

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Zeineb BEN AHMED-BEN OSMAN

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

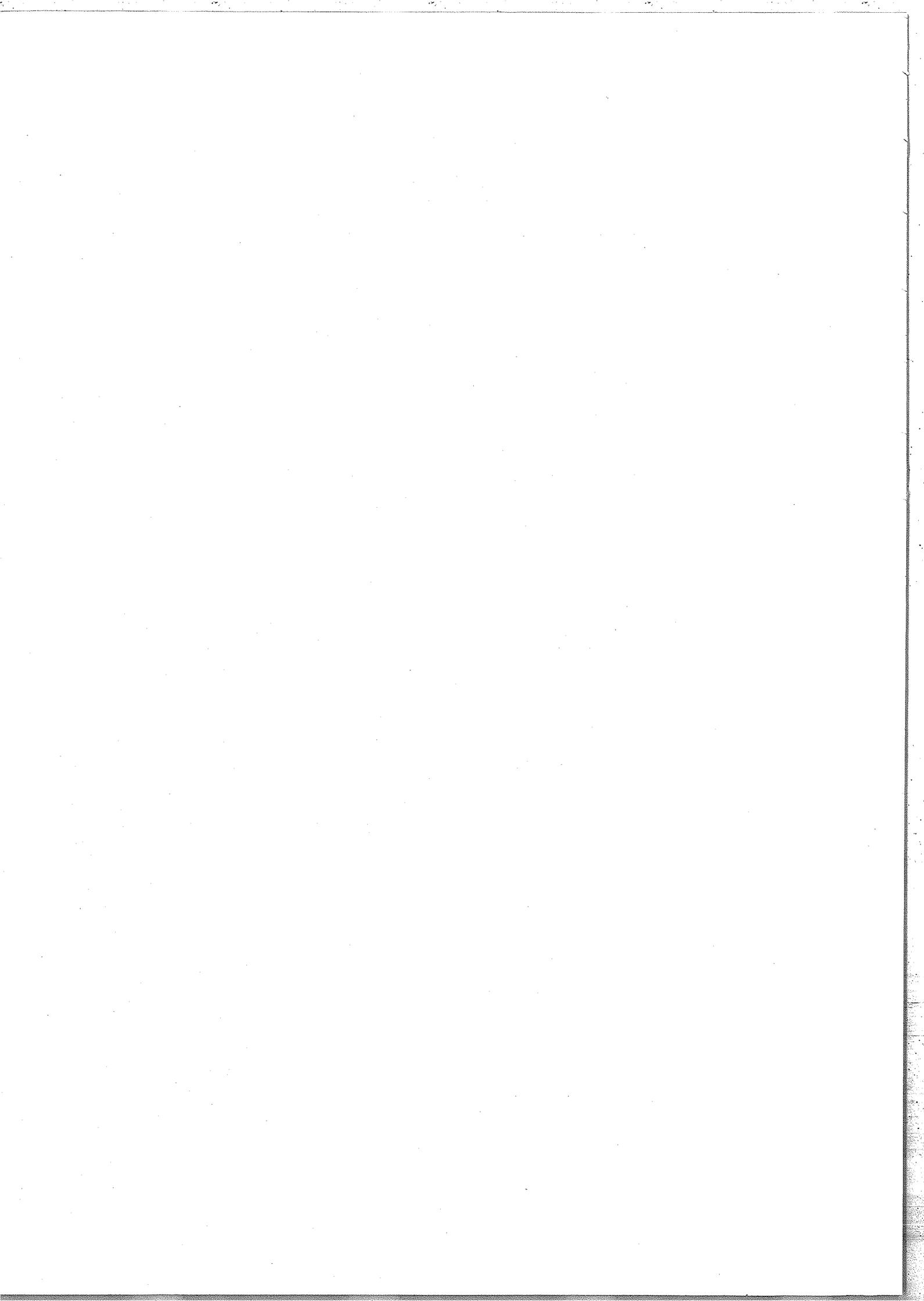
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A LA CLASSIFICATION DES SPECTRES D'ARC DU LANTHANE
ET DU SCANDIUM ET A L'ETUDE DE LA STRUCTURE HYPERFINE DE La I.

SOUTENUE LE

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	P. JACQUINOT	:	Président
MM.	R. LENNUIER	}	Examineurs
	J. BLAISE		
	M. WILSON		
	S. LEACH		
	J.F. WYART		



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier M. le Professeur P. JACQUINOT qui m'a accueillie au Laboratoire Aimé Cotton où j'ai effectué ce travail dans d'excellentes conditions d'environnement scientifique.

Monsieur J. BLAISE, Directeur de Recherche AU C. N. R. S., m'a proposé ce thème de recherche et s'est intéressé à l'avancement de ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Cette étude a été effectuée avec la précieuse collaboration de J. VERGÈS, Maître de Recherche au C. N. R. S. ; sa contribution aux résultats expérimentaux a été essentielle. J.-F. WYART a suivi toutes les étapes de ce travail après m'avoir initiée aux méthodes théoriques d'analyse des spectres. Je veux leur exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à remercier P. CAMUS pour avoir photographié le spectre d'émission du scandium dans l'ultra-violet. Je le remercie encore, ainsi que M. FRED, pour avoir réalisé à Argonne National Laboratory les spectrogrammes Zeeman qui m'ont été si utiles. Je remercie de même MM. M. WILSON et A. GIACCHETTI qui m'ont transmis avant publication les résultats de leur étude du spectre du lanthane.

J. et C. BAUCHE m'ont beaucoup aidée par leurs enseignements et leurs suggestions, je leur en suis reconnaissante.

Je voudrais également remercier A. CARLIER-BACHELIER, J.-J. LABARTHE et C. MORILLON pour m'avoir facilité l'utilisation de leurs programmes de calcul sur ordinateur.

Ma reconnaissance va aussi à J. CHEVILLARD, J. SINZELLE, R. BARONNET, M. PARISOT, G. FONTAINE et M. REY qui sont intervenus dans ce travail à différentes étapes.

Enfin, je voudrais associer dans mes remerciements tous les chercheurs et techniciens pour l'ambiance sympathique qu'ils font régner dans le laboratoire.

P L A N

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>I - OBTENTION ET METHODES D'ANALYSE DES SPECTRES</u>	3
<u>I-1 Spectrométrie par Transformation de Fourier</u>	5
a - Principe de la méthode	
b - Description de l'interféromètre	
c - Mesure des nombres d'ondes	
d - Précision des mesures	
e - Intensité des raies	
<u>I-2 Spectres ultraviolets</u>	8
a - Description du spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon	
b - Pointé des raies	
c - Précision sur les pointés et les intensités	
<u>I-3 Spectrogrammes Zeeman dans le visible</u>	11
a - Spectrographe Paschen-Runge d'Argonne National Laboratory	
b - Pointé des raies	
c - Intensité des raies	
<u>II - INTERPRETATION DES SPECTRES</u>	14
<u>II-1 Position des configurations électroniques</u>	14
<u>II-2 Détermination des niveaux d'énergie</u>	16
Effet Zeeman	
Mesure des facteurs de Landé	
<u>II-3 Etude paramétrique du couplage intermédiaire et du mélange des configurations</u>	21
<u>II-4 Etude des séries</u>	26

III - <u>RESULTATS</u>	27
III-1 <u>Résultats expérimentaux</u>	27
A - Lanthane	27
B - Scandium	32
III-2 <u>Interprétation des résultats expérimentaux</u>	36
Prévision de la position relative des configurations ..	36
Calcul empirique des états d'énergie d'une configuration électronique	38
III-3 <u>Etude des configurations impaires de La I</u>	42
III-3.1 Les niveaux d'énergie	43
III-3.2 Etude paramétrique de $[(5d+6s)^2 6p + 4f6s^2 + 4f5d6s]$	45
III-3.3 Les autres niveaux d'énergie	59
IV - <u>ETUDES DE STRUCTURE HYPERFINE</u>	61
IV-1 Considérations théoriques générales	61
IV-2 Principe d'une étude paramétrique de structure hyperfine	63
IV-3 Résultats	66
IV-3.1 Détermination expérimentale des constantes de structure hyperfine des niveaux	66
IV-3.2 Etude paramétrique de structure hyperfine	69
<u>CONCLUSION</u>	71

PUBLICATIONS présentées en Annexe

- A 1 - Energy levels and hyperfine structures in the
 $(5d+6s)^3$ configurations of La I
Z. BEN AHMED, C. BAUCHE-ARNOULT and J.-F. WYART
Physica 77, 148 (1974)
- A 2 - An extension of the even energy level system of La I
Z. BEN AHMED, J. VERGÈS, M. WILSON and A. GIACCHETTI
Physica 84 C, 275 (1976)

A 3 - Extension de l'étude du spectre d'arc du scandium

1 - Résultats expérimentaux

Z. BEN ADMED et J. VERGES,

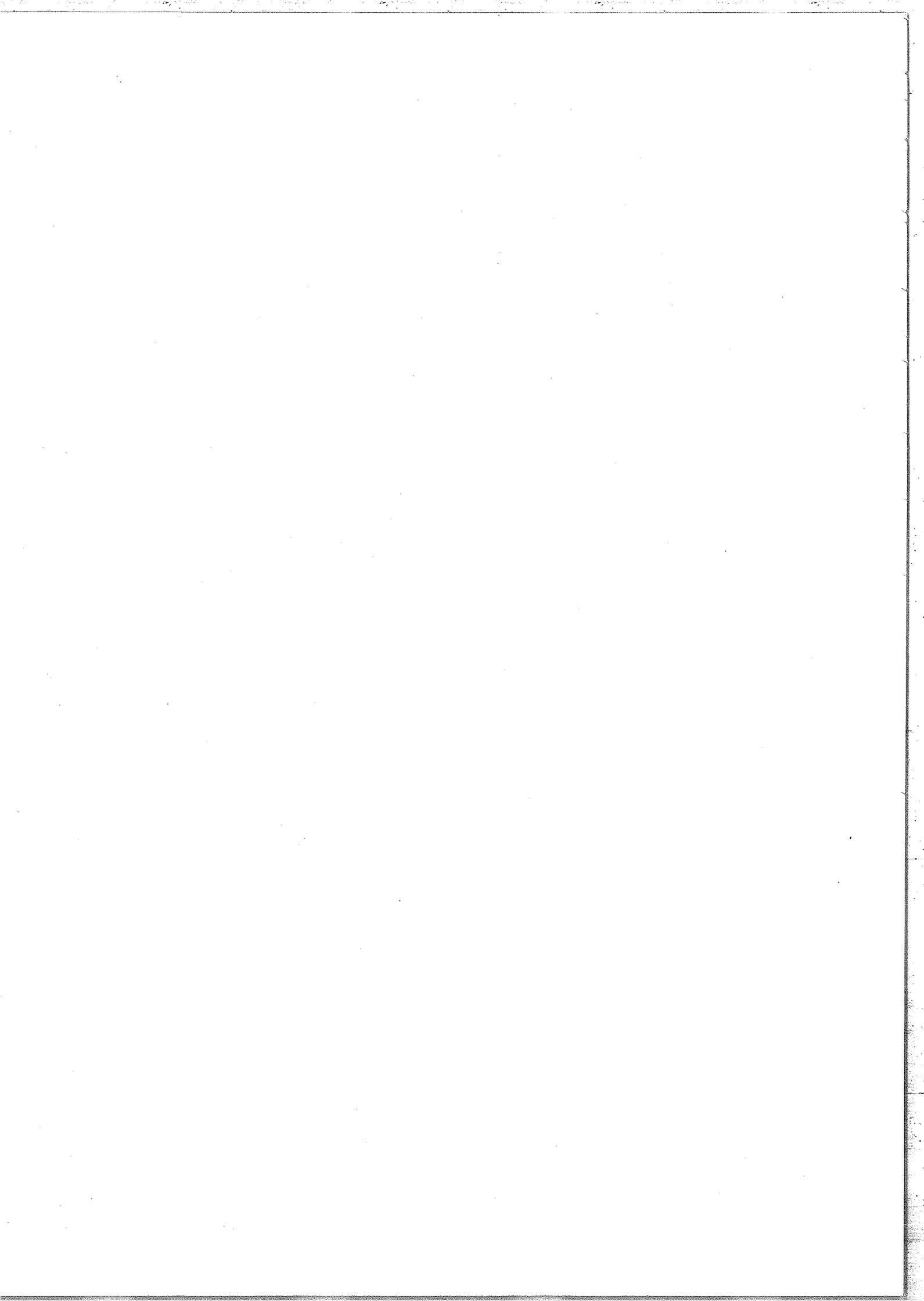
Physica, à paraître.

A 4 - Extension de l'étude du spectre d'arc du scandium

2 - Interprétation théorique

Z. BEN AHMED

Physica, à paraître.



INTRODUCTION

La présente étude s'insère, en partie, dans un programme de classification des spectres atomiques des lanthanides neutres et une fois ionisés, qui se poursuit depuis une dizaine d'années au Laboratoire Aimé Cotton.

Sur le plan expérimental, la classification du spectre d'arc du lanthane dans le domaine visible et ultraviolet proche apparaissait satisfaisante mais on attendait dans l'infrarouge de fortes transitions permettant de compléter la deuxième configuration électronique excitée $5d^3$. La Spectrométrie de Fourier, spécialement adaptée aux investigations dans ce domaine spectral, a permis de mener à bien cette première étape indispensable dans une nouvelle étude de La I.

En tant que premier élément de la séquence des lanthanides, le lanthane présente un intérêt particulier : l'atome ne possède pas d'électron 4f dans son état fondamental et la compétition entre les configurations présentant, ou ne présentant pas, d'électron 4f n'était pas bien connue. Pour apporter une réponse définitive, il était nécessaire de déterminer les niveaux les plus profonds de $4f5d6s$, configuration incomplètement connue, et $4f6s6p$, totalement inconnue, et de poursuivre l'étude de l'effet Zeeman.

Les facteurs de Landé des niveaux et les intensités des raies observées montrent que le spectre ne peut être décrit dans un schéma théorique simple et une étude du couplage intermédiaire sur une base multiconfigurationnelle est nécessaire.

Le spectre d'arc du scandium, que nous avons également étudié, présente des analogies avec celui du lanthane, bien que notablement plus simple : le couplage réel est très proche de la limite Russell-Saunders et aucun niveau profond ne fait intervenir d'électron 4f . La principale difficulté réside alors dans la superposition des premiers membres des séries de Rydberg et dans l'évaluation des différentes interactions de configurations.

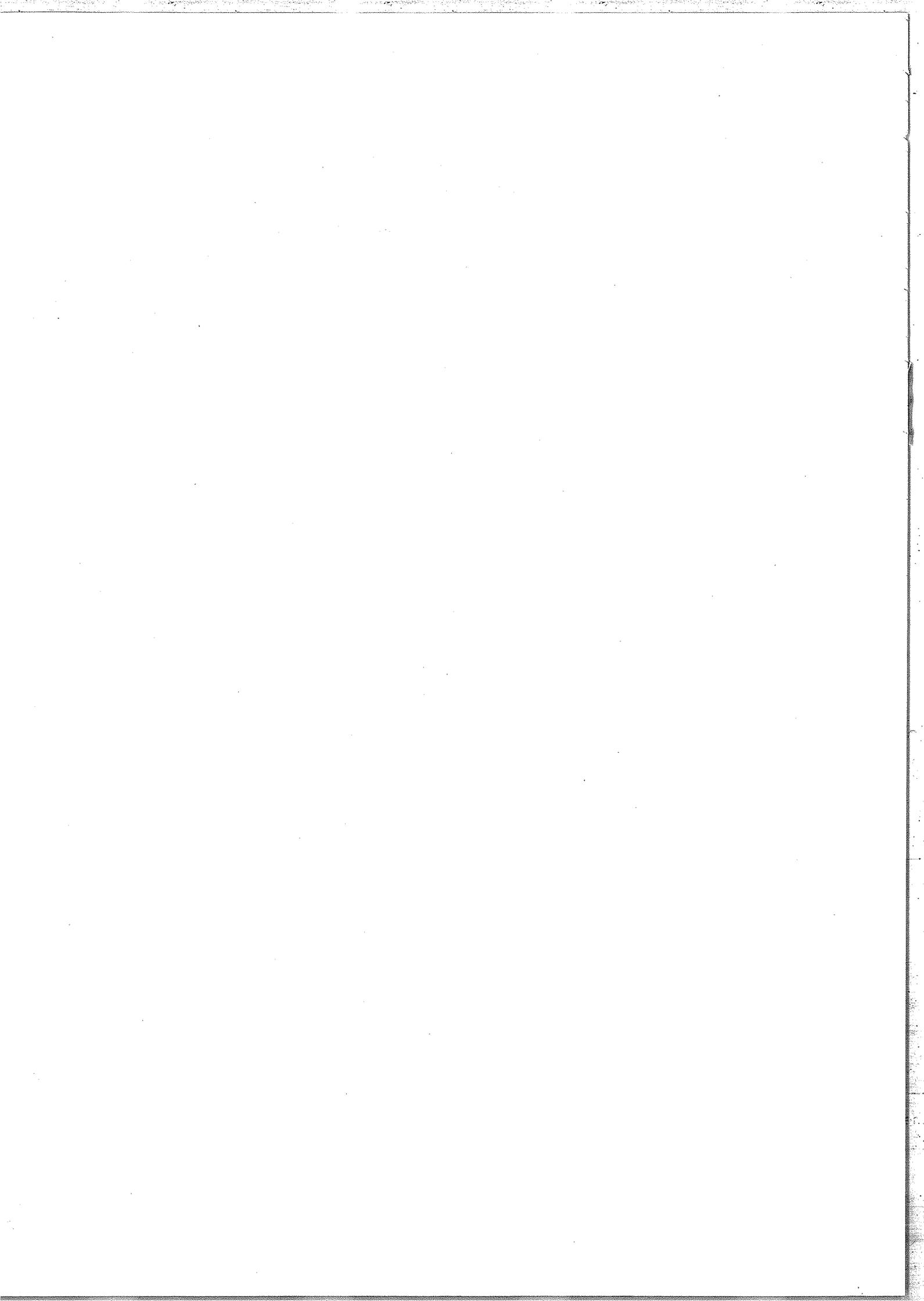
Au moment où nous avons entrepris ce travail, l'étude du couplage intermédiaire était limitée aux trois premières configurations impaires, ce qui laissait sans interprétation la majorité des niveaux. En particulier, les configurations $3d^2 4s$ et $3d^3$ étaient incomplètement connues.

Le lien entre ces deux études, du lanthane et du scandium, est la détermination des parties angulaires des différents termes de l'opérateur hamiltonien, sur la base de configurations à 3 électrons communes aux deux éléments.

L'un des buts de ce travail, outre une extension de la classification, était la détermination des meilleures fonctions d'ondes possibles, en particulier pour les niveaux pairs profonds dont les structures hyperfines avaient été mesurées avec précision par la méthode de résonance magnétique sur jet atomique. Le calcul a priori des intégrales radiales de l'opérateur hamiltonien a largement contribué à l'obtention de ces fonctions d'ondes.

Dans la première partie de ce mémoire, chapitres I et II, nous exposons les méthodes expérimentales et théoriques au moyen desquelles ont été réalisés et analysés les spectres des deux éléments étudiés. La deuxième partie est consacrée à la présentation générale des résultats obtenus ; ceux-ci sont exposés d'une manière détaillée, d'une part dans le chapitre III et, d'autre part, dans les publications données en annexes.

I. OBTENTION ET METHODES D'ANALYSE
DES SPECTRES.



Le premier souci d'un classificateur est de collecter le plus grand nombre de données expérimentales. Il lui est donc nécessaire non seulement d'établir une liste de raies du spectre étudié, mais, en outre, que cette liste couvre la plus grande région possible du domaine spectral.

Au Laboratoire Aimé Cotton, les premières observations infrarouges ont été effectuées par J. VERGÈS avec un spectromètre de type SISAM⁽¹⁾ dont la limite de résolution était de l'ordre de 250 mK ($1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). La mise au point de la Spectrométrie par Transformation de Fourier dans l'infrarouge, grâce à une équipe de chercheurs, ingénieurs et techniciens sous la direction de P. CONNES⁽²⁾, a donné un nouvel essor à la classification.

Dans la région 2500 - 9000 Å, les spectres étudiés au laboratoire ont été photographiés par M. FRED, F. S. TOMKINS et P. CAMUS sur le grand spectrographe Paschen-Runge⁽³⁾ à Argonne National Laboratory.

Enfin, en ce qui concerne le domaine ultra-violet, des spectres d'émission ont été obtenus par P. CAMUS sur le grand spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon⁽⁴⁾.

L'exploitation intensive de tous ces spectres par une équipe de chercheurs sous la direction de J. BLAISE a donné des résultats particulièrement importants.

On présentera, très rapidement dans ce chapitre, les moyens d'obtention et les méthodes d'analyse des spectres.

Les sources sont des lampes sans électrodes excitées par un champ électromagnétique haute fréquence de 2450 MHz. Elles sont fabriquées au laboratoire par R. BARONNET, suivant la technique décrite par TOMKINS et FRED⁽⁵⁾ et contiennent quelques milligrammes d'iodure de l'atome étudié. Ces sources, de grande brillance, émettent principalement les raies des spectres neutres et une fois ionisés.

Nous ne nous sommes intéressés, au cours de ce travail, qu'aux spectres d'arc, l'état de la classification des spectres d'étincelle nous paraissant satisfaisante.

I-1 SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER.

a) Principe de la méthode.

Un interféromètre de Michelson donne d'une source de répartition spectrale $B(\sigma)$ un signal $I(\delta)$ fonction de la différence de marche δ entre ses bras. Le flux lumineux à la sortie de l'interféromètre est de la forme :

$$\Phi(\delta) \propto \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos^2 \pi \sigma \delta \, d\sigma = \Phi_0 + \Phi_1(\delta)$$

avec $\Phi_0 \propto \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\sigma) \, d\sigma$ terme constant

$$\Phi_1(\delta) \propto \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos 2\pi \sigma \delta \, d\sigma .$$

Le second terme $\Phi_1(\delta)$ est, à un facteur près, la transformée de Fourier en cosinus de $B(\sigma)$. On calcule par la transformée de Fourier inverse de $\Phi_1(\delta)$ la répartition spectrale $B(\sigma)$, fonction paire de σ , telle que $B'(\sigma) \equiv B(\sigma)$ pour $\sigma > 0$.

En fait, l'interférogramme $I(\delta)$ est enregistré entre la différence de marche zéro et une différence de marche maximale δ_M ; ceci revient à multiplier la fonction $I(\delta)$ par une fonction $\text{rect} \frac{\delta}{2\delta_M}$. Le spectre calculé est donc la convolution de $B(\sigma)$ par une fonction $\frac{\sin \sigma 2\delta_M}{\sigma 2\delta_M}$, qui est la fonction d'appareil dont la largeur à mi-hauteur, ou limite de résolution instrumentale, est $\delta\sigma_0 = \frac{1}{2\delta_M}$.

D'autre part l'interférogramme est échantillonné, l'enregistrement se faisant pas à pas : la différence de marche δ est asservie à rester constante pendant un temps t_s durant lequel le signal $I(\delta)$ est intégré, puis elle augmente de δ à $\delta + \delta_0$ et le signal est de nouveau intégré; $\delta_0 = n\lambda_0$ est appelé pas d'échantillonnage (il est défini plus loin), λ_0 étant la centième partie d'une raie infrarouge du xénon. La

transformée de Fourier de l'interférogramme échantillonné est une fonction périodique, de période $\frac{1}{\delta_0}$, le spectre calculé $B'(\sigma)$ se reproduit donc identique à lui-même avec une période $\Delta\sigma = \frac{1}{\delta_0}$. Pour qu'il n'y ait pas recouvrement il faut et il suffit que le domaine spectral, sur lequel s'étend $B(\sigma)$, soit contenu dans une demi-période, soit :

$$\frac{k}{2\delta_0} < \sigma < \frac{k+1}{2\delta_0} \quad \text{où } k \text{ est un entier .}$$

b) Description de l'interféromètre.

L'interféromètre utilisé pour l'étude des spectres d'émission atomique entre 2500 et 15000 cm^{-1} a été construit par J. VERGÈS suivant le type décrit par J. CONNES et al. ⁽²⁾. Les caractéristiques essentielles de cet interféromètre sont les suivantes :

- le pas d'échantillonnage est un multiple entier de la centième partie de la longueur d'onde 3,50 μm de la raie "superradiante" du xénon : $p \times \frac{\lambda_{Xe}}{100}$, où p peut être choisi entre 1 et 10000 ;

- la différence de marche maximale qu'on peut atteindre est de 2 m, ce qui donne une limite de résolution maximale de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;

- l'interférogramme échantillonné est enregistré sur bande magnétique. La cadence avec laquelle les échantillons sont pris est limitée par l'enregistreur magnétique à 15 points par seconde environ.

c) Mesure des nombres d'ondes.

Le calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme échantillonné s'exécute sur un ordinateur 360/168 IBM au moyen de programmes écrits par J. CONNES et H. DELOUIS ⁽⁶⁾. Le spectre $B(\sigma)$ est tracé sur papier et les opérations habituellement effectuées sur un enregistrement photoélectrique séquentiel sont donc possibles. Deux programmes de recherche et de pointé automatiques des raies permettent de traiter les données directement sur ordinateur. Ces programmes, écrits par H. DELOUIS

et J. CHAUVILLE⁽⁷⁾, calculent pour chaque raie détectée le nombre d'ondes de l'axe de symétrie et l'intensité. Toutefois, le tracé du spectre sur papier reste indispensable pour choisir entre les pointés effectués ceux qui correspondent effectivement à des raies. Il faut également éliminer les raies fantômes dues à la non linéarité du système de détection et à l'erreur périodique sur la différence de marche⁽⁸⁾.

d) Précision des mesures.

Outre les incertitudes de pointé et celles dues à l'instrument⁽⁹⁾, une autre cause d'incertitude subsiste dans le cas de la détermination du centre de gravité de raies présentant des structures hyperfines. Dans le cas où les structures hyperfines ont été analysées, pour le lanthane essentiellement, le centre de gravité a pu être déterminé avec précision. Malheureusement, toutes les structures n'ont pu être analysées et la position du centre de gravité a été le plus souvent estimée empiriquement avec une incertitude pouvant atteindre 50 mK.

e) Intensité des raies.

Celle-ci est mesurée approximativement dans une échelle linéaire, telle que la plus faible intensité, $I=1$, prise comme unité, corresponde à une raie dont le rapport signal sur bruit est compris entre 1 et 2. L'intensité maximale enregistrée dans le spectre est de 1000 pour une raie ou une composante.

Le cas des raies présentant une structure hyperfine pose, encore une fois, un problème délicat ; on ne peut que donner une estimation approximative de leurs intensités. Cette estimation peut être obtenue par la somme des intensités des composantes, dans le cas de structures résolues, ou par une pondération arbitraire de l'intensité du maximum de la raie, dans le cas d'une structure non résolue.

I-2 SPECTRES ULTRAVIOLETS.

a) Description du spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon⁽⁴⁾.

C'est un spectrographe à réseau concave de 10,685 m de rayon de courbure et à incidence normale. Le montage utilisé (fig. 1) est du type Eagle "in plane" (les centres du porte plaque et de la fente sont dans le plan du cercle de Rowland). C'est une version améliorée de l'appareil d'Ottawa construit par DOUGLAS et qui a été commercialisé. Le réseau concave est gravé sur une surface de $100 \times 176 \text{ mm}^2$ à raison de 1200 traits/mm. Il est blazé à 1200 \AA dans le premier ordre. L'instrument est équipé de deux fentes fixes commutables de 15 et $78 \text{ }\mu\text{m}$ de largeur et 20 mm de hauteur linéaire. Les récepteurs sont des plaques photographiques (SWR Kodak ou Q2 Ilford) de dimensions $2" \times 18"$; le domaine spectral enregistré au cours d'une pose, sur une longueur de 90 cm, est de 700 \AA . La dispersion dans l'UV est de $0,78 \text{ \AA/mm}$ dans le premier ordre.

b) Pointé des raies.

Le pointé des raies par rapport au spectre de référence a été fait à l'aide d'un comparateur à contrôle manuel basé sur le principe décrit par FRED et TOMKINS⁽¹⁰⁾. Le schéma optique a été conçu par F. LAUNAY⁽¹¹⁾ à l'Observatoire de Meudon tandis que la réalisation mécanique est l'oeuvre commune des deux laboratoires (Observatoire de Meudon et Aimé Cotton). Le montage et la mise au point de ce comparateur ont été assurés par P. LUC au Laboratoire Aimé Cotton. Enfin, la partie électronique du système - acquisition et stockage des données, en particulier des intensités, et toutes les interfaces - a été réalisée par J. C. LUC. Les positions des raies du spectre de référence et celles du spectre étudié sont recueillies sur cartes grâce à une perforatrice couplée avec le comparateur. Un programme, dû à FRED et TOMKINS⁽¹²⁾, permet de calculer les longueurs d'onde du spectre étudié.

Si l'on ne veut pas introduire d'erreur de mesure supplémentaire, le pointé des raies du spectre de référence et celles du spectre étudié doit se faire dans l'ordre où l'on rencontre ces raies et sur une même trace de la plaque photographique : les deux spectres doivent donc présenter une zone de recouvrement.

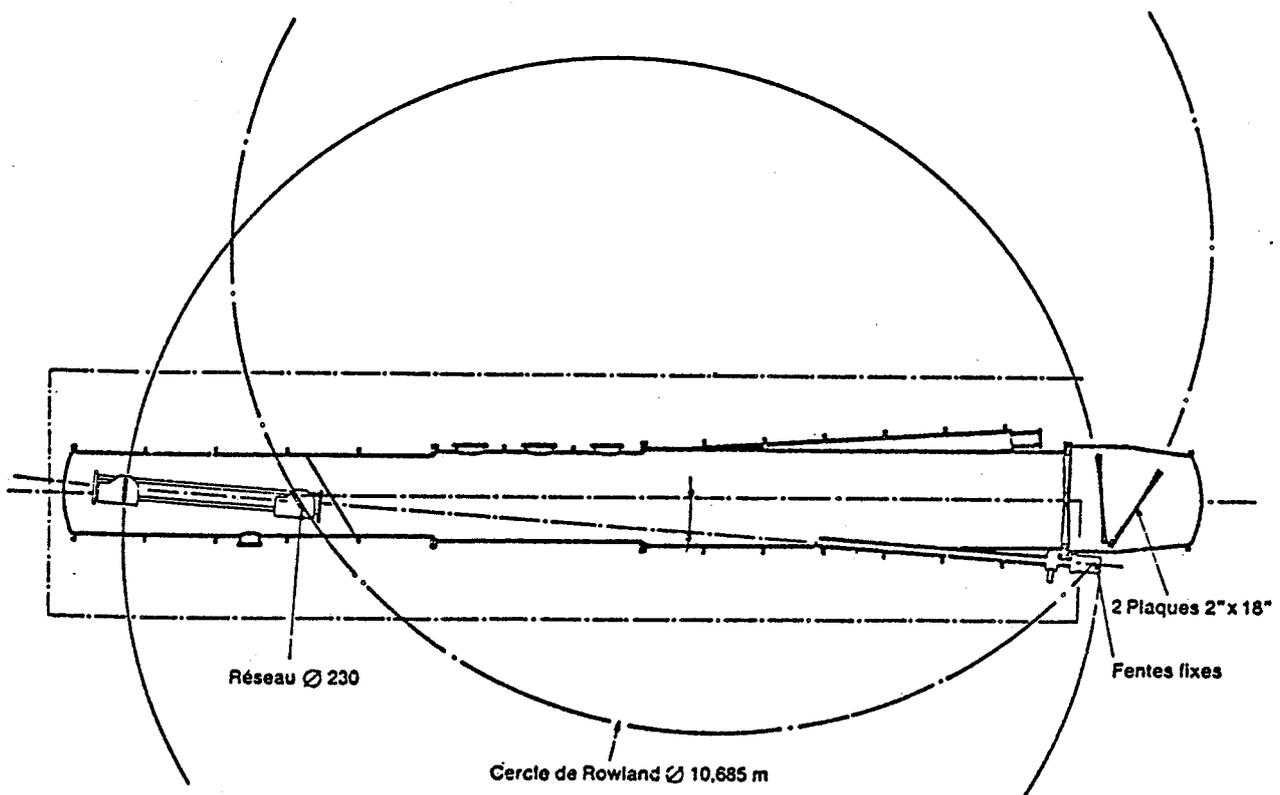


Fig. 1 - Schéma de principe du spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon.

c) Précision sur les pointés et les intensités.

Dans le domaine d'énergie $30000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$, les seules transitions observées font intervenir essentiellement les niveaux pairs profonds et en particulier le multiplet fondamental. Dans le dernier cas, les raies sont autoabsorbées et leur pointé est très imprécis. On peut alors faire une erreur sur leur nombre d'ondes allant jusqu'à $0,300 \text{ cm}^{-1}$.

Plusieurs temps de pose ont été choisis pour mesurer dans de bonnes conditions la position des raies d'intensités différentes. L'estimation des intensités est alors difficile car toutes les raies ne sont pas sur le même spectre.

I-3 SPECTROGRAMMES ZEEMAN DANS LE VISIBLE.

a) Le spectrographe Paschen-Runge d'Argonne National Laboratory.

Ce spectrographe a été construit par TOMKINS et FRED⁽⁶⁾. C'est un montage Paschen-Runge pouvant utiliser comme récepteurs soit des plaques photographiques, soit des cellules photoélectriques. Le cercle de Rowland, sur lequel sont montés la fente d'entrée, le réseau concave et les récepteurs, a un diamètre de 9,15 m. Tous les ordres du spectre sont observés simultanément. Deux positions de la fente d'entrée donnent des angles d'incidence de 23° ou 53°. La largeur de la fente d'entrée peut varier de 8 à 250 μm .

Les spectres que nous avons exploités ont été réalisés avec le réseau G_5 qui comporte 2400 traits/mm. Les sources étaient placées dans un champ magnétique de 23000 Gauss.

b) Pointé des raies.

Plusieurs séries de plaques photographiques ont été prises. Les coefficients de dispersion des réseaux, suivant les différents ordres, sont tabulés. Malheureusement les spectres n'ont pas été photographiés en vue de mesurer des longueurs d'onde mais l'effet Zeeman uniquement. En effet, les spectres de référence et les raies sans champ sont éloignées les unes des autres et il est difficile d'utiliser les mêmes méthodes de pointé que précédemment.

Les mesures de longueurs d'ondes ont été effectuées à l'aide d'une loupe micrométrique de grossissement égal à 7, graduée au $\frac{1}{10}$ ème de mm. Il faut partir du nombre d'ondes d'une raie classée du spectre et en déduire ceux des autres raies. C'est un travail de longue haleine et, de plus, la précision obtenue sur la mesure des nombres d'ondes est assez médiocre. La précision des pointés ne peut guère dépasser 20 mK dans

les meilleures conditions. En effet, l'incertitude des mesures avec la loupe micrométrique est de l'ordre de $\frac{1}{100}$ ème de mm, ce qui correspond, dans la région de 20000 cm^{-1} , à une incertitude de 36 mK dans le premier ordre et de 17 mK dans le deuxième ordre, c'est-à-dire à peu près la largeur d'une raie simple ne présentant pas de structure hyperfine.

Dans le cas du scandium notre tâche a été simplifiée ; nous disposions en effet d'une liste de raies établies par NEUFELD⁽¹³⁾. Nous n'avons pas modifié les nombres d'ondes des 1500 raies d'émission reportées dans cette liste mais nos propres observations nous ont conduits soit à la compléter, soit à supprimer plusieurs raies intenses.

Nous disposons, depuis peu, d'une liste de raies du lanthane établie par WILSON et GIACCHETTI⁽¹⁴⁾. Cette liste est plus complète que la nôtre : non seulement les auteurs ont pu mesurer les longueurs d'onde de raies de faible intensité, qui n'apparaissaient pas sur nos plaques, mais, en outre, cette liste s'étend jusqu'à 39680 cm^{-1} . Ces auteurs nous ont également communiqué une liste de raies obtenues par absorption.

c) Intensité des raies.

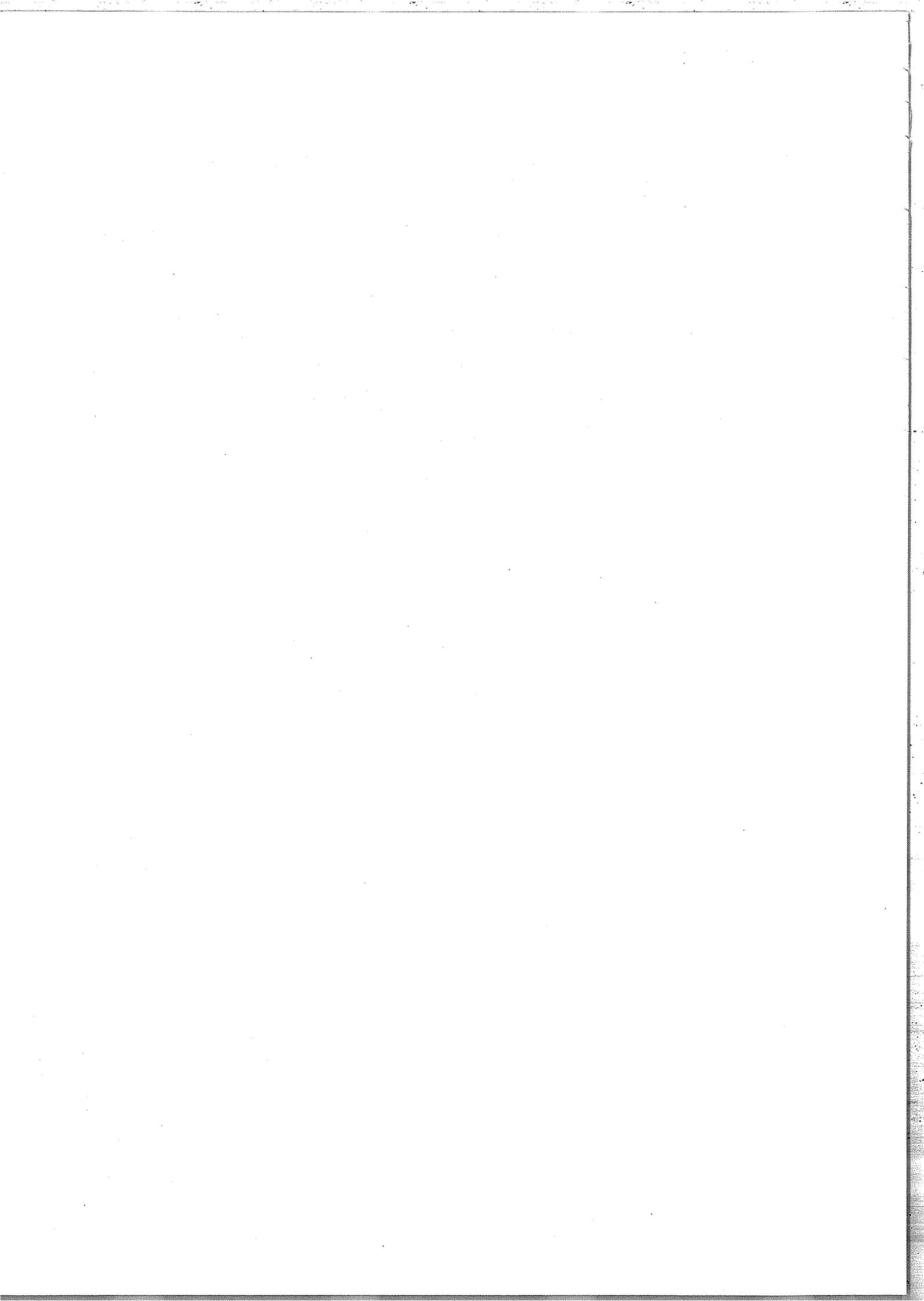
L'intensité, que l'on peut estimer sur les plaques photographiques, est très approximative. Nous avons réparti les raies en 5 classes d'intensité, ce qui a souvent contribué à identifier les niveaux d'énergie.

Les spectres, qui ont été exploités au cours de ce travail, recouvrent donc la plus grande région spectrale qu'il a été possible d'obtenir :

- pour le lanthane : $2500 - 35000 \text{ cm}^{-1}$ et, depuis peu, $2500 - 39680 \text{ cm}^{-1}$
- pour le scandium : $2500 - 50000 \text{ cm}^{-1}$.

En fait, aux extrémités de ces domaines spectraux, les filtres utilisés ne laissent passer que les raies les plus intenses et les résultats nouveaux ont été obtenus dans des domaines plus étroits :

- $3000 - 33000 \text{ cm}^{-1}$ pour le lanthane,
- $3000 - 49000 \text{ cm}^{-1}$ pour le scandium.



II. INTERPRETATION DES SPECTRES.

Les spectres des éléments neutres et une fois ionisés ont déjà fait l'objet de nombreuses analyses et, sauf pour quelques éléments radioactifs dont le spectre n'a pas été observé, les niveaux d'énergie qui classent la majorité des raies intenses sont déjà connus. Une étude théorique des configurations situées dans les mêmes domaines d'énergie est souvent nécessaire pour identifier les niveaux.

II-1 POSITION DES CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES.

La liste des raies ayant été établie, le premier travail dans la classification consiste à vérifier la validité des analyses antérieures et à estimer a priori les énergies relatives des configurations attendues pour déterminer celles qui peuvent donner lieu à des transitions dans le domaine spectral étudié.

On peut prévoir empiriquement l'énergie des premiers niveaux des configurations avec une imprécision qui dépend du type d'électrons mis en jeu. Dans la longue séquence des lanthanides, et pour un même degré d'ionisation, l'évolution de la distance entre les premiers niveaux des configurations possédant les mêmes électrons "extérieurs" et un coeur $4f^N$ est assez régulière. En 1971, lorsque les données spectroscopiques faisaient encore défaut dans plusieurs de ces éléments, L. BREWER⁽¹⁵⁾ a utilisé une corrélation entre les propriétés thermo-chimiques des terres

rare et les positions de leurs configurations pour prévoir la position de nombreuses configurations inconnues du type $4f^N 5d^P 6s^Q 6p^R$ (avec $P+Q+R \leq 3$).

Enfin, pour un atome neutre, on peut déduire du diagramme d'énergie de l'élément une fois ionisé la position de nombreuses configurations contenant un électron $n\ell$ "extérieur". Les premiers termes de ces configurations appartenant aux séries de Rydberg permettent de classer beaucoup de raies d'émission d'intensité moyenne ou faible.

II-2 DETERMINATION DES NIVEAUX D'ENERGIE.

Le travail d'identification des raies à des transitions entre niveaux connus est facilité par l'utilisation d'un programme qui calcule le nombre d'ondes de toutes les transitions possibles entre niveaux de parités opposées, en tenant compte des règles de sélection sur le nombre quantique J .

La recherche des niveaux nouveaux peut être faite en s'aidant d'un programme (SEARCH) qui recherche des coïncidences parmi toutes les différences possibles entre les raies non classées et les niveaux connus d'une parité donnée en respectant les règles de sélection sur J . On trouve ainsi des groupes de différences qui présentent entre elles des écarts inférieurs à une certaine quantité qui aura été choisie en fonction de la précision des mesures des nombres d'ondes. Tous ces groupes ou "chaînes" ne correspondent pas toujours à l'existence réelle d'un niveau car il y a des coïncidences fortuites. On doit donc établir d'autres critères pour retenir un niveau, critères expérimentaux (l'effet Zeeman ou la structure hyperfine permettent un contrôle immédiat de la classification des raies) ou critères théoriques basés sur des règles de sélection variables dans un schéma de couplage limite, lorsque le couplage réel en est proche.

Effet Zeeman.

Les niveaux d'énergie d'un atome placé dans un champ magnétique constant et uniforme se décomposent sous l'effet de l'interaction du champ magnétique et des moments magnétiques liés aux moments angulaires orbitaux et de spin. Les énergies de ces sous-niveaux sont valeurs propres de l'hamiltonien H_T , noté en couplage LS :

$$H_T = H + \frac{e\hbar}{2mc} \vec{B} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

où le premier terme H est l'hamiltonien de l'atome libre.

Dans le cas de l'effet Zeeman (champ faible), le 2ème terme est petit

devant H et peut être traité comme une perturbation sur la base des états propres de H . Les valeurs propres de H , c'est-à-dire les niveaux d'énergie E_J , se décomposent en $2J+1$ sous-niveaux E_M tels que

$$E_M - E_J = g \mu_B B M_J \quad \text{où le facteur de Landé } g = \frac{\langle \alpha J || L+2S || \alpha J \rangle}{\langle J || J || J \rangle} \text{ est}$$

une grandeur caractéristique d'un niveau fin E_J et dont la valeur dépend des fonctions d'onde, c'est-à-dire des états propres $\langle \alpha J |$, donc du couplage des différents moments angulaires.

Les règles de sélection sur J ($\Delta J = 0, \pm 1$ et transition $J=0 \rightarrow J=0$ interdite) ne sont pas modifiées par l'introduction du champ magnétique.

L'intensité d'une transition Zeeman est proportionnelle à :

$$|\langle \alpha J M_J | -e \vec{r} | \alpha' J' M_J' \rangle|^2$$

\vec{r} est un vecteur, donc un tenseur $T^{(k)}$ de rang k égal à 1 et dont les trois composantes sont $T_q^{(1)}$ avec $q = 0, \pm 1$.

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle \alpha J M_J | e \vec{r} | \alpha' J' M_J' \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \langle \alpha J || T^{(1)} || \alpha' J' \rangle$$

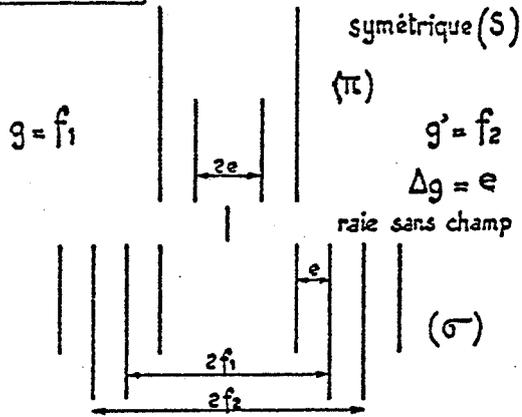
la condition de non nullité du symbole $3j$ entraîne les règles de sélection ($\Delta M_J = 0 \rightarrow$ composantes π , $\Delta M_J = \pm 1 \rightarrow$ composantes σ_+ et σ_-) et le calcul de ce symbole donne les intensités relatives des transitions Zeeman.

Mesure des facteurs de Landé.

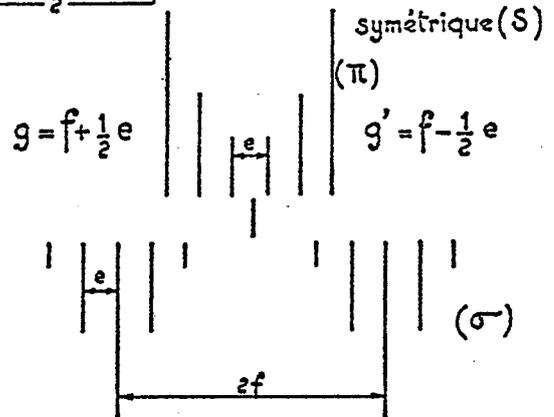
Les figures Zeeman sont de quatre types selon que $\Delta J = 0$ ou 1 et que J est entier ou demi-entier. Elyashevich⁽¹⁶⁾ a proposé des formules de calcul des facteurs de Landé ne faisant intervenir que la distance $2f$

$\Delta J = 0$

1. J entier

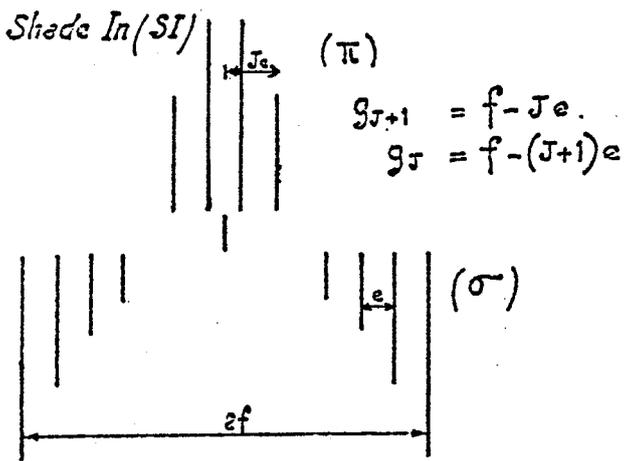


2. $J \frac{1}{2}$ entier



$\Delta J = 1$

3. Composantes σ dégradées vers l'intérieur.



4. Composantes σ dégradées vers l'extérieur.

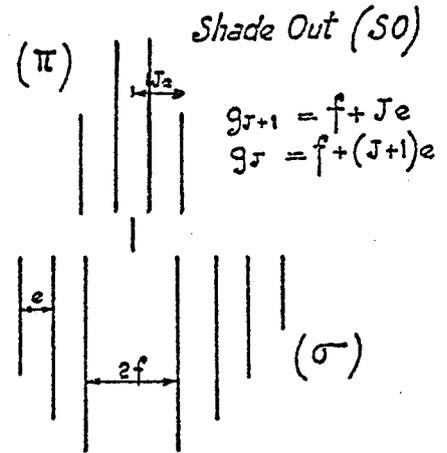


Tableau Les quatre types de structures Zeeman

1394 - 29498

J = 2 J = 2

g = 0,977 g = 1,471



La II 3557,24 Å

7011 - 22804

J = 5/2 J = 5/2

g = 0,898 g = 1,362



La I 6330,44 Å

1053 - 24910

J = 5/2 J = 3/2

g = 1,199 g = 0,730



La I 4190,42 Å

7490 - 24046

J = 3/2 J = 5/2

g = 1,704 g = 1,270



La I 6038,59 Å

Fig. 2 Exemples de structures Zeeman dans La I et La II .

des composantes σ d'intensité maximale, la distance $e = \Delta g$ de deux composantes successives et le nombre quantique J . Le Tableau I rassemble les divers types de figures Zeeman observées et donne les formules de calcul des g dans les différents cas. La figure 2 donne des exemples de ces types de figures.

Précision sur les mesures des facteurs de Landé.

Les incertitudes sur f et e dépendent de l'intensité et du profil de la raie ainsi que de la région spectrale. Pour une transition $J_1 = 5/2 \rightarrow J_2 = 5/2$, avec des composantes fines et bien résolues dans la région de 20000 cm^{-1} et dans le 2ème ordre du réseau, la précision de pointé est de $1/100 \text{ mm}$, ce qui donne une erreur de $0,015 \text{ u. L.}$ sur les mesures de $2f$ et de $5e$ et entraîne une erreur sur g de $0,009$.

D'une façon générale, les mesures les plus précises sont celles de f pour les transitions $\Delta J = 1$ et de $e = \Delta g$ pour les transitions $\Delta J = 0$. Dans le cas de structures non résolues, on ne peut qu'évaluer approximativement les facteurs de Landé.

II-3 ETUDE PARAMETRIQUE DU COUPLAGE INTERMEDIAIRE ET DU MELANGE
DES CONFIGURATIONS.

Le modèle théorique utilisé pour décrire l'atome repose sur l'hypothèse du champ central⁽¹⁷⁾ qui permet l'application de la théorie des perturbations.

Principe de la méthode du champ central.

En négligeant certains effets d'ordre supérieur, les niveaux d'énergie d'un atome à N électrons sont les valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$$

Q

A

Le terme Q rend la séparation des variables impossible et il est trop important pour être traité comme une perturbation. Pour éviter cette difficulté on suppose, en première approximation, que chaque électron se déplace dans un potentiel radial $\frac{-U(r)}{e}$, choisi de façon que l'hamiltonien principal

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(r_i) \right)$$

soit aussi voisin que possible de H. Dans ces conditions, $H' = H - H_0$ peut être considéré comme une perturbation

$$H' = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$$

 H'_0

Q

A

A l'ordre zéro de la théorie des perturbations, les valeurs propres de H_0 représentent les énergies des configurations caractérisées par les nombres quantiques n et l de chaque électron

$$E_0 = \sum_i E_i(n_i, l_i) .$$

Au premier ordre, l'effet de H_0' n'entraîne qu'un déplacement d'ensemble de chaque configuration et la diagonalisation de la matrice $[Q+A]$, construite sur les états de la configuration considérée, donne les niveaux d'énergie. On choisit comme états de base ceux qui correspondent à un couplage limite, tel que le couplage LS par exemple.

Dans le formalisme des opérateurs tensoriels introduit par RACAHA⁽¹⁸⁾, Q s'exprime sous la forme

$$Q = e^2 \sum_{k r} \frac{r^k}{k+1} C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)} \quad \text{où} \quad C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{kq}(\theta, \varphi)$$

et on peut faire apparaître dans A un opérateur tensoriel double $w_0^{(11)}$.

Si on développe les éléments de matrices de H

$$a_{ij}^J = \langle \Psi_i^J M_J | H | \Psi_j^J M_J \rangle ,$$

ils s'écrivent comme une somme de termes dans lesquels les parties radiales et angulaires se séparent. Un élément a_{ij}^J s'écrit alors sous la forme

$$a_{ij}^J = \sum_k \alpha_{ij}^{Jk} P_k$$

où les P_k sont les intégrales radiales. Elles dépendent du choix du potentiel central et ne peuvent être calculées sans hypothèse supplémentaire sur $U(r)$. Aussi les considère-t-on, dans la méthode paramétrique, comme des paramètres ajustables. Elles peuvent être calculées a priori, soit par la méthode de Hartree-Fock⁽¹⁹⁾, programmée par Froese⁽²⁰⁾,

application du principe variationnel, soit en attribuant à $U(r)$ une forme analytique que l'on adaptera à l'atome étudié (potentiel paramétrique de KLAPISCH⁽²¹⁾).

L'action de la partie radiale de H sur les parties radiales des fonctions d'onde introduit des intégrales telles que :

- Les intégrales de Slater $R^k(ab, cd)$ qui apparaissent dans l'expression des éléments de matrice de Q . A l'intérieur d'une configuration, elles se réduisent à

$$R^k(ab, ab) = F^k(a, b) \quad \text{intégrales directes}$$

$$R^k(ab, ba) = G^k(a, b) \quad \text{intégrales d'échange}$$

souvent utilisées sous la forme F_k et G_k renormalisée par CONDON et SHORTLEY⁽²³⁾ : $F_k = \frac{F^k}{D_k}$ et $G_k = \frac{G^k}{D_k}$;

- les intégrales de structure fine ζ_{nl} qui apparaissent dans l'expression des éléments de matrice de A

$$\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} R_{nl}^*(r) \xi(r) R_{nl}(r) dr$$

Les α_{ij}^{jk} sont les parties angulaires, ou "coefficients des paramètres", et sont calculables exactement à l'aide des méthodes de RACAH⁽²²⁾.

Organisation des calculs.

Les éléments de matrices de $[Q+A]$ sont nuls entre les états de J différents et la matrice se décompose en autant de sous-matrices que de valeurs de J . A un ordre supérieur d'approximation, on ne néglige plus les interactions de configurations. Les niveaux seront donnés par diagonalisation de la matrice $[Q+A]$ construite cette fois sur les états de toutes les configurations en présence. La matrice se sépare toujours par valeurs de J . Les différentes étapes du calcul sont les suivantes :

1°) On calcule à l'aide des méthodes de RACAH les matrices de coefficients angulaires des paramètres dans un couplage choisi. Le programme SUPRAC⁽²⁴⁾, mis au point par Y. BORDARIER, utilise la théorie des graphes de JUCYS et permet d'obtenir l'expression littérale des coefficients angulaires dans le cas d'une base LS. Le calcul numérique de ces coefficients est effectué par le programme AGENAC écrit par Y. BORDARIER et A. BACHELIER-CARLIER⁽²⁴⁾. Le programme ASSAC les regroupe et les ordonne par valeurs de J successives.

2°) On construit et on diagonalise les matrices H^J : à partir d'un jeu initial de paramètres P_k , le programme DIAGAC⁽²⁴⁾ calcule numériquement les éléments a_{ij}^J des matrices H^J qui sont ensuite diagonalisées :

- les valeurs propres E_c sont les énergies théoriques,
- les vecteurs propres associés sont les compositions des niveaux sur la base choisie.

Le programme DIAGAC calcule également les facteurs de Landé g_c et les dérivées premières $\frac{\partial E_c}{\partial P_k}$.

3°) Au moyen du programme GRAMAC, on ajuste par moindres carrés les paramètres P_k de façon à rendre minimale la somme des carrés des écarts $E_c - E_{\text{obs}}$.

Si le jeu initial de paramètres a été convenablement choisi, on peut faire correspondre à chaque niveau observé E_o un niveau calculé E_c , en comparant les spectres d'énergie et les facteurs de Landé g_o et g_c . Plusieurs applications successives de DIAGAC et GRAMAC sont en général nécessaires pour faire converger les paramètres. On considère qu'une étude paramétrique est terminée lorsque le processus de moindres-carrés ne modifie plus les paramètres. La qualité du traitement réalisé est appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen au sens de RACAH⁽²²⁾, défini par

$$\langle \Delta E \rangle = \left[\frac{\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}})^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où N est le nombre de niveaux étudiés et P le nombre de paramètres libres.

Il n'est pas possible de tenir compte des effets d'interaction de toutes les configurations et certains théoriciens de la structure atomique ont essayé d'apporter des corrections qui pourraient rendre compte des effets d'interactions lointaines. TREES⁽²⁵⁾, RACAH et SHADMI⁽²⁶⁾ ont montré que l'introduction des corrections effectives $\alpha L(L+1)$ et βQ (Q , opérateur séniorité) pouvait améliorer l'accord entre énergies théorique et expérimentale en réduisant l'écart quadratique moyen de 20% , dans les configurations d'électrons équivalents $3d^N$.

II-4 Etude des séries.

La théorie du défaut quantique appliquée aux éléments non hydrogénéoïdes conduit à la formule de Rydberg :

$$T_n = \frac{R \zeta^2}{(n-\delta)^2} = \frac{R \zeta^2}{n^{*2}}$$

qui permet de rendre compte des spectres simples⁽²⁷⁾ ; $\zeta = Z - (N-1)$ est égal à 1 pour les éléments neutres (Z est le numéro atomique de l'élément et N le nombre d'électrons), δ est le défaut quantique et n^* le nombre quantique effectif.

Si une série de Rydberg suit la formule de Ritz, alors

$$\delta = n - n^* = \alpha + \beta T_n$$

où α et β sont des constantes caractéristiques de la série.

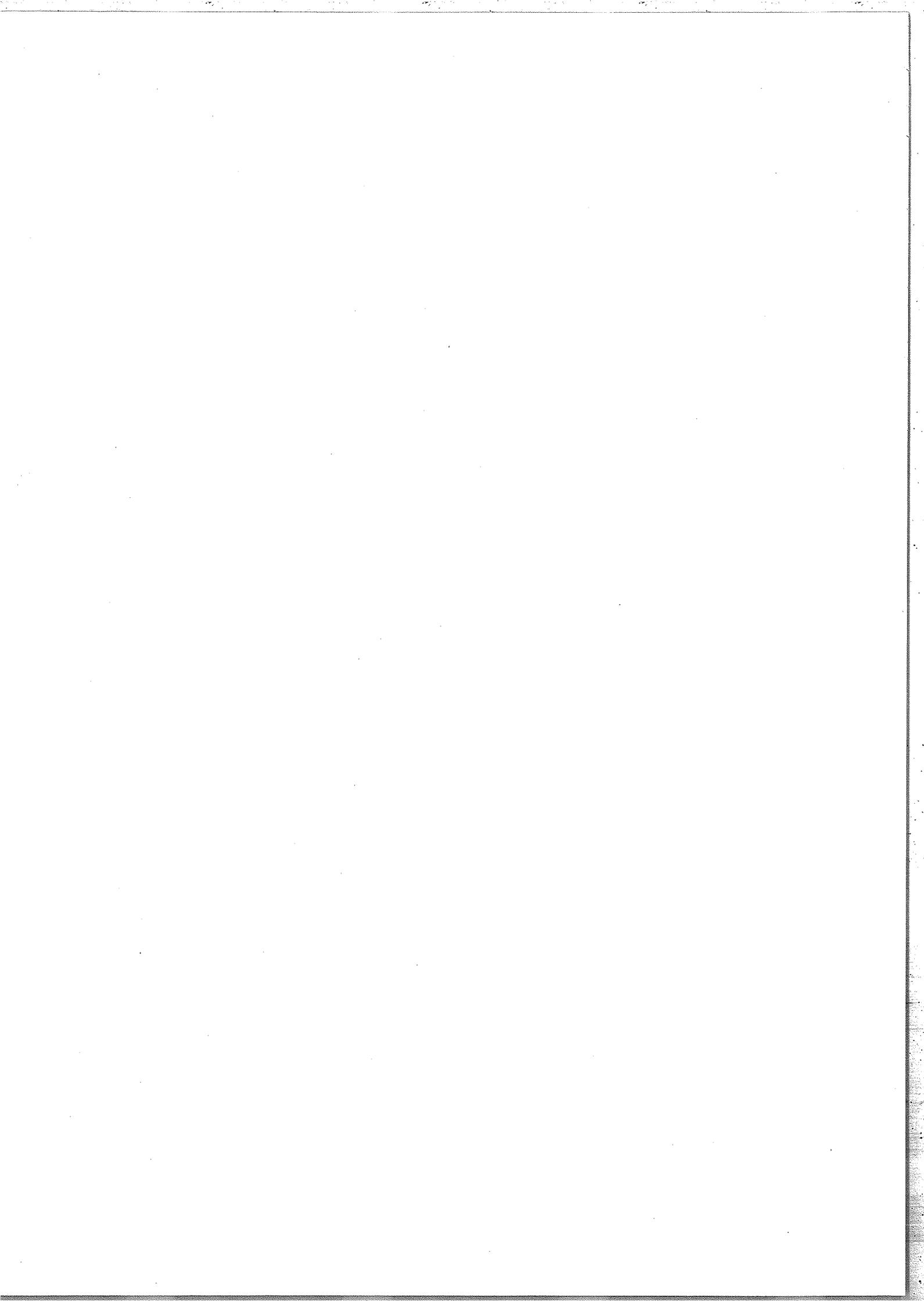
δ est calculé à partir de la première formule dans laquelle T_n n'est connu qu'autant que la limite E_c est connue : $T_n = E_c - E_n$ où E_n est l'énergie du niveau mesurée à partir du niveau fondamental. Dans le cas d'une série non perturbée, $n - n^*$ varie linéairement en fonction de T_n ou de $\frac{1}{n^{*2}}$. Mais, hormis les spectres à un électron optique, toutes les séries ne peuvent être décrites convenablement que par la formule généralisée de Ritz :

$$\delta = \alpha + \beta T_n + \gamma T_n^2 + \dots$$

et la fonction $\delta = f\left(\frac{1}{n^{*2}}\right)$ varie d'une façon régulière.

Cette méthode a essentiellement été utilisée pour l'identification de niveaux élevés de Sc I (Annexe III).

III. RESULTATS.



Au cours de cette étude, deux spectres ont été étudiés : ceux du lanthane et du scandium. Ce sont les premiers éléments qui font intervenir les électrons 5d et 3d dans leurs états fondamentaux qui sont respectivement $5d6s^2 \ ^2D$ et $3d4s^2 \ ^2D$.

III-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A) Lanthane.

a) Le spectre infrarouge entre 2500 et 15000 cm^{-1} a été observé en quatre tranches spectrales isolées par un filtre interférentiel. Pour chaque tranche un interférogramme a été enregistré avec les caractéristiques suivantes :

- entre 2500 et 3700 cm^{-1} avec un détecteur au sulfure de plomb refroidi à l'azote liquide. La différence de marche maximale δ_M est de 48 cm , la limite de résolution instrumentale de $11.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et le pas d'échantillonnage de $2,38 \mu\text{m}$;

- entre 3600 et 10200 cm^{-1} avec un détecteur au sulfure de plomb refroidi à la neige carbonique et une différence de marche maximale de 39 cm . La limite de résolution instrumentale est de $13.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;

- entre 9000 et 13500 cm^{-1} avec un détecteur au sulfure de plomb refroidi à la neige carbonique, une différence de marche maximale de 48 cm et une limite de résolution instrumentale de $11.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;

- entre 11000 et 15000 cm^{-1} avec un photomultiplicateur, une différence de marche maximale de 18 cm et une limite de résolution instrumentale de $28.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

La largeur des raies émises par la source (due à l'effet Doppler et à l'élargissement par pression) varie entre 20 et $40.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ d'un bout à l'autre du spectre, ce qui justifie la faible différence de marche maximale atteinte dans chaque interférogramme.

660 raies du spectre d'arc du lanthane ont ainsi pu être observées et leur nombre d'ondes mesuré entre 2850 et 12500 cm^{-1} . On trouvera la liste de ces raies dans l'appendice 1. L'intensité est donnée approximativement dans une échelle linéaire, telle que la plus faible intensité, $I=1$, corresponde à une raie dont le rapport signal sur bruit est compris entre 1 et 2. L'intensité maximale enregistrée dans le spectre est de 2750.

Un grand nombre de raies observées présente une structure hyperfine s'étendant sur 0,1 à 1 cm^{-1} . La figure 3 en présente quelques exemples. L'étude de ces structures fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

L'interféromètre utilisé a été construit pour étudier la région spectrale 1 à 4 μm . D'une part, la couche réfléchissante de la séparatrice (silicium) est centrée sur 1,6 μm et, d'autre part, les défauts des surfaces d'ondes deviennent prépondérants dans le visible, ce qui explique qu'au delà de 12500 cm^{-1} les plaques photographiques réalisées à Argonne National Laboratory contiennent plus d'informations que les spectrogrammes Fourier.

b) Quatre séries de plaques photographiques ont été prises avec le réseau G_5 et des filtres différents, par M. FRED et P. CAMUS à Argonne National Laboratory. Elles couvrent respectivement les régions :

- 3000 - 3700 Å dans le 2ème, 3ème et en partie le 4ème ordre,

LANTHANE I = 7/2

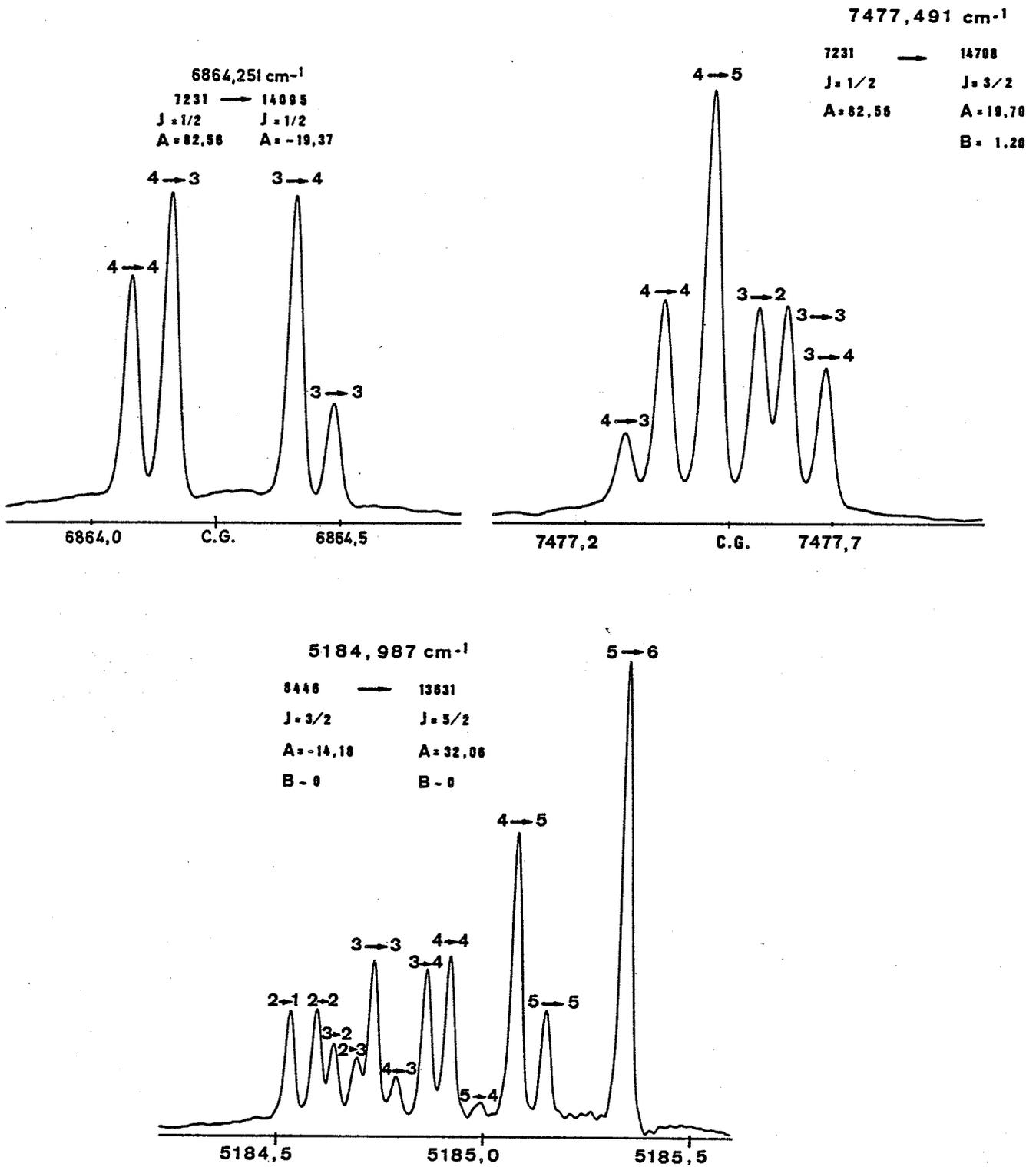


Fig. 3 Exemples de structures hyperfines dans La I (Spectrométrie de Fourier)

- 3500 - 5100 Å dans le 2ème et le 3ème ordre,
- 4700 - 8900 Å dans le 1er et en partie le 2ème ordre,
- 6500 - 9500 Å dans le 1er ordre.

1800 raies ont été ainsi observées entre 10800 et 33250 cm^{-1} et plus de 700 structures Zeeman mesurées. Les facteurs de Landé de la plupart des niveaux ont été déterminés.

La méthode de travail pour analyser les structures Zeeman a consisté à chercher parmi les raies classées par le niveau, dont on veut déterminer le facteur de Landé g , celles qui ont des structures bien résolues. Le g de ce niveau est donc mesuré une ou plusieurs fois avec une assez bonne précision et la valeur finale qu'on lui attribue est la moyenne des mesures. Cette méthode n'est, malheureusement, pas toujours applicable ; certains facteurs de Landé ne peuvent être déterminés qu'à partir de structures non résolues avec une précision médiocre.

Une fois les facteurs de Landé des niveaux connus déterminés, on analyse les structures Zeeman des raies non classées en vue de déterminer le moment angulaire J , le facteur g et l'énergie de nouveaux niveaux, grandeurs que l'on vérifie avec plusieurs structures si cela est possible.

c) Les niveaux d'énergie.

Les niveaux reportés dans "Atomic Energy Levels" par MOORE⁽²⁸⁾ sont pratiquement ceux trouvés par RUSSELL et MEGGERS⁽²⁹⁾ en 1932. 29 niveaux pairs et 106 niveaux impairs permettaient de classer 450 raies observées.

Une première révision de l'analyse de ce spectre a permis à WILSON et GIACCHETTI⁽³⁰⁾ de trouver, en 1968, plus de 50 niveaux pairs et plus de 50 impairs. La majeure partie des niveaux impairs a été trouvée en absorption. Mais ces auteurs n'ont pu préciser, dans la majorité des cas, la valeur des nombres quantiques J .

STEIN⁽³¹⁾ a trouvé en 1967 le premier multiplet de la configuration $5d^3$. Mais les transitions entre cette configuration et les configurations impaires mélangées $5d^26p$ et $5d6s6p$ se trouvent essentiellement dans la région infrarouge.

La mesure des nombres d'ondes des raies infrarouges et des structures Zeeman des raies dans le visible et le proche ultra-violet a permis dans un premier temps de confirmer un certain nombre de niveaux proposés dans les études antérieures :

- 25 niveaux pairs et 98 impairs reportés dans A. E. L.,
- 51 niveaux pairs et 32 impairs trouvés par WILSON et GIACCHETTI en précisant leur moment angulaire total J ,
- les 4 niveaux pairs trouvés par STEIN.

Nous avons pu déterminer les facteurs de Landé de la plupart de ces niveaux alors que peu étaient connus antérieurement.

Nous avons, d'autre part, trouvé 70 niveaux pairs, dont les premiers termes des configurations $4f6s6p$ et $5d^26d$, et 26 niveaux impairs.

L'étude des configurations paires de La I a fait l'objet de deux articles, que l'on trouvera en Annexes I et II :

- 1 - "Energy levels and hyperfine structures in the $(5d+6s)^3$ configurations of La I" (Z. BEN AHMED, C. BAUCHE-ARNOULT et J.-F. WYART).
- 2 - "An extension of the even energy levels system of La I" (Z. BEN AHMED, J. VERGÈS, M. WILSON and A. GIACCHETTI).

Deux niveaux ont été trouvés depuis la publication du dernier article. Ils complètent le terme 4H de $5d^26d$:

$$\begin{array}{l}
 5d^26d \quad ^4H_{11/2} : 34615,71 \quad , \quad g = 1,14 \\
 \quad \quad \quad ^4H_{13/2} : 35449,03 \quad .
 \end{array}$$

L'étude des configurations impaires sera développée dans le paragraphe III-3.

B) Scandium.

a) Trois enregistrements du spectre infrarouge de cet élément ont été réalisés entre 2950 et 15400 cm^{-1} . Ils couvrent respectivement les régions spectrales :

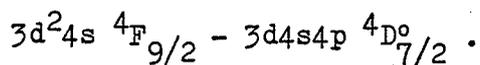
- 2950 - 4000 cm^{-1} avec une différence de marche maximale de 50 cm et une limite de résolution instrumentale de $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;

- 3700 - 10800 cm^{-1} avec une différence de marche maximale de 39 cm et une limite de résolution instrumentale de $13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;

- 11000 - 15400 cm^{-1} avec $\delta_M = 7,8 \text{ cm}$ et limite de résolution instrumentale égale à $64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Les détecteurs, pour les deux premiers enregistrements, étaient des cellules au sulfure de plomb refroidi soit à l'azote liquide, soit à la neige carbonique et, pour le dernier enregistrement, un photomultiplicateur.

Les nombres d'ondes de plus de 290 raies ont été mesurés ; leur liste est donnée dans l'appendice 2. Seules quelques raies présentent des structures hyperfines et les intensités ont été déterminées avec plus de précision que dans le cas du spectre du lanthane. L'intensité maximale enregistrée est de 1000. Elle correspond à la transition entre les deux multiplets les plus profonds que l'on peut atteindre et entre les moments angulaires totaux les plus élevés de ces multiplets :



b) Trois séries de plaques photographiques ont été prises par FRED et CAMUS, avec le réseau G_5 et un champ magnétique de 23000 Gauss. Elles couvrent les régions spectrales :

- 2310 - 3560 Å dans les 2ème, 3ème et 4ème ordre,

- 3350 - 5100 Å dans les 2ème et 3ème ordre,

- 4580 - 6690 Å dans les 1er et 2ème ordre
- 6690 - 9100 Å dans le 1er ordre.

Plus de 1250 raies ont pu être observées entre 11500 et 34500 cm^{-1} et de l'ordre de 350 structures Zeeman mesurées. Les facteurs de Landé de la plupart des niveaux maintenant établis ont été déterminés.

NEUFELD et SCHRENK⁽¹³⁾⁽³²⁾ ont photographié un spectre du scandium dans la même région avec un spectrographe Ebert de 3,4 m et ont mesuré les longueurs d'onde de 1500 raies avec une précision de 3 à $15 \cdot 10^{-3}$ Å. Les longueurs d'onde des raies nouvellement observées sur nos spectrogrammes ont été interpolées à partir des longueurs d'onde des raies mesurées par NEUFELD et SCHRENK.

c) Un spectre d'émission dans l'ultraviolet, entre 2000 et 3000 Å, a été obtenu par P. CAMUS avec le grand spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon.

Quatre séries de spectres ont été prises :

- entre 2040 et 2270 Å avec le spectre de Cu II comme spectre de référence,
- entre 2390 et 2610 Å avec Fe I et II,
- entre 2620 et 2950 Å avec Fe I et II,
- entre 2840 et 3180 Å avec Th I et II.

Les longueurs d'onde des spectres de référence (ou raies standards) ont été mesurées avec une grande précision par ROSS⁽³³⁾ pour Cu II, GIACCHETTI et al.⁽³⁴⁾ pour Th I et II et NORLÉN⁽³⁵⁾ pour Fe I et II. Les longueurs d'onde du spectre de scandium sont déterminées par interpolation à l'aide d'un programme mis au point par FRED et TOMKINS.

170 raies du scandium ont été observées entre 34000 et 48850 cm^{-1} (voir Appendice 2) ; elles ont permis de déterminer de nouveaux niveaux impairs élevés.

Finalement, une liste de 1880 raies a été établie couvrant une grande région spectrale : $2995 - 48850 \text{ cm}^{-1}$. Elle contient toutes les raies observées par NEUFELD et SCHRENK⁽¹³⁾⁽³²⁾ dans le visible complétée par nos propres observations dans cette région spectrale.

d) Les niveaux d'énergie.

La première analyse du spectre de Sc I a été faite par RUSSELL et MEGGERS⁽³⁶⁾ en 1927. Ils ont déterminé les valeurs de 61 niveaux pairs et 53 impairs et construit 2 systèmes de niveaux basés sur $3d^2 4s^4 p$ et $2p$ non reliés au niveau fondamental. MOORE⁽³⁷⁾ indique dans A.E.L. la connexion du premier système trouvée par RUSSELL et situe le deuxième d'après une étude non publiée de UFFORD.

En 1970, NEUFELD et SCHRENK⁽¹³⁾⁽³²⁾ ont repris l'étude de ce spectre et déterminé 22 niveaux pairs et 2 impairs après avoir rejeté le second système de niveaux proposé par RUSSELL et MEGGERS et le terme $w^2 F^0$ à 39900 cm^{-1} et ceci en accord avec les calculs de ROTH⁽³⁸⁾. GARTON et al.⁽³⁹⁾ ont étudié le spectre d'absorption du scandium et localisé un grand nombre de niveaux impairs au-dessus de 39000 cm^{-1} .

Notre apport à la classification du spectre de Sc I a été, d'une part, de confirmer 58 niveaux pairs et 50 impairs trouvés par RUSSELL et MEGGERS, les 22 niveaux pairs trouvés par NEUFELD et SCHRENK et 16 niveaux impairs localisés par GARTON et al. en précisant leur nombre quantique J . Nous avons, d'autre part, trouvé 69 niveaux pairs et 39 niveaux impairs, ce qui porte à 149 pairs et 105 impairs le nombre de niveaux maintenant établis. Les facteurs de Landé de la grande majorité de ces niveaux ont été mesurés.

Mais le résultat le plus important a été la révision de la connexion du système de quadruplets basé sur $3d^2(3P)4s^4P$. Les niveaux de ce système se situent, en fait, à 692 cm^{-1} en-dessous des valeurs trouvées par RUSSELL.

L'étude du spectre de Sc I a fait l'objet de deux articles donnés en annexe, dont un est consacré aux résultats expérimentaux :

3 - "Extension de l'étude du spectre d'arc du scandium :

1 - Résultats expérimentaux"

(Z. BEN AHMED et J. VERGES).

III-2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour attribuer les niveaux d'énergie aux configurations électroniques possibles, il faut :

- prévoir la position relative des configurations,
- déterminer dans quel couplage limite les niveaux sont le mieux représentés.

Dans les deux cas, la connaissance des spectres des éléments voisins constitue un apport très utile. Les sauts électroniques dans un type de configuration donnée et l'évolution avec Z des paramètres radiaux suivent souvent des lois de variation "régulières".

Prévision de la position relative des configurations.

Ce premier point n'a pas soulevé de grosses difficultés dans les deux spectres qui ont été étudiés au cours de ce travail. En effet, les configurations fondamentales et un grand nombre de configurations excitées étaient déjà localisées par des études antérieures (tableau II).

Nous verrons plus loin (§.III-3) que les identifications des niveaux à l'intérieur des configurations impaires du lanthane s'est révélée très difficile, sinon illusoire, à cause du couplage réel des configurations qui est très éloigné des couplages extrêmes $J_1 J_2$ ou LS .

Pour l'étude du lanthane, les prévisions de BREWER⁽¹⁵⁾ se sont révélées correctes à 900 cm^{-1} près pour les configurations $4f6s6p$ et $4f5d^2$. Elles n'ont pu être vérifiées pour la configuration $4f5d6p$ qui se situe dans un domaine d'énergie trop élevé, mais elles ont permis de rejeter les identifications des 4 termes de $4f5d^2$ reportés dans A. E. L. .

Parité	Lanthane			Scandium		
	Configurations	Nombre de termes prévu	identifié	Configurations	Nombre de termes prévu	identifié
Paire	$5d6s^2$	1	1	$3d4s^2$	1	1
	$5d^26s$	7	6	$3d^24s$	7	5
	$5d^3$	8	1	$3d^3$	8	3
	$5d^27s$	7	2	$3d4s5s$	3	2
	$5d6s7s$	3	1 niveau	$3d4s4d$	15	8
				$3d^25s$	7	1
			$4p^23d$	12	2	
Impaire	$5d6s6p$	9	9	$3d4s4p$	9	9
	$5d^26p$	19	17	$3d^24p$	19	13
	$4f6s^2$	1	1	$4s^24p$	1	1
	$6s^26p$	1	1			
	$4f5d6s$	15	2			
	$4f5d^2$	33	4 fausses			

Tableau II : Configurations de La I et Sc I telles qu'elles étaient localisées dans des études antérieures.

Le cas du scandium est différent car le couplage réel est proche du couplage Russell-Saunders et les configurations profondes, qui ne font intervenir que des électrons 3d, 4s, 4p (les électrons 4f sont très extérieurs), comportent peu de niveaux. Ceux-ci se groupent en termes dont la structure fine est petite, ce qui rend plus clair le diagramme des énergies.

Ce qui différencie encore les deux spectres, ce sont les états fondamentaux des éléments une fois ionisés. Le terme fondamental de La II est $5d^2 \ ^3F$ alors que celui de Sc II est $3d4s \ ^3D$. Les premières séries que l'on attend pour La I sont celles qui sont basées sur $5d^2$, c'est-à-dire $5d^2 n\ell$ et, pour Sc I, celles basées sur $3d4s$, soit $3d4s n\ell$. Un calcul du défaut quantique, lorsqu'on connaît avec une assez bonne précision la limite d'ionisation, ce qui est le cas, peut aider à la prévision de la position des premiers termes des séries de Rydberg, si elles ne sont pas trop perturbées.

Il n'a pas été possible d'utiliser cette méthode pour le lanthane dont les termes des différentes configurations sont très mélangés, mais nous avons pu l'appliquer à l'identification de certains termes du scandium. Les termes 4D des configurations $3d4s(^3D)ns$ ont été identifiés par cette méthode comme nous l'expliquons dans le 3ème article présenté en annexe.

Calcul empirique des états d'énergie d'une configuration électronique.

Ce second point a soulevé quelques difficultés. Le calcul des configurations en présence doit être effectué à partir d'un jeu initial de paramètres qu'il convient de choisir le plus proche possible du jeu définitif. L'évaluation de ces paramètres n'a pas été possible par l'étude de l'évolution des paramètres radiaux avec Z . En effet, les 2 spectres qui ont été étudiés ici sont en début de périodes et les spectres des éléments voisins n'ont pas été décrits à l'aide d'une étude théorique. C'est pourquoi la méthode des calculs a priori de ces paramètres, par la méthode Hartree-Fock⁽¹⁹⁾ programmée par FROESE⁽²⁰⁾, a été choisie. Dans tous les cas, sauf pour la configuration $nd(n+1)s(n+1)d$, aussi bien dans le lanthane que dans le scandium, les valeurs a priori des intégrales ont été calculées et introduites dans les divers calculs paramétriques comme valeurs initiales des paramètres. Les intégrales d'interaction entre les différentes configurations ont également été calculées a priori, à l'aide du programme TCHAK⁽⁴⁰⁾,

mis au point au Laboratoire Aimé Cotton par J. J. LABARTHE, à partir des fonctions d'ondes obtenues pour chaque configuration.

La connaissance du couplage dans lequel les niveaux sont le mieux représentés est très importante avant de commencer tout calcul paramétrique. En effet, on sait que lorsque le couplage réel est proche de la limite Russell-Saunders, les niveaux d'un même terme ont la même dépendance vis-à-vis des paramètres électrostatiques et pour optimiser les valeurs de ces paramètres, ce qui est le but du calcul paramétrique, il faut que le nombre de termes connus soit supérieur au nombre de paramètres électrostatiques compte tenu des paramètres d'interaction entre les différentes configurations. Le couplage intermédiaire mélange les niveaux différemment suivant les valeurs de J et la plus forte composante, sur une base vectorielle LS , de la fonction propre associée au niveau, représente souvent moins de 50% du total des composantes.

Le couplage, dans le cas du scandium, est proche de la limite LS alors qu'il s'en éloigne sensiblement dans le lanthane. Mais, pour ces 2 éléments, une difficulté majeure s'est présentée dans l'étude paramétrique de leurs configurations à 3 électrons. Ces configurations comportent peu de termes et de niveaux alors que pour en donner une description théorique un grand nombre de paramètres est nécessaire. Certaines contraintes devaient donc être imposées à ces paramètres au cours de leur optimisation par la méthode des moindres carrés.

La méthode de travail qui a été adoptée est la suivante : nous avons calculé a priori les valeurs des intégrales radiales et d'interaction entre les différentes configurations puis nous les avons introduites comme valeurs initiales dans le calcul paramétrique et, selon les cas, nous les avons :

- laissées s'optimiser librement,
- fixées à leurs valeurs pondérées par un coefficient déduit de l'étude d'autres spectres,

- contraints à varier dans le rapport de leurs valeurs pour certains couples de paramètres.

Nous avons adopté pour les paramètres les définitions suivantes :

- pour les paramètres électrostatiques, soit les paramètres de Slater renormalisés par CONDON et SHORTLEY⁽²³⁾, soit B et C, combinaisons linéaires des paramètres de Slater F^2 et F^4 dans d^n définis par RACAH⁽¹⁸⁾,

- pour les paramètres de spin-orbite ζ_{nl} définis par CONDON et SHORTLEY⁽²³⁾.

Critères de qualité d'un calcul paramétrique.

On considère qu'une étude paramétrique est terminée lorsque le processus de moindres carrés ne modifie plus les paramètres. On aura fait, naturellement, attention à ce que ces paramètres tendent vers des valeurs significatives. La comparaison de ces valeurs aux valeurs calculées a priori peut être un bon guide ; exemple : le rapport C/B des valeurs optimisées ne doit pas s'éloigner trop sensiblement du même rapport des valeurs calculées a priori, comparaison à laquelle nous avons fait largement appel dans le 4ème article présenté en annexe.

La qualité du traitement réalisé est appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen, au sens de RACAH⁽²²⁾, qui rend compte des différences entre énergies calculées et observées. La détermination de nouveaux niveaux expérimentaux à partir de la prévision d'une étude paramétrique est aussi un critère de qualité lorsque la différence entre l'énergie prévue et l'énergie expérimentale est inférieure à la plus grande déviation donnée par le calcul.

Mais les meilleurs critères de qualité sont les différentes observables que l'on peut calculer à partir des fonctions d'onde. On sait, en effet, que, lorsque le spectre des énergies est dense et que le couplage est intermédiaire, la composition vectorielle des niveaux est

beaucoup plus sensible que la valeur de l'énergie calculée à un faible changement de paramètres. La comparaison des facteurs de Landé et des constantes magnétiques et électriques de structure hyperfine des niveaux (observés et calculés) donne une appréciation de la qualité du calcul paramétrique.

Les études des configurations paires et impaires du Sc I sont présentées dans le 4ème article en annexe IV :

4 - "Extension de l'étude du spectre d'arc du scandium.

2. Interprétation théorique".

Les études des configurations paires de La I sont présentées dans les annexes I et II. Nous exposons dans le paragraphe suivant celle des configurations impaires.

III-3 ETUDE DES CONFIGURATIONS IMPAIRES DE La I .

L'interprétation du diagramme des énergies proposée par RUSSELL et MEGGERS⁽²⁹⁾ et reportée dans A.E.L., a été révisée une première fois par BREWER⁽¹⁵⁾. Il y rejette, en particulier, l'identification des niveaux attribués à la configuration $4f5d^2$, le niveau le plus profond $^4H_{7/2}^{\circ}$ de celle-ci étant finalement attendu aux alentours de 35500 cm^{-1} ⁽¹⁵⁾. BREWER attribue tous ces niveaux à la configuration $4f5d6s$ et identifie le terme le plus profond 2G de cette configuration à $23221,16 (J=7/2)$ et $23466,85 \text{ cm}^{-1} (J=9/2)$.

La position du terme $4f6s^2 \ ^2F^{\circ}$ est discutée par MARTIN⁽⁴¹⁾ qui se réfère à une communication privée de RACAH.

Les configurations $5d6s7p$ et $5d^27p$ sont attendues toutes deux aux alentours de 34500 cm^{-1} si on applique aux séries $5d6snp$ et $5d^2np$ une variation du défaut quantique identique à celle trouvée dans $5d^2ns$ ($\Delta n^* = 1.10$).

En résumé, les niveaux les plus profonds, observés ou prévus, des différentes configurations impaires de La I attendus en-dessous de 36000 cm^{-1} ont les énergies suivantes :

$5d6s6p$	$^4F_{3/2}^{\circ}$	$13260,36 \text{ cm}^{-1}$	(A.E.L.)
$6s^26p$	$^2P_{1/2}^{\circ}$	$15219,89 \text{ cm}^{-1}$	(A.E.L.)
$4f6s^2$	$^2F_{5/2}^{\circ}$	$15196,83 \text{ cm}^{-1}$	(RACAH)
$5d^26p$	$^4G_{5/2}^{\circ}$	$17947,13 \text{ cm}^{-1}$	(A.E.L.)
$4f5d6s$	$^2G_{7/2}^{\circ}$	$23221,16 \text{ cm}^{-1}$	(BREWER)
$5d6s7p$	$^4F_{3/2}^{\circ}$	$34015,76 \text{ cm}^{-1}$	*
$5d^27p$	$^4G_{5/2}^{\circ}$	$34358,60 \text{ cm}^{-1}$	*
$4f5d^2$	$^4H_{7/2}^{\circ}$	(35500 cm^{-1})	(BREWER).

III-3.1 Les niveaux d'énergie.

Les énergies de 98 niveaux, sur les 106 reportés dans A.E.L., ont été confirmées. Quatre avaient déjà été rejetés par WILSON et GIACCHETTI⁽³⁰⁾ ; ce sont les niveaux $23549,42 \text{ cm}^{-1}$ ($J=5/2$), $25378,46 \text{ cm}^{-1}$ ($J=7/2$), $32410,76 \text{ cm}^{-1}$ ($J=9/2$) et $32518,12 \text{ cm}^{-1}$ ($J=11/2$). L'énergie du niveau $32410,76 \text{ cm}^{-1}$ avait été révisée par STEIN⁽²⁹⁾ ($32415,73 \text{ cm}^{-1}$), mais ce dernier niveau n'était basé que sur la seule raie $22454,77 \text{ cm}^{-1}$ qui se classe en fait comme $7011,91 - 29466,68 (5d^2 6s^2 F_{5/2} - 4f5d6s^2 G_{7/2}^{\circ})$. La raie $22598,13 \text{ cm}^{-1}$ sur laquelle était basé le niveau $32518,12 \text{ cm}^{-1}$ se classe d'une façon analogue : $8052,16 - 30650,28 (5d^2 6s^2 F_{7/2} - 4f5d6s^2 G_{9/2}^{\circ})$. Les classifications de ces 2 raies sont justifiées par l'étude de leurs structures Zeeman.

Les énergies de 32 niveaux trouvés par WILSON et GIACCHETTI⁽³⁰⁾ ont également été confirmées et leurs nombres quantiques J précisés. Le niveau le plus profond trouvé par ces auteurs, à $24088,54 \text{ cm}^{-1}$, n'avait pas été interprété, son nombre quantique J restant indéterminé. L'analyse des structures Zeeman des transitions données par ce niveau avec $5d^2 6s^2 G_{7/2}^{\circ}$ et $9/2$ et $5d6s^2 D_{5/2}$ a permis d'affirmer qu'il s'agissait d'un niveau de $J=7/2$ et de facteur de Landé $g=0,720$, ce qui conduit à l'identifier comme $4f5d6s^2 H_{7/2}^{\circ}$. Deux niveaux, à 29466 et 30650 cm^{-1} ont aussi été proposés sans identification par WILSON et GIACCHETTI. Ils sont maintenant interprétés comme $4f5d(3G)6s^2 G^{\circ}$. Les progrès les plus importants ont été faits sur les niveaux élevés : entre les derniers niveaux interprétés dans A.E.L. (33204 cm^{-1}) et 39360 cm^{-1} , WILSON et GIACCHETTI ont pu déterminer les énergies de 39 niveaux dont 29 ont été confirmés par cette étude, tels les niveaux $34015,76 \text{ cm}^{-1}$ et $34213,53 \text{ cm}^{-1}$ qui ont été identifiés comme les premiers niveaux de $5d6s7p^4 F^{\circ}$.

Au cours de la présente étude, les énergies de 24 niveaux ont été trouvés dont 5 sont inférieures à 33204 cm^{-1} : 2 niveaux du terme $4f5d6s^2 H^{\circ}$ ($24249,00 \text{ cm}^{-1}$, $J=9/2$ et $24841,42 \text{ cm}^{-1}$, $J=11/2$), les deux

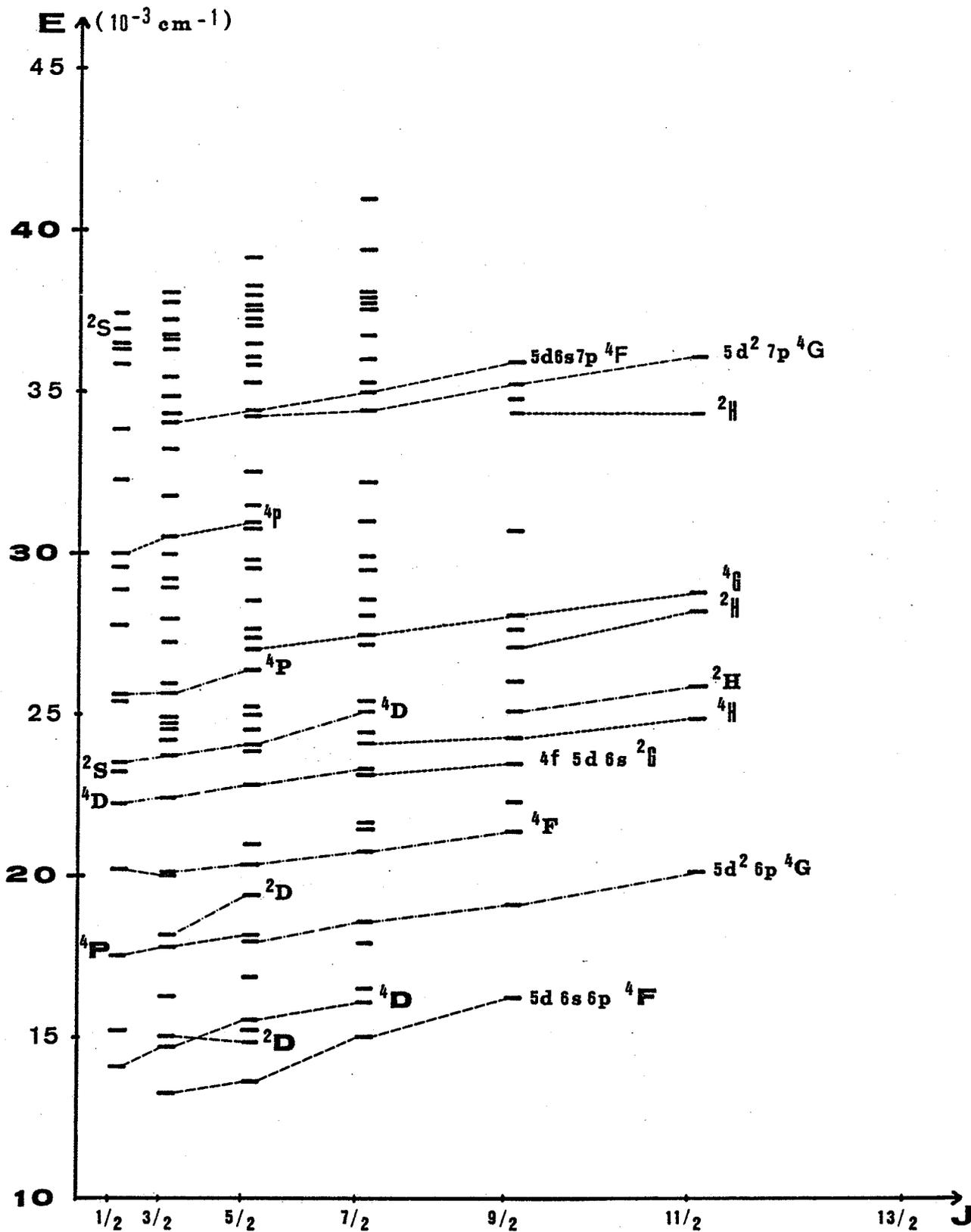


Fig.4 Diagramme des niveaux impairs de La I

niveaux du terme $4f5d(^3H)6s^2H^0$ ($27054,96 \text{ cm}^{-1}$, $J=7/2$ et $28179,07 \text{ cm}^{-1}$, $J=9/2$) et le niveau $29985,46 \text{ cm}^{-1}$, $J=1/2$ qui complète le terme $4f5d6s^4P^0$. Le terme le plus élevé 2H de la configuration $4f5d6s$ a également été trouvé à $34239,61 \text{ cm}^{-1}$ et $34245,05 \text{ cm}^{-1}$. Seul le niveau $^4H^0_{13/2}$ de cette configuration n'a pu être encore localisé.

Dans la configuration $5d^26p$, seuls le terme le plus élevé $5d^2(^1S)6p^2P^0$ et le niveau $5d^2(^3P)6p^2P^0_{3/2}$ restent à trouver.

Au total, 4 niveaux manquent pour compléter les 5 premières configurations impaires de la I. Les niveaux connus s'étendent entre 13260 et 34245 cm^{-1} , mais le couplage intermédiaire et le mélange des configurations empêchent de donner un nom à la plupart des niveaux. La figure 4 donne le diagramme des niveaux d'énergie et l'interprétation des termes qui ressort de l'étude paramétrique qui a été faite.

III-3.2 Etude paramétrique de $[(5d+6s)^2_6p + 4f6s^2 + 4f5d6s]$.

Aucune étude paramétrique de ces configurations n'a été publiée jusqu'ici. Ces 5 configurations, dont 107 niveaux sur 111 sont connus, sont décrites par 49 paramètres : 30 correspondent aux intégrales de Slater et de spin-orbite de chacune d'elles, 18 rendent compte de leur mélange et 1 de la correction effective de second ordre $\alpha L_{\text{coeur}}(L_{\text{coeur}}+1)$ pour $5d^2_6p$.

Les contraintes imposées aux paramètres dans le processus d'optimisation sont les suivantes :

- a) 25 paramètres varient librement au cours des différentes itérations.
- b) 6 couples de paramètres varient dans le rapport de leurs valeurs calculées a priori par la méthode Hartree-Fock :
 - $G_1(5d,6p)$ et $G_3(5d,6p)$ dans $5d^2_6p$ et $5d6s6p$,

- G_2 (5d,6s) dans 5d6s6p et R^2 (5d²,6s²) entre 5d²6p-6s²6p ,
- R^2 (5d6p,6s6p) et R^1 (5d6p,6p6s) entre 5d6s6p-6s²6p ,
- R^2 (5d6p,6s4f) et R^1 (5d6p,4f6s) entre 5d6s6p-4f6s² ,
- R^1 (5d6p,4f5d) et R^3 (5d6p,4f5d) entre 5d6s6p-4f5d6s .

c) On a imposé aux paramètres F_2 (5d,5d) et F_4 (5d,5d) dans 5d²6p de conserver le rapport des valeurs ajustées dans l'étude des configurations paires 5d³ et 5d²6s .

d) L'intégrale de spin-orbite ζ_f dans 4f6s² varie en restant égale à ζ_f dans 4f5d6s .

e) 8 paramètres ont été fixés :

- G_3 (4f,6s) dans 4f5d6s , à une valeur déduite de celle vers laquelle ce paramètre a convergé dans les autres spectres des lanthanides,

- $\alpha L_{\text{coeur}} (L_{\text{coeur}}+1)$ dans 5d²6p à la valeur vers laquelle il a convergé dans 5d²6s ,

- R^2 (6p6s,4f5d) et R^3 (6s6p,4f5d) entre 6s²6p-4f5d6s et R^2 (4f6s, 4f5d) et R^3 (4f6s,4f5d) entre 4f6s²-4f5d6s à leurs valeurs calculées a priori,

- Les 2 paramètres d'interaction les moins significatifs R^2 et R^4 entre 5d6s6p et 4f5d6s ont été annulés.

A) Valeurs des paramètres.

Les valeurs des paramètres optimisés se trouvent dans le tableau III ; lorsqu'ils ont varié librement, ils sont suivis de leur écart-type dans la dernière itération. Leurs valeurs calculées a priori par la méthode Hartree-Fock sont indiquées dans la deuxième colonne et les rapports de leurs valeurs optimisées à leurs valeurs calculées a priori dans la troisième colonne. L'écart quadratique moyen obtenu est de : $\langle \overline{\Delta E} \rangle = 127 \text{ cm}^{-1}$ pour un intervalle d'énergie interprété de 20985 cm^{-1} , soit $\langle \overline{\Delta E} \rangle = 0,6\%$.

Quelques remarques sur la valeur que prennent certains paramètres sont à faire : les paramètres de spin-orbite ζ_p dans $5d^26p$, $5d6s6p$ et $6s^26p$ convergent vers des valeurs doubles de celles calculées a priori. C'est un phénomène assez général dans l'étude de tout les éléments et en particulier dans les lanthanides, comme Tm I (42). Toutefois, cette valeur reste encore trop élevée pour ζ_p dans $5d^26p$. La valeur la plus inattendue est celle que prend le paramètre d'interaction R^2 entre $5d^26p$ et $4f5d6s$: elle est 2,75 fois plus grande que sa valeur calculée a priori.

B) Energies des niveaux.

Le Tableau IV indique par valeur de J le nombre de niveaux introduits pour optimiser les paramètres, comparé au nombre de niveaux connus et prévus :

J	Ordre de la sous-matrice	Nb de niveaux connus	Nb de niveaux interprétés
1/2	16	15	14
3/2	26	24	21
5/2	27	27	24
7/2	22	22	19
9/2	13	13	12
11/2	6	6	6
13/2	1	0	0

Tableau IV : Nombre de niveaux impairs connus et interprétés par le présent calcul.

soit au total 96 niveaux sur les 107 qui sont connus. Seuls deux niveaux d'énergie inférieure à 30000 cm^{-1} n'ont pu être introduits dans ce calcul : ce sont les niveaux $24639,26 \text{ } 5d^2(^3P)6p \text{ } ^4S_{3/2}^o$ et $29466,68 \text{ } 4f5d(^3G)6s \text{ } ^2G_{7/2}^o$ prévus tous deux au-dessus de leur position réelle, mais ce calcul ne tient pas compte des interactions avec des configurations proches

comme $4f5d^2$, $5d6s7p$, $5d^27p$ et également $4f6p^2$ et $6p^3$, plus éloignées et dont aucun terme n'a pu être identifié.

Tous les niveaux introduits pour optimiser les paramètres figurent dans le tableau V. Sont donnés par valeurs de J et d'énergie croissantes : E_o et E_c énergies observées et calculées, leur écart $\Delta E = E_o - E_c$, les facteurs de Landé observés et calculés g_o et g_c , les pourcentages d'appartenance de chaque niveau aux différentes configurations, le nom de la plus grande composante et le carré de son amplitude (vecteur normé à 100).

La comparaison des facteurs de Landé g_o et g_c montre que le couplage intermédiaire défini par ce calcul est mis en défaut localement pour un certain nombre de niveaux. Dans ce cas, la composition de ces niveaux peut être sujette à révision.

Un fait important est à signaler : dans ce calcul les termes $4f5d6s \ ^4H^o$ et $4f5d(1G)6s \ ^2G_4^o$ sont très mélangés, le terme $^4H^o$ apparaissant comme le plus profond de cette configuration. Cependant dans La II (43) le premier terme que l'on rencontre dans la configuration $4f5d$ est $^1G^o$ à $16599,17 \text{ cm}^{-1}$ (calculé à $16593,83 \text{ cm}^{-1}$ avec une composante $^1G^o = 76\%$) tandis que le niveau $^3H_4^o$ se situe à $17825,62 \text{ cm}^{-1}$ (calculé à $17806,82 \text{ cm}^{-1}$ avec une composante $^3H_4^o = 80\%$). Ces identifications et un très bon accord entre les facteurs de Landé expérimentaux et théoriques sont obtenus lorsqu'on tient compte des paramètres effectifs de second ordre à deux particules, ceux utilisés pour la première fois par S. FENEUILLE et N. PELLETIER-ALLARD dans Pr III (44). Z. GOLDSCHMIDT (45) a remarqué que dans Ce III, l'introduction de ces paramètres améliorerait non seulement l'accord entre les facteurs de Landé g_o et g_c mais également les fonctions d'onde et que la composante principale du niveau le plus profond de Ce III $4f5d$ prend la valeur $72\% \ ^1G_4^o$.

Nous avons introduit ces paramètres dans une série d'itérations ; ils ont convergé vers des valeurs voisines de celles qu'ils ont prises

dans La II , mais nous avons finalement estimé préférable de retirer ces paramètres pour les raisons suivantes :

- l'accord entre les facteurs de Landé g_o et g_c n'a pas été amélioré d'une manière probante ;
- le nombre de paramètres nécessaires pour décrire la configuration $4f5d6s$ et son mélange avec les autres configurations est déjà important par rapport au nombre de niveaux expérimentaux ;
- les paramètres d'interaction effective à deux particules rendent compte en fait des effets d'interaction de configurations lointaines alors que notre jeu de paramètres ne tient pas compte des effets d'interaction de configurations proches comme $4f5d^2$.

En fait, la prochaine étape devrait être l'introduction dans les calculs de la configuration $4f5d^2$ dont, malheureusement, seuls 3 niveaux ont été identifiés. En effet, les intégrales d'interaction de $4f5d^2$ avec $4f5d6s$ et $5d^26p$, calculées a priori, montrent que la configuration $4f5d^2$ se mélange fortement aux configurations étudiées. En outre, les niveaux identifiés de $4f5d^2$ sont très proches des termes élevés de $4f5d6s$ et $5d^26p$:

$$\begin{array}{l}
 4f5d^2 \quad 4H^o_{9/2} \quad 34714,73 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad g = 1,00 \\
 4f5d^2 \quad 2G^o \left\{ \begin{array}{l} 7/2 \\ 9/2 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 35253,10 \text{ cm}^{-1} \\ 35450,47 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad , \quad \begin{array}{l} g = 0,89 \\ g = 1,09 \end{array} .
 \end{array}$$

Pour améliorer l'interprétation des niveaux impairs de La I , il apparaît maintenant indispensable d'identifier de nouveaux niveaux de $4f5d^2$.

Tableau III : Paramètres radiaux des configurations $[(5d+6s)^2 6p + 4f6s^2 + 4f5d6s]$ de La I (en cm^{-1}).

Paramètres	Optimisés + écart type	calculés a priori	opt/ a priori
A $5d^2 6p$	26 190,3 ± 84,2		
A $5d6s6p$	23 187,7 ± 141,2		
A $6s^2 6p$	21 663,1 ± 473,2		
A $4f6s^2$	17 658,5 ± 381,4		
A $4f5d6s$	28 800,3 ± 79,2		
F_2 (5d,5d)	468,9 ^(a) ± 7,0	715,5	0,66
F_4 (5d,5d)	28,1	51,8	0,54
F_2 (5d,6p)	197,4 ± 9,1	272,4	0,72
G_1 (5d,6p)	344,0 ± 10,6	333,4	1,03
G_3 (5d,6p)	15,1 ^(b)	14,6	
ζ_d	474,5 ± 31,0	528,2	0,90
ζ_p	773,2 ± 78,8	326,9	2,37
$\alpha L_{d^2} (L_{d^2+1})$	12 fixé		
F_2 (5d,6p)	291,4 ± 13,2	338,1	0,86
G_1 (5d,6p)	380,6 ± 18,3	385,3	0,99
G_3 (5d,6p)	16,9 ^(b)	17,8	
G_2 (5d,6s)	1 920,7 ± 134,4	2 291,5	0,84
G_1 (6s,6p)	4 134,7 ± 134,7	7 385,6	0,56
ζ_d	533,3 ± 51,2	611,6	0,87
ζ_p	1 094,8 ± 108,3	552,3	1,98
ζ_p	1 492,5 ± 294,4	819,3	1,82
ζ_f	424,1 ^(c)	564,4	0,75

F_2 (4f,5d)	} 4f5d6s	104,3	\pm 3,1	175,7	0,59
F_4 (4f,5d)		6,9	\pm 0,9	13,1	0,53
G_1 (4f,5d)		257,8	\pm 5,0	303,2	0,85
G_3 (4f,5d)		21,7	\pm 1,9	24,4	0,90
G_5 (4f,5d)		1,6	\pm 0,4	3,7	0,43
G_2 (5d,6s)		1 027,2	\pm 90,3	2 499,7	0,41
G_3 (4f,6s)		130	fixé	183,8	
ζ_d		349,5	\pm 55,1	350,1	1
ζ_f	424,1 ^(c)	\pm 27,6	557,6		
$R^2(5d5d,5d6s)$	} $5d^26p-5d6s6p$	-12 620,7	\pm 331,9	-15 511,2	0,81
$R^2(5d6p,6s6p)$		-6 368,3	\pm 371,7	-10 498,3	0,61
$R^1(5d6p,6p6s)$		-6 777,6	\pm 207,6	-10 566,5	0,64
$R^2(5d6p,6s6p)$	} $5d6s6p-6s^26p$	-8 629,9	\pm 315,5	-11 813,0	0,73
$R^1(5d6p,6p6s)$		-8 699,0 ^(b)		-11 902,8	
$G_2^1(5d,6s)$	} $5d^26p-6s^26p$	2 457,3 ^(d)		2 931,8	
$R^1(5d6p,4f6s)$	} $5d^26p-4f5d6s$	-5 335,2	\pm 270,2	-7 477,6	0,71
$R^2(5d6p,6s4f)$		-3 265,5	\pm 267,3	-1 185,1	2,75
$R^1(5d6p,4f5d)$	} $5d6s6p-4f5d6s$	4 506,8	\pm 379,6	5 671,8	0,79
$R^3(5d6p,4f5d)$		1 420,0 ^(b)		1 809,9	
$R^2(5d6p,5d4f)$		0	fixé	-170,8	
$R^4(5d6p,5d4f)$		0	fixé	88,4	
$R^1(5d6p,4f6s)$	} $5d6s6p-4f6s^2$	-6 393,8	\pm 725,5	-8 915,0	0,72
$R^2(5d6p,6s4f)$		988,4 ^(b)		-1 377,4	
$R^2(6p6s,4f5d)$	} $6s^26p-4f5d6s$	-2 329,0	fixé	-2 329,0	1
$R^3(6s6p,4f5d)$		-2700,0	fixé	-2 700,0	1

$R^2(4f6s, 4f5d)$	} $4f6s^2 - 4f5d6s$	-1 446,5	fixé	-1 446,5	1
$R^3(4f6s, 5d4f)$		857,2	fixé	857,2	1

96 niveaux entre 13 260 et 34 245 cm^{-1} } $\overline{\langle \Delta E \rangle} = 127 \text{ cm}^{-1}$
 33 paramètres libres

soit $\overline{\langle \Delta E \rangle} = 0,6\%$ de l'intervalle d'énergie interprété.

- (a) Ce qui donne $B = 328,2$ et $C = 984,7$, alors que les valeurs de B et C calculées a priori sont respectivement égales à 456,5 et 1 813,0. Le rapport C/B a été fixé arbitrairement à 3, valeur proche des rapports C/B trouvés pour $5d^3$ et $5d^26s$.
- (b) Paramètres variant dans le rapport de leurs valeurs calculées a priori avec les paramètres qui les précèdent.
- (c) Varie en restant égal à ζ_f de $4f5d6s$.
- (d) Varie dans le rapport des valeurs calculées a priori avec $G_2(5d, 6s)$ dans $5d6s6p$.

Tableau V : Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés des configurations impaires de La I [(5d+6s)²6p + 4f6s² + 4f5d6s].

J	E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c	5d ² p %	5d6s6p %	6s ² 6p %	4f6s ² %	4f5d6s %	Première composition et pourcentage
1/2	14 095,69	14 086	9	0,357	0,341	6	67	26	1	49	5d6s(³ D)6p 4D
	15 219,89	15 222	-2	0,313	0,351	7	57	35	1	46	5d6s(³ D)6p 4D
	17 567,49	17 571	-3	2,635	2,630	2	93	1	4	93	5d6s(³ D)6p 4P
	20 197,34	20 227	-29	0,635	0,647	50	48	-	2	47	5d6s(¹ D)6p 2P
	22 246,64	22 367	-120	0,040	0,043	92	7	-	1	89	5d ² (³ F)6p 4D
	23 260,92	23 133	128	1,891	1,948	98	1	-	1	85	5d ² (³ P)6p 2S
	23 528,45	23 622	-94	0,153	0,101	91	-	-	8	85	5d ² (³ P)6p 4D
	25 453,95	25 387	66	0,983	1,074	35	38	19	8	31	5d6s(³ D)6p 2P
	25 616,95	25 424	192	2,274	2,184	71	13	5	11	62	5d ² (³ P)6p 4P
	27 748,97	27 663	86	0,682	0,669	73	8	-	19	48	5d ² (³ P)6p 2P
	28 893,51	28 909	-16	0,018	0,040	11	2	-	87	84	4f5d(³ D)6s 4D
	29 564,70	29 751	-186	0,785	1,395	19	12	3	66	35	4f5d(³ P)6s 2P
	29 985,46	29 941	45	2,535	1,883	17	8	1	74	50	4f5d(³ P)6s 4P
	32 290,16	32 454	-164	0,660	0,693	13	6	2	78	72	4f5d(¹ P)6s 2P
		35 798				38	37	-	25	21	5d ² (³ P)6p 2P
		38 243				77	1	8	14	66	5d ² (¹ S)6p 2P

3/2	13	260,38	13	277	-16	0,520	0,520	5	94	-	1	71	5d6s(³ D)6p	4F
	14	708,92	14	684	25	1,010	1,032	6	90	3	1	57	5d6s(³ D)6p	4D
	15	031,64	15	008	24	0,925	0,895	11	85	2	1	25	5d6s(³ D)6p	2D
	16	280,26	16	279	1	1,321	1,338	7	51	40	2	40	6s ² 6p	2P
	17	797,29	17	839	-41	1,690	1,675	3	85	9	3	82	5d6s(³ D)6p	4P
	18	172,35	18	164	8	0,796	0,797	70	29	-	1	60	5d ² (³ F)6p	2D
	20	082,98	19	935	148	0,718	0,589	83	11	-	6	72	5d ² (³ F)6p	4F
	20	018,99	19	952	67	0,999	1,165	51	44	2	3	37	5d6s(¹ D)6p	2P
	22	439,36	22	541	-101	1,195	1,197	93	6	-	1	92	5d ² (³ F)6p	4D
	23	704,81	23	854	-149	1,131	1,164	88	3	-	9	79	5d ² (³ P)6p	4D
	24	173,83	24	248	-75	0,717	0,506	13	2	-	84	68	4f5d(³ F)6s	4F
	24	762,60	24	755	8	0,852	0,863	65	26	-	9	49	5d ² (³ P)6p	2D
	24	910,38	25	083	-173	0,730	0,986	44	9	4	43	22	4f5d(¹ D)6s	2D
	25	643,00	25	565	78	1,574	1,611	76	8	3	13	65	5d ² (³ P)6p	4P
	25	950,32	25	778	172	1,440	1,414	60	14	7	19	33	5d ² (³ P)6p	4S
	(24	639,26)	26	538	(-1900)	(1,78)	1,718	73	14	9	4	59	5d ² (³ P)6p	4S
	27	225,26	27	212	14	1,303	1,298	73	13	1	13	50	5d ² (³ P)6p	2P
	27	968,54	27	807	162	0,83	0,852	32	24	-	44	33	4f5d(³ D)6s	2D
	28	971,84	29	116	-144	0,885	1,018	22	4	-	74	46	4f5d(³ D)6s	4D
	29	199,57	29	339	-140	1,106	1,053	20	6	-	74	36	4f5d(³ D)6s	4D
	29	936,74	29	910	27	1,495	1,533	15	9	2	74	49	4f5d(³ P)6s	4P
	30	417,46	30	586	-168	1,530	1,428	12	14	5	69	44	4f5d(³ P)6s	2P

3/2

32	637	1,330	16	7	1	77	69	4f5d(¹ P)6s	² P
34	282	0,825	46	16	-	38	35	4f5d(³ D)6s	² D
36	847	1,330	34	38	1	28	25	5d ² (³ P)6p	² P
38	899	1,329	81	-	9	10	76	5d ² (¹ S)6p	² P

5/2

13	631,04	1,096	10	86	3	1	43	5d6s(³ D)6p	⁴ F
14	804,08	1,090	10	86	3	1	53	5d6s(³ D)6p	⁴ F
15	196,83	0,905	15	31	53	-	53	4f6s ²	² F
15	503,64	1,360	5	93	1	1	86	5d6s(³ D)6p	⁴ D
16	856,80	0,805	55	19	24	2	28	5d ² (³ F)6p	⁴ G
17	947,13	1,059	50	46	1	3	42	5d ² (³ F)6p	⁴ G
18	156,97	1,170	31	64	2	3	51	5d6s(³ D)6p	⁴ P
19	379,40	1,180	68	30	1	1	54	5d ² (³ F)6p	² D
20	338,25	0,998	85	5	-	9	73	5d ² (³ F)6p	⁴ F
20	972,17	0,886	59	28	4	9	41	5d ² (³ F)6p	² F
22	804,25	1,362	94	5	-	1	92	5d ² (³ F)6p	⁴ D
23	874,95	0,966	29	36	4	32	34	5d6s(³ D)6p	² F
24	046,10	1,269	78	6	-	16	63	5d ² (³ P)6p	⁴ D
24	507,87	1,156	21	9	1	69	48	4f5d(³ F)6s	⁴ F
24	984,29	1,065	39	12	-	49	31	5d ² (³ P)6p	² D
25	218,27	1,245	66	7	-	26	21	5d ² (³ P)6p	⁴ P
26	338,93	1,525	75	6	-	18	60	5d ² (³ P)6p	⁴ P
27	022,62	0,580	9	5	-	86	78	4f5d(³ G)6s	⁴ G

5/2	27 393,04	27 260	133	0,890	0,866	44	31	1	24	32 5d ² (¹ D)6p	² F
	27 669,37	27 726	-56	0,88	0,876	31	7	1	61	57 4f5d(³ F)6s	² F
	28 506,41	28 502	5	1,20	1,207	45	24	-	31	21 5d6s(³ D)6p	² D
	29 502,18	29 394	108	1,26	1,221	19	3	-	78	41 4f5d(³ D)6s	⁴ D
	29 775,58	29 866	-90	1,25	1,313	20	4	-	76	36 4f5d(³ D)6s	⁴ D
		30 368			0,939	25	4	-	71	56 4f5d(¹ F)6s	² F
	30 896,84	30 833	64	1,420	1,520	17	5	-	78	67 4f5d(³ P)6s	⁴ P
		32 746			0,867	59	27	1	13	51 5d ² (¹ G)6p	² F
		34 773			1,191	41	18	-	41	39 4f5d(³ D)6s	² D

7/2	15 019,51	15 011	8	1,237	1,241	3	95	1	1	89 5d6s(³ D)6p	⁴ F
	16 099,29	16 157	-58	1,370	1,393	5	89	5	1	81 5d6s(³ D)6p	⁴ D
	16 538,39	16 561	-22	1,179	1,164	20	29	51	-	51 4f6s ²	² F
	17 910,17	17 948	-38	1,080	1,078	61	18	19	2	42 5d ² (³ F)6p	⁴ G
	18 603,92	18 636	-32	1,045	1,060	69	23	5	3	52 5d ² (³ F)6p	⁴ G
	20 763,21	20 712	51	1,170	1,165	88	2	1	9	63 5d ² (³ F)6p	⁴ F
	21 447,86	21 369	79	1,103	1,147	67	16	5	12	31 5d ² (³ F)6p	² F
	21 662,51	21 645	17	0,995	0,970	73	10	2	15	51 5d ² (³ F)6p	² G
	23 221,10	23 248	-27	1,070	0,784	14	-	-	86	73 4f5d(³ H)6s	⁴ H
	23 303,26	23 310	-7	1,173	1,335	83	5	1	11	80 5d ² (³ F)6p	⁴ D
	24 088,54	24 214	-125	0,720	1,046	26	24	4	47	23 5d6s(³ D)6p	² F
	24 409,68	24 428	-19	1,161	0,981	29	8	1	61	40 4f5d(¹ G)6s	² G
	25 083,36	25 224	-141	1,382	1,405	85	3	-	12	83 5d ² (³ P)6p	⁴ D

7/2	25 380,27	25 350	30	1,23	1,220	10	3	-	87	84 4f5d(³ F)6s	⁴ F
	27 132,44	27 167	-34	0,940	0,936	58	4	-	38	48 5d ² (¹ G)6p	² G
	27 455,31	27 430	25	0,980	0,983	11	-	-	89	86 4f5d(³ G)6s	⁴ G
	28 039,45	27 979	61	1,14	1,123	45	32	1	22	31 5d6s(¹ D)6p	² F
	28 543,08	28 592	-49	1,12	1,133	36	-	-	63	57 4f5d(³ F)6s	² F
	29 894,91	29 558	337	1,36	1,226	21	2	-	77	34 4f5d(³ D)6s	⁴ D
		30 365			1,202	18	2	-	79	45 4f5d(³ D)6s	⁴ D
		31 071			1,026	33	2	-	65	37 4f5d(³ G)6s	² G
		33 084			1,145	46	34	2	18	35 5d ² (¹ G)6p	² F
9/2	16 243,17	16 216	27	1,17	1,333	2	97	-	1	97 5d6s(³ D)6p	⁴ F
	19 129,31	19 128	1	1,17	1,172	96	-	-	4	96 5d ² (³ F)6p	⁴ G
	21 384,00	21 359	25	1,280	1,271	92	1	-	8	67 5d ² (³ F)6p	⁴ F
	22 285,77	22 357	-71	1,130	1,159	68	-	-	32	44 5d ² (³ F)6p	² G
	23 466,84	23 697	-230	1,110	0,999	12	-	-	88	65 4f5d(³ H)6s	⁴ H
	24 249,00	24 301	-52	0,96	1,081	31	-	-	69	49 4f5d(¹ G)6s	² G
	25 089,31	24 906	183	0,940	0,931	33	-	-	67	42 4f5d(³ H)6s	² H
	25 997,17	26 041	-44	1,31	1,315	11	2	-	87	85 4f5d(³ F)6s	⁴ F
	27 054,96	26 868	187	0,915	0,920	51	-	-	49	49 5d ² (¹ G)6p	² H
	27 619,54	27 762	-143	1,115	1,113	70	-	-	30	62 5d ² (¹ G)6p	² G
	28 089,17	28 097	-8	1,168	1,170	4	-	-	96	95 4f5d(³ G)6s	⁴ G
		31 632			1,108	23	-	-	77	74 4f5d(³ G)6s	² G
	34 239,61	34 168	72	0,90	0,913	9	-	-	91	89 4f5d(¹ H)6s	² H

11/2	20 117,38	20 110	7	1,272	96	4	96 5d ² (³ F)6p	⁴ G
	24 841,42	24 545	297	1,127	3	97	86 4f5d(³ H)6s	⁴ H
	25 874,50	25 805	70	1,082	48	52	47 5d ² (¹ G)6p	² H
	28 179,07	28 020	159	1,098	39	61	57 4f5d(³ H)6s	² H
	28 743,24	28 820	-77	1,272	4	96	96 4f5d(³ G)6s	⁴ G
	34 245,05	34 262	-17	1,092	10	90	89 4f5d(¹ H)6s	² H
13/2		25 606		1,231	-	100	100 4f5d(³ H)6s	⁴ H

III-3.3 Les autres niveaux d'énergie.

On peut distinguer :

a) Les niveaux de $5d^26p$ et $4f5d6s$ non introduits dans ce calcul :
ce sont les 11 niveaux :

$5d^2(3P)6p$	$4S^o_{3/2}$	$24639,26 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,78$	(A.E.L.)
$4f5d(3G)6s$	$2G^o$	$7/2$	$29466,68 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,93$ (WILSON et GIACCHETTI)
		$9/2$	$30650,28 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,11$ "
	$2F^o$	$5/2$	$30788,45 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,03$ (A.E.L.)
		$7/2$	$30964,71 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,14$ "
	$2D^o$	$3/2$	$31751,48 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,832$ "
		$5/2$	$32492,76 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,14$ "
	$2F^o$	$5/2$	$31477,22 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,88$ "
		$7/2$	$32140,55 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,15$ "
	$2P^o_{3/2}$	$33204,05 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,324$	"
	$2P^o_{1/2}$	$33820,31 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,617$	(WILSON et GIACCHETTI)

b) Les niveaux de $5d6s7p$ et $5d^27p$ qui ont été identifiés :

$5d6s7p$	$4F^o$	$3/2$	$34015,76 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,60$ (WILSON et GIACCHETTI)
		$5/2$	$34213,73 \text{ cm}^{-1}$	"
		$7/2$	$34988,17 \text{ cm}^{-1} (?)$	"
		$9/2$	$35888,45 * \text{cm}^{-1}$	
$5d^27p$	$4G^o$	$5/2$	$34358,60 * \text{cm}^{-1}$	
		$7/2$	$34380,86 * \text{cm}^{-1}$	
		$9/2$	$35236,06 * \text{cm}^{-1}$, $g \neq 1,13$
		$11/2$	$36074,74 * \text{cm}^{-1}$	
$5d^27p$	$4F^o_{3/2}$	$34850,33 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0,58$.

c) Les niveaux non interprétés.

Le tableau (VI) donne, par valeurs de J et d'énergie croissantes, la liste de tous les autres niveaux impairs qui ont été trouvés (*) ou vérifiés () au cours de cette étude :

Tableau VI : Niveaux impairs élevés de La I

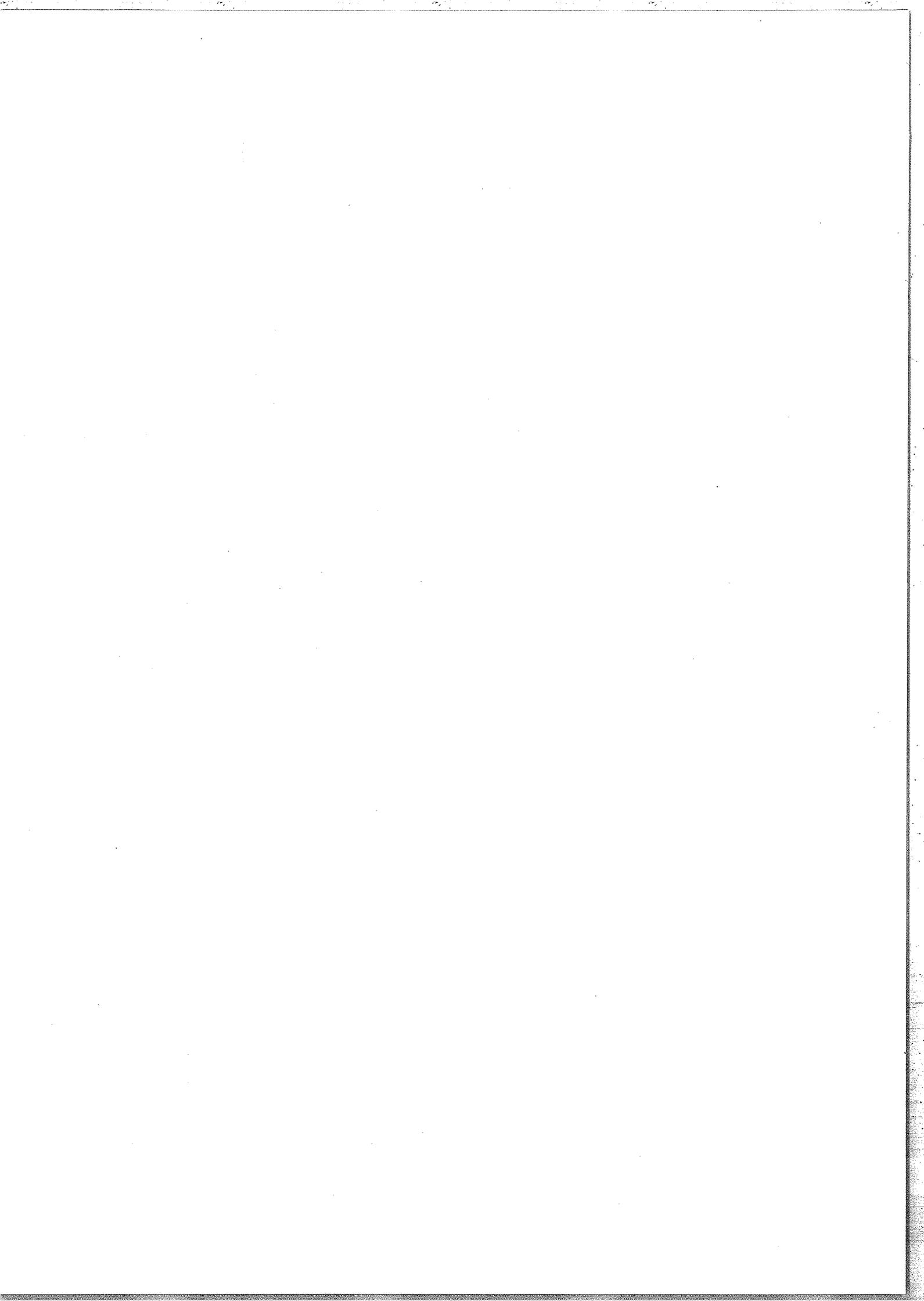
J	Niveaux	g	J	Niveaux	g	J	Niveaux	g
1/2	35482,70 ^(a)			38061,57 ^(a)	1,33		39179,11 ^(a)	1,04
	35860,64*	2,2						
	36358,96 ^(a)	0,40	5/2	33799,23*	1,25	7/2	35956,72 ^(a)	
	36495,28 ^(a)	0,43		34982,43*	0,9		35999,06*	1,03
	36896,63*	1,70		35275,16*	1,2		36454,46 ^(a)	
	37475,30*	0,76		35780,10 ^(a)			36723,27 ^(a)	1,215
				36081,09*			37673,94 ^(a)	1,29
3/2	34299,11 ^(a)	1,01		36447,35 ^(a)	0,90		37842,77 ^(a)	1,0
	35470,85 ^(a)	1,42		37086,70 ^(a)	1,20		37982,68 ^(a)	1,04
	36333,08 ^(a)	1,575		37245,34 ^(a)	0,98		38050,57*	1,04
	36678,58 ^(a)	0,91		37731,59 ^(b)	1,15		39350,50 ^(a)	
	36722,38 ^(b)	1,076		37771,53*	0,733		40910,11 ^(a)	1,15
	37253,52 ^(a)	1,20		37961,34 ^(a)	1,14			
	37787,04 ^(a)	0,648		38264,31 ^(a)	0,795			

* Nouveaux niveaux.

(a) Niveaux trouvés par M. WILSON et A. GIACCHETTI.

(b) Niveaux reportés dans A.E.L. et dont les énergies ont été légèrement modifiées au moyen de nos données expérimentales.

IV. ETUDES DE STRUCTURE HYPERFINE.



Le développement de la spectrométrie par transformation de Fourier à haute résolution a permis une étude extensive des structures hyperfines. Cette étude peut avoir plusieurs buts : aide à la classification, test des fonctions d'onde ou accès aux grandeurs nucléaires telles que le spin et les moments dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

IV-1 CONSIDERATIONS THEORIQUES GENERALES.

La théorie générale de la structure hyperfine des atomes a été traitée par JUDD⁽⁴⁶⁾ et exposée dans un article de revue par BAUCHE-ARNOULT et BAUCHE⁽⁴⁷⁾.

L'hamiltonien décrivant l'interaction entre le moment dipolaire magnétique du noyau et le champ magnétique produit par un électron s'écrit :

$$H_{\mu} = \frac{2 \beta \beta_N \mu_N}{I} \left[\frac{1}{r^3} \vec{N} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \cdot \vec{s} \right] \cdot \vec{I} \equiv (X^{(1)} \cdot I^{(1)})$$

$$\text{où } \vec{N} = \vec{l} - \vec{s} + 3\vec{r} \cdot \frac{(\vec{r} \cdot \vec{s})}{r^2} \equiv l^{(1)} - \sqrt{10} \{s^{(1)} C^{(2)}\}^{(1)}$$

$\vec{l} \equiv l^{(1)}$ et $\vec{s} \equiv s^{(1)}$ sont respectivement les moments orbital et de spin de l'électron ; $C^{(2)}$ est le tenseur de rang 2 défini par :

$$C_q^{(2)} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_q^{(2)}(\theta, \varphi)$$

β et β_N représentent respectivement le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire et \vec{I} le vecteur spin nucléaire.

L'interaction entre l'électron et le noyau, en ce qui concerne le moment quadrupolaire électrique nucléaire, s'écrit :

$$H_Q = \frac{-e^2 Q}{I(2I-1)} \frac{1}{r^3} (C^{(2)} \cdot K^{(2)}) \equiv (Y^{(2)} \cdot K^{(2)})$$

Q est le moment quadrupolaire électrique du noyau,
 $K^{(2)}$ le tenseur sphérique de rang 2 défini par :

$$K^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \{I^{(1)} I^{(1)}\}^{(2)}$$

où $I^{(1)} \equiv \vec{I}$ vecteur de spin.

Si F est le moment cinétique total de l'atome ($\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$), la fonction d'onde est fonction propre de F^2 et de F_z et l'énergie de perturbation au premier ordre est donnée par la formule de Casimir :

$$\Delta W_{\alpha J F} = \frac{1}{2} A_{\alpha J} C + B_{\alpha J} \frac{3C(C+1) - 4I(I+1) J(J+1)}{8I(2I-1) J(2J-1)}$$

où $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

Les constantes de structure hyperfine d'un niveau J sont :

$$A_{\alpha J} = \frac{\langle \alpha J || X^{(1)} || \alpha J \rangle}{[J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{pour la partie magnétique}$$

$$B_{\alpha J} = 2I(2I-1) \left[\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \alpha J || Y^{(2)} || \alpha J \rangle$$

pour la partie électrique.

IV-2 PRINCIPE D'UNE ETUDE PARAMETRIQUE DE STRUCTURE HYPERFINE.

Dans l'hypothèse du champ central la fonction d'onde d'un atome à N électrons est une combinaison linéaire de déterminants de Slater construits sur des fonctions d'onde monoélectroniques qui sont le produit d'une fonction radiale $U_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r)$ et d'une fonction angulaire $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$.

Au premier ordre du champ central, on peut définir des paramètres radiaux dits "constantes de structure hyperfine monoélectroniques" qui s'écrivent, pour la partie magnétique :

$$a_{n\ell} = \frac{2 \beta \beta_N \mu_N}{I} \langle r^{-3} \rangle_{n\ell} \quad \text{pour } \ell \neq 0$$

$$a_{ns} = \frac{16\pi}{3} \frac{\beta \beta_N \mu_N}{I} |\psi_{ns}(0)|^2 \quad \text{pour } \ell = 0$$

et pour la partie électrique :

$$b_{n\ell} = e^2 Q \langle r^{-3} \rangle_{n\ell} \quad \text{pour } \ell \neq 0$$

Les constantes de structure hyperfine d'un niveau s'expriment en fonction des constantes a et b par :

$$A_{\alpha J} = \sum_{n\ell} u_{\alpha J}^{n\ell} a_{n\ell}$$

$$B_{\alpha J} = \sum_{n\ell} v_{\alpha J}^{n\ell} b_{n\ell}$$

Les coefficients angulaires numériques correspondants u et v sont calculés à partir des fonctions d'onde obtenues dans l'étude paramétrique de structure fine des configurations considérées (§.II.3).

Les constantes $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ d'un niveau J peuvent être déterminées expérimentalement par la mesure des écarts entre les sous-niveaux hyperfins de ce niveau. Si l'on connaît les valeurs $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ pour

plusieurs niveaux, on peut déterminer les constantes monoélectroniques $a_{n\ell}$ et $b_{n\ell}$ en considérant celles-ci comme des paramètres ajustables. Autrement dit, on tâche de résoudre "au mieux", c'est-à-dire par la méthode des moindres carrés, un système de N équations à p inconnues - les paramètres - du type :

$$\sum_{n\ell} u_{\alpha J}^{n\ell} a_{n\ell} = A_{\alpha J}$$

(pour la partie magnétique, par exemple) où les N valeurs de $A_{\alpha J}$ sont connues expérimentalement.

Le test de la qualité de l'interprétation des valeurs des constantes A est donné par la grandeur de l'écart quadratique moyen

$$\overline{\langle \Delta A \rangle} = \left[\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (A_{\text{exp}}(i) - A_{\text{cal}}(i))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

où $A_{\text{cal}}(i)$ est la valeur que l'on peut calculer pour la constante A du niveau i à partir des valeurs optimisées des paramètres.

Si la valeur de $\overline{\langle \Delta A \rangle}$ est peu différente de l'incertitude expérimentale moyenne sur les valeurs de $A_{\alpha J}$, l'interprétation est satisfaisante et forme un test simultané de la qualité des mesures et des fonctions d'onde angulaires obtenues par l'étude de structure fine préalable (§.II.3). Dans le cas contraire, on est souvent amené à raffiner les considérations théoriques exposées plus haut (§.IV.1).

Le plus ancien de ces raffinements, dans le cas de la structure hyperfine magnétique, est l'introduction de l'effet de polarisation de spin, proposée par ABRAGAM, HOROWITZ et PRYCE en 1955⁽⁴⁸⁾. Cet effet peut être pris en compte, dans une étude paramétrique de structure hyperfine, par des paramètres notés $a_{n\ell}^{10}$ (avec $\ell \neq 0$), correspondant à un opérateur (hamiltonien "effectif" de polarisation de spin) qui s'écrit, pour un seul électron $n\ell$,

$$a_{n\ell}^{10} \vec{s} \cdot \vec{I}$$

Nous avons dû introduire de tels paramètres, dans le cas de La I (Annexe I) pour obtenir une interprétation satisfaisante.

JUDD a proposé plus tard⁽⁴⁹⁾ d'introduire (à la place de a_{nl} seulement) deux constantes de structure hyperfine monoélectroniques différentes, notées a_{nl}^{01} et a_{nl}^{12} ($l \neq 0$) et accompagnant respectivement les opérateurs $l^{(1)}$ et $\{s^{(1)}c^{(2)}\}^{(1)}$, pour prendre en compte d'autres effets de mélange avec des configurations lointaines. Notre précision expérimentale dans La I n'est pas suffisante pour que nous ayons dû introduire ces nouveaux raffinements.

Rappelons que les raffinements décrits ci-dessus permettent en même temps de tenir compte des effets de la relativité sur la partie magnétique de la structure hyperfine .

IV-3 RESULTATS.

Au cours de cette étude nous nous sommes essentiellement attachés à l'étude des structures hyperfines des niveaux de $^{139}\text{La I}$, de spin nucléaire $I=7/2$; le spectre infrarouge de Sc I , obtenu par la spectrométrie de Fourier, présente peu de raies à structures hyperfines résolues.

IV-3.1 Détermination expérimentale des constantes de structure hyperfine des niveaux.

Les structures hyperfines des raies sont analysées avec un ordinateur UNIVAC 1100 à l'aide d'un programme écrit par C. MORILLON⁽⁵⁰⁾ au Laboratoire Aimé Cotton et basé sur des études effectuées par O. ROBAUX⁽⁵¹⁾. Le principe consiste à calculer une structure hyperfine en attribuant à toutes les composantes le même profil et à chacune une intensité relative et une position donnée. Le profil est fourni par une composante simple bien isolée de la structure considérée ou d'une structure de longueur d'onde voisine. L'intensité relative est donnée par les formules classiques du multiplet qui sont tabulées⁽²³⁾ ; la position relative des sous-niveaux hyperfins, par rapport au centre de gravité d'un niveau, est donnée par la formule de Casimir. La position d'une composante à l'intérieur de la structure est donc calculée en fonction des constantes $A_{\alpha J}$, $B_{\alpha J}$ et $A_{\alpha' J'}$, $B_{\alpha' J'}$ des 2 niveaux.

On compare point par point la structure calculée et la structure expérimentale. Les constantes de structure hyperfine $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ des 2 niveaux sont considérées comme 4 paramètres ajustables. On détermine par un processus itératif les valeurs de ces grandeurs qui rendent minimal l'écart quadratique moyen entre la structure calculée et la structure expérimentale.

L'incertitude obtenue sur $A_{\alpha J}$ varie entre 0,05 et 1 mK et celle sur les $B_{\alpha J}$ varie entre 0,5 et 5 mK, alors que CHILDS et GOODMAN⁽⁵²⁾ et YU TING⁽⁵³⁾, par la méthode de résonance magnétique sur jet atomique, obtiennent des précisions de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ mK sur les $A_{\alpha J}$ et de 0,01 mK sur les $B_{\alpha J}$. Mais seules les constantes des niveaux d'énergie inférieure à 9200 cm^{-1} ont pu être déterminées par cette dernière méthode.

Grâce à la spectrométrie de Fourier et au programme de décomposition des structures, nous avons pu mesurer les constantes de structure hyperfine de 35 niveaux impairs et de 16 niveaux pairs. Nous avons analysé 72 structures en procédant de la manière suivante :

- pour obtenir la meilleure précision possible, nous avons analysé en premier lieu les structures qui faisaient intervenir les niveaux (pairs) mesurés en résonance magnétique sur jet atomique, en fixant les constantes $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ de ces niveaux. Nous obtenions ainsi des valeurs des constantes $A_{\alpha J}$ des niveaux impairs avec une précision variant de 0,05 à 0,1 mK ;

- à partir des valeurs des constantes des niveaux impairs mesurées par cette méthode, nous avons déterminé celles des niveaux pairs, puis celles d'autres niveaux impairs, etc...

En fait, les constantes de structure hyperfine pour la partie électrique $B_{\alpha J}$ sont petites, de l'ordre de quelques mK, soit de l'ordre de l'incertitude. De ce fait, nous ne nous sommes intéressés qu'aux constantes relatives à la partie magnétique $A_{\alpha J}$. Le tableau (VII) donne les valeurs des $A_{\alpha J}$ que nous avons mesurées, comparées aux mesures faites par FISCHER et al.⁽⁵⁴⁾ sur des raies émises par une cathode creuse refroidie, analysées au moyen d'un spectromètre Fabry-Perot.

Tableau VII : Valeurs expérimentales des constantes de structure
hyperfine magnétique des niveaux de La I

	Niveaux (cm^{-1})	J	A (mK)	Nombre de mesures	A_{mK} mesurés par FISCHER et al. (54)
Niveaux Impairs	13260,38	3/2	-11,55 ± 0,15	3	
	13631,04	5/2	32,05 0,20	2	32,0 ₁
	14095,69	1/2	-19,35 0,30	4	
	14708,92	3/2	19,70 0,05	2	
	14804,08	5/2	11,05 0,10	2	11,1 ₁
	15019,51	7/2	22,45 0,20	1	22,4 ₇
	15031,64	3/2	-22,20 0,05	2	
	15196,83	5/2	13,65 0,10	2	13,7 ₀
	15219,89	1/2	-8,90 0,30	3	
	15503,64	5/2	19,50 0,10	1	19,5 ₅
	16099,29	7/2	19,72 0,05	2	19,7 ₀
	16280,26	3/2	17,80 0,20	2	
	16538,39	7/2	4,90 0,20	1	4,8 ₅
	16856,80	5/2	8,75 0,10	3	8,7 ₆
	17567,49	1/2	96,00 0,80	3	
	17910,17	7/2	9,40 0,20	4	9,3 ₃
	17947,13	5/2	18,00 0,20	2	
	18156,97	5/2	21,10 0,20	3	21,0 ₇
	18172,35	3/2	4,85 0,15	2	4,7 ₇
	18603,92	7/2	7,60 0,20	2	
	20018,99	3/2	-1,20 0,50	3	
	20338,25	5/2	8,40 0,20	3	
	20763,21	7/2	6,80 0,30	4	
	20972,17	5/2	-2,10 0,20	2	
	22246,64	1/2	16,40 0,20	1	
	22439,36	3/2	5,10 0,40	2	
23466,84	9/2	12,70 0,30	1		
23528,45	1/2	9,30 0,20	1		

	23704,81	3/2	3,90	0,30	1
	24046,10	5/2	10,50	0,20	1
	24409,68	7/2	6,00	0,30	1
	25453,95	1/2	-13,40	0,30	1
	25643,00	3/2	8,50	0,30	2
	25950,32	3/2	15,5	1	1
	25997,17	9/2	13,60	0,50	2
N i v e a u x p a r a i r s	9044,21	1/2	7,90	0,10	3
	9719,44	3/2	-21,80	0,30	10
	9919,82	9/2	18,90	0,20	3
	9960,90	7/2	-9,75	0,20	6
	12430,61	3/2	14,60	0,50	3
	12787,40	5/2	3,20	0,30	1
	13238,32	7/2	-0,90	0,20	3
	13747,28	9/2	-2,30	0,40	4
	16617,30	1/2	-20,80	1	5
	16735,14	3/2	-7,70	0,30	1
	16991,42	1/2	137,20	1	3
	18037,64	3/2	7,60	0,30	1
	18310,92	11/2	2,0	0,5	1
	18776,62	5/2	0,3	0,2	1
	20392,60	1/2	8,55	0,10	2
21037,30	3/2	-3,0	0,3	2	

IV-3.2 Etude paramétrique de structure hyperfine.

Nous avons effectué l'étude paramétrique de structure hyperfine magnétique des configurations $(5d+6s)^3$ de La I en partant de fonctions d'ondes obtenues lorsqu'on ne tenait compte que du mélange de ces 3 configurations. 29 valeurs expérimentales de $A_{\alpha J}$ ont été introduites pour déterminer les valeurs des 10 constantes de structure hyperfine

monoélectroniques a_{nl}^{nk} . Les résultats de cette étude se trouvent dans l'annexe I.

Nous avons repris ce calcul pour tester les nouvelles fonctions d'onde obtenues lorsqu'on tient compte du mélange des 6 configurations $[(5d+6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s]$ (voir annexe II). Cette nouvelle étude n'a pas apporté de modifications notables quant aux valeurs des a_{nl}^{nk} mais a sensiblement réduit l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées des constantes A_{aJ}^{2D} de 2 termes 2D : le terme fondamental $5d6s^2 \ ^2D$ et le terme $5d^26s \ ^2D$:

	A_{exp}	$(5d+6s)^3$		$(5d+6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s$	
		A_{cal}	ΔA	A_{cal}	ΔA
$5d6s^2 \ ^2D_{3/2}$	4,70	3,93	0,78	4,18	0,52
- $\ ^2D_{5/2}$	6,07	7,60	-1,53	7,06	-0,99
$5d^26s \ ^2D_{3/2}$	-14,18	-11,74	-2,44	-11,99	-2,19
- $\ ^2D_{5/2}$	29,39	26,41	2,97	26,70	2,69
		$\overline{\langle \Delta A \rangle} = 1,7 \text{ mK}$		$\overline{\langle \Delta A \rangle} = 1,66 \text{ mK}$	

Nous n'avons effectué aucune étude paramétrique de structure hyperfine sur les configurations impaires de La I car le couplage intermédiaire obtenu ne nous a pas paru suffisamment bien adapté du fait qu'il n'a pas été tenu compte de la configuration $4f5d^2$.

CONCLUSION

Ce travail a pu apporter quelques éléments de réponse aux questions qui étaient posées. Les niveaux les plus profonds de 4 configurations de La I possédant un électron 4f ont pu être confirmés ou trouvés : $4f6s^2$, $4f5d6s$, $4f6s6p$ et $4f5d^2$. Seuls les premiers niveaux de $4f5d6p$, prévus aux alentours de 37600 cm^{-1} (15), n'ont pu être identifiés. Une étude paramétrique des six premières configurations paires de La I $[(5d+6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s]$ traitées simultanément, a donné une interprétation théorique satisfaisante de tous les niveaux d'énergie expérimentaux connus jusqu'à 33000 cm^{-1} . Les fonctions d'onde obtenues ont été testées à l'aide d'un calcul paramétrique de structure hyperfine.

L'étude paramétrique des 5 premières configurations impaires $[(5d+6s)^26p + 4f6s^2 + 4f5d6s]$ a montré qu'il était indispensable de tenir compte des effets de mélange avec la configuration $4f5d^2$ pour donner une interprétation théorique réellement satisfaisante des niveaux impairs de La I.

Un des principaux résultats obtenus dans l'étude de Sc I a été la révision de la hauteur du système de niveaux $3d^2(3P)4s^4P$, $3d^2(3P)4p^4S^0$, $4p^0$ et $4D^0$. Ceci a contribué à une meilleure interprétation théorique des niveaux expérimentaux des 4 configurations paires $[(3d+4s)^2 + 3d4s5s]$ et des configurations impaires $[(3d+4s)^2(4p+5p)]$. En particulier, les fonctions d'onde du multiplet fondamental $3d4s^2^2D$,

ont permis à J. et C. BAUCHE⁽⁵⁵⁾ d'améliorer l'interprétation théorique de la structure hyperfine de ce multiplet.

Dans l'étude de La I et Sc I, nous avons eu à traiter des configurations à 3 électrons ; celles-ci comportent peu de termes alors qu'un nombre relativement grand de paramètres sont nécessaires pour les décrire. En outre, pour en donner une description correcte, il faut traiter simultanément plusieurs configurations de la même parité. Malheureusement, on ne peut étendre indéfiniment la base vectorielle car on atteint rapidement les limites d'application de la méthode paramétrique. Dans les études que nous avons faites, sur des bases de 5 à 6 configurations, nous avons été obligée de contraindre certains couples de paramètres à rester dans un rapport constant pour qu'ils conservent un sens physique et seul le calcul a priori des intégrales radiales par la méthode de Hartree-Fock a pu nous guider dans cette voie.

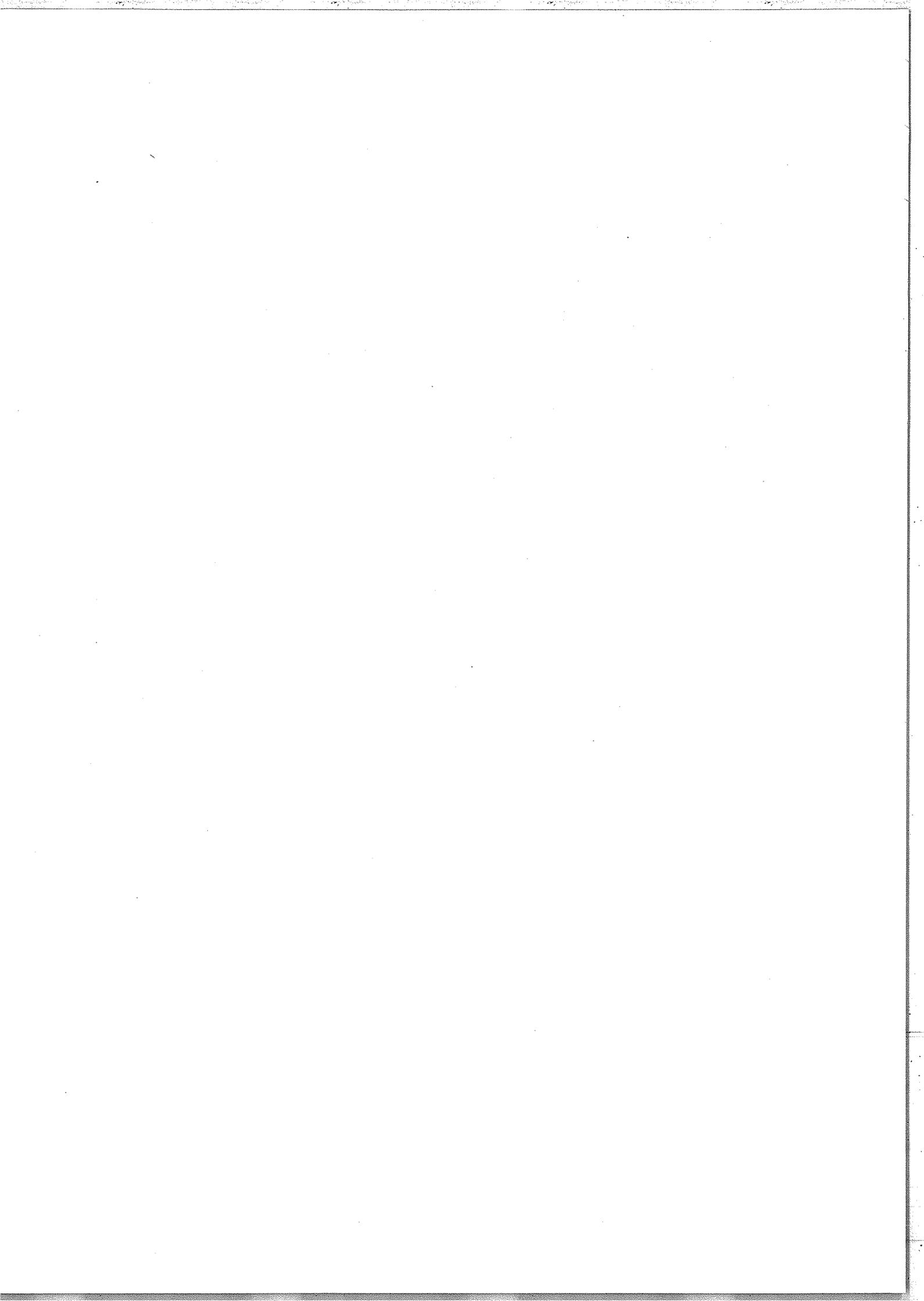
L'analyse du spectre de l'yttrium, premier élément du groupe 4d, constituera la suite du présent travail. Ce spectre présente à la fois des analogies avec ceux de Sc I et La I, puisque les configurations rencontrées ont les mêmes propriétés angulaires, et un caractère propre puisque la première limite d'ionisation, $5s^2$, diffère de celles des éléments précédents, respectivement $3d4s^3D_1$ et $5d^2^3F_2$. Il serait intéressant de pouvoir comparer ces trois spectres.

REFERENCES

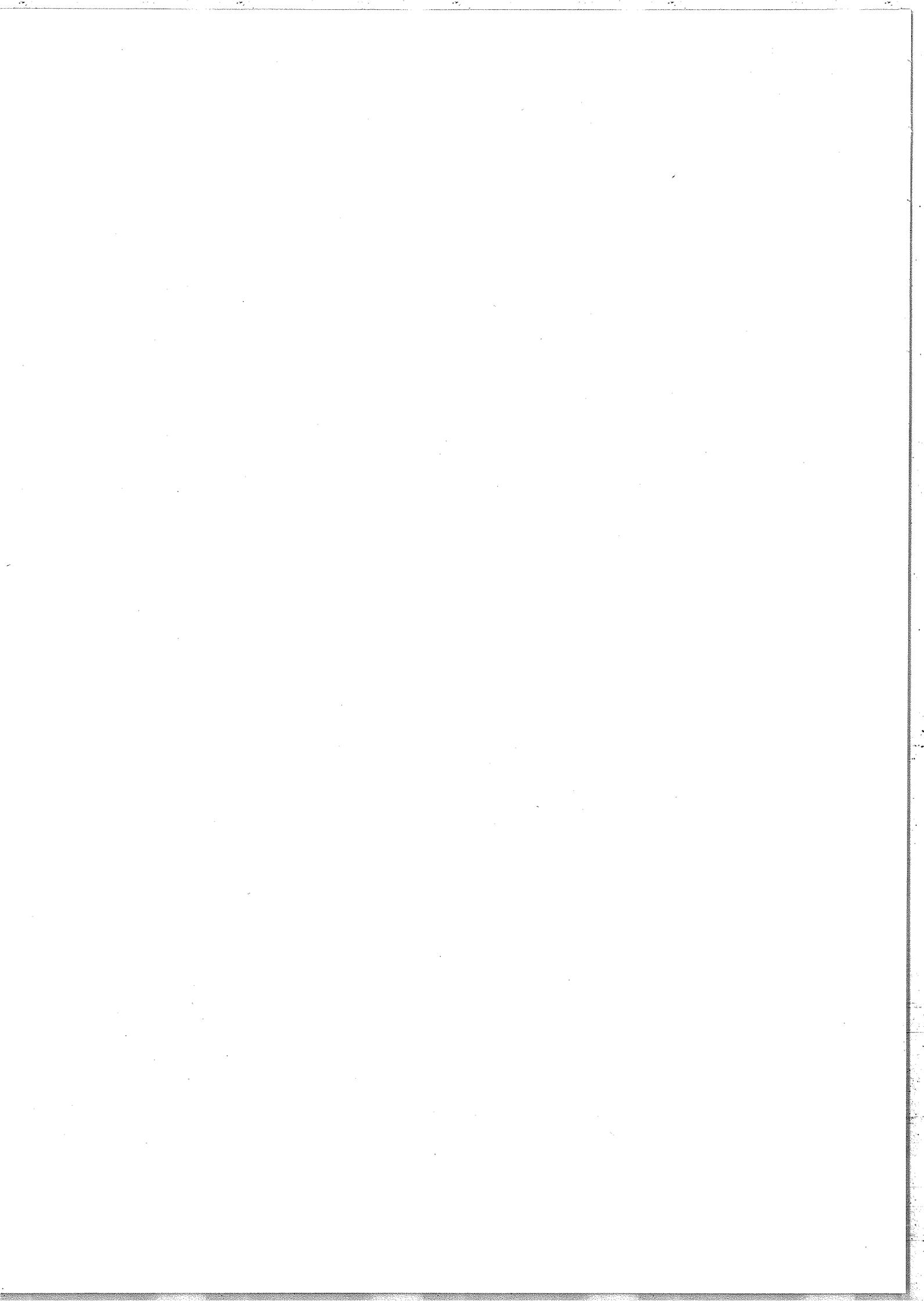
- 1 - P. CONNES, Rev. Opt. 38, 157 (1959),
 ibid. 38, 416 (1959),
 ibid. 39, 402 (1960).
- 2 - J. CONNES, H. DELOUIS, P. CONNES, G. GUELACHVILI, J.-P. MAILLARD
 et J. MICHEL, Nouv. Rev. Opt. Appl. 1, 3 (1970).
- 3 - F. S. TOMKINS and M. FRED, Spectrochim. Acta 6, 139 (1954).
- 4 - F. LAUNAY, Courrier du C. N. R. S. 12, 10 (1974).
- 5 - F. S. TOMKINS and M. FRED, J. Opt. Soc. Am. 47, 1087 (1957).
- 6 - J. CONNES, Aspen, 83 (1970),
 H. DELOUIS, Aspen, 143 (1970).
- 7 - H. DELOUIS, Thèse, Orsay (1968),
 J. CHAUVILLE, communication personnelle.
- 8 - J. PINARD, Thèse, Orsay (1968), Ann. Phys. 4, 147 (1969).
- 9 - C. MORILLON, Thèse, Orsay (1975).
- 10 - F. S. TOMKINS and M. FRED, J. Opt. Soc. Am. 41, 641 (1951).
- 11 - F. LAUNAY, Proceedings of the Conference Image, Proceeding Techniques
 in Astronomy, Utrecht, Reidel p. 265 (Mars 1975).
- 12 - F. S. TOMKINS and M. FRED, Appl. Opt. 2, 715 (1963).
- 13 - L. W. NEUFELD, Ph. D. Thesis, Kansas State University (1970).
- 14 - M. WILSON et A. GIACCHETTI, communication personnelle.
- 15 - L. BREWER, J. Opt. Soc. Am. 61, 1101 (1971),
 ibid. 61, 1666 (1971).
- 16 - M. A. ELYASHEVICH, Spectre des Terres Rares, Editions d'Etat,
 Moscou (1958).
- 17 - J. C. SLATER, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- 18 - G. RACAH, Phys. Rev. 62, 438 (1942).
- 19 - D. H. HARTREE, The calculation of Atomic Structure (J. Wiley, 1957).
- 20 - C. FROESE, Canad. J. Phys. 41 (1963) ; Comput. Phys. Commun. 1,
 151 (1970).
- 21 - M. KLAPISCH, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay, 1969.
- 22 - G. RACAH, Physica, 16, 651 (1950).

- 23 - E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press (1935).
- 24 - Y. BORDARIER et A. BACHELIER-CARLIER, Chaîne de quatre programmes adaptés à la méthode paramétrique, écrits au Laboratoire Aimé Cotton.
- 25 - R. E. TREES, Phys. Rev. 83, 756 (1951),
ibid. 84, 1089 (1951).
- 26 - G. RACAH and Y. SHADMI, Phys. Rev. 119, 156 (1960)
- 27 - B. EDIÉN, Atomic Spectra, Hand. der Phys. 27, 149 (1964).
- 28 - C. E. MOORE, A. E. L., N.B.S. Circular, 467 (1958) Vol. III.
- 29 - H. N. RUSSELL and W. F. MEGGERS, J. Res. N. B. S. 9, 625 (1932).
- 30 - A. GIACCHETTI and M. WILSON, J. Opt. Soc. Amer. 58, 740A (1968).
- 31 - J. STEIN, J. Opt. Soc. Amer. 57, 333 (1967).
- 32 - L. NEUFELD and W. G. SCHRENK, Spectrochim. Acta 30, 45 (1975).
- 33 - C. B. ROSS, Rapport UCLA 4498, Los Alamos (1970).
- 34 - A. GIACCHETTI, R. W. STANLEY and R. ZALUBAS, J. Opt. Soc. Amer. 60, 474 (1970).
- 35 - G. NORLÉN, Université de Lund, communication privée.
- 36 - H. N. RUSSELL and W. F. MEGGERS, Sc. Pap. Bur. Std. 22, 329 (1927).
- 37 - C. MOORE, A. E. L., N.B.S. Circular 467 (1949) Vol. I.
- 38 - C. ROTH, J. Res. Nat. Bur. Std. 73A, 497 (1969).
- 39 - W. R. S. GARTON, E. M. REEVES, F. S. TOMKINS and B. ERCOLI,
Proc. Roy. Soc. Lond. A 333, 1 (1973).
- 40 - J.-J. LABARTHE, programme TCHAK, non publié.
- 41 - W. C. MARTIN, J. Opt. Soc. Amer. 61, 1682 (1971).
- 42 - P. CAMUS, J. Phys. 31, 985 (1970).
- 43 - F.-F. WYART, résultat non publié.
- 44 - S. FENEUILLE and N. PELLETIER-ALLARD, Physica 40, 347 (1968).
- 45 - Z. B. GOLDSCHMIDT, 5th Conf. European Group At. Spectroscopy
(Lund, 1973).
- 46 - B. R. JUDD, Théorie de la structure hyperfine (Paris 1964), Cours
à la Faculté des Sciences de Paris.
- 47 - C. BAUCHE-ARNOULT et J. BAUCHE, Ann. Phys. 3, 341 (1968).

- 48 - A. ABRAGAM, J. HOROWITZ et M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. A230,
169 (1955).
- 49 - B. R. JUDD, La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules,
Editions du C. N. R. S. (Paris, 1967), p. 311.
- 50 - C. MORILLON, programme HFSMOR, non publié.
- 51 - O. ROBAUX, Thèse, Orsay 1971.
- 52 - W. J. CHILDS and L. S. GOODMAN, Phys. Rev. 3, 25 (1971).
- 53 - YU TING, Phys. Rev. 108, 295 (1957).
- 54 - W. FISCHER, H. HÜHNERMANN and K. MANDREK, Z. Physik 248, 53 (1971).
- 55 - J. BAUCHE and C. BAUCHE-ARNOULT, à paraître.



APPENDICE 1

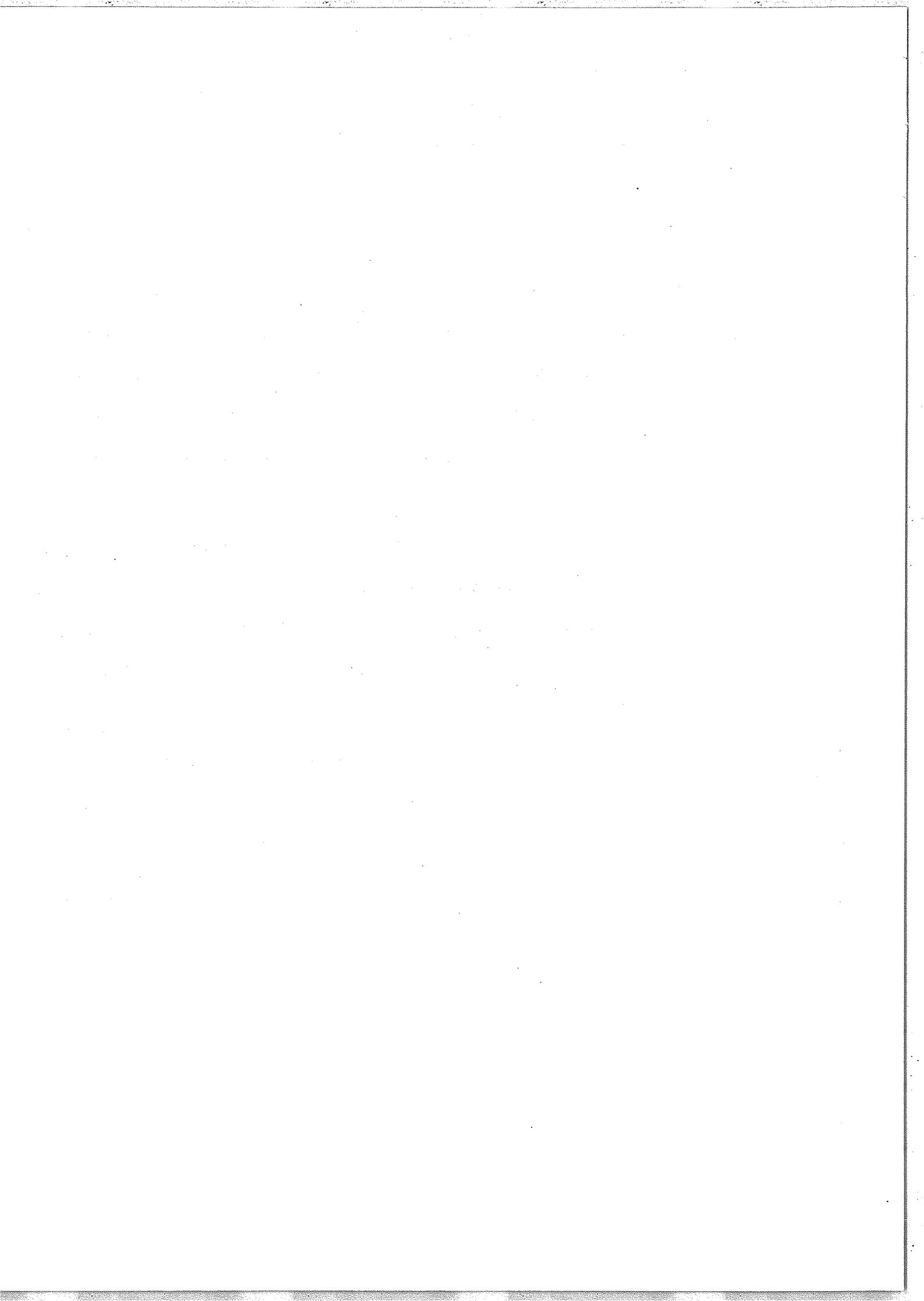


RAIES INFRAROUGES DE La I

On trouvera dans cet appendice toutes les raies du Lanthane obtenues par Spectrométrie de Fourier entre 2860 et 12500 cm^{-1} , à l'exception de celles qui sont classées dans le spectre de La II. Dans la première colonne on indique l'intensité, dans une échelle linéaire de 1 à 2750, puis le nombre d'ondes en cm^{-1} , les niveaux d'énergie intervenant dans la transition avec leur nombre quantique J .

Au terme de l'étude présentée, les 587 raies classées représentent 89% des raies observées. La plus intense des raies non classées (6305,50 cm^{-1} d'intensité égale à 160) a été interprétée comme étant la transition entre les niveaux $4f6s6p \ ^4G_{11/2}$ et $4f5d6s \ ^4H^o_{13/2}$, niveaux dont les énergies n'ont pu être déterminées jusqu'à présent.

Pour une dizaine de raies, deux classifications sont proposées car aucun critère (basé sur les règles de sélection, les intensités ou les profils des raies) n'a été déterminant pour choisir l'une ou l'autre.



INT	NB ONDES	NIV. PAIR	J	NIV. IMPAIR	J
20	2860.93	13238.52	3	15099.29	3
20	3004.98	13238.52	3	15243.17	4
		34482.28	3	31477.22	2
60	3073.05	12430.61	1	15503.64	2
10	3132.02	18315.83	4	21447.86	3
30	3314.90	17023.54	3	20338.25	2
120	3346.68	30401.70	3	27054.96	4
15	3540.99	9719.44	1	13260.38	1
150	3622.20	17140.96	4	20763.21	3
2	3624.39				
4	3739.86	17023.54	3	20763.21	3
4	3796.66				
30	3796.97	21959.52	2	18172.35	1
2	3806.09				
5	3819.54	38178.00	3	34358.60	2
1	3822.65	34787.23	2	30964.71	3
5	3848.24	32108.49	3	35956.72	3
10	3854.71	31247.78	1	27393.04	2
1	3889.90				
1	3890.58	32108.49	3	35999.06	3
4	3893.90	29905.53	2	33799.23	2
200	3911.50	9719.44	1	13631.04	2
15	3928.47	31059.69	3	34988.17	3
1	3941.09				
3	3941.95	18037.64	1	14095.69	0
1	3945.23	29574.97	1	33320.31	0
130	3948.80	17023.54	3	20972.17	2
15	3964.68	31923.96	4	35888.45	4
31	3969.94	18315.83	4	22285.77	4
25	3972.55	18776.62	2	14804.08	2
235	3974.84	18310.93	5	22285.77	4
1	3985.58	31119.02	2	27132.44	3
2	3989.45				
2	3990.26				
3	3996.58	30019.24	0	34015.76	1
2	4003.58	38991.90	3	34988.17	3
2	4016.74	35494.05	1	31477.22	2
5	4026.61	30354.28	2	34380.86	3
7	4027.62	18776.62	2	22804.25	2
2	4029.52				
3	4033.57	21945.80	3	17910.17	3
3	4037.58				
2	4037.98				
1	4041.92				
5	4045.72	30169.82	1	34213.53	2

INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J	
	9	4069.41	12787.40	2	15856.80	2
	6	4075.11	31923.96	4	55999.06	3
	2	4087.55	25414.53	2	29502.18	2
	3	4112.30	20592.50	0	15280.26	1
	11	4140.80	29874.97	1	54015.76	1
	20	4150.74	31923.96	4	56074.74	5
	3	4164.60	33578.21	2	57842.77	3
	3	4173.07				
	12	4175.30	31059.69	3	55236.06	4
	5	4180.98	21037.30	1	25218.27	2
	3	4206.66				
	210	4215.15	9044.21	0	13260.38	1
	2	4226.35	33756.45	3	57982.68	3
	3	4234.53	28742.34	1	24507.87	2
	3	4237.06	15735.10	1	20972.17	2
	1	4237.76				
	9	4243.05	17140.96	4	21384.00	4
	3	4283.15	33578.21	2	37961.34	2
	3	4283.84				
	2	4285.75	33753.41	4	29466.67	3
	6	4297.49				
	6	4304.32	31923.96	4	27619.54	4
			33557.05	1	57961.34	2
	525	4306.91	17140.96	4	21447.86	3
	6	4308.13	29905.33	2	54213.53	2
	3	4308.88	32548.34	2	28039.45	3
	9	4324.66				
	16	4338.57	29874.97	1	54213.53	2
	3	4345.98	32108.49	3	56454.46	3
	5	4348.59	17099.30	2	21447.86	3
	5	4366.54	32572.94	2	28506.41	2
	11	4369.97	20592.50	0	24762.60	1
	22	4376.25	9719.44	1	14095.69	0
	2	4392.70				
	5	4393.78	29905.33	2	54299.11	1
	3	4395.12	21943.80	3	26338.93	2
	13	4401.73	18037.64	1	22439.36	1
	15	4406.54	18037.64	1	13531.04	2
	8	4412.21				
	5	4416.65	21037.30	1	25453.95	0
	3	4421.53	33550.00	2	57771.53	2
	16	4423.73				
	40	4424.54	17023.34	3	21447.86	3
	50	4426.19	12430.61	1	15856.80	2
	3	4435.28				

INT	NB ONDES	NIV. PAIR	J	NIV. IMPAIR	J
22	4475.54	29905.33	2	54380.86	3
3	4483.17				
9	4483.55	29874.97	1	54358.60	2
23	4485.45				
4	4487.54				
7	4488.93	32108.49	3	27519.54	4
2	4492.79	33350.00	2	57842.77	3
2	4497.89				
4	4505.74				
55	4521.57	17140.96	4	21562.51	3
7	4525.06	29905.33	2	55380.27	3
8	4526.63	18776.62	2	23303.26	3
4	4530.52	31923.95	4	56454.46	3
		34032.72	3	29502.18	2
12	4532.34	31247.78	1	55780.10	2
6	4532.75				
11	4534.58				
5	4563.24	17099.30	2	21562.51	3
8	4568.53	28742.34	1	24173.83	1
7	4572.68				
2	4589.73				
4	4594.63	29578.82	2	24984.29	2
4	4598.73				
18	4600.79	31287.59	3	55388.45	4
10	4605.70	21037.30	1	25543.00	1
8	4628.15	30554.28	2	54982.43	2
4	4632.80	33350.00	2	57982.68	3
420	4639.17	17023.34	3	21562.51	3
16	4647.48	31551.60	2	55999.06	3
50	4671.81	13238.32	3	17910.17	3
7	4674.75	30055.05	3	25380.27	3
22	4689.42				
7	4700.50	33350.00	2	58050.57	3
18	4729.41	31351.60	2	56081.09	0
5	4751.38				
95	4757.04	21037.30	1	45280.26	1
7	4766.61	18037.64	1	22504.25	2
8	4767.42				
50	4777.24	18037.64	1	13250.38	1
7	4807.45				
6	4831.09	30019.24	0	54350.33	1
9	4843.27	9950.90	3	14804.08	2
10	4879.23				
8	4890.67	29874.97	1	24984.29	2
2	4892.03				

INT	NB ONDES	NIV. PAIR	J	NIV. IMPAIR	J
28	4905.25	18515.83	4	23221.10	3
5	4909.77				
25	4913.31	21037.30	1	25950.32	1
8	4924.79				
7	4927.83				
6	4981.49	31551.60	2	56333.08	1
65	4987.42	18515.83	4	23303.26	3
165	4989.47	9719.44	1	14708.92	1
4	5018.80				
8	5050.09	28754.96	2	23704.81	1
30	5051.47	9044.21	0	14095.69	0
4	5055.05				
48	5058.66	9960.90	3	15019.51	3
5	5059.93				
20	5061.31	20592.60	0	25453.95	0
4	5062.27				
4	5062.46	31059.69	3	25997.17	4
20	5063.03				
5	5064.08				
780	5084.63	9719.44	1	14304.08	2
23	5098.33	18776.62	2	23874.95	2
12	5099.64	9919.82	4	15019.51	3
12	5102.89	31351.60	2	36454.46	3
18	5105.35	30169.82	1	35275.16	2
7	5112.52	21969.32	2	16356.80	2
200	5122.75	12787.40	2	17910.17	3
175	5144.82	17140.96	4	22285.77	4
165	5145.58	18776.62	2	13631.04	2
16	5151.03	18515.83	4	23466.84	4
15	5163.13	21969.32	2	27132.44	3
53	5172.73	20592.60	0	15219.89	0
1560	5185.00	8446.04	1	13631.04	2
6	5188.60	32572.94	2	58061.57	1
6	5199.59	31247.78	1	56447.35	2
4	5224.31	20592.60	0	25616.96	0
205	5235.90	9960.90	3	15196.83	2
30	5255.15	15991.48	0	22246.64	0
22	5262.42	17023.34	3	22285.77	4
95	5269.48	18776.62	2	24046.10	2
30	5290.42	31287.59	3	25997.17	4
85	5312.24	9719.44	1	15031.64	1
17	5328.24	36292.95	3	50964.71	3
		31119.02	2	56447.35	2
16	5340.05	17099.30	2	22439.36	1
6	5345.73				

INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
37	5351.00	20592.60	0	15031.64	1
8	5365.14				
8	5371.71	35508.40	1	29936.74	1
		31351.60	2	56723.27	1
6	5373.82	25414.63	2	50788.45	2
13	5382.04	13747.23	4	19129.31	4
5	5393.21	30303.61	2	24910.38	1
7	5395.56	25414.63	2	20018.99	1
4	5398.06	31588.66	1	57086.70	1
6	5400.22	29574.97	1	55275.16	2
27	5405.41	21943.80	3	16538.39	3
7	5417.39	30401.70	3	24984.29	2
3	5430.92	21959.32	2	16538.39	3
10	5447.39	16991.48	0	22439.36	1
21	5451.70	28754.95	2	23303.26	3
385	5477.38	9719.44	1	15196.83	2
30	5490.29	29578.82	2	24088.54	3
65	5500.45	9719.44	1	15219.89	0
20	5511.55	21943.80	3	27455.31	3
340	5516.53	12430.61	1	17947.13	2
115	5525.10	9183.80	2	14708.92	1
25	5533.82	28754.95	2	23221.10	3
40	5542.78	9960.90	3	15503.64	2
7	5550.15	25414.63	2	50964.71	3
13	5556.70	31588.66	1	57245.34	2
2750	5578.89	8052.16	3	13531.04	2
90	5580.40	7579.94	2	13260.38	1
140	5529.34	16517.50	0	22246.64	0
50	5533.07	18776.62	2	24409.68	3
10	5545.75				
12	5547.87				
630	5549.62	8446.04	1	14095.69	0
850	5564.69	9044.21	0	14708.92	1
30	5567.20	18037.64	1	23704.81	1
30	5575.75	21943.80	3	27619.54	4
20	5579.40	31559.59	3	25380.27	3
40	5701.26	29574.97	1	24173.83	1
22	5702.87	35169.58	4	29466.67	3
125	5704.24	16735.10	1	22439.36	1
135	5704.95	17099.30	2	22504.25	2
240	5726.35	12430.61	1	18156.97	2
55	5731.26	18776.62	2	24507.87	2
260	5741.73	12430.61	1	18172.35	1
30	5769.58	7490.52	1	13260.38	1
50	5772.59	18515.83	4	24088.54	3

INT	NB. ONDES	NIV. PAIR	J	NIV. IMPAIR	J	
	10	5780.89	17023.34	3	22804.25	2
	640	5815.53	12787.40	2	18503.92	3
	18	5817.41	21037.30	1	15219.89	0
	135	5822.05	16517.30	0	22439.36	1
	50	5835.71	9183.80	2	15019.51	3
	50	5837.33	18037.54	1	23874.95	2
	35	5844.52	21943.80	3	16099.29	3
	150	5847.52	9183.80	2	15031.64	1
	1100	5890.98	13238.52	3	19129.31	4
	5	5915.29				
	20	5926.69	31923.96	4	25997.17	4
			35393.38	2	29466.67	3
	50	5933.20	18515.83	4	24249.00	4
	50	5938.06	18310.93	5	24249.00	4
	190	5951.11	7579.94	2	13531.04	2
	1530	5987.42	9044.21	0	15031.64	1
	10	5999.23	21969.32	2	27968.54	1
	30	6025.94	7231.41	0	13260.38	1
	14	6035.23	25414.63	2	19379.40	2
	350	6059.16	15735.14	1	22804.25	2
	5	6075.40	31059.69	3	24984.29	2
	55	6080.15	17140.96	4	23221.10	3
	150	6093.35	30934.76	4	24841.42	5
	85	6093.84	18515.83	4	24409.68	3
	110	6121.78	17099.30	2	23221.10	3
	8	6131.76	30305.61	2	24173.83	1
	55	6136.20	18037.54	1	24173.83	1
	125	6152.71	30401.70	3	24249.00	4
	80	6175.68	9044.21	0	15219.89	0
	350	6179.44	9919.82	4	16099.29	3
	12	6187.95	21037.30	1	27225.26	1
	20	6197.72	17023.34	3	23221.10	3
	300	6203.92	17099.30	2	23303.26	3
	20	6207.70	18776.62	2	24984.29	2
	10	6215.14	37692.36	3	31477.22	2
	40	6217.06	30305.61	2	24088.54	3
	25	6233.75				
	7	6234.71	31688.66	1	25453.95	0
	1200	6248.43	7011.91	2	13260.38	1
	15	6265.80	30354.28	2	24088.54	3
	13	6275.56	29578.82	2	23303.26	3
	5	6280.69	34249.24	0	27968.54	1
	90	6296.96	20392.60	0	14095.69	0
	20	6298.09	33753.41	4	27455.31	3
	150	6305.30				

INT	NB. ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
55	6323.32	9919.82	4	16243.17	4
200	6325.89	17140.96	4	23466.84	4
18	6328.39	21037.50	1	14708.92	1
1250	6358.02	8446.04	1	14804.08	2
780	6370.11	13747.28	4	20117.38	5
6	6441.55	18775.62	2	25218.27	2
10	6443.56	17023.34	3	23466.84	4
10	6525.81	15735.10	1	23260.92	0
15	6526.54	34515.71	5	28089.17	4
50	6530.50	18310.93	5	24841.42	5
380	6560.81	9719.44	1	16280.26	1
30	6573.86	21969.32	2	28543.08	3
10	6585.50	8446.04	1	15031.64	1
12	6588.20	30055.05	3	23466.84	4
500	6591.96	12787.40	2	19379.40	2
7	6599.26	21943.80	3	28543.08	3
4	6604.96				
100	6618.54	9919.82	4	16538.39	3
200	6619.12	7011.91	2	13531.04	2
5	6620.99	33753.41	4	27132.44	3
3	6624.02	33756.45	3	27132.44	3
11	6705.75	35449.03	6	28743.24	5
10	6731.38				
25	6746.98	21943.80	3	15196.83	2
700	6751.95	8052.16	3	14804.08	2
35	6760.10	29045.86	3	22285.77	4
4	6767.54	18515.83	4	25083.36	3
20	6772.50	21969.32	2	15196.83	2
530	6773.47	18515.83	4	25089.31	4
850	6773.84	8446.04	1	15219.89	0
10	6778.36	18310.93	5	25089.31	4
8	6791.70	35298.12	3	28506.41	2
5	6821.60				
5	6832.60	20392.60	0	27225.26	1
90	6851.60	17023.34	3	23874.95	2
450	6864.25	7231.41	0	14095.69	0
60	6872.75	18037.64	1	24910.38	1
1500	6895.88	9960.90	3	16856.80	2
40	6911.13	15517.50	3	23528.45	0
10	6913.75				
20	6915.48	9183.50	2	16099.29	3
10	6922.57	32572.94	2	25950.32	1
20	6937.69	21969.32	2	15031.64	1
25	6941.62	21037.50	1	14095.69	0
22	6947.57	17140.96	4	24088.54	3

INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
10	6948.78	12430.61	1	19379.40	2
250	6967.35	8052.16	3	15019.51	3
15	6997.42				
25	7002.51	21969.32	2	28371.84	1
300	7016.93	13747.28	4	20763.21	3
5	7019.19	52108.49	3	25089.31	4
20	7022.75	17023.34	3	24046.10	2
20	7057.60	3446.04	1	15503.64	2
15	7064.42	18315.83	4	25380.27	3
8	7078.10	25414.63	2	32492.76	2
40	7087.53	16517.30	0	23704.81	1
1250	7096.42	9183.80	2	16280.26	1
450	7099.91	13238.32	3	20338.25	2
15	7108.07	17140.96	4	24249.00	4
120	7124.09	7579.94	2	14804.08	2
5	7130.23	32219.53	3	25089.31	4
300	7137.36	9719.44	1	16856.80	2
30	7139.72	21943.80	3	14804.08	2
300	7144.68	8052.16	3	15196.83	2
3	7162.25				
25	7173.70	18776.62	2	25950.32	1
5	7180.74	18037.64	1	25218.27	2
350	7218.38	7490.52	1	14708.92	1
25	7225.66	17023.34	3	24249.00	4
300	7231.57	12787.40	2	20018.99	1
15	7236.04	9044.21	0	16280.26	1
5	7244.07	31119.02	2	23874.95	2
25	7260.40	21969.32	2	14708.92	1
3	7266.96	35446.98	4	28179.07	5
25	7268.73	17140.96	4	24409.68	3
220	7295.58	12787.40	2	20082.98	1
35	7311.01	16735.10	1	24046.10	2
25	7313.58	7490.52	1	14804.08	2
35	7339.57	7579.94	2	15019.51	3
230	7351.67	7579.94	2	15031.64	1
50	7354.60	9183.80	2	16538.39	3
8	7365.59	30169.82	1	22304.25	2
10	7386.59	17023.34	3	24409.68	3
8	7408.57	17099.30	2	24507.87	2
3	7426.74	35096.10	3	27569.37	2
15	7438.74	16735.10	1	24173.83	1
300	7451.46	8052.16	3	15503.64	2
25	7465.93	30305.61	2	37771.53	2
750	7477.49	7231.41	0	14708.92	1
20	7484.52	17023.34	3	24507.87	2

INT	NB ONDES	Niv PAIR	J	Niv IMPAIR	J
20	7497.38	21959.32	2	29455.67	3
2100	7524.87	13238.32	3	20763.21	3
250	7539.95	17099.30	2	24539.26	1
50	7541.05	7490.52	1	15031.64	1
20	7550.02	30554.28	2	22304.25	2
1500	7550.85	12787.40	2	20338.25	2
30	7558.37	21943.80	3	29502.18	2
20	7558.55	15515.83	4	25874.50	5
350	7563.55	15510.93	5	25874.50	5
650	7588.35	12430.51	1	20018.99	1
40	7528.32	29574.97	1	22245.64	0
2750	7536.74	13747.28	4	21384.00	4
1000	7552.35	12430.51	1	20082.98	1
3	7559.79	35528.33	1	27958.54	1
15	7573.00	9183.80	2	15855.80	2
110	7586.24	15510.93	5	25997.17	4
20	7700.50	17140.95	4	24541.42	5
		13747.28	4	21447.85	3
250	7729.35	7490.52	1	15219.89	0
120	7730.47	30159.82	1	22439.35	1
15	7733.84	13238.32	3	20972.17	2
10	7756.45	31059.59	3	23303.25	3
20	7766.74	12430.51	1	20197.34	0
10	7789.42	25414.53	2	33204.05	1
5	7792.17	7011.91	2	14304.08	2
320	7800.21	7231.41	0	15031.64	1
35	7811.07	17099.30	2	24910.38	1
15	7813.59	31588.55	1	23874.95	2
100	7823.58	7579.94	2	15503.64	2
25	7831.78	21943.80	3	29775.58	2
300	7834.21	8445.04	1	16280.26	1
25	7848.07	9719.44	1	17567.49	0
200	7904.16	15735.10	1	24539.26	1
180	7907.55	12430.51	1	20338.25	2
50	7915.23	13747.28	4	21552.51	3
13	7938.55	32548.34	2	24409.68	3
30	7948.37	17140.95	4	25089.31	4
70	7949.32	9950.90	3	17910.17	3
250	7975.80	12737.40	2	20763.21	3
70	7984.05	17099.30	2	25083.35	3
270	7985.22	9950.90	3	17947.13	2
250	7988.47	7231.41	0	15219.89	0
1800	7990.33	9919.82	4	17910.17	3
50	8007.59	7011.91	2	15019.51	3
1200	8015.08	7490.52	1	15503.64	2

INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
900	8019.70	7011.91	2	15031.64	1
60	8021.98	15017.30	0	24539.26	1
230	8047.10	8052.16	3	16099.29	3
120	8065.96	17023.34	3	25089.31	4
20	8104.66	30908.66	2	22804.25	2
30	8118.96	17099.30	2	25218.27	2
150	8145.66	13238.32	3	21384.00	4
1200	8184.89	7011.91	2	15196.83	2
30	8194.92	17023.34	3	25218.27	2
450	8196.05	9960.90	3	18156.97	2
1000	8209.54	13238.32	3	21447.86	3
60	8255.46	31059.69	3	22804.25	2
5	8293.09	15017.30	0	24910.38	1
20	8312.70	21943.80	3	13531.04	2
6	8314.77	31119.02	2	22804.25	2
1500	8410.75	8446.04	1	16356.80	2
5	8415.06	35034.60	4	27519.54	4
20	8416.65	28754.96	2	20338.25	2
800	8419.32	7079.94	2	16099.29	3
100	8437.52	9719.44	1	18156.97	2
60	8446.63	18776.62	2	27225.26	1
300	8452.90	9719.44	1	18172.35	1
20	8457.42	29905.33	2	21447.86	3
50	8462.47	15991.48	0	25453.95	0
4	8464.89	21037.30	1	29502.18	2
500	8486.20	8052.16	3	16538.39	3
50	8523.30	9044.21	0	17567.49	0
200	8538.49	13747.28	4	22285.77	4
30	8541.66	12430.61	1	20972.17	2
30	8543.71	17099.30	2	25643.00	1
6	8579.21	20592.60	0	28971.84	1
750	8600.30	7079.94	2	16280.26	1
10	8606.66	29578.82	2	20972.17	2
10	8607.21	30055.05	3	21447.86	3
200	8613.47	9183.80	2	17797.29	1
50	8620.69	31923.96	4	23303.26	3
15	8621.83	31925.00	3	23303.26	3
20	8643.01	9960.90	3	18503.92	3
30	8651.62	15991.48	0	25643.00	1
10	8659.39	28742.34	1	20082.98	1
50	8660.46	12787.40	2	21447.86	3
30	8679.67	31119.02	2	22439.36	1
900	8684.09	9919.82	4	18503.92	3
8	8691.77	30554.28	2	21662.51	3
35	8702.87	31923.96	4	23221.10	3

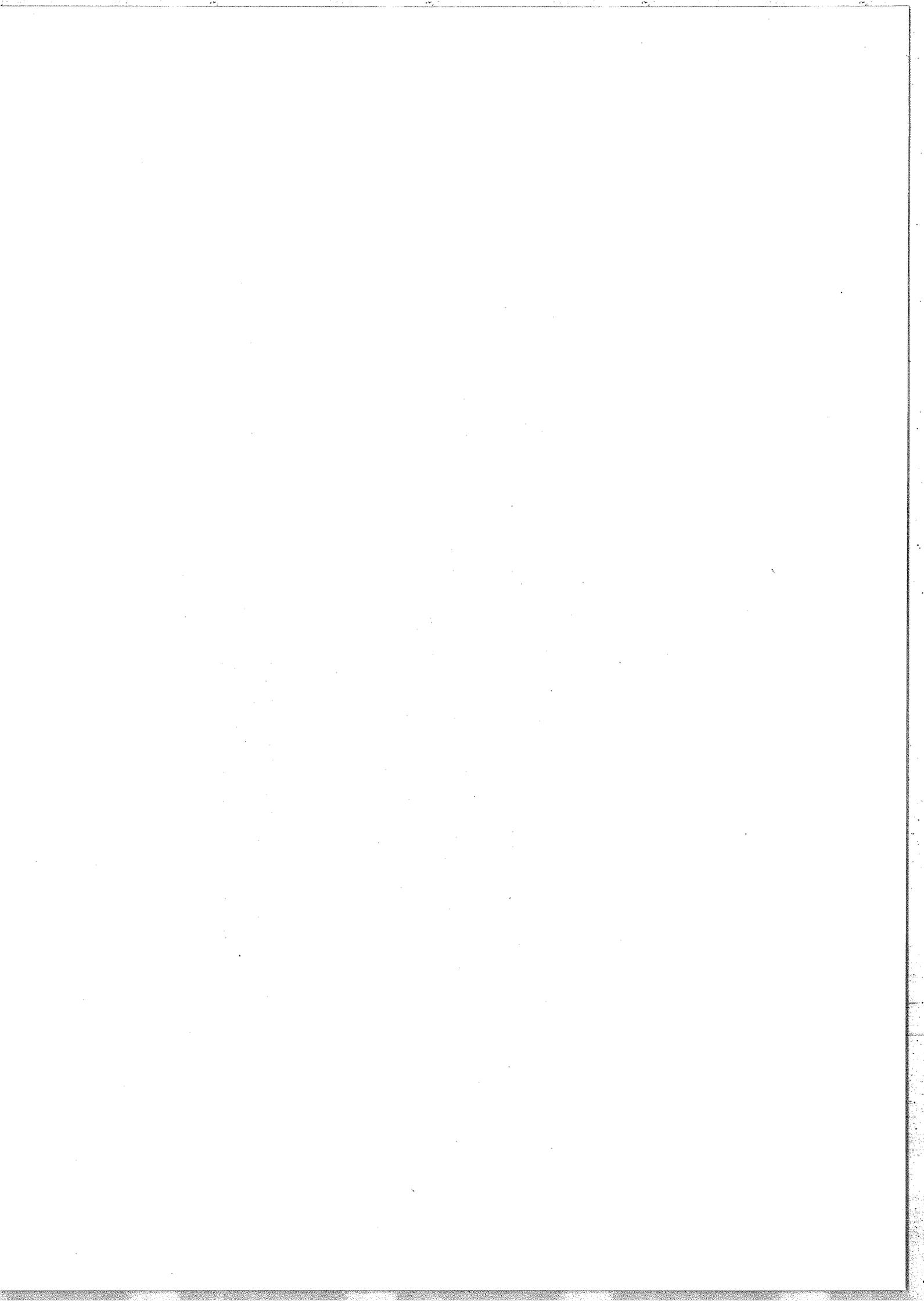
INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
8	8705.49	21943.80	3	25550.28	4
12	8718.84	15735.10	1	25453.95	0
1300	8725.35	9183.80	2	17910.17	3
100	8733.55	17140.95	4	25374.50	5
70	8739.13	15515.83	4	27054.96	4
8	8753.20	9044.21	0	17797.29	1
100	8753.31	9183.80	2	17947.13	2
5	8773.92	31059.69	3	22285.77	4
150	8789.73	7490.52	1	15280.26	1
100	8815.51	15515.83	4	27132.44	3
30	8851.01	17099.30	2	25950.32	1
300	8858.43	7579.94	2	15538.39	3
8	8875.24	25414.53	2	15538.39	3
50	8881.85	15735.10	1	25515.95	0
5	8892.75	15775.52	2	27559.37	2
10	8907.90	15735.10	1	25543.00	1
8	8912.25	35378.90	2	29455.67	3
		31551.50	2	22439.35	1
50	8958.84	15991.48	0	25950.32	1
280	8973.14	9183.80	2	18155.97	2
4	8981.52				
10	8999.55	15517.30	0	25515.95	0
15	9001.17	31247.78	1	22246.54	0
10	9025.20				
30	9025.71	15517.30	0	25543.00	1
15	9047.47	15238.32	3	22285.77	4
10	9048.79	7231.41	0	15280.26	1
90	9087.37	7011.91	2	15099.29	3
5	9121.58				
750	9128.13	9044.21	0	18172.35	1
30	9142.07	29905.33	2	20753.21	3
15	9175.55	7579.94	2	15855.80	2
15	9187.52	18037.54	1	27225.25	1
20	9191.92	18775.52	2	27958.54	1
50	9239.52	17099.30	2	25338.93	2
100	9268.34	7011.91	2	15280.26	1
8	9291.81	30055.05	3	20753.21	3
15	9304.25	32105.49	3	22504.25	2
300	9308.51	15510.93	5	27519.54	4
15	9315.51	17023.54	3	25338.93	2
8	9335.10	15517.30	0	25950.32	1
8	9351.24	8445.04	1	17797.29	1
3	9355.18	7490.52	1	15855.80	2
8	9380.17				
10	9397.18	31059.69	3	21552.51	3

INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
500	9420.11	9183.80	2	18503.92	3
12	9456.50	31119.02	2	21562.51	3
150	9475.82	13747.28	4	23221.10	3
200	9501.09	8446.04	1	17947.13	2
5	9507.90	21969.32	2	51477.22	2
5	9533.42	21943.80	3	51477.22	2
10	9536.72	29874.97	1	20338.25	2
50	9551.60	34534.98	4	25083.36	3
120	9555.98	13747.28	4	23303.26	3
150	9565.92	13238.52	3	22804.25	2
5	9571.50	35445.98	4	25874.50	5
8	9591.06	30554.28	2	20763.21	3
12	9503.86	16735.10	1	26338.93	2
3	9520.40				
3	9531.75	18037.64	1	27669.37	2
5	9638.20	31923.96	4	22285.77	4
100	9651.95	12787.40	2	22439.36	1
250	9659.96	9719.44	1	19379.40	2
15	9671.16	31119.02	2	21447.86	3
15	9675.71	31059.69	3	21584.00	4
7	9679.62	34563.99	3	24984.29	2
		34590.09	0	24910.38	1
10	9689.08	31551.60	2	21562.51	3
50	9710.98	8446.04	1	18156.97	2
40	9719.56	13747.28	4	23466.84	4
50	9723.63	18515.83	4	28039.45	3
15	9726.29	8446.04	1	18172.35	1
15	9729.80	18776.62	2	28506.41	2
10	9764.09				
5	9766.47	18776.62	2	28543.08	3
5	9767.86	35822.77	4	27054.96	4
3	9778.23	18510.93	3	28089.17	4
15	9782.17	21969.32	2	51751.48	1
5	9792.00	29874.97	1	20082.98	1
40	9816.02	12430.61	1	22246.64	0
15	9822.75	32108.49	3	22285.77	4
100	9844.90	7011.91	2	16856.80	2
5	9856.00	29874.97	1	20018.99	1
20	9858.00	8052.16	3	17910.17	3
10	9868.10	18510.93	3	28179.07	5
5	9914.01	17140.96	4	27054.96	4
30	9930.92	18037.64	1	27968.54	1
5	9935.78	32219.53	3	22285.77	4
5	9982.78	13238.52	3	23221.10	3
20	9991.50	17140.96	4	27132.44	5

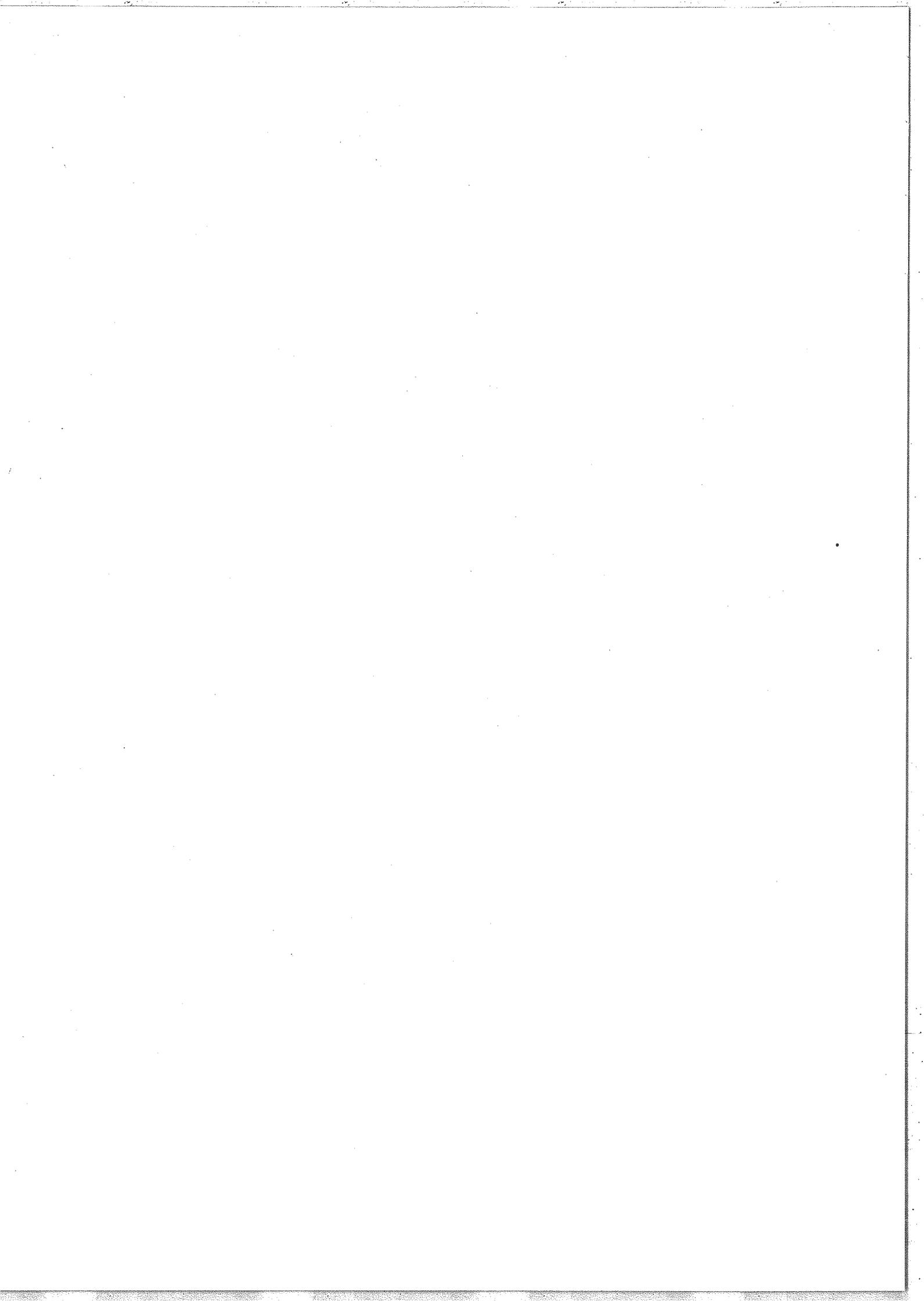
INT	NB ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J	
	8	10008.75	12430.61	1	25616.95	0
	8	10016.05	30354.28	2	20338.25	2
	20	10016.86	12787.40	2	22804.25	2
	10	10031.62	17023.34	3	27054.96	4
	8	10034.94	13238.32	3	23303.26	3
	50	10077.00	7490.52	1	17567.49	0
	5	10086.86	30169.82	1	20082.98	1
	3	10104.90	5052.16	3	18156.97	2
	40	10117.36	7679.94	2	17797.29	1
	20	10136.62	3494.63	3	13531.04	2
	20	10146.85	31119.02	2	20972.17	2
	5	10150.90	30169.82	1	20018.99	1
	4	10195.61	9183.80	2	19319.40	2
	15	10227.28	15515.83	4	28543.08	3
	30	10230.22	7679.94	2	17910.17	3
	10	10233.80	16991.48	0	27225.26	1
	30	10267.19	7679.94	2	17947.13	2
	3	10275.61	31247.79	1	20972.17	2
	3	10276.39				
	5	10292.04				
	20	10296.49	31039.69	3	20763.21	3
	60	10299.56	9719.44	1	20018.99	1
	2	10300.45				
	100	10306.78	7490.52	1	17797.29	1
	100	10336.11	7231.41	0	17567.49	0
	3	10341.28	13747.28	4	24088.54	3
	10	10352.28	38391.75	3	28039.45	3
	25	10363.55	9719.44	1	20082.98	1
	50	10369.71	17023.34	3	27393.04	2
	20	10372.44				
	100	10377.35	9960.90	3	20338.25	2
	5	10446.00	32108.49	3	21562.51	3
	60	10456.62	7490.52	1	17947.13	2
	200	10477.03	7679.94	2	18156.97	2
	60	10477.92	9719.44	1	20197.34	0
	20	10539.97	31923.96	4	21384.00	4
	60	10551.76	8052.16	3	18503.92	3
	300	10566.90	7231.41	0	17797.29	1
	500	10592.20	2568.19	1	13260.38	1
	15	10616.83	9719.44	1	20338.25	2
	150	10621.04	3010.00	2	13531.04	2
	20	10646.04	17023.34	3	27569.37	2
	25	10662.41	13747.28	4	24409.68	3
	100	10666.46	7490.52	1	18156.97	2
	10	10716.60	31688.66	1	20972.17	2

INT	Nb ONDES	NIV. PAIR	J	NIV. IMPAIR	J
3	10721.45	31059.59	3	20338.25	2
5	10725.58	18776.52	2	29502.18	2
10	10757.55	15991.48	0	27748.97	0
3	10771.58	32219.53	3	21447.86	3
50	10802.32	9950.90	3	20763.21	3
100	10807.78	13238.52	3	24046.10	2
200	10835.18	9183.80	2	20018.99	1
100	10843.40	9919.82	4	20763.21	3
50	10898.54	17140.96	4	28039.45	3
200	10899.21	9183.80	2	20082.98	1
100	10917.44	12787.40	2	23704.81	1
50	10923.99	7579.94	2	18503.92	3
50	10933.37	8446.04	1	19379.40	2
70	10935.24	7011.91	2	17947.13	2
300	10962.84	2568.19	1	13531.04	2
20	10974.78	9044.21	0	20018.99	1
300	11011.30	9950.90	3	20972.17	2
3	11038.10	17140.96	4	28179.07	5
50	11038.79	9044.21	0	20082.98	1
5	11050.38	31247.78	1	20197.34	0
30	11077.16	8052.16	3	19129.31	4
50	11097.85	12430.61	1	23528.45	0
5	11136.34	32108.49	3	20972.17	2
30	11145.06	7011.91	2	18156.97	2
20	11150.87	18515.85	4	29456.67	3
100	11153.14	9044.21	0	20197.34	0
300	11160.45	7011.91	2	18172.35	1
20	11171.38	13238.52	3	24409.68	3
30	11252.75	9719.44	1	20972.17	2
30	11258.73	12787.40	2	24046.10	2
40	11269.55	13238.52	3	24507.87	2
10	11274.22	12430.61	1	23704.81	1
200	11309.56	3494.53	3	14804.08	2
300	11327.24	8052.16	3	19379.40	2
100	11336.10	13747.28	4	25083.36	3
20	11402.15	17140.96	4	28543.08	3
350	11427.52	2568.19	1	14095.69	0
200	11464.19	9919.82	4	21384.00	4
80	11486.99	9950.90	3	21447.86	3
300	11524.99	3494.53	3	15019.51	3
150	11528.04	9919.82	4	21447.86	3
100	11572.95	8446.04	1	20018.99	1
150	11592.04	7011.91	2	18503.92	3
50	11636.97	8446.04	1	20082.98	1
300	11698.94	3010.00	2	14708.92	1

INT	Nb ONDES	NIV PAIR	J	NIV IMPAIR	J
150	11701.64	9960.90	3	21552.51	3
40	11702.31	3494.53	3	15196.83	2
20	11720.50	12787.40	2	24507.87	2
100	11742.68	9919.82	4	21662.51	3
20	11743.24	12430.61	1	24173.83	1
50	11751.31	8446.04	1	20197.34	0
20	11788.38	9183.80	2	20972.17	2
250	11794.10	3010.00	2	14804.08	2
50	11806.60	31923.96	4	20117.38	5
20	11846.06	10238.32	3	25083.36	3
5	11851.00	13238.32	3	25089.31	4
5	11851.21				
6	11852.18				
40	11930.40	31059.69	3	19129.31	4
250	11977.65	4121.57	4	16099.29	3
15	11979.95	13238.32	3	25218.27	2
250	12009.13	3494.53	3	15503.64	2
150	12009.52	3010.00	2	15019.51	3
150	12021.65	3010.00	2	15031.64	1
80	12040.75	2668.19	1	14708.92	1
200	12121.60	4121.57	4	16243.17	4
20	12135.92	2668.19	1	14804.08	2
50	12186.85	3010.00	2	15196.83	2
15	12196.94	12787.40	2	24984.29	2
8	12207.23	1053.16	2	13260.38	1
3	12222.70	30169.82	1	17947.13	2
20	12249.93	13747.28	4	25997.17	4
8	12264.08	9183.80	2	21447.86	3
10	12286.10	8052.16	3	20338.25	2
20	12325.75	17140.96	4	29466.67	3
40	12339.06	7679.94	2	20018.99	1
200	12363.46	2668.19	1	15031.64	1
50	12365.95	9919.82	4	22285.77	4
20	12403.06	7679.94	2	20082.98	1
180	12416.84	4121.57	4	16538.39	3
30	12478.72	9183.80	2	21662.51	3
180	12493.64	3010.00	2	15503.64	2



APPENDICE 2



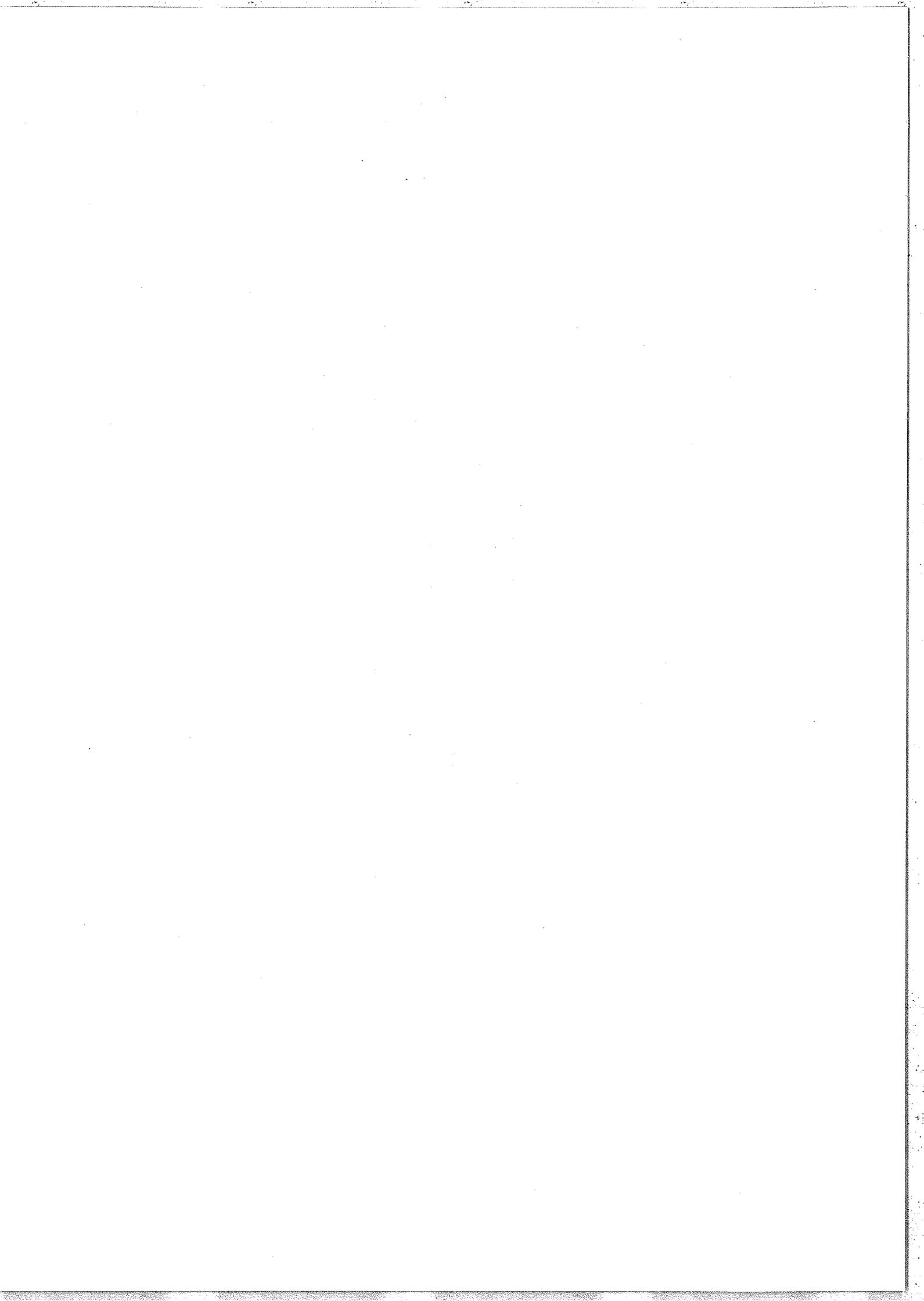
RAIES INFRAROUGES DU SCANDIUM

Toutes les raies du scandium enregistrées par Spectrométrie de Fourier entre 2995 et 15400 cm^{-1} sont données ici. La raie la plus intense (15136,81 cm^{-1} d'intensité égale à 999) est la seule raie observée du spectre de Sc II.

La précision avec laquelle ont été mesurés les nombres d'ondes des raies dans l'infrarouge nous a permis de réajuster la valeur des énergies des 149 niveaux pairs et des 105 niveaux impairs de Sc I actuellement connus. La tolérance admise sur les nombres d'ondes des raies classées $\Delta E (= \sigma_{\text{mesuré}} - \sigma_{\text{calculé}})$ a été de 0,080 cm^{-1} . Certaines raies peuvent être interprétées de deux manières différentes; les deux classifications sont données lorsque toutes deux sont également probables.

Dans le tableau qui suit, on indique dans l'ordre: l'intensité de la raie, dans une échelle linéaire de 1 à 999, son nombre d'ondes en cm^{-1} , la déviation ΔE , les niveaux pairs et impairs qui interviennent dans la transition avec leur nombre quantique J et leur interprétation .

Sur les 292 raies observées, 254 sont maintenant classées, ce qui représente une proportion de 87% . Parmi les raies non classées, deux seulement ont une intensité supérieure à 10; ce sont les raies: 14881,99 cm^{-1} d'intensité égale à 32 et 14888,78 cm^{-1} d'intensité égale à 40 .



INT	NB ONDES	ΔE	NIV PAIR	J	NOM	NIV IMPAIR	J	NOM
8	2995.010	.000	33798.640	2	D3 4F	36793.650	1	D2P 4D
2	3000.650	-.020	33753.530	1	D3 4F	36764.200	0	D2P 4D
12	3013.590	-.020	33845.590	3	D3 4F	36850.200	2	D2P 4D
14	3052.650	.000	33905.330	4	D3 4F	36959.030	3	D2P 4D
3	3112.410	-.030	33845.590	3	D3 4F	36959.030	3	D2P 4D
2	3204.650	.040	34450.000	2	D5S'4D	31275.390	3	D2P 4F
2	3207.050	.030	34422.830	1	D5S'4D	31215.610	2	D2P 4F
		-.050	46459.660	3		43252.560	2	D5P'2D
2	3272.640							
2	3295.050	-.010	40552.060	4	D5D'2G	45850.120	3	D2P 2F
2	3397.680	-.020	34557.190	3	D5S'4D	37954.890	2	D2P 4P
2	3428.490	-.010	34450.000	2	D5S'4D	37908.500	1	D2P 4P
3	3441.160	.000	37148.220	1	D3 2P	33707.060	2	D2P 2D
2	3454.950	.000	34422.830	1	D5S'4D	37877.780	0	D2P 4P
7	3635.170	-.020	26956.980	0	D2S 2S	30573.170	0	D5P 2P
3	3729.520	.010	47559.730	4		43850.120	3	D2P 2F
15	3759.710	.030	26956.980	0	D2S 2S	30705.660	1	D5P 2P
7	3775.110	.000	37054.510	4	D3 2G	33278.400	3	D2P 2F
40	3778.770	.000	17307.080	2	D2S 4P	21085.850	3	D5P 2F
2	3818.950	.030	36515.760	1	D3 4P	32696.840	2	D2P 4D
3	3821.290	.020	36572.770	2	D3 4P	32751.500	3	D2P 4D
2	3825.710	-.010	36977.510	3	D3 2G	33153.790	2	D2P 2F
2	3903.300	-.010	37054.510	4	D3 2G	33151.200	4	D2P 2G
2	3921.540	.010	36977.510	3	D3 2G	33055.980	3	D2P 2G
7	3937.040	.020	20719.860	1	D2S 2P	24656.880	1	D5P 2P
5	3975.370	.080	20651.430	0	D2S 2P	24656.720	0	D5P 2P
		-.080	20651.430	0	D2S 2P	24656.880	1	D5P 2P
45	4007.600	-.010	17025.140	1	D2S 2D	21032.750	2	D5P 2F
4	4019.970	-.020	17012.760	2	D2S 2D	21032.750	2	D5P 2F
2	4062.080							
85	4073.080	-.010	17012.760	2	D2S 2D	21085.850	3	D5P 2F
27	4114.880	-.010	11557.690	2	D2S 4F	15672.580	1	D5P 4F
55	4145.290	.000	11610.280	3	D2S 4F	15756.570	2	D5P 4F
		-.020	20719.860	1	D2S 2P	24866.170	1	D5P 2D
405	4152.600	.010	11519.990	1	D2S 4F	15672.580	1	D5P 4F
7	4184.780	.020	20651.430	0	D2S 2P	24866.170	1	D5P 2D
365	4198.900	.020	11557.690	2	D2S 4F	15756.570	2	D5P 4F
50	4204.380	.010	11677.380	4	D2S 4F	15881.750	3	D5P 4F
70	4236.600	.020	11519.990	1	D2S 4F	15756.570	2	D5P 4F
460	4271.460	-.010	11610.280	3	D2S 4F	15881.750	3	D5P 4F
13	4294.360	.010	20719.860	1	D2S 2P	25014.210	2	D5P 2D
		-.070	41950.970	2	D2S'4F	45255.400	2	D2P'4F
85	4324.090	.030	11557.690	2	D2S 4F	15881.750	3	D5P 4F
510	4349.230	-.010	11677.380	4	D2S 4F	16026.620	4	D5P 4F
4	4405.450	-.010	35745.620	2	D5S'2D	40151.080	3	D5P'2F
4	4411.580							
250	4412.500	.030	11610.280	3	D2S 4F	16022.730	2	D5P 2D
60	4415.350	.010	11610.280	3	D2S 4F	16026.620	4	D5P 4F

INT	NB ONDES	AE	NIV PAIR	J	NOM	NIV IMPAIR	J	NOM
3	4433.090	-.050	35571.040	1	DSS'2D	40104.190	2	JSP'2F
95	4464.110	-.020	11557.590	2	D2S 4F	15021.820	1	DSP 4D
12	4465.040	.000	11557.590	2	D2S 4F	15022.730	2	DSP 2D
710	4489.780	.000	11519.990	1	D2S 4F	15009.770	0	DSP 4D
90	4501.820	-.010	11519.990	1	D2S 4F	15021.820	1	DSP 4D
990	4530.750	-.050	11510.280	3	D2S 4F	15141.050	2	DSP 4D
995	4533.480	.010	11577.380	4	D2S 4F	15210.850	3	DSP 4D
305	4539.210	.000	11557.590	2	D2S 4F	15095.900	1	DSP 2D
190	4575.930	.020	11519.990	1	D2S 4F	15096.900	1	DSP 2D
9	4578.790	-.010	20719.850	1	D2S 2P	15141.050	2	DSP 4D
305	4583.380	.010	11557.590	2	D2S 4F	15141.050	2	DSP 4D
19	4584.550	.020	20551.430	0	D2S 2P	15096.900	1	DSP 2D
105	4600.500	.030	11510.280	3	D2S 4F	15210.850	3	DSP 4D
4	4602.880	.010	33906.380	4	D3 4F	29303.510	5	D2P 4G
2	4605.680	.000	35745.620	2	DSS'2D	40351.300	2	DSP'2D
16	4621.070	.000	11519.990	1	D2S 4F	15141.050	2	DSP 4D
6	4622.940	-.020	20719.850	1	D2S 2P	15096.900	1	DSP 2D
2	4627.040	-.040	37750.870	1	DSS'2D	33153.790	2	D2P 2F
7	4653.150	.000	11557.590	2	D2S 4F	15210.850	3	DSP 4D
		-.040	41445.850	0	DSD'4P	35793.550	1	D2P 4D
3	4656.750	.010	33846.590	3	D3 4F	29189.840	4	D2P 4G
18	4659.630	.020	20551.430	0	D2S 2P	15021.820	1	DSP 4D
2	4675.320	.020	35571.040	1	DSS'2D	40347.340	1	DSP'2D
50	4697.070	-.050	20719.850	1	D2S 2P	15022.730	2	DSP 2D
3	4702.490	.030	33798.640	2	D3 4F	29095.180	3	D2P 4G
2	4740.700	-.010	33753.530	1	D3 4F	29022.520	2	D2P 4G
1	4823.680	.010	35571.040	1	DSS'2D	40499.710	0	DSP'2P
1	4831.980	.050	36330.590	2	D3 2D	41152.520	2	D2P 2D
1	4875.780	-.010	36275.630	1	D3 2D	41153.420	1	D2P 2D
5	4963.250	-.050	20719.850	1	D2S 2P	15755.570	2	DSP 4F
4	5003.850	.000	20551.430	0	D2S 2P	15672.580	1	DSP 4F
2	5035.410							
3	5035.920	-.040	35745.620	2	DSS'2D	30705.550	1	DSP 2P
2	5047.260	-.020	20719.850	1	D2S 2P	15672.580	1	DSP 4F
3	5097.830	-.040	35571.040	1	DSS'2D	30573.170	0	DSP 2P
3	5123.240	.040	37855.610	2	DSS'2D	42978.510	3	DSP'2F
2	5157.910	.020	36330.590	2	D3 2D	31172.700	1	D2P 4F
		-.010	37750.870	1	DSS'2D	42938.790	2	DSP'2F
40	5344.950	-.020	20259.550	3	D2S 2G	25584.540	2	DSP 2F
3	5389.560	-.020	37750.870	1	DSS'2D	43170.450	1	DSP'2D
4	5395.950	.000	37855.610	2	DSS'2D	43252.550	2	DSP'2D
6	5415.850	-.050	35745.620	2	DSS'2D	41152.520	2	D2P 2D
1	5468.710	-.010	42198.840	3	DSD'2F	35730.120	3	D2P 2F
4	5482.380	.000	35571.040	1	DSS'2D	41153.420	1	D2P 2D
1	5483.210	-.050	42149.560	2	DSD'2F	35565.420	2	D2P 2F
2	5484.970	-.050	20259.550	3	D2S 2G	25724.580	3	DSP 2F
26	5487.780	-.040	20255.850	4	D2S 2G	25724.580	3	DSP 2F
2	5509.520	.040	34430.000	2	DSS'4D	39989.580	2	DSP'4F
2	5525.940	.040	43435.400	1	DSD'2P	37908.500	1	D2P 4P

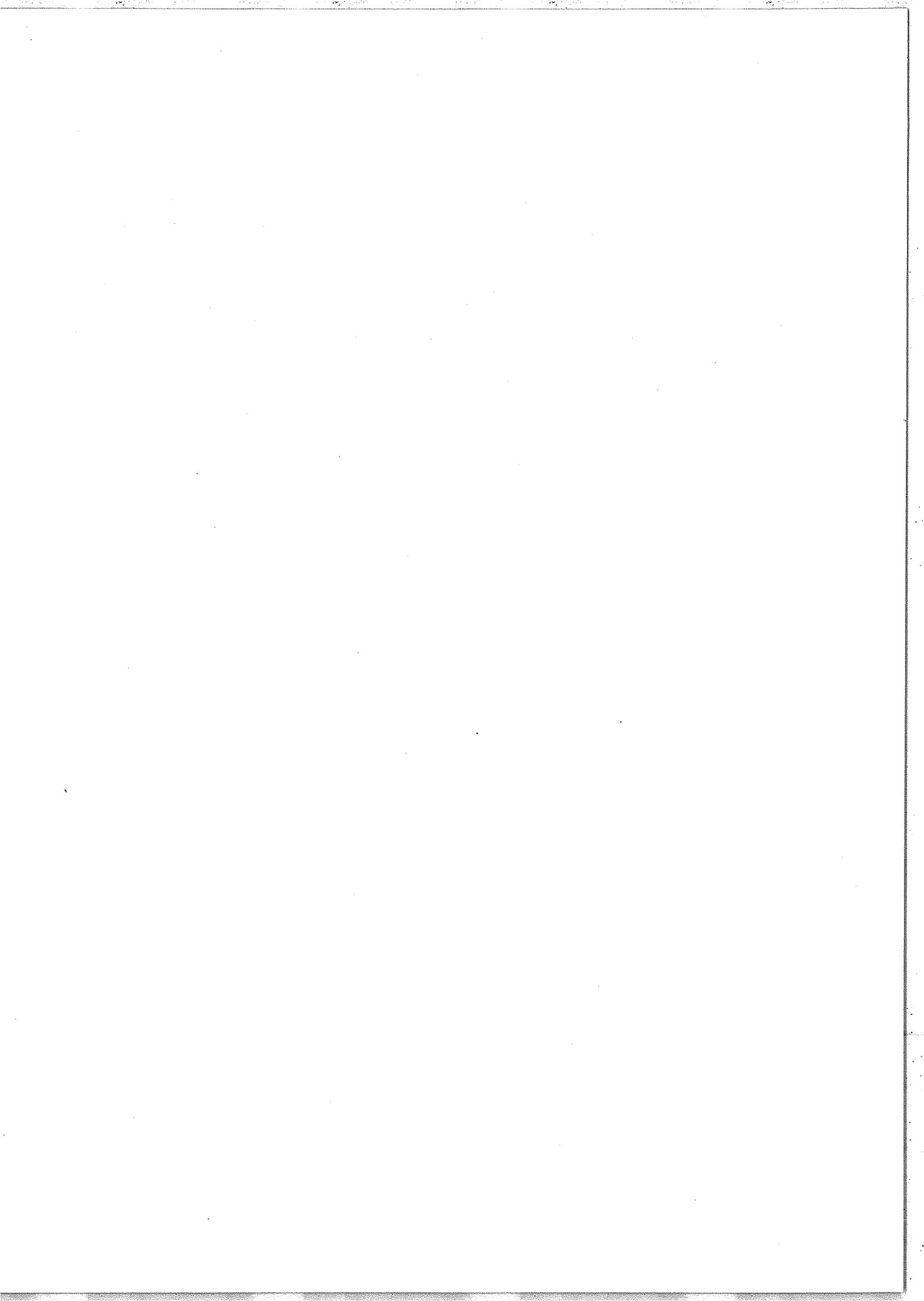
INT.	NB ONDES	ΔE	NIV PAIR	J NOM	NIV IMPAIR	J NO4
2	5525.940	.020	34422.830	1 DSS'40	39949.750	1 DSP'4F
1	5529.000					
3	5535.700					
3	5537.080	.060	34507.190	3 DSS'40	40104.190	2 DSP'2F
2	5539.350					
4	5559.490	-.010	34390.250	0 DSS'40	39949.750	1 DSP'4F
2	5560.920	-.020	34507.190	3 DSS'40	40128.130	2 DSP'4D
7	5565.770	.020	34422.830	1 DSS'40	39989.080	2 DSP'4F
11	5568.720	.000	34450.000	2 DSS'40	40048.720	3 DSP'4F
15	5578.590	-.020	34507.190	3 DSS'40	40145.900	4 DSP'4F
3	5583.900	.010	34507.190	3 DSS'40	40151.080	3 DSP'2F
3	5593.490	.000	34450.000	2 DSS'40	40073.490	1 DSP'4D
2	5621.780	-.020	34422.830	1 DSS'40	40044.630	0 DSP'4D
3	5624.000	.070	36300.590	2 D3 2D	30706.660	1 DSP 2P
15	5643.590	.000	34507.190	3 DSS'40	40210.680	3 DSP'4D
7	5648.110	.020	45752.230	3 D2D'46	40104.190	2 DSP'2F
		-.020	34450.000	2 DSS'40	40128.130	2 DSP'4D
5	5650.640	-.020	34422.830	1 DSS'40	40073.490	1 DSP'4D
2	5654.360	-.020	34390.250	0 DSS'40	40044.630	0 DSP'4D
1	5671.070	-.010	34450.000	2 DSS'40	40151.080	3 DSP'2F
2	5683.220	-.020	34390.250	0 DSS'40	40073.490	1 DSP'4D
2	5703.460	.000	36276.630	1 D3 2D	30573.170	0 DSP 2P
3	5705.250	-.020	34422.830	1 DSS'40	40128.130	2 DSP'4D
2	5730.840	-.040	34450.000	2 DSS'40	40210.680	3 DSP'4D
2	5755.400	.020	45804.100	4 D2D'46	40048.720	3 DSP'4F
4	5807.930	-.030	38959.160	3 DSD'2F	33151.200	4 D2P 2G
3	5815.650	-.020	38871.650	2 DSD'2F	33055.980	3 D2P 2G
1	5969.380					
2	5978.050	-.010	45927.810	0 D2D'40	39949.750	1 DSP'4F
2	5983.840	-.080	42917.830	2 D3 2D	36933.910	1 D2P 2D
1	5990.820	-.010	15041.920	3 D2S 2F	21032.750	2 DSP 2F
1	6004.340					
1	6012.900	-.010	39154.110	4 D3 2H	33151.200	4 D2P 2G
6	6043.940	.010	15041.920	3 D2S 2F	21085.850	3 DSP 2F
1	6064.960					
27	6074.130	.000	39225.330	5 D3 2H	33151.200	4 D2P 2G
1	6078.420					
1	6078.950					
1	6081.480					
1	6093.100					
3	6105.660	-.020	14926.070	2 D2S 2F	21032.750	2 DSP 2F
20	6108.140	.010	39154.110	4 D3 2H	33055.980	3 D2P 2G
10	6148.230	.000	34507.190	3 DSS'40	40715.420	2 DSP'4P
2	6159.760	-.020	14926.070	2 D2S 2F	21085.850	3 DSP 2F
5	6164.640	.000	34450.000	2 DSS'40	40644.640	1 DSP'4P
2	6172.450	.000	34422.830	1 DSS'40	40595.230	0 DSP'4P
2	6205.020	-.010	34390.250	0 DSS'40	40595.230	0 DSP'4P
2	6221.800	-.010	34422.830	1 DSS'40	40644.640	1 DSP'4P
2	6235.420	.030	40252.160	1 DSD'4S	45517.550	1 D2P'4D
		.000	34450.000	2 DSS'40	40715.420	2 DSP'4P

ENT	NB UNDES	ΔE	NIV PAIR	J NOM	NIV IMPAIR	J NOM
1	6324.550	-.000	37730.870	1 DSS'2D	44105.450	0 D2P 2P
2	6333.560	-.020	37855.610	2 DSS'2D	44189.290	1 D2P 2P
2	6618.920	-.040	43658.530	2 S2D'2D	37039.570	2 D2P 2D
1	6643.250	.000	36350.590	2 D3 2D	42978.810	3 DSP'2F
1	6663.220	-.000	43557.160	1 S2D'2D	36933.910	1 D2P 2D
1	6905.650					
1	6922.000	.000	36350.590	2 D3 2D	43252.550	2 DSP'2D
1	6924.500					
1	6957.950	-.000	11557.690	2 D2S 4F	18515.690	1 DSP 4P
1	6961.110	-.020	11610.280	3 D2S 4F	18571.410	2 DSP 4P
1	7018.410					
2	7034.750	-.040	35745.620	2 DSS'2D	42780.410	1 DSP'2P
1	7143.400	-.000	35671.040	1 DSS'2D	42819.490	0 DSP'2P
3	7148.950	.000	37855.610	2 DSS'2D	30705.660	1 DSP 2P
1	7191.030	.000	11519.990	1 D2S 4F	18711.020	0 S2P 2P
2	7207.700	.000	37730.870	1 DSS'2D	30573.170	0 DSP 2P
2	7264.750	.000	40413.550	3 DSD'2G	33153.790	2 D2P 2F
3	7283.550	.000	40552.060	4 DSD'2G	33278.400	3 D2P 2F
5	7349.760	-.020	17307.080	2 D2S 4P	24655.880	1 DSP 2P
2	7362.590	.020	40413.550	3 DSD'2G	33055.980	3 D2P 2G
1	7401.500	-.000	17255.070	1 D2S 4P	24655.720	0 DSP 2P
2	7410.950	.000	40552.060	4 DSD'2G	33151.200	4 D2P 2G
50	7531.580	.000	17025.140	1 D2S 2D	24655.720	0 DSP 2P
80	7644.100	-.020	17012.760	2 D2S 2D	24655.880	1 DSP 2P
6	7674.560	-.020	40825.780	3 D3 2F	33151.200	4 D2P 2G
4	7746.780	.000	40802.760	2 D3 2F	33055.980	3 D2P 2G
13	8081.250	-.010	26956.980	0 D2S 2S	18855.740	1 S2P 2P
1	8114.470	-.000	35745.620	2 DSS'2D	43860.120	3 D2P 2F
1	8159.070	-.010	35671.040	1 DSS'2D	43830.120	2 D2P 2F
13	8225.970	.010	26956.980	0 D2S 2S	18711.020	0 S2P 2P
1	8417.610	.010	17307.080	2 D2S 4P	25724.680	3 DSP 2F
2	8421.290	.000	26956.980	0 D2S 2S	18515.690	1 DSP 4P
1	8432.920	.000	26956.980	0 D2S 2S	18504.050	0 DSP 4P
1	8474.340					
1	8491.760	-.020	42198.840	3 DSD'2F	33707.050	2 D2P 2D
1	8534.770	-.010	42149.660	2 DSD'2F	33614.880	1 D2P 2D
6	8559.540	.040	17025.140	1 D2S 2D	25584.540	2 DSP 2F
1	8625.210					
8	8711.900	-.020	17012.760	2 D2S 2D	25724.680	3 DSP 2F
4	8920.430	-.010	42198.840	3 DSD'2F	33278.400	3 D2P 2F
3	8995.850	-.010	42149.660	2 DSD'2F	33153.790	2 D2P 2F
1	9032.450					
3	9047.640	.000	42198.840	3 DSD'2F	33151.200	4 D2P 2G
2	9064.150					
2	9095.690	.010	42149.660	2 DSD'2F	33055.980	3 D2P 2G
1	9158.300					
1	9264.100	.020	42015.580	3 D2S'4F	32751.500	3 D2P 4D
		-.000	41950.970	2 D2S'4F	32696.840	2 D2P 4D
1	9284.520	.000	41921.890	1 D2S'4F	32637.400	0 D2P 4D

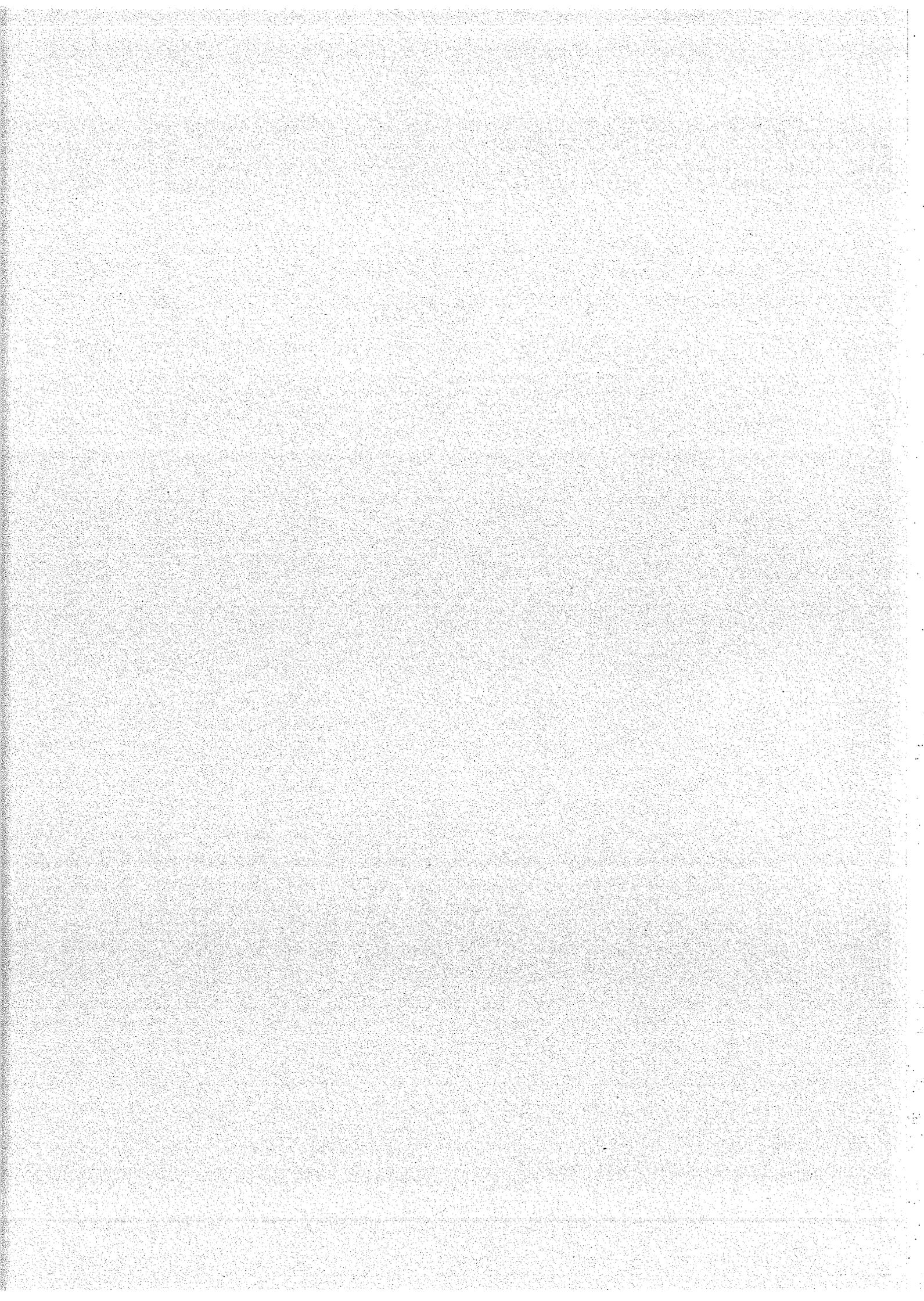
INT	NB ONDES	ΔE	NIV PAIR	J NOM	NIV IMPAIR	J NOM
2	9301.550	-.020	41950.970	2 D2S'4F	32659.300	1 D2P 4D
3	9318.740	.000	42015.580	3 D2S'4F	32695.340	2 D2P 4D
1	9320.050	.020	40570.870	4 DSD'4F	31350.340	4 D2P 4F
1	9328.540	-.021	40503.950	3 DSD'4F	31275.390	3 D2P 4F
3	9333.640	-.040	42055.180	4 D2S'4F	32751.500	3 D2P 4D
1	9339.150	-.020	40554.990	2 DSD'4F	31215.510	2 D2P 4F
2	9357.150	-.070	40053.830	1 DSD'2P	30705.550	1 DSP 2P
1	9497.120	-.010	40070.300	0 DSD'2P	30573.170	0 DSP 2P
1	9845.920					
2	9940.110	.010	14926.070	2 D2S 2F	24865.170	1 DSP 2D
2	9972.270	-.020	15041.920	3 D2S 2F	25014.210	2 DSP 2D
1	10021.000	.050	35745.520	2 DSS'2D	25724.580	3 DSP 2F
1	10050.520					
1	10085.440	.040	35571.040	1 DSS'2D	25584.540	2 DSP 2F
1	10224.220					
1	10284.650					
1	10288.100					
3	10558.600	.050	14926.070	2 D2S 2F	25584.540	2 DSP 2F
3	10582.800	.040	15041.920	3 D2S 2F	25724.580	3 DSP 2F
12	11315.350	-.020	36350.590	2 D3 2D	25014.210	2 DSP 2D
14	11329.800	-.050	37054.510	4 D3 2G	25724.580	3 DSP 2F
5	11367.300	-.050	40570.870	4 DSD'4F	29303.510	5 D2P 4G
14	11392.850	-.010	36977.510	3 D3 2G	25584.540	2 DSP 2F
		-.080	44050.340	0 P2D 4P	32637.400	0 D2P 4D
14	11410.420	.010	44107.250	1 P2D 4P	32695.840	2 D2P 4D
		-.040	36275.630	1 D3 2D	24865.170	1 DSP 2D
7	11414.070	-.040	40503.950	3 DSD'4F	29189.840	4 D2P 4G
		-.070	48373.170	2 4P	35959.030	3 D2P 4D
7	11453.770	-.041	40554.990	2 DSD'4F	29095.180	3 D2P 4G
3	11498.400	-.050	40521.270	1 DSD'4F	29022.820	2 D2P 4G
6	11573.650	-.050	36350.590	2 D3 2D	24656.580	1 DSP 2P
14	12130.930	.000	37855.510	2 DSS'2D	25724.580	3 DSP 2F
2	12134.000	-.010	37148.220	1 D3 2P	25014.210	2 DSP 2D
12	12195.240	.010	37750.870	1 DSS'2D	25584.540	2 DSP 2F
8	12428.470					
5	12428.900	-.050	37055.840	0 D3 2P	24656.580	1 DSP 2P
4	12705.090					
7	12781.550	-.020	42055.180	4 D2S'4F	29303.510	5 D2P 4G
28	12815.300	-.020	20259.650	3 D2S 2G	33055.980	3 D2P 2G
6	12825.670	-.070	42015.580	3 D2S'4F	29189.840	4 D2P 4G
17	12841.400	.000	37855.510	2 DSS'2D	25014.210	2 DSP 2D
6	12854.720	-.071	41950.970	2 D2S'4F	29095.180	3 D2P 4G
3	12895.000	-.020	20719.850	1 D2S 2P	33514.580	1 D2P 2D
30	12914.210	.050	20259.650	3 D2S 2G	33153.790	2 D2P 2F
24	12914.410	.070	20255.850	4 D2S 2G	33151.200	4 D2P 2G
29	12933.450	.010	20551.430	0 D2S 2P	33514.580	1 D2P 2D
45	12987.220	.020	20719.850	1 D2S 2P	33707.050	2 D2P 2D
7	13041.570	.050	20256.850	4 D2S 2G	33278.400	3 D2P 2F
9	13124.150	.000	37750.870	1 DSS'2D	24656.720	0 DSP 2P

INT	NB ONDES	ΔE	NIV PAIR	J	NOM	NIV IMPAIR	J	NOM
18	13198.710	-.020	37855.610	2	DSS'20	24656.880	1	JSP 2P
7	13217.910							
8	13234.460	-.021	38959.160	3	DSD'2F	25724.680	3	DSP 2F
8	13267.080	.070	38871.650	2	DSD'2F	25584.640	2	DSP 2F
7	13291.140	-.050	46042.690	3	D2D'4D	32751.500	3	D2P 4D
7	13550.510	.000	44823.210	1	P2D 4F	31172.700	1	D2P 4F
4	13693.720	-.020	44909.550	2	P2D 4F	31215.810	2	D2P 4F
7	13740.970	-.071	45016.430	3	P2D 4F	31275.390	3	D2P 4F
14	13774.900	.010	45125.730	4	P2D 4F	31350.840	4	D2P 4F
27	13944.920	-.030	38959.150	3	DSD'2F	25014.210	2	DSP 2D
19	14005.470	-.010	38871.650	2	DSD'2F	24866.170	1	DSP 2D
4	14026.960	.010	11557.690	2	D2S 4F	25584.640	2	DSP 2F
5	14074.830							
9	14085.120							
6	14260.990							
8	14311.320	-.010	47559.730	4	2G	33278.400	3	D2P 2F
11	14350.430	.000	47514.220	3	2G	33153.790	2	D2P 2F
6	14383.620							
4	14386.350	.020	45757.170	3	P2D 4D	31350.840	4	D2P 4F
6	14438.530	.000	47559.730	4	2G	33151.200	4	D2P 2G
27	14520.100	.020	45370.920	5	D2D'4G	31350.840	4	D2P 4F
26	14528.710	.000	45304.100	4	D2D'4G	31275.390	3	D2P 4F
18	14535.430	-.040	45752.280	3	D2D'4G	31215.810	2	D2P 4F
13	14543.020	-.070	45715.790	2	D2D'4G	31172.700	1	D2P 4F
340	14625.510	.020	20719.850	1	D2S 2P	35346.350	0	D2P 2S
355	14638.290	.000	35571.040	1	DSS'2D	21032.750	2	DSP 2F
485	14659.810	.040	35745.620	2	DSS'2D	21085.850	3	DSP 2F
345	14664.920	.000	20531.430	0	D2S 2P	35346.350	0	D2P 2S
17	14691.850	.010	46042.690	3	D2D'4D	31350.840	4	D2P 4F
14	14693.870	.000	40418.550	3	DSD'2G	25724.680	3	DSP 2F
10	14702.650	-.050	46053.540	5	DSD'4G	31350.840	4	D2P 4F
7	14707.740							
8	14712.940	.070	35745.620	2	DSS'2D	21032.750	2	DSP 2F
5	14713.500	-.041	45938.930	4	DSD'4G	31275.390	3	D2P 4F
6	14715.340	-.010	45931.160	3	DSD'4G	31215.810	2	D2P 4F
4	14767.350	.050	46042.690	3	D2D'4D	31275.390	3	D2P 4F
		-.070	45953.230	2	D2D'4D	31215.810	2	D2P 4F
5	14768.850							
6	14803.250	-.070	45514.980	0	DSD'2S	30706.650	1	DSP 2P
360	14833.920	.010	40418.550	3	DSD'2G	25584.640	2	DSP 2F
465	14837.370	-.010	40552.060	4	DSD'2G	25724.680	3	DSP 2F
11	14838.890	-.050	47555.780	1	4P	32696.840	2	D2P 4D
7	14851.320	.000	47438.720	0	4P	32637.400	0	D2P 4D
18	14853.050	-.050	47504.590	2	4P	32751.500	3	D2P 4D
6	14875.400	-.080	47555.780	1	4P	32659.300	1	D2P 4D
32	14881.990							
40	14888.780							
7	14907.710	-.040	47504.590	2	4P	32696.840	2	D2P 4D
8	15049.650	-.010	40053.880	1	DSD'2P	25014.210	2	DSP 2D
21	15101.050	-.020	40825.780	3	D3 2F	25724.680	3	DSP 2F

INT.	NB ONDES	ΔE	NIV. PAIR	J	NOM	NIV. IMPAIR	J	NOM
999	15135.910	Sc II						
10	15197.750	.050	40053.880	1	DSD'2P	24865.170	1	DSP 2D
7	15204.120	-.010	40070.300	0	DSD'2P	24865.170	1	DSP 2D
7	15213.120	.000	40802.750	2	D3 2F	25584.640	2	DSP 2F
50	15243.870	.020	45459.650	3	2F	31215.810	2	D2P 4F
		-.010	36275.630	1	D3 2D	21032.750	2	DSP 2F
55	15244.710	-.030	36350.590	2	D3 2D	21085.850	3	DSP 2F
4	15267.910	-.040	40252.150	1	DSD'4S	25014.210	2	DSP 2D
40	15320.150	.050	40354.310	2	DSD'2D	25014.210	2	DSP 2D
9	15391.340	-.010	40257.520	1	DSD'2D	24865.170	1	DSP 2D



ANNEXE I



ENERGY LEVELS AND HYPERFINE STRUCTURES IN THE $(5d + 6s)^3$ CONFIGURATIONS OF La I

Z. BEN AHMED, C. BAUCHE-ARNOULT and J.-F. WYART

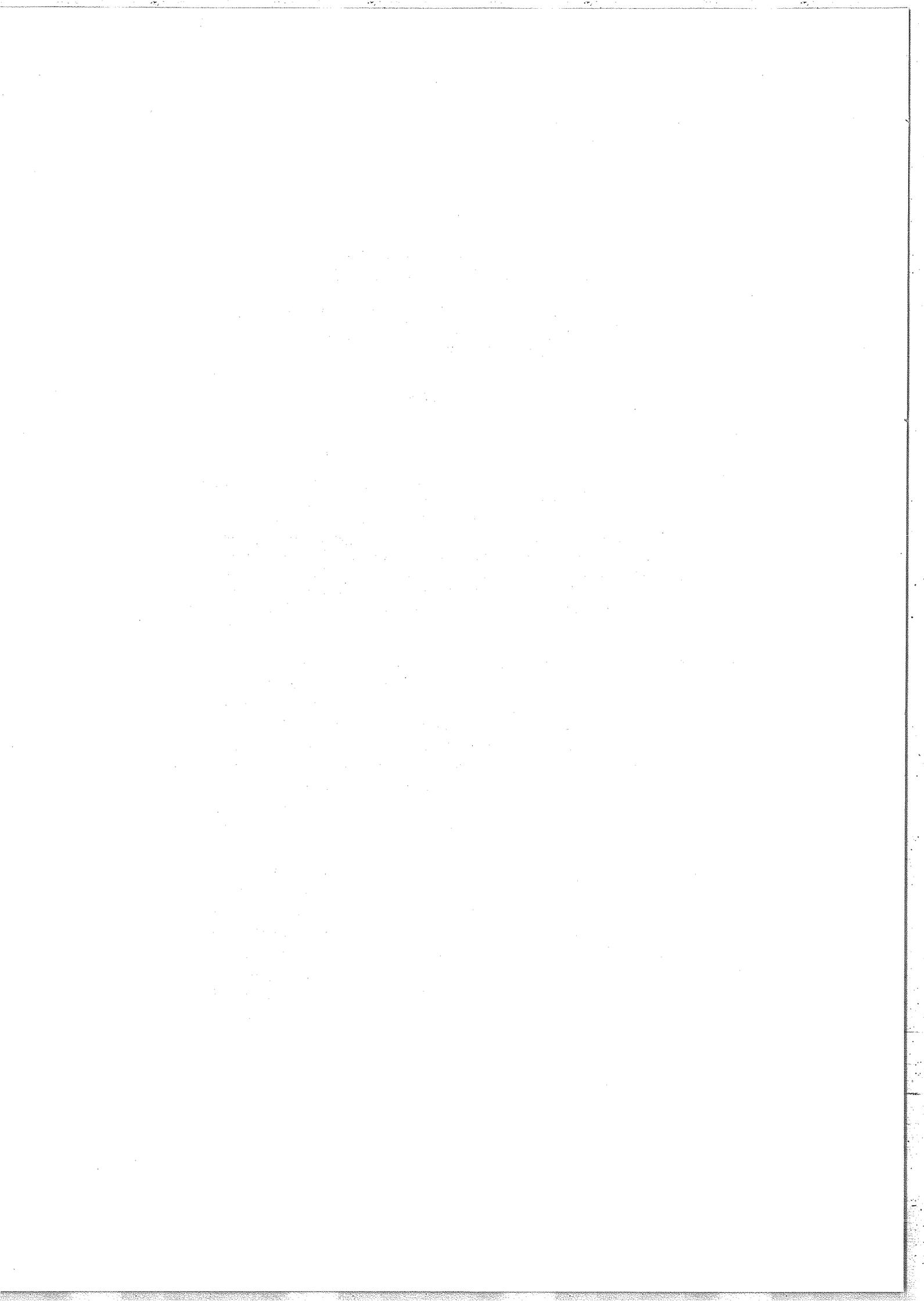
*Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S.II, Bât. 505,
91405-ORSAY, France*

Received 2 May 1974

Synopsis

The near-infrared region of the lanthanum spectra was recorded, between 3500 and $14\,500\text{ cm}^{-1}$, using a Fourier transform spectrometer. We report here the results concerning the classification of the even configurations $(5d + 6s)^3$ of the first spectrum. 35 out of the 37 existing levels are now known. We performed the theoretical interpretation of the energies and Landé factors and we used the intermediate-coupling eigenfunctions to compute the angular part of the hyperfine interactions. From our measurements and earlier experimental results, the magnetic hyperfine constants of 29 even levels are known; we discuss the values of the radial hfs parameters that we deduced.

1. *Introduction.* The lowest even configurations of lanthanum are $5d6s^2$, $5d^2 6s$ and $5d^3$. In 1932 Russell and Meggers¹) determined all the levels of $5d6s^2$ and $5d^2 6s$, except $5d^2 6s^2 S_{1/2}$. In 1967 Stein²) found 4 levels of $5d^3$ and made the first theoretical calculation of the energy levels of these three configurations. As the number of parameters was bigger than the number of known levels, he had to make some approximations in order to reduce the number of free parameters. He gave the same value to analogous electrostatic parameters belonging to $5d^3$ and $5d^2 6s$ and also to the configuration-interaction parameters between pairs of configurations. Furthermore he assumed a linear progression of the three spin-orbit parameters ζ , ζ' and ζ'' . Another theoretical study of these configurations was achieved by Wilson³) in order to assist in the analysis of the hyperfine structure of ^{139}La ($I = \frac{7}{2}$) studied by Childs and Goodman⁴). He first adopted constraints similar to those used by Stein, except for the spin-orbit parameters, which were free. The results are very close to those of Stein. He also made another calculation where some pairs of parameters were forced to retain their Hartree-Fock (HF) ratios. The mean deviation between calculated and observed levels were nearly the same as in the



preceding calculation but the predictions for the unknown levels were quite different. The reason why the levels of $5d^3$ are difficult to determine is that most of the lines connecting the configuration $5d^3$ to the odd configurations, for example $5d^2 6p$ or $5d6s6p$, are in the infrared region. Without these lines Stein and Wilson could not go further in their investigations.

The spectrum of lanthanum was recently recorded by Vergès, between 3500 and 14 500 cm^{-1} , by means of the Fourier transform method. Moreover, Wilson kindly communicated to us his unpublished list of odd levels. This allowed us to improve the classification by finding nearly all the missing levels of $(5d + 6s)^3$ (only the upper 2D term of $5d^3$ is not yet known).

The theoretical interpretation of the energy levels was completed and, as many hyperfine splittings of lines were recorded with the Fourier transform spectrometer, a theoretical study of the hyperfine structures was also achieved.

2. *The energy levels.* 2.1. *The experimental results.* The Fourier transform spectrometer has been described by Connes *et al.*⁵). The source is an electrodeless discharge tube. Three spectra of lanthanum were recorded: (I) between 3500 and 11 000 cm^{-1} with an instrumental limit of resolution of about 18 mK (1 mK = 10^{-3} cm^{-1}) and a path difference of about 27.3 cm; (II) between 8000 and 12 500 cm^{-1} with an instrumental limit of resolution of about 10 mK and a path difference of about 47.8 cm; (III) between 7500 and 14 500 cm^{-1} with an instrumental limit of resolution of about 21 mK and a path difference of about 23.7 cm. On these recordings, more than 180 lines were not classified.

First the 4P levels of $5d^3$ were found. As they appeared to lie 400 cm^{-1} lower than the prediction of Stein²) and 90 cm^{-1} lower than the second set of calculations published by Wilson³), we introduced these data in a new calculation of the energy levels that we performed. Furthermore, we used two more parameters: α and β , Trees' second-order parameters. The improvement of the predictions was then sufficient to allow us to find 2G and 2H .

Finally, we have completed the study of the entire $5d^2 6s$ configuration by finding the $^2S_{1/2}$ level at 16 991 cm^{-1} , more than 1150 cm^{-1} lower than the value computed by Stein²) and Wilson³). In $5d^3$ the 2F , 2D and 2P levels were also determined.

Thus we have found 13 of the 15 missing levels of $(5d + 6s)^3$ configurations: only the upper 2D term of $5d^3$ remains unknown. As regards the Zeeman effect, we have analysed the patterns of a number of lines on a new set of spectrograms recorded in the visible region, by Fred and Camus,

with the Paschen–Runge spectrograph at Argonne National Laboratory. The source was also an electrodeless lamp. We measured the Landé factors of a number of levels and these values are given in the sixth column of table II. This study is still in progress.

2.2. Theoretical interpretation of the energy levels. The study of the energy levels of $(5d + 6s)^3$ is particularly interesting because we know nearly all the levels (35 out of 37) and furthermore we are in a situation where we can take into account the main part of the configuration–interaction effects. Indeed these three configurations are relatively well isolated: the levels of the perturbing even configurations, such as $5d6s7s$ or $5d^2 7s$, are expected to lie much higher⁶). The $4f6s6p$ configuration which appears around $28\,000\text{ cm}^{-1}$ cannot interact with $5d^3$. So we consider $5d^3$, $5d^2 6s$ and $5d6s^2$ as a whole and treat them together.

The list of the parameters is given in table I. E_{av} is the energy of the centre of gravity of $5d^3$, S and S' the heights of $5d^2 6s$ and $5d6s^2$, respectively. B, B', C, C' are the combinations of the Slater parameters of d^n defined by Racah⁷), where B, C belong to $5d^3$ and B', C' belong to the core $5d^2$ of $5d^2 6s$. $G_2(d,s) = \frac{1}{5} R^2(5d6s, 6s5d)$ is the internal exchange parameter of $5d^2 6s$. $\zeta_d, \zeta'_d, \zeta''_d$ are the spin–orbit parameters of the three configurations. α, α' and β, β' are the Trees second-order parameters. $G'_2(d,s)$ is defined in a similar manner to $G_2(d,s)$ but is a parameter of configuration interaction between $5d^3$ and $5d6s^2$. Finally H and $H' = \frac{1}{35} R^2(5d5d, 5d6s)$ are the configuration interaction parameters between the pairs of configurations $(5d^3, 5d^2 6s)$ and $(5d^2 6s, 5d6s^2)$, respectively.

These 18 parameters were introduced in our calculations. We diagonalized the energy matrices and tried to improve the agreement with the experimental values of the energies by the least-squares fit method⁸).

TABLE I

Radial parameters of $(d + s)^3$ in La I (in cm^{-1})					
E_{av}	$5d^3$	$16\,886 \pm 30$	α	$5d^3$] 19.3 ± 2.9
S	$5d^2 6s - 5d^3$	$-8\,159 \pm 42$	α'	$5d^2 6s$	
S'	$5d6s^2 - 5d^3$	$-14\,350 \pm 115$	β	$5d^3$	
B	$5d^3$	253 ± 2	β'	$5d^2 6s$] -137 ± 49
B'	$5d^2 6s$	290 ± 4	$G'_2(d,s)$	$5d^3 - 5d6s^2$	
C	$5d^3$	709 ± 17	H	$5d^3 - 5d^2 6s$	282 ± 3
C'	$5d^2 6s$	906 ± 39	H'	$5d^2 6s - 5d6s^2$	299 ± 12
$G_2(d,s)$	$5d^2 6s$	$1\,555 \pm 17$			
ζ_d	$5d^3$	382 ± 14	$\langle \Delta E \rangle = 53.5\text{ cm}^{-1}$		
ζ'_d	$5d^2 6s$	426 ± 13			
ζ''_d	$5d6s^2$	479			fixed

The values of some parameters cannot be obtained directly from the experimental data: there are only 2 levels in the $5d6s^2$ configuration and therefore only two parameters belonging to this configuration can be determined by the least-squares fit method. Thus ζ_d'' was fixed to a value such that $\zeta_d''/\zeta_d' = \zeta_d'/\zeta_d$. In the same way, there are only 7 terms in $5d^2 6s$ and we have chosen to fix α' and β' to the value of α and β in $5d^3$.

Concerning the interaction parameters, we could fix either G_2' or H' . We performed two calculations with G_2'/G_2 and H'/H equal to the Hartree-Fock ratio³⁾ successively. It appeared that the former was much better, regarding the rms errors. Furthermore G' depends, to a large extent, on the unknown 2D term of $5d^3$ so that it looks more reasonable to fix its value. The ratio of the free parameters H' and H then takes the value 1.06 which is satisfactory.

The rms deviation between experimental and calculated energy values that we got with these parameters is

$$\langle \overline{\Delta E} \rangle = \left(\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}})^2 / (N - P) \right)^{1/2} = 53.5 \text{ cm}^{-1} .$$

(N is the number of known energy levels and P the number of free parameters.) This deviation represents 0.22% of the studied energy range.

During this study we noticed that the introduction of the parameter β improved appreciably the agreement with the experimental values. Furthermore we remarked that the ratio β/α has the same sign and the same order of magnitude as found by Shadmi⁹⁾ in the 3d series. Unfortunately it was not possible to introduce other parameters corresponding to effective two- and three-particle operators representing the second-order effects, because of the small number of terms.

If we compare our values with Stein's results, we see that the values of his free parameters are close to ours but that our rms deviation is twice as small, due to the fact that we have a better knowledge of the other parameters. The comparison with Wilson's results is difficult because the assumptions on the parameters are not the same: in his study, G and G' , H and H' and the ζ_d were forced to retain their Hartree-Fock ratios.

In table II we give the experimental and calculated values of the energy and also the experimental and calculated g_J Landé factors for each level. Several g_J factors are from Childs and Goodman⁴⁾. The agreement between the observed and calculated values is rather good and the mean deviation $\langle \Delta g \rangle$ is 0.004.

In table III we give the composition of the eigenfunctions, as it helps to understand the interaction between some of the levels: the squares of the amplitudes are listed, each one with the sign of the amplitude itself.

TABLE II

Energy and $A_{\alpha J}$ values for the levels belonging to $(5d + 6s)^3$ configurations of La I

J	Identification	E_{exp} (cm^{-1})	E_{calc} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})	g_{exp}	g_{calc}	A_{exp} ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	A_{calc} ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	ΔA ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)
$\frac{1}{2}$	$d^2 s^4 P$	7 231.41	7246	- 14	2.652+	2.650	82.56+	81.23	1.32
	$d^2 s^2 P$	9 044.21	8998	46	0.685	0.686	7.9	4.8	3.1
	$d^3 s^4 P$	16 617.30*	16564	54	2.629	2.629	-20.8	-22.2	1.5
	$d^2 s^2 S$	16 991.42*	16978	13	2.002	2.002	137.2	139.1	-1.9
	$d^3 s^2 P$	20 392.60*	20390	2	0.700	0.700	8.6	10.3	-1.8
	$ds^2 s^2 D$	0.00	11	- 11	0.798+	0.798	4.70**	3.93	0.78
	$d^2 s^4 F$	2 668.19	2629	39	0.404+	0.407	-16.01+	-17.01	1.00
	$d^2 s^4 P$	7 490.52	7500	- 10	1.704+	1.704	31.02+	30.38	0.64
	$d^2 s^2 D$	8 446.04	8458	- 12	0.936+	0.940	-14.18+	-11.74	-2.44
	$d^2 s^2 P$	9 719.44	9713	7	1.220	1.218	-21.8	-18.5	-3.3
$\frac{3}{2}$	$d^3 s^4 F$	12 430.61	12452	- 24	0.411	0.408	14.6	13.4	1.3
	$d^3 s^4 P$	16 735.14*	16678	58	1.698	1.697	- 7.7	- 6.8	-0.9
	$d^3 s^2 DA$	18 037.64*	18093	- 55	0.851	0.851	7.6	5.1	2.5
	$d^3 s^2 P$	21 037.30*	20986	52	1.310	1.310	- 3.0	- 5.1	2.1
	$d^3 s^2 DB$		26130		0.801	0.801		8.3	
	$ds^2 s^2 D$	1 053.16	1041	12	1.199+	1.199	6.07**	7.60	-1.53
	$d^2 s^4 F$	3 010.00	2989	21	1.030+	1.030	10.04+	9.89	0.15
	$d^2 s^2 F$	7 011.91	7049	- 37	0.898+	0.902	10.14+	10.13	0.01
	$d^2 s^4 P$	7 679.94	7692	- 12	1.506+	1.505	26.75+	26.43	0.33
	$d^2 s^2 D$	9 183.80	9171	13	1.255+	1.250	29.39+	26.41	2.97
$\frac{5}{2}$	$d^3 s^4 F$	12 787.40	12830	- 43	1.026	1.030	3.2	3.3	-0.1
	$d^3 s^4 P$	17 099.38*	17044	56	1.589	1.589	- 6.3	- 6.3	
	$d^3 s^2 DA$	18 776.62*	18803	- 26	1.207	1.207	0.3	2.0	-1.7
	$d^3 s^2 F$	21 969.32*	22074	-105	0.866	0.866		5.6	
	$d^3 s^2 DB$		25939		1.194	1.194		0.5	

TABLE II - continued

Energy and $A_{\alpha J}$ values for the levels belonging to (5d + 6s) ³ configurations of La I								
J	Identification	E_{exp} (cm^{-1})	E_{calc} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})	g_{exp}	g_{calc}	$A_{\alpha J}$ ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	ΔA ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)
$\frac{7}{2}$	d^2s^4F	3 494.53	3491	3	1.237+	1.237	15.44+	-0.44
	d^2s^2F	8 052.16	8044	8	1.135+	1.135	- 6.57+	0.18
	d^2s^2G	9 960.90	9970	- 9	0.892	0.898	- 9.8	-0.1
	d^3^4F	13 238.32	13296	- 58	1.228	1.235	- 0.9	-0.8
	d^3^2G	17 023.36*	16957	67		0.892		4.3
	d^3^2F	21 943.80*	21990	- 46		1.142		1.6
$\frac{9}{2}$	d^2s^4F	4 121.57	4135	- 13	1.333+	1.332	16.34+	-0.55
	d^2s^2G	9 919.82	9970	- 50	1.107	1.113	18.9	0.6
	d^3^4F	13 747.28	13809	- 61		1.327	- 2.3	-1.2
	d^3^2G	17 140.90*	17071	70	0.97	1.042	4.4	4.0
	d^3^2H	18 315.88*	18295	21		0.984		
	d^3^2H	18 310.92*	18264	47	1.091	1.091	2.0	2.5
$\frac{11}{2}$	d^3^2H	18 310.92*	18264	47	1.091	1.091	2.0	-0.5

* Indicates the energy levels found in this study.

+ Indicates the g and $A_{\alpha J}$ values measured by Childs and Goodman*).** Indicates the $A_{\alpha J}$ values measured by Ting¹⁰).

TABLE III

Eigenfunctions of $(d + s)^3$ in La I

$J = \frac{1}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^2P$	$d^3 \ ^4P$	$d^2s \ ^2S$	$d^2s \ ^2P$	$d^2s \ ^4P$					
7 246	0.11	0.00	- 0.85	- 0.45	-98.59					
8 988	-26.64	- 0.10	0.32	72.30	- 0.64					
16 564	- 0.76	-97.15	- 1.41	- 0.66	0.01					
16 978	- 0.98	1.61	-96.63	0.03	0.75					
20 390	71.51	- 1.13	- 0.80	26.56	0.00					
$J = \frac{3}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^2P$	$d^3 \ ^4P$	$d^3 \ ^2D_B$	$d^3 \ ^2D_A$	$d^3 \ ^4F$	$d^2s \ ^2P$	$d^2s \ ^4P$	$d^2s \ ^2D$	$d^2s \ ^4F$	$ds^2 \ ^2D$
11	- 0.02	0.00	3.82	- 0.61	- 0.02	0.04	- 0.01	11.36	0.70	-83.42
2 629	- 0.00	0.00	- 0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	98.28	1.25
7 500	0.01	0.00	0.00	- 0.08	0.00	- 0.05	-96.84	2.48	- 0.05	0.49
8 458	5.96	0.05	- 0.10	3.38	0.10	-17.40	- 2.02	-60.41	0.79	- 9.79
9 713	-21.52	- 0.24	0.00	0.50	0.02	54.60	- 1.12	-19.77	0.17	- 2.04
12 452	- 0.01	0.00	0.59	- 0.99	-97.92	- 0.02	0.00	- 0.45	0.00	0.02
16 678	1.52	94.06	- 0.87	1.25	- 0.08	2.08	0.00	0.08	0.00	- 0.04
18 093	- 2.87	3.62	24.12	-60.56	1.80	- 1.70	0.00	- 4.48	0.01	0.84
20 986	68.06	- 1.97	2.03	- 3.32	0.05	24.11	0.00	- 0.41	0.00	0.05
26 130	- 0.03	0.05	68.42	29.29	0.01	- 0.01	0.00	0.13	0.00	2.06
$J = \frac{5}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^4P$	$d^3 \ ^2D_B$	$d^3 \ ^2D_A$	$d^3 \ ^2F$	$d^3 \ ^4F$	$d^2s \ ^4P$	$d^2s \ ^2D$	$d^2s \ ^2F$	$d^2s \ ^4F$	$ds^2 \ ^2D$
1 041	- 0.01	3.88	- 0.65	0.01	- 0.01	- 0.12	14.50	0.14	0.81	-79.89
2 989	0.00	0.04	0.00	- 0.01	0.00	0.00	- 0.11	- 0.60	-97.97	- 1.27
7 049	0.00	0.00	- 0.14	2.90	0.00	- 2.61	4.94	86.66	- 0.96	1.79
7 692	0.00	0.01	0.32	- 0.23	0.00	-81.65	- 9.26	- 6.08	0.01	- 2.43
9 171	0.00	0.01	- 3.28	- 0.16	- 0.05	15.60	66.09	- 3.20	- 0.24	11.36
12 830	0.00	0.21	- 0.42	- 0.03	-99.14	0.00	- 0.18	0.00	0.00	0.01
17 044	97.24	- 1.42	1.08	- 0.01	- 0.04	0.00	0.12	0.00	0.00	- 0.08
18 803	- 2.40	-19.50	71.74	- 0.30	- 0.69	0.02	4.69	0.00	0.00	- 0.65
22 074	- 0.01	- 1.01	- 1.28	-94.27	0.05	0.00	- 0.04	3.26	0.00	- 0.06
25 939	0.33	73.92	21.09	- 2.07	0.02	0.00	0.06	0.04	0.00	2.46
$J = \frac{7}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^2F$	$d^3 \ ^4F$	$d^3 \ ^2G$	$d^2s \ ^2F$	$d^2s \ ^4F$	$d^2s \ ^2G$				
3 491	- 0.01	0.00	0.00	- 0.57	-99.34	0.08				
8 044	- 3.68	0.00	- 0.11	-92.62	0.49	- 3.09				
9 970	- 0.25	- 0.09	8.90	- 2.84	0.17	87.76				
13 296	0.07	99.16	- 0.47	- 0.04	0.00	0.27				
16 957	0.31	- 0.68	-90.11	- 0.10	0.00	8.80				
21 990	95.69	- 0.06	0.41	- 3.83	0.00	0.00				
$J = \frac{9}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^4F$	$d^3 \ ^2G$	$d^3 \ ^2H$	$d^2s \ ^4F$	$d^2s \ ^2G$					
4 135	0.00	- 0.01	0.00	99.50	- 0.49					
9 970	0.19	- 8.02	- 0.05	- 0.49	-91.25					
13 809	97.13	- 2.05	- 0.05	0.00	0.77					
17 071	2.04	56.32	36.37	- 0.01	- 5.26					
18 295	0.63	33.60	-63.53	0.00	- 2.23					
$J = \frac{11}{2}$										
E_c	$d^3 \ ^2H$									
18 264	100.00									

3. *The hyperfine structures.* 3.1. The experimental results. The hyperfine splittings obtained by Fourier transform spectroscopy have been analyzed by means of a computer code written by Morillon. If the Casimir rule is well obeyed, and if the hyperfine structure of one of the two levels of the transition is known, the computer code gives the value of $A_{\alpha J}$ and $B_{\alpha J}$ of the other level, leading to a computed pattern of the line as close as possible to the recorded one.

The uncertainty that we obtained by this method is of the order of 1 mK for the $A_{\alpha J}$ and $B_{\alpha J}$ values. The accuracy is limited by the half-width of the recorded lines, which is of the order of 30 mK, and by the signal-to-noise ratio which was not as good as we could hope with the Fourier transform spectroscopy. The reason was that the intensities of the lines that we studied were rather low. Moreover the atmospheric water absorption is a source of trouble especially in the 1.8 μm region and between 2.5 and 3 μm . The existence of a strong continuous spectrum due to the emission of the silica of the electrodeless tube also limited the precision.

The accuracy of the measurements of Ting¹⁰) (concerning the hfs of the ground levels $5d6s^2 \ ^2D_{3/2,5/2}$) and those of Childs and Goodman⁴) using the atomic-beam resonance method is, of course, much better than ours. Therefore using those values, we first determined the hfs splitting of a number of odd levels, which then allowed us to interpret the structures of transitions to some even levels.

By this method we deduced the splittings of 16 levels belonging to the $5d^2 6s$ and $5d^3$ configurations. All the $A_{\alpha J}$ values presently known are gathered in table II, column 8.

Unfortunately the accuracy was not sufficient to deduce the $B_{\alpha J}$ constants: the values that we obtained were of the order of magnitude of the uncertainties.

3.2. Theoretical interpretation of the hfs. Because of the lack of new experimental data on the electric part, we have performed calculations only on the magnetic part of the hfs.

The hamiltonian for the magnetic part can be written in the form

$$H = \left(\sum_{i=1}^n (a_d^{01} l_i^{(1)} - 10^{\frac{1}{2}} a_d^{12} \{s^{(1)} C^{(2)}\}_i^{(1)}) \right. \\ \left. + a_d^{10} S_{d^n}^{(1)} + a_s^{10} s_s^{(1)} \right) \cdot I^{(1)},$$

where d^n stands for d^2 and d^3 successively. The last term $a_s^{10} s_s^{(1)}$ is relevant only to the $d^2 s$ configuration.

This leads us to consider 10 parameters: a_d^{01} , a_d^{12} , a_d^{10} for $5d^3$, $5d^2 6s$, $5d6s^2$ respectively and a_s^{10} for the configuration $5d^2 6s$.

The definitions of the parameters are

$$a_d^{01} = 2\beta\beta_N\mu_N \langle r_l^{-3} \rangle_{5d}/I, \quad a_d^{12} = 2\beta\beta_N\mu_N \langle r_{sC}^{-3} \rangle_{5d}/I.$$

a_d^{10} represents the core polarization by the 5d electrons and a part of the relativistic effects on these electrons. a_s^{10} is the Fermi-contact parameter:

$$a_s^{10} = 8\pi 2\beta\beta_N\mu_N |\psi_{6s}(0)|^2/3I$$

with the usual notation.

As far as the magnetic interactions between $5d^3$, $5d^2 6s$ and $5d6s^2$ are concerned, the corresponding parameters involve the radial quantity $\int_0^\infty R_{5d}^* (1/r^3) R_{6s} dr$, which is expected to be small⁴). Therefore their influence has been considered negligible and we did not introduce them.

We have computed in intermediate coupling the coefficients of the 10 parameters defined above. As we had 29 experimental values of A we solved this system of equations by the least-squares method. The final values of the parameters are gathered in table IV. We see that it was not possible to determine separate values for a_d^{01} and a_d^{12} for the three configurations. When these parameters were free, their values had no physical significance, and the standard deviations were large. Thus we had to fix $a_d^{01} = a_d^{12}$ in the three cases. The core polarization by the 5d electron in $5d6s^2$ was also badly determined and we had to fix its value to zero.

The values of table IV can be compared with those of Childs and Goodman⁴). Through their measurements and those of Ting¹⁰) these authors had access to 13 experimental data points. Using Wilson's eigenfunctions they obtained the values of the hfs parameters of $5d^2 6s$ and $5d6s^2$, also with the assumption $a_d^{01} = a_d^{12}$. Our results are in very good agreement with theirs but the standard deviation of the parameters is

TABLE IV

Values of the hfs parameters (in mK)			
	$5d^3$	$5d^2 6s$	$5d6s^2$
a_d^{01}	3.9 ± 0.6	4.4 ± 0.5	4.7 ± 1.2
a_d^{12}			
a_d^{10}	-12.8 ± 0.9	-8.7 ± 1.5	0.0 fixed
a_s^{10}		143.3 ± 1.6	

better in our case, due to the fact that our eigenfunctions are more elaborate and due to the introduction of the $5d^3$ configuration.

With the set of parameters listed in table IV, we have computed the A values for all the levels of $(d + s)^3$ (table II, column 9). The mean deviation is $\langle \Delta A \rangle = 1.7$ mK.

With respect to the values we obtained for the hfs parameters, we note that a_d^{01} increases in the order $5d^3$, $5d^2 6s$ and $5d6s^2$, which is satisfactory. We would also like to stress the fact that it is normal that we cannot determine a^{01} and a^{12} separately. These parameters are introduced by means of effective hamiltonians to take into account the effects of far-configuration interactions and of relativity. But we have to keep in mind that the ratio $\alpha = a_d^{01} / a_d^{12}$ depends on the LS term under consideration^{11,12}). In the present case we know the different terms of each configuration so that this treatment of the second-order effects is not entirely satisfactory. To improve the theoretical calculations, we should introduce the proper second-order two-body and three-body parameters¹³). Unfortunately they are numerous and we should have to choose among them by *ab initio* evaluations. In the present state of the study, the accuracy of the measurements is not sufficient to allow us to undertake such a task.

4. *Conclusion.* The exploration of the near-infrared region allowed us to improve the classification of La I. In the lowest even configurations, nearly all the levels are known and the theoretical analysis of the energies shows satisfactory features. In addition the agreement between the calculated and the measured g_J values confirms the correctness of the computed eigenfunctions.

The accuracy that we obtained for the hfs splittings was not sufficient to allow us to deduce the $B_{\alpha J}$ constants but we have made the study of the magnetic interactions as far as is possible without the introduction of the second-order parameters. In the future, new recordings from the Fourier transform spectrometer working in vacuum will enable us to improve appreciably the accuracy of the measurements and to proceed with the analysis.

The problem of the two last unknown levels $^2D_{3/2}$ and $^2D_{5/2}$ of $5d^3$ remains challenging. The study of the configurations of odd parity, which is in progress, will perhaps give clues for resolving the question.

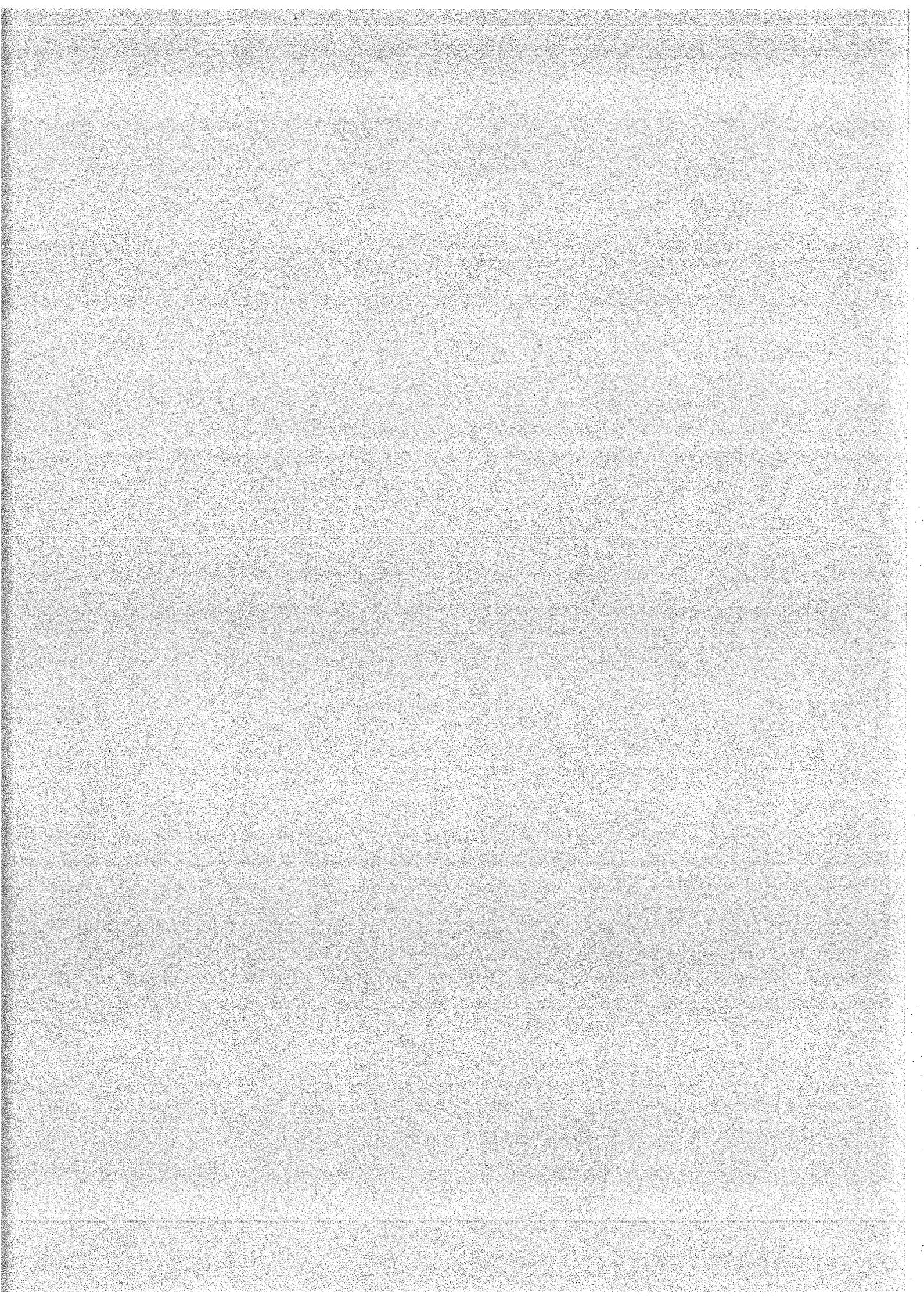
Acknowledgements. We wish to thank Dr. J. Blaise who suggested this study and Dr. M. Wilson for kindly communicating his unpublished lists of odd and even levels of La I established in collaboration with Dr. A. Giacchetti. We are especially indebted to Dr. J. Vergès and Mrs. J. Chevillard for recording the infrared region of lanthanum. Thanks

also go to Drs. Y. Bordarier, A. Bachelier-Carliier and C. Morillon for permitting the use of their programmes, to Drs. M. Fred and P. Camus for communicating their Zeeman spectrograms.

REFERENCES

- 1) Russell, H. N. and Meggers, W. F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 9 (1932) 625.
- 2) Stein, J., *J. Opt. Soc. Amer.* 57 (1967) 333.
- 3) Wilson, M., *Phys. Rev. A* 3 (1971) 453.
- 4) Childs, W. J. and Goodman, L. S., *Phys. Rev.* 3 (1971) 25.
- 5) Connes, J., Delouis, H., Connes, P., Guelachvili, G., Maillard, J. P. and Michel, G., *Nouv. Rev. Opt. Appl.* 1 (1970) 3.
- 6) *Atomic Energy Levels*, C. E. Moore, ed., *Ntl. Bur. Stand. Circular* 467, vol. 3, p. 137.
- 7) Racah, G., *Phys. Rev.* 62 (1942) 438.
- 8) Carlier, A. and Bordarier, Y., *Brochure sur les Programmes du L. A. C.*, unpublished.
- 9) Shadmi, Y., Caspi, E. and Oreg, I., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* A73 (1969) 173.
- 10) Ting, Y., *Phys. Rev.* 108 (1957) 295.
- 11) Judd, B. R., in *La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules*, Ed. C.N.R.S. (Paris, 1967).
- 12) Bauche-Arnoult, C., *Proc. Roy. Soc.* A322 (1971) 361.
- 13) Bauche-Arnoult, C., *J. Physique* 34 (1973) 301.

ANNEXE II



AN EXTENSION OF THE EVEN ENERGY LEVEL SYSTEM OF La I

Z. BEN AHMED, J. VERGES

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât 505, 91405 Orsay, France

M. WILSON

Department of Physics, Chelsea College, University of London, Pulton Place, London SW6 5PR, England

A. GIACCHETTI

Department of Scientific Affairs, Organization of American States, Washington, D.C. 20006, USA

Received 13 April 1976

An extension of the classification of the even configurations of La I has been performed. The results concerning the theoretical interpretation of the energy levels of $(5d + 6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s$ configurations are reported here. 63 of the 85 existing levels are now known. The energies of 84 other high even levels are given.

1. Introduction

The even parity levels of the arc spectrum of lanthanum reported by Moore [1] are substantially the same as those found by Russell and Meggers in 1932 [2]. The highest even parity levels given by Moore belong to the 4F and 2F terms of $5d^27s$ and to a 4D term (one level only) of $5d6s7s$. In an earlier article [3] we studied the lowest even parity configurations $(5d + 6s)^3$.

A preliminary revision of the analysis of Russell and Meggers [2] by Giacchetti and Wilson in 1968 [4] led to the finding of more than 50 high even levels but in the majority of cases without a precise determination of the values of their total angular momentum quantum number J .

Measurement of the Zeeman structure of the lines of La I in the visible and near ultraviolet and the wave numbers of infra-red lines recorded by the method of Fourier transform spectroscopy (Ben Ahmed, Verges) has permitted us to confirm these high even levels and to determine their J -values. In addition we have also found more than 50 other high even levels.

The lowest level of the $4f6s6p$ configuration has been predicted by Brewer [5] to lie near 27800 cm^{-1} . A study of the Landé factors of several levels indicated

the presence of 4F and 4G terms in the region of 28700 cm^{-1} . Their combination with odd parity levels, in particular with those belonging to $4f5d6s$, led us to assign them to $4f6s6p$. The $5d6s7s$ configuration has been completed and one of the levels of the highest 2D_B term of $5d^3$ found.

We have therefore undertaken a more extensive theoretical study of the even parity levels of La I and carried out a mixed configuration analysis of the six configurations: $(5d + 6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s$ in which we have identified 63 of the 85 possible levels.

Independently of this parametric study we have been able to identify the first terms of $5d^26d$; they are situated around 34000 cm^{-1} in a region where the density of levels is high; thus it has not been possible to give a satisfactory theoretical description of the levels of this configuration.

2. Parametric study of the configurations $(5d + 6s)^3 + 4f6s6p + 5d^27s + 5d6s7s$

The six configurations studied are described by 41 parameters: 29 corresponding to the Slater and spin-orbit integrals of each configuration, 4 second-order effective operator corrections defined by Trees [6]

and Racah [7-8] and 8 to allow for mixing of the different configurations. The parameters are defined in accordance with our previous study [3] and are given in table I.

The method of least squares has been used to optimize the values of these parameters by fitting the

eigenvalues of the energy matrices to 63 of the experimental levels including in particular 13 levels of 4f6s6p and 6 levels belonging to the 4F and 2F terms of $5d^27s$ based on the $5d^2\ ^3F$ parent. Since the number of known electrostatic terms is smaller than the total number of electrostatic parameters, we have

Table I
Radial parameters of even configurations of La I (in cm^{-1})

Parameters	Fitted + standard error	HF	Fitted/HF	
$E_{av} 5d^3$	16918 ± 32			
$S_1 5d^3-5d^26s$	-8142 ± 44			
$S_2 5d^3-5d6s^2$	-14499 ± 113			
$E 4f6s6p$	33961 ± 38			
$E 5d^27s$	33763 ± 39			
$E 5d6s7s$	33092 ± 104			
B	250 ± 2	387	0.65	
C	761 ± 16	1495	0.51	
B	285 ± 4	441	0.64	
C	958 ± 38	1742	0.55	
$G_2 (5d, 6s)$	1556 ± 17	2213	0.70	
$F_2 (4f, 6p)$	71 ± 4	50	1.43	
$G_2 (4f, 6p)$	8.3 ± 3.3	4.9	1.69	
$G_4 (4f, 6p)$	6.7	4		
$G_1 (6s, 6p)$	3000 fixed	7054	0.42	
$G_3 (4f, 6s)$	170 fixed	238	0.71	
B'	303 fixed	466		
C'	998 fixed	1862		
$G_2 (5d, 7s)$	49 ± 28	295	0.17	
$G_0 (6s, 7s)$	493 ± 105	765	0.64	
$G_2 (5d, 6s)$	1780	2532		
$G_2 (5d, 7s)$	27	161		
α	$5d^3$			
α'	$5d^26s$	12 ± 3		
β	$5d^3$			
β'	$5d^26s$	-204 ± 48		
ξ_d	$5d^3$	383 ± 14	411	0.93
ξ_d	$5d^26s$	424 ± 15	503	0.84
ξ_d	$5d6s^2$	479 fixed	593	
ξ_d	$5d^27s$	482 ± 21	541	0.89
ξ_d	$5d6s7s$	552 ± 26	626	0.88
ξ_f	$4f6s6p$	368 ± 13	565	0.65
ξ_p	$4f6s6p$	889 ± 91	475	1.87
$G_2' (5d, 6s)$	$5d^3-5d6s^2$	2058	2928	
H	$5d^3-5d^26s$	283 ± 3	425	0.67
H	$5d^26s-5d6s^2$	283 ± 13	438	0.65
T_1	$4f6s6p-5d6s7s$	-6.4 fixed	-6.4	
T_3		12.5 fixed	12.5	
H	$5d^27s-5d6s7s$	327 ± 8	472	0.69
H	$5d^3-5d^27s$	101 fixed	152	
G_2'	$5d^3-5d6s7s$	-685 ± 77	537	1.27

63 levels (0-32870 cm^{-1}) | $\langle \Delta E \rangle = 56.2 \text{ cm}^{-1}$
27 free parameters

been obliged to impose certain constraints on several parameters in the optimization process. The following constraints have been imposed in this work:

(a) 22 parameters were allowed to vary freely throughout the course of the different iterations.

(b) 4 pairs of parameters were constrained to vary in the ratio of their *a priori* Hartree-Fock (HF) values calculated following the procedure adopted by Froese [9]

- $G_2(4f, 6p)$ and $G_4(4f, 6p)$ in $4f6s6p$
- $G_2(5d, 6s)$ in $5d^26s$ and $5d6s7s$
- $G_2(5d, 6s)$ in $5d^26s$ and $G'_2(5d^3 - 5d6s^2)$
- $G_2(5d, 7s)$ in $5d^27s$ and $5d6s7s$

(c) Certain parameters were fixed at values deduced from those which have been fitted in other configurations (of lanthanum or other lanthanides) and scaled in accordance with their HF ratios:

- B and C in $5d^27s$ with B and C of $5d^26s$ in La I
- $G_1(6s, 6p)$ and $G_3(4f, 6s)$ with values calculated in other spectra of the lanthanides
- $H(5d^3 - 5d^27s) = R^2(5d5d, 5d7s)/35$ with $H(5d^3 - 5d^26s)$ in La I
- ζ_d of $5d6s^2$ in geometric progression with ζ_d of $5d^26s$ and ζ_d of $5d^3$ in La I

(d) 2 parameters were fixed at their HF values:

- $T_1(4f6s6p - 5d6s7s) = R^1(4f6p, 5d7s)/5$
- $T_3(4f6s6p - 5d6s7s) = R^3(4f6p, 7s5d)/35$

(e) The second-order effective operator corrections α and β were set equal in $5d^26s$ and $5d^3$.

2.1. Values of the parameters

The final values of the fitted parameters are given in table I followed by their standard error if they have been allowed to vary freely. The table also contains HF values of the parameters and the ratios of fitted and HF values.

The RMS error obtained was 56.2 cm^{-1} which represents the deviation between observed and calculated levels, defined following Racah as

$$\langle \Delta E \rangle = \left[\frac{\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{cal}})^2}{N - P} \right]^{1/2}$$

where N is the number of levels fitted and P the number of free parameters.

We should perhaps remark that the effective operator α in the configurations $5d^3$ and $5d^26s$ takes a

much smaller value than that obtained when the $(5d + 6s)^3$ configurations were studied separately. This shows, *a posteriori*, that part of the interaction effects of $5d^3$ with $5d6s7s$ and $5d^27s$ which have been calculated here explicitly had been taken into account by the parameter α .

2.2. Energy levels

All energy levels, belonging to the six configurations studied here, and expected to lie below 35000 cm^{-1} , are given in table II. Successive columns of this table contain: J -values, experimental (E_0) and calculated (E_c) energies in increasing order of energy, their difference $\Delta E = E_0 - E_c$, the observed (g_0) and calculated (g_c) Landé factors and the percentage compositions of the two largest eigenvector components of the wave functions.

A single experimental energy level at 32219.53 cm^{-1} whose Landé factor and J -value seem to indicate that it might belong to $4f6s6p \ ^2G_{7/2}$ was excluded from the final calculation since its inclusion in a preliminary series of iterations clearly led to poorer results both for the energies and for the Landé factors. The deviation of 795 cm^{-1} from its expected position was absorbed by the parameters of $4f6s6p$, causing some of them to lose their physical significance which led in turn to poor wave functions.

3. Unclassified new levels

As may be seen from fig. 1 the density of levels becomes very high above approx. 33000 cm^{-1} . Several overlapping configurations are expected to lie in this energy region, in particular $6p^25d$, $5d^26d$, $5d6s6d$ and $6s^26d$, not forgetting those levels above 35000 cm^{-1} belonging to the configurations already studied. Because of this confusion of levels (made worse by the large departures from LS coupling) we have not yet been able to classify the great majority of these levels.

However, we have been able to interpret six of the levels as belonging to two of the deepest terms of $5d^26d$:

$5d^2(3F) 6d \ ^4H(7/2)$	33286.50	$g = 0.78$
	$(9/2) 33753.41^*$	$g = 1.02$

Table II

Experimental and calculated energy levels of the 6 even configurations of La I ($5d + 6s$)³ + $4f6s6p$ + $5d^27s$ + $5d6s7s$ between 0 and 35000 cm⁻¹

J	E_0	E_c	ΔE	g_0	g_c	Composition	
1/2	7231.41	7248	-17	2.652	2.650	98.6 $5d^2(^3P)6s$ ^{4P} + 0.8 $5d^2(^1S)6s$ ^{2S}	
	9044.21	9001	43	0.685	0.686	72.4 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P} + 26.5 $5d^3$ ^{2P}	
	16617.30	16581	36		2.628	97.1 $5d^3$ ^{4P} + 1.5 $5d^2(^1S)6s$ ^{2S}	
	16991.42	16982	10		2.003	96.6 $5d^2(^1S)6s$ ^{2S} + 1.7 $5d^3$ ^{4P}	
	20392.60	20393	-1	0.709	0.700	70.7 $5d^3$ ^{2P} + 26.4 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P}	
	30019.24*	29960	60	0.000	0.000	99.6 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D} + 0.4 $4f6s(^3F)6p$ ^{4D}	
	31061.85*	31110	-48	0.000	0.000	99.6 $4f6s(^3F)6p$ ^{4D} + 0.4 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D}	
	3/2	0	3	-3	0.798	0.798	84.7 $5d6s^2$ ^{2D} + 10.1 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D}
2668.19		2634	34	0.404	0.407	98.4 $5d^2(^3F)6s$ ^{4F} + 1.1 $5d6s^2$ ^{2D}	
7490.52		7501	-10	1.704	1.704	96.9 $5d^2(^3P)6s$ ^{4P} + 2.5 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D}	
8446.04		8462	-16	0.936	0.942	61.0 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D} + 17.6 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P}	
9719.44		9717	2	1.220	1.216	54.5 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P} + 21.3 $5d^3$ ^{2P}	
12430.61		12440	-9	0.411	0.409	97.9 $5d^3$ ^{4F} + 1.0 $5d^3$ ^{2DA}	
16735.14		16693	42	1.698	1.694	93.8 $5d^3$ ^{4P} + 2.1 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P}	
18037.64		18063	-26		0.852	57.4 $5d^3$ ^{2DA} + 25.8 $5d^3$ ^{2DB}	
21037.30		20982	55	1.316	1.311	67.4 $5d^3$ ^{2P} + 24.1 $5d^2(^3P)6s$ ^{2P}	
		25534			0.801	56.3 $5d^3$ ^{2DB} + 31.8 $5d^3$ ^{2DA}	
28742.34*		28732	10	0.450	0.423	95.6 $4f6s(^3F)6p$ ^{4F} + 2.0 $4f6s(^3F)6p$ ^{2D}	
29874.97		29856	19	0.705	0.750	42.5 $5d^2(^3F)7s$ ^{4F} + 29.6 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D}	
30169.82*		30177	-7	0.910	0.875	57.7 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D} + 39.4 $5d^2(^3F)7s$ ^{4F}	
30988.36*		30999	-10	1.120	1.126	84.6 $4f6s(^3F)6p$ ^{4D} + 6.9 $4f6s(^1F)6p$ ^{2D}	
31247.78*		31292	-44	0.780	0.790	32.7 $5d6s(^1D)7s$ ^{2D} + 30.1 $5d^2(^1D)7s$ ^{2D}	
31688.66*		31757	-68	0.810	0.802	78.5 $5d6s(^3D)7s$ ^{2D} + 9.4 $5d^3$ ^{2DB}	
		32876			0.842	64.3 $4f6s(^1F)6p$ ^{2D} + 22.2 $4f6s(^3F)6p$ ^{2D}	
5/2		1053.16	1049	4	1.199	1.199	81.5 $5d6s^2$ ^{2D} + 13.0 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D}
		3010.00	2992	18	1.030	1.030	98.1 $5d^2(^3F)6s$ ^{4F} + 1.2 $5d6s^2$ ^{2D}
		7011.91	7051	-39	0.898	0.903	86.4 $5d^2(^3F)6s$ ^{2F} + 5.2 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D}
	7679.94	7688	-9	1.506	1.503	81.5 $5d^2(^3P)6s$ ^{4P} + 9.5 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D}	
	9183.80	9167	17	1.255	1.250	67.0 $5d^2(^1D)6s$ ^{2D} + 15.7 $5d^2(^3P)6s$ ^{4P}	
	12787.40	12816	-29	1.026	1.030	99.1 $5d^3$ ^{4F} + 0.4 $5d^3$ ^{2DA}	
	17099.38	17059	41		1.588	97.0 $5d^3$ ^{4P} + 1.6 $5d^3$ ^{2DB}	
	18776.62	18805	-28		1.208	68.5 $5d^3$ ^{2DA} + 21.2 $5d^3$ ^{2DB}	
	21969.32	22049	-80		0.867	92.7 $5d^3$ ^{2F} + 3.3 $5d^2(^3F)6s$ ^{2F}	
	25414.63*	25414	1		1.193	64.2 $5d^3$ ^{2DB} + 23.4 $5d^3$ ^{2DA}	
	28754.96*	28770	-15	0.930	0.955	63.5 $4f6s(^3F)6p$ ^{4F} + 14.9 $4f6s(^1F)6p$ ^{2F}	
	29578.82*	29626	-47	0.780	0.736	61.6 $4f6s(^3F)6p$ ^{4G} + 22.9 $4f6s(^3F)6p$ ^{4F}	
	29905.33*	29869	37	1.145	1.138	20.4 $5d^2(^3F)7s$ ^{4F} + 19.6 $5d6s(^1D)7s$ ^{2D}	
	30305.61*	30363	-58	0.840	0.823	48.6 $4f6s(^1F)6p$ ^{2F} + 24.8 $4f6s(^3F)6p$ ^{4G}	
	30354.28	30438	-83	1.075	1.162	44.3 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D} + 29.6 $5d^2(^3F)7s$ ^{4F}	
	30908.86*	30795	114	1.250	1.274	58.0 $4f6s(^3F)6p$ ^{4D} + 23.2 $4f6s(^1F)6p$ ^{2D}	
	31119.02	31115	4	0.980	0.966	47.8 $5d^2(^3F)7s$ ^{4F} + 45.6 $5d^2(^3F)7s$ ^{2F}	
	31351.60*	31336	16	1.180	1.197	33.5 $5d6s(^3D)7s$ ^{4D} + 20.8 $5d6s(^1D)7s$ ^{2D}	
	32348.34*	32431	-83	1.230	1.239	44.4 $4f6s(^1F)6p$ ^{2D} + 36.0 $4f6s(^3F)6p$ ^{4D}	
	32872.94*	32798	74	1.190	1.200	73.8 $5d6s(^3D)7s$ ^{2D} + 10.4 $5d^2(^1D)7s$ ^{2D}	
7/2	3494.53	3494	1	1.237	1.237	99.3 $5d^2(^3F)6s$ ^{4F} + 0.6 $5d^2(^3F)6s$ ^{2F}	
	8052.16	8042	10	1.135	1.135	92.6 $5d^2(^3F)6s$ ^{2F} + 3.7 $5d^3$ ^{2F}	
	9960.90	9960	1	0.892	0.898	87.9 $5d^2(^1G)6s$ ^{2G} + 8.8 $5d^3$ ^{2G}	
	13238.32	13283	-45	1.228	1.236	99.2 $5d^3$ ^{4F} + 0.5 $5d^3$ ^{2G}	
	17023.36	17004	20	0.880	0.892	90.1 $5d^3$ ^{2G} + 8.7 $5d^2(^1G)6s$ ^{2G}	

Table II (cont.)

J	E_0	E_c	ΔE	g_0	g_c	Composition
7/2	21943.80	21980	-37		1.142	94.8 5d ³ 2F + 3.8 5d ² (³ F)6s 2F
	29045.86*	29083	-37	1.150	1.159	40.4 4f6s(³ F)6p 4F + 33.3 4f6s(¹ F)6p 2F
	30055.05*	29937	119	1.190	1.176	54.1 4f6s(³ F)6p 4F + 15.1 4f6s(¹ F)6p 2F
	30401.70*	30445	-44	1.030	1.027	76.6 4f6s(³ F)6p 4G + 14.9 4f6s(¹ F)6p 2F
	31059.69	31050	9	1.220	1.222	83.0 5d ² (³ F)7s 4F + 16.8 5d ² (³ F)7s 2F
	31287.59	31324	-36	1.410	1.385	84.6 5d6s(³ D)7s 4D + 7.1 4f6s(³ F)6p 4D
	(32219.53*)	31425	(795)	(1.060)	1.080	46.4 4f6s(¹ F)6p 2G + 19.2 4f6s(³ F)6p 4D
	31925.00*	31856	69	1.270	1.283	63.0 4f6s(³ F)6p 4D + 14.4 4f6s(¹ F)6p 2G
	32108.48	32104	5	1.130	1.153	81.6 5d ² (³ F)7s 2F + 16.8 5d ² (³ F)7s 4F
	9/2	4121.57	4133	-11	1.333	1.332
9919.82		9959	-39	1.107	1.113	91.3 5d ² (¹ G)6s 2G + 7.9 5d ³ 2G
13747.28		13797	-50		1.327	97.2 5d ³ 4F + 2.0 5d ³ 2G
17140.90		17094	47		1.037	54.3 5d ³ 2G + 38.7 5d ³ 2H
18315.88		18307	9	0.970	0.989	61.2 5d ³ 2H + 35.7 5d ³ 2G
		30152			1.315	91.2 4f6s(³ F)6p 4F + 3.3 4f6s(³ F)6p 2G
30934.76*		30896	39	1.160	1.158	77.9 4f6s(³ F)6p 4G + 17.9 4f6s(¹ F)6p 2G
		31891			1.142	49.9 4f6s(¹ F)6p 2G + 22.2 4f6s(³ F)6p 2G
31923.96		31917	7	1.340	1.331	99.1 5d ² (³ F)7s 4F + 0.9 5d ² (¹ G)7s 2G
11/2		18310.92	18253	58		1.091
		32013			1.273	100 4f6s(³ F)6p 4G

* New levels.

$$\begin{aligned}
 5d^2(^3F) 6d \ ^4G \ (5/2) \ 33350.00^* & \quad g = 0.685 \\
 (7/2) \ 33756.45^* & \quad g = 0.99 \\
 (9/2) \ 34526.69^* & \\
 (11/2) \ 35236.20^* & \quad g = 1.21.
 \end{aligned}$$

In table III we give the values of all of the (as yet unclassified) even parity levels found in the course of this study, arranged by J -value and by increasing energy; wherever possible the values of their Landé factors are recorded.

4. Conclusion

More than 100 new even parity energy levels have been found in the course of this work. All of the levels below 33000 cm⁻¹ have been interpreted by means of a parametric study of six of the lowest lying configurations: (5d + 6s)³ + 4f6s6p + 5d²7s + 5d6s7s.

Incidentally this extension of earlier work [3] has also improved considerably the energy fit and wave

functions of the (5d + 6s)³ configurations, reducing the rms error from 53.5 to 40.5 cm⁻¹.

It is perhaps also worth while to point out that constraining certain parameters to maintain physically plausible ratios, as determined by HF calculations say, can considerably improve the accuracy of estimates of unknown energy levels. For example, comparing the results of using two different sets of constraints, *i.e.* those of Stein [10] (E_c^A) and those of Wilson [11] (E_c^B) (as given in table III of ref. 11) with experimental values (E_0) from table II (above) we find $(|E_0 - E_c^A| / |E_0 - E_c^B|)_{\text{average}} \approx 6.6$.

Finally, a parametric study of hyperfine structure, effected using the new wave functions, reduces the deviations between calculated and experimental values of the magnetic constants $A_{\alpha J}$ for the levels of the ²D terms without any notable modification of the values of the electronic constants a^{kk} obtained before [3].

Table III
High even levels of La I

$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$
33143.55 $g = 1.39$	33657.05 $g = 1.17$	33678.21 $g = 0.99$	34032.72 $g = 0.90$	34634.98 $g = 1.07$	36159.90 $g = 1.28$
33419.48 1.03	34369.05 1.62	34124.64 0.89	34272.48 0.84	35169.58 0.95	
34249.24 0.97	34545.80 0.83	34400.06 1.21	34482.28 1.21	35445.98 1.11	
34488.22 1.75	34758.54 1.28	34529.88 0.88	34663.99 1.10	35552.32 1.15	
34590.09 1.32	34906.89 1.07	34787.23 1.01	34968.73 1.05	36034.60 1.10	
34752.58 1.33	35009.99 1.22	34880.63 0.91	35096.10 1.20	36265.28 1.22	
34860.96 0.95	35280.42 0.94	35117.70 1.20	35298.12 1.09	36400.72 1.18	
35581.78 1.80	35308.40 1.04	35393.38 1.28	35570.48 1.11	36822.77 0.90	
36027.41 2.17	35494.05 0.83	35414.45 1.10	35906.99 1.19	38172.80 0.93	
36840.70 2.02	35628.33 1.13	36109.65 1.28	35931.75 1.28	38755.72	
37659.48 0.91	35875.99 1.78	36258.93 1.40	36220.33 1.13	39391.23 1.04	
38921.15 0.225	36065.91 0.96	36851.32 1.21	36292.96 1.23	40084.07 1.25	
40243.01 2.24	36172.80 1.24	37544.15 1.06	36792.36 0.89		
	36853.58 1.13	37855.75 1.28	37833.78 0.90		
	37092.15 0.665	37903.24 0.93	38178.00 0.99		
	37248.61 1.38	38378.90 1.06	38391.75 1.04		
	37612.91 1.43		38991.90 1.03		
	38478.84 0.90				
	39110.34 0.87				

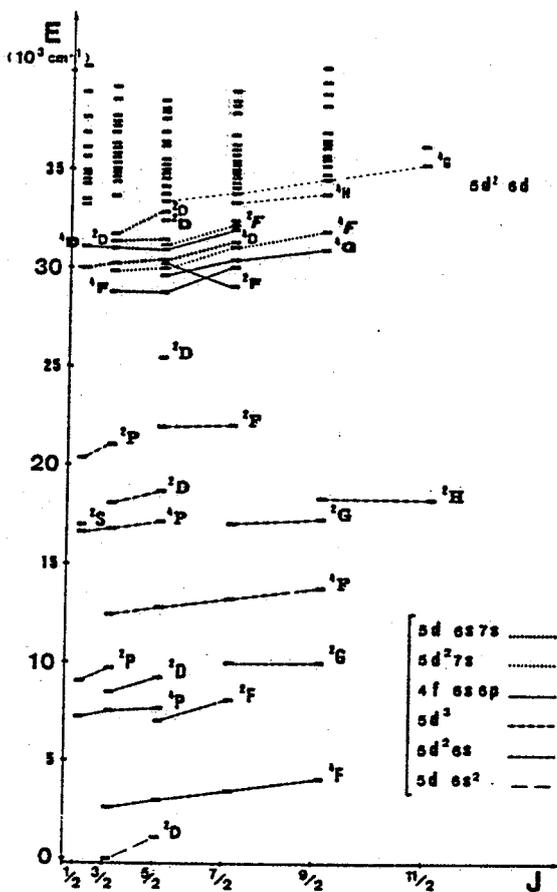


Fig. 1. Even energy levels of La I.

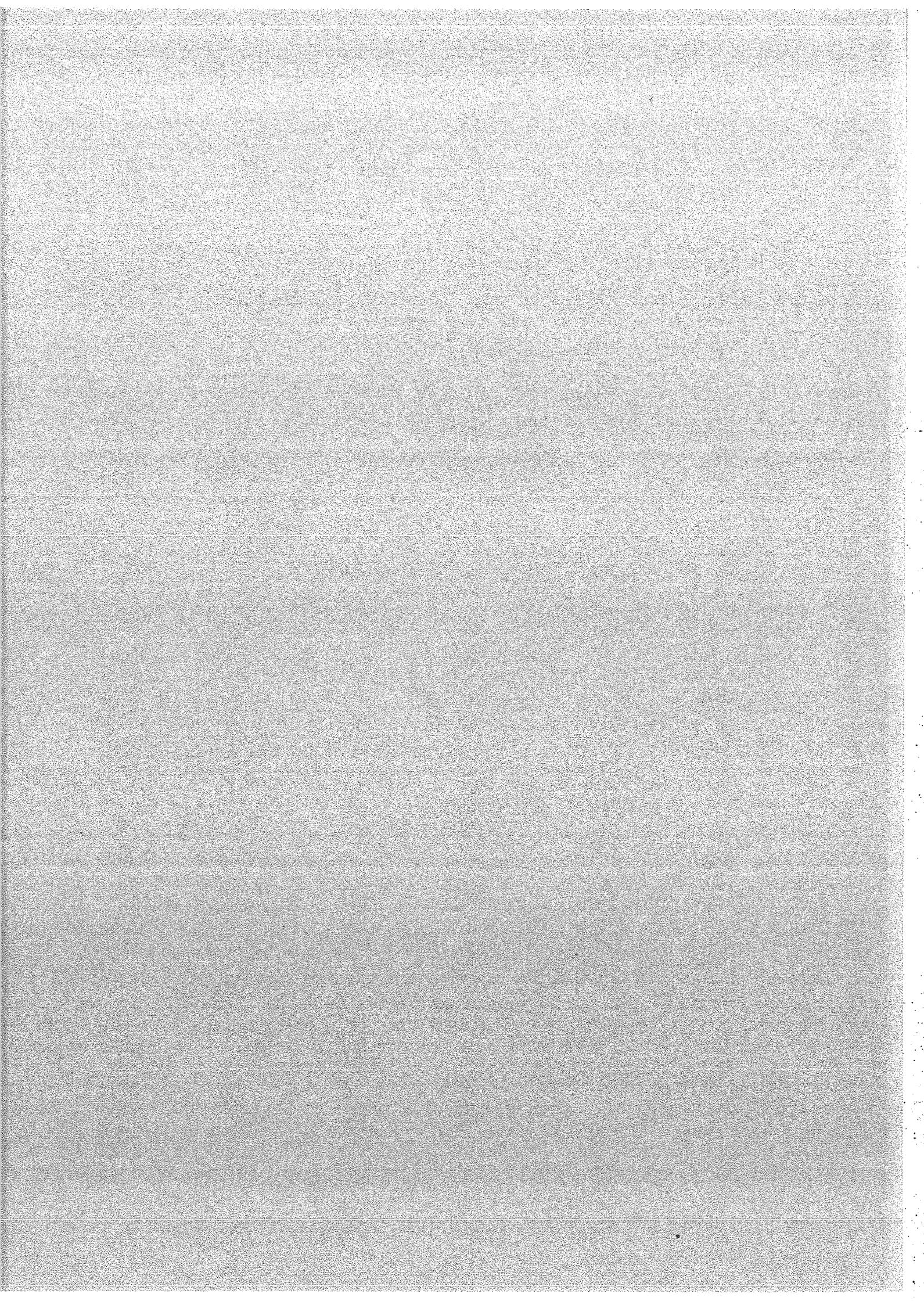
Acknowledgements

We wish to thank Dr. M. Fred and Dr. P. Camus for supplying the Zeeman spectrograms used in the course of this work which were taken at Argonne National Laboratory; Dr. J. F. Wyart for fruitful discussions throughout this work and for communicating to us the results of an unpublished parametric study; and Mrs. J. Chevillard and R. Baronnet for their technical assistance.

References

- [1] C. E. Moore, ed., Atomic Energy Levels, NBS circular 467 (1958).
- [2] H. N. Russell and W. F. Meggers, J. Res. N.B.S. 9 (1932) 625.
- [3] Z. Ben Ahmed, C. Bauche-Arnoult and J. F. Wyart, Physica 77 (1974) 148.
- [4] A. Giacchetti and M. Wilson, J. Opt. Soc. Amer. 58 (1968) 740A.
- [5] L. Brewer, J. Opt. Soc. Amer. 61 (1971) 1101.
- [6] R. E. Trees, Phys. Rev. 83 (1951) 756; 84 (1951) 1089.
- [7] G. Racah, Phys. Rev. 85 (1952) 381.
- [8] G. Racah and Y. Shadmi, Phys. Rev. 119 (1960).
- [9] C. Froese, Canad. J. Phys. 41 (1963) 1895; Comput. Phys. Commun. 1 (1970) 151.
- [10] J. Stein, J. Opt. Soc. Amer. 57 (1967) 333.
- [11] M. Wilson, Phys. Rev. A3 (1971) 453.

ANNEXE III



EXTENSION DE L'ETUDE DU SPECTRE D'ARC DU SCANDIUM *

1 - Résultats expérimentaux.

Z. BEN AHMED, J. VERGES

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât. 505, 91405-Orsay, France.

(Reçu le 8 Novembre 1976)

* Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques présentée à Orsay par Zeïneb BEN AHMED.

Abstract

Two spectra of scandium were recorded : the infrared region between 2950 and 15400 cm^{-1} using a Fourier Transform Spectrometer, the near ultraviolet region between 33800 and 50000 cm^{-1} with the Meudon normal-incidence 10.7 m vacuum spectrograph. In addition Zeeman spectrograms were made in the visible region between 11000 and 35000 cm^{-1} , by Fred and Camus, with the Paschen-Runge spectrograph at Argonne National Laboratory.

A list of 1880 lines was established and 69 even and 39 odd levels were found. The connection between a group of quadruplets (found in the early analysis by Russell and Meggers) and the main term system has been revised.

Résumé

Deux spectres du scandium ont été enregistrés : le spectre infrarouge entre 2 950 et 15 400 cm^{-1} par la méthode de Spectrométrie par Transformation de Fourier et le proche ultraviolet entre 33 800 et 50 000 cm^{-1} grâce au grand spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon. En outre, des spectrogrammes Zeeman ont été réalisés, par Fred et Camus, avec le spectrographe Paschen-Runge d'Argonne National Laboratory.

Une liste de 1 880 raies a été établie et 69 niveaux pairs et 39 impairs ont été trouvés. La connexion du système de quadruplets basé sur $3d^2(3P)4s^4P$ (trouvé dans la première analyse de Russell et Meggers) avec le niveau fondamental a été révisée.

Introduction.

La première étude du spectre du scandium a été faite par Popow¹⁾ en 1914. Elle a été reprise par Catalán²⁾ en 1923 puis en 1927 par Russell et Meggers³⁾⁴⁾ qui ont pu établir les valeurs de 61 niveaux pairs, appartenant aux configurations $3d4s^2$, $3d^24s$, $3d^3$, $3d4s5s$, $3d4s4d$, $3d^25s$ et $4p^23d$, et 53 niveaux impairs appartenant aux configurations $3d4s4p$ et $3d^24p$. En outre, ils ont construit 2 systèmes basés sur $3d^2(^3P)4s^4P$ et 2P , non reliés au niveau fondamental.

Dans la table A.E.L.⁵⁾, Moore indique que Russell a réussi à connecter le premier de ces systèmes, le terme $3d^2(^3P)4s^4P$ se trouvant à $17\,918\text{ cm}^{-1}$. Quant au second, se basant sur une étude non publiée d'Ufford, Moore situe le terme $3d^2(^3P)4s^2P$ vers $21\,400\text{ cm}^{-1}$. Nous verrons plus loin que la valeur $17\,918$ doit être remplacée par $17\,226\text{ cm}^{-1}$ et que le système des doublets doit être entièrement rejeté.

En 1970, Neufeld et Schrenk⁶⁾⁷⁾ ont mesuré les longueurs d'onde de 750 nouvelles raies entre $2\,300$ et $8\,500\text{ \AA}$ et déterminé les valeurs de 24 niveaux élevés : 22 pairs et 2 impairs.

Le spectre d'absorption a été étudié par Garton et al.⁸⁾ entre $1\,200$ et $3\,200\text{ \AA}$, ce qui leur a permis de localiser un grand nombre de niveaux impairs et, en particulier, certains niveaux de $3d4s5p$.

Nos données expérimentales ont été constituées de la manière suivante :

1) Le spectre d'émission dans l'ultraviolet entre 2 000 et 3 300 Å a été obtenu avec le grand spectrographe sous vide de l'Observatoire de Meudon.

2) Nous avons utilisé des spectrogrammes Zeeman, réalisés par M. Fred et P. Camus à Argonne National Laboratory, entre 2 900 et 8 850 Å.

3) Le spectre infrarouge, entre 6 500 et 33 900 Å, a été enregistré par la méthode de Spectrométrie par Transformation de Fourier.

Dans tous les cas, la source était un tube sans électrodes contenant de l'iodure de scandium.

Une liste de 1 880 raies dans le domaine 2 950 - 48 850 cm^{-1} a été établie. Elle contient toutes les raies déjà observées par Neufeld⁶⁾. L'analyse de ces données nous a conduits à modifier et à compléter les classifications proposées précédemment, à mesurer les facteurs de Landé de la plupart des niveaux maintenant établis et à faire une étude théorique de plusieurs ensembles de configurations qui fera l'objet d'un article ultérieur.

Résultats.

Les tableaux I et II donnent la liste de tous les niveaux pairs et impairs. Les valeurs des facteurs de Landé mesurés par Neufeld et Schrenk⁶⁾⁷⁾ ont été confirmées et un grand nombre de nouvelles valeurs ont été déterminées, ce qui nous a permis de désigner les termes spectraux pour la plupart des niveaux expérimentaux, à une exception près : un des niveaux élevés trouvé par Garton et al.⁸⁾ ($45\,898\text{ cm}^{-1}$). Deux signes distinctifs permettent de reconnaître les modifications apportées aux identifications antérieures, indiquées par "(a)", et les nouveaux résultats obtenus au cours de ce travail, indiquées par "*".

La figure 1 donne la position des configurations électroniques observées. Lorsque tous les termes d'une configuration sont connus, celle-ci est représentée par un rectangle en traits pleins : aux configurations complètes déjà connues $3d4s^2$, $3d4s4p$ et $4s^24p$, se sont ajoutées $3d^24s$, $3d^3$, $3d4s5s$, $3d4s4d$, $4s^24d$ et $3d4s5p$ complétées ou entièrement identifiées au cours de cette étude. Dans $3d^24p$, seul le terme le plus élevé $(^1S)^2P^o$ reste à trouver.

Les configurations, dont on ne connaît que quelques termes, sont représentées par des rectangles ouverts en pointillé. Nous expliquerons plus loin comment ont été identifiées les nouvelles configurations.

A l'intérieur de plusieurs configurations, des modifications ont été apportées soit aux énergies des niveaux, soit à l'identification des termes.

1. Modification de la position du système de niveaux

$$\underline{3d^2(^3P)4s^4P, 3d^2(^3P)4p^4S^o, ^4P^o \text{ et } ^4D^o.}$$

Russell pensait avoir déterminé la connexion de ce système avec le niveau fondamental, mais Neufeld et Schrenk⁷⁾ avaient déjà remarqué que seules quelques raies de faible intensité pourraient confirmer cette connexion.

Les mesures des structures Zeeman de deux groupes de raies ont attiré notre attention : les facteurs de Landé de ces raies situées respectivement vers 16 300 et 23 300 cm^{-1} indiquaient qu'elles impliquaient probablement un 4P . Une recherche parmi les niveaux impairs dont nous connaissons les facteurs de Landé nous a conduits à construire le Tableau III. On peut voir que les intervalles (29,03 et 52,01 cm^{-1}) des 3 nouveaux niveaux pairs à 17 200 cm^{-1} sont précisément ceux du multiplet 4P sur lequel était construit le 1er système flottant de Russell et Meggers³⁾. Il en résulte que ce multiplet doit être identifié avec certitude avec $3d^24s^4P$ et qu'il faut également diminuer les énergies des niveaux de $3d^2(^3P)4p^4D^o$, $^4S^o$ et $^4P^o$, indiquées dans A.E.L.⁵⁾, de 692 cm^{-1} . Le multiplet $3d^24s^4P$ a été confirmé par 16 autres transitions indiquées dans le Tableau IV, tandis que les valeurs corrigées des niveaux impairs ont été confirmées par plus de 20 combinaisons avec des niveaux pairs autres que $3d^24s^4P$.

Enfin, les niveaux impairs 37 908 et 37 964 cm^{-1} , trouvés en absorption par Garton et al.⁸⁾ et qui ne pouvaient s'expliquer dans

l'ancien diagramme des énergies, sont maintenant identifiées comme $3d^2 4p \ ^4P_{3/2, 5/2}^o$.

2. Système de niveaux basé sur $3d^2 4s \ ^2P$.

Ce système comportait 5 niveaux impairs, un $^2S^o$ et deux $^2D^o$. En se basant sur les effets Zeeman observés, Neufeld et Schrenk⁷⁾ avaient déjà été conduits à classer différemment 3 des 8 transitions théoriquement possibles de ce système. Pour une raison identique, trois autres transitions sont maintenant classées différemment. Les classifications correctes de ces 6 raies sont indiquées dans le Tableau V. Les 2 dernières transitions possibles n'ont pas été observées. Dès 1968, à la suite d'une étude paramétrique, Roth⁽⁹⁾ avait émis des doutes quant à l'identification des niveaux impairs de ce système.

L'identification correcte des termes $3d^2 4s \ ^2P$ (Tableau I) et $3d^2 4p \ ^2S^o$ et $^2D^o$ (Tableau II) a été permise par l'observation de nombreuses transitions et par les mesures des facteurs de Landé des niveaux de $3d^2 4s \ ^2P$.

3. Niveaux rejetés.

Les niveaux $3d 4s (a^3D) 4d \ e^2G$, à 38 571 et 38 658 cm^{-1} , n'étaient justifiés que par les seules raies à 12 933,46 et 12 987,13 cm^{-1} dont les structures Zeeman indiquent qu'elles doivent être classées comme $3d^2 4s \ ^2P_{1/2} - 3d^2 4p \ ^2D_{3/2}^o$ et $3d^2 4s \ ^2P_{3/2} - 3d^2 4p \ ^2D_{5/2}^o$.

4. Nouvelles identifications de niveaux connus.

a) Niveaux 40 802 et 40 825 cm⁻¹.

Les observations infrarouges ont conduit à augmenter d'une unité les nombres quantiques J de ces deux niveaux attribués par Russell et Meggers³⁾ à un doublet 2D car ils se combinent respectivement avec $3d^2 4p \ ^2G_{7/2}$ et $^2G_{9/2}$ alors qu'ils ne donnent aucune transition avec des niveaux de $J=1/2$ ou $3/2$. La mesure de leurs facteurs de Landé a conduit à les identifier comme 2F .

b) Configuration 3s4s4d.

D'après une étude paramétrique⁽¹¹⁾, les termes les plus profonds attendus pour cette configuration sont 2F , 4D , 4G . Nous avons confirmé les identifications de ces termes proposés dans A.E.L. entre 38 871 et 40 028 cm⁻¹. En revanche, les 2 termes 2P et 2D , attribués précédemment à cette configuration en-dessous de 38 658 cm⁻¹ et confirmés expérimentalement, doivent être attribués à $3d^3$ et $3d4s5s$.

5. Identifications de niveaux appartenant à des configurations connues.

28 niveaux pairs appartenant à $3d^2 4s$, $3d^3$, $3d4s4d$ et $4p^2 3d$ ont été trouvés au cours de cette étude, ce qui a permis de compléter les 3 premières configurations citées. Dans la parité opposée, 13 nouveaux niveaux ont été identifiés dans la configuration $3d^2 4p$ et 15 ont complété $3d4s5p$ localisée par Garton et al.⁸⁾ qui avaient attribué

11 niveaux expérimentaux à cette configuration. Dix de ces niveaux ont été confirmés et leur nombre quantique J déterminé ; l'attribution de 8 d'entre eux à $3d4s5p$ a été également confirmée tandis que les 2 derniers ont été identifiés comme $3d^2 4p^2 D^0$.

6. Nouvelles configurations identifiées.

- Configurations $3d4s6s$ et $3d4s7s$.

Le terme le plus profond 4D de chacune de ces configurations a été identifié grâce aux transitions qu'il donne avec les termes $3d4s4p^4 F^0$ et $^4D^0$ et à l'intensité de ces transitions. Nous avons d'autre part mesuré les structures Zeeman de certaines de ces transitions.

Une autre justification de ces identifications consistait à calculer les défauts quantiques donnés par ces niveaux en considérant la série de Rydberg $3d4s(^3D_1)ns$. Garton et al.⁸⁾ ont calculé la limite d'ionisation de cette série à $52\,922\text{ cm}^{-1}$. On a¹⁰⁾ :

$$T_n = \frac{R \zeta^2}{(n-\delta)^2} = \frac{R \zeta^2}{n^{*2}}$$

où $\zeta = 1$ pour les éléments neutres ; δ est le défaut quantique et n^* le nombre quantique effectif. La formule de Ritz peut s'écrire sous la forme : $\delta = \alpha + \beta T_n$ où α et β sont des constantes. Dans le cadre d'une série non perturbée, le défaut quantique δ doit varier linéairement en fonction de T donc de $\frac{1}{n^{*2}}$. Le Tableau VI donne les valeurs numériques qui ont servi à construire la fig. 2.

- Configurations $3d^24d$ et $3d4s5d$.

Vers $45\ 000\ \text{cm}^{-1}$, un terme 4H et plusieurs termes 4G et 4D suggèrent la présence de $3d^24d$ et $3d4s5d$. La proximité de ces termes et la similitude de leurs combinaisons rend très difficile l'attribution des 4D et 4G à l'une ou l'autre de ces configurations. Toutefois, nous proposons un choix basé sur les intensités données par les règles de sélection du couplage Russell-Saunders.

- Configuration $4s^24d$.

A partir du nombre quantique effectif du centre de gravité du doublet fondamental ($n^* = 1,304$) le doublet $4s^24d\ ^2D$ est attendu vers $43\ 900\ \text{cm}^{-1}$ pour $n^* = 2,30$. Un terme 2D à $43\ 597$ et $43\ 658\ \text{cm}^{-1}$, non encore identifié, a été attribué à cette configuration ($n^* = 2,285$) .

- Configuration $3d^25p$.

La mise en évidence de termes $^4G^o$, $^4F^o$, $^4D^o$, $^2D^o$ au-dessus de $45\ 000\ \text{cm}^{-1}$ nous a conduits à les attribuer à la configuration $3d^25p$, ce qui donne une variation du nombre quantique effectif n^* de 1,050 pour les 3 quadruplets et 1,11 pour le doublet par rapport aux termes correspondants de $3d^24p$. Trois de ces niveaux ($46\ 255$, $47\ 229$ et $47\ 314\ \text{cm}^{-1}$) avaient été trouvés en absorption par Garton et al.⁸⁾ . Un quatrième niveau ($45\ 898\ \text{cm}^{-1}$), qui donne 3 autres transitions avec $3d^24s\ ^4F_{5/2}$, $^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$, pourrait être un niveau de la configuration $3d4s6p$. D'autres niveaux trouvés en

absorption, mais non confirmés dans cette étude, qui ont une énergie voisine de $3d^2 5p^4 G^o$ pourraient appartenir également à cette configuration $3d4s6p$.

Conclusion.

Cette étude nous a permis de trouver et d'identifier 69 niveaux pairs et 39 niveaux impairs de Sc I ce qui, en tenant compte des niveaux rejetés, porte à 149 pairs et 106 impairs le nombre de niveaux connus.

Sur les 1880 raies que nous avons mesurées entre 2 995 et $48\ 850\text{ cm}^{-1}$ (N), 1230 se classent dans Sc I et 130 dans Sc II.

Remerciements.

Nous tenons à remercier tout particulièrement P. Camus pour nous avoir aidé à protographier le spectre d'émission dans l'ultra-violet avec le grand spectrographe sous vide de Meudon. Nous le remercions encore, ainsi que M. Fred, pour avoir réalisé à Argonne National Laboratory les spectrogrammes Zeeman qui nous ont été si utiles.

Nous remercions également J. Chevillard et R. Baronnet pour leur assistance technique.

(N) La liste des raies est disponible au Laboratoire Aimé Cotton.

Références.

- 1) Popow, Ann. d. Phys. 45 (1914) 163.
- 2) Catalán, M. A., An. Soc. Esp. d Fis. y Quim 20 (1922) 606 ;
21 (1923) 464.
- 3) Russell, H. N., Meggers, W. F., Sci. Papers Bur. Std. 22 (1927) 329.
- 4) Meggers, W. F., Sci. Papers Bur. Std. 22 (1927) 61.
- 5) Moore, C., "Atomic Energy Levels", NBS Circular 467, Vol. I (1949).
- 6) Neufeld, L. W., Ph. D. Thesis, Kansas State University (1970).
- 7) Neufeld, L., Schrenk, W. G., Spectrochim. Acta 30 (1975) 45.
- 8) Garton, W. R. S., Reeves, E. M., Tomkins, F. S. and Ercoli, B.,
Proc. Roy. Soc. Lond. A 333 (1973) 1-16.
- 9) Roth, C., J. Res. Nat. Bur. Std. 73A (1969) 497.
- 10) Edlén, B., Handbuch der Physik (ed. S. Flügge), Vol. XXVII,
Springer-Verlag, 1964.
- 11) Ben Ahmed, Z., à paraître.

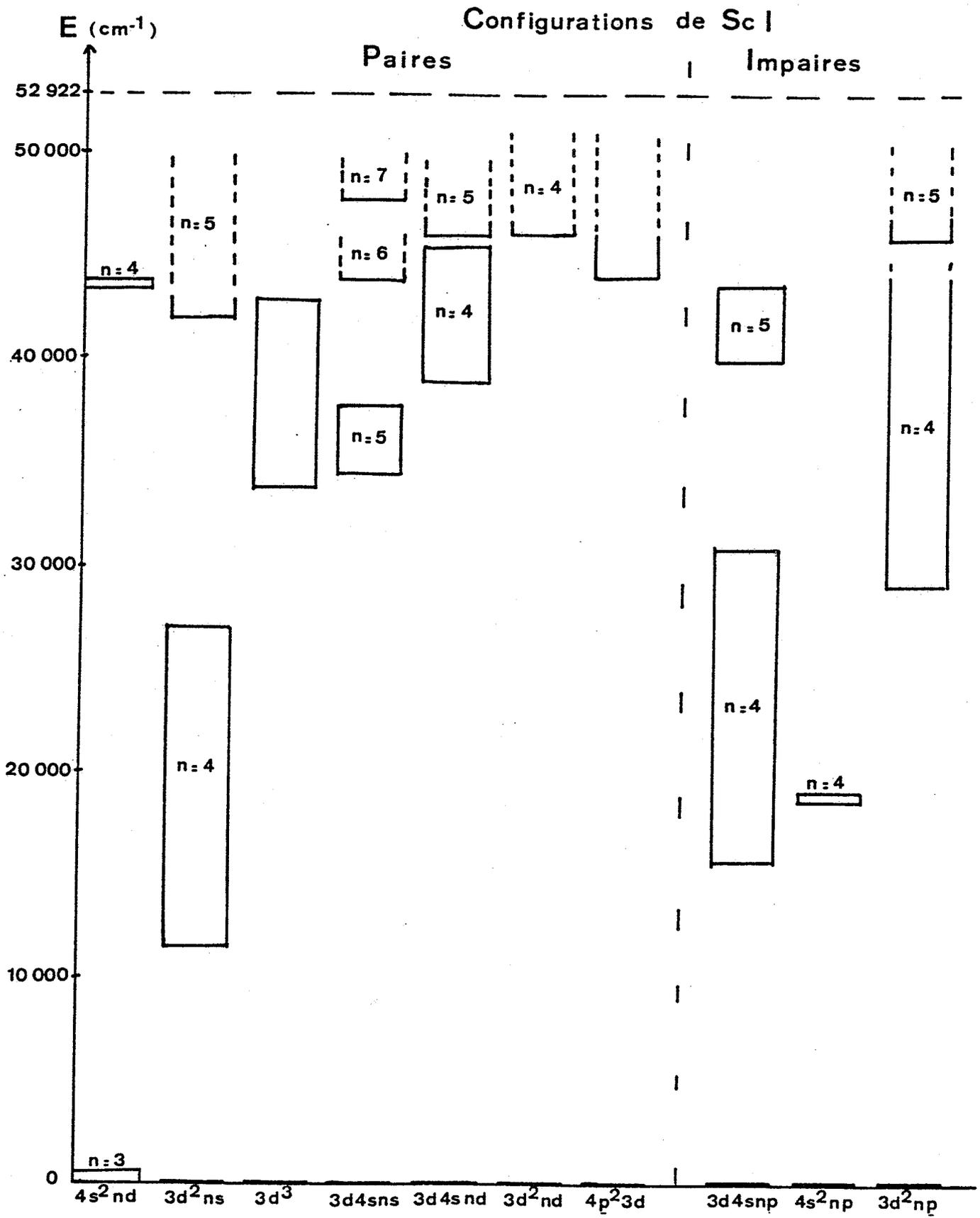


Fig. 1

Tableau I

Niveaux d'énergie pairs de Sc I

Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	g obs.	Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	g obs.
3d4s ²	2D	3/2	0,00		0,799	3d4s(3D)4d	4D	1/2	39 701,44		0,008
-	-	5/2	168,34	168,34	1,197	-	-	3/2	39 721,79	20,35	1,203
3d ² (3P)4s	4P	3/2	11 519,99		0,400	-	-	5/2	39 755,02	33,23	1,364
-	-	5/2	11 557,69	37,70	1,026	-	-	7/2	39 799,99	44,97	1,439
-	-	7/2	11 610,28	52,59	1,244	3d4s(3D)4d	4G	5/2	39 861,37		0,555
-	-	9/2	11 677,38	67,10	1,325	-	-	7/2	39 902,75	41,38	0,968*
3d ² (3P)4s	2P	5/2	14 926,07		0,861	-	-	9/2	39 957,79	55,04	1,17 *
-	-	7/2	15 041,92	115,85	1,134	-	-	11/2	40 028,38	70,59	1,26 *
3d ² (1D)4s	2D	5/2	17 012,76		1,226	3d4s(3D)4d*	2P*	3/2	40 063,38		1,295*
-	-	3/2	17 025,14	-12,38	0,815	-	-	1/2	40 070,30*	-6,42	0,660*
3d ² (3P)4s	4P	1/2	17 226,04*		2,662	3d4s(3D)4d*	2D*	3/2	40 257,52		1,305
-	-	3/2	17 255,07*	29,03	1,719	-	-	5/2	40 334,31*	76,79	1,196*
-	-	5/2	17 307,08*	52,01	1,575	3d4s(3D)4d*	4S*	3/2	40 282,16		1,535*
3d ² (1G)4s	2G	9/2	20 236,86		1,10*	3d4s(3D)4d*	2G*	7/2	40 418,55*		
-	-	7/2	20 239,66	-2,80	0,89	-	-	9/2	40 562,06*	143,51	
3d ² (3P)4s*	2P*	1/2	20 681,43*		0,668*	3d4s(3D)4d	4P	3/2	40 521,27		0,401
-	-	3/2	20 719,86*	38,43	1,331*	-	-	5/2	40 554,99	33,72	1,035*
3d ² (1S)4s*	2S*	1/2	26 956,98*			-	-	7/2	40 603,95	48,96	1,235*
3d ³	4P	3/2	33 763,53		0,395	-	-	9/2	40 670,87	66,92	1,336*
-	-	5/2	33 798,64	35,11	1,026	3d ³ *	2P (a)	5/2 (a)	40 802,76		0,843*
-	-	7/2	33 846,59	47,95	1,23	-	-	7/2 (a)	40 825,78	23,02	1,140*
-	-	9/2	33 906,38	59,79	1,33	3d4s(3D)4d	4P	1/2	41 446,85		2,659*
3d4s(3D)5s	4D	1/2	34 390,25		0,00	-	-	3/2	41 474,87	28,02	1,725*
-	-	3/2	34 422,83	32,58	1,192	-	-	5/2	41 505,60	30,73	1,60 *
-	-	5/2	34 480,00	57,17	1,370	3d ² (3P)5s	4P	3/2	41 921,89		0,395*
-	-	7/2	34 567,19	87,19	1,43	-	-	5/2	41 960,97	39,08	1,021*
3d4s(3D)5s	2D	3/2	35 671,04			-	-	7/2	42 015,52	54,61	1,237*
-	-	5/2	35 745,62	74,58	1,212	-	-	9/2	42 085,18	69,60	1,32 *
3d ³	2D _A	3/2	36 276,63			3d4s(1D)4d*	2P*	5/2	42 149,66*		
-	-	5/2	36 330,59	53,96	1,196	-	-	7/2	42 198,84*	49,18	
3d ³	4P	1/2	36 492,64		2,634	3d4s(1D)4d*	2D*	5/2	42 445,55*	-20,84	0,802*
-	-	3/2	36 519,76	27,12	1,712	-	-	3/2	42 466,39*		
-	-	5/2	36 572,77	57,01	1,59	3d4s(3D)4d*	2S*	1/2	42 877,65*		1,991*
3d ³ *	2G*	7/2	36 977,51*		0,89*	3d ³ *	2D _B *	5/2	42 917,83*		1,19 *
-	-	9/2	37 054,51*	77,00	1,110*	-	-	3/2	42 937,50	-19,67	0,78 *
3d ³ (a)	2P	1/2	37 085,84		0,682	3d4s(1D)4d*	2G*	9/2	42 942,51*		1,01 *
-	-	3/2	37 148,22	62,38	1,328	-	-	7/2	42 959,78*	-27,27	0,93 *
3d4s(1D)5s (a)	2D	3/2	37 780,87		0,80*	3d4s(1D)4d*	2P*	1/2	43 429,68*		0,680*
-	-	5/2	37 855,61	74,74	1,18*	-	-	3/2	43 435,40*	5,72	1,336*
3d4s(3D)4d	2P	5/2	38 871,65		0,855	4s ² 4d*	2D*	3/2	43 597,16*		
-	-	7/2	38 959,16	87,51	1,14	-	-	5/2	43 658,53*	61,37	
3d ³ *	2H*	9/2	39 164,11*			3d4s(3D)6s*	4D*	1/2	43 809,76*		0,009*
-	-	11/2	38 225,33*	61,22		-	-	3/2	43 814,47*	4,71	
						-	-	5/2	43 898,31*	83,84	
						-	-	7/2	43 968,20*	89,89	1,42 *

Tableau I (suite)

Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	g obs.	Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	g obs.
$4p^2(^3P)3d^*$	$^4P^*$	1/2	44 030,34*		2,665*	$3d^2(^3P)4d^*$	$^4D^*$	1/2	45 927,81*		0,00 *
-	-	3/2	44 107,25*	76,91	1,726*	-	-	3/2	45 947,35	19,54	
-	-	5/2	44 238,23*	130,98	1,60 *	-	-	5/2	45 983,23	35,88	1,33 *
$4p^2(^3P)3d^*$	$^2P^*$	3/2	44 554,97		1,35 *	-	-	7/2	46 042,69	59,46	1,43 *
-	-	1/2	44 590,65	-55,68	0,670*	$3d4s(^3D)5d^*$	$^4P^*$	3/2	46 329,23*		0,44 *
$4p^2(^3P)3d$	4P	3/2	44 823,21		0,399	-	-	5/2	46 354,41*	25,18	1,02 *
-	-	5/2	44 909,55	86,34	0,992	-	-	7/2	46 403,30*	48,89	1,23 *
-	-	7/2	45 016,43	106,88	1,22	-	-	9/2	46 458,64*	55,34	1,31 *
-	-	9/2	45 125,73	109,30	1,33	-	$^2P^*$	5/2	46 378,86*		0,86 *
$4p^2(^3P)3d^*$	$^2P^*$	5/2	44 838,56		0,90 *	-	-	7/2	46 459,66*	80,80	1,14 *
-	-	7/2	44 941,81	103,25	1,16 *	$^4P^*$	1/2				
$3d4s(^1D)4d^*$	$^2S^*$	1/2	45 514,98*		2,00 *	-	-	3/2			
$4p^2(^3P)3d$	4D	1/2	45 574,64		0,00 *	-	$^2D^*$	3/2	46 914,54		0,83 *
-	-	3/2	45 605,80	31,16	1,188*	-	-	5/2	46 989,52	74,98	1,13 *
-	-	5/2	45 659,09	53,29	1,38 *	2D	3/2	47 375,66			
-	-	7/2	45 737,17	78,08	1,41 *	-	-	5/2	47 425,46	49,80	
$3d^2(^3P)4d^*$	$^4G^*$	5/2	45 715,79*			$3d4s(^3D)7s^*$	$^4D^*$	1/2	47 475,90*		
-	-	7/2	45 732,28*	36,49		-	-	3/2	47 507,39*	31,49	
-	-	9/2	45 804,10*	51,82	1,16 *	-	-	5/2	47 563,31	55,92	
-	-	11/2	45 870,92*	66,82		-	-	7/2	47 652,61*	89,30	
$3d4s(^3D)5d^*$	$^4D^*$	1/2	45 875,18*		0,00 *	-	$^4P^*$	1/2	47 488,72*		
-	-	3/2	45 900,04	24,86	1,183*	-	-	3/2	47 535,78*	47,06	
-	-	5/2	45 945,09	45,05		-	-	5/2	47 604,59*	68,81	
-	-	7/2	46 016,63*	71,54	1,4 *	$^2G^*$	7/2	47 514,22*			
$3d^2(^3P)4d^*$	$^4H^*$	7/2	45 878,06*		0,65 *	-	-	9/2	47 589,73*	75,51	
-	-	9/2	45 925,09*	47,03	1,00 *	$^4P^*$	1/2				
-	-	11/2	45 985,91*	60,82	1,14 *	-	-	3/2	48 324,66*		1,73 *
-	-	13/2	46 054,28*	68,37	1,21 *	-	-	5/2	48 373,17*	48,51	1,6 *
$3d4s(^3D)5d^*$	$^4G^*$	5/2	45 886,66*		0,62 *	-	$^4P^*$	1/2	48 830,11*		2,64 *
-	-	7/2	45 931,16*	44,50	0,97 *	-	-	3/2	48 869,56*	39,45	1,73 *
-	-	9/2	45 988,93*	57,77	1,08 *	-	-	5/2	48 920,60*	51,04	1,59 *
-	-	11/2	46 053,54*	64,61	1,24 *						

* Nouveaux niveaux

(a) Identifications modifiées

Tableau II

Niveaux d'énergie impairs de Sc I

Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	$\delta_{\text{obs.}}$	Configuration	Desig.	J	Niveaux	Intervalle	$\delta_{\text{obs.}}$
3d4s(³ D)4p	⁴ P°	3/2	15 672,58		0,426	3d ² (³ P)4p°	² S°	1/2	35 346,35°		2,00°
-	-	5/2	15 756,57	83,99	1,036	-	-	-	-	-	-
-	-	7/2	15 881,75	125,18	1,232	3d ² (¹ D)4p°	² P°	5/2	36 666,42°	63,70	-
-	-	9/2	16 026,62	144,87	1,33	-	-	7/2	36 730,12°	-	-
3d4s(³ D)4p	⁴ D°	1/2	16 009,77		0,002	3d ² (³ P)4p	⁴ D°	1/2	36 764,20°		0,016
-	-	3/2	16 021,82	12,05	1,039	-	-	3/2	36 793,65°	29,45	1,184
-	-	5/2	16 141,06	119,24	1,336	-	-	5/2	36 860,20°	66,55	1,348
-	-	7/2	16 210,85	69,79	1,43	-	-	7/2	36 959,05°	98,83	-
3d4s(¹ D)4p	² D°	5/2	16 022,73		1,19	3d ² (¹ D)4p	² D°	3/2	36 933,91		0,879
-	-	3/2	16 096,90	-74,17	0,956	-	-	5/2	37 039,57	105,66	1,207
3d4s(³ D)4p	⁴ P°	1/2	18 504,06		2,529	3d ² (¹ D)4p	² P°	3/2	37 086,02		1,278
-	-	3/2	18 515,69	11,63	1,698	-	-	5/2	37 125,40	-39,38	-
-	-	5/2	18 571,41	55,72	1,600	3d ² (³ P)4p	⁴ S°	3/2	37 486,86°		1,986
4s ² 4p	² P°	1/2	18 711,02		0,777	3d ² (³ P)4p	⁴ P°	1/2	37 877,78°		2,662
-	-	3/2	18 855,74	144,72	1,356	-	-	3/2	37 908,50 ^(g)	30,72	1,731
3d4s(¹ D)4p	² P°	5/2	21 032,75		0,855	-	-	5/2	37 964,89 ^(g)	56,39	1,58
-	-	7/2	21 089,85	53,10	1,14	3d ² (¹ G)4p	² G°	9/2	39 153,14		-
3d4s(¹ D)4p	² P°	1/2	24 656,72		0,16	-	-	11/2	39 248,82	95,68	-
-	-	3/2	24 656,88	0,16	-	3d ² (¹ G)4p	² G°	7/2	39 392,79		0,89
3d4s(³ D)4p	² P°	3/2	24 866,17		0,804	-	-	9/2	39 423,39	30,60	-
-	-	5/2	25 014,21	148,04	1,201	3d4s(³ D)5p°	⁴ P°	3/2	39 949,75°		-
3d4s(³ D)4p	² P°	5/2	25 584,64		0,857	-	-	5/2	39 989,58 ^(g)	39,83	-
-	-	7/2	25 724,68	140,04	1,138°	-	-	7/2	40 048,72°	59,14	-
3d ² (³ F)4p	⁴ G°	5/2	29 022,82		0,584	-	-	9/2	40 145,90°	97,18	-
-	-	7/2	29 096,18	73,36	0,981	3d4s(³ D)5p°	⁴ D°	1/2	40 044,63°		-
-	-	9/2	29 189,84	93,66	1,16	-	-	3/2	40 073,49 ^(g)	28,86	-
-	-	11/2	29 303,51	113,67	1,33	-	-	5/2	40 128,13 ^(g)	54,64	-
3d4s(³ D)4p	² P°	1/2	30 573,17		0,680°	-	-	7/2	40 210,88°	82,75	-
-	-	3/2	30 706,66	133,49	1,332	3d4s(³ D)5p°	² P°	5/2	40 104,19 ^(g)		-
3d ² (³ F)4p	⁴ P°	3/2	31 172,70		0,400	-	-	7/2	40 151,08°	46,89	-
-	-	5/2	31 215,81	43,11	1,027	3d4s(³ D)5p°	² D°	3/2	40 347,34 ^(g)		-
-	-	7/2	31 275,39	59,58	1,240	-	-	5/2	40 351,30°	3,96	-
-	-	9/2	31 350,84	75,45	1,33	3d4s(³ D)5p°	² P°	1/2	40 499,71°		-
3d ² (³ F)4p	⁴ D°	1/2	32 637,40		0,03	-	-	3/2	40 594,07 ^(g)	94,36	-
-	-	3/2	32 659,30	21,90	-	3d4s(³ D)5p°	⁴ P°	1/2	40 595,28°		2,570°
-	-	5/2	32 696,84	37,54	1,373	-	-	3/2	40 644,64 ^(g)	49,36	1,687°
-	-	7/2	32 751,50	54,66	1,414	-	-	5/2	40 715,42 ^(g)	70,78	1,58°
3d ² (³ F)4p	² G°	7/2	33 055,98		0,91	3d ² (³ F)4p°	² D°	3/2	41 153,42 ^(g)		-
-	-	9/2	33 151,20	95,22	1,06	-	-	5/2	41 162,52 ^(g)	9,10	-
3d ² (³ F)4p	² P°	5/2	33 153,79		0,853	3d4s(¹ D)5p°	² P°	3/2	42 780,41°		-
-	-	7/2	33 278,40	124,61	1,146	-	-	1/2	42 819,49°	-39,08	-
3d ² (³ F)4p	² D°	3/2	33 614,88		0,824	3d4s(¹ D)5p°	² P°	5/2	42 938,79°		-
-	-	5/2	33 707,06	92,18	1,186	-	-	7/2	42 978,81°	40,02	-

Tableau II (suite)

Configuration	Design.	J	Niveaux	Intervalle	δ obs.
$3d4s(1D)5p^*$	$2p^*$	3/2	43 170,45*		
-	-	5/2	43 252,56*	82,11	
$3d^2(1G)4p^*$	$2p^*$	5/2	43 830,12*		0,845*
-	-	7/2	43 860,12*	30,00	1,14 *
$3d^2(3P)4p^*$	$2p^*$	1/2	44 105,45*		0,668*
-	-	3/2	44 189,29*	83,84	1,331*
$3d^2(3P)5p^*$	$4G^*$	5/2	45 610,52*		
-	-	7/2	45 645,10*	34,58	
-	-	9/2	45 691,26*	46,16	
-	-	11/2	45 761,23*	69,97	
		3/2	45 898,61 ^(G)		
$3d^2(3P)5p^*$	$4F^*$	3/2	46 206,80*		
-	-	5/2	46 255,40 ^(G)	48,6	
-	-	7/2	46 266,21*	10,81	
-	-	9/2	46 369,23*	103,02	
$3d^2(3P)5p^*$	$4D^*$	1/2	46 485,47*		
-	-	3/2	46 517,55*	32,08	
-	-	5/2	46 570,25*	52,7	
-	-	7/2	46 641,64*	71,39	
$3d^2(3P)5p^*$	$2D^*$	3/2	47 229,54 ^(G)		
-	-	5/2	47 314,53 ^(G)	84,99	

* Nouveaux niveaux

(G) Niveaux trouvés par Garton et al. (8)

Tableau III

Raies ayant permis de rectifier la position du terme $3d^2 4s \ 4p$

<p>Niveaux impairs</p> <p>$3d^2 4s$</p>	<p>33 614,88 $3d^2 4p \ 2D^{\circ}_{3/2}$ $g = 0,824$</p>	<p>33 707,06 $3d^2 4p \ 2D^{\circ}_{5/2}$ $g = 1,186$</p>	<p>40 595,28 $3d4s5p \ 4P^{\circ}_{1/2}$ $g = 2,570$</p>	<p>40 644,64 $3d4s5p \ 4P^{\circ}_{3/2}$ $g = 1,687$</p>	<p>40 715,42 $3d4s5p \ 4P^{\circ}_{5/2}$ $g = 1,58$</p>
<p>17 226,04 $4P_{1/2}$ $g = 2,660$</p>				<p>23 418,64 $g_{3/2} = 1,685$ $g_{1/2} = 2,660$</p>	
<p>17 255,07 $4P_{3/2}$ $g = 1,715$</p>	<p>16 359,90 $g_{3/2} = 0,820$ $g'_{3/2} = 1,715$</p>		<p>23 340,27 $g_{1/2} = 2,575$ $g_{3/2} = 1,715$</p>	<p>23 389,55</p>	<p>23 460,35</p>
<p>17 307,08 $4P_{5/2}$ $g = 1,575$</p>		<p>16 399,96 $g_{5/2} = 1,190$ $g'_{5/2} = 1,575$</p>		<p>23 337,61</p>	<p>23 408,37 $g_{5/2} = 1,575$ $g'_{5/2} = 1,575$</p>

Tableau IV

Transitions supplémentaires vers $3d^2 4s^4 p$

Niveaux de $3d^2 4s^4 p$	Niveaux impairs	Raies d'intercomb. (cm^{-1})	Int.
17 226,04 $4P_{1/2}$	36 933,91 $3d^2 4p \quad {}^2D_{3/2}^o$	19 707,82	3
17 255,07 $4P_{3/2}$	24 656,8 $3d4s4p \quad {}^2P_{1/2,3/2}^o$	7 401,60	1
	33 153,79 $3d^2 4p \quad {}^2F_{5/2}^o$	15 898,73	1
	36 933,91 $3d^2 4p \quad {}^2D_{3/2}^o$	19 678,72	4
	37 039,57 $3d^2 4p \quad {}^2D_{5/2}^o$	19 784,41	3
	40 104,19 $3d4s5p \quad {}^2F_{5/2}^o$	22 849,08	3
	40 347,34 $3d4s5p \quad {}^2D_{3/2}^o$	23 092,21	1
17 307,08 $4P_{5/2}$	21 085,85 $3d4s4p \quad {}^2F_{7/2}^o$	3 778,75	4
	24 656,88 $3d4s4p \quad {}^2P_{3/2}^o$	7 349,78	2
	25 724,68 $3d4s4p \quad {}^2F_{7/2}^o$	8 417,61	1
	36 730,12 $3d^2 4p \quad {}^2F_{7/2}^o$	19 423,12	3
	36 933,91 $3d^2 4p \quad {}^2D_{3/2}^o$	19 626,80	3
	37 039,57 $3d^2 4p \quad {}^2D_{5/2}^o$	19 784,41	3
	37 086,02 $3d^2 4p \quad {}^2P_{3/2}^o$	19 778,88	2
	40 151,08 $3d4s5p \quad {}^2F_{7/2}^o$	22 843,99	2
	40 351,30 $3d4s5p \quad {}^2D_{5/2}^o$	23 044,19	3

Tableau V

Classifications corrigées de six raies appartenant au spectre du Sc I

σ (cm ⁻¹)	Int.	Niveaux		
		pairs	impairs	
21 686,14	5	40 257	18 571	$3d4s4d \ ^2D_{3/2} - 3d4s4p \ ^4P^{\circ}_{5/2}$
21 740,34	5	14 926	36 666	$3d^24s \ ^2F_{5/2} - 3d^24p \ ^2F^{\circ}_{5/2}$
21 766,51	5	40 282	18 515	$3d4s4d \ ^4S_{3/2} - 3d4s4p \ ^4P^{\circ}_{3/2}$
21 856,63	5	42 942	21 085	$3d4s4d \ ^2G_{9/2} - 3d4s4p \ ^2F^{\circ}_{7/2}$
21 937,05	5	42 969	21 032	$3d4s4d \ ^2G_{7/2} - 3d4s4p \ ^2F^{\circ}_{5/2}$
29 849,14	5	45 605	15 756	$4p^23d \ ^4D_{3/2} - 3d4s4p \ ^4F^{\circ}_{5/2}$

Tableau VI

Série $3d4s(^3D_1)ns\ ^4D_{1/2}$, $T_\infty = 52\ 922\ \text{cm}^{-1}$

n	E (cm ⁻¹)	T _n (cm ⁻¹)	1/n* ²	n*	n - n*
5	34 390,25	18 531,75	0,1689	2,433	2,567
6	43 809,76	9 112,24	0,0830	3,470	2,530
7	47 475,90	5 446,10	0,0496	4,489	2,511

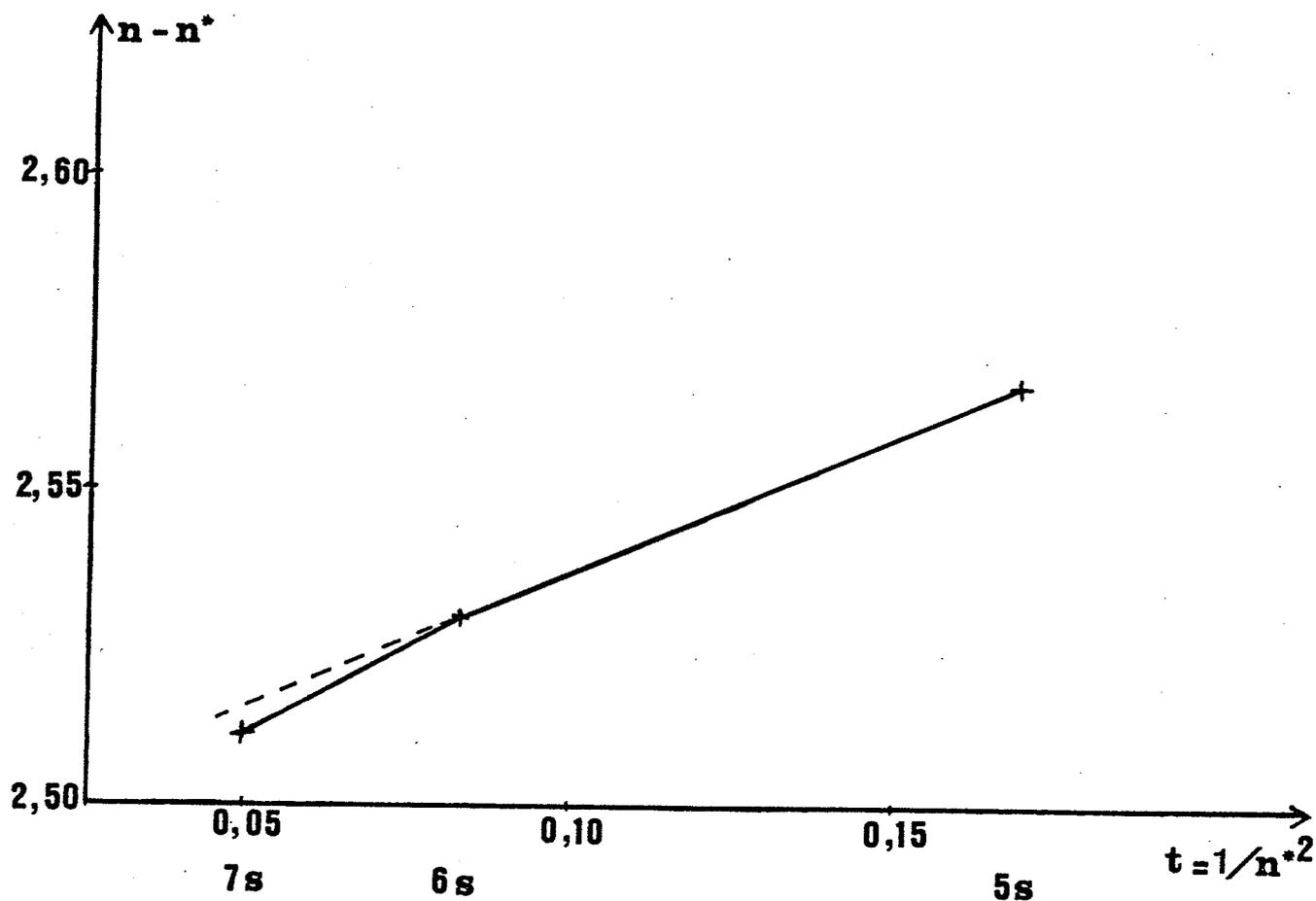
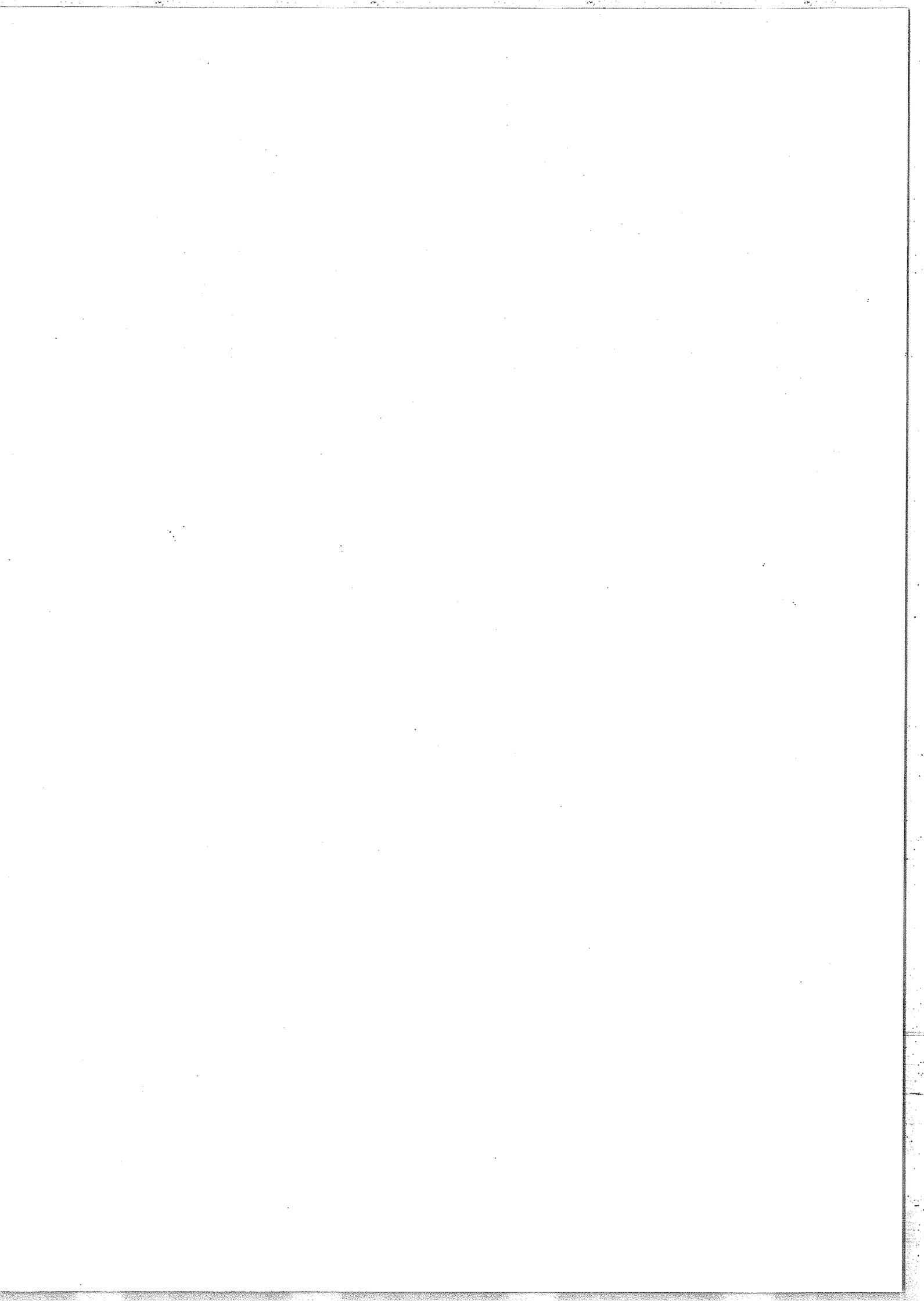
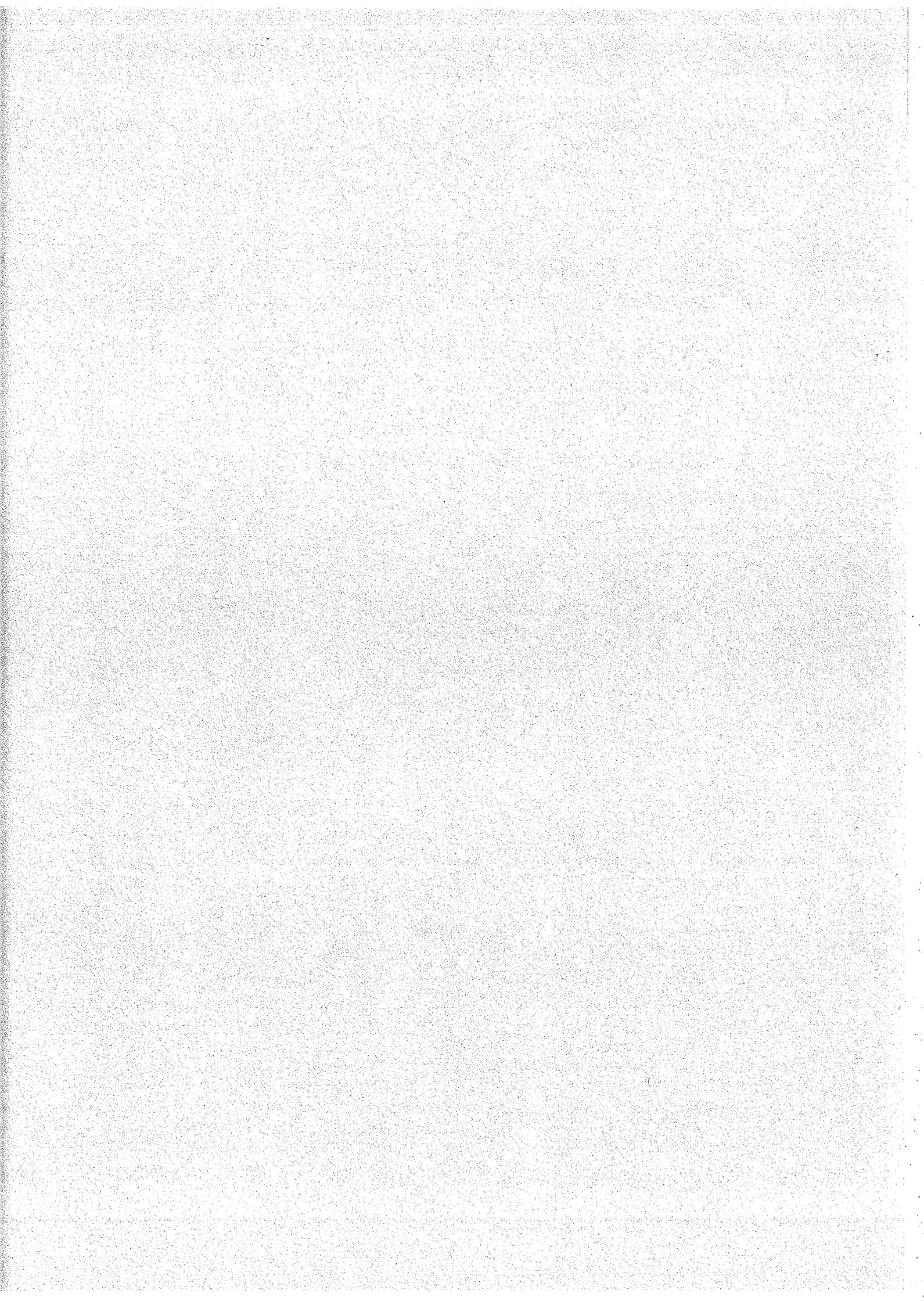


Fig. 2 : Série $3d4s(^3D_1)ns\ ^4D_{1/2}$: $n - n^* = f(1/n^{*2})$



ANNEXE IV



EXTENSION DE L'ETUDE DU SPECTRE D'ARC DU SCANDIUM *

2 - Interprétation théorique

Z. BEN AHMED

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât. 505, 91405-Orsay, France.

* Cet article recouvre en partie la Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques présentée à Orsay par Zeïneb BEN AHMED.

Abstract

A theoretical investigation of the even and odd configurations of Sc I has been performed to check the experimental labelling of energy levels and to display the effects of configuration interaction. The values of the radial parameters have been fitted by the least-squares method and compared to ab-initio integrals.

Résumé

Un calcul théorique des configurations paires et impaires de Sc I a été réalisé afin d'interpréter le diagramme des énergies des niveaux expérimentaux et de mettre en évidence les effets d'interaction entre configurations. Les valeurs des paramètres radiaux ont été optimisées par la méthode des moindres carrés et comparées à leurs valeurs calculées a priori.

1. Introduction.

La première étude théorique du spectre d'arc du scandium a été entreprise par Racah¹⁾ en 1942 sur la configuration $3d4s4p$.

En 1969, Roth²⁾ a interprété les 3 premières configurations $(3d+4s)^2 4p$.

L'extension des données expérimentales et les corrections apportées au diagramme des énergies, que nous avons décrites dans l'article précédent³⁾, a rendu nécessaire une nouvelle étude des configurations impaires.

La configuration $3d4s5p$ se mélange avec les termes élevés de $3d^2 4p$ (cf. fig. 2) ; nous avons été amenés à effectuer l'étude simultanée des 4 configurations $(3d+4s)^2 4p + 3d4s5p$.

Aucune étude théorique des configurations paires n'a été effectuée jusqu'à présent.

Les domaines d'énergie des configurations $3d4s5s$ et $3d^3$ se recouvrent partiellement (cf. fig. 1). Pour décrire les niveaux pairs profonds, on ne peut s'en tenir à l'approximation d'un groupe $3d4s^2 + 3d^2 4s + 3d^3$ bien isolé et les configurations $3d4s5s$ et $3d^2 5s$ ont finalement été ajoutées à la base précédente pour interpréter les 49 niveaux connus en-dessous de $42\,950\text{ cm}^{-1}$.

2. Traitement paramétrique des configurations.

Cette méthode repose sur l'hypothèse du champ central. Dans ce schéma configurationnel, les valeurs des énergies des niveaux sont obtenues par diagonalisation de la matrice $Q+\Lambda$: Q représentant l'interaction électrostatique et Λ le couplage spin-orbite. Les éléments de matrice sont de la forme $A_{ij} = \sum_k \alpha_{ij}^k P_k$, où les α_{ij}^k sont des coefficients purement angulaires que l'on peut calculer à l'aide des méthodes de Racah et où les intégrales P_k sont des grandeurs purement radiales. Dans la méthode paramétrique les intégrales radiales sont considérées comme des paramètres ajustables aux résultats expérimentaux.

Le calcul des éléments de matrice angulaires dans l'algèbre de Racah, l'assemblage et la diagonalisation des matrices d'énergie, la convergence des paramètres par la méthode des moindres carrés ont été effectués au moyen de la chaîne de programmes de Bordarier et Bachelier-Carliier⁴).

Au cours de cette étude, une difficulté majeure s'est présentée : le nombre de paramètres électrostatiques est voisin de celui des termes alors que le couplage réel est souvent proche de la limite LS. En outre, si l'on tient compte des intégrales d'interaction entre configurations proches, on aboutit à un nombre de paramètres égal ou supérieur au nombre de termes, d'où la nécessité de leur imposer certaines contraintes au cours de leur optimisation par la méthode des moindres carrés.

La méthode de travail qui a été adoptée a consisté à calculer a priori les valeurs des intégrales radiales par la méthode Hartree-Fock programmée par Froese⁵), puis, soit :

- 1) à les introduire comme valeurs initiales dans le calcul paramétrique et les laisser s'optimiser librement ;
- 2) à prendre leur valeur pondérée par un coefficient (trouvé dans l'étude d'autres spectres) pour les paramètres correspondants et les maintenir constants au cours des optimisations ;
- 3) à conserver le rapport de leurs valeurs pour un certain nombre de couples de paramètres.

Les valeurs des intégrales d'interaction entre les diverses configurations ont aussi été calculées a priori à partir des fonctions radiales obtenues.

3. Etude paramétrique des configurations paires.

3.1 Etude des configurations $(3d+4s)^3 + 3d4s5s$.

Le nombre de termes des configurations étudiées est de 19, soit 1 terme pour $3d4s^2$, 7 termes pour $3d^24s$, 8 termes pour $3d^3$ et 3 termes pour $3d4s5s$, tous connus. Par ailleurs, le diagramme d'énergie des niveaux pairs de Sc I (fig. 1), montre clairement que des niveaux appartenant aux configurations $3d4s4d$ et $3d^25s$ viennent s'intercaler entre les niveaux élevés de $3d^3$. Ces 2 configurations devaient donc être introduites dans nos calculs. Malheureusement, les paramètres de $3d4s4d$ n'ont pu être déterminés par la méthode Hartree-Fock, comme c'est souvent le cas dans les configurations ayant 2 couches ouvertes de même moment orbital. Toutefois, une étude de cette configuration a été tentée en prenant pour valeurs initiales des paramètres les valeurs trouvées par Wyart⁶⁾ dans la configuration $3d4d$ de Sc II (cf. § 3.2). Par contre, la configuration $3d^25s$, qui perturbe sûrement les termes élevés de $3d^3$ et $3d4s5s$, a été introduite.

Le nombre de termes étudiés est finalement 26 dont 20 sont connus. Le nombre de paramètres dans la matrice à diagonaliser est de 31 dont 26 électrostatiques (cf. Tableau I).

Les paramètres α et β ont été introduits ; α est utilisé dans la correction de Racah et Trees $\alpha L(L+1)$ et β dans la correction βQ de Racah et Shadmi⁹⁾. L'importance du paramètre $\alpha L(L+1)$ dans le groupe du fer a été démontrée par Racah⁷⁾ et Trees⁸⁾. Celle de βQ

est moins grande car ce paramètre n'agit que sur les termes les plus élevés ($(^1S) ^2P$ dans $3d^24s$ et 2D_B dans $3d^3$). Dans le cas du scandium, l'introduction de ces 2 paramètres réduit considérablement l'écart quadratique moyen (de 246 à 68 cm^{-1}).

3.1.1) Variation des paramètres.

a) Dans les configurations $3d^24s$ et $3d^3$, le rapport α/β a été fixé à la valeur qu'il a dans la série $3d$ du groupe du fer étudiée par Shadmi et al.¹⁰).

b) Dans la configuration $3d4s5s$, les paramètres $G_2(3d,4s)$ et $G_2(3d,5s)$ varient dans le rapport de leurs valeurs calculées a priori tandis que $G_0(4s,5s)$ est fixé à la valeur obtenue par le calcul Hartree-Fock. Ce dernier paramètre tend à prendre une valeur supérieure à sa valeur calculée a priori lorsqu'on le laisse varier librement et il n'a pas été possible de le fixer dans un rapport égal à celui des valeurs a priori avec les deux premiers paramètres car cela détériore aussi bien le paramètre $G'_2(3d^3-3d4s5s)$, qui perd tout sens physique, que les paramètres internes de $3d^3$.

c) Dans la configuration $3d^25s$, dont un seul terme est connu avec certitude, tous les paramètres ont été fixés à des valeurs déduites de celles obtenues dans $3d^24s$, en tenant compte du rapport des intégrales calculées a priori pour ces deux configurations.

3.1.2) Discussion des résultats.

On trouvera dans le Tableau I le résultat de nos calculs.

L'écart quadratique moyen obtenu est de $68,5 \text{ cm}^{-1}$. Nous rappelons que l'écart quadratique moyen au sens de Racah est défini par :

$$\langle \Delta E \rangle = \left[\frac{\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{cal}})^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où N est le nombre de niveaux connus et P le nombre de paramètres libres.

a) Valeurs des paramètres.

Nous indiquons dans la 2ème colonne les valeurs des paramètres calculées a priori par la méthode Hartree-Fock. Dans la 3ème colonne nous donnons les rapports des valeurs optimisées et des valeurs Hartree-Fock.

On peut remarquer que les rapports C/B sont assez proches des rapports des valeurs Hartree-Fock (de l'ordre de 3,5) dans ces mêmes configurations (B et C sont les combinaisons linéaires des paramètres de Slater F^2 et F^4 dans d^n définis par Racah¹¹⁾). Ces rapports sont pratiquement égaux à celui que nous avons obtenu dans la configuration impaire $3d^2 4p$ (cf. Tableau V) et plus proches du rapport Hartree-Fock que celui obtenu (1,35) par Roth²⁾ dans cette même configuration $3d^2 4p$.

Un autre point est à souligner : dans les configurations $(d+s)^N$, Trees¹²⁾ a constaté que les paramètres de spin-orbite ζ_d suivent approximativement une progression arithmétique, soit :

$\zeta_d(d^N) - \zeta_d(d^{N-1}s) = \zeta_d(d^{N-1}s) - \zeta_d(d^{N-2}s^2)$. Or le tableau I montre que cette règle, qui s'applique assez bien aux valeurs calculées a priori, n'est pas suivie par les valeurs optimisées de ζ_d dans les 3 configurations et que, pour $3d^3$, le rapport de la valeur optimisée à la valeur calculée a priori est supérieur à 1. On peut remarquer, enfin, que les paramètres effectifs dans $3d^3$ ont convergé vers des valeurs doubles de leurs valeurs dans $3d^2 4s$ et que le paramètre d'interaction H entre ces configurations a convergé vers une valeur 4 fois plus faible que l'intégrale de Slater calculée a priori.

La situation élevée de $3d^3$ dans le diagramme des énergies soumet cette configuration à des effets de mélange avec les séries $3d4sns$, $3d4snd$ et $3d^2nd$, assez proches, qui ont été complètement négligées dans ce calcul. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que les paramètres de $3d^3$ rendent compte de façon effective de ces nombreuses interactions.

Des essais pour maintenir le paramètre $H(3d^3 - 3d^2 4s)$ au voisinage de sa valeur calculée a priori ont été effectués. Ils n'ont pas permis d'aboutir à un jeu de paramètres internes satisfaisant pour $3d^3$.

b) Cas de la configuration $3d4s^2$.

Le cas de la configuration $3d4s^2$ pose un problème délicat. En effet, cette configuration ne comporte que deux niveaux, ${}^2D_{3/2}$ et ${}^2D_{5/2}$, dont les énergies dépendent pratiquement de 3 paramètres, à savoir $(E_{av} + S_2)$, $\zeta_d(3d4s^2)$ et $H(3d^2 4s - 3d4s^2)$; un quatrième

paramètre, $G'_2(3d^3 - 3d4s^2)$, de faible importance, est suffisamment bien connu par proportionnalité à $G_2(3d^24s)$ (voir Tableau I).

D'autre part, cette configuration ne se mélange pratiquement qu'au terme 2D de $3d^24s$, le couplage étant voisin de la limite L S.

L'éloignement des termes 2D ($17\,000\text{ cm}^{-1}$) entraîne que la valeur de H n'a pratiquement aucune influence sur l'écart (168 cm^{-1}) entre les deux niveaux de $3d4s^2$. Cet écart permet donc d'obtenir avec certitude la valeur de $\zeta_d(3d4s^2)$. Par ailleurs, le paramètre H est déterminé par le déplacement appréciable (environ 900 cm^{-1}) qu'il produit sur l'énergie du terme perturbateur $3d^24s\ {}^2D$.

On peut noter que l'écart-type du paramètre $\zeta_d(3d4s^2)$ est particulièrement grand. En fait, il est possible de montrer que sa valeur est liée directement à celle de l'écart quadratique moyen $\langle \overline{\Delta E} \rangle$ ($68,2\text{ cm}^{-1}$); plus précisément elle doit être voisine de $\frac{2\sqrt{2}}{5} \langle \overline{\Delta E} \rangle$, ce qui est bien le cas.

c) Energie des niveaux.

Tous les niveaux d'énergie utilisés pour ajuster les paramètres figurent dans le Tableau II. Sont donnés par valeurs de J et d'énergie croissante : le nom de la plus grande composante et le carré de son amplitude (vecteur normé à 100), E_o et E_c énergies expérimentales et calculées, leur écart $\Delta E = E_o - E_c$ et les facteurs de Landé mesurés et calculés g_o et g_c .

La comparaison des facteurs de Landé g_o et g_c ne peut être appliquée ici comme critère de qualité du calcul paramétrique. En

effet, le couplage réel est trop proche du couplage limite LS et l'interaction de configurations mélange essentiellement les fonctions d'onde d'états du même type Russell-Saunders.

La figure 1, qui donne le diagramme des niveaux pairs du scandium, montre que la densité des niveaux devient très grande à partir de $40\,000\text{ cm}^{-1}$. La configuration $3d^25s$, dont le niveau le plus profond est à $41\,921\text{ cm}^{-1}$, se trouve au centre de cet enchevêtrement. Pour faire une étude complète de cette configuration, il faudrait tenir compte des interactions de toutes les configurations proches, c'est-à-dire $3d4s4d$, $4p^23d$, $3d^24d$ et $3d4s5d$, ce qui nous conduirait à la limite d'application de la méthode paramétrique. C'est pourquoi nous n'avons introduit dans nos calculs de moindres carrés que le terme $3d^25s\ ^4F$ pour situer cette configuration et avoir une bonne approximation de son mélange avec les configurations $3d^3$ et $3d4s5s$ que nous voulions étudier.

3.2 Etude des configurations $(3d+4s)^24d$.

Connaissant tous les niveaux de la configuration $3d4s4d$, il était tentant d'effectuer une étude de cette configuration en lui adjoignant les configurations $3d^24d$, dont 3 termes sont connus, et $4s^24d$, dont les 2 niveaux ont été identifiés.

27 paramètres sont nécessaires pour décrire ces 3 configurations et leur mélange. Les valeurs initiales des paramètres, qui ont été introduites pour la configuration $3d4s4d$, sont les valeurs obtenues

par Wyart⁶) dans la configuration 3d4d de Sc II et pour l'intégrale $G_2(3d4s)$, sa valeur dans la configuration 3d4s5s. Une petite valeur arbitraire positive a été donnée aux intégrales $G_2(4d4s)$ et ζ_{4d} . On a donné à tous les paramètres de 3d²4d une valeur égale à 0,8 fois la valeur calculée a priori par la méthode Hartree-Fock.

Cinq paramètres décrivent le mélange des 3 configurations :

$H\left(=\frac{R^2(3d3d-3d4s)}{35}\right)$ a été fixé à une valeur moyenne pour les configurations de Sc I ; les 2 intégrales $H'\left(=\frac{R^2(3d4d-3d4s)}{35}\right)$ ont été traitées comme un seul paramètre libre ; les 2 derniers paramètres $H''\left(=\frac{R^2(3d4d-4s4d)}{35}\right)$, qui n'ont pas convergé vers une valeur significative, ont été annulés.

43 niveaux ont été introduits dans l'optimisation de ces paramètres par la méthode des moindres carrés et seuls les 3 termes 3d4s(³D)4d ²F, ²G et ²S n'ont pu être interprétés par ce calcul qui doit être considéré comme préliminaire.

La comparaison des facteurs de Landé g_o et g_c , montre que le couplage intermédiaire défini par notre jeu de paramètres est mis en défaut dans plusieurs cas. Ce calcul paramétrique ne rend, en effet, pas compte du mélange de niveaux d'énergies voisines, comme 40 257,52 (3/2) et 40 282,16 (3/2) cm⁻¹ par exemple : la somme des facteurs de Landé, mesurés et calculés, de ces 2 niveaux, qui est conservée, témoigne que le mélange de leurs fonctions d'onde n'est pas suffisant. Il en est de même des niveaux 39 755,02 (5/2) et 39 861,37 (5/2) cm⁻¹ ainsi que 39 902,75 (7/2) et 39 799,99 (7/2) cm⁻¹.

4. Etude paramétrique des configurations impaires.

Etude des configurations $(3d+4s)^2(4p+5p)$.

Roth²⁾ avait étudié l'ensemble de configurations $(3d+4s)^2 4p$. L'extension des résultats expérimentaux³⁾, en particulier la correction du système des quadruplets basé sur le coeur $3d^2 3p$ dans la configuration $3d^2 4p$, trouvés à 630 cm^{-1} en-dessous des valeurs calculées par Roth, a rendu souhaitable une nouvelle étude théorique de ces configurations.

La figure 2 montre, d'une part, que la configuration $3d4s5p$ se mélange aux termes élevés de $3d^2 4p$ et que, d'autre part, la configuration $3d^2 5p$ est assez proche des termes élevés du groupe de configurations étudiées, ce qui conduit à les introduire dans les calculs pour apprécier leur mélange avec ces configurations.

L'ensemble de configurations $[(3d+4s)^2(4p+5p)]$ comporte au total 57 termes dont 41 sont connus alors que le nombre de paramètres dans la matrice à diagonaliser est de 48 ; certaines conditions de variation ont été imposées aux paramètres.

4.1 Valeurs des paramètres.

a) 18 paramètres ont pu varier librement au cours des différentes itérations.

b) Pour 6 couples de paramètres, les rapports des intégrales calculées a priori par la méthode Hartree-Fock⁵⁾ ont été conservés

$$- G_2(3d,4s) \text{ dans } 3d4s4p \text{ et } G'_1(3d^2 4p-4s^2 4p),$$

- $F_2(3d,4p)$ dans $3d^2_4p$ et $F_2(3d,5p)$ dans $3d^2_5p$,
- $G_1(3d,5p)$ et $G_3(3d,5p)$ dans $3d^2_5p$ et dans $3d4s5p$,
- $J^* = \frac{R^2(3d5p,4s5p)}{5}$ et $K^* = \frac{R^1(3d5p,5p4s)}{3}$ entre $3d^2_5p$
et $3d4s5p$,
- $J' = \frac{R^2(3d4p,4s5p)}{5}$ et $K' = \frac{R^1(3d4p,5p4s)}{3}$ entre $3d^2_4p$
et $3d4s5p$.

c) Trois couples de paramètres ont été maintenus égaux au cours des itérations :

- B et C dans $3d^2_4p$ et $3d^2_5p$ (seuls 4 termes, tous basés sur $3d^2_3F$, sont connus dans $3d^2_5p$),
- $H = \frac{R^2(3d3d,3d4s)}{35}$ entre $3d^2_4p$ et $3d4s4p$ d'une part, et entre $3d^2_5p$ et $3d4s5p$ d'autre part.

d) On a laissé varier les paramètres de correction effectives du second ordre α et β tout en maintenant leur rapport à une valeur égale à celle obtenue par Shadmi et al.⁸⁾ dans la série $3d^n$ du spectre III du groupe du fer.

e) Les paramètres de spin-orbite, peu significatifs, ont été fixés soit à la valeur calculée a priori pour les électrons d, soit au double de cette valeur pour les électrons p, suivant la tendance générale observée dans plusieurs spectres.

4.2 Discussion des résultats.

105 niveaux impairs sont identifiés³⁾ en-dessous de $47\,314\text{ cm}^{-1}$ et 100 d'entre eux ont été introduits dans l'optimisation des paramètres, ce qui a conduit aux résultats du Tableau V. L'écart quadratique moyen obtenu est de $\langle \overline{\Delta E} \rangle = 107\text{ cm}^{-1}$. Quand les 5 niveaux laissés pour compte, $3d^2(^3P)4p\ 4s^0$, $^2D^0$ et $^2P^0$, étaient introduits dans les calculs préliminaires, certains paramètres s'éloignaient notablement de leur valeur calculée a priori. Il est à remarquer que, pour ces 5 niveaux, les énergies expérimentales sont d'environ 400 cm^{-1} inférieures à leurs valeurs calculées. Il est très probable que ces niveaux sont perturbés par les niveaux correspondants de la configuration $4p^3$, attendue à partir de $59\,000\text{ cm}^{-1}$, mais qu'il a été, malheureusement, impossible d'identifier.

5. Conclusion.

Cette étude a montré que même les configurations $3d4s^2$ et $3d^24s$, pourtant bien isolées, ne pouvaient être décrites correctement qu'en tenant compte des effets de mélange avec des configurations plus élevées. Malheureusement, en étendant la base vectorielle à plusieurs configurations, on atteint rapidement les limites d'application de la méthode paramétrique. Un des principaux résultats obtenus a été l'identification des premiers termes de plusieurs configurations.

Certains sauts électroniques qui ont été trouvés dans Sc I, premier spectre du groupe du fer, pourront apporter des informations utiles dans l'analyse d'autres spectres plus complexes de ce groupe.

Remerciements

Nous voulons remercier tout particulièrement J. F. Wyart pour l'aide constante qu'il nous a prodiguée, J. J. Labarthe qui nous a permis d'utiliser son programme, non publié, TCHAK et de calculer ainsi les valeurs a priori des intégrales d'interaction de configurations, et J. Bauche qui nous a fait bénéficier de son expérience de la méthode Hartree-Fock.

Références

- 1) Racah, G., Phys. Rev. 62 (1942) 523.
- 2) Roth, C., J. Res. Nat. Bur. Std. 73A (1969) 497.
- 3) Ben Ahmed, Z., Vergès, J., Physica .., à paraître.
- 4) Bordarier, Y. et Bachelier-Carliet, A., Chaîne de programmes
AGENAC, ASSAC, DIAGAC, GRAMMAC, pour le calcul des configurations dans l'algèbre de Racah, UNIVAC 1110, Orsay (1970), non publiée.
- 5) Froese, C., Canad. J. Phys. 41 (1963) 1895 ; Comput. Phys. Commun. 1 (1970) 151.
- 6) Wyart, J. F., résultats non publiés.
- 7) Racah, G., Phys. Rev. 85 (1951) 381.
- 8) Trees, R. E., Phys. Rev. 85 (1951) 382.
- 9) Racah, G. et Shadmi, Y., Phys. Rev. 119 (1960) 156.
- 10) Shadmi, Y., Caspi, E. and Oreg, J., J. Res. Nat. Bur. Std. 73A
(1969) 173.
- 11) Racah, G., Phys. Rev. 62 (1942) 438.
- 12) Trees, R. E., J. Opt. Soc. Am. 49 (1959) 838.

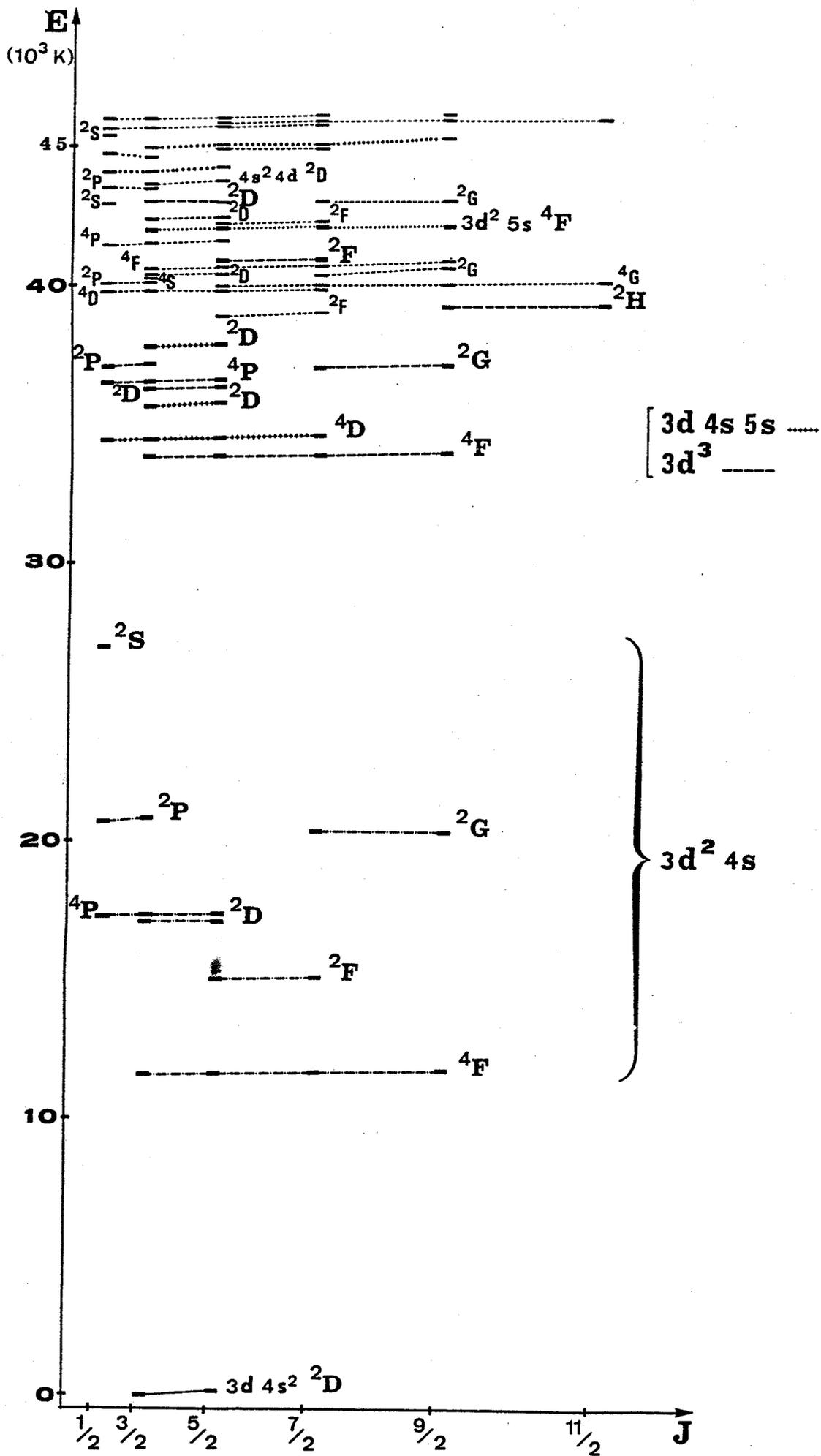


Fig.1. Diagramme des niveaux pairs de Sc II

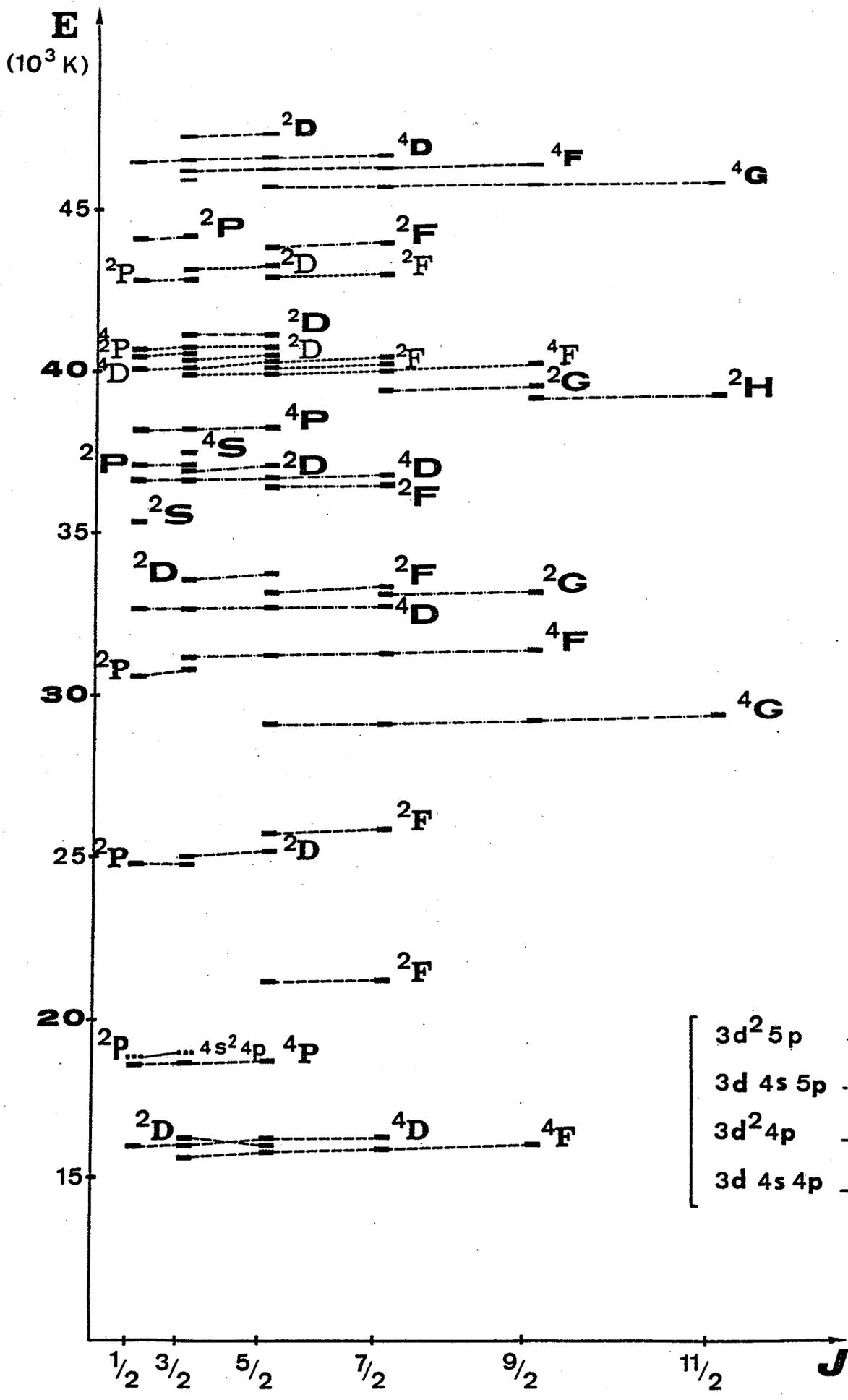


Fig.2. Diagramme des niveaux impairs de Sc I

Tableau I

Paramètres radiaux de $(3d+4s)^3 + 3d4s5s[+3d^25s]$ de Sc I (en cm^{-1})

Paramètres	Optimisés + Ecart-type	A priori	Opt/ A priori
E_{av} $3d^3$	36 425,7 ± 34,4		
S_1 $3d^24s-3d^3$	-19 729,8 ± 51,9		
S_2 $3d4s^2-3d^3$	-35 784,1 ± 85,3		
E_1 $3d4s5s$	37 147,8 ± 49,2		
E_2 $3d^25s$	45 884,4 ± 45,4		
$F_2(3d,3d)$	319,9 ^(a) ± 4,4	641,1 ^(a)	0,50
$F_4(3d,3d)$			
ζ_d	17,7 ± 0,4	42,7	0,41
$F_2(3d,3d)$	51,0 ± 17,8	37,3	1,37
$F_4(3d,3d)$	571,5 ± 5,6	877,8	0,65
$F_4(3d,3d)$			
$G_2(3d,4s)$	32,2 ± 0,5	59,5	0,54
$G_2(3d,4s)$	1 170,2 ± 18,7	2 352,6	0,50
ζ_d	44,7 ± 12,4	53,9	0,83
ζ_d	68,6 ± 39,6	74,7	0,92
$G_0(4s,5s)$	949,6 fixé	949,6	1
$G_2(3d,4s)$	1 602,1 ± 59,0	2 350,8	0,68
$G_2(3d,5s)$	100,9 ^(c)		
ζ_d	64,4 ^(b)		
$F_2(3d,3d)$	625,0 ^(a)	960,5	
$F_4(3d,3d)$	35,5 ^(c)	65,4	
$G_2(3d,5s)$	143,9 ^(c)	289,6	
ζ_d	48,6 ^(a)	58,7	
α	75,3 ± 1,7		
β			
α'	42,1 ± 1,8		
β'			
$G_2(3d^3-3d4s^2)$	1 673,4 ^(c)		
$H(3d^3-3d^24s)$	-96,4 ± 16,6	-382,5	0,25
$H(3d^24s-3d4s^2)$	-242,2 ± 27,9	-328,6	0,74
$H(3d^25s-3d4s5s)$	-250 fixé	-338,0	0,74
$H(3d^3-3d^25s)$	-87,4 ± 7,1	-117,8	0,74
$G_2(3d^3-3d4s5s)$	174,7 ± 44,2	440,3	0,40

49 niveaux (0 - 42 937 cm^{-1}) } $\langle \Delta E \rangle = 68,5 \text{ cm}^{-1}$
 20 paramètres libres

soit $\langle \Delta E \rangle = 0,16\%$ de l'intervalle d'énergie interprété

(a) Ce qui donne $C/B=2,67$ et $C'/B'=2,75$, alors que les valeurs Hartree-Pock de ces rapports sont respectivement 3,50 et 3,59.

(b) Maintenus dans un rapport constant respectivement avec ζ_d et $G_2(4d,4s)$ de $3d^24s$, égal à celui de leurs valeurs calculées a priori.

(c) cf. §. 3.1.1) "Variation des paramètres".

Tableau II

Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés des configurations paires de Sc I $(3d+4s)^3 + 3d4s5s + 3d^25s$ entre 0 et 49000 cm^{-1}

E_0	E_c	ΔE	g_0	g_c	Composition
J = 1/2					
17 226,04	17 274	-48	2,662	2,667	100 $3d^2(3p)4s$ $4p$
20 681,43	20 613	68	0,668	0,667	98,9 $3d^2(3p)4s$ $2p$ + 1,1 $3d^3$ $2p$
26 956,98	26 977	0	0	2,000	100 $3d^2(3s)4s$ $2s$
34 390,25	34 399	-8	0,000	0,000	100 $3d4s(2p)5s$ $4p$
36 492,64	36 521	-29	2,634	2,631	98,2 $3d^3$ $4p$ + 1,7 $3d^3$ $2p$
37 085,84	36 994	92	0,682	0,703	95,6 $3d^3$ $2p$ + 1,8 $3d^3$ $4p$
	48 682			2,666	100 $3d^2(3p)5s$ $4p$
J = 3/2					
0,00	0	0	0,799	0,800	97,8 $3d4s^2$ $2p$ + 1,5 $3d^2(1d)4s$ $2p$
11 519,99	11 488	32	0,400	0,400	100 $3d^2(3p)4s$ $4p$
17 025,14	17 021	4	0,815	0,808	97,5 $3d^2(1d)4s$ $2p$ + 1,5 $3d4s^2$ $2p$
17 253,07	17 300	-45	1,719	1,725	99,1 $3d^2(3p)4s$ $4p$ + 0,9 $3d^2(1d)4s$ $2p$
20 719,86	20 659	61	1,331	1,333	98,9 $3d^2(3p)4s$ $2p$ + 1,1 $3d^3$ $2p$
33 763,53	33 724	39	0,395	0,401	99,8 $3d^3$ $4p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
34 422,85	34 428	-6	1,192	1,199	99,8 $3d4s(2p)5s$ $4p$ + 0,1 $3d4s(2p)5s$ $2p$
35 671,04	35 670	-1	0,801	0,801	85,4 $3d4s(2p)5s$ $2p$ + 7,7 $3d^3$ $2p$
36 276,65	36 266	11	0,819	0,819	40,5 $3d^3$ $2p$ + 34,4 $3d^3$ $2p$
36 519,76	36 540	-25	1,712	1,705	95,3 $3d^3$ $4p$ + 2,9 $3d^3$ $2p$
37 148,22	37 063	85	1,328	1,340	92,6 $3d^3$ $2p$ + 3,5 $3d^3$ $4p$
37 780,87	37 780	0	0,800	0,801	65,9 $3d4s(1d)5s$ $2p$ + 14,1 $3d4s(2p)5s$ $2p$
41 921,89	41 917	5	0,595	0,400	100 $3d^2(3p)5s$ $4p$
42 937,30	42 949	-11	0,780	0,800	54,2 $3d^3$ $2p$ + 44,6 $3d^3$ $2p$
	47 890			0,802	90,4 $3d^2(1d)5s$ $2p$ + 8,6 $3d4s(1d)5s$ $2p$
	48 715			1,732	99,8 $3d^2(3p)5s$ $4p$ + 0,1 $3d^2(2p)5s$ $2p$
J = 5/2					
168,34	168	0	1,197	1,200	97,8 $3d4s^2$ $2p$ + 1,5 $3d^2(1d)4s$ $2p$
11 937,69	11 525	33	1,026	1,029	100 $3d^2(3p)4s$ $4p$
14 926,07	14 996	-70	0,861	0,857	99,8 $3d^2(3p)4s$ $2p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
17 012,76	17 015	-2	1,226	1,215	94,5 $3d^2(1d)4s$ $2p$ + 3,9 $3d^2(2p)4s$ $2p$
17 307,08	17 348	-41	1,575	1,585	96,1 $3d^2(3p)4s$ $4p$ + 3,8 $3d^2(1d)4s$ $2p$
33 798,64	33 769	29	1,026	1,029	99,3 $3d^3$ $4p$
34 480,00	34 480	0	1,370	1,371	99,7 $3d4s(2p)5s$ $2p$ + 0,2 $3d4s(2p)5s$ $2p$
35 745,62	35 715	30	1,212	1,201	82,1 $3d4s(2p)5s$ $2p$ + 12 $3d4s(1d)5s$ $2p$
36 330,59	36 352	-22	1,196	1,215	41,5 $3d^3$ $2p$ + 39,3 $3d^3$ $2p$
36 572,77	36 606	-34	1,590	1,585	96,3 $3d^3$ $4p$ + 1,7 $3d^3$ $2p$
37 853,61	37 865	-15	1,180	1,200	62,8 $3d4s(1d)5s$ $2p$ + 17,1 $3d4s(2p)5s$ $2p$
40 802,76	40 844	-41	0,843	0,858	77,5 $3d^3$ $2p$ + 22,5 $3d^2(3p)5s$ $2p$
41 960,97	41 957	4	1,021	1,028	99,8 $3d^2(3p)5s$ $4p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
	42 811			0,927	62,6 $3d^2(3p)5s$ $2p$ + 16,9 $3d^3$ $2p$
42 917,83	42 900	18	1,190	1,150	43,9 $3d^3$ $2p$ + 34,7 $3d^3$ $2p$
	47 849			1,202	90,1 $3d^2(1d)5s$ $2p$ + 8,6 $3d4s(1d)5s$ $2p$
	48 760			1,598	99,5 $3d^2(3p)5s$ $4p$ + 0,5 $3d^2(1d)5s$ $2p$
J = 7/2					
11 610,28	11 577	33	1,244	1,238	100 $3d^2(3p)4s$ $4p$
15 041,92	15 101	-59	1,134	1,143	99,9 $3d^2(3p)4s$ $2p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
20 239,66	20 238	2	0,890	0,889	99,8 $3d^2(1d)4s$ $2p$ + 0,2 $3d^3$ $2p$
33 846,59	33 850	16	1,250	1,238	100 $3d^3$ $4p$
34 567,19	34 560	8	1,430	1,429	100 $3d4s(2p)5s$ $4p$
36 977,51	37 157	-179	0,89	0,889	99,6 $3d^3$ $2p$ + 0,2 $3d^2(1d)5s$ $2p$
40 825,78	40 847	-21	1,140	1,143	79,7 $3d^3$ $2p$ + 20,2 $3d^2(3p)5s$ $2p$
42 015,38	42 013	2	1,237	1,238	99,8 $3d^2(3p)5s$ $4p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
	42 915			1,143	79,7 $3d^2(3p)5s$ $2p$ + 20,1 $3d^3$ $2p$
J = 9/2					
11 677,38	11 644	33	1,325	1,333	100 $3d^2(3p)4s$ $4p$
20 236,86	20 238	-1	1,10	1,111	99,8 $3d^2(1d)4s$ $2p$ + 0,2 $3d^3$ $2p$
33 906,38	33 905	1	1,33	1,333	99,9 $3d^3$ $4p$ + 0,1 $3d^3$ $2p$
37 054,51	37 225	-169	1,11	1,111	99,4 $3d^3$ $2p$ + 0,2 $3d^2(1d)5s$ $2p$
39 164,11	39 061	103	0,910	0,910	99,8 $3d^3$ $2p$ + 0,2 $3d^3$ $2p$
42 085,18	42 087	-2	1,32	1,333	00 $3d^2(3p)5s$ $4p$
J = 11/2					
39 225,33	39 113	112		1,091	100 $3d^3$ $2p$

Tableau III

Paramètres radiaux de $(3d+4s)^2 4d$ de Sc I (en cm^{-1})

Paramètres	Optimisés + écart-type
S_1 $4s^2 4d$	43 173,2 ± 84,2
S_2 $3d^2 4d$	53 278,5 ± 23,7
S_3 $3d4s4d$	42 167,2 ± 24,7
ζ_{4d} $4s^2 4d$	25. fixé
$F_2(3d,3d)$	800. fixé
$F_4(3d,3d)$	54,7 "
$F_2(3d,4d)$	29,3 "
$F_4(3d,4d)$	1,05 "
$G_0(3d,4d)$	462,8 "
$G_2(3d,4d)$	8,3 "
$G_4(3d,4d)$	0,64 "
ζ_{3d}	61,2 "
ζ_{4d}	0,81 "
$F_2(3d,4d)$	67,6 ± 2,8
$F_4(3d,4d)$	5,5 ± 0,3
$G_0(3d,4d)$	872,4 ± 21,9
$G_2(3d,4d)$	52,5 ± 3.
$G_4(3d,4d)$	3,8 ± 0,4
$G_2(3d,4s)$	1 396,8 ± 24,2
$G_2(4d,4s)$	10. fixé
ζ_{3d}	73,9 ± 29,5
ζ_{4d}	4. fixé
$H(3d3d,3d4s)$	-250. fixé
$H'(3d4d,4d4s)$	-99,1 ± 6,9
$H''(3d4d,4s4d)$	0. fixé
$H'(3d4d,4d4s)$	-99,1
$H''(3d4d,4s4d)$	0.
43 niveaux	$\langle \overline{\Delta E} \rangle = 75,8 \text{ cm}^{-1}$
11 paramètres libres	

soit $\langle \overline{\Delta E} \rangle = 1,2\%$ de l'intervalle d'énergie interprété

Tableau IV

Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés des configurations $(3d+4s)^2 4d$ de Sc I.

E_0	E_c	ΔE	g_0	g_c	Composition
$J = 1/2$					
39 701,44	39 716	-15	0,008	0,012	$96,5 3d4s(^3D)4d^4D + 1,6 3d^2(^3P)4d^4D$
40 070,30	40 139	-69	0,660	0,659	$94,3 3d4s(^3D)4d^2P + 3,4 3d4s(^1D)4d^2P$
	41 465			2,058	$45,4 3d4s(^3D)4d^2S + 40,8 3d4s(^1D)4d^2S$
41 446,85	41 505	-56	2,659	2,603	$88,1 3d4s(^3D)4d^4P + 5,4 3d4s(^3D)4d^2S$
43 429,68	43 300	129	0,680	0,668	$87,2 3d4s(^1D)4d^2P + 6,6 3d^2(^1D)4d^2P$
45 514,98	45 469	45	2,00	2,000	$49,1 3d4s(^1D)4d^2S + 48,8 3d4s(^3D)4d^2S$
45 927,81	45 921	7	0,00	0,013	$96,7 3d^2(^3P)4d^4D + 1,7 3d4s(^3D)4d^4D$
$J = 3/2$					
39 721,79	39 737	-15	1,203	1,200	$97,1 3d4s(^3D)4d^4D + 1,6 3d^2(^3P)4d^4D$
40 063,88	40 126	-62	1,295	1,285	$76,3 3d4s(^3D)4d^2P + 10,3 3d4s(^3D)4d^2D$
40 257,52	40 277	-19	1,305	1,102	$47,6 3d4s(^3D)4d^2D + 22,4 3d4s(^3D)4d^4S$
40 282,16	40 321	-38	1,535	1,744	$72,4 3d4s(^3D)4d^4S + 13,3 3d4s(^3D)4d^2P$
40 521,27	40 483	39	0,401	0,402	$99,3 3d4s(^3D)4d^4P + 0,2 3d4s(^1D)4d^2D$
41 474,87	41 525	-50	1,725	1,733	$96,9 3d4s(^3D)4d^4P + 2,3 3d^2(^3P)4d^4P$
42 466,39	42 461	6	0,802	0,801	$68,7 3d4s(^1D)4d^2D + 22,6 3d4s(^3D)4d^2D$
43 435,40	43 314	122	1,336	1,330	$86,5 3d4s(^1D)4d^2P + 6,6 3d^2(^1D)4d^2P$
43 597,16	43 592	5	0,805		$85,4 4s^2 4d^2D + 10,5 3d4s(^3D)4d^2D$
45 947,55	45 951	-3		1,201	$97,4 3d^2(^3P)4d^4D + 1,7 3d4s(^3D)4d^4D$
$J = 5/2$					
	39 730			0,807	$49,3 3d4s(^3D)4d^2P + 36,5 3d4s(^3D)4d^4G$
39 755,02	39 770	-15	1,364	1,155	$71,2 3d4s(^3D)4d^4D + 26,4 3d4s(^3D)4d^4G$
39 861,37	39 808	53	0,555	0,841	$45,3 3d4s(^3D)4d^2P + 33,7 3d4s(^3D)4d^4G$
40 334,31	40 351	-16	1,196		$65,9 3d4s(^3D)4d^2D + 17,1 3d4s(^1D)4d^2D$
40 554,99	40 519	36	1,035	1,029	$98,7 3d4s(^3D)4d^4P + 0,5 3d4s(^3D)4d^2D$
41 505,60	41 552	-47		1,598	$96,8 3d4s(^3D)4d^4P + 2,2 3d^2(^3P)4d^4P$
42 149,66	42 221	-72		0,860	$86,6 3d4s(^1D)4d^2P + 7,9 3d^2(^1D)4d^2P$
42 445,55	42 439	6		1,199	$67,9 3d4s(^1D)4d^2D + 22,5 3d4s(^3D)4d^2D$
43 658,53	43 697	2		1,200	$85,7 4s^2 4d^2D + 10,6 3d4s(^3D)4d^2D$
45 715,79	45 768	-52		0,602	$88,2 3d^2(^3P)4d^4G + 10,4 3d^2(^3P)4d^2P$
45 983,23	46 003	-20	1,330	1,362	$86,9 3d^2(^3P)4d^2P + 10,2 3d^2(^3P)4d^4G$
					$95,8 3d^2(^3P)4d^4D + 1,7 3d^2(^3P)4d^2P$
$J = 7/2$					
	39 771			1,232	$46,2 3d4s(^3D)4d^2P + 37,1 3d4s(^3D)4d^4P$
39 902,75	39 815	90	0,968	1,077	$77,7 3d4s(^3D)4d^4G + 20,2 3d4s(^3D)4d^4D$
39 799,99	39 868	-68	1,439	1,247	$47,1 3d4s(^3D)4d^2P + 40,6 3d4s(^3D)4d^4D$
40 603,95	40 566	38	1,235	1,238	$98,8 3d4s(^3D)4d^4P + 0,4 3d4s(^3D)4d^2D$
	40 798			0,890	$69,2 3d4s(^3D)4d^2S + 26,9 3d4s(^1D)4d^2G$
42 198,84	42 262	-64		1,143	$85,9 3d4s(^1D)4d^2P + 7,8 3d^2(^1D)4d^2P$
42 969,78	43 068	-99	0,53	0,889	$62,9 3d4s(^1D)4d^2G + 30,3 3d4s(^3D)4d^2G$
45 878,06	45 769	109	0,65	0,723	$82,4 3d^2(^3P)4d^4H + 17,2 3d^2(^3P)4d^4G$
45 752,28	45 852	-80		0,950	$79,8 3d^2(^3P)4d^4G + 17,6 3d^2(^3P)4d^4H$
	45 963			1,161	$90,1 3d^2(^3P)4d^2P + 7,1 3d^2(^3P)4d^4D$
46 042,69	46 085	-42	1,430	1,407	$90,8 3d^2(^3P)4d^4D + 7,2 3d^2(^3P)4d^2P$
$J = 9/2$					
39 957,79	39 871	98	1,170	1,172	$98,4 3d4s(^3D)4d^4G + 1,4 3d^2(^3P)4d^4G$
40 470,87	40 621	150	1,336	1,333	$99,5 3d4s(^3D)4d^4P + 0,2 3d4s(^3D)4d^4G$
	40 960			1,111	$69,1 3d4s(^3D)4d^2G + 27,2 3d4s(^1D)4d^2G$
42 942,51	43 027	-84	1,01	1,111	$63,0 3d4s(^1D)4d^2G + 30,5 3d4s(^3D)4d^2G$
45 925,09	45 818	107	1,00	1,010	$79,8 3d^2(^3P)4d^4H + 19,5 3d^2(^3P)4d^4G$
45 804,10	45 899	-94	1,16	1,132	$78,6 3d^2(^3P)4d^4G + 19,9 3d^2(^3P)4d^4H$
$J = 11/2$					
40 028,38	39 946	85	1,260	1,273	$98,6 3d4s(^3D)4d^4G + 1,4 3d^2(^3P)4d^4G$
45 985,91	45 888	96	1,140		$85,1 3d^2(^3P)4d^4H + 16,3 3d^2(^3P)4d^4G$
45 870,92	45 974	-103		1,250	$82,3 3d^2(^3P)4d^4G + 16,6 3d^2(^3P)4d^4H$
$J = 13/2$					
46 054,28	45 985	69	1,21	1,231	$100 3d^2(^3P)4d^4H$

Tableau V

Paramètres radiaux de $(3d+4s)^2(4p+5p)$ de Sc I (en cm^{-1})

Paramètres	Optimisés + écart-type	A priori	Opt/ A priori	Paramètres	Optimisés + écart-type	A priori	Opt/ A priori	
E_{av} $3d^2 4p$	35 455,8 ± 78,2			$H(3d^2-3d4s)$	-250,6 ± 20.	-323,6	0,77	
S_1 $3d^2 4p-3d4s4p$	-10 587,3 ± 148,7			$J(3d4p-4s4p)$	$3d^2 4p-3d4s4p$	1 083,5 ± 169,4	2 239.	
S_2 $3d^2 4p-4s^2 4p$	-9 547,2 ± 353,9			$K(3d4p-4p4s)$		2 962,3 ± 92,9	4 001,2	0,74
E_{av} $3d^2 5p$	50 305,1 ± 61,7			$J(3d4p-4s4p)$	$3d4s4p-4s^2 4p$	1 819,8 ± 113,5	2 250.	
S_3 $3d^2 5p-3d4s5p$	-7 805,4 ± 111,6			$K(3d4p-4p4s)$		3 032,1 ± 51,1	3 943,9	0,77
$F_2(3d,3d)$	641,7 ± 13,5	933,3	0,69	$H(3d^2-3d4s)$	$3d^2 5p-3d4s5p$	-250,6 ^(a)	-323,3	
$F_4(3d,3d)$	34,4 ± 1,6	63,5	0,54	$J^*(3d5p-4s5p)$		600,1 ± 41,5	444,9	1,35
$F_2(3d,4p)$	186,9 ± 6,3	259,0	0,72	$K^*(3d5p-5p4s)$		802,3 ^(a)	594,8	
$G_1(3d,4p)$	$3d^2 4p$	335,4 ± 8,2	367,6	0,91	$J'(3d4p-4s5p)$	$3d^2 4p-3d4s5p$	446,8 ± 21,8	573,7
$G_3(3d,4p)$		17,4 ± 4,4	15,3	1,14	$K'(3d4p-5p4s)$		880,2 ^(a)	0,78
ζ_d		57,2 ^(a) fixé	57,2	1	$G_2'(3d,4s)$	$3d^2 4p-4s^2 4p$	2 732,3 ^(a)	3 223,3
ζ_p	89. ^(a) fixé	44,6	-2					
$F_2(3d,4p)$	283,4 ± 10,5	300,1	0,94					
$G_1(3d,4p)$	367,3 ± 17,3	328,9	1,12					
$G_3(3d,4p)$	17,7 ± 7,9	15,2	1,16					
$G_1(4s,4p)$	$3d4s4p$	5 489,0 ± 143,8	8 924.	0,62				
$G_2(3d,4s)$		1 701,3 ± 75,1	2 007.	0,85				
ζ_d	76,5 ^(a) fixé	76,5	1					
ζ_p	160. ^(a) fixé	80,1	-2					
ζ_p	264. ^(a) fixé	132,2	-2					
α	$3d^2 4p$	36,9 ± 6,4						
β		-390,9 ^(a)						
$F_2(3d,3d)$	641,7 ^(a)	963,7						
$F_4(3d,3d)$	34,4 ^(a)	63,7						
$F_2(3d,5p)$	44,3 ^(a)	61,4						
$G_1(3d,5p)$	$3d^2 5p$	95,6 ± 8,1	74,5	1,28				
$G_3(3d,5p)$		4,4 ^(a)	3,4					
ζ_d	58,97 ^(a) fixé	58,97	1					
ζ_p	25. ^(a) fixé	12,8	-2					
$F_2(3d,5p)$	51,5 ± 6,4	53,4	0,96					
$G_1(3d,5p)$	47,4 ± 10,7	50,5	0,94					
$G_3(3d,5p)$	2,3 ^(a)	2,5						
$G_1(4s,5p)$	$3d4s5p$	391,5 ± 56,7	985,5	0,40				
$G_2(3d,4p)$		1 833,2 ± 99,9	2 192,4	0,84				
ζ_d	77,87 ^(a) fixé	77,87	1					
ζ_p	31. ^(a) fixé	15,5	2					

100 niveaux } $\langle \Delta E \rangle = 107,3 \text{ cm}^{-1}$
 28 paramètres libres }

soit : $\langle \Delta E \rangle = 0,34\%$ de l'intervalle d'énergie interprété.

^(a) Voir §. 4.1.1) "Variation des paramètres".

Tableau VI

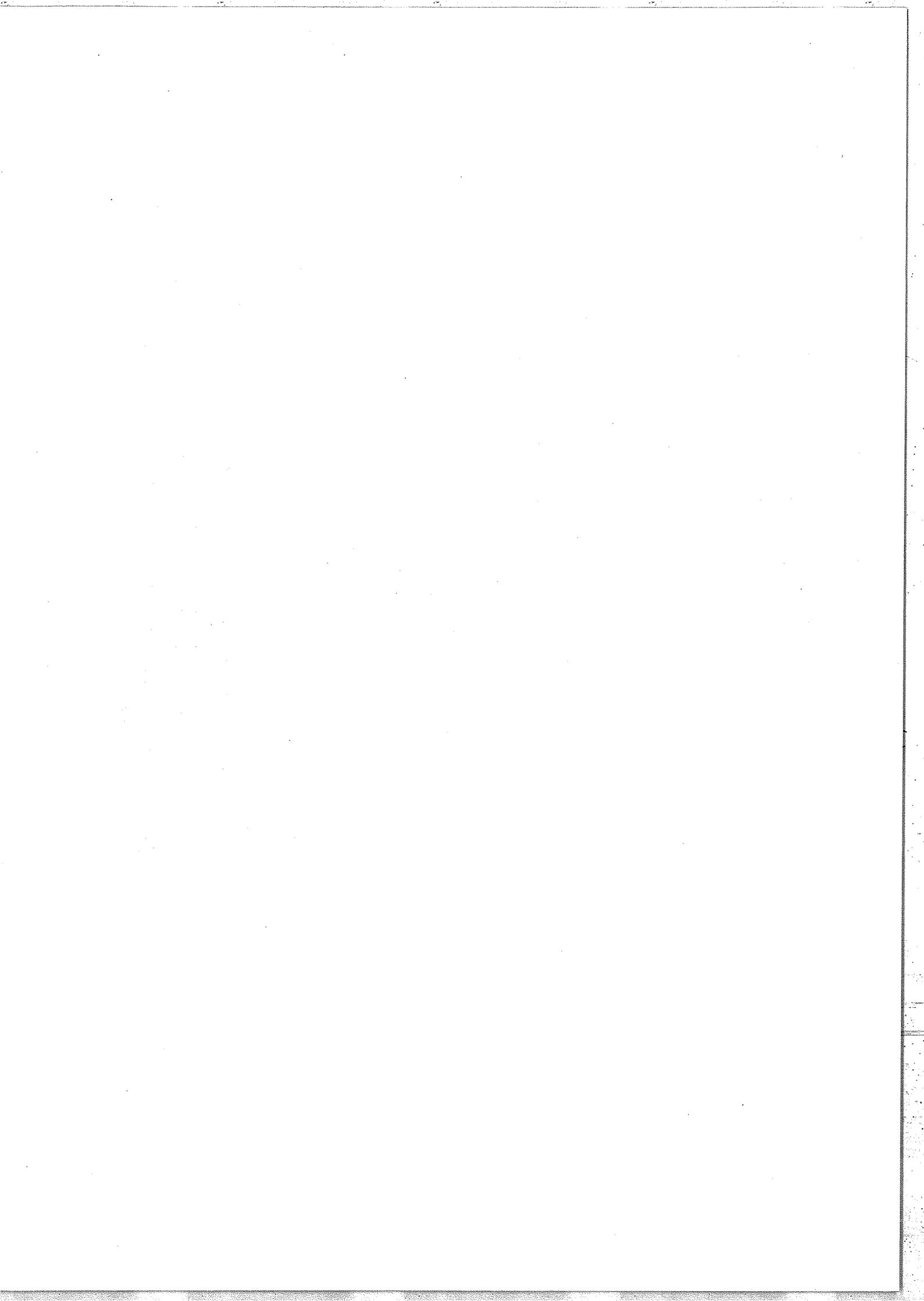
Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés des configurations (3d + 4s)² (4p + 5p) de ScI entre 15 672 et 47 314 cm⁻¹.

J = 1/2					J = 5/2				
E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c	E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c
16 009,77	15 906	24	0,002	0,001	36 666,42	36 484	182	0,066	0,066
18 504,06	18 556	-32	2,529	2,349	36 860,20	36 814	46	1,348	1,359
18 711,02	18 694	17	0,777	0,985	37 059,57	36 995	64	1,207	1,205
24 656,72	24 729	-72	0,667	0,667	37 964,89	37 993	-28	1,58	1,598
30 575,17	30 514	59	0,600	0,667	39 989,58	40 021	-31	1,047	1,044
32 637,40	32 692	-55	0,005	0,000	40 128,13	40 068	60	1,364	1,364
35 546,35	35 511	35	2,00	1,999	40 104,19	40 215	-109	0,872	0,872
36 764,20	36 715	51	0,016	0,005	40 351,30	40 394	-43	1,200	1,200
37 125,40	37 351	-226	0,668	0,668	40 715,42	40 717	-1	1,594	1,594
37 877,78	37 892	-15	2,662	2,663	(41 162,52)	41 591	(-429)	1,200	1,200
40 044,63	39 997	48	0,006	0,006	42 958,79	42 808	150	0,858	0,858
40 499,71	40 507	133	0,682	0,682	43 252,56	43 343	-91	1,199	1,199
40 555,28	40 580	15	2,57	2,645	43 830,12	43 770	60	0,845	0,858
42 819,49	42 915	-95	0,667	0,667	45 610,52	45 586	26	0,572	0,572
(44 105,45)	44 477	(-371)	(0,668)	0,667	46 255,40	46 184	71	1,028	1,028
46 485,47	46 510	-24	0,000	0,000	46 570,25	46 600	-29	1,303	1,303
					46 712	46 712		0,866	0,866
					47 314,53	47 348	-34	1,200	1,200

J = 3/2					J = 7/2				
E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c	E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c
15 672,58	15 610	62	0,436	0,415	15 081,75	15 053	29	1,232	1,240
16 021,82	16 026	-4	1,059	1,178	16 210,85	16 215	-4	1,43	1,427
16 096,30	16 229	-133	0,956	0,807	21 085,05	21 026	58	1,14	1,143
18 515,69	18 548	-32	1,698	1,698	25 724,68	25 878	-153	1,138	1,143
18 855,74	18 862	-6	1,356	1,373	29 096,18	29 152	-56	0,981	0,984
24 866,17	24 625	241	0,804	0,827	31 275,39	31 155	141	1,240	1,238
26 656,88	24 737	189	1,306	1,306	32 751,30	32 808	-57	1,414	1,425
30 706,64	30 716	-9	1,332	1,335	33 278,40	33 165	113	1,146	1,146
31 172,70	31 014	159	0,400	0,400	33 055,98	33 192	-136	0,91	0,974
32 639,30	32 714	-75	1,199	1,199	36 730,12	36 564	166	1,156	1,156
33 614,80	33 754	-119	0,824	0,801	36 959,05	36 917	42	1,415	1,415
36 735,65	36 746	-11	1,184	1,185	39 592,79	39 445	-155	0,89	0,889
36 933,91	36 891	43	0,879	0,824	40 048,72	40 092	-43	1,250	1,250
37 006,02	37 293	-287	1,278	1,328	40 210,88	40 177	34	1,406	1,406
37 908,50	37 925	-15	1,751	1,756	40 151,08	40 306	-155	1,153	1,153
(37 406,26)	37 975	(-468)	(1,506)	1,575	42 978,81	42 840	139	1,143	1,143
39 949,75	39 972	-22	0,422	0,422	43 860,12	43 744	116	1,143	1,143
40 075,49	40 051	24	1,180	1,180	45 645,10	45 645	0	0,984	0,984
40 347,34	40 327	20	0,815	0,815	46 266,21	46 250	16	1,257	1,257
40 594,07	40 506	88	1,345	1,345	46 641,64	46 685	-41	1,420	1,420
40 644,64	40 636	8	1,687	1,704	46 830	46 830		1,151	1,151
(41 193,42)	41 594	(-440)	0,801	0,801					
42 780,41	42 867	-86	1,337	1,337					
43 170,45	43 285	-115	0,800	0,800					
(44 189,29)	44 566	(-377)	(1,331)	1,333					
46 206,80	46 139	68	0,401	0,401					
46 517,55	46 543	-25	1,198	1,198					
47 229,54	47 206	24	0,801	0,801					

J = 5/2					J = 9/2				
E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c	E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c
15 756,57	15 702	55	1,056	1,059	16 026,42	15 995	34	1,33	1,333
16 141,06	16 090	51	1,336	1,337	29 189,84	29 250	-60	1,16	1,172
16 022,73	16 218	-195	1,2	1,228	31 350,84	31 224	127	1,33	1,333
18 571,41	18 615	-41	1,60	1,599	33 151,20	33 283	-132	1,06	1,111
21 052,75	20 954	98	0,855	0,857	39 153,14	39 140	13	0,912	0,912
25 014,21	24 793	222	1,201	1,200	39 425,59	39 469	-45	1,108	1,108
25 584,64	25 752	-167	0,857	0,857	40 145,30	40 196	-50	1,333	1,333
29 022,82	29 076	-53	0,584	0,572	45 691,26	45 721	-29	1,172	1,172
31 215,81	31 064	151	1,027	1,029	46 369,23	46 337	32	1,333	1,333
32 696,84	32 752	-55	1,375	1,367					
33 153,79	33 052	122	0,853	0,863					
33 707,06	33 840	-133	1,186	1,198					

J = 11/2				
E ₀	E _c	ΔE	g ₀	g _c
29 505,51	29 370	135	1,275	1,275
39 248,02	39 243	5	1,091	1,091
45 761,23	45 814	-53	1,275	1,275



1875

1876

1877

Service de Reprographie

C.N.R.S.

Gif