

En vertu de (A.9) on obtient

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_{i < j} \sum_{P} (-1)^P \langle \psi_H | \frac{1}{r_{ij}} P | \psi_H \rangle$$

$$= \sum_{i < j} \langle \psi_H | \frac{1}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) | \psi_H \rangle \tag{A.16}$$

Où  $P_{ij}$  est un opérateur qui échange les coordonnées des électrons i et j. Par conséquent,  $\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle$  s'écrit :

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_{i,j} [\langle \psi_i(q_i) \psi_j(q_j) \mid \frac{1}{r_{ij}} \mid \psi_i(q_i) \psi_j(q_j) \rangle$$
$$- \langle \psi_i(q_i) \psi_j(q_j) \mid \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(q_i) \psi_i(q_j) \rangle] \tag{A.17}$$

L'expression (A.12) peut s'écrire alors :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | h_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[ \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_j \psi_i \rangle \right]$$
(A.18)

La deuxième sommation de cette expression se compose de deux termes, le premier est appelé terme direct et le second dit d'échange. Pour introduire une écriture plus compacte, on définit les opérateurs de Coulomb direct et d'échange respectivement :

$$J_j(q_1)\psi_i(q_1) = \left[ \int \psi_j^*(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(q_2) dk_2 \right] \psi_i(q_1)$$
(A.19)

et

$$K_j(q_1)\psi_i(q_1) = \left[\int \psi_j^*(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(q_2) dk_2\right] \psi_j(q_1)$$
(A.20)

Contrairement à  $J_j$  qui est un opérateur local et n'agissant que sur la fonction spin-orbitale  $\psi_i$   $K_j$  est non local, il agit sur  $\psi_i$  et  $\psi_j$  au même temps.

A partir de ces deux relations, on obtient :

$$\langle \psi_i | J_j | \psi_i \rangle = \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_i \psi_j \rangle$$
 (A.21)

$$\langle \psi_i | K_j | \psi_i \rangle = \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_j \psi_i \rangle$$
 (A.22)

L'expression (A.18) devient :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | h_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[ \langle \psi_i | J_i | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | K_j | \psi_i \rangle \right]$$
 (A.23)

On cherche donc la fonction d'onde pour laquelle l'énergie soit minimale en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange vérifiant la condition d'orthonormalisation des spinorbitales ( $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ). Pour cela, le lagrangien L s'écrit.

$$L = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \epsilon_{ij} \left( \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$
(A.24)

Avec  $\epsilon_{ij}$  les multiplicateurs de Lagrange. En introduisant  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  dans l'équation (A.24), on obtient :

$$L = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[ \langle \psi_i | J_j | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | K_j | \psi_i \rangle \right] - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \epsilon_{ij} \left( \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$
(A.25)

Pour une variation infinitésimale des spin-orbitales  $(\psi_i \to \psi_i + \delta \psi_i)$ , on obtient :

$$\delta L = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[ \langle \delta \psi_i | J_j | \psi_i \rangle - \langle \delta \psi_i | K_j | \psi_i \rangle \right] - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \epsilon_{ij} \left( \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \quad (A.26)$$

Ce qui donne:

$$\delta L = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta \psi_i | \left[ h_i + \sum_{i=1}^{N} (J_j - K_j) | \psi_i \rangle - \sum_{j=1}^{N} \epsilon_{ij} | \psi_j \rangle \right]$$
(A.27)

Minimiser l'énergie mène à résoudre  $\delta L = 0$ , ce qui est équivalant à écrire :

$$F|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^{N} \epsilon_{ij} |\psi_i\rangle \tag{A.28}$$

Avec  $F = (h_i + \sum_{j=1}^{N} (J_j - K_j))$  un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock. La résolution de ces équations nécessite une transformation unitaire qui permet de diagonaliser la matrice  $\epsilon_{ij}$  en laissant l'opérateur de Fock invariant. Ce qui donnera finalement :

$$F|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle \tag{A.29}$$

Ce sont des équations aux valeurs propres, appelées équations de Hartree-Fock, qu'on peut résoudre numériquement. L'opérateur de Fock F dont on cherche les fonctions propres  $\psi_i$  est défini à partir des fonctions  $\psi_i$  elles-mêmes, d'où vient la nécessité d'utiliser la méthode itérative (ou auto-cohérente, self consistent). Un ensemble de fonctions d'essai  $\psi_0$  (obtenues souvent par

la méthode de Hückel généralisée, EHT) fournit une valeur de l'énergie moyenne  $E_0$  et permet de calculer  $F_0$ , la diagonalisation de ce dernier fournit un nouveau jeu de fonctions  $\psi_1$  qui donne une nouvelle valeur  $E_1$  et un nouvel ensemble  $\psi_2$  etc. On arrête ce processus lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie diffèrent de moins d'une valeur fixée d'avance, généralement de  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$ .

## Annexe B

Raies classées de  $Nd^{3+}$ 

unités arbitraires; gA sont les probabilités de transition calculées; CF est le facteur d'annulation; les longueurs d'onde de Ritz  $\lambda_{Ritz}$  et leurs incertitudes  $\delta\lambda_{Ritz}$  estimées dans LOPT [39];  $\Delta\lambda = \lambda_{exp} - \lambda_{Ritz}$ . Les énergies et les nombres d'ondes sont exprimés en cm<sup>-1</sup> et les niveaux d'énergie sont indiqués par leur première composante LS. Table B.1 – Raies observées et identifiées comme des transitions  $5p^64f^3 - 5p^54f^35d$  de Nd IV. Les intensités expérimentales sont en

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\lambda_{exp}( ext{Å})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda( ext{Å})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$											
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	397.257	14		0.34	397.262	0.003	-0.005	4G	22047.39	$p5f3d \ 4D4Fe \ 4.5$	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	400.786	7	2.60E + 10	0.23	400.776	0.003	0.010	4F			$264\ 511.1$
28         1.75E + 11         0.75         404.104         0.002         -0.005         p6f3 2L 7.5         31 036.00         p5f3d 2H2II b 6.5         278           24         6.99E + 10         0.48         405.371         0.002         0.006         p6f3 2I 6.5         31 582.85         p5f3d 2H2II b 5.5         278           38         1.58E + 11         0.91         406.57         0.004         0.006         p6f3 2I 6.5         31 582.85         p5f3d 2H2II b 5.5         278           38         6.88E + 10         0.91         406.57         0.009         p6f3 2I 6.5         31 582.85         p5f3d 2H2II b 5.2         277           34         2.28E + 11         0.45         408.349         0.007         0.007         p6f3 2H2 5.5         16 161.53         p5f3d 2H2II b 5.2         278           34         2.28E + 11         0.45         409.318         0.003         0.007         p6f3 2H2 5.5         16 161.53         p5f3d 2H2II b 5.2         278           39         3.68E + 11         0.45         409.318         0.003         0.007         p6f3 2H2 5.5         16 161.53         p5f3d 2H2II b 5.2         278           30         3.88E + 11         0.82         409.318         0.003         0.003 <td< td=""><td>401.363</td><td>34</td><td>3.04E + 10</td><td>0.09</td><td>401.364</td><td>0.003</td><td>-0.001</td><td>p6f3 2K 7.5</td><td>043.77</td><td>p5f3d 2L2Le 7.5</td><td>271</td></td<>	401.363	34	3.04E + 10	0.09	401.364	0.003	-0.001	p6f3 2K 7.5	043.77	p5f3d 2L2Le 7.5	271
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	404.099	28	1.75E + 11	0.75	404.104	0.002	-0.005	$p6f3\ 2L\ 7.5$		p5f3d 2H2I1 b 6.5	278
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	405.377	24	6.99E + 10	0.48	405.371	0.002	0.006	$p6f3\ 21\ 6.5$		p5f3d 2H2I1 b 5.5	278
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	406.563	38	1.58E + 11	0.91	406.557	0.004	0.006	$p6f3\ 21\ 6.5$		p5f3s 2L4L 7.5	277
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	406.960	38	6.88E + 10	0.54	406.951	0.003	0.009	$p6f3\ 21\ 6.5$		p5f3d 2H2H1 5.5	277
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	407.570	25	+	0.11	407.562	0.003	0.007		161.53	p5f3d 2K2Ke 6.5	261
14 $2.05E + 11$ $0.49$ $408.949$ $0.002$ $-0.017$ $p6f3$ $2H1.45$ $33$ $741.15$ $p5f3d$ $2H21b$ $5.5$ $205$ 26 $3.89E + 10$ $0.45$ $409.318$ $0.003$ $-0.007$ $p6f3$ $2H2$ $5.5$ $16$ $161.53$ $p5f3d$ $2G4H2$ $4.5$ $26$ 18 $2.46E + 10$ $0.82$ $409.775$ $0.003$ $0.001$ $p6f3$ $2H1.65$ $3907.43$ $p5f3d$ $2G4H2$ $4.5$ $247$ 18 $2.46E + 10$ $0.25$ $410.0188$ $0.0023$ $0.001$ $p6f3$ $2H1.65$ $3907.43$ $p5f3d$ $2G4H2$ $4.5$ $247$ 39 $7.28E + 11$ $0.75$ $410.144$ $0.002$ $0.001$ $p6f3$ $2H1.45$ $33.741.15$ $p5f3d$ $2H2H1.45$ $277$ 25 $2.94E + 11$ $0.80$ $410.557$ $0.000$ $p6f3$ $2H1.45$ $33.741.15$ $p5f3d$ $2H2H1.45$ $277$ 26 $2.55E + 10$ $0.11$ $410.589$ $0.000$ $0.000$ $p6f3$ $2H1.55$ $35.400$ $277$ $277$ 26	408.179	34		0.45	408.185	0.004	-0.006	$p6f3\ 2L\ 8.5$	563.57	p5f3s 2L4L 7.5	277
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	408.932	14	2.05E + 11	0.49	408.949	0.002	-0.017	p6f3 2H1 4.5	741.15	p5f3d 2H2I1 b 5.5	278
26         3.38E + 11         0.82         409.775         0.005         0.001         p6f3 2F2 2.5         39 568.42         p5f3d 2F2D11.5         283           18         2.46E + 10         0.25         410.0188         0.0023         0.001         p6f3 4I6.5         3907.43         p5f3d 2F2D11.5         247           39         7.28E + 11         0.75         410.144         0.005         -0.001         p6f3 2G14.5         49 172.45         p5f3d 2G2G2.4.5         29           35         2.81E + 11         0.70         410.365         0.004         -0.006         p6f3 2H1.4.5         33 741.15         p5f3d 2G2G2.4.5         27           25         2.94E + 11         0.80         410.557         0.000         p6f3 2H1.4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1.5.5         277           26         2.55E + 10         0.11         410.589         0.000         p6f3 2H1.5.5         35 136.61         p5f3d 2H2G1.4.5         278           34         7.76E + 10         0.11         410.887         0.000         p.000         p6f3 2H2.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1.5         278           35         1.17E + 11         0.88         410.832         0.000         p6f3 2F2.3.5         41 012.70         p5f3d	409.311	19		0.45	409.318	0.003	-0.007	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	161.53	p5f3d 2G4H2 4.5	260
18         2.46E + 10         0.25         410.0188         0.0023         0.003         p6f3 4I 6.5         3907.43         p5f3s 4I4Kb 6.5         247           39         7.28E + 11         0.75         410.144         0.005         -0.001         p6f3 2C1 4.5         49 172.45         p5f3d 2C2C2 4.5         292           35         2.81E + 11         -0.70         410.365         0.004         -0.006         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 4.5         277           25         2.94E + 11         0.80         410.557         0.003         -0.005         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 4.5         277           26         2.55E + 10         0.11         410.589         0.004         0.000         p6f3 2H1 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2CH1 5.5         277           34         4.41E + 11         -0.67         410.687         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2CH 4.5         278           34         7.76E + 10         0.14         410.801         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2CH 4.5         278           46         8.98E + 11         -0.85         410.913         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61	409.775	26		0.82	409.775	0.005	0.001	$p6f3\ 2F2\ 2.5$	568.42	p5f3d 2F2D1 1.5	283
39         7.28E + 11         0.75         410.144         0.005         -0.001         p6f3 2G1 4.5         49 172.45         p5f3d 2G2G2 4.5         297           35         2.81E + 11         -0.70         410.365         0.004         -0.006         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 4.5         277           25         2.94E + 11         0.80         410.557         0.003         -0.005         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 4.5         277           26         2.55E + 10         0.11         410.589         0.004         0.000         p6f3 2H1 5.5         34 275.21         p5f3d 2H2H1 5.5         277           34         4.41E + 11         -0.67         410.687         0.006         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1 5.5         272           34         7.76E + 10         0.14         410.801         0.006         0.006         p6f3 2H2 5.5         29 190.91         p5f3d 2H2H1 5.5         272           25         1.17E + 11         0.38         410.832         0.005         0.006         p6f3 2H2 3.5         41 012.70         p5f3d 2H2H1 5.5         284           46         8.98E + 11         -0.85         410.913         0.005         0.	410.022bl	18		0.25	410.0188	0.0023	0.003	$p6f3 \ 41 \ 6.5$		p5f3s 414Kb 6.5	247
35         2.81E + 11         -0.70         410.365         0.004         -0.006         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 4.5         277           25         2.94E + 11         0.80         410.557         0.003         -0.005         p6f3 2H1 4.5         33 741.15         p5f3d 2H2H1 5.5         277           26         2.55E + 10         0.11         410.589         0.004         0.000         p6f3 2H1 5.5         34 275.21         p5f3d 2H2H1 5.5         278           34         4.41E + 11         -0.67         410.687         0.005         0.000         p6f3 2H2 5.5         29 190.91         p5f3d 2H2H1 5.5         278           34         7.76E + 10         0.14         410.801         0.005         0.000         p6f3 2H2 5.5         29 190.91         p5f3d 2H2H1 5.5         278           46         8.98E + 11         -0.83         410.832         0.005         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1 5.5         284           46         8.98E + 11         -0.81         410.990         0.005         0.000         p6f3 2H2 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1 5.5         284           28         4.56E + 11         -0.81         411.166         0.004         0	410.144bl	39		0.75	410.144	0.005	-0.001	$p6f3\ 2G1\ 4.5$	$49\ 172.45$	p5f3d 2G2G2 4.5	292989.0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	410.358	35		-0.70	410.365	0.004	-0.006	$p6f3\ 2H1\ 4.5$	33741.15	p5f3d 2H2H1 4.5	277426.8
26         2.55E + 10         0.11         410.589         0.004         0.000         p6f3 2D2 1.5         34 275.21         p5f3d 2D2D2 2.5         278           34         4.41E + 11         -0.67         410.687         0.005         0.000         p6f3 2H1 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2G1 4.5         278           34         7.76E + 10         0.14         410.801         0.004         -0.011         p6f3 2H2.5         29 190.91         p5f3d 2H2D4Df 3.5         272           25         1.17E + 11         0.38         410.832         0.005         0.005         p6f3 2H1 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1 b 6.5         278           46         8.98E + 11         -0.85         410.913         0.005         0.000         p6f3 2H2 3.5         41 012.70         p5f3d 2H2H1 b 6.5         278           28         4.56E + 11         -0.81         410.990         0.005         0.000         p6f3 2K6.5         20 005.22         p5f3d 2K2Hf 5.5         263           31         40         5.00E + 11         -0.85         411.166         0.001         p6f3 2H1 5.5         35 136.61         p5f3d 2H2H1 5.5         278           32         4.00E + 11         -0.85         411.493         0.003         0.0	410.552	25	2.94E + 11	0.80	410.557	0.003	-0.005	$p6f3\ 2H1\ 4.5$	33741.15	2H2H1	$277\ 312.8$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	410.589	26	2.55E + 10	0.11	410.589	0.004	0.000	$p6f3\ 2D2\ 1.5$	$34\ 275.21$	p5f3d 2D2D2 2.5	277877.9
34       7.76E + 10       0.14       410.801       0.004       -0.011       p6f3 4D 2.5       29 190.91       p5f3d 4D4Df 3.5       272         25       1.17E + 11       0.38       410.832       0.005       0.005       p6f3 2F2 3.5       41 012.70       p5f3d 2F2G1 4.5       284         46       8.98E + 11       -0.85       410.913       0.002       0.005       p6f3 2F1 5.5       35 136.61       p5f3d 2F2D1 2.5       284         28       4.56E + 11       -0.87       410.990       0.005       0.007       p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2K2D1 2.5       284         32       4.31E + 11       -0.87       411.166       0.004       0.007       p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2K2If 5.5       263         bl       40       5.00E + 11       -0.85       411.296       0.003       -0.007       p6f3 2K2 4.5       21 493.39       p5f3d 4C4Fc 4.5       264	410.687	34		-0.67	410.687	0.005	0.000		$35\ 136.61$	p5f3d 2H2G1 4.5	278631.0
25       1.17E + 11       0.38       410.832       0.005       0.005       p6f3 2F2 3.5       41 012.70       p5f3d 2F2G1 4.5       284         46       8.98E + 11       -0.85       410.913       0.002       0.005       p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2H2I1 b 6.5       278         28       4.56E + 11       -0.81       410.990       0.005       0.007       p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2K2If 5.5       284         32       4.31E + 11       -0.87       411.166       0.002       0.011       p6f3 2K1 5.5       35 136.61       p5f3d 2K2If 5.5       263         bl       40       5.00E + 11       -0.85       411.296       0.003       -0.007       p6f3 2G2 4.5       21 493.39       p5f3d 4G4Fc 4.5       264	410.791	34	7.76E + 10	0.14	410.801	0.004	-0.011	p6f3  4D  2.5	$29 \ 190.91$	p5f3d 4D4Df 3.5	$272\ 617.7$
	410.832	25		0.38	410.832	0.005	0.000		$41\ 012.70$	p5f3d 2F2G1 4.5	$284\ 421.0$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	410.918	46		-0.85	410.913	0.002	0.005			p5f3d 2H2I1 b 6.5	278497.2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	410.990	28		-0.81	410.990	0.005	0.000	2F2	$41\ 012.70$		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	411.174	32	4.31E + 11	-0.87	411.166	0.004	0.007		$20\ 005.22$	p5f3d 2K2If 5.5	
32 $3.69E + 10$ $0.20$ $411.493$ $0.003$ $-0.007$ $p6f3$ $2G2$ $4.5$ $21$ $493.39$ $p5f3d$ $4G4Fc$ $4.5$	411.306bl	40	5.00E + 11	-0.85	411.296	0.002	0.011	2H1			
	411.486	32	3.69E + 10	0.20	411.493	0.003	-0.007		$21\ 493.39$	p5f3d 4G4Fc 4.5	$264\ 511.1$

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\c A)$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda( ext{Å})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
1			. (	1		(				1 1 4
411.526	45	2.91E + 10	0.24	411.532	0.004	-0.006	p6f3 4G 3.5	19540.80	p5f3d 4G4Ff 3.5	262535.2
411.681	62	1.55E + 11	0.89	411.683	0.003	-0.002	p6f3 2 K  6.5	$20\ 005.22$	$p5f3d \ 4G4Ge \ 5.5$	262910.4
411.828	35	9.51E + 10	0.44	411.836	0.003	-0.007	$p6f3\ 2G2\ 3.5$	$17\ 655.11$	p5f3d 2G4H2 4.5	$260\ 470.3$
411.996	29	7.21E + 11	-0.88	411.998	0.004	-0.002	$p6f3\ 21\ 5.5$	$30\ 179.93$	p5f3d 212Kd 6.5	272 899.7
412.178	34	3.02E + 11	0.71	412.177	0.004	0.000	$p6f3\ 2D2\ 2.5$	$35\ 213.92$	$p5f3d\ 2D2D2\ 2.6$	277 827.9
412.266	51	1.99E + 11	-0.67	412.260	0.004	0.006	p6f3 4G 4.5	19969.79	p5f3d 4G4Ff 3.6	262535.2
412.430	89	5.52E + 11	0.86	412.433	0.003	-0.002	p6f3 4G 5.5	22047.39	p5f3d 4G4Fc 4.5	$264\ 511.1$
412.519	53	6.15E + 11	0.92	412.515	0.004	0.004	$p6f3 \ 4D \ 3.5$	$31\ 355.04$	$p5f3d \ 4D4Fe \ 4.6$	273 770.7
412.657bIV	09	7.07E + 11	-0.86	412.660	0.004	-0.003	$p6f3\ 2I\ 6.5$	31582.85	p5f3d 2121e 6.5	$273\ 912.9$
412.734bIV	45	4.77E + 10	0.26	412.728	0.004	0.006	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 2H2H1 4.5	
412.874	65	$5.64\mathrm{E}+11$	0.81	412.869	0.003	0.005	$p6f3\ 2I\ 5.5$	$30\ 179.93$	p5f3d 2I2Hf 4.5	$272\ 387.5$
412.919	7.1	4.28E + 11	0.54	412.923	0.003	-0.004	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 2H2H1 5.5	$277\ 312.8$
412.967	51	4.81E + 11	0.91	412.967	0.005	0.000	$p6f3\ 2D2\ 1.5$	$34\ 275.21$	p5f3d  2D2F2  2.5	276425.4
413.059	63	6.88E + 11	0.87	413.060	0.003	-0.001	$p6f3\ 2I\ 6.5$	31582.85	p5f3d 212Hf 5.5	$273\ 678.6$
413.151	84	3.55E + 11	0.71	413.148	0.004	0.003	p6f3 4G 3.5	19540.80	p5f3d 4G4Ge 3.5	261585.0
413.264	38	1.44E + 10	0.32	413.2662	0.0018	-0.002	$p6f3 \ 4I \ 4.5$	0.00	p5f3d 2I4Gb 4.5	$241\ 974.8$
413.366	69	2.81E + 11	0.78	413.364	0.004	0.002	p6f3  4D  2.5	29 190.91	$p5f3d \ 4D4Fe \ 3.5$	$271\ 108.5$
413.458	43	5.36E + 10	0.71	413.456	0.004	0.002	p6f3 2L 7.5	$31\ 036.00$	p5f3d 212Kd 6.5	272 899.7
413.557	36	7.17E + 10	0.54	413.5475	0.0023	0.009	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3s 414Kb 6.5	247798.7
413.640	22	5.86E + 11	0.79	413.640	0.005	0.000	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4I4Hc 6.5	247 744.4
413.770bIV	39	7.38E + 09	90.0	413.773	0.004	-0 .003	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 214Hb 6.5	$243\ 575.6$
413.878	65	1.49E + 11	09.0	413.881	0.004	-0.003	p6f3 4G 4.5	19969.79	$p5f3d \ 4G4Ge \ 3.5$	261585.0
413.925	61	5.06E + 11	0.58	413.924	0.004	0.001	p6f3 2L 7.5	$31\ 036.00$	p5f3d 2L2Le 8.5	272 626.1
414.052	22	6.30E + 11	0.87	414.049	0.003	0.004	p6f3 2 K  6.5	$20\ 005.22$	p5f3d 2K2Ke 6.5	261522.8
414.125	87	1.13E + 12	0.92	414.115	0.004	0.011	p6f3 2L 7.5	$31\ 036.00$	p5f3d 2L2Me 8.5	272514.9

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\c A)$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda(\mbox{\AA})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
1	:				4				()	
414.225	41	2.50E + 10	0.26	414.221	0.003	0.004	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 4G4Ge 5.5	262910.4
414.324	83	1.23E + 12	0.90	414.326	0.004	-0.003	$p6f3\ 2I\ 6.5$	31582.85	p5f3d 2I2Kd 7.5	272938.4
414.496	99	5.49E + 11	0.87	414.486	0.004	0.010	p6f3  4D  3.5	$31\ 355.04$	p5f3d 4D4Df 3.5	$272\ 617.7$
414.565	100	4.55E + 11	0.84	414.565	0.005	0.000	21	$30\ 179.93$	p5f3d 212Ie 5.5	$271\ 396.5$
414.641	63	2.03E + 10	0.28	414.648	0.004	-0.007	p6f3 4G 5.5	22047.39	p5f3d 2K2If 5.5	$263\ 215.7$
414.835	81	9.89E + 11	0.88	414.835	0.005	0.000	p6f3 4G 5.5	22047.39	p5f3d 4G4Hd 6.5	$263\ 107.0$
414.992	112	1.79E + 12	06.0	414.992	0.005	0.000	p6f3 2L 8.5	32563.57	p5f3d 2L2Md b 9.5	273532.0
415.074	50	4.57E + 10	0.21	415.059	0.003	0.014	p6f3 4G 3.5	19540.80	p5f3d 2G4H2 4.5	$260\ 470.3$
415.113	110	1.42E + 11	0.58	415.112	0.003	0.002	p6f3 4I 5.5	1897.11	p5f3d 2L2Ka 6.5	242796.2
415.172	26	7.25E + 11	0.84	415.174	0.003	0.001	p6f3 4G 5.5	22047.39	$p5f3d \ 4G4Ge \ 5.5$	262910.4
415.276	65	1.40E + 12	0.95	415.276	0.005	0.000	p6f3 2K 6.5	$20\ 005.22$	p5f3d 2K2Ld 7.5	260809.0
415.339	22	2.06E + 11	0.63	415.337	0.004	0.002	$p6f3\ 2H2\ 4.5$	12800.29	p5f3d 2F4I1 5.5	$253\ 568.5$
415.435	83	4.86E + 11	0.83	415.429	0.003	0.005	$p6f3 \ 4F \ 3.5$	$13\ 719.82$	p5f3d 4F4Gd 4.5	$254 \ 434.6$
415.561	117	4.11E + 11	0.91	415.563	0.003	-0.002	p6f3 4I 5.5	1897.11	p5f3d 4141f 5.5	242534.5
415.750	43	3.15E + 11	0.91	415.750	0.005	-0.001	p6f3 2D1 2.5	$24\ 333.10$	p5f3d  2D2F1  3.5	264862.0
415.836	34	1.18E + 11	0.35	415.842	0.004	-0.006	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2I2Kc b 7.5	$244\ 383.4$
416.020	43	9.69E + 10	0.71	416.017	0.004	0.003	p6f3 2L 8.5	32563.57	p5f3d 2I2Kd 7.5	272938.4
416.088	86	1.50E + 12	0.88	416.088	0.005	0.000	p6f3 2 K 7.5	22043.77	p5f3d 2 K2Ld 8.5	$262\ 377.5$
416.393	101	9.73E + 11	0.91	416.392	0.004	0.001	p6f3 2L 7.5	$31\ 036.00$	p5f3d 2L2Le 7.5	$271\ 194.2$
416.557	69	1.17E + 12	0.88	416.558	0.004	-0.001	2L	32563.57	p5f3d 2L2Le 8.5	272 626.1
416.656	62	1.44E + 12	0.89	416.656	0.005	0.001	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2K2Ke 7.5	$262\ 050.0$
416.741bl	51	5.17E + 11	-0.61	416.751	0.004	-0.010	p6f3 2L 8.5	32563.57	p5f3d 2L2Me 8.5	$272\ 514.9$
417.093	31	1.66E + 10	-0.07	417.095	0.004	-0.002	p6f3  4D  3.5	$31\ 355.04$	$p5f3d \ 4D4Fe \ 3.5$	$271\ 108.5$
417.165	99	7.42E + 11	-0.82	417.160	0.003	0.005	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 4I4Kd 8.5	245 704.8
417.246	80	1.97E + 11	0.69	417.244	0.004	0.002	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 214Hb 6.5	$243\ 575.6$

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\c A)$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}( { ilde{A}})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta \lambda(\c A)$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
417.641	74	4.28E + 10	-0.41	417.642	0.003	0.000	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	14 994.87	p5f3d 4F4Gd 4.5	254 434.6
417.759	22	5.13E + 10	0.62	417.7874	0.0019	-0.028	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	$239\ 356.2$
417.849	87	5.09E + 11	0.82	417.858	0.004	-0.009	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 414Ka 6.5	$241\ 212.6$
418.188	62	1.86E + 09	-0.03	418.192	0.004	-0.004	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 212Kc 7.5	$243\ 032.1$
418.608	64	4.59E + 10	0.53	418.605	0.003	0.004	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 2L2Ka 6.5	242796.2
418.805	92	6.15E + 10	0.50	418.802	0.004	0.003	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 212Ie 6.6	$273\ 912.9$
418.925bl	82	7.96E + 09	-0.42	418.920	0.003	0.004	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 2G2H2 5.5	238709.0
419.024	34	1.97E + 10	0.38	419.030	0.003	-0.006	p6f3 2H1 4.5	33741.15	p5f3d 212Hf 4.5	$272\ 387.5$
419.156bl	59	1.67E + 10	0.07	419.158	0.004	-0.002	$p6f3  ext{ 4F } 4.5$	$14\ 994.87$	p5f3d 2F4I1 5.6	253568.5
419.214	27	5.97E + 10	0.27	419.213	0.004	0.001	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 212Hf 5.5	$273\ 678.6$
419.478	94	4.44E + 11	0.91	419.472	0.004	0.006	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 212Kc b 7.5	$244\ 383.4$
419.682	21	1.13E + 10	0.34	419.687	0.003	-0.005	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	$16\ 161.53$	$p5f3d  ext{ 4F4Gd 4.5}$	$254 \ 434.6$
419.919	44	3.85E + 10	-0.59	419.9153	0.0024	0.004	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 212Ke 6.5	$240\ 040.4$
421.124	20	6.57E + 09	0.36	421.1252	0.0020	-0.001	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	$239\ 356.2$
421.179	13	1.23E + 10	-0.34	421.1754	0.0019	0.004	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 2L4L 6.5	$239\ 327.9$
421.407	19	7.45E + 09	-0.04	421.398	0.004	0.009	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 4I4Ka 6.5	$241\ 212.6$
421.496	31	1.26E + 10	0.04	421.495	0.003	0.001	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 212Hf 4.5	$272\ 387.5$
421.867	23	7.23E + 10	-0.79	421.863	0.004	0.004	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 212Kc 7.5	$243\ 032.1$
422.275	22	3.65E + 10	09.0	422.276	0.003	-0.001	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 2G2H2 5.5	238709.0
422.361	25	6.69E + 10	-0.78	422.363	0.003	-0.002	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2G4I2 b 7.5	$240\ 670.5$
423.199	92	2.07E + 11	0.81	423.2075	0.0025	-0.009	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 2L4Ka 8.5	$242\ 279.2$
423.783	48	5.67E + 09	-0.18	423.7891	0.0021	-0.006	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 2K4Hb 5.5	235966.4
423.951	23	3.50E + 10	0.67	423.9611	0.0022	-0.011	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2G4I2 7.5	$239\ 778.1$
424.760	10	2.25E + 10	0.46	424.7719	0.0019	-0.011	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 2L4L 6.5	$239\ 327.9$
427.448	25	1.35E + 10	0.47	427.4429	0.0021	0.005	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 214K 6.5	$237\ 856.8$

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\c A)$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta \lambda(\c A)$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
497.733	7.	5.78E + 09	0.29	427,735	0.003	-0.002	$n6 f3 \ 41 \ 7.5$	5988.51	n5f3d 2G412 7.5	239 778 1
427.941bl	$\frac{1}{32}$	8.52E + 09	-0.27	427.940	0.003	0.001		5988.51	p5f3d 2 K2Mc  8.5	239666.0
428.710	39	+	0.54	428.7075	0.0025	0.003	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 214K 5.5	235 156.4
430.221	11	8.79E + 09	0.46	430.215	0.003	0.006	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 4G4Hb 6.5	238 430.3
430.916	13	2.10E + 09	-0.25	430.9249	0.0022	-0.009	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 2K4Hb 5.5	235966.4
430.965	24	1.88E + 07	0.00	430.9632	0.0022	0.002	$p6f3 \ 4I \ 4.5$	0.00	p5f3d 2G4G1 5.5	$232\ 038.4$
431.594	39	1.52E + 10	0.43	431.609	0.003	-0.015	$p6f3 \ 41 \ 7.5$	5988.51	p5f3d 2K4Ka 8.5	$237\ 679.7$
433.820	29	5.79E + 09	-0.33	433.822	0.003	-0.003	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	$p5f3d \ 4G4Hc \ 6.5$	$232\ 406.2$
434.919	12	3.87E + 09	-0.39	434.928	0.003	-0.008	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 4G4Hc b 6.5	$233\ 830.6$
438.348	11	2.16E + 09	-0.17	438.3447	0.0023	0.004	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 2G4G1 5.5	$232\ 038.4$
438.820	31	2.62E + 09	0.16	438.8158	0.0022	0.004	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 2G2K2 7.5	231793.5
438.913	33	3.04E + 09	0.32	438.900	0.003	0.012	$p6f3 \ 41 \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4G4Hc b 6.5	$233\ 830.6$
438.988	38	7.06E + 09	-0.25	438.994	0.003	-0.006	p6f3 2K 6.5	$20\ 005.22$	p5f3s 414Kb 6.5	247 798.7
439.554	32	1.11E + 09	-0.08	439.5597	0.0019	-0.006	p6f3 4I 5.5	1897.11	p5f3d 2K4Hb 6.5	$229\ 397.5$
440.129 blV	20	2.08E + 09	-0.09	440.115	0.003	0.014	p6f3 41 6.5	3907.43	p5f3d 2L4M 7.5	231 120.8
440.584	26	2.66E + 08	-0.01	440.5676	0.0021	0.016	$p6f3  ext{ 4F } 4.5$	14994.87	p5f3d 214Gb 4.5	241 974.8
440.861	47	3.73E + 08	0.06	440.8472	0.0025	0.014	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 2G2K2 6.5	232824.5
441.311	29	4.62E + 09	-0.06	441.3131	0.0023	-0.002	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	$16\ 161.53$	p5f3d 4D4Ga 5.5	242758.0
441.679bIV	42	1.38E + 10	-0.57	441.682	0.003	-0.002	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4G4Ka 8.5	$232\ 396.0$
441.714bIV	46	1.90E + 10	-0.17	441.723	0.003	-0.009	$p6f3\ 2H1\ 5.5$	$35\ 136.61$	p5f3d  2K2Ke  6.5	$261\ 522.8$
442.772	16	2.80E + 09	-0.16	442.758	0.003	0.014	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	$p5f3d 2 \mathrm{K2Ma} \ 8.5$	231845.6
442.878bIV	21	3.34E + 09	0.11	442.8600	0.0022	0.018	$p6f3 \ 41 \ 7.5$	5988.51	p5f3d 2G2K2 7.5	231793.5
442.961	26	1.12E + 10	-0.28	442.965	0.003	-0.005	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	22047.39	p5f3s 414Kb 6.5	247 798.7
444.192	4	4.68E + 09	-0.29	444.183	0.003	0.008	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 2L4M 7.5	$231\ 120.8$
445.718	22	1.14E + 09	0.03	445.7096	0.0022	0.008	$p6f3  ext{ 4F } 4.5$	14 994.87	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	$239\ 356.2$

Table B.1 – suite

$E_{up}$	227 724.6	$227\ 462.5$	$227\ 076.0$	242758.0	238709.0	225925.5	242534.5	242796.2	$240\ 670.5$	224 288.2	$224\ 253.6$	$224\ 061.9$	$239\ 356.2$	239778.1	$239\ 327.9$	$232\ 038.4$	$222\ 663.7$	$238\ 430.3$	224 288.2	$224\ 253.6$	$237\ 856.8$	233 830.6	239666.0	$237\ 679.7$	$235\ 156.4$
Upper level label	p5f3d 2L2Ha 5.5	p5f3d 2L4H 6.5	p5f3d 4I2Ia 6.5	ಸು	p5f3d 2G2H2 5.5			5.5	ಬ		ಬ		4.5			٠ <u>5</u>			p5f3d 2H4K1 7.5 2	$p5f3d(s)  ext{ 4F6G 6.5}$		p5f3d 4G4Hc b 6.5 2	$p5f3d \ 2 \text{K2Mc} \ 8.5$	p5f3d 2K4Ka 8.5 2	
$E_{low}$	3907.43	3907.43	3907.43	20 005.22	16 161.53	3907.43	21 493.39	22 043.77	20 005.22	3907.43	3907.43	3907.43	19 540.80	20 005.22	20 005.22	12 800.29	3907.43	20 005.22	5988.51	5988.51	20 005.22	16 161.53	22 043.77	22 043.77	19 969.79
Lower level label	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 2K 6.5	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	p6f3 4I 6.5	p6f3 2G2 4.5	p6f3 2K 7.5	p6f3 2K 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4G 3.5	p6f3 2K 6.5	p6f3 2K 6.5	p6f3 2H2 4.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 2K 6.5	p6f3  4I  7.5	p6f3  4I  7.5	p6f3 2K 6.5	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	p6f3 2K 7.5	p6f3 2K 7.5	p6f3 4G 4.5
$\Delta \lambda( riangle A)$	0.004	-0.006	-0.016	0.015	-0.003	-0.014	0.001	-0.005	0.001	-0.013	-0.003	-0.015	-0.002	0.014	0.005	-0.003	-0.004	-0.001	0.014	0.003	0.004	-0.003	-0.005	0.005	0.012
$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	0.0017	0.0019	0.0021	0.0024	0.003	0.0017	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0017	0.0023	0.003	0.0022	0.0025	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0024	0.003	0.003	0.003	0.003
$\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	446.7932	447.3171	448.0918	448.9282	449.342	450.4138	452.405	452.996	453.175	453.760	453.831	454.2265	454.9272	455.015	455.9492	456.1251	457.130	457.823	458.086	458.158	459.0281	459.413	459.512	463.745	464.713
CF	0.10	-0.10	90.0	0.03	-0.07	0.15	-0.08	-0.02	0.15	0.15	0.00	0.15	0.10	-0.16	-0.06	0.03	0.01	0.19	0.18	0.00	-0.05	-0.12	-0.07	0.01	0.11
$gA(s^{-1})$	8.39E + 08	3.33E + 09	3.05E + 09	3.80E + 08	6.66E + 09	3.02E + 09	3.13E + 09	2.20E + 09	2.91E + 09	3.16E + 09	3.25E + 08	3.94E + 09	7.62E + 09	4.76E + 09	1.88E + 09	$2.50\mathrm{E}+09$	4.16E + 08	6.14E + 09	6.25E + 09	1.02E + 05	3.99E + 09	1.59E + 10	2.28E + 10	2.58E + 09	5.80E + 09
$Int_{exp}$	13	28	45	47	89	65	61	30	84	42	37	19	54	26	18	73	32	105	29	51	12	109	135	28	32
$\lambda_{exp}( ext{Å})$	446.797	447.311	448.076	448.943p	449.340	450.400	452.406bIV	452.991bIV	453.176bIV	453.747	453.829	454.212	454.925	455.029	455.954bIV	456.123	457.126	457.822	458.099bIV	458.162	459.033	459.410	459.507	463.749	464.724

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\textrm{Å})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda( ext{Å})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
465.239	21	9.63E + 09	0.05	465.236	0.003	0.003	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 4I4Ka 8.5	220933.1
465.830	13	1.29E + 10	-0.06	465.834	0.004	-0.004	p6f3 2L 7.5	$31\ 036.00$	p5f3d 414Kd 8.5	245704.8
466.256	27	4.09E + 09	0.09	466.259	0.003	-0.003	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 2K4Hb 5.5	$235\ 966.4$
466.976bIV	27	1.03E + 09	-0.01	466.980	0.004	-0.004	p6f3 2H2 4.5	12800.29	p5f3d 4F4Gc 4.5	226942.2
468.851	39	1.41E + 09	0.01	468.848	0.003	0.003	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2L4Na 8.5	$235\ 332.7$
470.071bIV	25	1.50E + 08	0.00	470.0800	0.0019	0.009	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	14994.87	p5f3d 2L2Ha 5.5	227724.6
470.810	49	1.58E + 09	90.0	470.808	0.003	0.002	p6f3 2K 6.5	$20\ 005.22$	$p5f3d \ 4G4Hc \ 6.5$	$232\ 406.2$
471.439	30	5.37E + 09	-0.12	471.436	0.003	0.003	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2K4L 6.5	216025.3
471.819	39	1.19E + 09	-0.02	471.815	0.004	0.003	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$14\ 994.87$	p5f3d 4F4Gc 4.5	226942.2
472.133	61	1.01E + 10	0.15	472.1550	0.0024	-0.022	$p6f3\ 2I\ 5.5$	$30\ 179.93$	p5f3d 214Gb 4.5	$241\ 974.8$
472.747a	46	7.87E + 09	-0.17	472.729	0.004	0.018	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 414Kb 6.5	$213\ 434.6$
473.256	14	4.73E + 08	0.01	473.2586	0.0021	-0.002	p6f3 2H2 5.5	$16\ 161.53$	p5f3d 2L4H 6.5	$227\ 462.5$
473.387bIV	37	6.94E + 09	-0.06	473.388	0.003	-0.001	p6f3 2L 7.5	31036.00	p5f3d 2L4Ka 8.5	$242\ 279.2$
473.548	25	4.46E + 08	0.01	473.541	0.003	0.007	$p6f3\ 2I\ 6.5$	31582.85	$p5f3d \ 4D4Ga \ 5.5$	242758.0
474.111bIV	34	5.88E + 09	-0.09	474.1258	0.0024	-0.015	p6f3 2H2 5.5		p5f3d 412Ia 6.5	$227\ 076.0$
475.147	15	4.68E + 08	0.00	475.147	0.003	-0.001	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2G2K1 7.5	232504.8
475.378	30	2.15E + 09	-0.02	475.378	0.003	0.000	p6f3 4G 5.5		$p5f3d \ 4G4Hc \ 6.5$	$232\ 406.2$
476.628	75	1.18E + 10	-0.17	476.640	0.004	-0.012	p6f3 2K 7.5		p5f3d 2K2Ma 8.5	$231\ 845.6$
476.845	20	9.14E + 09	0.19	476.836	0.003	0.009	p6f3 2L 8.5	32563.57	p5f3d 2L4Ka 8.5	$242\ 279.2$
477.248	23	1.41E + 09	0.05	477.265	0.004	-0.017	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 414Kb 6.5	$213\ 434.6$
477.569	19	1.71E + 08	0.01	477.5725	0.0022	-0.003	p6f3 2K 6.5	$20\ 005.22$	p5f3d 2K4Hb 6.5	$229\ 397.5$
478.299	80	1.33E + 09	0.02	478.3155	0.0018	-0.017	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$14\ 994.87$	p5f3d 2H2I1 5.5	$224\ 061.9$
478.449	29	6.36E + 09	-0.11	478.459	0.003	-0.010	2L	31036.00	p5f3d 212Ke 6.5	$240\ 040.4$
478.813	7	6.44E + 08	0.00	478.810	0.004	0.003	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2L2Md 8.5	$230\ 894.7$
479.321	31	9.77E + 07	0.00	479.317	0.003	0.003	$p6f3\ 2L\ 7.5$	$31\ 036.00$	p5f3d 2K2Mc 8.5	239666.0

Table B.1 – suite

pol/3         2L 1.3         31 030.00         psf ad 2L4Lb 0.3         238           poff 3         2L 1.5         31 741.15         p5f ad 2L4Lb 0.3         238           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L4Rb 6.5         240           poff 3         2L 8.5         30 179.93         p5f ad 2L4Hb 6.5         227           poff 3         2L 15.5         30 179.93         p5f ad 2L4Hb 6.5         227           poff 3         2L 15.5         31 136.61         p5f ad 2L4Hb 6.5         229           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L4Na 9.5         229           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L4Rb 4.5         229           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L4Rb 4.5         229           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L2Ha 5.5         229           poff 3         2L 8.5         32 563.57         p5f ad 2L2Ha 5.5         229           poff 3         2L 7.5         31 036.00         p5f ad 2L4Ha 6.5         229           poff 3         2L 7.5         31 036.00         p5f ad 2L4Ha 8.5         224           poff 3         2L 7.5         32 047.39         p5f ad 2L4	$\lambda_{Ritz}(\c A) = \delta \lambda_{Ritz}(\c A) = \Delta_{Ritz}(\c A) = \Delta_$			$\Delta\lambda(\c{A})$		$E_{low}$	Upper level label	
p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2G4I2 b 7.5         240           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2G4I2 b 7.5         242           p6f3 2L 8.5         30 179.93         p5f3d 2L2Ha 5.5         242           p6f3 2L 15.5         30 179.93         p5f3d 2L2Ha 5.5         242           p6f3 2L 15.5         35 136.61         p5f3d 2L4Hb 6.5         229           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Ka 7.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L2Lf 8.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Hb 8.5         239           p6f3 2L 8.5         31 036.00         p5f3d 2L4H 6.5         237           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4H 8.5         237           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4H 8.5         237           p6f3 2L 8.5         32 563.67         p5f3d 2L4H 8.5         237           p6f3 2L 8.5         32 136.61         p5f3d 2L4H 8.5 <t< td=""><td>0.30 480.0955 0.0025 0.05 480.2298 0.0024</td><td>0.002</td><td>_ <del>_</del></td><td>0.008</td><td>2L</td><td>31 036.00 33 741 15</td><td>p5f3d 2L4L 6.5 n5f3d 2I4Gh 4 5</td><td></td></t<>	0.30 480.0955 0.0025 0.05 480.2298 0.0024	0.002	_ <del>_</del>	0.008	2L	31 036.00 33 741 15	p5f3d 2L4L 6.5 n5f3d 2I4Gh 4 5	
p6f3 2K 6.5         20 005.22         p5f3d 2L2Ha 5.5         22           p6f3 2II 5.5         30 179.93         p5f3d 2L4K 6.5         237           p6f3 2H1 5.5         30 179.93         p5f3d 2L4K 6.5         237           p6f3 2K 7.5         22 043.77         p5f3d 2K4Hb 6.5         229           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L4Na 9.5         239           p6f3 2L 8.5         32 563.57         p5f3d 2L2Ha 5.5         228           p6f3 2L 7.5         31 036.00         p5f3d 2L4Hb 6.5         227           p6f3 2L 7.5         31 036.00         p5f3d 2L4H 6.5         227           p6f3 2L 7.5         32 047.39         p5f3d 2L4H 6.5         237           p6f3 2L 7.5         32 043.77         p5f3d 2L4H 6.5         237           p6f3 2L 7.5         30 179.93         p5f3d 2L4Ka 8.5         236           p6f3 2L 7.5         31 036.01         p5f3d 2L4Na 8.5         236           p6f3 2H1 5.5         31 036.01         p5f3d 2L4Na 8.5         23		0.003		0.000	$\frac{2}{2}$	32 563.57	$p5f3d 2G4I2 \ b 7.5$	$240\ 670.5$
p6f3 21 5.5       30 179.93       p5f3d 214K 6.5       237         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 4D4Ga 5.5       242         p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2K4Hb 6.5       229         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2C412 7.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Na 9.5       239         p6f3 2L 8.5       35 136.61       p5f3d 2L4Cb 4.5       239         p6f3 2L 8.5       35 563.57       p5f3d 2L2Lf 8.5       239         p6f3 2L 7.5       22 043.77       p5f3d 2L2Lf 8.5       22         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       22         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       22         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       22         p6f3 2L 7.5       32 047.39       p5f3d 2L4H 6.5       22         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4H 6.5       23         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4K 5.5       24         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4N 5.5       24         p6f3 2H 5.5       31 036.00       p5f3d 2L4N 5.5       24         p6f3 2H 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4N 8.5       23 </td <td>0.30 481.4187 0.0020</td> <td>0.0020</td> <td></td> <td>0.016</td> <td>p6f3 2K 6.5</td> <td><math>20\ 005.22</math></td> <td>p5f3d 2L2Ha 5.5</td> <td>227724.6</td>	0.30 481.4187 0.0020	0.0020		0.016	p6f3 2K 6.5	$20\ 005.22$	p5f3d 2L2Ha 5.5	227724.6
p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 4D4Ga 5.5       22         p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2K4Hb 6.5       22         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2C412 7.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Na 9.5       239         p6f3 2L 8.5       35 136.61       p5f3d 2L4Cb 4.5       241         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Cb 4.5       241         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L2Lf 8.5       22         p6f3 2L 7.5       31 582.85       p5f3d 2L2H 6.5       237         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       30 179.93       p5f3d 2L4L 5.5       236         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4L 5.5       240         p6f3 2H 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4Na 8.5       236         p6f3 2H 15.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 8.5       239         p6f3 2H 7.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 8.5       239 </td <td>0.14 <math>481.517</math> <math>0.003</math></td> <td>0.003</td> <td></td> <td>-0.008</td> <td><math>p6f3\ 2I\ 5.5</math></td> <td></td> <td>p5f3d 214K 6.5</td> <td><math>237\ 856.8</math></td>	0.14 $481.517$ $0.003$	0.003		-0.008	$p6f3\ 2I\ 5.5$		p5f3d 214K 6.5	$237\ 856.8$
p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2K4Hb 6.5       229         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2C4I2 7.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Na 9.5       239         p6f3 2L 8.5       35 136.61       p5f3d 2L4Kb 4.5       241         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L2Lf 8.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L2Lf 8.5       239         p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2L2Ha 5.5       237         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4H 8.5       237         p6f3 2L 8.5       30 179.93       p5f3d 2L4K 5.5       237         p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2L4K 5.5       236         p6f3 2L 7.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       240         p6f3 2L 7.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       239         p6f3 2L 7.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       239         p6f3 2H 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       23	0.02  481.646  0.003	0.003		-0.018	p6f3 2H1 5.5		$p5f3d \ 4D4Ga \ 5.5$	242758.0
p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2G4I2 7.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Na 9.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Na 9.5       239         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2LGHb 4.5       241         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L2Lf 8.5       228         p6f3 2L 7.5       31 582.85       p5f3d 2L2Ha 5.5       227         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Mb 8.5       237         p6f3 2L 8.5       30 179.93       p5f3d 2L4Ka 8.5       237         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4K 5.5       236         p6f3 2L 7.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       240         p6f3 2L 7.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4Na 8.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 8.5	0.23  482.2677  0.0022	0.0022		0.006	p6f3 2 K 7.5		p5f3d 2K4Hb 6.5	$229\ 397.5$
p6f3 2L 8.5 $32563.57$ $p5f3d$ 2L4Na 9.5 $239$ $p6f3$ 2H 15.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4Na 9.5 $241$ $p6f3$ 2L 8.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4Cb 4.5 $241$ $p6f3$ 2L 8.5 $32563.57$ $p5f3d$ 2L2Lf 8.5 $229$ $p6f3$ 2K 7.5 $31582.85$ $p5f3d$ 2L2Lf 8.5 $22$ $p6f3$ 2L 6.5 $31036.00$ $p5f3d$ 2L4Mb 8.5 $22$ $p6f3$ 2L 7.5 $31036.00$ $p5f3d$ 2L4M 6.5 $22$ $p6f3$ 2L 8.5 $32563.57$ $p5f3d$ 2L4M 8.5 $22$ $p6f3$ 2L 8.5 $32563.57$ $p5f3d$ 2L4K 8.5 $22$ $p6f3$ 2K 7.5 $32043.77$ $p5f3d$ 2L4K 5.5 $22$ $p6f3$ 2K 6.5 $3005.22$ $p5f3d$ 2L4K 5.5 $22$ $p6f3$ 2K 6.5 $3005.22$ $p5f3d$ 2L4N 8.5 $32$ $p6f3$ 2H 15.5 $31036.00$ $p5f3d$ 2L4N 8.5 $32$ $p6f3$ 2H 15.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4L 8.5 $32$ $p6f3$ 2H 15.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4L 8.5 $32$ $p6f3$ 2H 15.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4L 8.5 $32$	0.05  482.592  0.003	0.003		-0.003	$p6f3\ 2L\ 8.5$		2G4I2	$239\ 778.1$
p6f3 2H1 5.5 $35$ 136.61 $p5f3d$ 2I4Gb 4.5 $24$ $p6f3$ 2L 8.5 $32$ 563.57 $p5f3d$ 2I4Gb 4.5 $23$ $p6f3$ 2K 7.5 $22$ 043.77 $p5f3d$ 2L2Lf 8.5 $22$ $p6f3$ 2I 6.5 $31$ 582.85 $p5f3d$ 2L2HK 6.5 $23$ $p6f3$ 4G 5.5 $31$ 036.00 $p5f3d$ 2L4HK 6.5 $23$ $p6f3$ 2L 7.5 $31$ 036.00 $p5f3d$ 2L4HK 8.5 $23$ $p6f3$ 2L 8.5 $32$ 563.57 $p5f3d$ 2H4K 8.5 $23$ $p6f3$ 2L 8.5 $32$ 563.57 $p5f3d$ 2H4K 8.5 $23$ $p6f3$ 2L 8.5 $30$ 179.93 $p5f3d$ 2H4K 5.5 $23$ $p6f3$ 2H 5.5 $30$ 179.93 $p5f3d$ 2H4K 5.5 $24$ $p6f3$ 2H 5.5 $30$ 179.93 $p5f3d$ 2H4K 5.5 $24$ $p6f3$ 2H 5.5 $31$ 036.01 $p5f3d$ 2H4K 5.5 $24$ $p6f3$ 2H 15.5 $31$ 036.01 $p5f3d$ 2L4Na 8.5 $23$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35$ 136.61 $p5f3d$ 2L4L 6.5 $23$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35$ 136.61 $p5f3d$ 2H4H a 4.5 $23$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35$ 136.1 $25f3d$ 2H4H a 4.5 $25$ </td <td>-0.61 <math>483.190</math> <math>0.005</math></td> <td>0.005</td> <td></td> <td>0.000</td> <td><math>p6f3\ 2L\ 8.5</math></td> <td>32563.57</td> <td>p5f3d 2L4Na 9.5</td> <td><math>239\ 521.7</math></td>	-0.61 $483.190$ $0.005$	0.005		0.000	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 2L4Na 9.5	$239\ 521.7$
p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2K2Kd 7.5       23         p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2L2Lf 8.5       23         p6f3 2I 6.5       31 582.85       p5f3d 2L2Lf 8.5       23         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L2Ha 5.5       27         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4Mb 8.5       23         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4H 6.5       27         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4K 8.5       23         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4K 5.5       23         p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2L4K 5.5       23         p6f3 2L 1.5       35 136.61       p5f3d 2L4Na 8.5       23         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4Na 8.5       23         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239	-0.03   483.4697   0.0025	0.0025		0.004	p6f3 2H1 5.5		p5f3d 214Gb 4.5	
p6f3 2K 7.5       22 043.77       p5f3d 2L2Lf 8.5       22         p6f3 2I 6.5       31 582.85       p5f3d 2L2Ha 6.5       237         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L2Ha 5.5       22         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4Mb 8.5       236         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4H 6.5       237         p6f3 2L 7.5       30 179.93       p5f3d 2L4K 5.5       237         p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2H2L1 7.5       22         p6f3 2L 15.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       235         p6f3 2H1 5.5       31 036.01       p5f3d 2L4Na 8.5       235         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.71       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.71       p5f3d 2H2I1 5.5       224         p6f3 4G 4.5       19 969.79       p5f3d 2H2I1 5.5       224	-0.14 484.188 0.005	0.005		0.000	$p6f3\ 2L\ 8.5$		p5f3d 2K2Kd 7.5	$239\ 094.8$
p6f3 2I 6.5       31 582.85       p5f3d 2I4K 6.5       237         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L2Ha 5.5       227         p6f3 2L 7.5       31 036.00       p5f3d 2L4Mb 8.5       236         p6f3 4G 5.5       22 047.39       p5f3d 2L4H 6.5       22         p6f3 2L 8.5       32 563.57       p5f3d 2L4Ka 8.5       237         p6f3 2L 8.5       32 563.77       p5f3d 2L4K 5.5       237         p6f3 2K 7.5       20 005.22       p5f3d 2H4K 5.5       235         p6f3 2K 6.5       20 005.22       p5f3d 2H2L1 7.5       240         p6f3 2H 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4Na 8.5       235         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4K 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.61       p5f3d 2L4L 6.5       239         p6f3 2H1 5.5       35 136.71       p5f3d 2H2L1 5.5       239         p6f3 4G 4.5       19 969.79       p5f3d 2H2L1 5.5       224	0.14 484.237 0.003	0.003		0.007	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2L2Lf 8.5	228554.3
$p6f3 \ 4G \ 5.5$ $22 \ 047.39$ $p5f3d \ 2L2Ha \ 5.5$ $22$ $p6f3 \ 2L \ 7.5$ $31 \ 036.00$ $p5f3d \ 2L4Mb \ 8.5$ $236$ $p6f3 \ 4G \ 5.5$ $22 \ 047.39$ $p5f3d \ 2L4H \ 6.5$ $227$ $p6f3 \ 2L \ 8.5$ $32 \ 563.57$ $p5f3d \ 2L4H \ 6.5$ $227$ $p6f3 \ 2L \ 7.5$ $30 \ 179.93$ $p5f3d \ 2L4K \ 5.5$ $227$ $p6f3 \ 2L \ 5.5$ $30 \ 179.93$ $p5f3d \ 2H2L1 \ 7.5$ $224$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4Na \ 8.5$ $224$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4Ha \ 4.5$ $239$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4La \ 6.5$ $239$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4La \ 6.5$ $239$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4La \ 6.5$ $239$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4La \ 6.5$ $239$ $p6f3 \ 2H1 \ 5.5$ $35 \ 136.61$ $p5f3d \ 2L4La \ 6.5$ $224$ $p6f3 \ 4G \ 4.5$ $19 \ 969.79$ $p5f3d \ 2H2L1 \ 5.5$ $224$	-0.12 484.792 0.003	0.003		0.000	$p6f3\ 21\ 6.5$		p5f3d 214K 6.5	$237\ 856.8$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.04 486.1987 0.0020	0.0020		-0.012	p6f3 4G 5.5		p5f3d 2L2Ha 5.5	227 724.6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.05 486.695 0.004	0.004		-0.018	p6f3 2L 7.5		p5f3d 2L4Mb 8.5	236503.5
p6f3 2L 8.5 $32563.57$ $p5f3d$ 2K4Ka 8.5 $237$ $p6f3$ 2K 7.5 $22043.77$ $p5f3d$ 4I2Ia 6.5 $22$ $p6f3$ 2I 5.5 $30179.93$ $p5f3d$ 2I4K 5.5 $235$ $p6f3$ 2K 6.5 $20005.22$ $p5f3d$ 2H2L1 7.5 $224$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4Na 8.5 $240$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4Na 8.5 $235$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4L 6.5 $239$ $p6f3$ 2H1 5.5 $35136.61$ $p5f3d$ 2L4L 6.5 $239$ $p6f3$ 4G 4.5 $19969.79$ $p5f3d$ 2H2I1 5.5 $224$	0.12  486.8191  0.0022	0.0022		-0.001	p6f3 4G 5.5		p5f3d 2L4H 6.5	$227\ 462.5$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.14 487.529 0.003	0.003		0.008			p5f3d 2K4Ka 8.5	$237\ 679.7$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.003		0.011	p6f3 2 K 7.5		p5f3d 412Ia 6.5	$227\ 076.0$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.09 487.861 0.003	0.003		-0.012	$p6f3\ 2I\ 5.5$		p5f3d 214K 5.5	$235\ 156.4$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.15 487.938 0.003	0.003		-0.004			p5f3d 2H2L1 7.5	224949.2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.03 488.034 0.003	0.003		0.006			p5f3d 212Ke 6.5	$240\ 040.4$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.22 4 89.484 0.003	0.003		-0.005		$31\ 036.00$	p5f3d 2L4Na 8.5	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.05 489.669 0.003	0.003		0.016	2H1		p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	
$p6f3 \ 4G \ 4.5 \qquad 19 \ 969.79  p5f3d \ 2H2I1 \ 5.5 \qquad 224$	-0.04 489.737 0.003	0.003		-0.007	2H1		p5f3d 2L4L 6.5	$239\ 327.9$
	0.02 489.975 0.0019	0.0019		0.021	4G	19969.79		

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\c A)$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda( ext{Å})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
4 90.068	17	5.50E + 09	0.31	490.0600	0.0019	0.008	$p6f3\ 2K\ 6.5$	20 005.22	p5f3d 2H2II 5.5	224 061.9
490.358	59	9.49E + 09	90.0	490.340	0.004	0.018	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 2L4Mb 8.5	236503.5
$4\ 90.4\ 84$	65	1.39E + 10	0.21	490.4 804	0.0020	0.003		22043.77	p5f3d 2H2I1 6.5	225925.5
491.895bl	24	4.37E + 09	90.0	491.899	0.003	-0.004	$p6f3\ 2H1\ 5.5$	$35\ 136.61$	p5f3d 4G4Hb 6.5	238430.3
492.830 bIV	29	3.77E + 09	0.10	492.840	0.003	-0.010	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2H2L1 7.5	224949.2
493.053	89	9.52E + 09	-0.39	493.052	0.005	0.000	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4I4La 7.5	$208\ 806.7$
493.173	16	5.57E + 09	-0.12	493.172	0.003	0.001	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 2L4Na 8.5	$235\ 332.7$
493.471	42	1.50E + 10	-0.27	493.475	0.003	-0.004	$p6f3\ 21\ 5.5$	$30\ 179.93$	p5f3d 2G2K2 6.5	232824.5
494.450as	88	1.90E + 10	0.39	494.451	0.003	-0.001	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 2H4K1 7.5	$224\ 288.2$
494.544	28	4.97E + 09	0.13	494.545	0.003	-0.001	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	22047.39	p5f3d(s) 4F6G 6.5	$224\ 253.6$
494.973as	63	4.02E + 10	0.20	494.973	0.005	0.000	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 2L2Md 9.5	234594.7
495.561	14	2.49E + 09	0.19	495.568	0.003	-0.007	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	31036.00	p5f3d 2G2K2 6.5	232824.5
496.355bIV	36	1.03E + 09	0.02	496.355	0.004	0.001	$p6f3\ 2L\ 7.5$	$31\ 036.00$	p5f3d 2G2K1 7.5	232504.8
497.095	87	9.75E + 09	0.35	497.091	0.004	0.003	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 2D4H2 5.5	$222\ 663.7$
497.947	36	1.72E + 09	0.05	497.934	0.003	0.013	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 2K4Hb 5.5	235966.4
498.098bIV	26	7.05E + 09	0.23	498.113	0.003	-0.015	$p6f3\ 2L\ 7.5$	31036.00	p5f3d 2G2K2 7.5	231793.5
498.862	25	1.91E + 09	0.14	498.864	0.003	-0.002	$p6f3\ 21\ 6.5$	31582.85	p5f3d 2G4G1 5.5	$232\ 038.4$
499.384	73	1.54E + 10	0.48	499.384	0.005	0 0 0 0 0	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 2L4L 8.5	206235.2
499.471	35	6.43E + 09	-0.18	499.474	0.003	-0.002	$p6f3\ 21\ 6.5$	31582.85	p5f3d 2G2K2 7.5	231793.5
499.771	73	2.76E + 10	-0.37	499.788	0.003	-0.018	$p6f3\ 2L\ 7.5$	31036.00	p5f3d 2L4M 7.5	$231\ 120.8$
500.348D	84	1.66E + 10	0.43	500.358	0.004	-0.009	p6f3 4I 7.5	5988.51	p5f3d 4G4Kb 8.5	205845.6
500.348D	84	1.92E + 10	-0.08	500.353	0.004	-0.005		31036.00	p5f3d 2L2Md 8.5	$230\ 894.7$
500.421bIV	43	1.07E + 10	0.18	500.419	0.004	0.002	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 4G4Ka 8.5	$232\ 396.0$
500.557	23	1.94E + 07	0.00	500.5576	0.0023	-0.001	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 4G4Ka 6.5	$201\ 674.3$
500.693	12	3.13E + 09	0.10	500.690	0.004	0.002	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 4F4Gd 5.5	201621.4

Table B.1 – suite

	559.6	397.5	933.1	173.3	397.5	674.3	621.4	480.7	462.5	173.3	025.3	554.3	890.1	462.5	925.5	674.3	480.7	705.6	925.5	173.3	724.6	949.2	724.6	541.7	2 /9/
$E_{up}$	221	229	220	200	229	201	201	201	227		216	228	195	227	225	201	201	196	225	200	227	224	227	192	100
Upper level label	p5f3d 414Ka b 8.5	2K4Hb 6.5	4Ka 8.5	4G6Gb 6.5	2K4Hb 6.5	34Ka 6.5	p5f3d 4F4Gd 5.5	4F6Hb 7.5	2L4H 6.5	4G6Gb 6.5	2K4L 6.5	12Lf 8.5	2H2H2 5.5	2L4H 6.5	H2I1 6.5	p5f3d 4G4Ka 6.5	p5f3d 4F6Hb 7.5	36G 6.5	2H2I1 6.5	p5f3d 4G6Gb 6.5	2L2Ha 5.5	2H2L1 7.5	2L2Ha 5.5	$416 Lb \ b \ 5.5$	717C7 R R
Upper le	p5f3d 4I	p5f3d 21	p5f3d 414Ka 8.5	p5f3d 40	p5f3d 21	p5f3d 40	p5f3d 41	p5f3d 41	p5f3d 2I	p5f3d 40	p5f3d 21	p5f3d 2L2Lf 8.5	p5f3d 21	p5f3d 2I	p5f3d 2H2I1 6.5	p5f3d 40	p5f3d 41	p5f3d 4G6G 6.5	p5f3d 21	p5f3d 40	p5f3d 2I	p5f3d 21	p5f3d 2I	p5f3d 41	IV POJ Z
$E_{low}$	22 043.77	$30\ 179.93$	22043.77	1897.11	31582.85	3907.43	3907.43	3907.43	$31\ 036.00$	3907.43	$20\ 005.22$	32563.57	0.00	$31\ 582.85$	$30\ 179.93$	5988.51	5988.51	1897.11	$31\ 582.85$	5988.51	33741.15	31582.85	$35\ 136.61$	0.00	000
Lower level label	$p6f3~2{ m K}~7.5$	$p6f3\ 2I\ 5.5$	p6f3 2 K 7.5	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	$p6f3\ 2I\ 6.5$	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	$p6f3\ 2L\ 7.5$	p6f3 4I 6.5	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	$p6f3\ 2L\ 8.5$	p6f3 4I 4.5	$p6f3\ 21\ 6.5$	$p6f3\ 21\ 5.5$	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	4I	$p6f3\ 21\ 6.5$	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	p6f3 2H1 4.5	$p6f3\ 21\ 6.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 4I \ 4.5$	A V IV GJ J
$\Delta\lambda( {\AA})$	0.000	0.005	0.009	0.003	-0.003	0.003	-0.002	0.007	-0.005	-0.009	-0.002	-0.006	-0.012	0.013	0.010	-0.005	-0.007	0.002	-0.003	0.002	-0.003	0.013	0.004	0.007	
$\delta \lambda_{Ritz}(\c A)$	0.005	0.0024	0.003	0.002	0.0025	0.0024	0.004	0.004	0.0024	0.0020	0.004	0.004	0.003	0.0025	0.002	0.0024	0.004	0.003	0.0022	0.0021	0.0023	0.003	0.0023	0.0019	
$\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	501.213	501.9638	502.792	504.347	505.5237	505.6459	505.781	506.141	509.0963	509.5129	510.152	510.228	510.490	510.5176	510.867	511.0233	511.529	513.325	514.5550	514.9734	515.5079	517.153	519.2432	519.3680	111111111111111111111111111111111111111
CF	0.14	0.03	0.20	-0.06	0.11	-0.33	0.20	0.38	0.02	0.00	-0.40	0.12	-0.05	-0.14	-0.06	-0.18	0.02	0.20	-0.18	0.17	0.04	-0.01	-0.06	0.11	•
$gA(s^{-1})$	8.36E + 09	1.10E + 09	1.16E + 10	8.85E + 08	2.30E + 09	9.05E + 09	5.14E + 09	1.22E + 10	5.22E + 08	+	8.74E + 09	1.49E + 10	6.51E + 08	2.98E + 09	2.69E + 09	1.62E + 09	7.51E + 08	5.27E + 09	3.86E + 09	9.28E + 09	1.61E + 09	1.04E + 09	1.66E + 09	4.59E + 09	100 - 100
$Int_{exp}$	29	$\infty$	36	7	17	29	39	33	11	29	12	21	33	59	10	13	$\infty$	42	52	26	35	23	19	59	00
$\lambda_{exp}(\c A)$	501.213	501.968	502.801	504.350	505.521	505.649	505.779	506.149	509.091	509.504	510.150bl	510.222	510.478	510.531	510.877	511.019	511.522	513.327	514.553	514.976	515.505	517.166	519.247	519.375	K10 K77

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}( ext{Å})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\delta \lambda_{Ritz}( ext{Å})$	$\Delta\lambda(\mbox{\AA})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
520.894	15	2.00E + 09	0.10	520.888	0.003	0.006	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 2H4H2 5.5	193 876.8
521.012	6	6.19E + 08	0.01	520.998	0.003	0.014	p6f3 2H1 5.5	$35\ 136.61$	p5f3d 4I2Ia 6.5	$227\ 076.0$
521.667	54	2.81E + 09	0.12	521.675	0.003	-0.008	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 4I6Lb 5.5	$191\ 690.1$
522.309	25	2.81E + 08	0.05	522.324	0.003	-0.015	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 2K4La 6.5	$193\ 349.2$
524.343	3	6.86E + 08	0.01	524.337	0.003	0.006	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4G6G 6.5	196705.6
524.519	ಬ	2.37E + 08	0.00	524.5363	0.0020	-0.017	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d416Lb b5.5	192541.7
525.028	22	2.57E + 08	-0.01	525.014	0.004	0.014	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 4G6Gb 5.5	$190\ 471.1$
526.341	53	2.20E + 08	-0.03	526.328	0.003	0.013	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 4F6F 5.5	$189\ 995.5$
526.408	25	1.26E + 09	-0.05	526.401	0.003	0.007	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2H4H2 5.5	$193\ 876.8$
526.591	ಬ	2.32E + 09	-0.04	526.601	0.003	-0.010	$p6f3\ 2L\ 7.5$	$31\ 036.00$	p5f3d 4I4Ka 8.5	220933.1
527.869bl	37	2.92E + 08	0.01	527.867	0.003	0.002	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	3907.43	p5f3d 2K4La 6.5	$193\ 349.2$
528.762	39	1.25E + 09	0.07	528.762	0.005	0.000	p6f3 4I 6.5	3907.43	p5f3d 2H4L2 7.5	193028.4
528.838	17	6.98E + 07	0.00	528.8238	0.0025	0.014	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 2H4G2 3.5	$189\ 098.9$
530.113	12	1.40E + 08	-0.01	530.1264	0.0020	-0.013	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	3907.43	p5f3d416Lb b5.5	192541.7
530.282	16	8.25E + 08	0.02	530.296	0.004	-0.013	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d 4G6Gb 5.5	$190\ 471.1$
532.053	21	8.41E + 09	0.07	532.053	0.005	0.000	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 2L4Ma 9.5	$220\ 514.9$
532.551	12	8.61E + 07	0.01	532.531	0.003	0.020	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	3907.43	p5f3d416Lb5.5	$191\ 690.1$
534.531	12	2.38E + 09	0.17	534.531	0.005	0.000	$p6f3\ 2L\ 8.5$	32563.57	p5f3d 4I2M 9.5	219643.5
535.721	30	1.65E + 09	0.03	535.717	0.003	0.004	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	1897.11	p5f3d4F6I5.5	$188\ 563.0$
538.158	52	9.57E + 08	0.01	538.151	0.004	0.007	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d4F6I7.5	189729.0
539.278	09	1.02E + 09	0.01	539.278	0.005	0.000	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 4I4Lc 8.5	$191\ 421.6$
541.507	45	4.01E + 07	0.00	541.500	0.002	0.007	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 4G6Hb 5.5	$188\ 579.7$
544.068	ಬ	2.38E + 08	0.00	544.064	0.004	0.004	p6f3 2K 7.5	22043.77	p5f3d 4G4Kb 8.5	205845.6
544.698bIV	9	7.14E + 07	0.00	544.698	0.003	-0.001	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d412H4.5	$183\ 587.9$
546.191	28	2.39E + 08	0.00	546.180	0.004	0.010	$p6f3\ 2H2\ 4.5$	12800.29	p5f3d 2H2H2 5.5	195 890.1

Table B.1 – suite

0.00 548.725
0.00 549.851
550.386
0.00 551.676
0.00 553.4169
0.00 555.997
-0.00 559.6432
561.327
-0.01  564.416
0.00 566.238
-0.01  574.8822
576.143
576.888
-0.02  581.973
-0.00  582.342
0.00 583.005
0.03 583.459
0.00 587.7498
0.00 588.258

Table B.1 – suite

$\lambda_{exp}(\text{Å})  Int_{exp}  gA(s^{-1})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$CF$ $\lambda_{Ritz}({ m A})$	$\delta \lambda_{Ritz}({ m A})$	$\Delta\lambda(A)$	$\delta \lambda_{Ritz}(A)  \Delta \lambda(A)  \text{Lower level label}$	$E_{low}$	$E_{low}$ Upper level label	$E_{up}$
590.984	21	1.06E + 08	0.00	590.980	0.003	0.004	p6f3 4G 4.5	19969.79	p5f3d 414Gd 4.5	189 180.3
595.006	83	4.80E + 08	0.02	595.0156	0.0025	-0.009	p6f3 4G 5.5	22047.39	p5f3d 4F6F 4.5	$190\ 110.2$
595.328	20	1.19E + 08	0.03	595.322	0.003	0.006	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	$16\ 161.53$	p5f3d 416Ga b 6.5	$184\ 137.8$
596.344D	22	9.55E + 07	0.00	596.349	0.003	-0.006	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 414Gd 4.5	$189\ 180.3$
596.344D	22	1.41E + 08	0.02	596.355	0.005	-0.012	p6f3 2 K 7.5	22043.77	p5f3d 4F6I 7.5	189729.0
596.635	45	9.19E + 07	0.00	596.639	0.003	-0.004	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 2H4G2 3.5	$189\ 098.9$
596.660	35	3.37E + 07	0.00	596.648	0.003	0.012	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	$16\ 161.53$	p5f3d 4F6Ha 6.5	183764.4
598.325	73	3.14E + 08	0.02	598.326	0.003	-0.002	p6f3 4G 5.5	22047.39	p5f3d 414Gd 4.5	$189\ 180.3$
598.482	92	9.26E + 07	0.01	598.493	0.003	-0.011	$p6f3\ 2G2\ 4.5$	$21\ 493.39$	p5f3d 4G6Hb 5.5	188 579.7
600.845	21	5.15E + 07	0.01	600.849	0.003	-0.004	$p6f3\ 2H2\ 5.5$	$16\ 161.53$	p5f3d 416Ga 6.5	$182\ 592.7$
602.643	23	4.13E + 06	0.00	602.654	0.003	-0.010	$p6f3\ 2G2\ 3.5$	17 655.11	p5f3d 4I2H 4.5	$183\ 587.9$
629.894	34	1.67E + 08	0.07	629.901	0.003	-0.007	p6f3  4D  3.5	$31\ 355.04$	p5f3d 4F6F 4.5	$190\ 110.2$
635.317	26	4.24E + 07	0.00	635.303	0.003	0.014	p6f3  2H1 5.5	35 136.61	p5f3d416Lb b5.5	192541.7

# Table des figures

1.1	Spectrographe de 10.7 m de l'observatoire de Paris-Meudon	9
1.2	Cercle de Rowland	10
1.3	Logiciel Spectra : Coïncidence de la raie avec son image miroir. La surface du triangle vert représente l'intensité expérimentale de la raie	11
1.4	Logiciel Gfit. 10 : A gauche une liste d'intensités calculées par le produit de convolution de voigt en fonction des positions des raies (en pixel)	12
2.1	Illustration de la règle de Madelung	17
<ul><li>2.2</li><li>2.3</li></ul>	Organigramme de fonctionnalité de la série des codes Cowan	30
	classées dans la gamme 400 à 650Å du néodyme	31
2.4	Évolution des intégrales radiales de Slater et leurs rapports $P_{exp}/P_{HFR}$ dans les	32
2.5	spectres de lanthanides trois fois chargés	32
2.0	Recher	33
2.6	Principe de recherche des niveaux d'énergie du programme Iden	34
2.7	Programme Iden pour la recherche des niveaux d'énergie	35
3.1	Diagramme de transition de $Nd^{3+}$ . La région de grandes longueurs d'onde a été étudiée précédemment [13]. Les courtes longueurs d'onde ont été étudiées dans le présent travail	39
3.2	Niveaux d'énergie de la configration $5p^54f^35d$ : En noir, les valeurs sont issues d'un calcul purement HFR, en rouge les valeurs sont corrigées par des facteurs	
0.0	d'échelle et en bleu les valeurs expérimentales	40
3.3	Réduction des probabilités de transition du faisceau $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$ par l'interaction des configurations $5p^64f^25d - 5p^54f^35d$ (avec et sans la prise en compte	
	de la configuration $5p^54f^35d$ )	50
3.4	Écart entre les faisceaux de transitions à 415 $\mathring{A}$ et 480 $\mathring{A}$ en fonction du paramètre $G^1(5p,5d)$	
3.5	Comparaison entre les gA du présent travail et celles des études précédentes [13,	51
0.0	16] des transitions $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$	52

#### TABLE DES FIGURES

4.1	Niveaux HFR de la configuration $5p^54f^{12}5d$ ainsi que ceux ajustés de la configu-	
	ration fondamentale $5p^64f^{12}$ de l'ion $Tm^{3+}$	57
4.2	Probabilités de transition du faisceau $5p^64f^{12} - 5p^64f^{11}5d$ avec et sans la prise	
	en compte de la configuration $5p^54f^{12}5d$	58
4.3	$Probabilit\'es\ de\ transition\ des\ faisceaux\ 5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}5d\ et\ 5p^64f^{11}6p -$	
	$5p^64f^{11}6s$ de l'ion $Tm^{3+}$ avec et sans les interactions des configurations	59
4.4	Niveaux théoriques des configurations $5p^64f^{12}$ et $5p^54f^{12}5d$ de l'ion $Er^{3+}$	60
4.5	$Probabilit\'es \ de \ transition \ des \ faisceaux \ 5p^{6}4f^{11} - 5p^{6}4f^{10}5d \ et \ 5p^{6}4f^{11} - 5p^{5}4f^{11}5d$	
	de l'ion $Er^{3+}$ avec et sans les interactions de configurations	63
4.6	Probabilités de transition des faisceaux : $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{10}5d$ et $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}6p$	
	$5p^64f^{11}6s$ de l'ion $Er^{3+}$ avec et sans interactions des configurations	64

### Liste des tableaux

2.1	Description des orbitales électroniques
2.2 2.3	Tableau de Breit pour la configuration $p^2$
3.1	Niveaux d'énergie de la configuration $5p^54f^35d$ de $Nd^{3+}$ . Pour chaque niveau sont donnés : $J$ , le moment angulaire total ; $E_{exp}$ , la valeur de l'énergie expérimentale et son incertitude (en cm $^{-1}$ ); $N$ , le nombre de transitions impliquées dans sa détermination ; $E_{calc}$ , la valeur d'énergie calculée à partir de l'ajustement paramétrique, et $\Delta E = E_{exp} - E_{calc}$ (en cm $^{-1}$ ); $g_L$ , le facteur de Landé calculé. La composante $LS$ principale de la fonction d'onde et son pourcentage sont issus des codes Cowan [22]. Deux niveaux identiques se distinguent par un indice b pour le niveau d'énergie supérieur. Les niveaux marqués d'un (*) appartiennent à la configuration $5p^54f^36s$ . Deux niveaux de $5p^54f^36s$ marqués par un (s) ont un première composante $LS$ appartenant à la configuration $5p^54f^36s$
3.1 3.1	suite       45         suite       42
3.2	Paramètres ajustés et HFR (en cm <sup>-1</sup> ) des configurations de parité paire de $Nd^{3+}$ .  Unc. (en cm <sup>-1</sup> ) sont les incertitudes sur les paramètres. Les contraintes sur les paramètres sont désignées par $f$ pour fixes ou par $r$ pour laisser varier dans le même rapport. Pour la configuration inconnue $5p^54f^36s$ , la colonne «Adop.» représente les valeurs des paramètres adoptées en suivant la configuration $5p^54f^35d$ , sauf pour $G^3(fs)$ qui est adopté de la configuration $5p^64f^26s$ .
3.2	suite
3.2	suite
4.1	$Paramètres\ ajust\'es\ et\ HFR\ (en\ cm^{-1})\ des\ configurations\ de\ parit\'e\ paire\ de\ Tm^{3+},$
4.2	ainsi que le facteur d'échelle $SF = P_{fit}/P_{HFR}$
4.2	Suite

#### LISTE DES TABLEAUX

4.3	Paramètres ajustés et HFR de l'ion $Er^{3+}$ en $(cm^{-1})$ , ainsi que les facteurs	
	d'échelle des configurations impaires.	61
4.4	Paramètres ajustés et HFR de l'ion $Er^{3+}$ en $(cm^{-1})$ , ainsi que les facteurs	
	d'échelle des configurations paires	62
4.4	suite	63
B.1	Raies observées et identifiées comme des transitions $5p^64f^3 - 5p^54f^35d$ de Nd IV.	
	Les intensités expérimentales sont en unités arbitraires ; gA sont les probabilités	
	de transition calculées; CF est le facteur d'annulation; les longueurs d'onde de	
	Ritz $\lambda_{Ritz}$ et leurs incertitudes $\delta\lambda_{Ritz}$ estimées dans LOPT [39]; $\Delta\lambda = \lambda_{exp}$ –	
	$\lambda_{Ritz}$ . Les énergies et les nombres d'ondes sont exprimés en cm <sup>-1</sup> et les niveaux	
	d'énergie sont indiqués par leur première composante LS	77
B.1	suite	78
B.1	suite	79
B.1	suite	80
B.1	suite	81
B.1	suite	82
B.1	suite	83
B.1	suite	84
B.1	suite	85
B.1	suite	86
B.1	suite	87
B.1	suite	88
D 1	quito	80

•

**Résumé**: L'introduction des configurations à cœur excité de type  $5p^54f^n5d$  (n=1,..,14) des ions lanthanides trivalents dans le schéma d'interactions de configurations conduit essentiellement à une réduction des intensités du faisceau de résonance  $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$ . Il a été aussi montré que cette réduction est accompagnée d'une augmentation du faisceau  $5p^54f^n5d - 5p^64f^n$ . Dans le cas de néodyme, on a observé une réduction des transitions 4f - 5d en moyenne d'un facteur deux, contrairement aux faisceaux 6p-5d et 6p-6s, les intensités restent dans l'ensemble inchangés. Cela a été observé expérimentalement et l'analyse des résultats nous a conduit à déterminer 125 niveaux d'énergie dont deux appartenant à la configuration à cœur excité  $5p^54f^36s$  et à identifier 313 raies spectrales dans la région entre 350 et 650 Å. La méthode théorique utilisée est basée sur l'approche paramétrique de Racah-Slater en utilisant la chaine de programmes de R. D. Cowan et les spectres sont produits par une source de décharges de type étincelle glissante et observés et mesurés en utilisant la spectroscopie à réseau à l'aide du spectrographe de 10.7m de Paris-Meudon. Au terme de cette étude, les valeurs des paramètres obtenues ont fournis des facteurs d'échelle applicables à d'autres ions voisins. Quant aux spectres de Tm IV et d'Er IV, l'absence de données expérimentales nous a incitée à se limiter à une étude théorique similaire à celle du néodyme. Les calculs HFR effectués ont renforcé, de surcroit, avec la connaissance récente des facteurs d'échelle des ions voisins, la prédiction de la réduction des transitions  $5p^64f^{12} - 5p^64f^{11}5d$  au profit du faisceau  $5p^64f^{12} - 5p^54f^{12}5d$  pour Tm et  $5p^64f^{11} - 5p^64f^{10}5d$  au profit du faisceau  $5p^64f^{11} - 5p^54f^{11}5d$  dans le cas d'erbium.

**Abstract:** The introduction of the core-excited configurations  $5p^54f^n5d$  (n = 1, ..., 14) for the interpretation of trivalent lanthanide free ions leads essentially to a reduction of the intensities of the resonance transition array  $5p^64f^n - p^64f^{n-1}5d$ . It has also been shown that this reduction is accompanied by an increase of the transition probabilities of the  $5p^54f^n5d - 5p^64f^n$  array. In the case of Nd IV spectrum, a reduction of the transition probabilities 4f - 5d by a factor of about two was observed, however, for the 6p-5d and 6p-6s transitions, the intensities remain generally unchanged. This has been observed experimentally and the analysis of the results has led us to determine 125 energy levels, two of which belong to the core-excited configuration  $5p^54f^36s$  and to identify 313 spectral lines in the region between 350 and 650 Å. The theoretical method used is based on the Slater-Racah parametric approach using Cowan's codes and the spectra are produced by a sliding spark source and observed on the 10.7m spectrograph of Paris-Meudon observatory. At the end of this study, the values of the parameters obtained provide scaling factors applicable to other neighboring ions. For the two other spectra, Tm IV and Er IV, the study is limited to prediction of the similar effects observed in the case of  $Nd^{3+}$  ion. The Hartree–Fock calculations including relativistic corrections (HFR method) are carried out to predict the reduction of the transition probabilities of the transition array  $5p^64f^n - 5p^64f^{n-1}5d$  by the  $5p^64f^{n-1}5d - 5p^54f^n5d$  configuration interaction (n=11 for erbium and n=12 for Tm), this is strengthen by a recent knowledge of scaling factors corresponding to these ions.

Mots clés: Lanthanides trivalents, Néodyme, Thulium, étincelle glissante, spectroscopie à réseau, Racah-Slater, Hartree-Fock-Relativiste, niveaux d'énergie, probabilités de transition, configurations à cœur excité, interactions de configurations.