#### 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 :

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

# Table des matières

	Ren	merciements	3
	Intr	roduction	3
1	Mét	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	Mét	thode théorique et analyse des spectres d'émission	<b>14</b>
	2.1	Introduction	14
	2.2	Généralités sur la théorie de la structure atomique	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
		2.3.6 Algebre de Racah	26

в	Rai	es classées de $Nd^{3+}$	76
A	Mé	thode de Hartree-Fock	70
5	Со	nclusion	65
	4.5	Conclusion	64
	4.4	Spectre d'Erbium trois fois ionisé	60
	4.3	Réduction des probabilités de transition du faisce au de résonance $4f^{12}-4f^{11}5d$	59
	4.2	Spectre de thulium trois fois ionisé	54
	4.1	Introduction	53
4	Étu	de des configurations à cœur excité des ions $Tm^{3+}$ et $Er^{3+}$	53
	3.6	Conclusion	52
	3.5	Réduction des probabilités de transition du faisce au $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$	50
	3.4	Calculs paramétriques	45
		3.3.1 Niveaux d'énergie de la configuration $5p^54f^35d$ et raies classées	41
	3.3	Analyse et détermination des niveaux d'énergie	40
	3.2	Diagramme des transitions du spectre de l'ion $Nd^{3+}$	39
	3.1	Introduction	38
3	Étu	de de la configuration à cœur excité $5p^54f^35d$ de $Nd^{3+}$	38
	2.5	Conclusion	36
		2.4.5 Optimisation des niveaux d'énergie	36
		2.4.4 Programme Iden	34
		2.4.3 Programme Recher	33
		2.4.2 Recherche des niveaux d'énergie	32
		2.4.1 Méthode paramétrique - Codes Cowan	-0 29
	2.4	Méthode d'analyse	29
		2.3.0 Durées de vie radiatives	$\frac{20}{28}$
		2.3.8 Duráos do vio radiativos	21 28
		2.3.7 Probabilités de transition	27

# 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 configurations avec la série des configurations de Rydberg de l'ion donnait lieu à une structure fine large et inversée de la configuration  $5p^{6}6d$ . 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  $5p^{6}5d$  et  $5p^{5}4f5d$ .

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  $5p^{6}4f^{2}-5p^{6}4f5d$  au profit du faisceau  $5p^{6}4f^{2}-5p^{5}4f^{2}5d$  par interaction de  $5p^{6}4f5d$  avec la configuration à cœur excité  $5p^{5}4f^{2}5d$ .

Dans le cas des ions trivalents étudiés, on cherche à interpréter les niveaux d'énergie des configurations à cœur excité de type  $5p^54f^{n}5d$  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  $5p^54f^{n}5d$ .

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  $45 \ cm \ge 5 \ cm$ , 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 connaitre 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, ... dans l'ordre croissant de n ainsi que pour chaque sous-couche on associe également une lettre dans la série s, p, d, f, ... dans l'ordre croissant de l. La distribution des électrons sur les différentes sous-couches constitue une configuration électronique.

	Κ	L				М								
n	1	2				3								
l	0	0 1			0	$0 \qquad 1$				2				
	s	s	s p			s		p 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 :

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

$$^{(2S+1)}L$$
 (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).

$$^{(2S+1)}L_J$$
 (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 régultants cont :  ${}^{1}S {}^{-1}D {}^{-3}P$ 

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	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	0	0	+	+	_	1	1/2
1	0	-1	+	+	_	0	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 :

 $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$  et  $M_S = 1/2, -1/2$   $M_L = 1, 0, -1$  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  $D : {}^{2}D_{1.5, 2.5}^{1}$  et  ${}^{2}D_{1.5, 2.5}^{2}$ Deux doublets  $F : {}^{2}F_{2.5, 3.5}^{1}$  et  ${}^{2}F_{2.5, 3.5}^{2}$ Deux doublets  $G : {}^{2}G_{3.5, 4.5}^{1}$  et  ${}^{2}G_{3.5, 4.5}^{2}$ Deux doublets  $H : {}^{2}H_{4.5, 5.5}^{1}$  et  ${}^{2}H_{4.5, 5.5}^{2}$ Deux doublet  $H : {}^{2}H_{4.5, 5.5}^{1}$  et  ${}^{2}H_{4.5, 5.5}^{2}$ 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  $S : {}^{4}S_{1.5}$ Un quadruplet  $D : {}^{4}D_{0.5, 1.5, 2.5, 3.5}$ 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,  $\vec{r_i}$  représente le vecteur position de l'électron i et  $r_{ij} = |\vec{r_i} - \vec{r_j}|$  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)

 $\operatorname{Et}$ 

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

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

 $\operatorname{et}$ 

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

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

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 :

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

$$[J_z, T_q^k] = qT_q^k \tag{2.33}$$

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

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

 $C_i^k(\theta_i, \phi_i) \cdot C_j^k(\theta_j, \phi_j)$  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  $(f = (mc/8\pi^2 e^2\sigma^2)A)$ , 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 600-800Å. 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  $E_{exp}$ :

$$<\Delta E> = [\sum_{i=1}^{N} (E_{exp}^{i} - E_{cal}^{i})^{2} / (N - P)]^{1/2}$$
 (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 $Nd^{3+}$

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  $(5p^64f5s^2, 5p^64f5d^2, 5p^64f5d6s \text{ et } 5p^54f^4)$  et deux dans la parité paire, soient,  $5p^54f^35d \text{ et } 5p^54f^36s$ . 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<sup>-1</sup>); 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<sup>-1</sup>);  $g_L$ , 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  $5p^54f^35d$  marqués par un (s) ont un première composante LS appartenant à la configuration  $5p^54f^36s$ .

J	$E_{exp}(cm^{-1})$	$Unc.(s^{-1})$	N	$E_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	$g_L$	1stLscomp	Perc(%)
0 F		2.2		100.000	201	1 105		10
6.5	182 592.7	2.2	4	182 292	301	1.107	(41) 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	(41) 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	(41) 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	$189\ 729.0$	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	196  705.6	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	$\frac{1}{28}$
8.5	$220 \ 933.1$	2.2	3	$220 \ 327$	607	1.081	(4I) 4Ka	
8.5	221 559 6	2.0	1	$221 \ 375$	185	1.069	(4I) 4Ka b	5
5.5	2226637	19	2	222599	65	1 091	(2D) 4H2	4
5.5	224 061 9	4.0	4	223 892	170	1.001 1.067	(2H) 2I1	5
6.5	$224\ 253\ 6$	1.5	3	$220\ 052$ $224\ 447$	-193	1.007 1 107	(4F) 6G(s)	7
7.5	224 200.0 224 288 2	3.0	3	224 447 224 654	-366	1.101 1 071	(2H) 4K1	8
7.5	224 200.2 994 949 9	3.0	ડ ૨	224 004	-300	1 091	(2H) - 41(1) (2H) - 91.1	0
65	224 949.2	2.0	Д	226 213	-524	1.021 1.070	(2H) 2D1 (2H) 911	9 7
4.5	220 920.0	2.0	4 9	220 000	-103	1.019	(211) 211 (AF) AGc	1 1
4.0 6 5	220 942.2 227 076 0	2.0	2 1	220 300	220 -0	1.034 1.077	$(4I) 9I_0$	4 1
65	227 010.0	17	4 5	220 131	_2/	1.076	(21) 21a (21.) $/H$	4 19
0.0	404.0	1.1	0	441 431	-04	T'010	(41) 111	14

TABLE 3.1 – suite

5.5227724.61.86227666591.053(2L) 2Ha78.5228554.32.32228538161.033(2L) 2Lf106.5220397.51.352292051331.073(2K) 4Hb66.5230894.72.022305013041.011(2L) 2Md137.5231120.84.03231318-1971.028(2L) 4M97.5231845.65.02231927-811.035(2K) 2Ma185.5232384.41.342318032351.062(2G) 4G148.5232396.01.722321282681.087(4G) 4Ka116.52322406.21.53232252-1181.112(4G) 4Hc97.65232830.63.03233781491.135(4G) 4Hc95.5235356.43.03235158-21.014(2G) 2K176.5238830.63.03235171160.900(2L) 4Ma235.5235356.43.032351012(2I) 4K78.5235350.522363.10.997(2L) 4Ma118.5237868 <th>J</th> <th><math>E_{exp}(cm^{-1})</math></th> <th><math>Unc.(s^{-1})</math></th> <th>N</th> <th><math>E_{calc}(cm^{-1})</math></th> <th><math>\Delta E(cm^{-1})</math></th> <th><math>g_L</math></th> <th>1stLscomp</th> <th>Perc(%)</th>	J	$E_{exp}(cm^{-1})$	$Unc.(s^{-1})$	N	$E_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	$g_L$	1stLscomp	Perc(%)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			1.0			-	1		_
8.5    228    534.3    228    228    538    10    1.033    (2L)    10      8.5    230    894.7    2.0    2    230    591    304    1.011    (2L)    2Md    13      7.5    231    793.5    3.0    4    231    963    -170    1.065    (2G)    2K2    10      8.5    231    845.6    5.0    2    231    927    -81    1.035    (2K)    2Ma    18      5.5    232    384.4    1.3    4    231    803    235    1.062    (2G)    2K1    7      7.5    232    704.8    1.5    2    232    828    1.087    (4G)    4Ka    11      6.5    232    824.5    2.4    3    232    805    19    1.046    (2G)    2K1    7      7.5    233    830.6    3.0    3    235    1.012    (2H)    4Ka    19      5.5    235    366.4    3.0    3    235    164<	5.5	227 724.6	1.8	6	227 666	59	1.053	(2L) 2Ha	10
$  \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	228 554.3	2.3	2	228 538	16	1.033	(2L) 2Lt	10
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	229 397.5	1.3	5	229 205	193	1.073	(2K) 4Hb	6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	230 894.7	2.0	2	230 591	304	1.011	(2L) 2Md	13
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	231 120.8	4.0	3	$231 \ 318$	-197	1.028	(2L) 4M	9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	231 793.5	3.0	4	$231 \ 963$	-170	1.065	(2G) 2K2	10
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	231 845.6	5.0	2	$231 \ 927$	-81	1.035	(2K) 2Ma	18
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.5	$232 \ 038.4$	1.3	4	231 803	235	1.062	(2G) 4G1	4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	$232 \ 396.0$	1.7	2	$232\ 128$	268	1.087	(4G) 4Ka	11
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	$232 \ 406.2$	1.5	3	232 524	-118	1.112	(4G) 4Hc	9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	232 504.8	1.5	2	232 683	-179	1.108	(2G) 2K1	7
6.5233830.63.03233233781491.135(4G)4Hc b99.5234594.72.01234688-931.031(2L)2Md195.5235352.71.532352171160.990(2L)4Na235.5235966.43.04235894731.056(2K)4Hb68.5236503.55.0223650310.997(2L)4Mb118.5237679.73.03237623571.066(2K)4Ka136.5237856.81.74238372-5150.996(2I)4K86.5238430.31.732379614701.070(4G)4Hb65.5238790.01.832384462631.073(2C)2H267.5239994.82.11239129-341.074(2K)2Kd66.52393927.91.952388914371.037(2L)4La775239966.01.73239794-161.114(2G)4Ha(s)55.5240670.51.532407661.054(2K)2Mc147.5<	6.5	232 824.5	2.4	3	232 805	19	1.046	(2G) 2K2	5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	233 830.6	3.0	3	$233 \ 781$	49	1.135	(4G) 4Hc b	9
5.5235156-21.012(21) 4K78.5235332.71.532352171160.990(2L) 4Na235.5235966.43.04235894731.056(2K) 4Hb665.5236503.55.0223650310.997(2L) 4Mb118.5237679.73.03237623571.056(2K) 4Ka136.5238840.31.732379614701.070(4G) 4Hb665.5238799.01.832384462631.073(2G) 2H2666.523994.82.11239129-341.074(2K) 2Kd666.5239327.91.952388914371.037(2L) 4L74.5239356.23.05239748-3921.047(4G) 4Ha (s)59.5239521.72.11240122-6001.054(2K) 2Mc147.5239751.132399402661.054(2K) 2Mc147.5239778.13.04239794-161.114(2G) 41276.5240040.42.33239965751.040(2I) 2Ke57.5240670.51	9.5	234 594.7	2.0	1	234 688	-93	1.031	(2L) 2Md	19
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.5	$235 \ 156.4$	3.0	3	$235 \ 158$	-2	1.012	(2I) 4K	7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	$235 \ 332.7$	1.5	3	$235 \ 217$	116	0.990	(2L) 4Na	23
8.5236503.55.0223650310.997(2L)4Mb118.5237679.73.03237623571.056(2K)4Ka136.5237856.81.74238372-5150.996(2I)4K86.5238430.31.732379614701.070(4G)4Hb65.5238709.01.832384462631.073(2G)2H266.5239327.91.952388914371.037(2L)4L74.5239356.23.05239748-3921.047(4G)4Ha(s)59.5239521.72.11240122-6001.025(2L)4Na338.5239666.01.732394002661.054(2K)2Mc147.5239778.13.04239794-161.114(2G)41276.5240040.42.33239965751.040(2I)2Ke57.5240670.51.53240786-1151.080(2G)412b116.524191.26-11442641275331.022(2I)4Gb3	5.5	$235 \ 966.4$	3.0	4	235 894	73	1.056	(2K) 4Hb	6
8.5237679.73.03237623571.056(2K) 4Ka136.5237856.81.74238372-5150.996(2I) 4K86.5238430.31.732379614701.070(4G) 4Hb65.5238709.01.832384462631.073(2G) 2H266.5239904.82.11239129-341.074(2K) 2Kd66.5239327.91.952388914371.037(2L) 4L74.5239356.23.05239748-3921.047(4G) 4Ha (s)59.5239521.72.11240122-6001.025(2L) 4Na338.5239666.01.732399402661.054(2K) 2Mc147.5239778.13.04239794-1661.014(2G) 41276.5240040.42.33239965751.040(2I) 2Kc557.5240670.51.53240786-1151.080(2G) 412116.5241212.64.02241149640.991(4I) 4Ka115.5242679.22.332422831.022(2I) 4Gb3	8.5	236 503.5	5.0	2	236 503	1	0.997	(2L) 4Mb	11
6.5 $237$ $856.8$ $1.7$ $4$ $238$ $372$ $-515$ $0.996$ $(21)$ $4K$ $8$ $6.5$ $238$ $430.3$ $1.7$ $3$ $237$ $961$ $470$ $1.070$ $(4G)$ $4Hb$ $6$ $5.5$ $238$ $790.0$ $1.8$ $3$ $238$ $446$ $263$ $1.073$ $(2G)$ $2H2$ $66$ $7.5$ $239$ $904.8$ $2.1$ $1$ $239$ $129$ $-34$ $1.074$ $(2K)$ $2Kd$ $66$ $6.5$ $239$ $327.9$ $1.9$ $5$ $238$ $891$ $437$ $1.037$ $(2L)$ $4L$ $7$ $4.5$ $239$ $356.2$ $3.0$ $5$ $239$ $748$ $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ $(s)$ $5$ $9.5$ $239$ $521.7$ $2.1$ $1$ $240$ $122$ $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ $33$ $8.5$ $239$ $666.0$ $1.7$ $3$ $239$ $400$ $266$ $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ $14$ $7.5$ $239$ $78.1$ $3.0$ $4$ $239$ $794$ $-16$ $1.114$ $(2G)$ $412$ $7$ $6.5$ $240$ $040.4$ $2.3$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2C)$ $412$ $11$ $6.5$ $241$ $974$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2L)$ $4La$ $11$ $6.5$ $241$ $974.8$ $30$ $5$	8.5	237 679.7	3.0	3	237 623	57	1.056	(2K) 4Ka	13
6.5 $238$ $430.3$ $1.7$ $3$ $237$ $961$ $470$ $1.070$ $(4G)$ $4Hb$ $6$ $5.5$ $238$ $790.0$ $1.8$ $3$ $238$ $446$ $263$ $1.073$ $(2G)$ $2H2$ $6$ $7.5$ $239$ $904.8$ $2.1$ $1$ $239$ $129$ $-34$ $1.074$ $(2K)$ $2Kd$ $6$ $6.5$ $239$ $327.9$ $1.9$ $5$ $238$ $891$ $437$ $1.037$ $(2L)$ $4L$ $7$ $4.5$ $239$ $356.2$ $3.0$ $5$ $239$ $748$ $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ $(s)$ $5$ $9.5$ $239$ $521.7$ $2.1$ $1$ $240$ $122$ $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ $33$ $8.5$ $239$ $666.0$ $1.7$ $3$ $239$ $400$ $266$ $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ $14$ $7.5$ $239$ $778.1$ $3.0$ $4$ $239$ $794$ $-16$ $1.114$ $(2G)$ $412$ $7$ $6.5$ $240$ $040.4$ $2.3$ $3$ $239$ $965$ $75$ $1.040$ $(21)$ $2Ke$ $5$ $7.5$ $240$ $670.5$ $1.5$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2G)$ $412$ $b$ $11$ $6.5$ $241$ $974.8$ $30.$ $5$ $241$ $922$ $53$ $1.022$ $(21)$ $4Gb$ $31$ $8.5$ $242$ $792.2$ <	6.5	237 856.8	1.7	4	$238 \ 372$	-515	0.996	(2I) 4K	8
5.5 $238$ $709.0$ $1.8$ $3$ $238$ $446$ $263$ $1.073$ $(2G)$ $2H2$ $6$ $7.5$ $239$ $904.8$ $2.1$ $1$ $239$ $129$ $-34$ $1.074$ $(2K)$ $2Kd$ $6$ $6.5$ $239$ $327.9$ $1.9$ $5$ $238$ $891$ $437$ $1.037$ $(2L)$ $4L$ $7$ $4.5$ $239$ $356.2$ $3.0$ $5$ $239$ $748$ $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ $(s)$ $5$ $9.5$ $239$ $521.7$ $2.1$ $1$ $240$ $122$ $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ $33$ $8.5$ $239$ $666.0$ $1.7$ $3$ $239$ $400$ $266$ $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ $14$ $7.5$ $239$ $778.1$ $3.0$ $4$ $239$ $794$ $-16$ $1.114$ $(2G)$ $412$ $7$ $6.5$ $240$ $040.4$ $2.3$ $3$ $239$ $965$ $75$ $1.040$ $(2I)$ $2Ke$ $5$ $7.5$ $240$ $670.5$ $1.5$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2G)$ $412$ $b$ $11$ $6.5$ $241$ $212.6$ $4.0$ $2$ $241$ $149$ $64$ $0.991$ $(4I)$ $4Ka$ $11$ $4.5$ $241$ $974.8$ $3.0$ $5$ $241$ $922$ $53$ $1.022$ $(2I)$ $4Gb$ $3$ $8.5$ $242$ $796.2$ <t< td=""><td>6.5</td><td><math>238 \ 430.3</math></td><td>1.7</td><td>3</td><td><math>237 \ 961</math></td><td>470</td><td>1.070</td><td>(4G) 4Hb</td><td>6</td></t<>	6.5	$238 \ 430.3$	1.7	3	$237 \ 961$	470	1.070	(4G) 4Hb	6
7.5 $239$ $094.8$ $2.1$ $1$ $239$ $129$ $-34$ $1.074$ $(2K)$ $2Kd$ $6$ $6.5$ $239$ $327.9$ $1.9$ $5$ $238$ $891$ $437$ $1.037$ $(2L)$ $4L$ $7$ $4.5$ $239$ $356.2$ $3.0$ $5$ $239$ $748$ $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ $(s)$ $5$ $9.5$ $239$ $521.7$ $2.1$ $1$ $240$ $122$ $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ $33$ $8.5$ $239$ $666.0$ $1.7$ $3$ $239$ $400$ $266$ $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ $14$ $7.5$ $239$ $778.1$ $3.0$ $4$ $239$ $794$ $-16$ $1.114$ $(2G)$ $412$ $7$ $6.5$ $240$ $040.4$ $2.3$ $3$ $239$ $965$ $75$ $1.040$ $(2I)$ $2Ke$ $5$ $7.5$ $240$ $670.5$ $1.5$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2G)$ $412$ $b$ $11$ $6.5$ $241$ $974.8$ $3.0$ $5$ $241$ $922$ $53$ $1.022$ $(21)$ $4Ka$ $11$ $4.5$ $241$ $974.8$ $3.0$ $5$ $241$ $922$ $53$ $1.022$ $(21)$ $4Ka$ $11$ $5.5$ $242$ $79.2$ $2.3$ $3$ $242$ $248$ $31$ $1.061$ $(2L)$ $4Ka$ $11$ $5.5$ $242$ $79.6$ <td< td=""><td>5.5</td><td>238 709.0</td><td>1.8</td><td>3</td><td><math>238 \ 446</math></td><td>263</td><td>1.073</td><td>(2G) 2H2</td><td>6</td></td<>	5.5	238 709.0	1.8	3	$238 \ 446$	263	1.073	(2G) 2H2	6
6.5 $239$ $327.9$ $1.9$ $5$ $238$ $891$ $437$ $1.037$ $(2L)$ $4L$ $7$ $4.5$ $239$ $356.2$ $3.0$ $5$ $239$ $748$ $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ (s) $5$ $9.5$ $239$ $521.7$ $2.1$ $1$ $240$ $122$ $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ $33$ $8.5$ $239$ $666.0$ $1.7$ $3$ $239$ $400$ $266$ $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ $14$ $7.5$ $239$ $778.1$ $3.0$ $4$ $239$ $794$ $-16$ $1.114$ $(2G)$ $4I2$ $7$ $6.5$ $240$ $040.4$ $2.3$ $3$ $239$ $965$ $75$ $1.040$ $(2I)$ $2Ke$ $5$ $7.5$ $240$ $670.5$ $1.5$ $3$ $240$ $786$ $-115$ $1.080$ $(2G)$ $4I2$ $b$ $11$ $6.5$ $241$ $912.6$ $4.0$ $2$ $241$ $149$ $64$ $0.991$ $(4I)$ $4Ka$ $11$ $4.5$ $241$ $974.8$ $3.0$ $5$ $241$ $922$ $53$ $1.022$ $(2I)$ $4Gb$ $3$ $8.5$ $242$ $279.2$ $2.3$ $3$ $242$ $248$ $31$ $1.061$ $(2L)$ $4Ka$ $11$ $5.5$ $242$ $758.0$ $3.0$ $4$ $242$ $725$ $33$ $1.103$ $(4D)$ $4Ga$ $4$ $6.5$ $242$ $766.2$ $1.9$ <td>7.5</td> <td><math>239 \ 094.8</math></td> <td>2.1</td> <td>1</td> <td><math>239\ 129</math></td> <td>-34</td> <td>1.074</td> <td>(2K) 2Kd</td> <td>6</td>	7.5	$239 \ 094.8$	2.1	1	$239\ 129$	-34	1.074	(2K) 2Kd	6
4.5239356.23.05239748 $-392$ $1.047$ $(4G)$ $4Ha$ (s)59.5239521.72.11240122 $-600$ $1.025$ $(2L)$ $4Na$ 338.5239666.01.73239400266 $1.054$ $(2K)$ $2Mc$ 147.5239778.13.04239794 $-16$ $1.114$ $(2G)$ $4I2$ 76.5240040.42.3323996575 $1.040$ $(2I)$ $2Ke$ 57.5240670.51.53240786 $-115$ $1.080$ $(2G)$ $4I2$ b116.5241212.64.0224114964 $0.991$ $(4I)$ $4Ka$ 114.5241974.83.0524192253 $1.022$ $(2I)$ $4Ka$ 115.5242279.22.3324224831 $1.061$ $(2L)$ $4Ka$ 115.524279.22.33243008 $-212$ $1.010$ $(2L)$ $4Ka$ 115.524279.6 $1.9$ 3243008 $-212$ $1.010$ $(2L)$ $2Ka$ 66.5242796.2 $1.9$ 3243008 $-212$ $1.010$ $(2L)$ $2Ka$ 66.5243575.6 $2.3$ 2243	6.5	$239 \ 327.9$	1.9	5	238 891	437	1.037	(2L) 4L	7
9.5239521.72.11240122-6001.025(2L)4Na338.5239666.01.732394002661.054(2K)2Mc147.5239778.13.04239794-161.114(2G)4I276.5240040.42.33239965751.040(2I)2Ke57.5240670.51.53240786-1151.080(2G)4I2b116.5241212.64.02241149640.991(4I)4Ka114.5241974.83.05241922531.022(2I)4Gb38.5242279.22.33242248311.061(2L)4Ka115.5242794.21.92242538-40.998(4I)4If85.5242796.21.93243008-2121.010(2L)2Ka67.5243032.12.52243079-471.091(2I)2Kc96.5243575.62.32243489861.071(2I)4Hb37.5244383.43.02244288951.095(2I)2Kc96.5247<	4.5	$239 \ 356.2$	3.0	5	$239\ 748$	-392	1.047	(4G) 4Ha $(s)$	5
$8.5$ $239\ 666.0$ $1.7$ $3$ $239\ 400$ $266$ $1.054$ $(2K)\ 2Mc$ $14$ $7.5$ $239\ 778.1$ $3.0$ $4$ $239\ 794$ $-16$ $1.114$ $(2G)\ 4I2$ $7$ $6.5$ $240\ 040.4$ $2.3$ $3$ $239\ 965$ $75$ $1.040$ $(2I)\ 2Ke$ $5$ $7.5$ $240\ 670.5$ $1.5$ $3$ $240\ 786$ $-115$ $1.080$ $(2G)\ 4I2\ b$ $11$ $6.5$ $241\ 212.6$ $4.0$ $2$ $241\ 149$ $64$ $0.991$ $(4I)\ 4Ka$ $11$ $4.5$ $241\ 974.8$ $3.0$ $5$ $241\ 922$ $53$ $1.022$ $(2I)\ 4Gb$ $3$ $8.5$ $242\ 279.2$ $2.3$ $3$ $242\ 248$ $31$ $1.061$ $(2L)\ 4Ka$ $11$ $5.5$ $242\ 534.5$ $1.9$ $2$ $242\ 538$ $-4$ $0.998$ $(4I)\ 4Hf$ $8$ $5.5$ $242\ 796.2$ $1.9$ $3$ $243\ 008$ $-212$ $1.010$ $(2L)\ 2Ka$ $6$ $7.5$ $243\ 032.1$ $2.5$ $2$ $243\ 079$ $-47$ $1.091$ $(2I)\ 2Kc$ $9$ $6.5$ $243\ 575.6$ $2.3$ $2$ $243\ 489$ $86$ $1.071$ $(2I)\ 4Hb$ $3$ $7.5$ $244\ 383.4$ $3.0$ $2$ $244\ 288$ $95$ $1.095$ $(2I)\ 2Kc\ b$ $7$ $8.5$ $245\ 704.8$ $2.4$ $2$ $245\ 777$ $-72$ $1.073$ $(4I)\ 4Kd$ $17$ $6.5$ $247\ 798.7$ $2.2$ $4$ <td< td=""><td>9.5</td><td>239  521.7</td><td>2.1</td><td>1</td><td><math>240\ 122</math></td><td>-600</td><td>1.025</td><td>(2L) 4Na</td><td>33</td></td<>	9.5	239  521.7	2.1	1	$240\ 122$	-600	1.025	(2L) 4Na	33
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	$239\ 666.0$	1.7	3	$239 \ 400$	266	1.054	(2K) 2Mc	14
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	$239\ 778.1$	3.0	4	239 794	-16	1.114	(2G) 4I2	7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	$240\ 040.4$	2.3	3	$239 \ 965$	75	1.040	(2I) 2Ke	5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	$240\ 670.5$	1.5	3	$240\ 786$	-115	1.080	(2G) 4I2 b	11
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	$241 \ 212.6$	4.0	2	$241 \ 149$	64	0.991	(4I) 4Ka	11
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.5	$241 \ 974.8$	3.0	5	$241 \ 922$	53	1.022	(2I) 4Gb	3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.5	$242 \ 279.2$	2.3	3	$242 \ 248$	31	1.061	(2L) 4Ka	11
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.5	242 534.5	1.9	2	242 538	-4	0.998	(4I) 4If	8
	5.5	$242 \ 758.0$	3.0	4	$242 \ 725$	33	1.103	(4D) 4Ga	4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	242 796.2	1.9	3	$243\ 008$	-212	1.010	(2L) 2Ka	6
	7.5	$243 \ 032.1$	2.5	2	$243\ 079$	-47	1.091	(2I) 2Kc	9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.5	243 575.6	2.3	2	$243 \ 489$	86	1.071	(2I) 4Hb	3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.5	$244 \ 383.4$	3.0	2	$244 \ 288$	95	1.095	(2I) 2Kc b	7
	8.5	245  704.8	2.4	2	$245 \ 777$	-72	1.073	(4I) 4Kd	17
	6.5	247  744.4	2.9	1	247 529	216	1.138	(4I) 4Hc	12
	6.5	247 798.7	2.2	4	247 880	-81	1.079	(4I) 4Kb $*$	9
4.5  254  434.6  2.1  3  254  806  -371  1.130  (4F)  4Gd  13	5.5	253  568.5	2.2	2	$253 \ 419$	149	1.044	(2F) 4I1	6
	4.5	$254 \ 434.6$	2.1	3	254 806	-371	1.130	(4F) 4Gd	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	960 470 2	4.0	9	960 159	910	1.051	(90) 4119	F
4.0 7 5	200 470.5	4.0	ა 1	200 100	010 195	1.001	$(2G) 4\Pi 2$ (2K) 2L 4	0 96
1.0 6 E	200 809.0	3.U 2.0	1	$200\ 084$	120	0.940	$(2\mathbf{K})$ 2L0 $(2\mathbf{K})$ 2Ka	20 16
0.0	201 022.0	3.U 9.4	ა ი	$201 \ 101$ $261 \ 192$	302 402	0.998	$(2\mathbf{K})$ $2\mathbf{K}\mathbf{e}$	10
3.3 7 5	201 080.0	2.4	1	201 182	405	1.018	(4G) 4Ge	0
1.0 0 E	202 000.0 262 277 F	3.U 2.0	1	202 001	49 204	1.000	$(2\mathbf{K})$ $2\mathbf{K}\mathbf{e}$	29 27
0.0	202 577.0	2.9	1	202 702	-364	1.000	$(2\mathbf{K})$ 2L0 $(4\mathbf{C})$ 4Ef	07 11
3.0 E E	202 030.2	3.U 1.0	2	202 (80	-240 241	1.114 1.176	(4G) 4F1	11
0.0 6 E	202 910.4	1.9	ა 1	205 201	-541	1.170	(4G) 4Ge	14 96
0.0 E E	203 107.0	3.U 4.0	1	202 092	210 515	1.190	$(4G) 4\Pi 0$ (9Z) 9H	20
0.0 4 5	203 213.7	4.0	2	203 130	-515	1.020 1.025	$(2\mathbf{K})$ 2II $(4\mathbf{C})$ 4Ee	10
4.0 2 E	204 011.1	3.U 2.0	ა 1	204 404	41	1.220	(4G) 4FC	10
ა.ე ელ	204 802.0 271 108 5	3.U 9.2	1	$200\ 102$ $071\ 170$	-210	1.081	(2D) 2F1 $(4D) 4E_2$	15
3.3 7 5	$271 \ 106.0$ $271 \ 104 \ 0$	2.3 9.1	2	271 172	-04	1.100	(4D) 4re	0 16
7.0	271 194.2	2.1	1	270 940	200	1.010	(2L) 2Le $(2L)$ $2Le$	10
0.0 4 F	271 390.3	2.9	1	271 013	383	1.049	(21) 21e (21) 21f	11
4.5	272 587.5	<i>2.2</i>	3	272 (41	-304	1.000	(21) 2HI (21) 2M-	20
8.5 2 F	272 514.9	5.0	2	272 680	-105	0.991	(2L) 2Me $(4D)$ 4Df	22
3.0 0 F	272 017.7	5.U 9.1	2	272 004	-40	1.293	(4D) 4DI	11
8.0 6 F	272 020.1	2.1	2	272 050	90 150	1.017	(2L) 2Le	20
0.5	272 899.7	2.2	2	273 050	-150	0.984	(21) 2Kd $(21)$ 9K 1	15
(.5	272 938.4	2.4	2	272 761	178	1.062	(21) 2Kd $(21)$ 9M 11	34 90
9.5	273 532.0	3.0	1	273 873	-341	1.048	(2L) 2Md b	30
5.5 4 F	273 078.0	2.1	2	274 160	-481	1.001	(2I) 2HI $(4D)$ 4E	21
4.5	273 770.7	3.0	2	273 831	-60	1.201	(4D) 4Fe $(2I)$ $(2I)$ $(2I)$	20
0.5	273 912.9	2.4	2	273 961	-48	1.090	(21) 21e	10
2.5	276 425.4	2.9	1	276 146	279	0.991	(2D) 2F2	18
0.0 4 F	211 312.8	3.0	3	277 070	237	1.059	$(2\Pi) 2\Pi1$	12
4.0	277 550 8	3.0	2	277 100	277	0.988	$(2\Pi) 2\Pi1$	8 14
1.0	211 000.8	3.U 0.1	2		300	1.033	$(2L) 4L^{-1}$	14
2.0 F F	211 821.9	2.1	2	277 942	280	1.001 1.007	(2D) 2D2	10
5.5 C F	278 270.7	5.0	3	278 374	-104	1.027	(2H) 2H D	8
0.5	278 497.2	3.0	2	278 382	115	1.054	(2H) 2H b	22
4.5	278 631.0	3.0	1	278 635	-4	1.050	(2H) 2GI	12
1.5	283 605.0	3.0	1	283 321	284	0.968	(2F) 2D1	17
2.5	284 327.7	3.U 2.0	1	284 464	-137	1.184	(2F) 2D1 $(2F)$ 2C1	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  $5p^{6}4f^{3}$ , 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  $5p^{6}4f^{2}5d$  et  $5p^{6}4f^{2}6s$  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  $5p^{6}4f^{2} - 5p^{5}4f^{2}5d$  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  $5p^{6-1}S-5p^55d^{-1}P$  et  $5p^6$ <sup>1</sup>S- $5p^55d^{-3}P$  et <sup>3</sup>D en présence de trois électrons spectateurs de la sous-couche 4f. Le terme <sup>1</sup>P 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  $5p^64f^26s$ .

	$5p^{6}4f^{2}5d$				$5p^{6}4f^{2}6s$			
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	$90 \ 977$	32081
$F^2(ff)r1$	$84\ 092$	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	69 878	0.867
$F^6(ff)r3$	$40 \ 495$	485	50007	0.810	40  795	488	$50 \ 392$	0.810
$\alpha$	20	f			20	f		
$\beta r4$	-556	-96			-556	-96		
$\gamma r5$	1291	115			1291	115		
$\zeta_f r 6$	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						
$F^4(fd)r9$	16  745	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
$G^1(ps)$								

	$5p^{5}4f^{3}5d$				$5p^{5}4f^{3}6s$		
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		
$\gamma r5$	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	$51 \ 787$	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

TABLE 3.2 – suite

Param $P_{CI}$	$P_{fit}$	Unc.	$P_{HFR}$	$\mathbf{SF}$
$5p^{6}4f^{2}5d - 5p^{6}4f^{2}6s$				
$R^2(fd.fs)r14$	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	-26 754	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
$5n^6 4 f^2 5d = 5n^5 4 f^3 6e$				
$B^2(nd f_s)r14$	3700	119	5275	0.72
$R^{1}(nd \circ f)r14$	1687	50	2210	0.12 0.72
10 (pa.55)/14	1001	00	2042	0.12
$5p^64f^26s - 5p^54f^35d$				
R2(ps.fd)r14	4670	138	6481	0.72
R3(ps.df)r14	-1000	-29	-1384	0.72
$5n^64f^26s - 5n^54f^36s$				
$R_2(fn ff)r_14$	-13 546	-399	-18 809	0.72
$\frac{R4(fn ff)r14}{R4(fn ff)r14}$	-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

### TABLE 3.2 – suite



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 $5p^{6}4f^{3} - 5p^{6}4f^{2}5d$

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<sup>3+</sup>, ainsi que le facteur d'échelle  $SF = P_{fit}/P_{HFR}$ .

	$5p^{6}4f^{12}$			$5p^{6}4f^{11}6p$			$5p^54f^{13}$		
ParamP	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	SF
$\Gamma$	0	17000		159409	101175		205520	010500	
$E_{av}$ $E^2(\Lambda f \Lambda f)$	120045	104970	0 705	100490	191170	0.796	200009	212009	
$F^{-}(4J, 4J)$	132845	104272	0,785	139574	109093	0,780			
$F^{4}(4f, 4f)$	83323	72333	0,868	87893	77400	$0,\!881$			
$F^{6}(4f, 4f)$	59938	51233	0,855	63324	55596	0,878			
α		21	·		17				
β		-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
$C^2(Af, 5n)$							28504	28504	1,000
$G^{4}(4f, 5p)$							20034	20034	1,000
$G^{+}(4J, 5p)$							21944	21944	1,000
$G^{4}(4f, 6p)$				2172	1976	0,910			

	$5p^{6}4f^{11}5d$			$5p^{6}4f^{11}6s$			$5p^54f^{12}6d$		
Param P	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	$\mathbf{SF}$	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	$\mathbf{SF}$	$P_{HFR}$	$P_{fit}$	$\operatorname{SF}$
Eav	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
$G^4(fp)$							21571	21571	1,000
$G^1(fd)$	12343	9275	0,751				12764	9585	0,751
$G^2(fd)$									
$G^3(fd)$	10423	10149	0,974				10501	10227	0,974
$G^4(fd)$		2468							
$G^{\mathfrak{d}}(fd)$	8042	6679	0,831				8032	6666	0,830
$G^{1}(pd)$							63511	63511	1,000
$G^{\circ}(pd)$				2222	0000	0.050	39257	39257	1,000
$G^{\circ}(fs)$				3288	2866	0,872			
$G^{1}(ps)$									

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

Param P	$P_{fit}$	$P_{HFR}$	SF
0 11 0 11			
$5p^{6}4f^{11}5d - 5p^{6}4f^{11}6s$			
$R^2(fd.fs)r14$	1 408	$1 \ 358$	1.037
$R^3(fd.sf)r14$	$3\ 199$	3085	1.037
$5p^64f^{11}5d - 5p^54f^{12}5d$			
$R^2(fp.ff)r14$	-7926	$-14\ 609$	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

TABLE 4.2 – Suite



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  $5p^54f^{11}5d$ .

	$4f^{11}$			$4f^{10}6p$			$5p^54f^{12}$		
Param.P	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF
$E_{av}$	35997	0		207022	152887		199923	199923	
$F^{2}(4f, 4f)$	99750	129798	0.769	104983	136606	0.769	124465	124465	1,000
$F^{4}(4f, 4f)$	72727	81425	0.893	76857	86049	0.893	77824	77824	1,000
$F^{0}(4f, 4f)$	50541	58575	0.863	53498	62003	0.863	55913	55913	1,000
$\alpha$	24.5			17.3					
eta	-500			-500					
$\gamma$	1480			1480					
$\zeta_f$	2407	2438	0.987	2552	2586	0.987	2319	2319	$1,\!000$
$\zeta_{5p}$							28686	28686	$1,\!000$
$\zeta_{6p}$				5310	4525	1.173			
$F^{1}(4f, 6p)$				292					
$F^{2}(4f, 6p)$				7543	9398	0.803			
$G^{2}(4f, 6p)$				2264	2405	0.941			
$F^{2}(4f, 5p)$							54920	54920	1,000
$G^{2}(4f, 5p)$							28498	28498	1,000
$G^4(4f, 5p)$							21863	21863	1.000
$G^{4}(4f, 6p)$				2053	2181	0.941	21000	21000	1,000

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

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

	$4f^{10}5d$			$4f^{10}6s$			$5p^54f^{11}5d$		
Param.P	$P_{ajust}$ .	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}.$	$P_{HFR}$	SF	$P_{ajust}.$	$P_{HFR}$	SF
F	199509	79709		150000	104119		047956	047956	
$E_{av}$ $E^2(ff)$	106024	136066	0.770	106402	104115 136550	0 770	247530	247500 120026	0 770
F(JJ) $F^4(ff)$	75440	85681	0.119	75730	86011	0.119	79390	130920 82103	0.119
$F^{6}(ff)$	5/152	61731	0.830	54365	61075	0.830 0.877	51870	501/5	0.830
I''(JJ)	17.6	01701	0.011	17.6	01315	0.011	17.5	00140	0.011
ß	-500			-500			-500		
$\gamma$	1480			1400			1400		
( r	2555	2578	0 991	2562	2585	0 991	2273	2455	0.926
5)	2000	2010	0.001	2002	2000	0.001	30485	30485	1.000
$\varsigma p$	1635	1755	0.932				1504	1614	0.932
$F^2(fp)$	1000	1100	0.002				37129	55834	0.665
$F^{1}(fd)$	1066						0		0.000
$F^2(fd)$	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
$G^{3}(fs)$				2734	3286	0.832			
$G^1(ps)$									
<u> </u>									

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

Param P	$P_{Ajust}$	$P_{HFR}$	SF
$5p^{6}4f^{10}5d - 5p^{6}4f^{10}6s$			
$R^2(fd.fs)r14$	965	$1 \ 378$	0.7
$R^3(fd.sf)r14$	2164	$3 \ 091$	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
$5p^{6}4f^{10}6s - 5p^{5}4f^{11}5d$			
R2(ps.fd)r14	$4 \ 397$	$6\ 282$	0.7
R3(ps.df)r14	-1 179	-1 684	0.7
~ ~ /			

TABLE 4.4 – suite



 $\label{eq:Figure 4.5-Probabilités de transition des faisceaux 5p^{6}4f^{11}-5p^{6}4f^{10}5d\ et\ 5p^{6}4f^{11}-5p^{5}4f^{11}5d\ de\ l'ion\ Er^{3+}\ avec\ et\ sans\ les\ interactions\ de\ configurations.$ 



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  $5p^54f^{n}5d$  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  $5p^{6} {}^{1}S - 5p^{5}5d {}^{1}P$  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  $5p^{6} {}^{1}S - 5p^{5}5d ({}^{3}Pet^{3}D)$ .

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  $5p^{6}4f^{2}5d$ ,  $5p^{6}4f^{2}6s$  et  $5p^{5}4f^{3}5d$  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  $5p^{5}4f^{2}5d$  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  $5p^{6}4f^{12} - 5p^{6}4f^{11}5d$  et  $5p^{6}4f^{11} - 5p^{6}4f^{10}5d$ . Nous avons montré que celles-ci sont réduites par interaction avec les configurations à cœur excité  $5p^{5}4f^{12}5d$  et  $5p^{5}4f^{11}5d$  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. U. 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

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

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 :

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

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

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

$$\Psi(q_1, q_2, \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_i(q_1) & \psi_j(q_1) & \dots & \psi_k(q_1) \\ \psi_i(q_2) & \psi_j(q_2) & \dots & \psi_k(q_2) \\ & \ddots & & \ddots & & \ddots \\ & \ddots & & \ddots & & \ddots \\ & \ddots & & \ddots & & \ddots \\ & \ddots & & \ddots & & \ddots \\ & \psi_i(q_N) & \psi_j(q_N) & \dots & \psi_k(q_N) \end{bmatrix}$$
(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  $(n, l, m_l, m_s)$ .

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(q) \psi_j(q) dq = \delta_{ij}$$
 (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.

$$A^2 = A. \tag{A.10}$$

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

$$[H_1, A] = [H_2, A] = 0 \tag{A.11}$$

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

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

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

 $\operatorname{et}$ 

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

À partir de ces deux relations, on obtient :

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

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

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  $(\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta \psi_i)$ , 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 TABLE B.1 – Raies observées et identifiées comme des transitions  $5p^64f^3 - 5p^54f^35d$  de Nd IV. Les intensités expérimentales sont en niveaux d'énergie sont indiqués par leur première composante L.S.

						•				
$\lambda_{exp}(\mathrm{A})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	$\delta \lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	$\Delta\lambda(A)$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
397.257	14	1.50E + 10	0.34	397.262	0.003	-0.005	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$22 \ 047.39$	p5f3d 4D4Fe 4.5	273 770.7
400.786	2	$2.60\mathrm{E}+10$	0.23	400.776	0.003	0.010	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$14 \ 994.87$	p5f3d 4G4Fc 4.5	$264 \ 511.1$
401.363	34	$3.04\mathrm{E}+10$	0.09	401.364	0.003	-0.001	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$22 \ 043.77$	p5f3d 2L2Le 7.5	271  194.2
404.099	28	$1.75\mathrm{E}+11$	0.75	404.104	0.002	-0.005	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$31 \ 036.00$	p5f3d 2H2I1 b 6.5	$278 \ 497.2$
405.377	24	$6.99\mathrm{E}+10$	0.48	405.371	0.002	0.006	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	31 582.85	p5f3d 2H2I1 b 5.5	278  270.7
406.563	$\frac{38}{38}$	$1.58\mathrm{E}+11$	0.91	406.557	0.004	0.006	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	31 582.85	p5f3s 2L4L 7.5	277 $550.8$
406.960	38	6.88E + 10	0.54	406.951	0.003	0.009	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	31 582.85	p5f3d 2H2H1 5.5	$277 \ 312.8$
407.570	25	8.65E + 09	0.11	407.562	0.003	0.007	p6f3 2H2 5.5	$16 \ 161.53$	p5f3d 2K2Ke $6.5$	261 522.8
408.179	34	2.28E + 11	0.45	408.185	0.004	-0.006	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	32 563.57	p5f3s 2L4L 7.5	277 $550.8$
408.932	14	$2.05\mathrm{E} + 11$	0.49	408.949	0.002	-0.017	p6f3 2H1 4.5	$33 \ 741.15$	p5f3d 2H2I1 b 5.5	278  270.7
409.311	19	$3.69\mathrm{E}+10$	0.45	409.318	0.003	-0.007	p6f3 2H2 5.5	$16 \ 161.53$	p5f3d 2G4H2 4.5	$260\ 470.3$
409.775	26	3.38E + 11	0.82	409.775	0.005	0.001	$p6f3 \ 2F2 \ 2.5$	$39\ 568.42$	p5f3d 2F2D1 1.5	$283 \ 605.0$
410.022bl	18	$2.46\mathrm{E}+10$	0.25	410.0188	0.0023	0.003	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3s 414Kb 6.5	$247 \ 798.7$
410.144bl	39	7.28E + 11	0.75	410.144	0.005	-0.001	$p6f3 \ 2G1 \ 4.5$	49  172.45	p5f3d 2G2G2 4.5	292 $989.0$
410.358	35	2.81E + 11	-0.70	410.365	0.004	-0.006	p6f3 2H1 4.5	$33 \ 741.15$	p5f3d 2H2H1 4.5	277 $426.8$
410.552	25	2.94E + 11	0.80	410.557	0.003	-0.005	p6f3 2H1 4.5	$33 \ 741.15$	p5f3d 2H2H1 5.5	$277 \ 312.8$
410.589	26	$2.55\mathrm{E}+10$	0.11	410.589	0.004	0.000	$p6f3 \ 2D2 \ 1.5$	34  275.21	$p5f3d \ 2D2D2 \ 2.5$	277 827.9
410.687	34	4.41E + 11	-0.67	410.687	0.005	0.000	p6f3 2H1 5.5	35  136.61	p5f3d 2H2G1 4.5	$278 \ 631.0$
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	1.17E + 11	0.38	410.832	0.005	0.000	$p6f3 \ 2F2 \ 3.5$	$41 \ 012.70$	p5f3d 2F2G1 4.5	$284 \ 421.0$
410.918	46	8.98E + 11	-0.85	410.913	0.002	0.005	p6f3 2H1 5.5	35  136.61	p5f3d 2H2I1 b 6.5	$278 \ 497.2$
410.990	28	4.56E + 11	-0.81	410.990	0.005	0.000	$p6f3 \ 2F2 \ 3.5$	$41 \ 012.70$	p5f3d 2F2D1 2.5	$284 \ 327.7$
411.174	32	4.31E + 11	-0.87	411.166	0.004	0.007	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	$20\ 005.22$	p5f3d 2K2If 5.5	$263 \ 215.7$
411.306bl	40	5.00E + 11	-0.85	411.296	0.002	0.011	p6f3 2H1 5.5	35  136.61	p5f3d 2H2I1 b 5.5	278  270.7
411.486	32	$3.69\mathrm{E} + 10$	0.20	411.493	0.003	-0.007	$p6f3 \ 2G2 \ 4.5$	$21 \ 493.39$	p5f3d 4G4Fc 4.5	$264 \ 511.1$

$E_{up}$	262 $535.2$	$262 \ 910.4$	$260\ 470.3$	272 899.7	277 827.9	262 $535.2$	$264 \ 511.1$	273 $770.7$	$273 \ 912.9$	277 $426.8$	272 $387.5$	$277 \ 312.8$	$276 \ 425.4$	$273 \ 678.6$	261 $585.0$	$241 \ 974.8$	271  108.5	272 899.7	$247 \ 798.7$	247 744.4	243 $575.6$	261 $585.0$	$272 \ 626.1$	261 $522.8$	272 $514.9$
Upper level label	p5f3d 4G4Ff $3.5$	p5f3d 4G4Ge 5.5	p5f3d 2G4H2 4.5	p5f3d 212Kd 6.5	$p5f3d \ 2D2D2 \ 2.6$	p5f3d 4G4Ff $3.6$	p5f3d 4G4Fc 4.5	$p5f3d \ 4D4Fe \ 4.6$	p5f3d 2121e 6.5	p5f3d 2H2H1 4.5	p5f3d 212Hf 4.5	p5f3d 2H2H1 5.5	$p5f3d \ 2D2F2 \ 2.5$	p5f3d 212Hf 5.5	p5f3d 4G4Ge 3.5	p5f3d 214Gb 4.5	$p5f3d \ 4D4Fe \ 3.5$	p5f3d 212Kd 6.5	p5f3s 414Kb 6.5	p5f3d 414Hc 6.5	p5f3d 214Hb 6.5	p5f3d 4G4Ge 3.5	p5f3d 2L2Le 8.5	p5f3d 2K2Ke 6.5	p5f3d 2L2Me 8.5
$E_{low}$	19 540.80	$20\ 005.22$	$17\ 655.11$	30  179.93	$35 \ 213.92$	$19 \ 969.79$	$22 \ 047.39$	$31 \ 355.04$	31 582.85	35  136.61	30  179.93	35  136.61	34  275.21	31 582.85	19 540.80	0.00	$29 \ 190.91$	$31 \ 036.00$	5988.51	5988.51	1897.11	$19 \ 969.79$	$31 \ 036.00$	$20\ 005.22$	$31 \ 036.00$
Lower level label	p6f3 4G 3.5	p6f3 2K 6.5	$p6f3 \ 2G2 \ 3.5$	$p6f3 \ 21 \ 5.5$	$p6f3 \ 2D2 \ 2.5$	$p6f3 \ 4G \ 4.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 4D \ 3.5$	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 21 \ 5.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2D2 \ 1.5$	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	$p6f3 \ 4G \ 3.5$	p6f3 4I 4.5	$p6f3 \ 4D \ 2.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	p6f3 4I 7.5	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \ 4G \ 4.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$
$\Delta\lambda(\text{\AA})$	-0.006	-0.002	-0.007	-0.002	0.000	0.006	-0.002	0.004	-0.003	0.006	0.005	-0.004	0.000	-0.001	0.003	-0.002	0.002	0.002	0.009	0.000	-0.003	-0.003	0.001	0.004	0.011
$\delta\lambda_{Ritz}( m \AA)$	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	0.0018	0.004	0.004	0.0023	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
$\lambda_{Ritz}( m \AA)$	411.532	411.683	411.836	411.998	412.177	412.260	412.433	412.515	412.660	412.728	412.869	412.923	412.967	413.060	413.148	413.2662	413.364	413.456	413.5475	413.640	413.773	413.881	413.924	414.049	414.115
CF	0.24	0.89	0.44	-0.88	0.71	-0.67	0.86	0.92	-0.86	0.26	0.81	0.54	0.91	0.87	0.71	0.32	0.78	0.71	0.54	0.79	0.06	0.60	0.58	0.87	0.92
$gA(s^{-1})$	2.91E + 10	$1.55\mathrm{E}+11$	$9.51\mathrm{E}+10$	7.21E + 11	3.02E + 11	1.99E + 11	5.52E + 11	6.15E + 11	7.07E + 11	4.77E + 10	$5.64\mathrm{E}+11$	4.28E + 11	4.81E + 11	6.88E + 11	3.55E + 11	1.44E + 10	2.81E + 11	5.36E + 10	7.17E + 10	5.86E + 11	7.38E + 09	1.49E + 11	5.06E + 11	6.30E + 11	1.13E + 12
$Int_{exp}$	45	62	35	67	34	51	89	53	60	45	65	71	51	63	84	38	69	43	36	57	39	65	61	57	87
$\lambda_{exp}( m \AA)$	411.526	411.681	411.828	411.996	412.178	412.266	412.430	412.519	$412.657 \mathrm{blV}$	$412.734 \mathrm{blV}$	412.874	412.919	412.967	413.059	413.151	413.264	413.366	413.458	413.557	413.640	413.770 bIV	413.878	413.925	414.052	414.125

	0.4	8.4	7.7	96.5	5.7	0.70	32.0	$^{7}0.3$	16.2	0.4	0.0	38.5	34.6	34.5	32.0	33.4	8.4	7.5	14.2	96.1	0.0	4.9	18.5	)4.8	$^{75.6}$
$E_{up}$	262 91	272 93	$272 \ 61$	$271 \ 39$	$263 \ 21$	$263 \ 10$	273 53	$260\ 47$	242 79	$262 \ 91$	260 80	25356	254 43	242533	264 86	$244 \ 38$	272 93	$262 \ 37$	$271 \ 19$	$272 \ 62$	$262 \ 05$	27251	271 10	245 70	243 57
Upper level label	p5f3d 4G4Ge 5.5	p5f3d 212Kd 7.5	$p5f3d \ 4D4Df \ 3.5$	p5f3d 212Ie 5.5	p5f3d 2K2If 5.5	p5f3d 4G4Hd 6.5	p5f3d 2L2Md b 9.5	p5f3d 2G4H2 4.5	p5f3d 2L2Ka 6.5	p5f3d 4G4Ge 5.5	p5f3d 2K2Ld 7.5	p5f3d 2F4I1 5.5	p5f3d 4F4Gd 4.5	p5f3d 4141f 5.5	p5f3d 2D2F1 3.5	p5f3d 212Kc b 7.5	p5f3d 212Kd 7.5	p5f3d 2K2Ld 8.5	p5f3d 2L2Le 7.5	p5f3d 2L2Le 8.5	p5f3d 2K2Ke 7.5	p5f3d 2L2Me 8.5	$p5f3d \ 4D4Fe \ 3.5$	p5f3d 414Kd 8.5	p5f3d 214Hb 6.5
$E_{low}$	$21 \ 493.39$	$31 \ 582.85$	$31 \ 355.04$	30  179.93	$22 \ 047.39$	$22 \ 047.39$	32 $563.57$	19 540.80	1897.11	$22 \ 047.39$	$20\ 005.22$	12 800.29	$13 \ 719.82$	1897.11	$24 \ 333.10$	3907.43	32 $563.57$	$22 \ 043.77$	$31 \ 036.00$	32 $563.57$	$22 \ 043.77$	32 $563.57$	$31 \ 355.04$	5988.51	3907.43
Lower level label	$p6f3 \ 2G2 \ 4.5$	$p6f3 \ 2I \ 6.5$	p6f3 4D 3.5	$p6f3 \ 2I \ 5.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 4G \ 3.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	p6f3 2H2 4.5	$p6f3 \ 4F \ 3.5$	p6f3 4I 5.5	$p6f3 \ 2D1 \ 2.5$	p6f3 4I 6.5	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 4D \ 3.5$	p6f3 4I 7.5	p6f3 4I 6.5
$\Delta\lambda({ m \AA})$	0.004	-0.003	0.010	0.000	-0.007	0.000	0.000	0.014	0.002	0.001	0.000	0.002	0.005	-0.002	-0.001	-0.006	0.003	0.000	0.001	-0.001	0.001	-0.010	-0.002	0.005	0.002
$\delta \lambda_{Ritz}({ m \AA})$	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.003	0.003	0.003	0.005	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004
$\lambda_{Ritz}({ m \AA})$	414.221	414.326	414.486	414.565	414.648	414.835	414.992	415.059	415.112	415.174	415.276	415.337	415.429	415.563	415.750	415.842	416.017	416.088	416.392	416.558	416.656	416.751	417.095	417.160	417.244
CF	0.26	0.90	0.87	0.84	0.28	0.88	0.90	0.21	0.58	0.84	0.95	0.63	0.83	0.91	0.91	0.35	0.71	0.88	0.91	0.88	0.89	-0.61	-0.07	-0.82	0.69
$gA(s^{-1})$	2.50E + 10	$1.23\mathrm{E}+12$	$5.49\mathrm{E} + 11$	$4.55\mathrm{E}+11$	2.03E + 10	9.89E + 11	$1.79\mathrm{E} + 12$	4.57E + 10	1.42E + 11	7.25 E + 11	1.40E + 12	2.06E + 11	4.86E + 11	4.11E + 11	$3.15\mathrm{E}+11$	1.18E + 11	$9.69\mathrm{E}+10$	$1.50\mathrm{E} + 12$	9.73E + 11	1.17E + 12	1.44 E + 12	5.17E + 11	$1.66\mathrm{E}+10$	7.42E + 11	1.97E + 11
$Int_{exp}$	41	83	56	100	63	81	112	50	110	97	65	77	83	117	43	34	43	89	101	69	62	51	31	66	80
$\lambda_{exp}({ m \AA})$	414.225	414.324	414.496	414.565	414.641	414.835	414.992	415.074	415.113	415.172	415.276	415.339	415.435	415.561	415.750	415.836	416.020	416.088	416.393	416.557	416.656	416.741bl	417.093	417.165	417.246

$\lambda_{exp}(\mathrm{\AA})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}( m \AA)$	$\delta\lambda_{Ritz}(\mathrm{\AA})$	$\Delta\lambda(\text{\AA})$	Lower level label	$E_{low}$	Upper level label	$E_{up}$
	ì									
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	57	$5.13\mathrm{E} + 10$	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	$1.86\mathrm{E} + 09$	-0.03	418.192	0.004	-0.004	$p6f3 \; 41 \; 6.5$	3907.43	p5f3d 212Kc 7.5	$243 \ 032.1$
418.608	64	$4.59\mathrm{E}+10$	0.53	418.605	0.003	0.004	$p6f3 \; 41 \; 6.5$	3907.43	p5f3d 2L2Ka 6.5	242 $796.2$
418.805	65	$6.15\mathrm{E}+10$	0.50	418.802	0.004	0.003	p6f3 2H1 5.5	35  136.61	p5f3d 2121e 6.6	$273 \ 912.9$
418.925 bl	82	7.96E + 09	-0.42	418.920	0.003	0.004	p6f3 4I 4.5	0.00	p5f3d 2G2H2 5.5	238  709.0
419.024	34	1.97E + 10	0.38	419.030	0.003	-0.006	p6f3 2H1 4.5	$33 \ 741.15$	p5f3d 212Hf 4.5	272 $387.5$
419.156bl	59	1.67E + 10	0.07	419.158	0.004	-0.002	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$14 \ 994.87$	p5f3d 2F4I1 5.6	253 $568.5$
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	$4.44 \mathrm{E} + 11$	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	$1.13\mathrm{E} + 10$	0.34	419.687	0.003	-0.005	p6f3 2H2 5.5	$16\ 161.53$	p5f3d 4F4Gd 4.5	$254 \ 434.6$
419.919	44	$3.85\mathrm{E}+10$	-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	$1.23\mathrm{E}+10$	-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 414Ka 6.5	$241 \ 212.6$
421.496	31	$1.26\mathrm{E}+10$	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	$7.23\mathrm{E}+10$	-0.79	421.863	0.004	0.004	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	5988.51	p5f3d 212Kc 7.5	$243 \ 032.1$
422.275	22	$3.65\mathrm{E}+10$	0.60	422.276	0.003	-0.001	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	1897.11	p5f3d 2G2H2 5.5	$238 \ 709.0$
422.361	25	6.69E + 10	-0.78	422.363	0.003	-0.002	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	3907.43	p5f3d 2G412 b 7.5	$240\ 670.5$
423.199	95	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	$235 \ 966.4$
423.951	23	$3.50\mathrm{E}+10$	0.67	423.9611	0.0022	-0.011	$p6f3 \; 41 \; 6.5$	3907.43	p5f3d 2G412 7.5	239  778.1
424.760	10	$2.25\mathrm{E}+10$	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	$p6f3 \; 4I \; 6.5$	3907.43	p5f3d 214K 6.5	$237\ 856.8$

$E_{up}$	239  778.1	$239 \ 666.0$	235  156.4	$238 \ 430.3$	$235 \ 966.4$	$232 \ 038.4$	237  679.7	$232 \ 406.2$	233 830.6	$232 \ 038.4$	$231 \ 793.5$	233 830.6	$247 \ 798.7$	$229 \ 397.5$	$231 \ 120.8$	$241 \ 974.8$	232 824.5	242 $758.0$	232 $396.0$	261 522.8	231 845.6	$231 \ 793.5$	$247 \ 798.7$	$231 \ 120.8$	$239 \ 356.2$
Upper level label	p5f3d 2G4I2 7.5	p5f3d 2K2Mc 8.5	$p5f3d \ 214K \ 5.5$	p5f3d 4G4Hb 6.5	$p5f3d \ 2K4Hb \ 5.5$	$p5f3d \ 2G4G1 \ 5.5$	p5f3d 2K4Ka $8.5$	p5f3d 4G4Hc 6.5	p5f3d 4G4Hc b 6.5	$p5f3d \ 2G4G1 \ 5.5$	$p5f3d \ 2G2K2 \ 7.5$	p5f3d 4G4Hc b 6.5	p5f3s 414Kb 6.5	p5f3d 2K4Hb 6.5	$p5f3d \ 2L4M \ 7.5$	p5f3d 214Gb 4.5	$p5f3d \ 2G2K2 \ 6.5$	$p5f3d \ 4D4Ga \ 5.5$	p5f3d 4G4Ka 8.5	p5f3d 2K2Ke 6.5	p5f3d 2K2Ma 8.5	$p5f3d \ 2G2K2 \ 7.5$	p5f3s 414Kb 6.5	$p5f3d \ 2L4M \ 7.5$	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5
$E_{low}$	5988.51	5988.51	1897.11	5988.51	3907.43	0.00	5988.51	1897.11	3907.43	3907.43	3907.43	5988.51	$20\ 005.22$	1897.11	3907.43	14  994.87	5988.51	$16 \ 161.53$	5988.51	35  136.61	5988.51	5988.51	$22 \ 047.39$	5988.51	$14 \ 994.87$
Lower level label	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	p6f3 4I 7.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 4.5	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 6.5	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	p6f3 4I 6.5	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	p6f3 4I 7.5	p6f3 2H2 5.5	p6f3 4I 7.5	p6f3 2H1 5.5	p6f3 4I 7.5	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 4F \ 4.5$
$\Delta\lambda( {A})$	-0.002	0.001	0.003	0.006	-0.009	0.002	-0.015	-0.003	-0.008	0.004	0.004	0.012	-0.006	-0.006	0.014	0.016	0.014	-0.002	-0.002	-0.009	0.014	0.018	-0.005	0.008	0.008
$\delta\lambda_{Ritz}({ m \AA})$	0.002	0.003	0.0025	0.003	0.0022	0.0022	0.003	0.003	0.003	0.0023	0.0022	0.003	0.003	0.0019	0.003	0.0021	0.0025	0.0023	0.003	0.003	0.003	0.0022	0.003	0.003	0.0022
$\lambda_{Ritz}({ m \AA})$	427.735	427.940	428.7075	430.215	430.9249	430.9632	431.609	433.822	434.928	438.3447	438.8158	438.900	438.994	439.5597	440.115	440.5676	440.8472	441.3131	441.682	441.723	442.758	442.8600	442.965	444.183	445.7096
CF	0.29	-0.27	0.54	0.46	-0.25	0.00	0.43	-0.33	-0.39	-0.17	0.16	0.32	-0.25	-0.08	-0.09	-0.01	0.06	-0.06	-0.57	-0.17	-0.16	0.11	-0.28	-0.29	0.03
$gA(s^{-1})$	5.78E + 09	8.52E + 09	$1.51\mathrm{E}+10$	8.79E + 09	$2.10\mathrm{E}+09$	1.88E + 07	1.52E + 10	5.79E + 09	3.87E + 09	$2.16\mathrm{E}+09$	2.62E + 09	3.04E + 09	7.06E + 09	1.11E + 09	2.08E + 09	2.66E + 08	3.73E + 08	4.62E + 09	1.38E + 10	1.90E + 10	2.80E + 09	3.34E + 09	1.12E + 10	4.68E + 09	1.14E + 09
$Int_{exp}$	45	32	39	11	13	24	39	29	12	11	31	33	38	32	20	26	47	29	42	46	16	21	26	4	22
$\lambda_{exp}({ m \AA})$	427.733	427.941bl	428.710	430.221	430.916	430.965	431.594	433.820	434.919	438.348	438.820	438.913	438.988	439.554	440.129 bIV	440.584	440.861	441.311	441.679bIV	441.714bIV	442.772	442.878bIV	442.961	444.192	445.718

$E_{up}$	227 $724.6$	$227 \ 462.5$	227  076.0	242 $758.0$	238  709.0	$225 \ 925.5$	242 $534.5$	242 $796.2$	$240 \ 670.5$	224 $288.2$	224 $253.6$	$224\ 061.9$	$239 \ 356.2$	$239\ 778.1$	$239 \ 327.9$	$232 \ 038.4$	$222 \ 663.7$	238 $430.3$	224 $288.2$	224 $253.6$	237 856.8	233 830.6	$239 \ 666.0$	$237 \ 679.7$	235  156.4
Upper level label	p5f3d 2L2Ha 5.5	$p5f3d \ 2L4H \ 6.5$	p5f3d 4121a 6.5	p5f3d 4D4Ga 5.5	$p5f3d \ 2G2H2 \ 5.5$	p5f3d 2H2I1 6.5	p5f3d 4141f 5.5	p5f3d 2L2Ka 6.5	$p5f3d \ 2G4I2 \ b \ 7.5$	p5f3d 2H4K1 7.5	p5f3d(s) 4F6G 6.5	$p5f3d \ 2H2I1 \ 5.5$	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	$p5f3d \ 2G4I2 \ 7.5$	$p5f3d \ 2L4L \ 6.5$	$p5f3d \ 2G4G1 \ 5.5$	$p5f3d \ 2D4H2 \ 5.5$	p5f3d 4G4Hb 6.5	p5f3d 2H4K1 7.5	p5f3d(s) 4F6G 6.5	p5f3d 214K 6.5	p5f3d 4G4Hc b 6.5	p5f3d 2K2Mc 8.5	p5f3d 2K4Ka 8.5	$p5f3d \ 214K \ 5.5$
$E_{low}$	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	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	$p6f3 \; 41 \; 6.5$	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	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 4G \ 4.5$
$\Delta\lambda( {A})$	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
$\delta \lambda_{Ritz}({ m \AA})$	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
$\lambda_{Ritz}({ m \AA})$	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	0.06	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	$3.13\mathrm{E}+09$	$2.20\mathrm{E}+09$	$2.91\mathrm{E}+09$	3.16E + 09	$3.25\mathrm{E}+08$	3.94E + 09	7.62E + 09	4.76E + 09	$1.88\mathrm{E}+09$	$2.50\mathrm{E}+09$	4.16E + 08	6.14E + 09	6.25E + 09	1.02E + 05	3.99E + 09	$1.59\mathrm{E}+10$	2.28E + 10	$2.58\mathrm{E}+09$	5.80E + 09
$Int_{exp}$	13	28	45	47	68	65	61	30	84	42	37	19	54	26	18	73	32	105	29	51	12	109	135	28	32
$\lambda_{exp}({ m \AA})$	446.797	447.311	448.076	$448.943\mathrm{p}$	449.340	450.400	452.406 blV	$452.991 \mathrm{blV}$	453.176 blV	453.747	453.829	454.212	454.925	455.029	455.954 blV	456.123	457.126	457.822	458.099blV	458.162	459.033	459.410	459.507	463.749	464.724

$\lambda_{exp}(\mathrm{A})$	$Int_{exp}$	$gA(s^{-1})$	CF	$\lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	$\delta \lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	$\Delta\lambda(A)$	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 414Ka 8.5	$220\ 933.1$
465.830	13	$1.29\mathrm{E}+10$	-0.06	465.834	0.004	-0.004	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$31 \ 036.00$	p5f3d 414Kd 8.5	$245 \ 704.8$
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	12 800.29	p5f3d 4F4Gc 4.5	$226 \ 942.2$
468.851	39	1.41E + 09	0.01	468.848	0.003	0.003	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$22 \ 043.77$	p5f3d 2L4Na 8.5	$235 \ 332.7$
470.071 blV	25	1.50E + 08	0.00	470.0800	0.0019	0.009	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	14  994.87	p5f3d 2L2Ha 5.5	227 $724.6$
470.810	49	$1.58\mathrm{E}+09$	0.06	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	$p5f3d \ 2K4L \ 6.5$	$216\ 025.3$
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	$226 \ 942.2$
472.133	61	$1.01\mathrm{E} + 10$	0.15	472.1550	0.0024	-0.022	$p6f3 \ 21 \ 5.5$	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	$16 \ 161.53$	$p5f3d \ 2L4H \ 6.5$	$227 \ 462.5$
473.387 blV	37	6.94E + 09	-0.06	473.388	0.003	-0.001	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$31 \ 036.00$	p5f3d 2L4Ka 8.5	242 $279.2$
473.548	25	4.46E + 08	0.01	473.541	0.003	0.007	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	31 582.85	$p5f3d \ 4D4Ga \ 5.5$	242 $758.0$
$474.111 \mathrm{blV}$	34	5.88E + 09	-0.09	474.1258	0.0024	-0.015	p6f3 2H2 5.5	$16 \ 161.53$	p5f3d 4121a 6.5	227  076.0
475.147	15	4.68E + 08	0.00	475.147	0.003	-0.001	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$22 \ 043.77$	p5f3d 2G2K1 7.5	232 $504.8$
475.378	30	$2.15\mathrm{E}+09$	-0.02	475.378	0.003	0.000	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$22 \ 047.39$	p5f3d 4G4Hc 6.5	$232 \ 406.2$
476.628	75	$1.18\mathrm{E}+10$	-0.17	476.640	0.004	-0.012	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$22 \ 043.77$	p5f3d 2K2Ma 8.5	$231 \ 845.6$
476.845	50	9.14E + 09	0.19	476.836	0.003	0.009	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	32 563.57	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	67	6.36E + 09	-0.11	478.459	0.003	-0.010	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$31 \ 036.00$	p5f3d 212Ke 6.5	$240\ 040.4$
478.813	2	6.44E + 08	0.00	478.810	0.004	0.003	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$22 \ 043.77$	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	$239\ 666.0$

$E_{up}$	$239 \ 327.9$	$241 \ 974.8$	$240\ 670.5$	227 $724.6$	237 856.8	242 $758.0$	$229 \ 397.5$	239  778.1	239 521.7	$241 \ 974.8$	$239 \ 094.8$	228 554.3	237 856.8	227 $724.6$	236 503.5	$227 \ 462.5$	$237 \ 679.7$	227  076.0	$235 \ 156.4$	$224 \ 949.2$	$240\ 040.4$	$235 \ 332.7$	$239 \ 356.2$	$239 \ 327.9$	$224\ 061.9$
Upper level label	p5f3d 2L4L 6.5	p5f3d 214Gb 4.5	p5f3d 2G4I2 b 7.5	p5f3d 2L2Ha 5.5	p5f3d 214K 6.5	p5f3d 4D4Ga 5.5	$p5f3d \ 2K4Hb \ 6.5$	$p5f3d \ 2G4I2 \ 7.5$	p5f3d 2L4Na 9.5	$p5f3d \ 214 { m Gb} \ 4.5$	p5f3d 2K2Kd 7.5	p5f3d 2L2Lf 8.5	p5f3d 214K 6.5	p5f3d 2L2Ha 5.5	p5f3d 2L4Mb 8.5	$p5f3d \ 2L4H \ 6.5$	p5f3d 2K4Ka 8.5	p5f3d 4121a 6.5	$p5f3d \ 214K \ 5.5$	$p5f3d \ 2H2L1 \ 7.5$	p5f3d 212Ke 6.5	p5f3d 2L4Na 8.5	p5f3d(s) 4G4Ha 4.5	$p5f3d \ 2L4L \ 6.5$	p5f3d 2H2I1 5.5
$E_{low}$	$31 \ 036.00$	$33 \ 741.15$	32 563.57	$20\ 005.22$	30  179.93	35  136.61	$22 \ 043.77$	32 563.57	32 563.57	35  136.61	32 563.57	$22 \ 043.77$	31 $582.85$	$22 \ 047.39$	$31 \ 036.00$	$22 \ 047.39$	32 563.57	$22 \ 043.77$	30  179.93	$20\ 005.22$	35  136.61	$31 \ 036.00$	35  136.61	35  136.61	$19 \ 969.79$
Lower level label	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	p6f3 2H1 4.5	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	$p6f3 \ 2I \ 5.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 2I \ 5.5$	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	p6f3 2H1 5.5	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 4G \ 4.5$
$\Delta\lambda(\text{\AA})$	0.008	0.006	0.000	0.016	-0.008	-0.018	0.006	-0.003	0.000	0.004	0.000	0.007	0.000	-0.012	-0.018	-0.001	0.008	0.011	-0.012	-0.004	0.006	-0.005	0.016	-0.007	0.021
$\delta \lambda_{Ritz}( m \AA)$	0.0025	0.0024	0.003	0.0020	0.003	0.003	0.0022	0.003	0.005	0.0025	0.005	0.003	0.003	0.0020	0.004	0.0022	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0019
$\lambda_{Ritz}( m \AA)$	480.0955	480.2298	480.522	481.4187	481.517	481.646	482.2677	482.592	483.190	483.4697	484.188	484.237	484.792	486.1987	486.695	486.8191	487.529	487.728	487.861	487.938	488.034	4  89.484	489.669	489.737	489.975
CF	0.30	0.05	-0.05	0.30	0.14	0.02	0.23	0.05	-0.61	-0.03	-0.14	0.14	-0.12	-0.04	-0.05	0.12	-0.14	-0.16	-0.09	-0.15	-0.03	-0.22	0.05	-0.04	0.02
$gA(s^{-1})$	1.86E + 10	3.78E + 09	3.67E + 09	$1.08\mathrm{E}+10$	$8.66\mathrm{E}+09$	1.75E + 09	$1.16\mathrm{E}+10$	4.14E + 09	3.32E + 10	1.59E + 09	$1.84\mathrm{E}+10$	1.17E + 10	6.84E + 09	1.11E + 09	$8.15\mathrm{E}+09$	2.77E + 09	$1.41\mathrm{E}+10$	2.29E + 09	3.18E + 09	9.98E + 09	3.91E + 09	$3.07\mathrm{E}+10$	1.09E + 09	$2.50\mathrm{E}+09$	6.53E + 08
$Int_{exp}$	06	10	50	67	37	50	72	36	62	35	53	57	43	14	56	18	87	28	30	44	17	134	29	20	12
$\lambda_{exp}( m \AA)$	480.104	480.236	480.522	481.435 blV	481.509 blV	481.628	482.274	482.588	483.190	483.474 blV	484.188	484.244 blV	484.793	486.187	486.677	486.818	487.536	487.739	4  87.849	487.934	488.040	$489.480\mathrm{p}$	4  89.685	489.730	489.996

$E_{up}$	$224\ 061.9$	236 503.5	$225 \ 925.5$	$238 \ 430.3$	$224 \ 949.2$	208 806.7	$235 \ 332.7$	232 824.5	224 $288.2$	224 $253.6$	$234 \ 594.7$	232 824.5	232 504.8	$222 \ 663.7$	$235 \ 966.4$	$231 \ 793.5$	$232 \ 038.4$	$206 \ 235.2$	$231 \ 793.5$	$231 \ 120.8$	205 845.6	230 894.7	232 $396.0$	$201 \ 674.3$	$201 \ 621.4$
Upper level label	p5f3d 2H2I1 5.5	p5f3d 2L4Mb 8.5	p5f3d 2H2I1 6.5	p5f3d 4G4Hb 6.5	p5f3d 2H2L1 7.5	p5f3d 414La 7.5	p5f3d 2L4Na 8.5	p5f3d 2G2K2 6.5	p5f3d 2H4K1 7.5	p5f3d(s) 4F6G 6.5	p5f3d 2L2Md 9.5	p5f3d 2G2K2 6.5	p5f3d 2G2K1 7.5	$p5f3d \ 2D4H2 \ 5.5$	p5f3d 2K4Hb 5.5	p5f3d 2G2K2 7.5	p5f3d 2G4G1 5.5	$p5f3d \ 2L4L \ 8.5$	p5f3d 2G2K2 7.5	p5f3d 2L4M 7.5	p5f3d 4G4Kb 8.5	p5f3d 2L2Md 8.5	p5f3d 4G4Ka 8.5	p5f3d 4G4Ka 6.5	p5f3d 4F4Gd 5.5
$E_{low}$	20  005.22	32 563.57	$22 \ 043.77$	35  136.61	$22 \ 043.77$	5988.51	32 563.57	30  179.93	$22 \ 043.77$	$22 \ 047.39$	32 563.57	$31 \ 036.00$	$31 \ 036.00$	$21 \ 493.39$	35  136.61	$31 \ 036.00$	31 582.85	5988.51	31 582.85	$31 \ 036.00$	5988.51	$31 \ 036.00$	32 563.57	1897.11	1897.11
Lower level label	p6f3 2K 6.5	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 21 \ 5.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 2G2 \ 4.5$	p6f3 2H1 5.5	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 21 \ 6.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \ 4I \ 5.5$
$\Delta\lambda(\text{\AA})$	0.008	0.018	0.003	-0.004	-0.010	0.000	0.001	-0.004	-0.001	-0.001	0.000	-0.007	0.001	0.003	0.013	-0.015	-0.002	$0 \ 0 \ 0 \ 0$	-0.002	-0.018	-0.009	-0.005	0.002	-0.001	0.002
$\delta \lambda_{Ritz}({ m \AA})$	0.0019	0.004	0.0020	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.0023	0.004
$\lambda_{Ritz}({ m \AA})$	490.0600	490.340	490.4 804	491.899	492.840	493.052	493.172	493.475	494.451	494.545	494.973	$495.56\ 8$	496.355	497.091	497.934	498.113	498.864	499.384	499.474	499.788	500.358	500.353	500.419	500.5576	500.690
CF	0.31	0.06	0.21	0.06	0.10	-0.39	-0.12	-0.27	0.39	0.13	0.20	0.19	0.02	0.35	0.05	0.23	0.14	0.48	-0.18	-0.37	0.43	-0.08	0.18	0.00	0.10
$gA(s^{-1})$	5.50E + 09	9.49E + 09	1.39E + 10	4.37E + 09	3.77E + 09	9.52E + 09	5.57E + 09	$1.50\mathrm{E} + 10$	$1.90\mathrm{E} + 10$	4.97E + 09	$4.02\mathrm{E}+10$	$2.49\mathrm{E}+09$	$1.03\mathrm{E}+09$	9.75E + 09	1.72E + 09	7.05E + 09	1.91E + 09	$1.54\mathrm{E}+10$	6.43E + 09	$2.76\mathrm{E}+10$	$1.66\mathrm{E}+10$	1.92E + 10	1.07E + 10	1.94E + 07	3.13E + 09
$Int_{exp}$	17	59	65	24	67	68	16	42	88	28	63	14	36	87	36	26	25	73	35	73	84	84	43	23	12
$\lambda_{exp}({ m \AA})$	4 90.068	490.358	4  90.4  84	491.895 bl	492.830 blV	493.053	493.173	493.471	$494.450 \mathrm{as}$	494.544	$494.973 \mathrm{as}$	495.561	496.355 blV	497.095	497.947	498.098 blV	498.862	499.384	499.471	499.771	500.348D	500.348D	$500.421 \mathrm{blV}$	500.557	500.693

$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $
$\begin{array}{c} 02\\ 225\\ 04\\ 04\\ 04\end{array}$
)25 )24 )04 )04
024 004 004 024
).004 ).004 0.034
0.004
0094
F700.
.0020
0.004
0.004
0.003
0025
0.002
0.0024
0.004
0.003
0022
.0021
023
003.
0023
.0019
.0022

1																									
$E_{up}$	193 876.8	227076.0	$191 \ 690.1$	$193 \ 349.2$	196  705.6	192 541.7	$190\ 471.1$	$189 \ 995.5$	193 876.8	$220 \ 933.1$	$193 \ 349.2$	$193 \ 028.4$	$189 \ 098.9$	192 541.7	$190\ 471.1$	220 514.9	$191 \ 690.1$	$219 \ 643.5$	188 563.0	$189 \ 729.0$	$191 \ 421.6$	188 579.7	205 845.6	183 587.9	195 890.1
Upper level label	$p5f3d \ 2H4H2 \ 5.5$	p5f3d 4121a 6.5	p5f3d 416Lb 5.5	p5f3d 2K4La 6.5	$p5f3d \ 4G6G \ 6.5$	p5f3d 4I6Lb b 5.5	p5f3d 4G6Gb 5.5	p5f3d 4F6F 5.5	p5f3d 2H4H2 5.5	p5f3d 414Ka 8.5	$p5f3d \ 2K4La \ 6.5$	$p5f3d \ 2H4L2 \ 7.5$	p5f3d 2H4G2 3.5	p5f3d 4I6Lb b 5.5	p5f3d 4G6Gb 5.5	p5f3d 2L4Ma 9.5	$p5f3d \; 416Lb \; 5.5$	p5f3d 412M 9.5	p5f3d 4F6I 5.5	p5f3d 4F6I 7.5	p5f3d 414Lc 8.5	p5f3d 4G6Hb 5.5	p5f3d 4G4Kb 8.5	p5f3d 412H 4.5	p5f3d 2H2H2 5.5
$E_{low}$	1897.11	35  136.61	0.00	1897.11	5988.51	1897.11	0.00	0.00	3907.43	$31 \ 036.00$	3907.43	3907.43	0.00	3907.43	1897.11	32 563.57	3907.43	32 $563.57$	1897.11	3907.43	5988.51	3907.43	$22 \ 043.77$	0.00	12 800.29
Lower level label	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	p6f3 2H1 5.5	p6f3 4I 4.5	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	$p6f3 \; 41 \; 5.5$	p6f3 4I 4.5	p6f3 4I 4.5	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	$p6f3 \ 2L \ 7.5$	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	$p6f3 \ 4I \ 4.5$	$p6f3 \ 4I \ 6.5$	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \; 41 \; 6.5$	$p6f3 \ 2L \ 8.5$	$p6f3 \ 41 \ 5.5$	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	$p6f3 \ 4I \ 7.5$	$p6f3 \ 41 \ 6.5$	$p6f3 \ 2K \ 7.5$	$p6f3 \ 4I \ 4.5$	p6f3 2H2 4.5
$\Delta\lambda(A)$	0.006	0.014	-0.008	-0.015	0.006	-0.017	0.014	0.013	0.007	-0.010	0.002	0.000	0.014	-0.013	-0.013	0.000	0.020	0.000	0.004	0.007	0.000	0.007	0.004	-0.001	0.010
$\delta \lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0020	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.0025	0.0020	0.004	0.005	0.003	0.005	0.003	0.004	0.005	0.002	0.004	0.003	0.004
$\lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	520.888	520.998	521.675	522.324	524.337	524.5363	525.014	526.328	526.401	526.601	527.867	528.762	528.8238	530.1264	530.296	532.053	532.531	534.531	535.717	538.151	539.278	541.500	544.064	544.698	546.180
CF	0.10	0.01	0.12	0.05	0.01	0.00	-0.01	-0.03	-0.05	-0.04	0.01	0.07	0.00	-0.01	0.02	0.07	0.01	0.17	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
$gA(s^{-1})$	2.00E + 00	6.19E + 08	2.81E + 09	2.81E + 08	6.86E + 08	2.37E + 08	2.57E + 08	2.20E + 08	1.26E + 09	2.32E + 09	2.92E + 08	1.25E + 09	6.98E + 07	1.40E + 08	8.25E + 08	8.41E + 09	8.61E + 07	2.38E + 09	$1.65\mathrm{E}+09$	9.57E + 08	1.02E + 09	4.01E + 07	2.38E + 08	7.14E + 07	2.39E + 08
$Int_{exp}$	15	9	54	25	33	5	22	53	25	5	37	39	17	12	16	21	12	12	30	52	60	45	Ū.	9	28
$\lambda_{exp}(\mathrm{A})$	520.894	521.012	521.667	522.309	524.343	524.519	525.028	526.341	526.408	526.591	527.869bl	528.762	528.838	530.113	530.282	532.053	532.551	534.531	535.721	538.158	539.278	541.507	544.068	544.698bIV	546.191

$E_{up}$	184 137.8	183 764.4	183 587.9	$183 \ 162.8$	182 592.7	183 764.4	$201 \ 674.3$	182 592.7	$184 \ 137.8$	$200\ 173.3$	192 541.7	$183 \ 162.8$	182 592.7	$189 \ 995.5$	$196\ 705.6$	$190 \ 110.2$	188 563.0	$193 \ 349.2$	188 579.7	$193\ 876.8$	$191 \ 690.1$	$189 \ 180.3$	$189\ 098.9$	$190 \ 110.2$	$200\ 173.3$
Upper level label	<i>p</i> 5 <i>f</i> 3 <i>d</i> 416Ga b 6.5	p5f3d 4F6Ha 6.5	p5f3d 412H 4.5	p5f3d 414Hf 6.5	p5f3d 416Ga 6.5	p5f3d 4F6Ha 6.5	p5f3d 4G4Ka 6.5	p5f3d 416Ga 6.5	p5f3d4 16Ga b $6.5$	p5f3d 4G6Gb 6.5	p5f3d 416Lb b 5.5	p5f3d 414Hf 6.5	p5f3d 416Ga 6.5	p5f3d 4F6F 5.5	p5f3d 4G6G 6.5	p5f3d 4F6F 4.5	p5f3d 4F6I 5.5	p5f3d 2K4La 6.5	p5f3d 4G6Hb 5.5	p5f3d 2H4H2 5.5	p5f3d 416Lb 5.5	p5f3d 414Gd 4.5	p5f3d 2H4G2 3.5	p5f3d 4F6F 4.5	p5f3d 4G6Gb 6.5
$E_{low}$	1897.11	1897.11	1897.11	1897.11	1897.11	3907.43	$22 \ 047.39$	3907.43	5988.51	$22 \ 047.39$	14  994.87	5988.51	5988.51	$14 \ 994.87$	$22 \ 047.39$	$16 \ 161.53$	$14 \ 994.87$	$20\ 005.22$	$16 \ 161.53$	$22 \ 047.39$	$19 \ 969.79$	$17\ 655.11$	$17 \ 707.17$	$19 \ 969.79$	30  179.93
Lower level label	$p6f3 \ 4I \ 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 6.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \; 4I \; 6.5$	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	p6f3 4I 7.5	p6f3 4I 7.5	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	p6f3 2H2 5.5	$p6f3 \ 4F \ 4.5$	$p6f3 \ 2K \ 6.5$	p6f3 2H2 5.5	$p6f3 \ 4G \ 5.5$	$p6f3 \ 4G \ 4.5$	$p6f3 \ 2G2 \ 3.5$	$p6f3 \ 4G \ 2.5$	$p6f3 \ 4G \ 4.5$	$p6f3 \ 21 \ 5.5$
$\Delta\lambda(A)$	-0.002	-0.012	0.013	0.002	0.008	-0.002	0.002	-0.021	-0.004	0.001	0.002	-0.002	0.017	-0.011	-0.007	-0.001	-0.004	0.010	0.005	-0.010	-0.010	0.001	-0.008	0.019	0.002
$\delta \lambda_{Ritz}({ m A})$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0024	0.003	0.003	0.0024	0.003	0.0024	0.0023	0.004	0.003	0.004	0.003	0.0023	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0024	0.003
$\lambda_{Ritz}(\mathrm{A})$	548.725	549.851	550.386	551.676	553.4169	555.997	556.709	559.6432	561.327	561.4006	563.2317	564.416	566.238	571.427	572.547	574.8822	576.143	576.888	579.985	581.973	582.342	583.005	583.459	587.7498	588.258
CF	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.05	-0.00	-0.01	0.04	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
$gA(s^{-1})$	4.54E + 07	1.84E + 07	4.45E + 08	1.91E + 08	4.98E + 07	1.46E + 08	2.61E + 08	3.02E + 06	7.48E + 08	1.09E + 09	4.40E + 07	1.18E + 09	$3.05\mathrm{E}+08$	1.39E + 08	4.58E + 08	1.85E + 08	7.15E + 07	4.62E + 07	1.10E + 08	3.93E + 08	4.69E + 06	7.46E + 07	9.82E + 07	9.96E + 07	4.54E + 06
$Int_{exp}$	15	34	28	14	29	49	19	29	104	58	32	72	40	96	36	43	29	21	37	39	43	19	37	53	34
$\lambda_{exp}(\mathbf{A})$	548.723	549.839	550.399	551.679	553.425	555.996	556.712	559.623	561.322	561.401	563.234	564.414	566.255	571.416	572.540	574.881	576.139	576.898	579.990	581.962	582.332	583.005	583.451	587.769	588.260

541.7190 110.2 189 180.3 190 110.2 184 137.8 189 180.3 189 729.0 189 098.9 189 180.3 188 579.7 182 592.7 183 587.9 183 764.4 192 $E_{uv}$ p5f3d 4I6Ga b 6.5 p5f3d 4I6Lb b 5.5 p5f3d 4G6Hb 5.5 p5f3d 2H4G2 3.5 p5f3d 4F6Ha 6.5 Upper level label p5f3d 414Gd 4.5 p5f3d 414Gd 4.5 p5f3d 414Gd 4.5 p5f3d 416Ga 6.5 p5f3d 4F6F 4.5 p5f3d 4F6F 4.5 p5f3d 412H 4.5p5f3d 4F6I 7.5  $E_{low}$  $\begin{array}{c} 19 & 969.79 \\ 22 & 047.39 \\ 16 & 161.53 \\ 21 & 493.39 \\ 22 & 043.77 \\ 21 & 493.39 \end{array}$  $\begin{array}{c} 16 \ 161.53 \\ 22 \ 047.39 \\ 21 \ 493.39 \end{array}$ 16 161.53 31 355.04 17 655.11 35 136.61 Lower level label  $\begin{array}{c} p6f3 \ 2H2 \ 5.5 \\ p6f3 \ 2G2 \ 4.5 \end{array}$  $p6f3 \ 2G2 \ 4.5$ p6f3 2H1 5.5p6f3 2H2 5.5p6f3 2G2 4.5 *p*6*f*3 2H2 5.5 p6f3 2G2 3.5  $p6f3 \ 4G \ 5.5$ *p*6*f*3 2K 7.5  $p6f3 \ 4G \ 5.5$ p6f3 4D 3.5 p6f3 4G 4.5-0.0120.012-0.010-0.0090.006-0.006-0.002-0.0070.004-0.004-0.011-0.0040.014 $\Delta\lambda(A)$ 0.0030.00250.0030.0030.0050.0030.0030.0030.0030.0030.0030.0030.003 $\delta \lambda_{Ritz}({
m A})$ 595.0156  $\lambda_{Ritz}(A)$ 635.303590.980595.322596.349596.648500.849 598.326 598.493 502.654596.355596.639529.901CF0.020.020.00 0.020.000.000.020.00 0.070.00 0.010.010.00 + 074.80E + 081.41E + 081.06E + 081.19E + 089.55E + 079.19E + 073.37E + 073.14E + 089.26E + 075.15E + 074.13E + 061.67E + 08 $gA(s^{-1})$ 4.24E $Int_{exp}$ 596.344D 596.344D 595.006595.328635.317 $\lambda_{exp}(\mathbf{A})$ 590.984596.635 596.660 598.325 598.482 500.845 502.643 529.894

## Table des figures

1.1	Spectrographe de 10.7 m de l'observatoire de Paris-Meudon $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	9
1.2	Cercle de Rowland	10
1.3 1.4	Logiciel Spectra : Coïncidence de la raie avec son image miroir. La surface du triangle vert représente l'intensité expérimentale de la raie	11 12
9.1	Illustration de la mècle de Madeluna	17
2.1	Organiaramme de fonctionnalité de la série des codes Cowan	30
2.2	Comparaison entre les gA théoriques et les intensités expérimentales des raies	00
~ (	classées dans la gamme 400 à 650A du néodyme	31
2.4	Evolution des intégrales radiales de Slater et leurs rapports $P_{exp}/P_{HFR}$ dans les	20
95	spectres de lanthanides trois jois charges	32
2.0	Recher	22
2.6	Principe de recherche des niveaux d'énergie du programme Iden	34
2.0 2.7	Programme Iden pour la recherche des niveaux d'énergie	35
3.1	Diagramme de transition de Nd <sup>3+</sup> . 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	
	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	$\acute{E}cart\ entre\ les\ faisceaux\ de\ transitions\ à\ 415\ \AA\ et\ 480\ \AA\ en\ fonction\ du\ paramètre$	
	$G^1(5p, 5d)$	51
3.5	Comparaison entre les $gA$ du présent travail et celles des études précédentes [13, 16] des transitions $5p^64f^3 - 5p^64f^25d$ .	52

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	Probabilités de transition des faisceaux $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}5d$ et $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{11}6p - $	
	$5p^{6}4f^{11}6s$ 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 $5p^64f^{11}6p - 5p^64f^{10}5d$	
	$5p^{6}4f^{11}6s$ de l'ion $Er^{3+}$ avec et sans interactions des configurations	64

## Liste des tableaux

<ul><li>2.1</li><li>2.2</li><li>2.3</li></ul>	Description des orbitales électroniquesTableau de Breit pour la configuration $p^2$ Toutes les combinaisons possibles sans répétition des $m_{li}$ et $m_{si}$ pour la configuration $p^3$	15 19 19
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 expéri- mentale et son incertitude (en cm <sup>-1</sup> ); 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 <sup>-1</sup> ); $g_L$ , 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 $5p^54f^35d$ marqués par un (s) ont un première composante LS appartenant à la configuration $5p^54f^36s$	42 43
3.1	<i>suite</i>	44
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.» re- présente les valeurs des paramètres adoptées en suivant la configuration $5p^54f^35d$ ,	
	sauf pour $G^3(fs)$ qui est adopté de la configuration $5p^64f^26s.$	47
3.2	suite	48
3.2	suite	49
4.1	Paramètres ajustés et HFR (en $cm^{-1}$ ) des configurations de parité paire de $Tm^{3+}$ ,	<b>.</b> .
4.2	ainsi que le facteur d'échelle $SF = P_{fit}/P_{HFR}$ Paramètres ajustés et HFR (en cm <sup>-1</sup> ) de configurations de parité impaire de	55
	$Tm^{3+}$ , ainsi que le facteur d'échelle $SF = P_{fit}/P_{HFR}$	56
4.2	Suite	57

•

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]; $\Delta \lambda = \lambda_{exp} - \lambda_{exp}$	
	$\lambda_{Ritz}$ . Les énergies et les nombres d'ondes sont exprimés en $cm^{-1}$ 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
R 1	suito	88
D.1		00
D.1	suite	09

**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  $5p^{6}4f^{n} - 5p^{6}4f^{n-1}5d$  by the  $5p^{6}4f^{n-1}5d - 5p^{5}4f^{n}5d$  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.