

N° d'ordre :

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Claire BAUCHE-ARNOULT

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet : INTERPRÉTATION PARAMÉTRIQUE DES STRUCTURES HYPERFINES DANS LES SPECTRES ATOMIQUES COMPLEXES. INFLUENCE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS.

SOUTENUE LE 19 DÉCEMBRE 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

M. C. COHEN-TANNOUJJI

M. J. L. COJAN

M. B. R. JUDD

} Examineurs



Je tiens à remercier Monsieur le Professeur JACQUINOT et Monsieur le Professeur CHABBAL qui m'ont accueillie au Laboratoire Aimé Cotton et qui se sont toujours intéressés à l'avancement de mon travail.

J'ai pu effectuer un stage à l'Université Johns Hopkins de Baltimore grâce à Monsieur le Professeur JUDD, qui m'a alors proposé le sujet principal de cette étude. J'ai profité de ses conseils et de ses encouragements et je lui en suis très reconnaissante.

Mon mari J. BAUCHE m'a beaucoup aidée par son enseignement, ses suggestions, ses critiques. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec l'équipe des théoriciens du Laboratoire, en particulier S. FENEUILLE et M. KLAPISCH, m'ont toujours encouragée et stimulée dans mon travail. Je voudrais citer aussi A. CARLIER et Y. BORDARIER pour l'inaltérable gentillesse dont ils ont fait preuve toutes les fois où j'ai eu à leur demander de l'aide dans le domaine de la programmation Je les remercie, ainsi que J.-J. LABARTHE, pour m'avoir facilité l'utilisation de leurs programmes de calcul sur ordinateur.

Je suis aussi reconnaissante envers les responsables et les techniciens du centre de calcul UNIVAC de l'Université Paris-Sud grâce auxquels une partie importante de ce travail a pu être réalisée dans les meilleures conditions.

Enfin je voudrais associer dans mes remerciements tous les chercheurs et techniciens, qui ont su créer dans le Laboratoire une atmosphère de coopération amicale.



INTRODUCTION

Les études de structures hyperfines atomiques ont beaucoup évolué au cours des dix dernières années. En effet d'une part des progrès ont été réalisés, du point de vue de la précision des mesures, dans des méthodes anciennes telles que l'interféromètre Fabry-Perot photoélectrique et celles utilisant les jets atomiques qui permettent des expériences de résonance magnétique ; d'autre part de nouvelles méthodes ont été mises en oeuvre telles que les croisements de niveaux, l'enregistrement par transformée de Fourier, l'utilisation des sources lasers. Elles permettent non seulement d'atteindre des régions du spectre jusqu'ici peu explorées (par exemple l'infrarouge) mais aussi d'obtenir des mesures dans des niveaux atomiques de plus en plus élevés.

En corrélation avec cet essor expérimental, les théoriciens ont vécu aussi une sorte de révolution : pendant longtemps les études de structures hyperfines avaient été utilisées pour la détermination approchée des moments magnétiques et quadrupolaires. Puis, lorsque les calculs de couplage intermédiaire se sont développés, elles ont servi de test pour les fonctions d'onde établies pour l'étude d'autres effets atomiques. Enfin, la précision des mesures augmentant, l'intérêt s'est porté vers des phénomènes spécifiques que l'on peut distinguer dans la structure hyperfine et qui apportent des connaissances sur la structure atomique elle-même. C'est ainsi que l'on s'est intéressé aux effets de l'inter-

A titre d'exemple nous donnons les résultats obtenus en 1965 sur le terbium, dans notre thèse de 3ème Cycle (4)(5).

Les structures hyperfines de trois niveaux de la configuration $4f^8 5d 6s^2$ avaient été étudiées optiquement. Nous disposions donc de 3 valeurs de $A_{\alpha J}$ et de 3 valeurs de $B_{\alpha J}$, c'est-à-dire de 2 systèmes de 3 équations du type :

$$A_{\alpha J} = \frac{1}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \frac{\mu_N}{I} 3,1825 [\alpha \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} + \beta \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{5d}]$$

$$\text{et } B_{\alpha J} = - \left[\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} Q 15,6753 [\gamma \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} + \delta \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{5d}]$$

les $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n\ell}$ étant exprimés en unités atomiques, A et B en mK.

$\alpha \beta \gamma \delta$ sont les coefficients issus du couplage intermédiaire. (Nous voyons ici l'importance fondamentale que revêt l'étude du couplage intermédiaire ...).

Le moment magnétique venait d'être déterminé directement par BAKER et al (6) :

$\mu_N = + 1.994 \pm 0.004$. La résolution du système des $A_{\alpha J}$ a donné

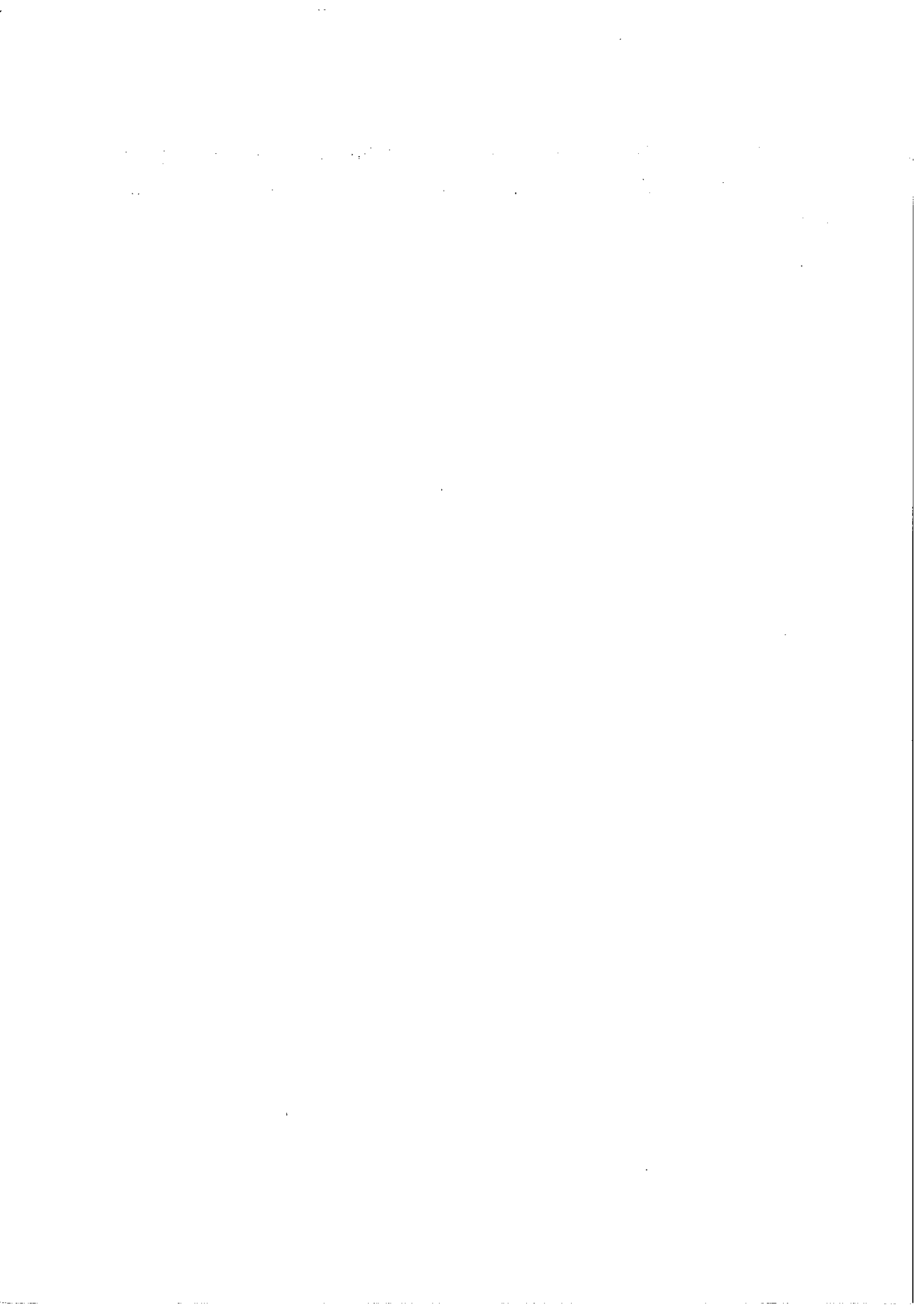
$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} = 7.91 \pm 0.08$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{5d} = 2.7 \pm 0.4$$

En reportant ces valeurs dans le système d'équations donné par les $B_{\alpha J}$, nous avons obtenu $Q = 1.26 \pm 0.12$ barn. Cette valeur était d'ailleurs en bon accord avec celle publiée par BLEANEY (7) et obtenue par la méthode de chaleur spécifique.

Ce traitement est simple. Son intérêt principal avait été d'apporter les améliorations dues au couplage intermédiaire.

Nous allons voir comment cette théorie a été raffinée dans les études ultérieures faites au Laboratoire, en tenant compte d'un certain nombre d'effets d'importance plus faible.



CHAPITRE I

EXTENSIONS DU TRAITEMENT CLASSIQUE

1. Traitement des configurations complètes dans les spectres complexes :

Dans l'exemple du terbium cité ci-dessus les états considérés étaient ceux construits sur le terme 7F de $4f^8$, que l'on peut écrire $(4f^8 {}^7F_{J_1}, dj)J$. Le fait de ne faire intervenir que cette sous-configuration, qui se compose de 57 niveaux, représente évidemment une approximation. Pour le cas du terbium, la configuration $4f^8 5d6s^2$ comporte 2725 niveaux et il n'était pas envisageable de la traiter dans son ensemble. Par contre, pour certains éléments étudiés ensuite, les configurations étant de dimension plus réduite, cela a été possible.

EXEMPLE :

Nous avons calculé en entier les configurations $5f^6 7s^2$ du plutonium I (295 niveaux) et $5f^6 7s$ du plutonium II (576 niveaux). Les résultats figurent dans l'ANNEXE II.

Un problème s'est alors posé qui était celui de la vérification des éléments de matrice des opérateurs de structure hyperfine. Leur nombre devient en effet vite très grand et il est souhaitable de pouvoir les vérifier tous ensemble. C'est pourquoi nous avons proposé la méthode exposée dans l'ANNEXE I.

Nous en rappelons ici le principe. Dans le cas de la partie magnétique,

nous cherchons à vérifier les éléments de matrice des opérateurs $\sum_i \ell_i^{(1)}$ et $-\sqrt{10} \sum_i \{s_i^{(1)} c_i^{(2)}\}^{(1)}$. Par ailleurs nous connaissons un troisième opérateur monoélectronique de rang 1 dont les éléments de matrice diagonaux sont triviaux à calculer : il s'agit de $J^{(1)} = \sum_i j_i^{(1)}$. Nous cherchons les coefficients u_ℓ et v_ℓ tels que l'élément de matrice réduit diagonal correspondant à la combinaison linéaire des trois opérateurs soit nul, à la fois pour $j = \ell + 1/2$ et $j = \ell - 1/2$:

$$(s\ell j \| u_\ell \ell^{(1)} - v_\ell \sqrt{10} \{s^{(1)} c^{(2)}\}^{(1)} - j^{(1)} \| s\ell j \rangle = 0 \quad [12]$$

Supposons que la configuration étudiée soit du type ℓ^N ; soient $(X_\ell)_{ij}$ et $(Y_\ell)_{ij}$ les coefficients à vérifier, construits sur une base en couplage LS, ce qui est le cas usuel.

$$(X_\ell)_{ij} = [J(J+1)(2J+1)]^{-1/2} \langle i \| \sum_{r=1}^N \ell_r^{(1)} \| j \rangle$$

$$(Y_\ell)_{ij} = -\sqrt{10} [J(J+1)(2J+1)]^{-1/2} \langle i \| \sum_{r=1}^N \{s^{(1)} c^{(2)}\}_r^{(1)} \| j \rangle$$

($i = \ell^N \alpha_i S_i L_i J$ et $j = \ell^N \alpha_j S_j L_j J$). Nous pouvons transformer les matrices X_ℓ et Y_ℓ en matrices correspondant à un couplage jj, notées X'_ℓ et Y'_ℓ , en calculant la matrice de passage P : on a alors par exemple $X'_\ell = P^{\text{Tr}} X_\ell P$. Lorsque l'on dispose d'un programme de diagonalisation, on peut obtenir directement un couplage jj en fixant tous les paramètres à 0 sauf ζ_ℓ , le paramètre de spin-orbite.

On est alors assuré que

$$u_\ell (X'_\ell)_{ii} + v_\ell (Y'_\ell)_{ii} - 1 = 0 \quad [13]$$

En effet, si $\underline{T}^{(1)}$ est un opérateur tensoriel quelconque de rang 1, nous avons à calculer ses éléments de matrice réduits qui s'écrivent, en couplage jj ,

$$[(s\ell, \ell-1/2)^m (s\ell, \ell+1/2)^n] \alpha J \parallel \sum_i \underline{T}_i^{(1)} \parallel [(s\ell, \ell-1/2)^m (s\ell, \ell+1/2)^n] \alpha J ;$$

dans cette expression, α spécifie non seulement les valeurs respectives J_- et J_+ des moments angulaires totaux des groupes $(s\ell, \ell-1/2)^m$ et $(s\ell, \ell+1/2)^n$, mais aussi éventuellement quelle combinaison linéaire de tels niveaux (pour des valeurs diverses de J_- et J_+) compose le niveau jj obtenu lors de la diagonalisation.

Quelle que soit la complexité de α et du couplage effectué nous arrivons à la fin du calcul à une combinaison linéaire d'éléments de matrice réduits du type $(s\ell, \ell-1/2 \parallel \underline{T}^{(1)} \parallel s\ell, \ell-1/2)$ et $(s\ell, \ell+1/2 \parallel \underline{T}^{(1)} \parallel s\ell, \ell+1/2)$ (les éléments non diagonaux du type $(s\ell, \ell\pm 1/2 \parallel \underline{T}^{(1)} \parallel s\ell, \ell\mp 1/2)$ n'intervenant pas à cause des δ dans les formules de découplage). Dans le cas de $\underline{T}^{(1)} = u_{\ell} \underline{\ell}^{(1)} - v_{\ell} \sqrt{10} \{ \underline{s}^{(1)} \underline{c}^{(2)} \}^{(1)} - \underline{j}^{(1)}$ on trouve donc toujours 0 et l'équation [13] nous donne la vérification cherchée.

Les extensions au cas des configurations $\ell^N \ell'^N \ell''^N$ etc. et au cas d'une sous-configuration, données dans l'article, se déduisent aisément. Un avantage que nous voyons à cette méthode est que l'on peut ainsi déceler les erreurs d'amplitude et de phase dans les matrices d'énergie.

Pour la partie électrique, on peut trouver une méthode semblable. Dans l'article de l'ANNEXE I nous n'avons pas songé à la vérification des éléments de matrice réduits des opérateurs $\underline{w}^{(11)2}$ et $\underline{w}^{(13)2}$ qui interviennent lorsqu'on tient compte de la relativité (voir le paragraphe 4 de ce même chapitre) ;

or si ces éléments ont été calculés le procédé est aussi simple que pour la partie magnétique. Nous cherchons les valeurs de α_ℓ , β_ℓ et γ_ℓ telles que l'élément de matrice réduit monoélectronique

$$(slj \parallel \alpha_\ell w^{(11)2} + \beta_\ell w^{(13)2} + \gamma_\ell w^{(02)2} \parallel slj) \quad [14]$$

soit nul à la fois pour $j = \ell - 1/2$ et $j = \ell + 1/2$.

Ces valeurs sont :

$$\alpha_\ell = - \left[\frac{1}{10} (2\ell+3)(2\ell-1) \right]^{1/2}$$

$$\beta_\ell = - \left[\frac{4}{15} (\ell-1)(\ell+2) \right]^{1/2}$$

$$\gamma_\ell = 1 \quad (\text{par convention})$$

Ce qui donne pour les différents électrons les valeurs portées dans le TABLEAU I

TABLEAU I

ℓ	α_ℓ	β_ℓ	γ_ℓ
1	$-(1/2)^{1/2}$	/	1
2	$-(21/10)^{1/2}$	$-(16/15)^{1/2}$	1
3	$-(9/2)^{1/2}$	$-(8/3)^{1/2}$	1

a) Cas des configurations ℓ^N .

Pour prendre une notation analogue à celle de la partie magnétique, notons P_ℓ, Q_ℓ et R_ℓ les coefficients de b^{11} , b^{13} et b^{02} dans les éléments de matrice réduits de $Z^{(2)}$ (voir paragraphe 4) pour des niveaux définis en

couplage IS . On cherche tout d'abord à obtenir ces coefficients en couplage jj (soient P'_ℓ , Q'_ℓ et R'_ℓ) et on vérifie que

$$\alpha_\ell (P'_\ell)_{ii} + \beta_\ell (Q'_\ell)_{ii} + \gamma_\ell (R'_\ell)_{ii} = 0$$

b) Cas des configurations $\ell^N \ell'^N$ etc.

La généralisation est immédiate. On vérifie séparément que

$$\alpha_\ell (P'_\ell)_{ii} + \beta_\ell (Q'_\ell)_{ii} + \gamma_\ell (R'_\ell)_{ii} = 0$$

$$\alpha_{\ell'} (P'_{\ell'})_{ii} + \beta_{\ell'} (Q'_{\ell'})_{ii} + \gamma_{\ell'} (R'_{\ell'})_{ii} = 0$$

etc.

Nous pouvons constater que la vérification pour la partie électrique est un peu moins puissante que pour la partie magnétique : si un même facteur numérique multiplicatif s'est introduit par erreur dans les calculs des trois opérateurs électriques, la vérification proposée ne peut le déceler.

2. L'interaction de configurations proches :

Ce terme, fréquemment utilisé, pourrait être avantageusement remplacé par "effet du mélange des configurations". Devant les progrès dus à la considération du couplage intermédiaire, l'idée qui apparaît tout de suite, pour aller plus loin, consiste à traiter ensemble des configurations de même parité dont les niveaux sont proches, voir même entremêlés.

EXEMPLE

Nous avons ainsi étudié les structures hyperfines des niveaux les plus profonds de l'osmium I, à la demande du professeur STEUDEL de Hanovre. Les résultats ont été publiés dans la thèse de HIMMEL (8). Une étude détaillée du couplage intermédiaire obtenue en considérant les 3 configurations $5d^6 6s^2$, $5d^7 6s$, $5d^8$ avait été faite par BAUCHE et BORDARIER (9).

Onze paramètres de structure hyperfine ont été employés : a_d et b_d dans chacune des 3 configurations, a_s dans $d^7 s$ et quatre paramètres interconfigurationnels notés a_{sd} pour le mélange $(d^6 s^2 - d^7 s)$, a_{sd}^* pour $(d^7 s - d^8)$, b_{sd} pour $(d^6 s^2 - d^7 s)$ et b_{sd}^* pour $(d^7 s - d^8)$. Ces derniers font intervenir l'intégrale radiale

$$\int_0^{\infty} R_{5d}^* \frac{1}{r^3} R_{6s} dr$$

En fait, le mélange des configurations agit plus par la modification des coefficients des paramètres habituels que par l'intervention de ces nouveaux paramètres. Par exemple, si on considère le niveau 5D_2 , on voit dans le tableau IX de la publication (9) que sa composition est notée 88% $d^6 s^2$, 11% $d^7 s$ et 1% d^8 . Les 11% de la configuration $d^7 s$ modifient nota-

blement la structure hyperfine de ce niveau, du fait qu'une configuration comportant un électron s célibataire a des niveaux de grande structure hyperfine.

D'autres études de ce type ont été réalisées, par exemple par LIBERMAN (¹⁰) dans le spectre du xénon et par CHILDS et GOODMAN dans celui du lanthane (¹¹).

3. La polarisation du coeur :

A cause de leurs travaux sur les ions paramagnétiques, en particulier la série 3d des métaux de transition où ils trouvèrent des structures hyperfines difficiles à attribuer aux électrons 3d seuls, ABRAGAM, HOROWITZ et PRYCE (12) ont envisagé les premiers les effets dûs au mélange avec des configurations lointaines faisant intervenir des électrons s célibataires. Il s'agit dans ce cas de tenir compte de toutes excitations possibles d'électrons s appartenant à une couche complète vers une couche vide, en incluant même celles du continuum. Ceci se traite facilement par la méthode des perturbations que nous verrons au chapitre suivant et le résultat obtenu est particulièrement simple. BAUCHE et JUDD (13) ont montré que, dans le cas des configurations l^N , la polarisation du coeur apporte une contribution à toutes les constantes $A_{\alpha J}$ qui s'écrit

$$\Delta A_{\alpha J} = c (g_{\alpha J} - 1)$$

où $g_{\alpha J}$ est le facteur de Landé du niveau αJ et c une constante. La considération de cet effet du second ordre n'ajoute donc qu'un seul paramètre pour toute la configuration : la constante c . La forme de cette constante peut d'ailleurs être explicitée. En effet, l'opérateur effectif qui reproduit l'effet de la polarisation du coeur s'écrit

$$\frac{2\beta}{I} \frac{\beta_N \mu_N}{3} \frac{8\pi}{3} t \underbrace{S.}_{\sim} \underbrace{I}_{\sim} \quad [15]$$

$$\text{avec } t = 2 \sum_{n'n''} \Psi_{n's}(0) \Psi_{n''s}(0) R^{\ell}(n\ell n's, n''s n\ell) \frac{1}{(2\ell+1)} \frac{1}{\Delta E(n''s, n's)} \quad [16]$$

R^l est une intégrale de Slater et $\Delta E(n''s, n's)$ l'énergie nécessaire pour exciter un électron $n's$ sur la couche $n''s$.

Comme $S = (g-1)J$ (dans le sous-espace d'un niveau αJ donné), il suffit de faire le remplacement dans l'équation [15] et de la comparer à l'hamiltonien effectif $A_{\alpha J} \frac{I}{J}$ pour obtenir

$$\Delta A_{\alpha J} = (g_{\alpha J} - 1) \frac{2\beta \beta_N \mu_N}{I} \frac{8\pi}{3} t$$

La constante c contient donc dans sa partie radiale une somme infinie sur n'' , ce qui rend son évaluation a priori difficile, en particulier à cause du continuum. Par contre on peut chercher à déterminer sa valeur par la méthode paramétrique en l'adjoignant aux paramètres $a_{n\ell}$ déjà cités.

EXEMPLE :

Notre exemple est celui du plutonium (ANNEXE II).

Les valeurs obtenues pour le paramètre de polarisation de coeur relatif aux électrons 5f dans Pu I $5f^6 7s^2$ et Pu II $5f^6 7s$ sont assez imprécises mais de signes opposés. Leur différence peut être attribuée à l'effet de polarisation de la sous-couche $7s^2$.

4. Effets de la relativité :

Pendant de nombreuses années, la seule façon de tenir compte des effets relativistes était de calculer les facteurs de correction dûs à CASIMIR (14). A peu près à la même époque SANDARS et BECK (15) et JUDD (16) ont cherché à établir la forme d'un opérateur effectif H_{eff} dont les éléments de matrice non entre états/relativistes $(\alpha S L J I F M_F)$ soient égaux aux éléments de matrice de l'hamiltonien relativiste H_{rel} entre états relativistes $(\alpha S L J I F M_F)_{\text{rel}}$ (ces derniers provenant simplement d'un recouplage d'états du couplage jj). L'opérateur effectif s'écrit $I \cdot X$, où X est un vecteur dont l'amplitude pour l fixé, entre deux états relativistes j et j' ayant pour fonctions radiales respectivement F et G , F' et G' , est définie par

$$(j' \parallel X \parallel j) = \frac{e\mu_N \beta_N}{I} (-1)^l \sqrt{2[j][j']} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix} \int_0^\infty \frac{FG' + F'G}{r^2} dr \quad [17]$$

Pour éviter de travailler en couplage jj , X peut être remplacé par une combinaison linéaire d'opérateurs monoélectroniques de rang 1 quelconques, déterminée par la condition que l'équation [17] soit vérifiée pour toutes les possibilités $j = l \pm 1/2$ et $j' = l \pm 1/2$.

Si nous prenons pour les opérateurs monoélectroniques la forme

$$\underset{w}{\overset{(\kappa k)K}{\mathbb{1}}} = \left\{ \underset{t}{\overset{(\kappa)}{\mathbb{1}}} \underset{v}{\overset{(k)}{\mathbb{1}}} \right\} (K) \quad \text{où } \underset{t}{\mathbb{1}} \text{ et } \underset{v}{\mathbb{1}} \text{ agissent respectivement}$$

sur le spin et l'orbite et ont des amplitudes définies par $(s \parallel \underset{t}{\overset{(\kappa)}{\mathbb{1}}} \parallel s) = \sqrt{[\kappa]}$, $(l \parallel \underset{v}{\overset{(k)}{\mathbb{1}}} \parallel l) = \sqrt{[k]}$, la forme la plus générale pour X est, dans le cas de la partie magnétique, pour laquelle $K = 1$:

$$\underline{X} = a^{10} \underline{w}^{(10)1} + a^{01} \underline{w}^{(01)1} + a^{12} \underline{w}^{(12)1} \quad [18]$$

(la 4ème possibilité pour les composantes est $a^{11} \underline{w}^{(11)1}$ mais dans ce cas on montre que a^{11} est nul, ce qui est lié au fait que $\underline{w}^{(11)1}$ est antihermitique (15)).

Des formules donnant les coefficients a^{nk} ont été établies par JUDD dans son cours (3).

Les 3 opérateurs $\underline{w}^{(nk)1}$ sont reliés de façon simple aux opérateurs habituels :

$$\begin{aligned} \underline{w}^{(01)1} &= \left[\frac{3}{2l(l+1)(2l+1)} \right]^{1/2} \underline{l} \\ \underline{w}^{(10)1} &= \left[\frac{2}{2l+1} \right]^{1/2} \underline{s} \\ \underline{w}^{(12)1} &= - \left[\frac{10(2l-1)(2l+3)}{l(l+1)(2l+1)} \right]^{1/2} \{ \underline{s}^{(1)} \underline{c}^{(2)} \}^{(1)} \end{aligned}$$

et nous voyons, en examinant les formules des coefficients a^{nk} , qu'en passant à la limite non relativiste, les trois termes de l'opérateur \underline{X} tendent vers les trois parties de l'opérateur magnétique de structure hyperfine que nous avons considérées jusqu'ici.

Pour cette partie magnétique, on peut donc dire que, pour tenir compte de la relativité, trois paramètres sont à considérer. Leur évaluation a priori est bien sûr difficile puisqu'il faudrait connaître les fonctions d'onde relativistes, à moins de se contenter d'évaluations plus grossières en utilisant les facteurs de Casimir. Par contre il est possible de trouver leur valeur en les déterminant de façon paramétrique, tous trois séparément.

En ce qui concerne la partie électrique, le raisonnement est analogue.

L'opérateur effectif est $\underline{Y}^{(2)} \cdot \underline{K}^{(2)} \quad (\underline{K}^{(2)})$ a été défini par l'équation [5]).

L'amplitude de $\underset{\sim}{Y}^{(2)}$ est définie par la relation

$$(j' \parallel \underset{\sim}{Y}^{(2)} \parallel j) = - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} (-1)^{j'+1/2} \sqrt{2[j][j']} \begin{pmatrix} j' & 2 & j \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \int_0^\infty \frac{FF'+GG'}{r^3} dr. \quad [19]$$

La forme générale de $\underset{\sim}{Y}^{(2)}$ est alors :

$$\underset{\sim}{Y}^{(2)} = b^{11} \underset{\sim}{w}^{(11)2} + b^{13} \underset{\sim}{w}^{(13)2} + b^{02} \underset{\sim}{w}^{(02)2} \quad [20]$$

Ici aussi la dernière composante $b^{12} \underset{\sim}{w}^{(12)2}$ donne une contribution nulle.

On connaît la relation

$$\underset{\sim}{w}^{(02)2} = - \left[\frac{5(2\ell-1)(2\ell+3)}{2\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \right]^{1/2} \underset{\sim}{c}^{(2)}$$

et on montre qu'en passant à la limite non relativiste

$$b^{02} \underset{\sim}{w}^{(02)2} \rightarrow - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \underset{\sim}{c}^{(2)} \frac{1}{r^3}$$

Par contre les deux autres termes tendent vers 0 et n'ont pas d'équivalent non relativiste.

Ainsi, pour tenir compte de la relativité en ce qui concerne la partie quadripolaire électrique, nous devons aussi considérer trois termes et, par un traitement paramétrique, nous pouvons essayer de déterminer les valeurs des trois paramètres b^{11} , b^{13} et b^{02} .

Notons que si on considère une configuration avec plusieurs couches ouvertes il interviendra autant de jeux de 6 paramètres définis plus haut que de symboles $n\ell$.

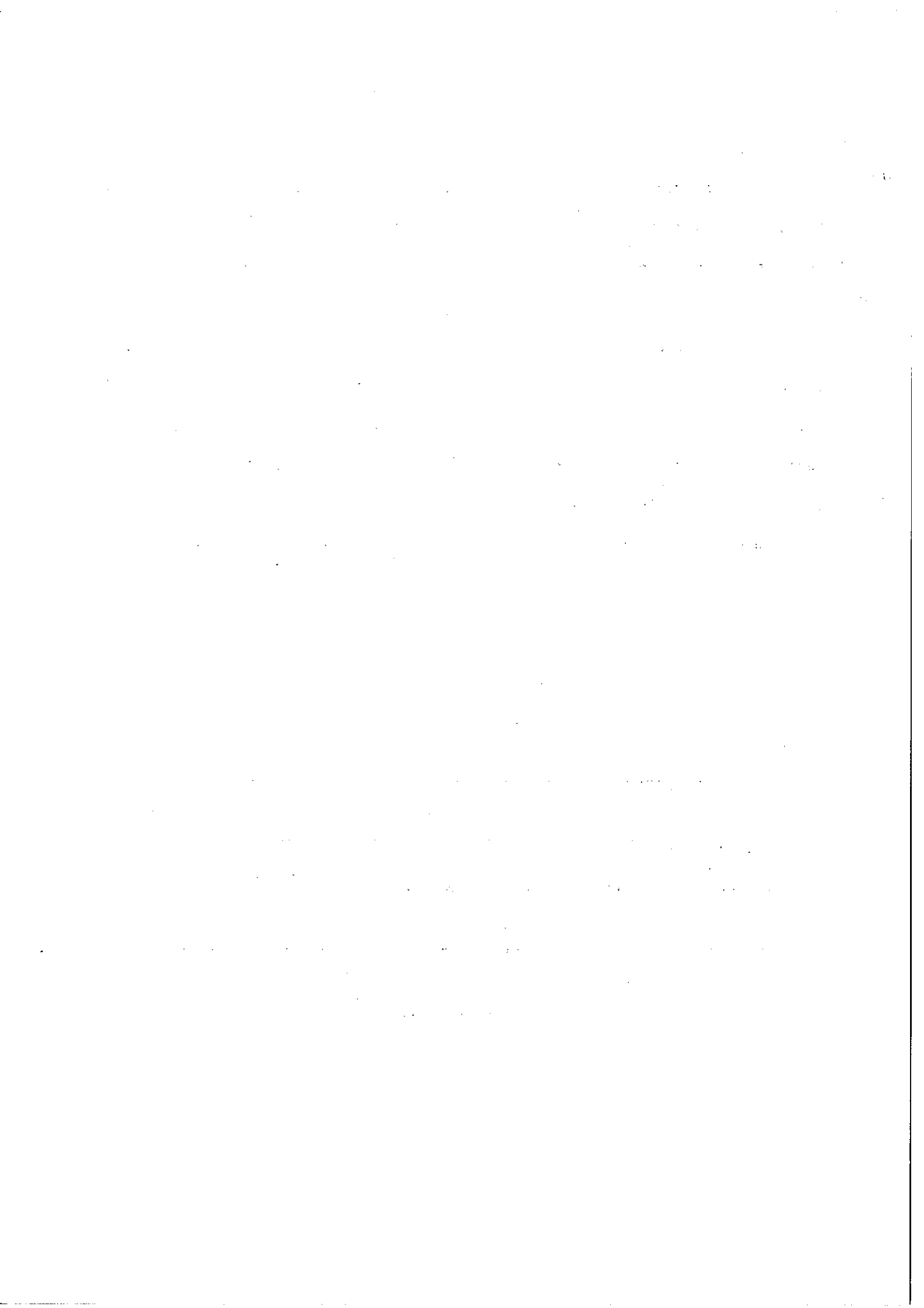
EXEMPLE :

Comme exemple d'un tel traitement citons notre étude de la structure hyperfine, au premier ordre, du terbium (ANNEXE IV). Dans la configuration $4f^8 5d 6s^2$, nous avons cherché à déterminer la valeur des 12 paramètres de structure hyperfine. Le sujet de l'article étant la comparaison des parties magnétiques concernant respectivement les configurations $4f^8 5d 6s^2$ et $4f^9 6s^2$, nous rappelons ci-dessous dans le TABLEAU II l'ensemble des valeurs obtenues pour les paramètres magnétiques et électriques, dans l'étude correspondant au couplage intermédiaire noté C. On voit que seul a_d^{10} n'a pu être déterminé par cette méthode : son écart-type étant beaucoup plus grand que sa valeur absolue, nous avons préféré résoudre le système d'équations en fixant sa valeur à 0.

TABLEAU II

Valeurs des paramètres de structure hyperfine
dans la configuration $4f^8 5d 6s^2$ du terbium (en MHz)

a_f^{01}	a_f^{12}	a_f^{10}	a_d^{01}	a_d^{12}	a_d^{10}
$1\ 052 \pm 2$	$1\ 283 \pm 21$	$- 38 \pm 2$	369 ± 6	145 ± 27	(0)
b_f^{02}	b_f^{13}	b_f^{11}	b_d^{02}	b_d^{13}	b_d^{11}
$2\ 349 \pm 19$	$- 78 \pm 20$	34 ± 19	$1\ 224 \pm 15$	$- 83 \pm 14$	23 ± 19



CHAPITRE II

EFFETS DE SECOND ORDRE DE L'INTERACTION AVEC LES
CONFIGURATIONS LOINTAINES ; CAS DES CONFIGURATIONS l^N .

Il nous faut maintenant introduire une autre raison pour laquelle nous sommes amenés à considérer que les paramètres a_{nl}^{01} et a_{nl}^{12} sont indépendants ou, ce qui revient au même, que le paramètre radial $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ peut prendre des valeurs différentes pour les parties l et $\{s^{(1)} c^{(2)}\}^{(1)}$ de l'hamiltonien : il s'agit de tenir compte de l'interaction avec les configurations lointaines. D'ailleurs, si nous examinons à nouveau le TABLEAU II qui clôt le chapitre précédent, nous pouvons déjà remarquer qu'il est difficile d'attribuer aux seuls effets de la relativité les grandes différences qui existent entre les paramètres a^{01} et a^{12} pour chacun des électrons 4f et 5d.

HARVEY (¹⁷), en 1965, publia des mesures très précises de structures hyperfines dans la configuration fondamentale $2p^4$ de l'oxygène, obtenues par résonance paramagnétique. Il montra que pour interpréter ses 4 valeurs expérimentales concernant la partie magnétique, les 2 paramètres classiques a_{2p} et c ne suffisaient pas. Par contre, avec 3 paramètres (a_{2p}^{01} , a_{2p}^{12} et c que nous avons déjà noté a_{2p}^{10}), l'interprétation devenait très bonne. En fait ce phénomène avait déjà été prévu théoriquement puisque, dès 1963, JUDD (¹⁸) avait calculé des corrections (différentes) pour les parties l et sc dues à l'interaction

avec des configurations obtenues par l'excitation d'un électron d'une couche complète dans une couche vide. En 1967 il publia (¹⁹) une étude sur la série $2p^N$ où étaient traitées les trois excitations susceptibles d'avoir la plus grande importance. Le travail exposé dans les deux chapitres suivants constitue une généralisation de cette étude de l'effet de l'interaction de configuration.

1. Rappel sur la définition du champ central et la théorie des perturbations :

L'hypothèse du champ central consiste à écrire l'hamiltonien H d'un atome à N électrons sous la forme d'une somme de 2 hamiltoniens $H' + H''$ dans lesquels on a fait apparaître une fonction $U(r)$ appelée potentiel central. On a alors

$$H' = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \quad [21]$$

$$H'' = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_{mi} \cdot \ell_{mi} \quad [22]$$

H' est l'hamiltonien principal et H'' est un hamiltonien que l'on traite par la méthode des perturbations.

$U(r)$ représente le potentiel moyen dans lequel se déplace chaque électron mais son introduction, qui est en fait un artifice de calcul, rend sa détermination arbitraire. On conçoit néanmoins que des critères de convergence rapide de la théorie des perturbations ⁽²⁰⁾ ou l'annulation de certains effets ⁽²¹⁾ puisse orienter le choix de cette fonction. La raison pour laquelle on l'introduit est simple : dans H' les variables des différents électrons se séparent et, de plus, puisque $U(r)$ est "central", c'est-à-dire à symétrie sphérique, les variables angulaires et radiales de chaque électron se séparent.

Les valeurs propres de l'hamiltonien H' représentent les énergies des différentes configurations, qui sont caractérisées pratiquement par les nombres quantiques n et ℓ de chacun des électrons optiques.

L'hamiltonien H'' comporte 3 parties, soit dans l'ordre :

- l'interaction électrostatique entre électrons, souvent appelée interaction coulombienne et notée Q .
- une partie purement radiale que nous noterons U' .
- l'interaction de spin-orbite notée A .

A l'ordre 1, on diagonalise la matrice de $Q + U' + A$ sur les états d'une configuration : c'est ce que l'on appelle obtenir le couplage intermédiaire de cette configuration.

A l'ordre 2, on a une modification de l'énergie qui s'écrit :

$$\delta E = \sum_n \frac{(\Psi_0 | Q + U' + A | \Psi_n)^2}{E_0 - E_n}$$

où Ψ_0 est la fonction d'onde du niveau étudié et Ψ_n celle d'un niveau excité. Si nous écrivons le développement, en notations symboliques, il vient les termes

$$QQ, QU' + U'Q, QA + AQ, U'U', U'A + AU', AA,$$

qui apportent une correction à la structure fine seule. Ils ont été étudiés par plusieurs auteurs, en particulier par RAJNAK et WYBOURNE ⁽²²⁾⁽²³⁾.

En fait, lorsqu'on établit la formule de l'hamiltonien d'un atome, il vient un certain nombre de termes dûs aux interactions spin-spin, spin-autre-orbite, orbite-orbite et spin-spin de contact, qui peuvent être représentés par des opérateurs biélectroniques scalaires. Négligeant leur influence sur la structure hyperfine, nous ne les considérons pas ici.

Supposons maintenant qu'à H'' nous ajoutons l'hamiltonien H_{hfs} de structure hyperfine. Au premier ordre il faudrait diagonaliser $Q + U' + A + H_{hfs}$ mais ce n'est pas ce qui est réalisé pratiquement : on reprend le couplage in-

termédiaire déjà obtenu et on calcule les éléments de matrice de H_{hfs} sur cette base. Les éléments non diagonaux de la matrice de H_{hfs} correspondent au phénomène d'interaction entre les structures hyperfines des différents niveaux de la configuration considérée. En général, ceci se traduit par le fait que la formule de Casimir (équ.[6]) n'est plus rigoureusement valable et l'effet se fait sentir dans la détermination expérimentale des constantes $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$. WOODGATE ⁽²⁴⁾ l'a étudié en détail. Notons que beaucoup d'expérimentateurs, en particulier CHILDS, tiennent toujours compte de cette correction dans l'évaluation des constantes $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$. (Voir ses références, en particulier ⁽²⁵⁾ p. 326).

Au deuxième ordre, lorsqu'on calcule

$$\delta E = \sum_n \frac{(\Psi_0 | H'' + H_{\text{hfs}} | \Psi_n)^2}{E_0 - E_n}$$

il apparaît, toujours en notations symboliques, quatre termes supplémentaires :

- 1) $H_{\text{hfs}} \cdot H_{\text{hfs}}$
- 2) $Q H_{\text{hfs}} + H_{\text{hfs}} Q$
- 3) $U' H_{\text{hfs}} + H_{\text{hfs}} U'$
- 4) $\Lambda H_{\text{hfs}} + H_{\text{hfs}} \Lambda$

Le premier décrit à nouveau l'interaction entre les structures hyperfines de niveaux mais cette fois qui appartiennent à des configurations différentes. Son effet est analogue à celui dû aux éléments de matrice non diagonaux de H_{hfs} décrit ci-dessus. Nous ne le considérerons pas.

Le deuxième terme est l'interaction croisée énergie coulombienne-structure hyperfine ; il est étudié en détail dans les chapitres suivants.

Dans le troisième terme, l'opérateur purement radial U' a exactement le même comportement angulaire que la partie directe $\sum_{i>j} (c_i^{(0)} \cdot c_j^{(0)}) \frac{1}{r}$ de l'opérateur d'énergie coulombienne. Nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

Enfin le dernier terme qui est l'interaction croisée spin-orbite - structure hyperfine n'a pas été étudié jusqu'ici. Nous pensons essayer de le traiter dans une étude future.

2. Etude du terme croisé énergie coulombienne - structure hyperfine :

cas d'un terme IS pur .

Soient X_1 et X_2 deux états de la configuration étudiée (dans ce chapitre nous nous limitons à l^N) et X' un état de la configuration perturbatrice. La correction à $(X_1 | H_{\text{hfs}} | X_2)$ est donnée par :

$$- \sum_{X'} \frac{(X_1 | Q | X') (X' | H_{\text{hfs}} | X_2)}{\Delta E} - \sum_{X'} \frac{(X_1 | H_{\text{hfs}} | X') (X' | Q | X_2)}{\Delta E} \quad [23]$$

ΔE est la différence (positive) des énergies des deux configurations.

Soit $\underline{T}^{(\mu k)}$ l'opérateur de structure hyperfine considéré.

$\underline{T}^{(\mu k)} = \sum_i \underline{t}_i^{(\mu k)}$ où $\underline{t}_i^{(\mu k)}$ est un opérateur agissant sur l'électron i .

On voit alors que l'interaction de configuration a pour effet de remplacer les éléments de matrices de $\underline{T}^{(\mu k)}$ par

$$(1 + \Delta) (X_1 | \underline{T}_{\pi q}^{(\mu k)} | X_2)$$

avec

$$\Delta = - \sum_{X'} \frac{(X_1 | \underline{T}_{\pi q}^{(\mu k)} | X') (X' | Q | X_2)}{(X_1 | \underline{T}_{\pi q}^{(\mu k)} | X_2) \Delta E} - \sum_{X'} \frac{(X_1 | Q | X') (X' | \underline{T}_{\pi q}^{(\mu k)} | X_2)}{(X_1 | \underline{T}_{\pi q}^{(\mu k)} | X_2) \Delta E}$$

ou, ce qui revient au même, de remplacer la quantité $\langle r^{-3} \rangle$ qui intervient dans $\underline{T}^{(\mu k)}$ par $(1 + \Delta) \langle r^{-3} \rangle$. Au lieu d'une seule quantité $\langle r^{-3} \rangle$ nous sommes donc amenés à en considérer trois différentes

$$\langle r_{\ell}^{-3} \rangle = (1 + \Delta_{\ell}) \langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle r_{sC}^{-3} \rangle = (1 + \Delta_{sC}) \langle r^{-3} \rangle$$

et

$$\langle r_q^{-3} \rangle = (1 + \Delta_q) \langle r^{-3} \rangle$$

Les facteurs Δ dépendent du terme αLS considéré.

Nous voyons là apparaître la deuxième raison pour laquelle trois paramètres ($\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$, $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$ et c) sont nécessaires pour interpréter la structure hyperfine magnétique dans un terme LS donné. Cette façon de procéder a été celle, en particulier, de HARVEY (17), WOODGATE (24) et CHILDS (25).

Dans l'article sur la structure hyperfine du plutonium présenté en ANNEXE II nous trouvons un exemple d'un tel traitement. En toute rigueur nous avons fait tout de même une approximation (justifiée par la précision relativement faible des données expérimentales) : les niveaux étudiés n'étaient pas en couplage LS pur mais en couplage intermédiaire et nous n'avons pas considéré les termes non diagonaux du second ordre. Ceci nous amène à considérer le cas général de plusieurs termes, toujours dans une configuration ℓ^N .

3. Cas général de plusieurs termes dans une configuration ℓ^N :

Cette étude a été faite en détail dans l'article donné en ANNEXE III.

Trois sortes d'excitations ont été considérées :

a) Un électron d'une couche complète vers une couche vide

$$(n''\ell'')^{4\ell''+2}(n\ell)^N \rightarrow (n''\ell'')^{4\ell''+1}(n\ell)^N n'\ell'$$

b) Un électron $n\ell$ vers une couche vide

$$(n\ell)^N \rightarrow (n\ell)^{N-1} n'\ell'$$

c) Un électron d'une couche complète vers la couche ouverte

$$(n''\ell'')^{4\ell''+2} (n\ell)^N \rightarrow (n''\ell'')^{4\ell''+1} (n\ell)^{N+1}$$

(dans ces notations $n'\ell'$ représente les couches vides, y compris celles du continuum, et $n''\ell''$ les couches pleines).

Le cas a) est très particulier car les facteurs Δ sont indépendants du terme αSL considéré ainsi que du nombre N d'électrons $n\ell$ (¹⁸).

Pour traiter le cas b) et le cas c) qui s'en déduit sans grandes difficultés du fait de l'équivalence trou-particule, on définit un opérateur effectif $\underline{\underline{X}}^{(\mu k)}$, agissant sur les mêmes électrons que $\underline{\underline{T}}^{(\mu k)}$ et que l'on ajoute à $\underline{\underline{T}}^{(\mu k)}$ pour reproduire l'effet de l'interaction de configurations.

Les calculs ont été effectués par la méthode de seconde quantification exposée par JUDD (²¹).

La forme générale de l'opérateur $\underline{\underline{X}}^{(\mu k)}$, pour cette excitation, est

$$\underline{X}^{(nk)} = -\sqrt{2} (s\ell \parallel t^{(nk)} \parallel s\ell) (2k+1)^{1/2}$$

$$\sum_{i \neq j} \sum_{t, k'} v_t (2k'+1) [(-1)^k + (-1)^{k'}] \left\{ \begin{matrix} t & k' & k \\ \ell & \ell' & \ell \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} u_i^{(nk')} & u_j^{(0t)} \\ \underline{m}_i & \underline{m}_j \end{matrix} \right\}^{(nk)} \quad [24]$$

où v_t est le paramètre contenant la partie radiale :

$$v_t = \sum_{n'} (\ell \parallel C^{(t)} \parallel \ell') (\ell \parallel C^{(t)} \parallel \ell) R^t (n\ell n\ell, n\ell n'\ell') \frac{(\underline{n\ell} \parallel r^{-3} C^{(k)} \parallel \underline{n'\ell'})}{(\underline{n\ell} \parallel r^{-3} C^{(k)} \parallel \underline{n\ell})} \frac{1}{\Delta E (\underline{n\ell}, \underline{n'\ell'})} \quad [25]$$

Il faut d'ailleurs noter que le rapport $\frac{(\underline{n\ell} \parallel C^{(k)} \parallel \underline{n'\ell'})}{(\underline{n\ell} \parallel C^{(k)} \parallel \underline{n\ell})}$ n'existe que pour $k \neq 1$.

$u_i^{(nk')}$ et $u_j^{(0t)}$ sont des opérateurs tensoriels doubles monoélectroniques.

JUDD (19) avait donné dès 1967 les facteurs Δ dans le cas des configurations p^N . Nous présentons dans l'article les tables des contributions à Δ pour les termes de plus haute multiplicité de d^N et pour les termes de Hund de f^N correspondant aux différentes excitations possibles. (La table 5 est malheureusement erronée et nous donnons dans la publication présentée dans l'ANNEXE IV la table rectifiée).

L'examen de ces tables montre que le nombre de paramètres nécessaires pour décrire toutes les interactions est relativement faible : 5 dans le cas de d^N et 7 dans le cas des termes de Hund de f^N , à condition toutefois de négliger les excitations $d \rightarrow g$ et $f \rightarrow h$. On remarque aussi de nombreuses particularités. La plus frappante est que, si on considère la quantité $\Delta_\ell - \Delta_{SC}$, on trouve la même valeur pour les configurations :

$$\begin{array}{cccc}
 d, d^2 & d^3, d^4 & d^6, d^7 & d^8, d^9 \\
 f, f^2 & f^5, f^6 & f^8, f^9 & f^{12}, f^{13}
 \end{array}$$

Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène remarquable.

Quant à la différence $\Delta_q - \Delta_{SC}$, elle est encore plus simple dans le cas de d^N : elle a une seule valeur avant la mi-couche et une seule aussi après. Dans le cas de f^N on observe le même groupement par paires que pour $\Delta_\ell - \Delta_{SC}$.

Ces propriétés sont importantes car elles vont nous permettre de confronter théorie et expérience de façon précise et d'avoir ainsi un test sur l'intérêt et la qualité de notre interprétation ainsi que sur l'importance que peuvent avoir les effets d'interaction des configurations lointaines.

Le test est le suivant : si nous considérons le rapport α

$$\alpha = \frac{a(\ell)}{a_{(SC^2)}} = \frac{(1+\Delta_\ell)}{(1+\Delta_{SC})} \neq 1 + \Delta_\ell - \Delta_{SC} \quad [26]$$

et si nous supposons que les paramètres radiaux du type [25] ne subissent pas de grandes variations d'un élément à l'autre, nous devons trouver la même valeur pour des éléments voisins dans une série. Il en est de même en ce qui concerne le rapport γ :

$$\gamma = \frac{b(q)}{a_{(SC^2)}} = \frac{e^2 Q I}{2\beta \beta_N \mu_N} \frac{(1+\Delta_q)}{(1+\Delta_{SC})} \neq \frac{e^2 Q I}{2\beta \beta_N \mu_N} (1+\Delta_q - \Delta_{SC}) \quad [27]$$

Dans l'article nous avons pris comme exemple la série 3d, première série des métaux de transition. Nous verrons ensuite les possibilités de comparaisons expérimentales qui existent dans la série 4f des terres rares.

Remarque : Dans les définitions de α et γ (équ. [26] et [27]) nous avons repris les notations de l'article que nous commentons (ANNEXE III).

Il serait préférable d'adopter des notations plus générales.

Nous proposons $a_{nl}^{01} = a_{(l)}$, $a_{nl}^{12} = a_{(sc^2)}$, $a_{nl}^{10} = a_{(s)} = c$,

$b_{nl}^{02} = b_{(q)}$ ainsi que b_{nl}^{11} et b_{nl}^{13} pour les effets relati-

vistes.

Ce sont celles que nous emploierons à partir du Chapitre III.

4. Exemple de la série $3d^N 4s^2$:

Les expressions paramétriques de α et γ sont données p. 371 et 373 de l'ANNEXE III. CHILDS avait publié en 1967 ⁽²⁶⁾ un article réunissant les résultats expérimentaux connus sur les structures hyperfines de la série $3d$. Par ailleurs il avait bien voulu nous communiquer ses valeurs améliorées des rapports α utilisant de nouveaux couplages intermédiaires. A ce moment-là, nous connaissions seulement les valeurs de α pour Ti, V, Fe et Co. Ceci ne permettait qu'une seule comparaison, d'ailleurs satisfaisante, celle de Fe et Co : $\alpha_{Fe} = 0.94 \pm 0.03$ et $\alpha_{Co} = 0.924$.

Après avoir eu connaissance de nos résultats CHILDS a cherché à faire des mesures pour compléter la série. Tout d'abord, dans le scandium où il n'existe que deux niveaux, il a mesuré un élément non diagonal de structure hyperfine entre ces niveaux et a ainsi pu déterminer $\alpha = 1.13 \begin{matrix} + 0.27 \\ - 0.10 \end{matrix}$ ⁽²⁷⁾. Bien que moins précise, cette valeur est assez proche de celle du titane $\alpha = 1.032$.

Pour le nickel, seuls les niveaux 3F_3 et 3F_4 avaient été mesurés. CHILDS a pu obtenir la structure hyperfine de 3F_2 et de ces trois mesures a tiré les valeurs de $a_{(l)}$, $a_{(sc^2)}$ et $a_{(s)}$ ⁽²⁸⁾. La valeur de α est 1.026. L'autre élément de la paire est le cuivre. Malheureusement les deux niveaux 2D de la configuration $3d^9 4s^2$ se trouvent à plus de $11\,000\text{ cm}^{-1}$ du fondamental, donc impossibles à étudier par jet atomique.

Le dernier élément qui pourrait donner lieu à une comparaison (avec $\alpha_V=1.10$) est le chrome mais les niveaux 5D de la configuration $3d^4 4s^2$ se trouvent vers $8\,000\text{ cm}^{-1}$ du fondamental et n'ont jamais été étudiés.

Nous pouvons néanmoins, avec ces nouvelles valeurs, chercher dans quelle mesure la relation 18 de la publication est vraie.

Il s'agit de

$$\alpha(\text{Ni,Cu}) = \frac{\alpha(\text{V,Cr}) \alpha(\text{Fe,Co})}{\alpha(\text{Sc,Ti})} ,$$

relation obtenue elle aussi grâce aux particularités remarquables des tables donnant les facteurs Δ . Elle ne peut être évidemment qu'approchée puisqu'il faut supposer que les quantités radiales varient peu dans la série. On trouve

$\alpha(\text{Ni,Cu}) = \frac{1.10 \cdot 0.93}{1.03} = 0.99$, valeur qui est à rapprocher de la valeur trouvée récemment dans le nickel $\alpha = 1.026$. Cet accord montre que nos hypothèses ne sont pas grossièrement fausses.

Dans sa publication sur le nickel (²⁸) CHILDS rassemble dans un tableau tous les résultats obtenus dans la série 3d. Il cherche aussi à montrer que $\frac{\mu_N}{\gamma_{QI}}$ est constant avant et après la mi-couche. Malheureusement les valeurs de Q sont connues avec si peu de précision qu'il est difficile de tirer une conclusion nette. Nous pensons que cette méthode pourra surtout être utile pour déterminer des valeurs de Q précises, de proche en proche, lorsqu'on en connaîtra une dans une série.

En conclusion, l'étude de la série 3d montre un assez bon accord entre les prévisions théoriques et les mesures expérimentales. Nous avons pu voir aussi que l'effet de l'interaction des configurations lointaines est important.; le rapport α atteint 1.10 dans le vanadium, valeur à laquelle la relativité contribue pour environ 0.01 seulement (ANNEXE III p. 375). Cette constatation souligne l'intérêt de ce genre d'étude.

5. Exemple de la série $4f^N 6s^2$:

Pour plus de clarté nous avons regroupé dans le TABLEAU III les contributions des différentes excitations aux paramètres α et γ . (Notons que, pour $4f^7 6s^2$ qui correspond à la mi-couche, γ n'est pas défini).

L'excitation $4f \rightarrow n'h$ n'a pas été considérée.

Là aussi nous trouvons des relations littérales remarquables, par exemple :

$$\alpha(\text{Sm, Pm}) = \frac{\alpha(\text{Nd}) \alpha(\text{Pr})}{\alpha(\text{La, Ce})} \quad \text{et} \quad \alpha(\text{Er, Tm}) = \frac{\alpha(\text{Dy}) \alpha(\text{Ho})}{\alpha(\text{Gd, Tb})}$$

Malheureusement, peu de mesures sont actuellement disponibles. Beaucoup de corps ont été étudiés mais en général on ne connaît pas assez de niveaux pour déterminer séparément $a(l)$, $a(s^2)$ et la polarisation du coeur (c'est le cas de Pm, Dy, Ho, Er). Par ailleurs, le thulium n'a que deux niveaux dans $4f^{13} 6s^2$, le cérium n'a pas de structure hyperfine pour les 4 isotopes stables. Le gadolinium a pour configuration fondamentale $4f^7 5d 6s^2$ et le lanthane $5d 6s^2$.

Dans le cas du néodyme et du samarium, CHILDS et GOODMAN (29) ont obtenu récemment les valeurs des paramètres que nous cherchons : $\alpha(\text{Nd}) = 1.027$
 $\alpha(\text{Sm}) = 0.987$. Pour le terbium, dans l'article donné en ANNEXE IV nous trouvons $\alpha(\text{Tb}) = 0.82$. Enfin LEW a publié (30) des résultats préliminaires pour les quatre niveaux les plus bas de la configuration $4f^3 6s^2$ du praséodyme. Avec les calculs effectués par A. GINIBRE, au Laboratoire, on trouve $\alpha(\text{Pr}) = 1.185$. Ces valeurs ne sont pas suffisantes pour nous permettre encore de vérifier l'une des relations de la table : il faudrait connaître au moins un autre élément après la mi-couche. Lorsque d'autres corps auront été étudiés

TABLEAU III

Contributions des différentes excitations aux facteurs α et γ ,
pour les termes de Hund de la série 4f

A. Contributions à α

Atomes	N	$s^2_{4f^N} \rightarrow s_{4f^N n \ell}$ $p^6_{4f^N} \rightarrow p^5_{4f^N n \ell}$ $d^{10}_{4f^N} \rightarrow d^9_{4f^N n \ell}$	$4f^N \rightarrow 4f^{N-1} n' p$	$4f^N \rightarrow 4f^{N-1} n' f$	$p^6_{4f^N} \rightarrow p^5_{4f^{N+1}}$
La, Ce	1, 2	$1 + \xi_{\ell} - \xi_{sC}$	1	1	$1 - 2y'_2 - 2y'_4$
Pr	3	"	$1 + 5v'_2 - 2v'_4$	$1 - 24e^3$	$1 - 7y'_2$
Nd	4	"	1	$1 + 156e^3$	$1 - 2y'_2 - 2y'_4$
Pm, Sm	5, 6	"	$1 + 5v'_2 - 2v'_4$	$1 + 132e^3$	$1 - 7y'_2$
Eu	7	"	$1 - v'_2 - v'_4$	$1 + 66e^3 - \frac{1}{2}\delta'$	$1 - y'_2 - y'_4$
Gd, Tb	8, 9	"	$1 - 7v'_2$	$1 - \delta'$	$1 + 5y'_2 - 2y'_4$
Dy	10	"	$1 - 2v'_2 - 2v'_4$	$1 - 24e^3 - \delta'$	1
Ho	11	"	$1 - 7v'_2$	$1 + 156e^3 - \delta'$	$1 + 5y'_2 - 2y'_4$
Er, Tm	12, 13	"	$1 - 2v'_2 - 2v'_4$	$1 + 132e^3 - \delta'$	1

B. Contributions à γ

La, Ce	1, 2	$1 + \xi_q - \xi_{sC}$	1	1	$1 + 12y'_2 - 2y'_4$
Pr	3	"	$1 + 5v'_2 - 2v'_4$	1	$1 + 7y'_2$
Nd	4	"	1	1	$1 + 12y'_2 - 2y'_4$
Pm, Sm	5, 6	"	$1 + 5v'_2 - 2v'_4$	1	$1 + 7y'_2$
Gd, Tb	8, 9	"	$1 + 7v'_2$	$1 - 2\delta'$	$1 + 5y'_2 - 2y'_4$
Dy	10	"	$1 + 12v'_2 - 2v'_4$	$1 - 2\delta'$	1
Ho	11	"	$1 + 7v'_2$	$1 - 2\delta'$	$1 + 5y'_2 - 2y'_4$
Er, Tm	12, 13	"	$1 + 12v'_2 - 2v'_4$	$1 - 2\delta'$	1

nous pourrons aussi comparer les valeurs trouvées pour la polarisation du coeur le long de la série. Pour γ la même remarque s'applique que dans la série 3d : les valeurs de Q sont trop peu précises pour que l'on puisse faire beaucoup de comparaisons. (A titre d'exemple, les deux seuls éléments où $b(q)$ a été déterminé jusqu'ici, le néodyme et le samarium, donnent comme produits $\gamma \frac{\mu_N}{QI}$ respectivement 2.61 et 2.34, valeurs qui sont assez proches).

Il serait peut-être aussi souhaitable que des études systématiques soient faites, par des méthodes de calcul a priori, qui permettraient éventuellement de montrer que des excitations du genre $p^6 4f^N \rightarrow p^5 4f^{N+1}$ apportent une contribution négligeable par rapport à celle de $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} n'f$ (en effet dans le premier cas les sommes qui apparaissent dans les paramètres portent sur quelques orbitales correspondant à des sous-couches complètes, tandis que dans le second cas les sommes portent sur une infinité d'orbitales vides, y compris celles du continuum).

Nous avons fait de telles évaluations dans le cas de la configuration $4f^8 5d6s^2$ du terbium (voir ANNEXE IV) mais il serait intéressant de les généraliser.

6. Remarque dans le cas du couplage LS imparfait :

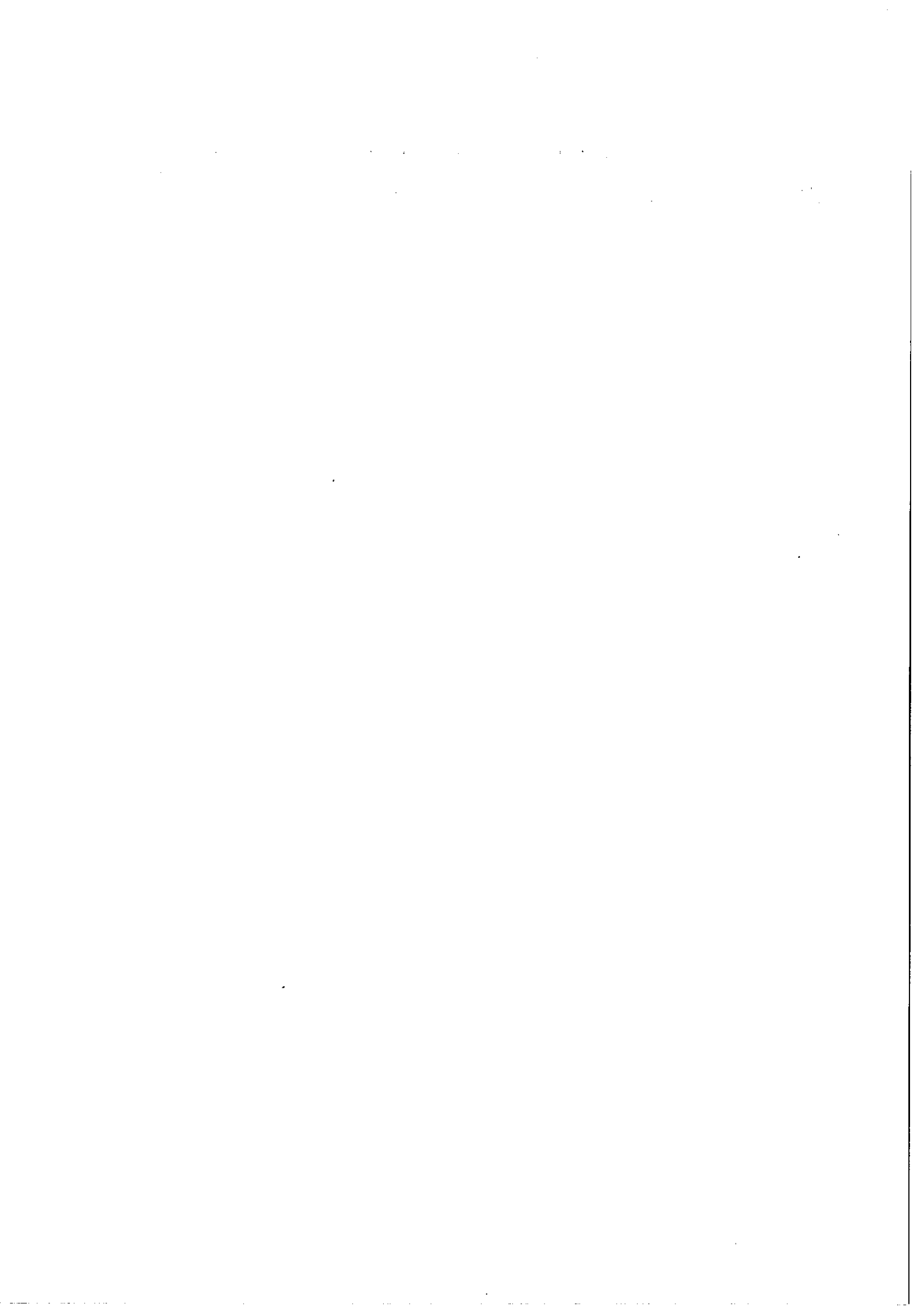
Il est important de souligner que le traitement que nous venons de voir en détail et qui consiste à tenir compte de l'interaction de configurations (et de la relativité) en considérant trois paramètres différents $\langle r^{-3} \rangle_\ell$, $\langle r^{-3} \rangle_{sC}$ et $\langle r^{-3} \rangle_q$ n'est rigoureux que dans le cas où l'on s'intéresse à un seul terme, où le couplage LS est une approximation suffisante.

Si tel n'est pas le cas, il faut tenir compte des éléments non diagonaux correspondant au 2ème ordre. Dans ce cas Δ_ℓ et Δ_{sC} ne sont plus les deux seules combinaisons linéaires de paramètres de second ordre qui interviennent, et le nombre de paramètres utiles pour décrire les effets du second ordre augmente. Dans la publication sur ℓ^N (ANNEXE III) p. 374 nous avons discuté en détail le cas de la configuration p^3 .

Pour obtenir ces éléments non diagonaux, nous calculons les éléments de matrice de l'opérateur effectif $\underline{X}^{(nk)}$ entre les niveaux $\alpha S L J$ et $\alpha' S' L' J'$. Pour passer aux Δ , nous formons les rapports avec la partie de $\underline{T}^{(nk)}$ qui agit sur les mêmes électrons. Il arrive assez souvent que ce premier ordre ait des éléments non diagonaux nuls, contrairement au deuxième ordre $\underline{X}^{(nk)}$. Dans ce cas la formulation sous forme de Δ ne convient plus et il faut prendre comme paramètres $\langle r^{-3} \rangle$, $\langle r^{-3} \rangle_{x_1}$, $\langle r^{-3} \rangle_{x_2}$ etc. (x_1 , x_2 etc. désignant les paramètres du deuxième ordre).

D'une façon générale on peut penser que la formulation sous forme de Δ des effets du second ordre est très commode dans les cas simples où seulement trois paramètres sont nécessaires. Dans les cas plus compliqués - nous en verrons

dans le chapitre suivant - il faut revenir aux opérateurs effectifs $\tilde{X}^{(nk)}$ eux-mêmes et considérer explicitement tous les paramètres qui apparaissent dans les tables.



CHAPITRE III

GENERALISATION AU CAS DES CONFIGURATIONS $\ell^N \ell'$ 1. Opérateurs effectifs dans le cas général :

L'article que nous présentons dans l'ANNEXE V est une généralisation de l'étude des configurations ℓ^N au cas des configurations $\ell^N \ell'$. La méthode de calcul est la même que pour ℓ^N ; les formules des opérateurs effectifs $\tilde{X}^{(nk)}$ sont établies à l'aide de la seconde quantification. L'étude est plus compliquée du fait qu'un plus grand nombre d'excitations peuvent jouer un rôle et qu'il y a deux couches ouvertes au lieu d'une.

On peut distinguer 4 types d'excitations :

a) Un électron d'une couche complète vers une couche vide :

$$(n''\ell'')^{4\ell''+2}(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n''\ell'')^{4\ell''+1}(n\ell)^N_{n'\ell'} n''\ell''$$

b) Un électron d'une couche ouverte vers une couche vide :

$$(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n\ell)^{N-1}_{n'\ell'} n''\ell''$$

$$(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n\ell)^N n''\ell''$$

c) Un électron d'une couche complète vers une couche ouverte :

$$(n''\ell'')^{4\ell''+2}(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n''\ell'')^{4\ell''+1}(n\ell)^{N+1}_{n'\ell'}$$

$$(n''\ell'')^{4\ell''+2}(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n''\ell'')^{4\ell''} (n\ell)^{N+1}(n'\ell')^2$$

d) Un électron d'une couche ouverte vers l'autre couche ouverte :

$$(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n\ell)^{N-1}(n'\ell')^2$$

$$(n\ell)^N_{n'\ell'} \rightarrow (n\ell)^{N+1}$$

Evidemment seul le cas d) n'était pas présent dans ℓ^N . Il n'existe d'ailleurs que si $|\ell - \ell'| = 0$ ou 2 . Dans ce qui suit $n''\ell''$ désigne une couche complète et $n'''\ell'''$ une couche vide.

L'effet des excitations de type a) est représenté par des opérateurs effectifs monoélectroniques et, comme dans le cas de ℓ^N , les contributions aux différents Δ sont indépendantes du terme αSL considéré et du nombre N d'électrons. Si $\ell'' \neq 0$ cet effet est parfois appelé "polarisation du coeur orbitale".

Les excitations de type b) sont représentées par des opérateurs biélectroniques dont les expressions sont données dans la table 2. On peut noter que les parties faisant intervenir

$$\sum_{i \neq j} \{w_i^{(\kappa k')}(\ell, \ell) w_j^{(0t)}(\ell, \ell)\}^{(\kappa k)} \quad [28]$$

donnent des contributions aux Δ identiques à celles qui existaient dans ℓ^N .

Il faut leur ajouter des termes dont les parties angulaires font intervenir les électrons des 2 couches ouvertes, du type

$$\sum_{i \neq j} \{w_i^{(\kappa k')}(\ell', \ell) w_j^{(0t)}(\ell, \ell')\}^{(\kappa k)} \quad [29]$$

et

$$\sum_{i \neq j} \{w_i^{(\kappa k')}(\ell, \ell) w_j^{(0t)}(\ell', \ell')\}^{(\kappa k)} \quad [30]$$

Pour les excitations du type c) les mêmes remarques sont valables mais en plus s'ajoutent des opérateurs monoélectroniques qui apportent aussi une contribution aux Δ .

Enfin les excitations de type d) conduisent à des opérateurs à deux et à trois particules. Les opérateurs à trois particules sont du type

$$\sum_{i \neq j \neq h} \{ [w_h^{(0t)}(l, l') w_i^{(0t)}(l, l)]^{(00)} w_j^{(\kappa k)}(l', l) \}^{(\kappa k)} \quad [31]$$

Les paramètres radiaux qui sont à considérer dans chacun de ces cas sont donnés dans la table 3.

2. Polarisation du coeur et terme de contact :

Le traitement de la polarisation du coeur, qu'il faudrait en fait appeler "polarisation de spin" par opposition à la "polarisation d'orbite", se généralise sans mal au cas où il y a deux couches ouvertes. En particulier l'opérateur effectif donné par l'équation [15] devient

$$[a_{n\ell}(s) \underline{s}(n\ell^N) + a_{n'\ell'}(s) \underline{s}(n'\ell')] \cdot \underline{I} \quad [32]$$

$a_{n\ell}(s)$ et $a_{n'\ell'}(s)$ sont donnés par une transposition de la formule donnée pour t (équation [16]).

En ce qui concerne le terme de contact, sa contribution est nulle sauf dans le cas où l'une des sous-couches ouvertes (ℓ') est une sous-couche s . Si tel est le cas, le terme de contact donne des effets à l'ordre un et la partie de la polarisation du coeur concernant ℓ' peut être traitée comme les autres paramètres de second ordre, c'est-à-dire sous forme d'un facteur Δ_s .

$$|\Psi_{n's}(0)|^2 \text{ est alors à multiplier par } (1+\Delta_s).$$

Dans l'article donné en ANNEXE V, tous les résultats, tant pour la présentation des opérateurs effectifs \underline{X}^{nk} que pour les paramètres radiaux qui interviennent, sont présentés sous la forme de contributions aux Δ . Autrement dit, nous avons considéré d'emblée les rapports $\frac{\underline{X}(nk)}{\Gamma(nk)}$. Pourtant nous verrons dans le paragraphe 5 que cette présentation n'est pas toujours avantageuse et doit être abandonnée dans le cas où il y a beaucoup de paramètres. La raison est que

sur les facteurs Δ l'analogie entre les résultats pour les configurations $n\ell^N$ et ceux concernant les opérateurs biélectroniques n'agissant que sur les électrons $n\ell$ dans les configurations $n\ell^N n'\ell'$ est mise particulièrement en valeur. Une application de cette propriété se trouve dans l'étude suivante.

3. Comparaison des structures hyperfines des configurations $4f^9 6s^2$ et $4f^8 5d 6s^2$ du terbium.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre I, paragraphe 4, grâce à l'étude de CHILDS sur le terbium (²⁴) nous avons pu déterminer, pour la partie magnétique, la valeur des 3 paramètres a_f^{01} , a_f^{12} et a_f^{10} de la configuration $4f^9 6s^2$ et la valeur des 6 paramètres a_f^{01} , a_f^{12} , a_f^{10} , a_d^{01} , a_d^{12} et a_d^{10} de la configuration $4f^8 5d 6s^2$ (en négligeant dans cette configuration les termes non diagonaux du deuxième ordre et les paramètres de second ordre biélectroniques entre les électrons f et d).

Dans la publication présentée en ANNEXE IV nous avons cherché à tirer parti du fait que, d'une part, dans f^8 et dans f^9 les rapports α sont les mêmes (voir TABLEAU III) et que, d'autre part, dans $f^8 d$ la partie concernant les électrons f seuls est la même que dans f^8 . Il s'agissait donc de comparer les rapports $\alpha = \frac{a_f^{01}}{a_f^{12}}$ dans les deux configurations.

Nous avons pu montrer que, moyennant une étude de couplage intermédiaire poussée dans la sous-configuration $(4f^8 \ ^7F_{J_1}, dj)J$ considérée (en tenant compte en particulier de l'impureté du coeur $\ ^7F_{J_1}$), cette propriété était bien vérifiée.

4. Application à la série $3d^N 4s$:

Une autre application des résultats obtenus sur $l^N l'$ a été faite, cette fois sur les termes les plus bas de la série $3d^N 4s$ des métaux de transition. (Voir ANNEXE V p. 13). Les tables donnant les contributions des différentes excitations aux Δ sont présentées et on voit que pour le rapport α (Table 9) le même groupement par paires des configurations apparaît que dans d^N .

On peut aussi considérer les différences :

$$\begin{aligned} \alpha(3d^N 4s) - \alpha(3d^N 4s^2) &= 60x'_8 - 30x'_9 && \text{pour } N \leq 4 \\ &= 30x'_9 && \text{pour } 6 \leq N \leq 9 \\ \gamma(3d^N 4s) - \gamma(3d^N 4s^2) &= 0 && \text{pour } N \leq 4 \\ &\text{proportionnel à } 60x'_9 && \text{pour } 6 \leq N \leq 9 \end{aligned}$$

Malheureusement encore très peu de résultats expérimentaux sont connus dans cette série et il nous faudra attendre que de nouvelles mesures soient faites pour obtenir des vérifications.

Les vérifications de cette sorte sont très importantes pour nous car elles montrent le bien-fondé des approximations que nous avons faites

Il est par ailleurs piquant de pouvoir comparer les structures hyperfines des termes de Hund d'éléments voisins sans connaître dans le détail les parties radiales. Néanmoins, si nous voulons aller plus loin et étudier, pour un élément donné, les effets du second ordre il nous faut changer de présentation.

5. Abandon de la description au moyen des facteurs Δ :

Si nous examinons les tables de la publication de l'ANNEXE V donnant les formes des différents opérateurs biélectroniques pouvant intervenir, nous constatons que dans certains cas une ambiguïté existe dans le choix des électrons sur lesquels doit agir l'opérateur de structure hyperfine $\underline{T}^{(\mu k)}$ qui apparaît au dénominateur.

Pour les opérateurs du type $\underline{X}_b^{(\mu k)}$ et $\underline{X}_c^{(\mu k)}$, le choix est évident : il suffit de considérer l'électron qui est excité et qui apparaît d'ailleurs dans l'élément de matrice réduit $(s\ell || t^{(\mu k)} || s\ell)$ ou $(s\ell' || t^{(\mu k)} || s\ell')$ de l'expression de $\underline{X}^{(\mu k)}$. Autrement dit on définit facilement les facteurs $\Delta_{n\ell}^{\mu k}$ et $\Delta_{n'\ell'}^{\mu k}$ se rapportant respectivement à $\langle r^{-3} \rangle_{n\ell}$ et $\langle r^{-3} \rangle_{n'\ell'}$.

Dans le cas des opérateurs du type $\underline{X}_d^{(\mu k)}$, par contre, l'élément de matrice réduit qui intervient est $(s\ell || t^{(\mu k)} || s\ell')$ et il ne semble pas qu'il y ait de raison particulière d'attribuer cette contribution à $\Delta_{n\ell}^{\mu k}$ ou à $\Delta_{n'\ell'}^{\mu k}$.

Enfin dans le cas des configurations $n\ell^N n's$ une difficulté de principe se présente : les opérateurs $\underline{T}_{n'\ell'}^{(\mu k)}$ par lesquels nous divisons $\underline{X}_{b4}^{(\mu k)}$, $\underline{X}_{b5}^{(\mu k)}$, $\underline{X}_{c4}^{(\mu k)}$ et $\underline{X}_{c5}^{(\mu k)}$ ne sont pas définis pour $\ell' = 0$. Pour des raisons de commodité de calcul nous avons choisi, dans l'exemple exposé au paragraphe précédent, de tout rapporter à l'électron $n\ell$, c'est-à-dire $3d$.

Ces ambiguïtés n'ont évidemment pas d'importance dans le cas d'un seul terme en couplage LS puisque là trois paramètres et trois seulement sont nécessaires pour décrire les effets de second ordre dus à l'interaction de configu-

rations lointaines sur la partie magnétique de la structure hyperfine.

Une conséquence frappante de ceci apparaît, par exemple, dans le cas du terme pur $3d^4 4s^6 D$ du vanadium traité par CHILDS (31) : les paramètres a_d^{10} et a_s^{10} , qui sont de mêmes rangs, ont des coefficients proportionnels et ne peuvent être déterminés séparément.

Lorsqu'un plus grand nombre de paramètres intervient nous pensons qu'il est plus simple d'abandonner la description avec les facteurs Δ et qu'il vaut mieux travailler avec les paramètres de second ordre directement. D'ailleurs, dans le cas des configurations du type $l^N l'$, cette idée peut être justifiée par le raisonnement suivant. Les électrons d'un atome sont indiscernables. On ne peut donc parler de $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ que lorsqu'on se cantonne dans l'hypothèse du champ central. Cette quantité n'a pas réellement de "sens physique". La seule quantité qui en ait un est la constante de structure hyperfine (puisque J et F sont de bons nombres quantiques). Lorsqu'on considère une configuration l^N , la quantité $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ lui est proportionnelle et chercher à améliorer $\langle r^{-3} \rangle$ par des facteurs multiplicatifs $(1 + \Delta)$ qui permettent de tenir compte des interactions de configuration revient à faire une opération qui garde un sens.

Par contre, lorsqu'on est dans une configuration $l^N l'$, la constante de structure hyperfine dépend de $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ et $\langle r^{-3} \rangle_{n'l'}$. Pour améliorer le calcul de cette constante, les facteurs correctifs n'ont pas de raison d'être attribués à un électron plutôt qu'à un autre, si ce n'est des raisons de commodité de présentation des résultats.

Nous avons cherché à faire une étude complète des effets de second ordre dans le cas d'un atome complexe.

Pour pouvoir envisager la détermination d'un certain nombre de paramètres de second ordre, il était nécessaire d'avoir un élément pour lequel de nombreuses mesures de constantes hyperfines des niveaux d'une configuration avaient été effectuées. Une seule possibilité nous était offerte pour une telle étude : la configuration $4f^8 5d6s^2$ du terbium.

6. Etude des structures hyperfines des niveaux profonds de la configuration $4f^8 5d6s^2$ du terbium.

La publication est présentée dans l'ANNEXE VI.

En considérant toutes les excitations possibles on voit que 47 paramètres de deuxième ordre peuvent intervenir, en plus des 6 paramètres déjà cités :

a_f^{01} , a_f^{12} , a_f^{10} , a_d^{01} , a_d^{12} , a_d^{10} pour la partie magnétique et b_f^{02} , b_f^{11} , b_f^{13} , b_d^{02} , b_d^{11} et b_d^{13} pour la partie électrique. Un certain nombre d'entre eux qui dépendent d'opérateurs du type $\{w_{(ff)}^{(\kappa k')}, w_{(ff)}^{(0t)}\}^{(\kappa k)}$ sont pris en compte par les paramètres de premier ordre puisque leurs coefficients respectifs sont proportionnels. Pour les autres figure dans l'article une étude a priori des quantités radiales qui interviennent dans les paramètres. Elle nous a permis de montrer que l'effet des différentes excitations est extrêmement faible, sauf en ce qui concerne $4f \rightarrow n''f$ et $5d \rightarrow n''d$. Nous pouvons ainsi nous contenter d'ajouter quatre paramètres de second ordre aux six paramètres de premier ordre donnés ci-dessus, pour chacune des parties de la hfs. Les coefficients de ces 10 paramètres ont été calculés en couplage intermédiaire. Nous sommes alors amenés à considérer deux systèmes de 14 et 13 équations à 10 inconnues dont les seconds membres sont les constantes $A_{\alpha J}$ des niveaux pour l'un, les constantes $B_{\alpha J}$ pour l'autre.

Nous constatons alors qu'en résolvant les systèmes par la méthode des moindres carrés les valeurs obtenues pour 5 paramètres de premier ordre ont des écarts-types acceptables, c'est-à-dire nettement plus faibles que les valeurs absolues des paramètres elles-mêmes, tandis que pour les paramètres de second

ordre ces écarts-types sont très grands. Il semble donc qu'il ne soit pas possible d'obtenir la valeur des paramètres de second ordre de cette façon. Nous attribuons ceci au fait que le couplage intermédiaire de cette configuration n'est pas connu avec assez de précision.

C'est en cherchant des améliorations que nous avons eu d'idée de tenir compte de l'impureté du coeur $7F$ dans les états de la sous-configuration $(4f^8 7F_{J_1}, dj)J$ (voir ANNEXE IV). Cette étude nous a montré l'extrême sensibilité des valeurs trouvées pour les paramètres (notamment a_f^{12} et a_d^{12}) au couplage intermédiaire. Nous sommes arrivés à la conclusion que seule l'étude complète de la configuration $4f^8 5d6s^2$ - qui comporte 2725 niveaux - pourra permettre d'obtenir un couplage intermédiaire suffisamment précis pour que l'on puisse déterminer la valeur des paramètres de second ordre par la méthode exposée ci-dessus.

Cette étude va être entreprise prochainement.

7. Remarques sur les calculs :

Dans l'étude des configurations ℓ^N (ANNEXE III) tous les calculs avaient été faits à la main (par exemple des différentes contributions aux Δ figurant dans les tables). Des formules pour faire des calculs en chaîne (équ. 11 et 12), pour utiliser les symétries par rapport à la mi-couche et au quart de couche (équ. 13 et 15) ont été données dans la publication. Pour $\ell^N \ell'$ (ANNEXE V) la difficulté des calculs n'est guère augmentée mais le très grand nombre d'opérateurs qui interviennent rend impossibles, ou tout au moins extrêmement fastidieux, les calculs à la main. Pour l'établissement des tables 6, 7 et 8 donnant les expressions des Δ dans $d^N s$ et pour tous les calculs sur le terbium (ANNEXE VI), nous nous sommes servi du programme de Y. BORDARIER ⁽³²⁾ basé sur la théorie des graphes pour l'expression sous forme de $n-j$ des parties angulaires des opérateurs à deux particules et du programme d'A. CARLIER et Y. BORDARIER ⁽³³⁾ pour le calcul de ces coefficients angulaires.

A titre d'exemple et pour montrer à quel genre d'expressions angulaires mènent les formules des opérateurs $\underline{X}^{(\mu k)}$, considérons les éléments de matrice réduits de l'opérateur à deux particules :

$$\langle (f^8 7_F, d)SL \parallel \sum_{i \neq j} \{w_i^{(1k')} (d,f) w_j^{(0t)} (f,d)\}^{(12)} \parallel (f^8 7_F, d)S'L \rangle.$$

Le programme "Suprac" ⁽³²⁾ donne son expression sous la forme

$$C \frac{\sum}{\Psi} (f^7 \bar{\Psi}) \{ f^8 7_F \}^2 \left\{ \begin{array}{ccc} L & 3 & 3 \\ 2 & \bar{L} & 2 \\ k' & 3 & L' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1/2 & 3 & S \\ S' & 1 & 1/2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 1/2 & \bar{S} \\ 3 & 1/2 & S' \end{array} \right\}.$$

Dans cette formule apparaissent

- C , constante numérique affectée d'un facteur de phase, qu'il est inutile d'explicitier ici
- un coefficient de parenté fractionnelle $(f^7 \bar{\Psi} | f^8 7F)$, où $\bar{\Psi} \equiv \bar{S} \bar{L}$ représente un terme Russell-Saunders de la configuration f^7
- un coefficient 12-j
- deux coefficients 6-j portant sur les spins.

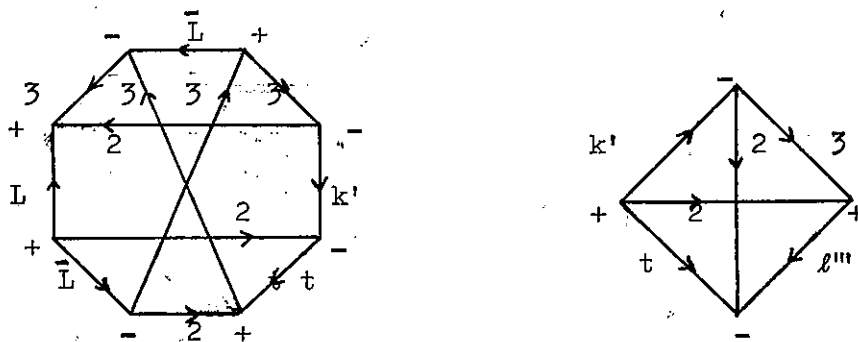
Dans l'opérateur $X_{\underline{mb}2}$, par exemple (ANNEXE V, Table 2), c'est une somme sur k' avec un autre 6-j qui intervient et il faut calculer

$$\sum_{k'} [k'] \begin{Bmatrix} 2 & t & k' \\ 2 & 3 & l''' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & 3 & 3 & t \\ 2 & \bar{L} & 2 & 2 \\ k' & 3 & 3 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 3 & S \\ S' & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & 1/2 & \bar{S} \\ 3 & 1/2 & S' \end{Bmatrix} [33]$$

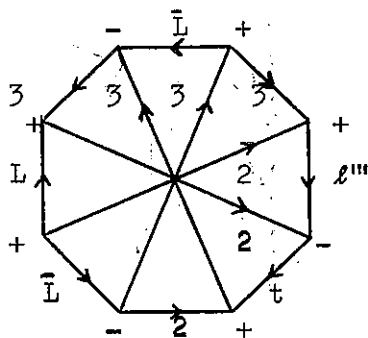
Le symbole 12-j peut se décomposer comme une somme sur quatre 6-j et, grâce au programme "Agenac" (33), nous avons calculé les éléments de matrice réduits de $X_{\underline{mb}2}^{(\kappa k)}$ comme une somme triple portant sur le produit de sept 6-j .

Cette façon de faire est commode en utilisant les programmes existant sur ordinateur. Mais, pour des calculs à la main, il y a intérêt à trouver le maximum de simplifications possibles, par exemple la suivante, obtenue en utilisant la méthode graphique de YUTSIS (34).

On effectue d'abord le produit du 12-j par le 6-j contenant k' :



puis on fait la somme sur k' . Le résultat est encore un 12-j de la première espèce :

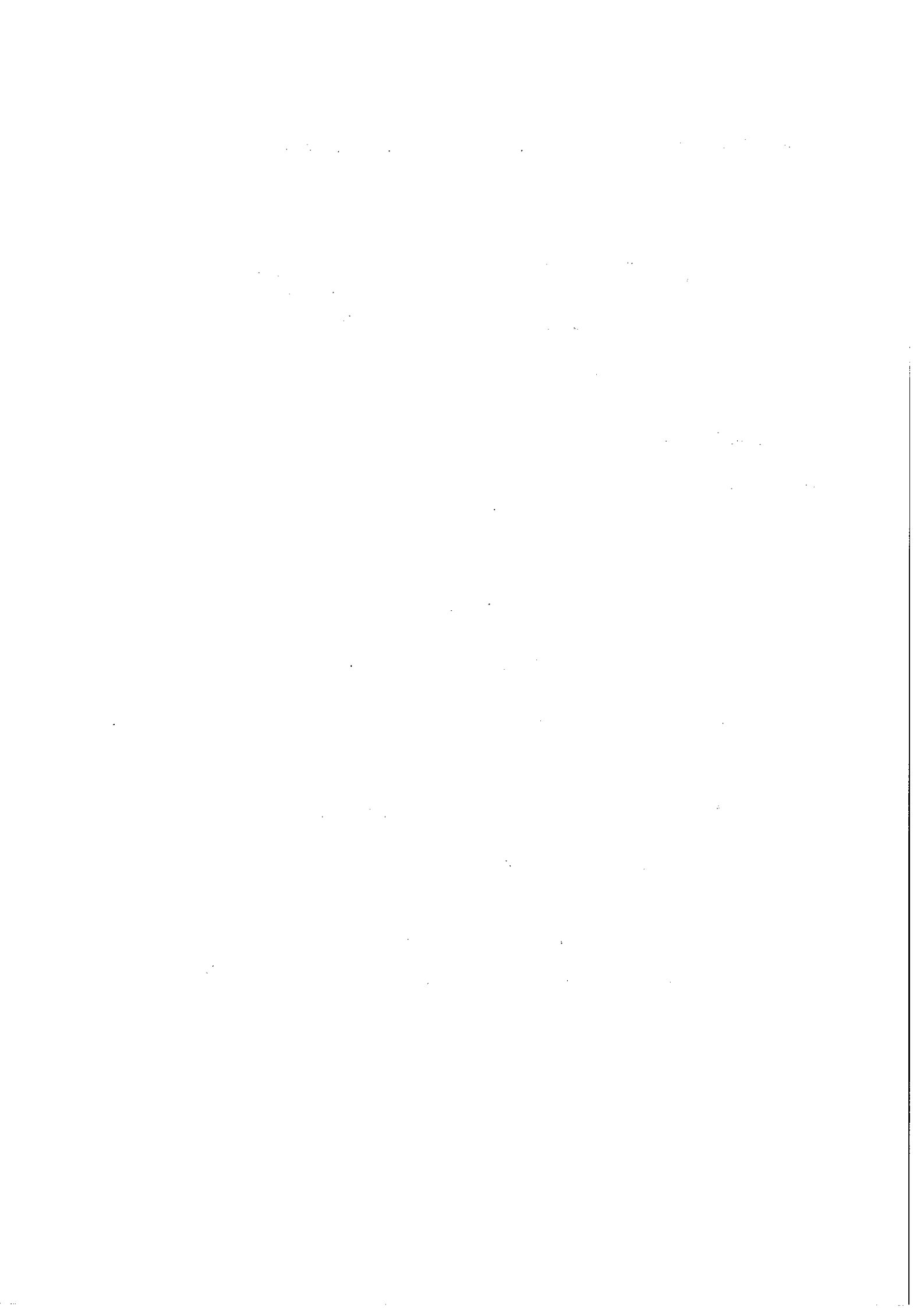


L'expression [33] peut donc être remplacée (à un facteur de phase près) par :

$$\left\{ \begin{array}{cccc} L & 3 & \bar{L} & 3 \\ & 2 & 3 & 3 \\ \ell''' & t & 2 & L' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1/2 & 3 & S \\ S' & 1 & 1/2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 1/2 & \bar{S} \\ 3 & 1/2 & S' \end{array} \right\}$$

qui est nettement plus simple à calculer.

Les tables données dans les publications des ANNEXES III, V et VI ont été vérifiées a posteriori avec le programme de J.-J. LABARTHE ⁽³⁵⁾.



CONCLUSION

1. Résumé

Au cours de ce travail nous avons envisagé successivement un certain nombre de perfectionnements du traitement paramétrique classique de la structure hyperfine : traitement des configurations complètes dans les spectres complexes, traitement de l'interaction de configurations proches, traitement explicite de la polarisation du coeur, effets dus à la relativité et enfin interaction de configurations lointaines.

C'est cette dernière partie qui a été étudiée le plus en détail. Nous avons montré comment, dans le cas des configurations l^N , les effets de mélange avec les configurations lointaines pouvaient être reproduits avec un nombre relativement faible de paramètres. Des relations frappantes existent qui permettent de relier les effets de l'interaction de configurations pour les termes de Hund d'une même série. Dans le cas des configurations $l^N l'$, bien que la complexité augmente beaucoup, les résultats obtenus dans l^N restent utiles. Enfin nous avons cherché à faire un traitement complet des effets de second ordre dans le cas d'un spectre complexe, sur l'exemple de la configuration $4f^8 5d6s^2$ du terbium. Nous avons en particulier pu montrer que pour cet atome les différentes excitations ont des importances inégales et que les effets d'un certain nombre d'entre-elles peuvent être négligés. Néanmoins il n'a pas été possible de trouver les valeurs des paramètres de second ordre par la méthode de moindres carrés appliquée à l'un ou l'autre des systèmes d'équations ayant

pour seconds membres respectifs les constantes $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ expérimentales.

2. Commentaires

La principale objection que l'on peut faire à un traitement de l'effet de l'interaction des configurations lointaines limité au second ordre de la théorie des perturbations est qu'il est bien difficile d'être sûr que la contribution des ordres supérieurs est négligeable.

Un exemple de contribution du troisième ordre est :

$$\sum_{X_2 X_3} \frac{(X_1 | Q | X_2) (X_2 | Q | X_3) (X_3 | H_{\text{hfs}} | X_1)}{(E_1 - E_2) (E_1 - E_3)}$$

Au quatrième ordre, nous aurions une fois l'opérateur H_{hfs} et trois fois l'opérateur Q . Nous pouvons tout de même remarquer que, dans un terme IS pur, l'effet des ordres plus élevés se traduit simplement, comme pour d'ordre deux, par une modification des trois seuls paramètres nécessaires. Les facteurs Δ ne seraient évidemment plus donnés par les mêmes formules.

Nous n'avons pas du tout parlé du phénomène appelé "anomalie de structure hyperfine" ⁽³⁶⁾, qui consiste en ce que le rapport des constantes A d'un même niveau, pour 2 isotopes 1 et 2, n'est pas identique au rapport des facteurs de Landé nucléaires μ/I (dans nos hypothèses on devrait avoir $\frac{A_1}{A_2} = \frac{\mu_1/I_1}{\mu_2/I_2}$).

Nous pouvons attribuer ceci à deux causes

- du fait de la dimension finie du noyau, les parties nucléaire et électronique ne peuvent pas être rigoureusement séparées et l'hamiltonien de structure hyperfine n'est pas le produit des deux termes (corrections de Crawford-Schawlow et de Bohr-Weisskopf) ;

- du fait du volume et des moments nucléaires, les fonctions d'onde électroniques ne sont pas rigoureusement indépendantes de l'isotope.

Rappelons que le phénomène d'anomalie de structure hyperfine permet éventuellement de distinguer les contributions de la polarisation du coeur et de la relativité aux paramètres a_{nl}^{10} (3,37) .

On ne peut parler de modification de la quantité $\langle r_q^{-3} \rangle$ sans citer l'effet Sternheimer (38) . L'approche de Sternheimer est complètement différente de la nôtre puisqu'il évalue les effets de second ordre par une méthode a priori. Il calcule des effets d'écran ($\langle r_q^{-3} \rangle$ est diminué) ou d'anti-écran ($\langle r_q^{-3} \rangle$ est augmenté) et montre que les valeurs de Q déduites alors des constantes $B_{\alpha J}$ sont pratiquement les mêmes quels que soient les niveaux considérés.

Comme l'annonce le titre de ce travail, nous avons proposé, pour interpréter avec plus de précision les structures hyperfines; d'introduire des quantités radiales supplémentaires ; ces quantités sont considérées comme paramètres, c'est-à-dire doivent être déterminées directement à partir des valeurs expérimentales.

La qualité de cette approche phénoménologique qui nous semble essentielle est qu'elle assume d'un même coup les effets de la relativité et ceux de toutes

les excitations électroniques (au second ordre, et y compris vers les états du continuum). Certains traitements a priori présentent de grands avantages pour les problèmes de structure hyperfine. Les méthodes de NESBET⁽³⁹⁾ et de KELLY⁽⁴⁰⁾ poussent l'étude des interactions de configurations au moins jusqu'au troisième ordre des perturbations, continuum inclus, pour les éléments légers. Celle de HARTREE-FOCK multiconfigurationnelle mène de façon très concise aux effets de second ordre, par la détermination d'une orbitale virtuelle par excitation. Celle du potentiel paramétrique relativiste, développée par E. LUC-KOENIG⁽⁴¹⁾, traite la relativité de façon bien plus précise que les corrections de Casimir. Aucune de ces méthodes n'est encore capable d'interpréter les structures hyperfines de niveaux d'une configuration complexe d'un élément assez lourd.

3. Perspectives d'avenir

Dans le courant de l'exposé ci-dessus, nous avons signalé les différentes possibilités de travaux complémentaires qui permettraient de mieux connaître les effets de l'interaction de configurations lointaines. Par exemple, on pourrait, sur l'ensemble des facteurs Λ pour tous les termes des configurations l^N , étudier s'il existe des relations remarquables analogues à celles observées pour les termes de Hund. Une autre possibilité serait de faire des études systématiques a priori des quantités radiales que font intervenir certains types d'excitations. Elles pourraient donner des indications générales sur les excitations dont l'importance est moindre, ceci dans le but d'établir des règles simples

qui permettent des études plus rapides de ces phénomènes de second ordre.

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici seulement au terme croisé de second ordre énergie coulombienne - structure hyperfine. Comme nous l'avons dit, il nous semble important d'envisager par la suite l'étude du terme croisé spin-orbite - structure hyperfine. Il existe en effet des configurations basses en couplage proche du couplage jj , par exemple $6p^3$ dans le bismuth I et $5p^56s$ dans le xénon I, pour lesquelles des mesures de structures hyperfines ont été faites ou peuvent être faites. L'étude des effets du second ordre croisé des interactions magnétiques (spin-orbite, spin-spin, etc.) et de la structure hyperfine a été envisagée par ARMSTRONG (⁴²) du point de vue complètement relativiste qui s'impose.

Notre étude des effets d'interaction de configuration dans la configuration $4f^85d6s^2$ du terbium I (ANNEXE VI) n'a pour l'instant pas encore abouti à la détermination expérimentale des paramètres de second ordre. Jusqu'à présent il n'était pas possible de traiter en entier une configuration telle que $4f^85d6s^2$, qui comporte 2725 niveaux et dont 5 matrices ($J = 5/2$ à $13/2$) sont de rang supérieur à 300. Dans un avenir proche cette étude sera réalisée, grâce à des programmes modifiés, sur un ordinateur à plus grande mémoire.

L'étude du cas du terbium n'aura été possible que grâce aux mesures nombreuses et très précises obtenues par CHILDS sur les niveaux d'une même configuration. C'est en effet une des sujétions d'un traitement paramétrique que de

nécessiter l'utilisation d'un nombre important de données expérimentales. Nous devons souligner le fait que pour l'instant les théoriciens sont gênés par le manque de mesures de structures hyperfines disponibles, en particulier dans le cas des configurations $\ell^N \ell'$. La généralisation à des cas plus compliqués ($\ell^N \ell'^{N'} \ell''^{N''}$) est simple à obtenir à partir des tables des opérateurs effectifs $\chi^{(nk)}$ à deux et à trois particules de $\ell^N \ell'$, mais reste pour l'instant sans objet. Nous pouvons espérer que les méthodes utilisant les lasers à longueur d'onde variable permettront d'accéder aux structures hyperfines d'un grand nombre de niveaux atomiques excités, ouvrant ainsi un vaste champ d'investigations théoriques.

R E F E R E N C E S

- (1) C. BAUCHE-ARNOULT et J. BAUCHE, *Annales de Physique*, 3, 341 (1968).
- (2) B. R. JUDD, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- (3) B. R. JUDD, Théorie de structure hyperfine. Cours à la Faculté des Sciences de Paris, 1964.
- (4) C. ARNOULT, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1965.
- (5) C. ARNOULT et S. GERSTENKORN, *Jour. Opt. Soc. Am.*, 56, 177 (1966).
- (6) J. M. BAKER, J. R. CHADWICK, G. GARTON et J. P. HURRELL, *Proc. Roy. Soc.*, 286, 352 (1965).
- (7) B. BLEANEY, dans Quantum Electronics, Proceedings of the Third International Congress, Paris. Columbia University Press, New York, 1964. Vol. 1, p. 595.
- (8) G. HIMMEL, *Zeit. für Phys.*, 211, 68 (1968).
- (9) G. G. GLUCK, Y. BORDARIER, J. BAUCHE et TH. A. M. VAN KLEEF, *Physica*, 30, 2068 (1964).
- (10) S. LIBERMAN, *Jour. de Phys.*, 30, 53 (1969).
- (11) W. J. CHILDS et L. S. GOODMAN, *Phys. Rev.*, A3, 25 (1971).
- (12) A. ABRAGAM, J. HOROWITZ et M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc.*, A230, 169 (1955).
- (13) J. BAUCHE et B. R. JUDD, *Proc. Phys. Soc.*, 83, 145 (1964).
- (14) H. B. G. CASIMIR. On the interaction between atomic nuclei and electrons. W. H. Freeman, San Francisco, 1963.
- (15) P. G. H. SANDARS and J. BECK, *Proc. Roy. Soc.*, A289, 97 (1965).
- (16) Y. BORDARIER, B. R. JUDD and M. KLAPISCH, *Proc. Roy. Soc.*, A289, 81 (1965).

- (17) J. S. M. HARVEY, Proc. Roy. Soc., A285, 581 (1965).
- (18) B. R. JUDD, Proc. Phys. Soc., 82, 874 (1963).
- (19) B. R. JUDD, dans La structure hyperfine des atomes et des molécules.
Editions du C.N.R.S., Paris, 1967.
- (20) M. KLAPISCH, Thèse de Doctorat, Orsay, 1969.
- (21) B. R. JUDD, Second Quantization and Atomic Spectroscopy. The Johns
Hopkins Press, Baltimore, 1967.
- (22) K. RAJNAK et B. G. WYBOURNE, Phys. Rev., 132, 280 (1963).
- (23) K. RAJNAK et B. G. WYBOURNE, Phys. Rev., 134, 596 (1964).
- (24) G. K. WOODGATE, Proc. Roy. Soc., A293, 117 (1966).
- (25) W. J. CHILDS, Phys. Rev., A2, 316 (1970).
- (26) W. J. CHILDS, Phys. Rev., 160, 9 (1967).
- (27) W. J. CHILDS, Phys. Rev., A4, 1767 (1971).
- (28) W. J. CHILDS et B. GREENEBAUM, Phys. Rev., à paraître vers Novembre 1972.
- (29) W. J. CHILDS et L. S. GOODMAN, Communication personnelle d'articles à
paraître.
- (30) H. LEW, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 795 (1970).
- (31) W. J. CHILDS, Phys. Rev., 156, 64 (1967).
- (32) Y. BORDARIER, Thèse de Doctorat, Orsay, 1970.
- (33) A. CARLIER et Y. BORDARIER, Programme Agenac dans la Brochure sur les
programmes du L A C . (Non publiée)
- (34) A. P. YUTSIS, I. B. LEVINSON et V. V. VANAGAS, Mathematical Apparatus of
the theory of angular momentum. Israel Program for Scientific
Translations, Jérusalem, 1962.

- (35) J.-J. LABARTHE, Programme Excit 2, communication personnelle.
- (36) H. H. STROKE, Proceedings of the International Conference on Atomic Physics, New York. Plenum Press, 1968.
- (37) P. G. H. SANDARS et B. DODSWORTH, dans Hyperfine Interactions. Academic Press, New York, 1967.
- (38) R. M. STERNHEIMER, Phys. Rev., 164, 10 (1967).
- (39) R. K. NESBET, dans La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules. Editions du C.N.R.S., Paris, 1967.
- (40) H. P. KELLY, Phys. Rev., 173, 142 (1968).
- (41) E. LUC-KOENIG, Journal de Physique, 33, 811 (1972).
- (42) L. ARMSTRONG Jr., Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms. John Wiley, New York, 1971. (Chap. V, §4).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : EXTENSIONS DU TRAITEMENT CLASSIQUE	9
1. Traitement des configurations complètes dans les spectres complexes	9
2. L'interaction de configurations proches	14
3. La polarisation du coeur	16
4. Effets de la relativité	18
<u>CHAPITRE II</u> : EFFETS DE SECOND ORDRE DE L'INTERACTION AVEC LES CONFIGURATIONS LOINTAINES ; CAS DES CONFIGURATIONS l^N	23
1. Rappel sur la définition du champ central et la théorie des perturbations	25
2. Etude du terme croisé énergie coulombienne - structure hyperfine. Cas d'un terme LS pur	29
3. Cas général de plusieurs termes dans une configuration l^N	31
4. Exemple de la série $3d^N 4s^2$	35
5. Exemple de la série $4f^N 6s^2$	37
6. Remarque dans le cas du couplage LS imparfait	40
<u>CHAPITRE III</u> : GENERALISATION AU CAS DES CONFIGURATIONS $l^N l'$	43
1. Opérateurs effectifs dans le cas général	43
2. Polarisation du coeur et terme de contact	46

3. Comparaison des structures hyperfines des configurations 4f ⁹ 6s ² et 4f ⁸ 5d6s ² du terbium	48
4. Application à la série 3d ^N 4s	49
5. Abandon de la description au moyen des facteurs Δ	50
6. Etude des structures hyperfines des niveaux profonds de la configuration 4f ⁸ 5d6s ² du terbium	53
7. Remarques sur les calculs	55
CONCLUSION	59
REFERENCES	65

ARTICLES PRESENTES

ANNEXE I [Jour. Opt. Soc. Am., 58, 704 (1968)]

Avec J. Bauche

Checks for the Hyperfine-Structure Matrices in an Atomic Configuration.

ANNEXE II [Soumis à Jour. Opt. Soc. Am.]

Avec S. Gerstenkorn, J. Vergès et F. S. Tomkins

Extended experimental and theoretical analysis of the hyperfine structure in the ground multiplets of Pu I and Pu II.

ANNEXE III [Proc. Roy. Soc., A322, 361 (1971)]

Effects of configuration interaction on atomic hyperfine structure.

ANNEXE IV [C. R. Acad. Sci., B275, 585 (1972)]

Comparaison des structures hyperfines dans les configurations
4f⁹6s² et 4f⁸5d6s² du spectre d'arc du terbium.

ANNEXE V [Soumis au Journal de Physique]

Effects of configuration interaction on atomic hyperfine structure
in $l^N l'$ configurations.

ANNEXE VI [Soumis à Journal of Physics B]

Avec J. Bauche

Second order effects in the hyperfine structures of low lying levels
of the $4f^8 5d6s^2$ configuration of terbium I.

A N N E X E I

Checks for the Hyperfine-Structure Matrices in an Atomic Configuration

CL. BAUCHE-ARNOULT AND J. BAUCHE
 Laboratoire Aimé Cotton, Bâtiment 505, C. N. R. S. II, 91 ORSAY, France
 (Received 7 November 1967)

INDEX HEADING: Spectra.

METHODS of checking the matrices for almost all practical cases of electrostatic and spin-orbit interactions in an atomic configuration have been given by Racah.¹ We report here other methods which can be used to verify the corresponding matrices of hfs parameters.

We consider, first, an atomic configuration l^n ($l \neq 0$), and we suppose that we have already obtained (by Racah's methods, for example) the complete matrices of energy parameters and of hfs parameters, in the usual LS -coupling-basis scheme. Here and throughout this letter, J , the total angular momentum of the system, will be fixed. We call the matrices of hfs, X_i, Y_i, Z_i . Those matrices are built from the respective elements

$$(X_i)_{ij} = [J(J+1)(2J+1)]^{-1} (i \| \sum_{r=1}^n l_r^{(i)} \| j)$$

$$(Y_i)_{ij} = -\sqrt{10} [J(J+1)(2J+1)]^{-1} (i \| \sum_{r=1}^n \{s_r^{(i)} C_r^{(2)}\}^{(1)} \| j)$$

$$(Z_i)_{ij} = -2 [J(2J-1)]^{-1} [(J+1)(2J+1)(2J+3)]^{-1} (i \| \sum_{r=1}^n C_r^{(2)} \| j),$$

where i and j stand for all quantum numbers necessary to define the two levels concerned; in these expressions, $i = l^n \alpha_i S_i L_i J$ and $j = l^n \alpha_j S_j L_j J$.

If pure LS coupling is obeyed by the physical levels, the magnetic and electric hfs constants of the level i are, respectively,

$$A_i = [(X_i)_{ii} + (Y_i)_{ii}] a_i \\ B_i = (Z_i)_{ii} b_i,$$

a_i and b_i being the magnetic and electric constants for an l electron.² Now, if we want the hfs of the levels in jj coupling, we transform the X_i matrix, for example, to $X_i' = P^T X_i P$, where P is a transformation matrix from LS coupling to jj coupling. Such a matrix P can be obtained by diagonalization of the matrix of energy parameters when only ζ_l , the spin-orbit constant, is given a nonzero value.

We want to check the matrices X_i, Y_i, Z_i . For X_i , a simple result is already known³

$$(X_i')_{ii} = 2 - g_i'',$$

where X_i' is the X_i matrix transformed to any coupling, and g_i'' the Landé factor of the level i , in this coupling.

To get a check for the Y_i matrix, we looked for values of u_i and v_i such that the mono-electronic reduced-matrix element

$$(slj \| u_i l^{(1)} - v_i \sqrt{10} \{s^{(1)} C^{(2)}\}^{(1)} - j^{(1)} \| slj)$$

is zero for both $j = l + \frac{1}{2}$ and $j = l - \frac{1}{2}$. Those values are $u_i = [3/4l(l+1)] + 1$ and $v_i = [3/4l(l+1)] - 1$, tabulated below.

l	u_i	v_i
1	11/8	-5/8
2	9/8	-7/8
3	17/16	-15/16

Using this property, we make the check as follows: obtain the transformation matrix P , transform the matrices X_i and Y_i to X_i' and Y_i' , and then verify that

$$q_i' = u_i (X_i')_{ii} + v_i (Y_i')_{ii} = 1$$

for all i . This check for the X_i and Y_i matrices is sufficient for

detecting errors in amplitude, phase, and order of the elements relative to the order in the energy matrices.

The situation for the Z_i matrix is less simple, as $C^{(2)}$ is the only operator of rank 2 used here. We propose the following process: obtain the Z_i' matrix as explained; then compute the coefficients of b_i directly in jj coupling, for all the levels k belonging to one particular jj term γ ; finally check that the traces, $\sum_k (Z_i')_{kk}$, obtained by the two ways, are equal. It is possible to find at least one jj term γ for which the direct computation is simple, i.e., it needs no fractional-parentage coefficient and no sum on $6j$ symbols, for all J values of all configurations p^n, d^n, f^n , except for $J = 23/2$ and $f^n J = 19/2$ to $23/2$.

In a second study, we consider a mixed configuration $l^n l'^n \dots$, where we want to check the matrices $X_i, Y_i, Z_i, X_{i'}, Y_{i'}, Z_{i'}$, built in LS coupling. S electrons may be present here. We choose now definitions such that s electrons can be treated exactly like the others: X_s and Z_s are built only with zeros; Y_s is the matrix of the coefficients of σ_s , the hfs constant for an s electron; moreover $v_s = 1$. We obtain a P matrix by letting the spin-orbit constants only be nonzero in the diagonalization. Generalizations of the previous results are, with the same notation

$$(X_i'')_{ii} + (X_{i'}'')_{ii} + \dots = 2 - g_i'' \\ q_i' + q_{i'}' + \dots = 1.$$

As concerns the check for Z_i , extension of the process indicated above is evident, although its application may become less simple.

In the third case, we suppose that the matrices of energy and hfs parameters have been built for only a part of a configuration. More precisely, we consider, as an example, the subconfiguration $l^n \alpha SL l'^n l'' \alpha''$ in LS coupling. The P matrix, obtained as before, does not generally transform the states to the simple coupling $[l^n \alpha SL J_1, (l'^n \gamma_2 J_2, l'' \alpha'' \gamma_3 J_3) J_2] J$. Nevertheless, each different eigenvalue given by the diagonalization corresponds to a different set $(J_1, \gamma_2, \gamma_3)$, and to a different subspace of levels, which we note Γ_{J_1} . We now check the coefficients of a_i, a_i'

$$\sum (q_{i_1}' + q_{i_1}'')^{-1} \sum_{J_2, J_3, J_{23}} [J(J+1) - J_1(J_1+1) + J_{23}(J_{23}+1)],$$

where both sums are extended over the subspace Γ_{J_1} . To derive an equivalent formula for $l^n \alpha SL l'^n$, we delete q_{i_1}'', J_2 and J_3 , then we change J_{23} to J_2 . For $l^n \alpha SL l'$, both sums reduce to one term.

The part in a_i can be checked too, if the term $l^n \alpha SL$ is the Hund's rule ground-state term. Hubbs *et al.*⁴ have given an explicit formula for the magnetic hfs constant $A(J)$ of the level $l^n \alpha SLJ$ of such a term. Using this formula, we obtain the check

$$\sum [(X_i')_{ii} + (Y_i')_{ii}] = [2J(J+1) a_i]^{-1} \\ \times A(J) \sum_{J_2, J_3, J_{23}} [J(J+1) + J_1(J_1+1) - J_{23}(J_{23}+1)],$$

the sums being extended over Γ_{J_1} . To get a check for Z_i , we may use the following explicit formula for the electric constant $B(J)$ of the level in question: if $n \leq 2l$,

$$B(J) = \frac{[3X(X-1) - 4J(J+1)L(L+1)](2l-2n+1)}{(J+1)(2J+3)(2L-1)(2l-1)(2l+3)} b_i,$$

where $X = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)$.

To conclude this letter, we must point out that the determination of the P matrix and the computation of the triple products X_i', Y_i', \dots , which are painful tasks to do by hand, are effected automatically on a computer by standard parametric-study programs.

¹ G. Racah, Bull. Res. Council. Israel Sect. F, 8, 1 (1959).

² B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (John Wiley & Sons, New York, 1965), pp. 113, 120.

³ See Ref. 2, p. 114.

⁴ J. C. Hubbs, R. Marrus, W. A. Nierenberg, and J. L. Worcester, Phys. Rev. 109, 390 (1958).

A N N E X E I I

Extended experimental and theoretical analysis of the hyperfine
structure in the ground multiplets of Pu I and Pu II .

CLAIRE BAUCHE-ARNOULT, SIMON GERSTENKORN, JEAN VERGES

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 ORSAY, France

and FRANK S. TOMKINS

Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA.

Abstract :

New measurements of the hyperfine splittings of the levels of the low $8,6F$ terms in the configuration $5f^67s$ of Pu II have been obtained through Fourier transform and high resolution methods. These new data allow a detailed theoretical analysis of the hyperfine structures. Eigenfunctions of the levels of $5f^67s$, in intermediate coupling, are first obtained by diagonalization of the whole energy matrices. Then the values of the a_f^{01} , a_f^{12} , a_f^{10} and a_s^{10} hyperfine structure parameters are determined by a least-squares optimization. For comparison, analogous studies of the energies and of the hyperfine structures are then achieved on the $5f^67s^2$ configuration.

I. Introduction.

Owing to new experimental data recently obtained, we publish in this paper the first account of the hyperfine structures (hfs) of the $13\ 5f^6 7s$ levels built on the $5f^6\ ^7F$ ground term of Pu III. Preliminary results have been presented in the Gaithersburg Spectroscopy Symposium ¹. Previous works in this field are by Gerstenkorn ² and Korostyleva ³.

We first present new measurements obtained either by the classical Fabry-Perot spectrometer (Hypeac ⁴) or by the extensive recording, with high resolution instruments, of the spectra of Pu I and Pu II; more precisely, the range $3\ 000 - 9\ 000\ \text{\AA}$ was recorded in the Argonne National Laboratory on photographic plates ⁵ and the range $8\ 500 - 30\ 000\ \text{\AA}$ was studied by means of Fourier spectroscopy in Orsay ⁶.

These data allow to extend the theoretical interpretation: indeed, on one hand the number of levels where the structures are known with sufficient accuracy is increased and on the other hand it appears no more necessary to assume that the upper levels have a negligible hyperfine structure ^{2,3}.

II. Experimental results.

The Pu I and Pu II spectra were recorded with three different electrodeless discharge tubes containing respectively the 239 isotope ($I = 1/2$), the 240 isotope and a mixture of the three even 240 , 242 and 244 isotopes (Figure 1). Only the Hypeac measurements were achieved with hollow cathodes cooled with liquid nitrogen. These cathodes were loaded with the 239 isotope.

In this way we were able to detect some spurious hyperfine structures, which consisted in fact in two distinct lines (Figure 1), and to show that values of the hfs published by Korostyleva³ are sometimes altered by the existence of blends.

This work allowed to select with great confidence pairs of transitions arising from a common upper level (Table I) : in general, one of the transitions of a given pair is connected to a level belonging to the 8F multiplet and the other transition to the 6F multiplet. Moreover, except in one line (Figure 4), only the position of the two large hfs components can be measured. Then the difference (last column of Table I) between the hyperfine splittings measured in two lines is equal to the difference between the structures of the relevant levels of the 8F and 6F multiplet. This procedure presents two advantages. Firstly the knowledge of the hfs of the common upper level is not necessary. Secondly, due to the fact that the splittings of the 6F levels are inverted, the differences between the hfs of the 8F and 6F levels are in fact arithmetical additions : the relative accuracy is nearly constant.

Table II presents the hfs values in a triplet of lines. The J value of the common upper level is $3/2$ and its energy is $24\,206\text{ cm}^{-1}$ ⁷. All three measurements were obtained by three different ways. Good agreement is observed between the Hypeac and the Argonne values for the two transitions connected to the $^8F_{1/2}$ and $^8F_{3/2}$ levels. The hfs splitting of the former transition ($\lambda = 4\,129,9\text{ \AA}$ ⁸) is equal to the hfs of the $^8F_{1/2}$ level, which is well known and equal to $248,8 \pm 0,5\text{ mK}$ ⁹ (Figure 2). This shows that the hfs of the upper level is $0 \pm 2\text{ mK}$. The same conclusion was reached by intensity measurements of the line $\lambda = 4\,504,9\text{ \AA}$ ².

It follows that the hfs splittings of the lines of this triplet are in fact nearly equal to the structures of ${}^8F_{1/2}$, ${}^8F_{3/2}$ and ${}^6F_{1/2}$ respectively (Figure 2 and Figure 3).

The structure of the ${}^6F_{3/2}$ level was derived from a hyperfine pattern obtained by Fourier spectroscopy (Figure 4).

Now we take into account the fact that, for an isotope with nuclear spin I , the total width of the magnetic hfs of the level αJ ($J \geq I$) is $\Delta W = A_{\alpha J} I(2J + 1)$, where $A_{\alpha J}$ is the magnetic hyperfine structure constant of the level. For Pu^{239} , $I = 1/2$. Finally, the differences of Table I lead to seven equations of the type

$\Delta W_1 - \Delta W_2 = (J_1 + 1/2)A_{J_1} - (J_2 + 1/2)A_{J_2}$, which are given in Table III. The relative accuracy of the experimental quantities in these equations is estimated to be about 1%.

III. Eigenfunctions in intermediate coupling.

To interpret the measured hfs quantities we first need the eigenfunctions in intermediate coupling. In order to obtain good initial values for the energy parameters in $5f^67s$, we first considered the $5f^67s^2$ configuration. Only nine levels are known in the latter configuration^{8;10}, but the breakdown of the Russell-Saunders coupling is strong enough to allow to consider as free adjustable parameters all five electrostatic quantities E^0 , E^1 , E^2 , E^3 and α (α being the second-order Trees parameter¹¹). The diagonalizations of the energy matrices and the adjustment of the six parameters were carried over on the whole $5f^67s^2$ configuration¹². The parameter values obtained are in the first column of Table IV (in cm^{-1}). The ratios $E^1/E^3 = 9.67$ and $E^2/E^3 = 0.0459$ are close to the respective hydrogenic ratios 10.26 and 0.0521.

For the $5f^6 7s$ configuration the supplementary parameter $G_3(5f, 7s)$ is needed. Moreover only 14 levels are known^{8,13}, all but one being built on the (impure) 7F term. Consequently we could not, practically, adjust the values of all four E^k parameters. We decided to freeze the ratios E^1/E^3 and E^2/E^3 to the values obtained in the arc spectrum (see above). The values of the parameters obtained (using the complete matrices for the 576 levels of the configuration) are listed in the second column of Table IV. It is interesting to note that, as might be anticipated, the values of E^3 and ζ_f in the spark spectrum are somewhat larger than in the arc spectrum. The mean square difference between experimental and calculated g factors is $\overline{\Delta g} = 0.014$.

IV. Theoretical interpretation of the hfs.

The hamiltonian corresponding to the magnetic hfs can be written, in the $f^6 s$ configuration, as

$$\left(\sum_i \left[a_f^{01} \ell_i^{(1)} - \sqrt{10} a_f^{12} \left\{ \begin{matrix} s & c \\ \sim & \sim \end{matrix} \right\} \right] + a_f^{10} S_{f6}^{(1)} + a_s^{10} S_s^{(1)} \right) \cdot \underline{I}^{(1)}.$$

We have calculated the angular coefficients of the parameters a_f^{01} , a_f^{12} , a_f^{10} and a_s^{10} in intermediate coupling (Table V).

Applying the least-squares method to the eleven equations of Table III, we have obtained the values of the parameters listed in column 2 of Table VI. With these results for the parameters, the largest difference between the experimental and theoretical values of the right members of the equations in Table III is 2,5 mK, a number close to the experimental uncertainty.

For comparison, we performed an analogous interpretation of the experimental hfs of the 7F levels of Pu I $5f^6 7s^2 10$. The values of the three relevant parameters are in column 1 of Table VI. In this interpre-

tation, the hfs of the $7F_2$ level was not considered, because of its large relative uncertainty. Actually, taking it into account does not change very much the values of the parameters (we get the increments $+0.1$, $+0.2$ and -0.2 for a_f^{01} , a_f^{12} and a_f^{10} respectively), but leads to much larger uncertainties on these values (the value of a_f^{12} , for example, becomes 6.0 ± 1.6 mK). Finally, if we take $a_f^{01} \equiv a_f^{12}$, we obtain $a_f^{01} = 6.5 \pm 0.1$ and $a_f^{10} = -1.1 \pm 0.1$ mK, values in very good agreement with those found by Bauche and Judd¹⁴ starting from a much less sophisticated intermediate coupling.

The comparison between the parameter values in $5f^6 7s$ and $5f^6 7s^2$ shows that, as might be predicted, a_f^{01} and a_f^{12} do not change very much. On the contrary, the core polarization parameter a_s^{10} is strongly affected by the absence of the $7s^2$ complete subshell in $5f^6 7s$. The value of a_s^{10} is in good agreement with earlier determinations^{2,3}, but has here an accuracy about ten times better.

V. Discussion

From the values of the hfs parameters we can deduce those of the radial quantities $\langle r_\ell^{-3} \rangle_{5f}$, $\langle r_{sc}^{-3} \rangle_{5f}$ and $|\Psi_{7s}(0)|^2$. The definitions of the parameters are

$$a_f^{01} = \frac{2\beta \beta_N \mu_N}{I} \langle r_\ell^{-3} \rangle_f$$

$$a_f^{12} = \frac{2\beta \beta_N \mu_N}{I} \langle r_{sc}^{-3} \rangle_f$$

$$a_s^{10} = \frac{8\pi}{3} \frac{2\beta \beta_N \mu_N}{I} |\Psi_s(0)|^2$$

and we know that for Pu^{239} $\mu_N = 0,200 \pm 0,004$ ¹⁵. The values obtained

for the radial quantities are given in Table VI.

We could expect that the $\langle r^{-3} \rangle_{5f}$ quantities would exhibit two main features : firstly the ratio $\alpha = \langle r_{\ell}^{-3} \rangle_{5f} / \langle r_{sC}^{-3} \rangle_{5f}$ should have almost the same value in $5f^6 7s^2$ and in $5f^6 7s^{16}$; secondly $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle_{5f}$ and $\langle r_{sC}^{-3} \rangle_{5f}$ should be slightly larger in the latter configuration than in the former. Unfortunately the relatively large standard deviations associated with three of the four $\langle r^{-3} \rangle$ quantities leave no possibility of checking these predictions.

We can understand why the behaviour of the standard deviations differs in the two configurations. In $5f^6 7s^2$ all considered levels belong essentially to the 7F term ; therefore they are close to the case $S = L$, a case where a^{01} and a^{10} cannot be determined separately by the usual way, which explains the large deviations associated with these parameters. The situation is not the same in $5f^6 7s$, because there off-diagonal elements of the hfs between states of the types $(f^6 {}^7F_{J_1}, s)J$ and $(f^6 {}^7F_{J_2}, s)J$ contribute appreciably to the hfs of the measured levels (they play the rôle of the measurements of the off-diagonal hyperfine constants which made possible the interpretation of the hfs in $OI 2p^4 {}^3P$ by Harvey¹⁷ and in $SmI 4f^6 6s^2 {}^7F$ by Woodgate¹⁸). The situation is then the classical one, where a^{12} , whose angular coefficients have an average absolute value much smaller than a^{01} (see Table V), is very sensitive to experimental errors.

However the order of magnitude of the $\langle r^{-3} \rangle$ quantities is correct. The study of the ratio $\zeta_{5f} / \langle r^{-3} \rangle_{5f}$ made by Foglio and Pryce¹⁹, by means of a priori calculations in a Thomas-Fermi potential, allows to deduce from the result $\zeta_{5f} \approx 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ (Table IV) the prediction

$\langle r^{-3} \rangle_{5f} \approx 5.5$ a.u. . Application of the more sophisticated method of Judd²⁰, taking into account the main second-order effects of far-configuration mixing, leads to $\langle r^{-3} \rangle_{5f} \approx 6.4$ a.u. . But none of these two methods allows to take into account the effects of relativity, which may be very large in the actinide region.

In conclusion, the fact that the experimental hfs quantities in $5f^6 7s$ are interpreted inside their limits of uncertainty and the fact that a_{7s} is determined with an accuracy of 0.5% prove that the hfs measurements and intermediate-coupling results obtained are of good quality. However, still more precise measurements (obtained, for example, by the Fourier transform method in the visible region or by atomic beam resonance) will be needed to determine accurately the $\langle r^{-3} \rangle$ quantities relative to the 5f electrons.

REFERENCES

- 1 Atomic Spectroscopy Symposium, N.B.S., Gaithersburg, 1967.
- 2 S. Gerstenkorn, Annales de Physique, 7, 367 (1962) ; Proc. Intern. Conf. Spectrosc. (Bombay) 1, 24 (1967).
- 3 L. A. Korostyleva, Optics and Spectroscopy, 12, 380 (1962) ; Optics and Spectroscopy, 20, 105 (1966).
- 4 R. Chabbal and P. Jacquinot, Revue d'Optique, 40, 157 (1961).
- 5 F. S. Tomkins and M. Fred, Spectrochimica Acta, 6, 139 (1954).
- 6 J. Connes, P. Connes, H. Delouis, G. Guelachvili, J. P. Maillard and G. Michel, Nouv. Rev. Opt. Appl., 1, 3 (1970).
- 7 J. R. Mac Nally and P. M. Griffin, J. Opt. Soc. Am., 49, 162 (1959).
- 8 J. Blaise and M. Fred, private communication.
- 9 S. Gerstenkorn and F. S. Tomkins, Physica, 42, 581 (1969).
- 10 J. Blaise, M. Fred, S. Gerstenkorn and B. R. Judd, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 255, 2403 (1962).
- 11 R. E. Trees, Phys. Rev., 85, 382 (1952).
- 12 The angular matrices for the parameters were kindly communicated to us by Dr M. Fred.
- 13 J. Bauche, J. Blaise and M. Fred, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 256, 5091 (1963).
- 14 J. Bauche and B. R. Judd, Proc. Phys. Soc., 83, 145 (1964).
- 15 J. D. Faust, R. Marrus and W. A. Nierenberg, Phys. Letters, 16, 71 (1965).
- 16 C. Bauche-Arnoult, to be published.
- 17 J. S. M. Harvey, Proc. Roy. Soc., A285, 581 (1965).
- 18 G. K. Woodgate, Proc. Roy. Soc., A293, 117 (1966).
- 19 M. E. Foglio and M. H. L. Pryce, Molecular Phys., 4, 287 (1961).
- 20 B. R. Judd, Proc. Phys. Soc., 82, 874 (1963).

Figure captions :

Figure 1 : Photographic recording (Argonne) of plutonium spectra.

A) Isotope 240 . In the vicinity of $\lambda = 3\ 972\ \overset{\circ}{\text{A}}$ (ref.³) two lines a and b can be seen.

B) Isotope 239 . Line b is shifted towards the a line and the B pattern looks like a hyperfine structure corresponding to a single line.

C) Isotopes 240 - 242 - 244 . Line a has a very small negative isotope shift, while in the case of the b line the components corresponding to the three even isotopes are well resolved.

Conclusion : the B pattern is a spurious hyperfine structure ; in fact, (ref.⁸), the a line belongs to the arc spectrum :

$\lambda = 3\ 972.13\ \overset{\circ}{\text{A}}$ ($31\ 312_4 - {}^7F_3$, f^6s^2) and the b line belongs to the spark spectrum $\lambda = 3\ 972.20\ \overset{\circ}{\text{A}}$ ($33\ 366_{3/2} - {}^6H_5$, f^5s^2).

Dispersion of the plate : one division (0,1 mm) corresponds to 150 mK.

Figure 2 : The transitions A , B and C correspond to the lines

$\lambda = 4\ 129.9$, $4\ 504.9$ and $4\ 767.1\ \overset{\circ}{\text{A}}$ respectively.

Distances are given in mK ($10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$).

Figure 3 : Hypeac recording of the line $\lambda = 4\ 767.1\ \overset{\circ}{\text{A}}$. The measured intensity ratio (3.03) is in good agreement with the theoretical one (3.0).

Figure 4 : Fourier transform recording of the line $\lambda = 10\,273.7\text{ \AA}^{\circ}$.

a) background intensity adjusted in order to yield the theoretical values for the ratios between the intensities of the three hyperfine components A , B , C (5,1 and 2 respectively).

b) variations of the background in the vicinity of the line.

The reconstruction of the line profile was achieved by means of the 310 Du Pont de Nemours Curve Resolver in the two cases a) and b).

The distance between components A and B (equal to the splitting of the ${}^6\text{F}_{3/2}$ level) is the same within 1 mK in the two cases.

Figure 5 : Connections between the hyperfine structures of the ${}^8\text{F}$ and ${}^6\text{F}$ multiplets.

TABLE I - Measured lines arising from a common upper level.

Data quoted without uncertainty are taken from ref. ³.

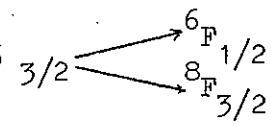
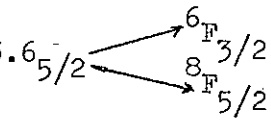
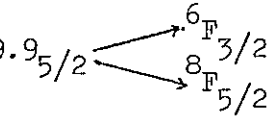
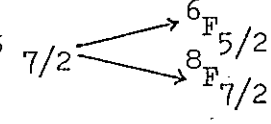
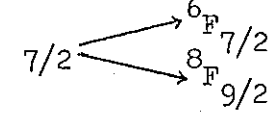
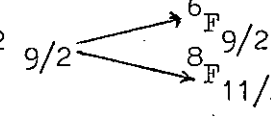
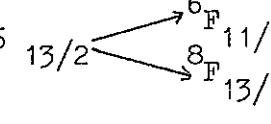
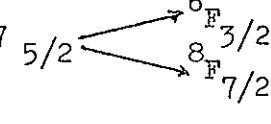
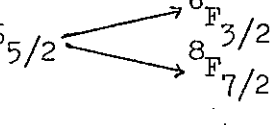
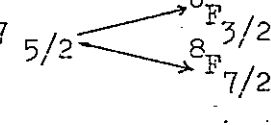
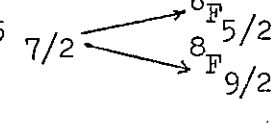
$\lambda(\text{\AA})$	Classification Ref. ^{7,8}	Hyperfine Structures (mK)	Differences (mK)
4 767.1 4 504.9	24 206 $3/2$ 	+ 47 ± 2 - 164 ± 1	211
5 023.3 4 664.2	25 403.6 $5/2$ 	+ 89 ± 1 - 139	228
4 289.2 4 024.6	28 809.9 $5/2$ 	+ 154 ± 2 - 79	233
4 823.1 4 441.6	28 225 $7/2$ 	+ 138 ± 1 - 105	243
4 808.9 4 393.9	30 031 $7/2$ 	+ 115 - 136 ± 2	251
4 692.1 4 273.3	32 032 $9/2$ 	+ 157 ± 2 - 108	265
3 993.9 4 350.0	34 736 $13/2$ 	+ 140 ± 1 - 140 ± 1	280
4 218.9 4 257.7	29 197 $5/2$ 	116 - 120	236
4 249.7 4 289.0	29 026 $5/2$ 	121 - 117	238
9 847.46 10 061.37	15 657 $5/2$ 	+ 140 ± 1 - 96 ± 1	236
4 296.7 4 256.5	30 765 $7/2$ 	+ 133 ± 2 - 113	246

TABLE II - Hfs measurements of three lines with
a common upper level.

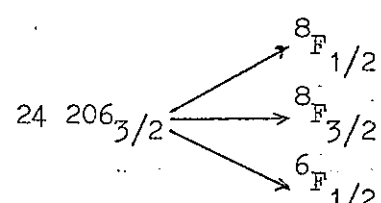
$\lambda(\text{\AA})$	Classification Ref. 7,8	Hyperfine Structures (mK)		
		Interferometry		Grating (Argonne) Ref. 5
		Photographic Ref. 3	Photoelectric Hypeac, Ref. 2	
4 129.9	24 206 $3/2$ 	+ 271	- 249 ± 2	- 248.5 ± 2
4 504.9		- 162	- 164 ± 1	- 163 ± 2
4 767.1		+ 37	+ 47 ± 2	single

TABLE III - Equations for the interpretation of hfs in Pu II .

$$3A(^8F_{5/2}) - 2A(^6F_{3/2}) = 230.5$$

$$4A(^8F_{7/2}) - 3A(^6F_{5/2}) = 243$$

$$5A(^8F_{9/2}) - 4A(^6F_{7/2}) = 251$$

$$6A(^8F_{11/2}) - 5A(^6F_{9/2}) = 265$$

$$7A(^8F_{13/2}) - 6A(^6F_{11/2}) = 280$$

$$5A(^8F_{9/2}) - 3A(^6F_{5/2}) = 246$$

$$4A(^8F_{7/2}) - 2A(^6F_{3/2}) = 236.5$$

$$A(^8F_{1/2}) = 248.8$$

$$A(^6F_{1/2}) = -47$$

$$A(^8F_{3/2}) = 82$$

$$A(^6F_{3/2}) = -39$$

TABLE IV - Values of the parameters for the intermediate coupling calculations of the ground configurations of Pu I and Pu II .

	$5f^6 7s^2$	$5f^6 7s$
E^0	623 \pm 4	661 \pm 6
E^1	3 364 \pm 67	3 434
E^2	16.0 \pm 0.7	16.3
E^3	348 \pm 14	355 \pm 1
ζ_f	2 009 \pm 6	2 038 \pm 5
α	119 \pm 3	106 \pm 6
G_3	-	349 \pm 2
$\overline{\Delta E}$	6	17

TABLE V - Angular coefficients, in intermediate coupling, of the four hfs parameters for Pu II $8,6_F$ levels.

Levels Ref. ¹³	Calculated energies (cm^{-1})	a_f^{01}	a_f^{12}	a_f^{10}	a_s^{10}
$8_F_{1/2}$	11	-1,1188	0,4030	1,2631	0,8557
$8_F_{3/2}$	2 021	0,1237	-0,2174	0,5960	0,2803
$6_F_{1/2}$	3 207	1,6811	-0,7088	-0,4971	-0,1840
$8_F_{5/2}$	3 984	0,3298	-0,2004	0,5020	0,1682
$6_F_{3/2}$	5 490	0,8173	-0,3612	0,3288	-0,1461
$8_F_{7/2}$	5 734	0,4102	-0,1210	0,4669	0,1229
$8_F_{9/2}$	7 287	0,4519	-0,0932	0,4490	0,0991
$6_F_{5/2}$	7 497	0,6755	-0,1721	0,4354	-0,1109
$8_F_{11/2}$	8 623	0,4789	0,0242	0,4361	0,0850
$6_F_{7/2}$	9 246	0,6233	-0,0483	0,4678	-0,0911
$8_F_{13/2}$	9 676	0,5037	0,0820	0,4194	0,0769
$6_F_{9/2}$	10 724	0,6012	0,0251	0,4777	-0,0789
$6_F_{11/2}$	11 830	0,6010	0,0991	0,4700	-0,0710

TABLE VI - Values of the hfs parameters (in mK) and of the radial parameters (in a.u.) .

	$5f^6 7s^2$	$5f^6 7s$
a_f^{01}	10.1 ± 2.4	7.2 ± 1.6
a_f^{12}	5.8 ± 0.4	6.3 ± 3.8
a_f^{10}	-5.3 ± 2.7	2.8 ± 1.4
a_s^{10}	-	293.0 ± 1.4
$\langle r^{-3} \rangle_{5f}$	7.9 ± 1.9	5.7 ± 1.3
$\langle r^{-3} \rangle_{sC 5f}$	4.6 ± 0.3	4.9 ± 3.0
$ \Psi_{7s}(0) ^2$	-	230.3 ± 1.1

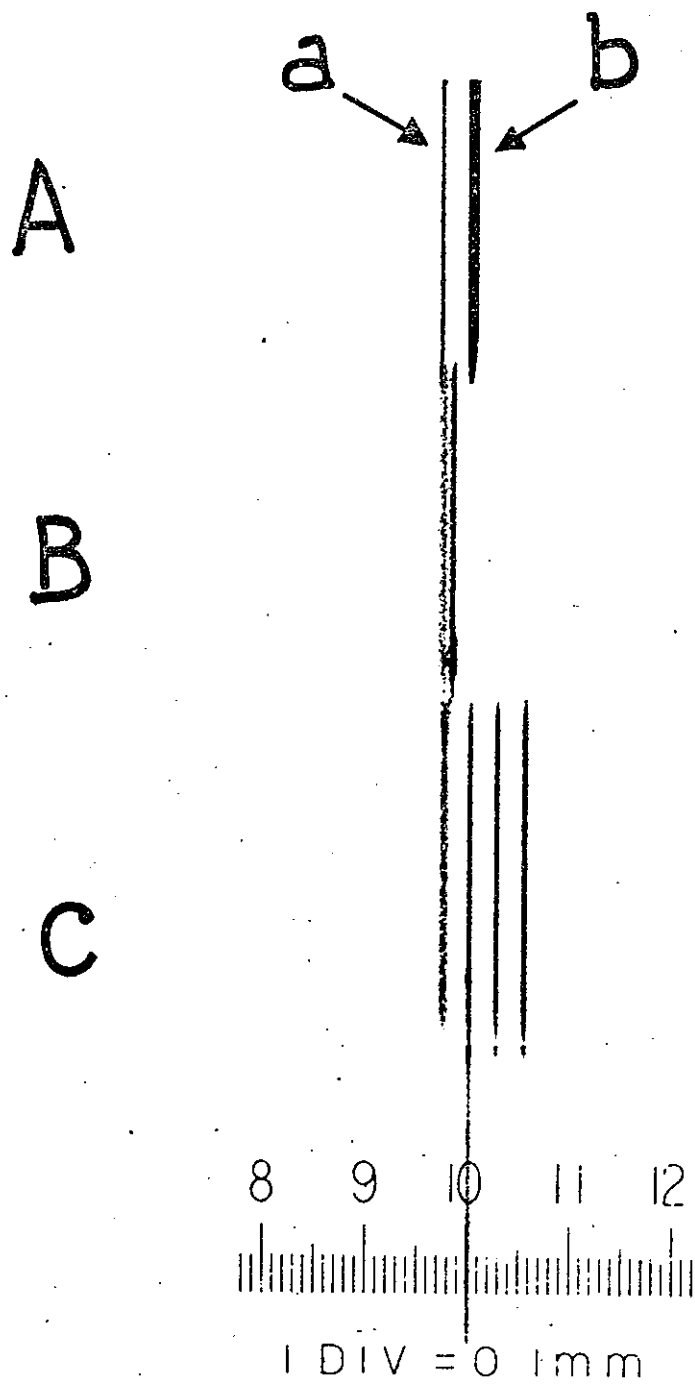


Fig. 1

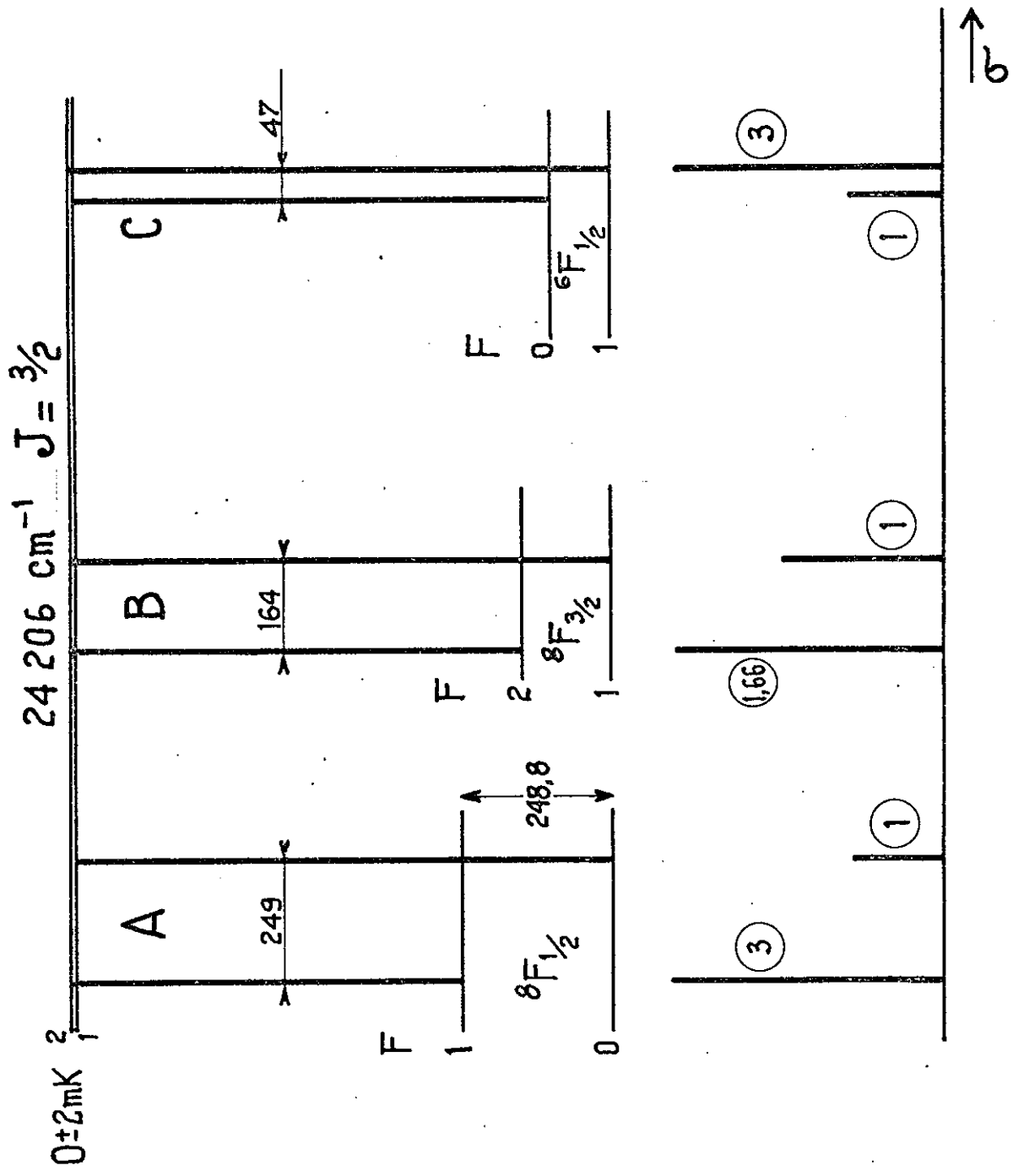


Fig. 2

$^{239}\text{Pu} \text{ II } \lambda = 4767,1 \text{ \AA} - (24206 \frac{3}{2} - {}^6F_{1/2})$

$$\frac{I_A}{I_B} = 3,03$$

$$\Delta\sigma = 240 \text{ mK}$$

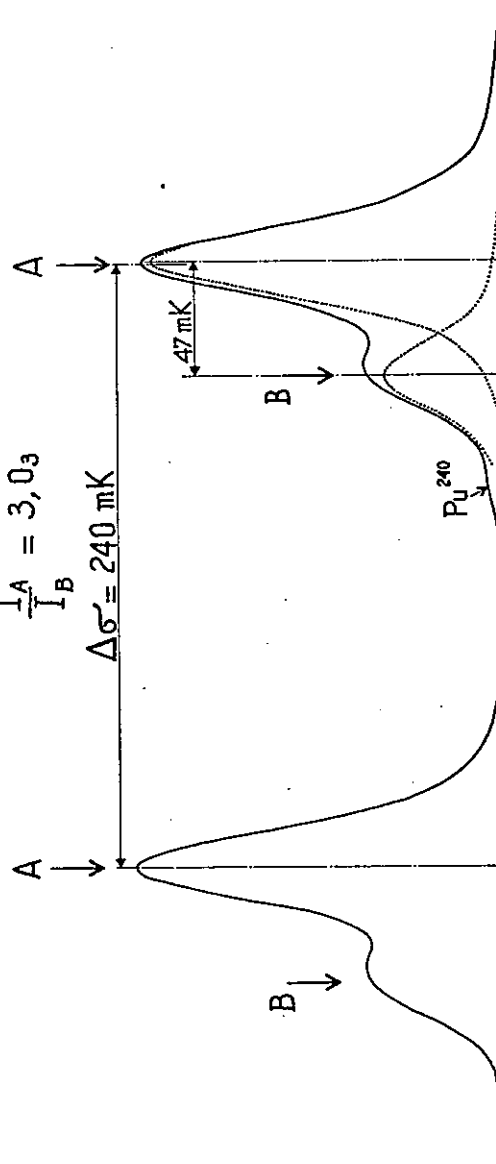


Fig. 3

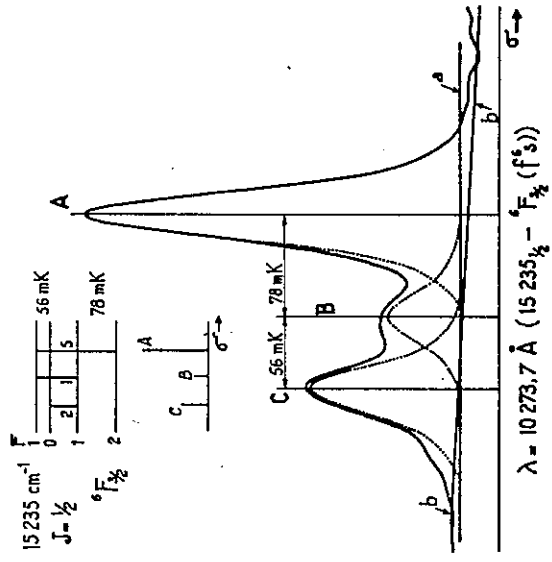


Fig. 4

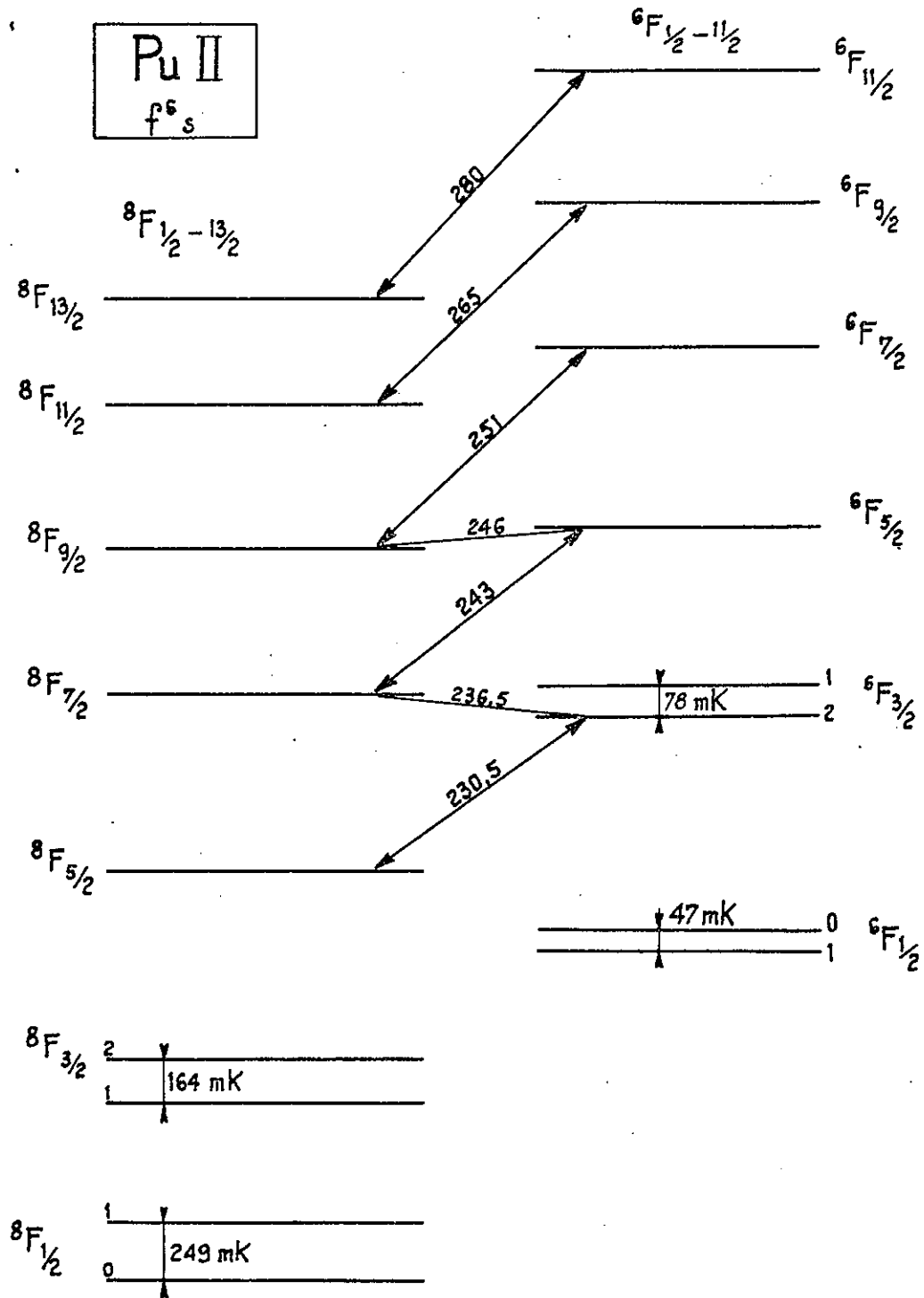


Fig. 5

ANNEXE III

Effects of configuration interaction on atomic hyperfine structure

BY CLAIRE BAUCHE-ARNOULT†

*Department of Physics, The Johns Hopkins University,
Baltimore, Maryland 21218, U.S.A.*

(Communicated by D. A. Jackson, F.R.S.—Received 2 November 1970)

The effects of configuration interaction on hyperfine structure (h.f.s.) are considered using second-order perturbation theory. Within a given LS term, these are represented by multiplying the radial quantity $\langle r^{-3} \rangle$, for each of the three orbit-dependent parts of the h.f.s. hamiltonian, by a different factor $(1 + A)$. The analysis is limited to those configurations in which the only electrons not in closed shells are those of the type $(nl)^N$. We treat separately the excitation of (1) a closed-shell electron into an unoccupied shell $n'l'$; (2) an electron nl into an unoccupied shell $n'l'$; and (3) a closed-shell electron into the occupied shell nl . Effective operators are introduced. In cases (2) and (3), where the quantities A_l , A_{sC} , and A_q (corresponding to the three parts of the h.f.s. hamiltonian) depend on the LS term under study, some tables are given (for d^N and f^N). Because of a remarkable structure that these tables possess, it is possible to make predictions concerning the effects of configuration interaction on the three parts of the effective h.f.s. hamiltonian without requiring a detailed knowledge of radial integrals. Results consistent with the experimental data for the 3d shell are obtained. The effects of departures from perfect LS coupling are discussed.

1. INTRODUCTION

The present trend of accurate hyperfine structure (h.f.s.) studies is towards the measurement, for a given atom, of many levels belonging to the same Russell-Saunders (LS) term or even to different terms of the same configuration. As some examples have indicated in the past five years, it is necessary, for the interpretation of the experimental results, to take into account as much as possible the effects of configuration interaction.

The purpose of this study is to give a survey of the different interactions and of their effects. In the present work, we limit the formal study to the case of the l^N configurations. We then consider in some detail the application to the 3d series.

The classical hamiltonian $H_{h.f.s.}$ for the hyperfine structure involves four terms:

(1) the orbital part

$$\frac{2\beta\beta_N\mu_N}{I} \left\{ \sum_i \frac{1}{r_i^3} I_i^{(1)} \right\} \cdot I^{(1)}; \quad (1)$$

(2) the spin-dipole part

$$\frac{2\beta\beta_N\mu_N}{I} \left\{ \sum_i \frac{1}{r_i^3} (-\sqrt{10} s^{(1)} C^{(2)}_i^{(1)}) \right\} \cdot I^{(1)}; \quad (2)$$

† Present and permanent address: Laboratoire Aimé Cotton, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91 Orsay, France.

(3) the contact term

$$\frac{2\beta\beta_N\mu_N}{I} \left\{ \sum_i \frac{2}{3} \pi \delta(r_i) s_i^{(2)} \right\} \cdot I^{(2)}; \quad (3)$$

(4) the electric-quadrupole term

$$-\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \sum_i \frac{1}{r_i^3} (C_i^{(2)} \cdot K^{(2)}). \quad (4)$$

The usual tensorial notation is employed (see, for example, Judd 1963*a*).

Let us consider the magnetic part, i.e. the first three terms. Until a few years ago two parameters were generally used for its interpretation in l^N configurations. They were

$$a = (2\beta\beta_N\mu_N/I) \langle r^{-3} \rangle, \quad (5)$$

the radial part $\langle r^{-3} \rangle$ being defined as

$$\langle r^{-3} \rangle = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 \frac{1}{r^3} dr,$$

and one parameter for the contact term contribution.

Harvey (1965) pointed out that it was impossible to interpret his accurate h.f.s. measurements of the multiplet 3P of O^{17} with these two parameters. But the agreement became very good when he introduced a third parameter by allowing the radial quantity for the orbital part,

$$a(l) = (2\beta\beta_N\mu_N/I) \langle r_l^{-3} \rangle, \quad (6)$$

to be different from that for the spin-dipole part,

$$a(sC^2) = (2\beta\beta_N\mu_N/I) \langle r_{sC}^{-3} \rangle. \quad (7)$$

If the wavefunctions of the states were built on a single configuration, the two parameters should have the same value. Therefore, Harvey's result shows that the effect of configuration interaction may be equivalent, in some cases, to a modification of the radial parameters. This can be understood by considering second-order perturbation theory. The correction to $\langle X_1 | H_{\text{h.f.s.}} | X_2 \rangle$ is given by

$$-\sum_{X'} \frac{\langle X_1 | G | X' \rangle \langle X' | H_{\text{h.f.s.}} | X_2 \rangle}{\Delta E} - \sum_{X'} \frac{\langle X_1 | H_{\text{h.f.s.}} | X' \rangle \langle X' | G | X_2 \rangle}{\Delta E},$$

where X_1 and X_2 are two states of the configuration under study, X' is a state of the perturbing configuration, ΔE is the (positive) difference of the energies of the two configurations and G is the Coulomb interaction. The matrix elements of the double tensor operator $T^{(\kappa k)} = \sum_i t_i^{(\kappa k)}$ (where $t_i^{(\kappa k)}$ is the operator acting on electron i)

corresponding to any part of the h.f.s. hamiltonian must be replaced by

$$(1 + \Delta) \langle X_1 | T_{\pi q}^{(\kappa k)} | X_2 \rangle,$$

where

$$\Delta = -\sum_{X'} \frac{\langle X_1 | T_{\pi q}^{(\kappa k)} | X' \rangle \langle X' | G | X_2 \rangle}{\langle X_1 | T_{\pi q}^{(\kappa k)} | X_2 \rangle \Delta E} - \sum_{X'} \frac{\langle X_1 | G | X' \rangle \langle X' | T_{\pi q}^{(\kappa k)} | X_2 \rangle}{\langle X_1 | T_{\pi q}^{(\kappa k)} | X_2 \rangle \Delta E}. \quad (8)$$

Finally, as pointed out by Judd (1963*b*), we can reproduce the effects of the configuration interaction, in a given LS term, by using, instead of only one radial quantity $\langle r^{-3} \rangle$, the parameters $\langle r_l^{-3} \rangle = (1 + \Delta_l) \langle r^{-3} \rangle$ and $\langle r_{sC}^{-3} \rangle = (1 + \Delta_{sC}) \langle r^{-3} \rangle$ (and $\langle r_a^{-3} \rangle = (1 + \Delta_a) \langle r^{-3} \rangle$ for the quadrupole part).

We can also speak in terms of effective operators by defining an operator $X^{(\kappa k)}$ acting on the same electrons as $T^{(\kappa k)}$ and which is to be added to $T^{(\kappa k)}$ to reproduce the effects of configuration interaction. A certain amount of work in this direction has already been carried out (Judd 1963*b*, 1967*a*).

Since the h.f.s. operator is the sum of single-electron operators, the perturbing configurations involve the excitation of only one electron. Three kinds of excitations can thus occur.

(a) Excitation of one electron belonging to a closed shell to an empty shell:

$$(n''l'')^{4l''+2} (nl)^N \rightarrow (n''l'')^{4l''+1} (nl)^N n'l',$$

(b) Excitation of an electron of the open shell to an empty shell:

$$(nl)^N \rightarrow (nl)^{N-1} n'l',$$

(c) Excitation of an electron belonging to a closed shell to the open shell:

$$(n''l'')^{4l''+2} (nl)^N \rightarrow (n''l'')^{4l''+1} (nl)^{N+1}.$$

TABLE I. SECTIONS WHERE THE DIFFERENT KINDS OF EXCITATION $a \rightarrow b$ ARE STUDIED

$a \backslash b$	s'	p'	d'	f'	g'	p	d	f
s''	2	.	3	.	.	.	5	.
p''	.	3	.	3	.	5	.	5
d''	3	.	3	.	3	.	5	.
f''	.	3	.	3	.	5	.	5
p	.	4	.	4
d	4	.	4	.	4	.	.	.
f	.	4	.	4

In what follows, $n'l'$ will always refer to an empty shell (including, by an implicit notational extension, those in the continuum as well) and $n''l''$ to a closed shell.

These various excitations are set out in table 1, where one can see at a glance the excitations to be expected for a given configuration. The numbers refer to the sections where the results of their effects are given. The cases of the excitations to h shells have been omitted.

As we shall see in the comparison with experimental results (§ 6), we are primarily interested in the parametric aspects of the quantities Δ , that is to say, in their dependence on S , L and N inside a given $(nl)^N$ series. Accordingly, the case $l = 0$ has not been considered.

In the l^N ($l \neq 0$) configurations, the contact term only gives rise to no first-order effects. The second-order term is the well-known core polarization. In view of its special behaviour, we shall treat that effect first.

2. CORE POLARIZATION

Since there is no first-order effect, it is not possible to define the correction factor Δ . We therefore content ourselves with a statement of the standard result (see, for example, Bauche & Judd 1964). The core polarization effect can be reproduced by the operator

$$(2\beta\beta_N\mu_N/I) (\frac{2}{3}\pi) tS \cdot I$$

acting only in the l^N shell, where

$$t = 2 \sum_{n'n''} \psi_{n's}(0) \psi_{n''s}(0) R^l(nl n's, n''s nl) / (2l+1) \Delta E(n''s, n's).$$

In this expression

$$\psi_{ns}(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\frac{R_{ns}(r)}{r} \right]_{r=0}$$

is the amplitude of the ns eigenfunction at the nucleus, R^l a Slater integral and $\Delta E(n''s, n's)$ the energy needed to excite an $n''s$ electron to the $n's$ shell.

Since $S = (g-1)J$, where g is the Landé factor of the level, the contribution δA of the core polarization to the hyperfine structure constant A of a level is

$$\delta A = (g-1) (2\beta\beta_N\mu_N/I) (\frac{2}{3}\pi) t = a(s) (g-1);$$

$a(s)$ is sometimes called the core polarization constant.

3. EXCITATION $(n''l'')^{4l+2} (nl)^N \rightarrow (n''l'')^{4l+1} (nl)^N n'l'$

This case has been studied by Judd (1963*b*). The result, for a given $n''l''$ closed shell, is

$$A = -2 \frac{(n''l'' \| t^{(\kappa k)} \| n'l')}{(nl \| t^{(\kappa k)} \| nl)} \left[\frac{2\delta(\kappa, 0)}{(2k+1)} P_k + \sum_t (-1)^{k+t+1} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l' & t & l'' \end{Bmatrix} Q_t \right],$$

where $t^{(\kappa k)}$ is any of the h.f.s. operators, and

$$P_k = \sum_{n'n''} (l \| C^{(k)} \| l) (l' \| C^{(k)} \| l'') R^k(nl n'l', nl n''l'') / \Delta E(n''l'', n'l')$$

$$Q_t = \sum_{n'n''} (l \| C^{(t)} \| l'') (l' \| C^{(t)} \| l) R^t(nl n'l', n''l'' nl) / \Delta E(n''l'', n'l').$$

We can see that Δ is independent of the term αSL of the configuration $(nl)^N$ considered and is also independent of the number N of nl electrons.

4. EXCITATION $(nl)^N \rightarrow (nl)^{N-1} n'l'$

(a) General method

To get a general formula for the excitation of an open-shell electron into an unoccupied shell, we have used the second-quantization method (Judd 1967*b*). The

result is that the effective operator $X^{(\kappa k)}$, acting solely within the nl shell, which can be added to the h.f.s. operator $T^{(\kappa k)}$ (either $\Sigma l/r^3$, $\Sigma -\sqrt{10} sC^{(2)}/r^3$ or $\Sigma C^{(2)}/r^3$, according as $(\kappa k) \equiv (01)$, (12) or (02)) is

$$X^{(\kappa k)} = -\sqrt{2} (sl \| t^{(\kappa k)} \| sl) (2k+1)^{-\frac{1}{2}} \sum_{i \neq j} \sum_{t, k'} v_t (2k'+1) \times [(-1)^k + (-1)^{k'}] \begin{Bmatrix} t & k' & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \{u_i^{(\kappa k')} u_j^{(0t)}\}_{(\kappa k)}, \quad (9)$$

where

$$(a) \quad v_t = \sum_{n'} (l \| C^{(t)} \| l') (l \| C^{(t)} \| l) R^t(nl nl, nl n'l') \frac{(nl \| r^{-3} C^{(t)} \| n'l')}{(nl \| r^{-3} C^{(t)} \| nl)} \frac{1}{\Delta E(nl, n'l')}; \quad (10)$$

(b) $u_i^{(\kappa k)}$ is a unit double tensor, acting on the electron i ; and (c) t , the rank of the Slater integral, has its useful values limited by the appearance of the reduced matrix elements of $C^{(t)}$. The formula obtained by Judd (1967*a*) is the particular case $l = l' = 1$ of (9).

Let us consider the case $t = 0$. The operator $X^{(\kappa k)}$ is then clearly a one-electron operator, proportional to the $T^{(\kappa k)}$ operator. The proportionality constant is independent of N , κ and k . Therefore, the contribution of the $t = 0$ terms to the $1 + \Delta$ corrections is the same for all the parts of the h.f.s. operator. Because of this, they have not been considered any further and they do not appear in the tables.

It is obvious that the corrections $1 + \Delta_p$, $1 + \Delta_{sC}$ and $1 + \Delta_q$ depend on the term αSL under consideration.

The easiest way to calculate Δ , in the general case, is to carry out a chain calculation, using the recurrence formula

$$\begin{aligned} & (l^N \alpha SL \| \sum_{i \neq j} \{u_i^{(\kappa_1 k_1)} u_j^{(\kappa_2 k_2)}\}_{(\kappa k)} \| l^N \alpha' S' L') \\ &= \frac{N}{N-2} \sum_{\bar{\psi}, \bar{\psi}'} (\bar{\psi}' \| \psi') (\bar{\psi} \| \psi) (-1)^{\bar{S} + \frac{1}{2} + \bar{L} + l + S' + L' + \kappa + k} \\ & \quad \times [(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S & \kappa & S' \\ \bar{S}' & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ \bar{L}' & l & \bar{L} \end{Bmatrix} \\ & \quad \times (l^{N-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L} \| \sum_{i \neq j \neq N} \{u_i^{(\kappa_1 k_1)} u_j^{(\kappa_2 k_2)}\}_{(\kappa k)} \| l^{N-1} \bar{\alpha}' \bar{S}' \bar{L}'), \end{aligned} \quad (11)$$

where $\psi \equiv l^N \alpha SL$ and $\bar{\psi} \equiv l^{N-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}$. The starting-point is

$$\begin{aligned} & (l^2 SL \| \sum_{i \neq j} \{u_i^{(\kappa_1 k_1)} u_j^{(\kappa_2 k_2)}\}_{(\kappa k)} \| l^2 S' L') \\ &= 2[(2S+1)(2\kappa+1)(2S'+1)]^{\frac{1}{2}} [(2L+1)(2k+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \kappa_1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \kappa_2 \\ S & S' & \kappa \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & k_1 \\ l & l & k_2 \\ L & L' & k \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

In practice, the calculations rapidly become tedious. However, the following formula, connecting states belonging to conjugate configurations, can be helpful:

$$\begin{aligned} \Delta[(nl)^N \rightarrow (nl)^{N-1}n'l'; \alpha SL] + \Delta[(nl)^{2l+2-N} \rightarrow (nl)^{2l+1-N}n'l'; \alpha SL] \\ = 2(-1)^k \sum_t v_t \begin{Bmatrix} l & t & l' \\ l & k & l \end{Bmatrix} + \delta(l, l') \frac{2}{2l+1} \sum_t x_t - \frac{4}{5} v_2 \delta(k, 0) \delta(k, 2), \end{aligned} \quad (13)$$

where
$$x_t = \sum_{n'} (l \| C^{(t)} \| l)^2 R^t(nl, nl) \frac{\langle nl | r^{-3} | n'l \rangle}{\langle nl | r^{-3} | nl \rangle} \frac{1}{\Delta E(nl, n'l)}. \quad (14)$$

The case of the Hund terms is the most interesting, because these terms have often been studied experimentally. For them (and, in general, for the terms with the maximum multiplicities), the following formula relates terms of the same value of L which belong to the configurations $(nl)^N$ and $(nl)^{2l+1-N}$ ($N < 2l+1$):

$$\begin{aligned} \Delta[(nl)^N \rightarrow (nl)^{N-1}n'l'; S_m L] + \Delta[(nl)^{2l+1-N} \rightarrow (nl)^{2l-N}n'l'; S'_m L] \\ = 2(-1)^k \sum_t v_t \begin{Bmatrix} l & t & l' \\ l & k & l \end{Bmatrix} + \delta(l, l') \frac{2}{2l+1} \sum_t x_t - \frac{2}{5} v_2 \delta(k, 2), \end{aligned} \quad (15)$$

where S_m and S'_m are the maximum spin values in $(nl)^N$ and $(nl)^{2l+1-N}$ respectively. With these two formulas we can obtain Δ for all the Hund terms of p^N , d^N and f^N by using the chain calculation only once (namely for f^3).

(b) Case $l' = l$

Judd (1967a) has studied the case of p^N . Calculations have been performed for d^N and f^N . Table 2 shows the corrections Δ and the differences $\Delta_l - \Delta_{sC}$ and $\Delta_q - \Delta_{sC}$ for the terms of highest multiplicity of the d^N configurations. Table 3 gives the same quantities for the Hund terms of the f^N configurations. For convenience, the abbreviations $\delta = 28x_2$ and $\delta' = 168x_2$ are made in tables 2 and 3 respectively.

To explain the presentation of these tables, we must emphasize the analogy, in the case of l^2 , between the formulas of the electrostatic energy and of Δ_l . The former are given by Judd (1963a, p. 79) and the latter, deduced from (9), can be written

$$\Delta_l = 2(-1)^{L+1} \sum_t x_t \begin{Bmatrix} t & l & l \\ L & l & l \end{Bmatrix}.$$

This suggests that it is simpler to use the linear combinations of x_2 , x_4 (and x_6) analogous to the linear combinations of F^2 , F^4 (and F^6) introduced by Racah (1942, 1949) for the problem of the electrostatic energy. For us, the new parameters are

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{70}x_2 - \frac{1}{126}x_4, \\ c &= \frac{1}{18}x_4, \\ e^1 &= \frac{1}{54}x_2 + \frac{1}{54}x_4 + \frac{1}{54}x_6, \\ e^3 &= \frac{1}{252}x_2 + \frac{1}{693}x_4 - \frac{1}{396}x_6. \end{aligned}$$

Tables 2 and 3 exhibit many peculiarities. Some of them may be readily understood by considering (13) and (15). Others are more difficult to explain. Comparing

first the columns for Δ_i , Δ_{sC} , and Δ_a , we notice that (a) for l^2 , the results are independent of κ and k ; (b) for the first half-shell, $\Delta_{sC} = \Delta_a$; and (c) for the half-filled shells d^5 and f^7 , a given Δ is the same for all the terms of the configuration. To understand (b), we have only to recall that all the calculations take place between single-electron eigenfunctions in which all the spins are aligned. This means that the spin s effectively plays no role in the calculations, since s_z is the only component to possess nonzero eigenvalues—which are all identical. As for (c), we can see immediately that this arises from the fact that the right-hand side of (13) is independent of S and L .

TABLE 2. CORRECTION FACTORS FOR THE EXCITATION
 $(nd)^N \rightarrow (nd)^{N-1} n'd$

configuration	term	Δ_i	Δ_{sC}	$\Delta_i - \Delta_{sC}$	Δ_a	$\Delta_a - \Delta_{sC}$
d	2D	0	0	0	0	0
d ²	3P	$-14b + \frac{1}{5}c$	$-14b + \frac{1}{5}c$	0	$-14b + \frac{1}{5}c$	0
	3F	$16b + \frac{1}{5}c$	$16b + \frac{1}{5}c$	0	$16b + \frac{1}{5}c$	0
d ³	4P	$56b + \frac{2}{5}c$	$8b + \frac{2}{5}c$	48b	$8b + \frac{2}{5}c$	0
	4F	$26b + \frac{2}{5}c$	$-22b + \frac{2}{5}c$	48b	$-22b + \frac{2}{5}c$	0
d ⁴	5D	$42b + \frac{4}{5}c$	$-6b + \frac{4}{5}c$	48b	$-6b + \frac{4}{5}c$	0
d ⁵	all	$21b + \frac{2}{5}c$	$-3b + \frac{2}{5}c + \frac{1}{2}\delta$	$24b - \frac{1}{2}\delta$	not defined	not defined
d ⁶	5D	0	δ	$-\delta$	$-\delta$	-2δ
d ⁷	4P	$-14b + \frac{1}{5}c$	$-14b + \frac{1}{5}c + \delta$	$-\delta$	$-14b + \frac{1}{5}c - \delta$	-2δ
	4F	$16b + \frac{1}{5}c$	$16b + \frac{1}{5}c + \delta$	$-\delta$	$16b + \frac{1}{5}c - \delta$	-2δ
d ⁸	3P	$56b + \frac{2}{5}c$	$8b + \frac{2}{5}c + \delta$	$48b - \delta$	$8b + \frac{2}{5}c - \delta$	-2δ
	3F	$26b + \frac{2}{5}c$	$-22b + \frac{2}{5}c + \delta$	$48b - \delta$	$-22b + \frac{2}{5}c - \delta$	-2δ
d ⁹	2D	$42b + \frac{4}{5}c$	$-6b + \frac{4}{5}c + \delta$	$48b - \delta$	$-6b + \frac{4}{5}c - \delta$	-2δ

TABLE 3. CORRECTION FACTORS FOR THE EXCITATION
 $(nf)^N \rightarrow (nf)^{N-1} n'f$

con-figuration	term	Δ_i	Δ_{sC}	$\Delta_i - \Delta_{sC}$	Δ_a	$\Delta_a - \Delta_{sC}$
f	2F	0	0	0	0	0
f ²	3H	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3$	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3$	0	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3$	0
f ³	4I	$\frac{3}{7}e^1 + 30e^3$	$\frac{3}{7}e^1 + 54e^3$	$-24e^3$	$\frac{3}{7}e^1 + 54e^3$	0
f ⁴	5I	$\frac{5}{7}e^1 + 36e^3$	$\frac{5}{7}e^1 - 120e^3$	$156e^3$	$\frac{5}{7}e^1 - 120e^3$	0
f ⁵	6H	$\frac{7}{7}e^1 + 48e^3$	$\frac{7}{7}e^1 - 84e^3$	$132e^3$	$\frac{7}{7}e^1 - 84e^3$	0
f ⁶	7F	$\frac{9}{7}e^1 + 66e^3$	$\frac{9}{7}e^1 - 66e^3$	$132e^3$	$\frac{9}{7}e^1 - 66e^3$	0
f ⁷	all	$\frac{4}{7}e^1 + 33e^3$	$\frac{4}{7}e^1 - 33e^3 + \frac{1}{2}\delta'$	$66e^3 - \frac{1}{2}\delta'$	not defined	not defined
f ⁸	7F	0	δ'	$-\delta'$	$-\delta'$	$-2\delta'$
f ⁹	6H	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3$	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3 + \delta'$	$-\delta'$	$\frac{1}{7}e^1 + 18e^3 - \delta'$	$-2\delta'$
f ¹⁰	5I	$\frac{3}{7}e^1 + 30e^3$	$\frac{3}{7}e^1 + 54e^3 + \delta'$	$-24e^3 - \delta'$	$\frac{3}{7}e^1 + 54e^3 - \delta'$	$-2\delta'$
f ¹¹	4I	$\frac{5}{7}e^1 + 36e^3$	$\frac{5}{7}e^1 - 120e^3 + \delta'$	$156e^3 - \delta'$	$\frac{5}{7}e^1 - 120e^3 - \delta'$	$-2\delta'$
f ¹²	3H	$\frac{7}{7}e^1 + 48e^3$	$\frac{7}{7}e^1 - 84e^3 + \delta'$	$132e^3 - \delta'$	$\frac{7}{7}e^1 - 84e^3 - \delta'$	$-2\delta'$
f ¹³	2F	$\frac{9}{7}e^1 + 66e^3$	$\frac{9}{7}e^1 - 66e^3 + \delta'$	$132e^3 - \delta'$	$\frac{9}{7}e^1 - 66e^3 - \delta'$	$-2\delta'$

Turning now to the column $\Delta_l - \Delta_{sC}$ of tables 2 and 3, we note first the important property for the Hund terms that $\Delta_l - \Delta_{sC}$ is the same for each member of the pairs (d, d²), (d³, d⁴), (d⁶, d⁷), (d⁸, d⁹) and also for each member of the pairs (f, f²), (f⁵, f⁶), (f⁸, f⁹), (f¹², f¹³). We have no direct and transparent explanation for these remarkable results.

Another unexpected result is that the f^N series, like the d^N series, only requires two parameters (namely e^3 and δ') to express $\Delta_l - \Delta_{sC}$. As pointed out by Judd (private communication), this can be understood through the use of group theory. The method is similar to the treatment of the parametrization of the electrostatically correlated spin-orbit interaction by Judd, Crosswhite & Crosswhite (1968). For example, the absence of a parameter e^2 in table 3 corresponds closely to the vanishing of the matrix elements of the Coulomb operator e_2 of Racah (1949) within terms of maximum multiplicity of f^N.

As a final comment on tables 2 and 3, it is worth mentioning that the difference $\Delta_q - \Delta_{sC}$ is extraordinarily simple, since it takes only one value (namely 0) before the half-filled shell, and another one after the half-filled shell.

(c) Case $l \neq l'$

When $l \neq l'$, we need only concern ourselves with the corrections Δ_{sC} and Δ_q , since Δ_l always vanishes. These are given in the left part of table 4 for d^N → d^{N-1}s. We see that the results are very simple: the factor Δ is the same for all the configurations before the half-filled shell and is also the same for all the configurations after the half-filled shell. Furthermore, Δ_{sC} and Δ_q depend on only one parameter, v_2 .

The correction factors for f^N → f^{N-1}p are given in the left part of table 5. Although it is not so simple, we notice that, in the same way as for the excitation

$$(nf)^N \rightarrow (nf)^{N-1}n'f,$$

the corrections are identical for each member of the pairs (f, f²), (f⁵, f⁶), (f⁸, f⁹), and (f¹², f¹³). For convenience, the abbreviations

$$v'_2 = 2v_2/35, \quad v'_4 = (11/882)^{\frac{1}{2}}v_4$$

are made in table 5.

As for excitations of the type 3d → g and 4f → h, we might reasonably imagine that the qualitative arguments applied by Judd (1967a) to the 2p series would be applicable: namely, that one would have to go far into the g or h continuum before an appreciable overlap with the 3d or 4f eigenfunction occurs. However, Kelly (1969) subsequently showed that the 2p → f excitations are by no means negligible, and so it is possible that some contributions can arise from 3d → g and 4f → h. Since more experimental data are available for the 3d series, we have contented ourselves with a calculation of the correction factors for the terms of maximum multiplicity of d^N. The results are given in table 6; for convenience, we have used the abbreviations

$$v''_2 = v_2/105, \quad v''_4 = (22)^{\frac{1}{2}}v_4/126.$$

TABLE 4. CORRECTION FACTORS FOR THE EXCITATIONS $d^N \rightarrow d^{N-1}s$ AND $s^2d^N \rightarrow sd^{N+1}$ FOR THE TERMS OF HIGHEST MULTIPLICITY OF d^N

configurations	$d^N \rightarrow d^{N-1}s$		$s^2d^N \rightarrow sd^{N+1}$	
	Δ_{sC}	Δ_a	Δ_{sC}	Δ_a
d, d^2, d^3, d^4	0	0	$\frac{2}{3}y_2$	$-\frac{2}{3}y_2$
d^5	$\frac{1}{2}v_2$	not defined	$\frac{1}{3}y_2$	not defined
d^6, d^7, d^8, d^9	$\frac{2}{3}v_2$	$-\frac{2}{3}v_2$	0	0

TABLE 5. CORRECTION FACTORS FOR THE EXCITATIONS $f^N \rightarrow f^{N-1}p$ AND $p^6f^N \rightarrow p^5f^{N+1}$ FOR THE HUND TERMS OF f^N

configurations	$f^N \rightarrow f^{N-1}p$		$p^6f^N \rightarrow p^5f^{N+1}$	
	Δ_{sC}	Δ_a	Δ_{sC}	Δ_a
f, f^2	0	0	$2y'_2 + 2y'_4$	$-26y'_2 + 2y'_4$
f^3	$-5v'_2 + 2v'_4$	$-5v'_2 + 2v'_4$	$7y'_2$	$-21y'_2$
f^4	$-v'_2$	$-v'_2$	$3y'_2 + 2y'_4$	$-25y'_2 + 2y'_4$
f^5, f^6	$-12v'_2 + 2v'_4$	$-12v'_2 + 2v'_4$	$14y'_2$	$-14y'_2$
f^7	$v'_2 + v'_4$	not defined	$y'_2 + y'_4$	not defined
f^8, f^9	$14v'_2$	$-14v'_2$	$-12y'_2 + 2y'_4$	$-12y'_2 + 2y'_4$
f^{10}	$3v'_2 + 2v'_4$	$-25v'_2 + 2v'_4$	$-y'_2$	$-y'_2$
f^{11}	$7v'_2$	$-21v'_2$	$-5y'_2 + 2y'_4$	$-5y'_2 + 2y'_4$
f^{12}, f^{13}	$2v'_2 + 2v'_4$	$-26v'_2 + 2v'_4$	0	0

TABLE 6. CORRECTION FACTORS FOR THE EXCITATION $d^N \rightarrow d^{N-1}g$

configuration	term	Δ_{sC}	Δ_a
d	2D	0	0
d^2	3P	0	0
	3F	$-25v''_2 + 5v''_4$	$-25v''_2 + 5v''_4$
d^3	4P	$-30v''_2 + 6v''_4$	$-30v''_2 + 6v''_4$
	4F	$-5v''_2 + v''_4$	$-5v''_2 + v''_4$
d^4	5D	$-30v''_2 + 6v''_4$	$-30v''_2 + 6v''_4$
d^5	all	$6v''_2 + 3v''_4$	not defined
d^6	5D	$42v''_2$	$-42v''_2$
d^7	4P	$42v''_2$	$-42v''_2$
	4F	$17v''_2 + 5v''_4$	$-67v''_2 + 5v''_4$
d^8	3P	$12v''_2 + 6v''_4$	$-72v''_2 + 6v''_4$
	3F	$37v''_2 + v''_4$	$-47v''_2 + v''_4$
d^9	2D	$12v''_2 + 6v''_4$	$-72v''_2 + 6v''_4$

5. EXCITATION $(n''l'')^{4l'+2}(nl)^N \rightarrow (n''l'')^{4l'+1}(nl)^{N+1}$

Because of the analogy between holes and particles, we seek a correspondence between the effects of the excitation of an electron in a closed shell to an open shell and the excitation of an electron in an open shell to an empty shell. More precisely, the desired correspondence lies between the formal excitations

$$l''^{4l'+2}l^N \rightarrow l''^{4l'+1}l^{N+1} \quad \text{and} \quad l^{4l+2-N} \rightarrow l^{4l+1-N}l''.$$

The latter has been studied in the preceding section—with the trivial difference that l' was used for l'' . Now, it can be shown that

$$\Delta[l''^{4l''+2}l^N \rightarrow l''^{4l''+1}l^{N+1}] - \Delta[l^{4l+2-N} \rightarrow l^{4l+1-N}l''] = -\delta(l, l'') \frac{2}{2l+1} \sum_t (x_t + z_t), \quad (16)$$

where z_t has a similar definition as x_t , except for the Slater integral:

$$z_t = \sum_{n''} (l \| C^{(t)} \| l)^2 \frac{\langle nl | r^{-3} | n''l \rangle R^t(n''l n''l, n''l nl)}{\langle nl | r^{-3} | nl \rangle \Delta E(nl, n''l)}. \quad (17)$$

This gives useful relations between 'complementary' configurations, for example:

$$\Delta(s^2d^7 \rightarrow sd^8) = \Delta(d^3 \rightarrow d^2s).$$

As an illustration, we can compare the left and the right parts of table 4 (showing the effects of the excitations $d^N \rightarrow d^{N-1}s$ and $s^2d^N \rightarrow sd^{N+1}$), and also those parts of table 5 (concerning $f^N \rightarrow f^{N-1}p$ and $p^6f^N \rightarrow p^5f^{N+1}$). To simplify the tabulation, we have made the abbreviations

$$y'_2 = 2y_2/35, \quad y'_4 = (11/882)^{1/2} y_4$$

in table 5. In tables 4 and 5, the only difference between v'_i and y'_i is that in the second case the sum is carried out over all values of n'' that correspond to occupied orbitals, while in the first case the sum is carried out over all excited states (including those in the continuum).

6. COMPARISON WITH EXPERIMENTAL RESULTS: THE 3d SERIES

Many accurate measurements have been obtained for the configurations $3d^N 4s^2$, which appear in the first series of transition metals. The main experimental results are given in the paper by Childs (1967), where the main results are gathered. We can see from table 1 that six kinds of excitation occur:

- (a) $(n''s)^2 3d^N \rightarrow n''s 3d^N n'd$,
- (b) $(n''p)^6 3d^N \rightarrow (n''p)^5 3d^N n'p$ and $(n''p)^6 3d^N \rightarrow (n''p)^5 3d^N n'f$,
- (c) $3d^N \rightarrow 3d^{N-1} n's$,
- (d) $3d^N \rightarrow 3d^{N-1} n'd$,
- (e) $(n''s)^2 3d^N \rightarrow n''s 3d^{N+1}$,
- (f) $3d^N \rightarrow 3d^{N-1} n'g$.

Cases (a) and (b) give contributions independent of N (see § 3). The contributions for the cases (c), (d), (e) and (f) are listed respectively in table 4 (left part), table 2, table 4 (right part) and table 6.

We now try to explain some of Childs's results and make some remarks. We begin

with a study of the ratio α of the two $\langle r^{-3} \rangle$ values associated (in a parametric way) with the operators l and $(sC^{(2)})^{(1)}$. Using Childs's notation, we have

$$\alpha = \frac{a(l)}{a(sC^{(2)})} = \frac{1 + \Delta_l}{1 + \Delta_{sC}} \simeq 1 + \Delta_l - \Delta_{sC},$$

the last step following from the fact that Δ_l and Δ_{sC} are small compared to unity.

We now take advantage of the peculiarities which we have observed in the preceding sections. All of the considered excitations, with the exception of (*f*) above, share the following property: $\Delta_l - \Delta_{sC}$ has the same formal value for each of the two Hund terms coming from the pairs (Sc, Ti), (V, Cr), (Fe, Co), and (Ni, Cu). Table 7, which summarizes the explicit results, shows how this grouping by couples occurs. (ξ_l and ξ_{sC} are the total constant contributions to Δ_l and Δ_{sC} arising from the excitations $n''l'' \rightarrow n'l'$.) We must bear in mind, however, that the presence of important $d \rightarrow g$ excitations would spoil this elegant result.

TABLE 7. CONTRIBUTIONS OF THE DIFFERENT EXCITATIONS TO $\alpha = a(l)/a(sC^{(2)})$ FOR THE TERMS OF HIGHEST MULTIPLICITY OF THE 3d SERIES

atom	$s^23d^N \rightarrow s3d^Nnl$ $p^63d^N \rightarrow p^53d^Nnl$	$3d^N \rightarrow 3d^{N-1}s$	$3d^N \rightarrow 3d^{N-1}n'd$	$s^23d^N \rightarrow s3d^{N+1}$
Sc, Ti	$1 + \xi_l - \xi_{sC}$	1	1	$1 - \frac{2}{3}y_2$
V, Cr	$1 + \xi_l - \xi_{sC}$	1	$1 + 48b$	$1 - \frac{2}{3}y_2$
Mn	$1 + \xi_l - \xi_{sC}$	$1 - \frac{1}{3}v_2$	$1 + 24b - \frac{1}{2}\delta$	$1 - \frac{1}{3}y_2$
Fe, Co	$1 + \xi_l - \xi_{sC}$	$1 - \frac{2}{3}v_2$	$1 - \delta$	1
Ni, Cu	$1 + \xi_l - \xi_{sC}$	$1 - \frac{2}{3}v_2$	$1 + 48b - \delta$	1

It may be wondered whether it is possible to obtain the experimental values of $a(l)$ and $a(sC^{(2)})$ for all the elements of the 3d series. Apart from the fact that the level Ni I $3d^8 4s^2 3F_2$ and those of Cr I $3d^4 4s^2 5D$ have not yet been measured, we see that a problem arises for the cases of (i) scandium and copper, and (ii) chromium and iron. The Hund terms of the former pair have only two levels, which are not sufficient to determine $a(l)$, $a(sC^{(2)})$ and $a(s)$. Those of the latter pair satisfy $S = L$, a fact which makes the coefficients of $a(l)$ and $a(s)$ practically independent of J . Facing the latter problem, Childs (1967) plots a curve showing the smooth variation of $a(s)/(\mu/I)$ (obtained by intermediate-coupling studies) along the series. Interpolating for the unknown value of iron, he obtains $a(s)$ and then $a(l)$ and $a(sC^{(2)})$. For scandium and copper, which are the two ends of the series, such a procedure cannot be applied with safety. We notice that, to solve the same kind of problem for O I $2p^4 3P$ and Sm I $4f^6 6s^2 7F$, Harvey (1965) and Woodgate (1966) measured non-diagonal hyperfine structure constants.

Let us assume now that the values of the parameters ξ_l , ξ_{sC} , x_2 , x_4 , v_2 and y_2 change very little from one element of the series to the next one. A test of this assumption might be obtained by the explicit computation of those parameters, starting from some kind of zero-order central-field potential, for example that of Klapisch (1967). Of course, the effects of the continuum should be taken into account. Such results

are not yet available. However, since the parameters are essentially ratios of radial integrals, the changes in the parameters are likely to be smaller than the changes in the radial integrals.

We now study the four couples separately. The values quoted for α have been kindly communicated to me by Dr W. J. Childs.

(1) Fe and Co (d^6 and d^7)

The experimental values for α are

$$\alpha_{\text{Fe}} = 0.94 \pm 0.03, \quad \alpha_{\text{Co}} = 0.924.$$

The agreement between them is remarkable. It gives us considerable confidence in the assumption just made in the previous paragraph; and it also suggests that, unless some fortuitous cancellations are taking place, the excitations $d \rightarrow g$ are not too important.

(2) Sc and Ti (d and d^2)

Childs gives $\alpha_{\text{Ti}} = 1.032$. If we use $\alpha_{\text{Sc}} = \alpha_{\text{Ti}}$ and the experimental results for scandium of Fricke, Kopfermann, Penselin & Schlupmann (1959), then the following values (in MHz) for $^{45}\text{Sc } 3d 4s^2$ are obtained:

$$a(l) = 166.28, \quad a(sC^2) = 161.12, \quad a(s) = -27.88.$$

These numbers amount to a complete specification of the magnetic-dipole h.f.s. hamiltonian. They could, in principle, be checked by more elaborate experimental work in which h.f.s. interactions between the levels ${}^2D_{3/2}$ and ${}^2D_{5/2}$ play a role.

(3) V and Cr (d^3 and d^4)

For vanadium, Childs gives $\alpha_{\text{V}} = 1.103$. No experimental information is yet available for Cr.

(4) Ni and Cu (d^8 and d^9)

In the case of Ni, only the two levels 3F_3 and 3F_4 have been measured, so it is not possible to obtain the three magnetic parameters. To get an order of magnitude of α for this pair of elements, we can try the crude assumption that x_2 and x_4 and the other parameters are constant from the beginning to the end of the series. Assuming that $d \rightarrow g$ excitations can be neglected, and denoting a value of α shared by two elements A and B by $\alpha(A, B)$, we obtain, from table 7,

$$\alpha(\text{Ni}, \text{Cu}) = \alpha(\text{V}, \text{Cr}) \alpha(\text{Fe}, \text{Co}) / \alpha(\text{Sc}, \text{Ti}). \quad (18)$$

This ratio is found to be very close to unity. When the actual value of α for Ni becomes known, it will provide a further test for our assumptions.

It is worth mentioning that, if the excitations $d \rightarrow g$ are included, the detailed results of table 6 allow us to replace (18) by the pair of equations

$$\alpha_{\text{Ni}} = \alpha_{\text{V}} \alpha_{\text{Fe}} / \alpha_{\text{Sc}}, \quad \alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cr}} \alpha_{\text{Co}} / \alpha_{\text{Ti}}$$

for the Hund terms of the configurations d^N .

(5) Mn (d⁵)

The Hund term of d⁵ comprises the single level ⁶S_{5/2}, for which the only significant parameter is $a(s)$. The value of α is formally the average of $\alpha(V, Cr)$ and $\alpha(Fe, Co)$, if $d \rightarrow g$ excitations are neglected. A knowledge of α will only be useful when the upper terms of d⁵ are measured.

This concludes the discussion of the ratio α . As for the quadrupole hyperfine structure, the relevant parameter is $b(q) = e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle$. Tables 2, 4 and 6 show striking similarities between the values of A_{sC} and A_q . We are thus interested in considering the ratio

$$\gamma = \frac{b(q)}{a(sC^2)} = \frac{e^2 Q I \langle r_q^{-3} \rangle}{2\beta\beta_N \mu_N \langle r_{sC}^{-3} \rangle}$$

It can be seen from the tables just mentioned that

$$\begin{aligned} \langle r_q^{-3} \rangle / \langle r_{sC}^{-3} \rangle &= 1 + \xi_q - \xi_{sC} - \frac{1}{2}y_2 \quad (0 < N < 5), \\ \langle r_q^{-3} \rangle / \langle r_{sC}^{-3} \rangle &= 1 + \xi_q - \xi_{sC} - \frac{1}{2}v_2 - 56x_2 - 84v_2'' \quad (5 < N < 10), \end{aligned}$$

where ξ_q and ξ_{sC} are the contributions to A_q and A_{sC} coming from the excitations $n''l'' \rightarrow n'l'$. This means that the correction to $\langle r_q^{-3} \rangle / \langle r_{sC}^{-3} \rangle$ is the same for all elements before the half-filled shell, and is also the same for all elements after the half-filled shell. Suppose that γ can be measured for two isotopes, both coming from the first half-shell or both coming from the second half-shell. Denoting the isotopes by subscripts 1 and 2, we can evidently write

$$\frac{\langle r_{sC}^{-3} \rangle_1}{\langle r_{sC}^{-3} \rangle_2} = \frac{\langle r_q^{-3} \rangle_1}{\langle r_q^{-3} \rangle_2},$$

provided the radial parameters y_2, v_2 , etc., do not vary very much within a half-shell. It follows that the ratio of the quantities QI/μ_N can be determined for the two isotopes; and when the ratio of the magnetic moments is known, we can obtain Q_1/Q_2 . This amounts to the evaluation of the ratio of two Sternheimer correction factors, of course. Unfortunately, as we have seen, no value of $a(sC^2)$ is available for Sc, Cr, Ni and Cu; and ⁵⁷Fe has no quadrupole moment. Present plans for testing the theory are therefore restricted to Ti and V.

7. DISCUSSION

In the preceding sections we have supposed that the intermediate coupling was not too far from LS coupling, and we have considered only diagonal terms for the effective operator. In some cases this is not a good approximation and we have to perform calculations for the off-diagonal elements of $X^{(k)}$, using (11) and (12).

Some difficulties may arise from the definition of the correction Δ , which is the ratio of the second and the first orders of perturbation. The orbital part of the hamiltonian defined in (1) obviously has matrix elements only between terms of the same S and L . So, for this operator there will be off-diagonal elements only in the case of two terms with the same designation. This first occurs with the ³D terms

of d^3 . For the spin-dipole and the quadrupole parts, κ and k must fulfil triangular conditions in the spin and orbital spaces, and this leads to many zero elements.

Let us consider the case of p^3 . Table 8 shows the zero elements for both orders of perturbation in this configuration. For the spin-dipole part, the first-order element between 2D and 2P is zero because the seniority is different for the two terms. However, the second order has a non-zero value. This leads to an infinite value for Δ , which is meaningless. The correct formulation in such a case (as well as for any intermediate-coupling case) is to consider as free parameters such quantities as $\langle r^{-3} \rangle$, $\langle r^{-3} \rangle \xi_{sO}$, and $\langle r^{-3} \rangle x_2$, the second-order parameters ξ_{sO} and x_2 being the only ones necessary for p^N if $p \rightarrow f$ excitations are sufficiently small to be neglected.

TABLE 8. FIRST- AND SECOND-ORDER MATRIX ELEMENTS IN p^3

Bra and ket labels	(a) Spin dipole part		(b) Quadrupole part	
	1st order	2nd order	1st order	2nd order
$^4S - ^4S$	0	0	0	0
$^4S - ^2D$	non-zero	non-zero	0	0
$^4S - ^2P$	0	0	0	0
$^2D - ^2D$	non-zero	non-zero	0	non-zero
$^2D - ^2P$	0	non-zero	non-zero	non-zero
$^2P - ^2P$	non-zero	non-zero	0	non-zero

TABLE 9. REDUCED MATRIX ELEMENTS OF $T^{(\kappa k)}$

(a) Spin dipole part			
	4S	2D	2P
4S	0	$-2\sqrt{6} \langle r^{-3} \rangle (1 + \xi_{sO} + \frac{1}{3} x_2)$	0
2D	.	$-\sqrt{42} \langle r^{-3} \rangle (1 + \xi_{sO} + \frac{1}{3} x_2)$	$-\frac{3\sqrt{6}}{10} \langle r^{-3} \rangle x_2$
2P	.	.	$3\sqrt{2} \langle r^{-3} \rangle (1 + \xi_{sO} + \frac{1}{3} x_2)$
(b) Quadrupole part			
	4S	2D	2P
4S	0	0	0
2D	.	$\frac{3\sqrt{70}}{50} \langle r^{-3} \rangle x_2$	$-\frac{3\sqrt{10}}{5} \langle r^{-3} \rangle (1 + \xi_{sO} - \frac{1}{3} x_2)$
2P	.	.	$-\frac{7\sqrt{30}}{50} \langle r^{-3} \rangle x_2$

Table 9a gives the values of the reduced matrix elements of $T^{(12)}$ for p^3 with allowance for the second order. For those matrix elements where the quantity $1 + \Delta$ is meaningful, it appears in parentheses. As for the quadrupole part, the diagonal elements for 2D and 2P are zero because p^3 is the half-filled shell; but the second order is not zero, and the same reasoning applies. Table 9b gives the reduced matrix elements of $T^{(02)}$.

In the case of atoms with $Z > 40$, relativistic effects may become important. Bordarier, Judd & Klapisch (1965), and Sandars & Beck (1965) have pointed out that, for the magnetic-dipole part of the h.f.s., these effects can also be reproduced

by including appropriate correction factors $(1 + \lambda)$. Thus, from an observational point of view, relativistic effects are inextricably mixed with the configuration interaction. We must stress that these effects are of negligible importance for the comparison with experiment described in section 6 for the 3d series. Indeed, using the same method as Judd (1967*a*), we find that the contribution of the relativistic effects to α_{Mn} is the factor $1 + \frac{634}{1575}Z^2\alpha^2 \approx 1.013$. Moreover, the variation of this contribution between two consecutive elements of the series is of the order of 0.001.

Finally, it must be remembered that we have considered only the second order of perturbation theory, and that the sum of the higher-order effects may be important. Unfortunately, it is difficult to estimate an order of magnitude for this sum. In view of this, it is evidently necessary, when the perturbing configuration is at the same energy as the one under consideration, to treat together the two configurations for the hyperfine structure as well as for the fine structure. The group of configurations $(d + s)^{N+2}$ is a well-known example of this situation.

8. CONCLUSION

We have found that, in spite of the diversity of the perturbing configurations, some remarkable regularities make the parametric study of the h.f.s. of the Hund terms of $(nl)^N$ possible with a small number of parameters. Useful information is gained by comparing the results from elements of the same nl series, as in the work of Childs (1967). However, experimental data are still lacking. On the one hand, few Hund-term h.f.s. have been measured in the $4f^N$ series. On the other hand, in some of the better-known configurations (for example d, d^4 , d^6 and d^9 in the 3d series), the measurement of non-diagonal hyperfine constants inside the Hund term would be important for the determination of $\alpha = a(l)/a(sC^2)$, thereby providing some straightforward tests for our results.

Neither is theoretical work at an end. In the first place, the parametric study should be extended to cases with two or more open shells. This is being undertaken now. Secondly, *a priori* evaluations of the second-order parameters can be attempted. As yet, few calculations have been made on the $3d^N 4s^2$ systems; but the work of Sternheimer (1967) on $\text{Cu I } 3d^9 4s^2$ is of especial interest to us, since it indicates that all types of excitation are of comparable importance. In particular, Sternheimer shows that $d \rightarrow g$ excitations amount to 9% of the total contribution to Δ_q . It is worth noting, incidentally, that some experimental quantities to be interpreted are of appreciable size: the difference (7%) between α_{Ti} and α_{V} , due only in a first approximation to the $3d \rightarrow n'd$ excitations, shows that such second-order effects are not at all negligible.

Finally I should like to stress a fact already apparent in the work of Judd (1967*a*). For l^N configurations, the parameters $a(l)$, $a(sC^2)$ and $a(s)$ provide a comprehensive treatment of the second-order effects only when one is interested in a single Russell-Saunders term. For cases where two terms are studied, or where the LS coupling is not a sufficient approximation, complementary parameters must be introduced.

I am most grateful to Professor B. R. Judd for his general encouragement and for assistance in preparing this paper. I wish to thank Dr J. Bauche for many helpful and stimulating discussions. Thanks also go to Professor Lloyd Armstrong, Jr. for having kindly compared my formal results to a general formalism recently developed by him. Acknowledgement is made to the United States Atomic Energy Commission for partial support of this work.

[*Note added in proof, 5 March 1971.*] My attention has been drawn to an article by H. Wolter (*Z. Phys.* **205**, 492 (1967)). The description of the various excitations in §1 above resembles that of Wolter. But it should be pointed out that in Wolter's equation (10) (which corresponds to equation (9) in the present article) the factor $\sqrt{2}$ and the sum $\sum_{i \neq j}$ have erroneously been omitted.

REFERENCES

- Bauche, J. & Judd, B. R. 1964. *Proc. Phys. Soc.* **83**, 145.
 Bordarier, Y., Judd, B. R. & Klapisch, M. 1965 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **289**, 81.
 Childs, W. J. 1967 *Phys. Rev.* **160**, 9.
 Fricke, G., Kopfermann, H., Penselin, S. & Schlupmann, K. 1959 *Z. Phys.* **156**, 416.
 Harvey, J. S. M. 1965 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **285**, 581.
 Judd, B. R. 1963*a* *Operator techniques in atomic spectroscopy*. New York: McGraw-Hill.
 Judd, B. R. 1963*b* *Proc. Phys. Soc.* **82**, 874.
 Judd, B. R. 1967*a* Hyperfine structures in the atomic 2p shell. In *La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules* (eds. R. Lefebvre & C. Moser). Paris: Editions du Centre National de la Recherche Scientifique.
 Judd, B. R. 1967*b* *Second quantization and atomic spectroscopy*. Baltimore: The Johns Hopkins Press.
 Judd, B. R., Crosswhite, H. M. & Crosswhite, H. 1968 *Phys. Rev.* **169**, 130.
 Kelly, H. P. 1969 *Phys. Rev.* **180**, 55.
 Klapisch, M. 1967 *C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris* **265**, 914.
 Racah, G. 1942 *Phys. Rev.* **62**, 438.
 Racah, G. 1949 *Phys. Rev.* **76**, 1352.
 Sandars, P. G. H. & Beck, J. 1965 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **289**, 97.
 Sternheimer, R. M. 1967 *Phys. Rev.* **164**, 10.
 Woodgate, G. K. 1966 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **293**, 117.

ANNEXE IV

SPECTROSCOPIE. — *Comparaison des structures hyperfines dans les configurations $4f^9 6s^2$ et $4f^8 5d 6s^2$ du spectre d'arc du terbium.* Note (*) de M^{me} CLAIRE BAUCHE-ARNOULT, présentée par M. Pierre Jacquinot.

Les mesures très précises de structures hyperfines de Childs dans les configurations $4f^9 6s^2$ et $4f^8 5d 6s^2$ du terbium permettent de vérifier une propriété remarquable des effets du second ordre de perturbation. On montre qu'il faut pour cela, en particulier, tenir compte des effets du couplage intermédiaire dans le cœur $4f^8$.

1. INTRODUCTION. — Childs a mesuré avec une grande précision les structures hyperfines de 14 niveaux appartenant à la configuration $4f^8 5d 6s^2$ et de 3 niveaux de la configuration $4f^9 6s^2$ dans le spectre d'arc du terbium (1).

Pour interpréter ces structures, dans le cas de $4f^9 6s^2$, il a utilisé trois paramètres pour la partie magnétique (a_f^{01} , a_f^{12} et a_f^{10}) et trois autres pour la partie électrique (b_f^{02} , b_f^{11} et b_f^{13}). Pour la partie magnétique, le traitement classique élémentaire n'utilise qu'un seul paramètre, noté a_f , ce qui correspond aux simplifications : $a_f^{01} = a_f^{12} = a_f$ et $a_f^{10} = 0$. L'introduction de trois paramètres au lieu d'un permet de tenir compte des effets du second ordre d'interaction de configuration et des effets relativistes. Pour la partie électrique, b_f^{11} et b_f^{13} proviennent seulement des effets relativistes (2). Dans le cas de $4f^8 5d 6s^2$, Childs a introduit six paramètres supplémentaires se rapportant de façon analogue à l'électron $5d$.

Nous avons cherché à retrouver dans ses résultats des propriétés générales démontrées récemment (3).

2. COMPARAISON FORMELLE ENTRE $4f^9 6s^2$ ET $4f^8 5d 6s^2$. — Certains résultats théoriques du traitement des effets de second ordre de perturbation sur la structure hyperfine s'expriment commodément de la façon suivante [(4), (5)] : dans un terme Russell-Saunders donné, la quantité radiale $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ qui sert pour le traitement élémentaire se trouve multipliée par les facteurs $(1 + \Delta_l)$, $(1 + \Delta_c)$ ou $(1 + \Delta_g)$ selon la partie de l'hamiltonien dans laquelle elle intervient. Nous avons récemment exprimé les facteurs Δ , dans le cas des configurations l^N , comme des combinaisons linéaires d'intégrales radiales (3). Dans la table 3 de cette publication se trouvent les parties de la combinaison linéaire relatives à l'excitation $nf^N \rightarrow nf^{N-1} n'f$ (n' désignant une sous-couche vide) pour les termes de Hund de la série nf^N . Pour les excitations $f^N \rightarrow f^{N-1} p$ et $p^6 f^N \rightarrow p^5 f^{N+1}$, la table 5 est malheureusement erronée et nous donnons dans le tableau I les expressions correctes.

Le cas de la configuration $4f^8 5d 6s^2$ est plus compliqué. Les niveaux mesurés expérimentalement par Childs sont tous construits essentiellement sur le terme $4f^8 {}^7F$. Étudiant les excitations de et vers les sous-

4. ÉTUDE DE LA STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX DE $4f^8 5d 6s^2$. — Pour la configuration $4f^8 5d 6s^2$, nous avons tout d'abord fait une étude du couplage intermédiaire en nous limitant à la sous-configuration $(4f^8 {}^7F_{1,1}, dj) J$. Les énergies des niveaux ${}^7F_{1,1}$ ont été fixées égales à celles déterminées par Ofelt dans la configuration $4f^8$ de Tb^{+3} ⁽¹⁰⁾. Les paramètres ont été ajustés en tenant compte des 36 niveaux connus ⁽¹¹⁾. Leurs valeurs sont, en cm^{-1} : $F_2 = 150 \pm 2$, $F_4 = 15,95 \pm 0,6$, $G_1 = 127 \pm 4$, $G_3 = 6,9 \pm 1,3$, $G_5 = 3,9 \pm 0,3$, $\zeta_d = 789 \pm 27$. Ces paramètres conduisent à une valeur quadratique moyenne des 36 écarts entre expérience et théorie égale à 76 cm^{-1} . Les résultats publiés précédemment ⁽¹²⁾ n'utilisaient que les 20 niveaux alors connus. Les valeurs des paramètres de structure hyperfine obtenues avec ces fonctions d'onde figurent dans le tableau II à la ligne B. L'écart-type du paramètre $a_d^{1,0}$ étant très largement supérieur à sa valeur absolue, nous avons préféré fixer ce paramètre à 0.

TABLEAU II

		$a_f^{0,1}$	$a_f^{1,2}$	$a_f^{1,0}$	$a_d^{0,1}$	$a_d^{1,2}$	$a_d^{1,0}$	α
$4f^8 6s^2$	{ (1).....	1031	1517	-182	-	-	-	0,68
	{ A.....	996	1217	-77	-	-	-	0,82
$4f^8 5d 6s^2$	{ (1).....	1040	1090	-38	342	139	61	0,90
	{ B.....	1040 ± 6	984 ± 48	-30 ± 6	375 ± 18	184 ± 82	(0)	1,06
	{ C.....	1052 ± 2	1283 ± 21	-38 ± 2	369 ± 6	145 ± 27	(0)	0,82

Pour tenter d'obtenir une interprétation plus rigoureuse, nous avons cherché à tenir compte de l'impureté du terme 7F du cœur; plus précisément nous avons supposé, seulement pour le calcul final des coefficients des paramètres $a^{x,k}$ et $b^{x,k}$, que les niveaux de base du couplage [intermédiaire s'écrivaient $(f^8 [{}^7F_{1,1}], dj) J$. Dans cette notation, $[{}^7F_{1,1}]$ représente le niveau ${}^7F_{1,1}$ « physique », développé sur les niveaux de la configuration f^8 . Nous avons retenu pour ce développement le terme 7F et 10 autres termes de la configuration, ne négligeant ainsi que ceux dont le carré de l'amplitude, d'après Ofelt ⁽¹⁰⁾, est inférieur à 10^{-4} . Les valeurs des paramètres obtenues alors figurent à la ligne C du tableau II.

5. CONCLUSION. — Les résultats du tableau II appellent plusieurs remarques. Pour $4f^8 6s^2$ la différence entre les deux valeurs trouvées pour α provient probablement de la troncature qui a été faite. Pour $4f^8 5d 6s^2$, la comparaison des trois lignes montre l'extrême sensibilité de la valeur de $a_f^{1,2}$ au type de fonction d'onde de couplage intermédiaire utilisé pour le calcul de ses coefficients. Ce phénomène provient, d'une part, du fait que les coefficients de $a_f^{1,2}$ sont en valeur absolue de l'ordre de 10 fois inférieurs à ceux de $a_f^{0,1}$ et, d'autre part, du fait que l'opérateur correspondant à $a_f^{1,2}$ possède des éléments non diagonaux entre termes

A N N E X E V

Effects of Configuration Interaction on Atomic Hyperfine Structure
in $l^N l'$ Configurations (*).

Claire BAUCHE-ARNOULT

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

(*) Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue le 19 Décembre 1972 à ORSAY et enregistrée au CNRS sous le n°

Classification : Physics Abstracts 13.20

Titre français : Effets de l'interaction de configuration sur
la structure hyperfine atomique dans les
configurations $l^N l'$.

RESUME

Les effets de l'interaction de configuration sur la structure hyperfine sont traités en utilisant le second ordre de la théorie des perturbations. Dans un premier article, le cas des configurations l^N avait été envisagé. Nous traitons maintenant le cas général des configurations de type $l^N l'$.

Les expressions des opérateurs effectifs qui représentent les termes de second ordre croisé de l'énergie coulombienne et des effets hyperfins ont été obtenues pour les différents types d'excitations qui peuvent intervenir. Dans le cas $N \geq 2$ et $|l-l'|=0$ ou 2 , des opérateurs à trois particules apparaissent, lorsqu'on considère les excitations $l \rightleftharpoons l'$.

Ce formalisme est appliqué au cas des configurations $3d^N 4s$, pour lesquelles on donne les tables des facteurs Δ_l , Δ_{sC} et Δ_q . Des comparaisons expérimentales sont présentées pour la première série des métaux de transition. Pour l'instant de telles comparaisons sont limitées par le manque de résultats expérimentaux connus.

Dans un appendice, on indique quelques corrections à l'article traitant le cas des configurations l^N .

ABSTRACT

The effects of configuration interaction on hyperfine structure (hfs) are considered using second-order perturbation theory. Following a first paper which deals with l^N configurations, this paper concerns the case of $l^N l'$ configurations.

Effective operators, which describe the crossed second-order effects of electrostatic and hyperfine interactions, are given for all types of excitations. If $N \geq 2$ and $|l-l'| = 0$ or 2 , three-electron effective operators occur for excitations of the type $l \rightarrow l'$.

The formalism is applied to the case of $3d^N 4s$ configurations, for which tables of the Δ_l , Δ_{sc} and Δ_q factors are given.

Comparisons with experimental results are given for the first series of transition metals; elsewhere such comparisons are limited by the scarceness of experimental data available.

An appendix indicates a few corrections to the first paper.

1. INTRODUCTION.

In a previous paper [1], hereafter quoted as I, the second-order effects of configuration interaction on the hyperfine structure (hfs) of the l^N configurations ($l \neq 0$) have been discussed. The purpose of the present study is to extend such calculations to the configurations $l^N l'$ ($N \neq 4l+2$).

In I, the results are presented essentially in the form of Δ factors. That is, in Russell-Saunders (LS) coupling, for each of the three orbit-dependent parts of the hfs hamiltonian, the radial quantity $\langle r^{-3} \rangle$ must be multiplied by $(1+\Delta)$ to allow for the second-order effects of configuration interaction. The correction factor Δ is independent of the total angular momentum J , but depends on the LS terms αSL involved in the considered matrix element and on the part p of the hfs hamiltonian ($p = l, sC$ or q). Although the complexity of the problem is much increased in the case of $l^N l'$, we look for simplifying peculiarities analogous to those found in the explicit computations for the Hund terms of d^N and f^N .

The definitions of the four parts of the hfs hamiltonian and the general treatment of its crossed second order with the electrostatic interaction are exactly the same as in I. Four types of excitations - instead of three - can now occur:

- (a) Excitation of one electron belonging to a closed shell to an empty shell:

$$(n'' l'')^{4l''+2} (nl)^N n' l' \rightarrow (n'' l'')^{4l''+1} (nl)^N n' l' n''' l'''$$

(b) Excitation of an electron of an open shell to an empty shell:

$$(n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n\ell)^{N-1} n' \ell' n'' \ell''$$

$$(n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n\ell)^N n'' \ell''$$

(c) Excitation of an electron of a closed shell to an open shell:

$$(n'' \ell'')^{4\ell''+2} (n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n'' \ell'')^{4\ell''+1} (n\ell)^{N+1} n' \ell'$$

$$(n'' \ell'')^{4\ell''+2} (n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n'' \ell'')^{4\ell''+1} (n\ell)^N (n' \ell')^2$$

(d) Excitation of an electron of an open shell to the other open shell:

$$(n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n\ell)^{N-1} (n' \ell')^2$$

$$(n\ell)^N n' \ell' \rightarrow (n\ell)^{N+1}$$

Excitation (d) is, of course, the type not present in the ℓ^N case.

In what follows, $n'' \ell''$ and $n'' \ell''$ will be, respectively, the symbol for a closed subshell and an empty subshell (including, by an implicit notational extension, those in the continuum as well).

As in the ℓ^N ($\ell \neq 0$) case, the hfs contact term will be treated in a different way from the three orbit-dependent terms. Another case to be considered separately is the ℓ^N s case ($\ell' = 0$), since here the ℓ' electron gives no orbit-dependent first-order quantities. That case is akin to the case of the p^3 configuration (see I) where many first-order matrix elements are zero. We shall discuss these particular cases after having settled the results for the orbit-dependent terms and ℓ , $\ell' \neq 0$.

2. GENERAL RESULTS FOR THE ORBIT-DEPENDENT
TERMS WHEN l AND $l' \neq 0$.

Judd [2],[3] has shown that, to reproduce the effects of configuration interaction on the hfs of the levels of an atomic configuration, one has to add to the electronic part $T^{(\kappa k)}$ of the hfs hamiltonian considered ($\kappa k \equiv 01, 12$ or 02) an operator $X^{(\kappa k)}$ acting on the electrons of the open shells. To find $X^{(\kappa k)}$ corresponding to the second order of perturbation, we use the second-quantization method proposed by Judd [4]. This method shows immediately that, as the hfs and electrostatic operators are respectively one- and two-electron operators, we can expect in $X^{(\kappa k)}$ one-, two- and three-electron operators. In particular, excitations $n''l'' \rightarrow n'''l'''$ (i.e. closed subshell \rightarrow empty subshell; type (a)) give only one-electron operators, and excitations $nl \leftrightarrow n'l'$ (when relevant, i.e. when $|l-l'| = 0$ or 2 ; type (d)) are the only ones to give three-electron operators. Table 1 gives the different kinds of operators relevant for each type of excitation.

(1) Excitations of types (b) and (c).

We present in Table 2 the effective two-electron operators $X^{(\kappa k)}$ which we have found for types (b) and (c). In this table:

- several operators are distinguished, for each type, by a numerical index (whence the notation X_{b2} , for example), so that only one type of radial parameter x (x_{b2} , for example) occurs in each operator.
- $t^{(\kappa k)}$ represents $\frac{1}{r^3} l^{(1)}$, $-\frac{\sqrt{10}}{r^3} \{s^{(1)} c^{(2)}\}^{(1)}$ or $\frac{1}{r^3} c^{(2)}$ according as $(\kappa k) = (01)$, (12) or (02) .

• $\gamma(l_a, l_b) = \frac{(l_a \parallel C^{(k)} \parallel l_b)}{(l_b \parallel C^{(k)} \parallel l_b)}$, except for $k=1$ (the case of the orbital part, for which necessarily $l_a = l_b$; so we take $\gamma = 1$).

• $\alpha_{tk}^{\mu k} = - [2(2k' + 1) / (2t + 1) (2\mu + 1) (2k + 1)]^{\frac{1}{2}}$

• $w^{(\mu k)}(l_a, l_b)$ is the mono-electronic double tensor with reduced matrix elements

$$(sl \parallel w^{(\mu k)}(l_a, l_b) \parallel sl') = \delta(l, l_a) \delta(l', l_b) [(2\mu+1)(2k+1)]^{\frac{1}{2}};$$

here, l_a, l_b etc. must be understood as $n_a l_a, n_b l_b$ etc.

• h.c. = hermitian conjugate ; the hermitian conjugate of

$$\sum_{i \neq j} \{ w_i^{(\mu k')} (l_a, l_b) w_j^{(0t)} (l_b, l_a) \}^{(\mu k)} \quad \text{is}$$

$$\sum_{i \neq j} (-1)^{t+k'+k} \{ w_i^{(\mu k')} (l_b, l_a) w_j^{(0t)} (l_a, l_b) \}^{(\mu k)}$$

It is clear that the three possibilities for (μk) do not occur necessarily for each X operator given in the table: μ and k must fulfil triangular conditions involving the spin and orbital momenta of l, l' and sometimes l'' or l''' electrons. Moreover, the occurrence of 6j-symbols implicitly limits the ranges of summation on t and k' .

Parts of two-electron operators may correspond to parameters with R^0 integrals. In the case where they reduce to one-electron operators, they give contributions to the Δ factors independent of μ, k and N . As in I, they will not be considered in the tables (paragraph 5).

The definitions of the radial parameters x are given in Table 3. In this table

$$\bullet \varphi(l_a, l_b) = \frac{(n_a l_a \mid r^{-3} \mid n_b l_b)}{(n_b l_b \mid r^{-3} \mid n_b l_b)}$$

- $\Delta E (n_a \ell_a, n_b \ell_b)$ is the (positive) energy difference between the subshells $n_a \ell_a$ and $n_b \ell_b$ in the central field.
- the sums over n'' involve all excited states, including those in the continuum, whereas the sums over n' run over all relevant occupied subshells.

Some one-electron operators must be added for type (c), some acting between $n\ell$ and the others between $n'\ell'$ electrons. Their effects can be taken into account by multiplying the relevant $\langle r^{-3} \rangle$ radial quantities by factors $1+\Delta$ depending on (κk) but not on the IS terms involved.

To take into account the excitation $n''\ell'' \rightarrow n'\ell'$ (if relevant), the general form of Δ is:

$$\Delta = -2 \frac{(s\ell' || t^{(\kappa k)} || s\ell'')}{(s\ell_a || t^{(\kappa k)} || s\ell_a)} \left[2(2k+1)^{-1} \delta(\kappa, 0) x_k \right. \\ \left. + \sum_t (-1)^{k+t+1} \begin{Bmatrix} \ell_a^k & \ell_a \\ \ell'' & t & \ell' \end{Bmatrix} x_t + \delta(\ell_a, \ell'') \delta(n_a \ell_a, n' \ell') (2\ell''+1)^{-1} \sum_t x_t^* \right] \quad (1)$$

where

$$x_t = \sum_{n''} R^t(n''\ell'' n_a \ell_a, n_a \ell_a n' \ell') (\ell'' || C^{(t)} || \ell_a) (\ell_a || C^{(t)} || \ell') / \Delta E(n''\ell'', n' \ell')$$

$$x_t^* = \sum_{n''} R^t(n''\ell'' n''\ell'', n_a \ell_a n''\ell'') (\ell'' || C^{(t)} || \ell_a) (\ell'' || C^{(t)} || \ell'') / \Delta E(n''\ell'', n' \ell')$$

$$x_k = \sum_{n''} R^k(n''\ell'' n_a \ell_a, n' \ell' n_a \ell_a) (\ell'' || C^{(k)} || \ell') (\ell_a || C^{(k)} || \ell_a) / \Delta E(n''\ell'', n' \ell')$$

To get the Δ factor for $\langle r^{-3} \rangle_{n\ell}$ (resp. $\langle r^{-3} \rangle_{n' \ell'}$) one has to take $n_a \ell_a = n\ell$ (resp. $n' \ell'$).

To take into account the excitation $n''\ell'' \rightarrow n\ell$ (if relevant) the two Δ formulae are obtained by replacing $n' \ell'$ by $n\ell$.

(2) Excitations of type (a).

The same conclusion applies to excitations of type (a), which yield only one-electron operators. Here the Δ factor is

$$\Delta = -2 \frac{(s\ell''' || t^{(k)} || s\ell'')}{(s\ell_a || t^{(k)} || s\ell_a)} [2(2k+1)^{-1} \delta(n,0) x_{k+t} + (-1)^{k+t+1} \left\{ \begin{matrix} \ell & k & \ell \\ \ell'' & t & \ell''' \end{matrix} \right\} x_t] \quad (2)$$

with

$$x_k = \sum_{n''n'''} R^k(n''\ell''n_a\ell_a, n''' \ell''' n_a\ell_a) (\ell'' || C^{(k)} || \ell''') (\ell_a || C^{(k)} || \ell_a) / \Delta E(n''\ell'', n''' \ell''')$$

and

$$x_t = \sum_{n''n'''} R^t(n''\ell''n_a\ell_a, n_a\ell_a n''' \ell''') (\ell'' || C^{(t)} || \ell_a) (\ell_a || C^{(t)} || \ell''') / \Delta E(n''\ell'', n''' \ell''')$$

$n_a\ell_a$ is to be replaced by $n\ell$ for the Δ factor of $\langle r^{-3} \rangle_{n\ell}$ and by $n'\ell'$ for $\langle r^{-3} \rangle_{n'\ell'}$.

We note that this is, with new notations, exactly the result given by Judd [2] for the ℓ^N case.

(3) Excitations of type (d).

The last type of excitations to consider is type (d), which leads to several angular two- and three-electron operators, but to three radial parameters only; which we note

$$x_{dI} = R^t(n\ell n\ell, n\ell n'\ell') (\ell || C^{(t)} || \ell) (\ell || C^{(t)} || \ell') / (E_{C_1} - E_{C_0})$$

$$x_{dII} = R^t(n'\ell' n'\ell', n'\ell' n\ell) (\ell' || C^{(t)} || \ell') (\ell' || C^{(t)} || \ell) / (E_{C_1} - E_{C_0})$$

$$x_{dIII} = R^t(n\ell n\ell, n'\ell' n\ell) (\ell || C^{(t)} || \ell) (\ell' || C^{(t)} || \ell) / (E_{C_2} - E_{C_0})$$

where C_0 , C_1 and C_2 are respectively the configurations $(n\ell)^N n'\ell'$, $(n\ell)^{N-1} (n'\ell')^2$ and $(n\ell)^{N+1}$. Here, we must abandon the notation

$\Delta E (n\ell, n'\ell')$ because we do not know which of the three considered configurations is the lowest and which is the highest.

Table 4 gives the list of the $X^{(\kappa k)}$ operators corresponding to type

(d). In this table

- $\beta_t^{\kappa k} = -2[(2t+1)(2\kappa+1)(2k+1)]^{-\frac{1}{2}}$
- h.c. is the hermitian conjugate. For example, the hermitian conjugate of

$$\sum_{i \neq j \neq h} \{ (w_h^{(0t)}(\ell, \ell) w_i^{(0t)}(\ell', \ell))^{(00)} w_j^{(\kappa k)}(\ell, \ell') \}^{(\kappa k)}$$

is

$$\sum_{i \neq j \neq h} \{ (w_h^{(0t)}(\ell, \ell) w_i^{(0t)}(\ell, \ell'))^{(00)} w_j^{(\kappa k)}(\ell', \ell) \}^{(\kappa k)}$$

The other notations are the same as in table 2, except for the parameters, as just seen.

(4) Comments.

The sizes of the tables which contain the results may obscure their simple physical basis. Indeed, through the second-quantization method, effects which are relative to different groups of electron subshells come out clearly separated. Thus, one may easily see the analogies between the results for $\ell^N \ell'$ and those for ℓ^N .

The simplest type of excitation is (a), sometimes called orbital core-polarization and corresponding to one-electron operators only.

According to the group of subshells $[(n''\ell'')^{4\ell''+2}(n\ell)^N$ or $(n''\ell'')^{4\ell''+2}n'\ell']$ which one isolates, one finds a Δ factor applying to $\langle r^{-3} \rangle_{n\ell}$ or $\langle r^{-3} \rangle_{n'\ell'}$, with the same expression as in ℓ^N .

As in I, type (b) corresponds only to two-electron operators acting in the open part of the configuration. No two-electron operator can act inside the singly-occupied $n'\ell'$ subshell, but $X_{b1}^{(\nu k)}$ acts inside the $n\ell$ subshell. Apart from that asymmetry, the group of $X_{bi}^{(\nu k)}$ operators is symmetrical in ℓ and ℓ' , as it should in our argument: b2 corresponds to b4 and b3 to b5 if one exchanges $n\ell$ and $n'\ell'$ in their expressions.

We can define Δ factors if we want a simpler presentation of these results on a limited number of LS terms. For the b1 operator, the definition is analogous to that in I:

$$\Delta = \frac{([\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, \ell'] SL \parallel X_{b1}^{(\nu k)} \parallel [\ell^N \alpha'_1 S'_1 L'_1, \ell'] S' L')}{([\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, \ell'] SL \parallel T_{n\ell}^{(\nu k)} \parallel [\ell^N \alpha'_1 S'_1 L'_1, \ell'] S' L')}$$

where $T_{n\ell}^{(\nu k)}$ is the part of $T^{(\nu k)}$ acting only on $n\ell$ electrons. Furthermore, this value of Δ , for every $(N, \alpha_1 S_1 L_1, \alpha'_1 S'_1 L'_1)$ set, is clearly the same as that obtained in I for excitations of type (b) and the same set.

To define Δ corresponding to the operators b2 to b5, we have to decide whether $T^{(\nu k)}$, which appears in the denominator, will be restricted to its part acting on the $n\ell$ or on the $n'\ell'$ electrons. This can be done by considering the respective jumping electrons: $n\ell$ for b2 and b3, $n'\ell'$ for b4 and b5.

To end the discussion on case (b), we must note that it is impossible to define Δ for one of the open subshells if the first order of the considered part of the hfs hamiltonian is zero for that subshell. Accidental cancellations of that kind have been discussed in I, paragraph 7.

The discussion for type (c) is quite analogous to that for type (b), due to the underlying analogy between holes and particles. As in I, this type yields one- and two-electron operators. Although it was not specified, the constant on the right side of equation (16) in I indeed reflects the effect of one-electron operators.

For type (d), of course, no analogy with I can be looked for. The problem to define Δ factors is more severe than for types (b) and (c). Indeed, the radial $\langle r^{-3} \rangle$ quantity is $(n\ell | r^{-3} | n'\ell')$, symmetrical in $n\ell$ and $n'\ell'$. As in d^N 's (see paragraph 5), we propose to take as denominator of Δ the reduced matrix element of $T_{n\ell}^{(\kappa k)}$. Actually, as will be discussed in the conclusion, this choice is of little practical importance.

3. Results for the Fermi contact term $(\kappa, k) = (1, 0)$.

The Fermi contact hfs interaction gives non-zero matrix elements between s-electrons only. We now consider two different cases.

(1) ℓ and $\ell' \neq 0$.

The case where no s-electron appears in the open subshells is the generalization of § 2 in I. We readily obtain that the second-order

effects, better named spin core-polarization effects, can be reproduced by the effective operator

$$\left[a_{n\ell}(s) \vec{S}(n\ell)^N + a_{n'\ell'}(s) \vec{S}(n'\ell') \right] \cdot \vec{I},$$

where the electronic spin operators act respectively only in the $n\ell^N$ and the $n'\ell'$ open subshells, and where the core-polarization constant $a_{n\ell}(s)$, for example, is equal to

$$(2\beta\beta_{N\mu_N}/I) \left(\frac{8}{3}\pi\right)^2 \sum_{n''n'''} \Psi_{n''s}(0) \Psi_{n'''s}(0) R^\ell(n\ell n''s, n'''s, n\ell) / (2\ell + 1) \Delta E(n''s, n'''s) \quad (3)$$

(a transposition of the expression for $a(s)$ in I).

$$(2) \ell = 0 \text{ and/or } \ell' = 0.$$

If s-electrons appear in the open subshells, the Fermi contact term gives first-order effects.

If both ℓ and ℓ' are zero, the contact second-order effects can thus be treated as those of the orbit-dependent terms in paragraph 2 above. The formulae for $X^{(nk)}$, x and Δ which have been given in tables 2 to 4 and in the text are still valid provided we replace any

$$(n_1\ell_1 | r^{-3} | n_2\ell_2) \text{ quantity by } \frac{8\pi}{3} \Psi_{n_1\ell_1}(0) \Psi_{n_2\ell_2}(0) \quad (\ell_1 = \ell_2 = 0).$$

In the more interesting case where only ℓ or ℓ' is zero (ℓ' , for example), the replacement above is to be made only for the one- and two-electron operators which involve the $n'\ell'$ electron.

For the $n\ell$ electrons, we must, in addition, take into account the operator $a_{n\ell}(s) \vec{S}(n\ell)^N \cdot \vec{I}$, to reproduce the part of the second-order effects of excitations of type (a) which involve these electrons.

4. Results for the orbit-dependent terms in $n\ell^N n's$.

For the orbit-dependent effects in the $n\ell^N n's$ configurations, some difficulties arise from the fact that, in the definition of Δ , some operators, namely X_{b4} , X_{b5} , X_{c4} and X_{c5} , are divided by $T_{n'\ell'}^{(\mu k)}$ which is not defined for $\ell' = 0$.

For convenience we propose, in such a case, to divide by $T_{nl}^{(\mu k)}$. As an example we shall examine the case of $3d^N 4s$ configurations in detail.

5. COMPARISON WITH EXPERIMENTAL RESULTS:

THE $3d^N 4s$ SERIES.

To present an application of the formal results, we have chosen the $3d^N 4s$ series in the arc spectra of the first series of transition metals, because a certain amount of experimental work is available there and, moreover, because LS coupling is a satisfactory approximation in the two LS terms built on the Hund term of $3d^N$, the most accessible to experiment. Thus, we can limit ourselves to a presentation of the Δ factors. Nine different excitations must be considered, which lead to 13 parameters listed in table 5.

We shall not consider the contribution of the three-electron operators for the following reason: the operators X_{d1} and X_{d5} (corresponding to the excitations $3d \rightarrow 4s$ and $4s \rightarrow 3d$) have the same angular expression and in a strict central field x_{12} and x_{13} have exactly opposite values. Thus their effects cancel. Actually the assumption that the energy difference between $3d^N 4s$ and $3d^{N+1}$ is equal to that between $3d^{N-1} 4s^2$ and $3d^N 4s$ is far from being supported experimentally in the arc spectra of the 3d series. Moreover the level structures of these configurations are intermingled. So, for such configurations, a second-order treatment seems irrelevant and one has to treat them together in an intermediate coupling and configuration interaction energy matrix (as is usually done).

Among the 13 parameters, six (x_1, x_2, x_3, x_5, x_6 and x_{10}) have already been considered in I, from where they differ by the notation and numerical factors. x_7 and x_{11} are relevant for the Fermi contact term only.

Tables 6, 7 and 8 present the Δ factors for the four parts of the hfs. For sake of convenience we present x_8 and x_9 in the same way as the other parameters, i.e. by the ratio of second-order contributions to the A_J hfs constants of the levels to the first order contributions of the relevant part of the hfs hamiltonian.

In the tables some abbreviations are made:

$$x'_1 = (70)^{\frac{1}{2}} x_1 / 25$$

$$x'_2 = x_2 / 35$$

$$x'_3 = x_3 / 105$$

$$x'_4 = x_4 / 150$$

$$\begin{aligned}
 x'_5 &= (5)^{\frac{1}{2}} x_5 / 175 \\
 x'_6 &= (110)^{\frac{1}{2}} x_6 / 210 \\
 x'_7 &= 2x_7 / 5 \\
 x'_8 &= (70)^{\frac{1}{2}} x_8 / 1500 \\
 x'_9 &= (70)^{\frac{1}{2}} x_9 / 750 \\
 x'_{10} &= (70)^{\frac{1}{2}} x_{10} / 25 \\
 x'_{11} &= 2x_{11} / 5 \\
 x'_{12} &= (70)^{\frac{1}{2}} x_{12} / 1500 \\
 x'_{13} &= (70)^{\frac{1}{2}} x_{13} / 1500
 \end{aligned}$$

The angular coefficients for these radial parameters have been calculated with the computer programs of Carlier and Bordarier [5] and Bordarier [6]. In these programs, the calculation of the matrix elements is carried over in integer numbers. To obtain the results for $N \geq 6$, we have derived formulas relating terms with the same LS name belonging to $d^N s$ and $d^{10-N} s$.

As concerns the parameters already introduced in I, we have seen that they appear in the Δ factors for the two terms $(3d^N \alpha_1 S_1 L_1, 4s) S_2 L_1$ with the same coefficients as in $3d^N \alpha_1 S_1 L_1$. So the regularities in their coefficients which we observed in I are still apparent.

To compare these results with experimental data, we consider, as in $3d^N 4s^2$, the α and γ quantities. α is the ratio of $\langle r^{-3} \rangle$ values associated with the l and sC operators:

$$\alpha = a(l)/a(sC) \simeq 1 + \Delta^{(01)} - \Delta^{(12)}.$$

In the same way $\gamma = b(q)/a(sC)$, proportional to $1 + \Delta^{(02)} - \Delta^{(12)}$.

The formal values of α are given in table 9 for the terms of highest multiplicities, the contributions of the $3d \rightarrow n''g$ excitation not being included. We check that, in this table, the same regularities appear as in $3d^N 4s^2$. For γ the results are even more simple: for $N \leq 4$, γ is proportional to $1 + 2x'_{10}$, and for $6 \leq N \leq 9$ to $1 + 2x'_1 - 28x'_2 + 60x'_9$.

If we suppose that the parameters x do not vary very much between two neighbouring elements, we can compare the experimental values obtained in the first series of transition metals. Unfortunately, the experimental results at present available are not sufficient: many elements have been studied and the hfs constants A and B obtained with great accuracy, but often only for one or two levels per term. Even for Co^{59} , where the three levels $3d^8 4s^4 F_{9/2,7/2,5/2}$ have been measured by Childs and Goodman [7], it is not possible to determine $a(\ell)$ and $a(sC)$ separately. Indeed the three measurements available would be sufficient only if the LS coupling was obeyed, which is not the case. On the contrary, the $3d^4 4s^6 D$ term in vanadium I is in good LS coupling, and from his measurements Childs [8] obtained $\alpha = 1.109$. We deduce from table 9 that in Ti I $3d^3 4s^5 F$ α is close to this value.

Another way to use the experimental results is to study $\alpha(3d^N 4s) - \alpha(3d^N 4s^2)$ along the series of the lowest terms. The formal values for $\alpha(3d^N 4s^2)$ in the Hund terms are given in I and we see that

$$\alpha(3d^N 4s) - \alpha(3d^N 4s^2) = 60x'_8 - 30x'_9 \quad \text{for } N \leq 4 \quad (4)$$

$$= 30x'_9 \quad \text{for } 6 \leq N \leq 9 \quad (5)$$

However, to obtain these formulas, we have considered some parameters, such as x_{10} , as being identical in $3d^N 4s^2$ and $3d^N 4s$. This is not exact because, in the chosen example, the sum is carried in $3d^N 4s^2$ over $n'' = 1, 2, 3$ and 4 instead of 1, 2 and 3 in the case of $3d^N 4s$. In fact, such parameters which contain no infinite sum may be negligible compared to x'_1, x'_2, x'_3 etc.

We recall now that α is expected to have almost the same value in $3d^N 4s^2 5D$ and in $3d^3 4s^2 4F$, and that its value in V I $3d^3 4s^2 4F$ is 1.103 (see I, paragraph 6). Then we concluded, from the fact that 1.109 and 1.103 are almost the same, that the quantity $60x'_8 - 30x'_9$ must be small.

In the same way

$$\gamma(3d^N 4s) - \gamma(3d^N 4s^2) = 0 \quad \text{for } N \leq 4 \quad (6)$$

and is proportional to

$$60x'_9 \quad \text{for } 6 \leq N \leq 9. \quad (7)$$

Here also comparison with experimental results would be most interesting.

Finally, it is worth noticing that we do not neglect the $3d \rightarrow n''g$ excitation when we write equations (4), (5), (6) and (7).

The above study concerns the 3d series. If we are interested in an other d series, for example the 5d series, new kinds of excitations contribute to the orbit-dependent Δ factors, namely 3d (and 4d) \rightarrow 5d and 6s. Of course, they introduce supplementary parameters.

6. CONCLUSION.

To carry over the calculations of the second order effects for a given $\ell^N \ell'$ configuration, we can work in three stages:

(1) For the different excitations leading to second-order effects, we find all the possible R^t integrals. This gives the set of x parameters involved.

(2) ℓ , ℓ' and k being given, we look for the $X^{(\mu k)}$ operators which can occur, according to the triangular rules.

(3) For a given μk , we perform the computation of the angular coefficients of the x parameters.

If the first order exists (and has no accidental zero value), we can then compute the Δ factors.

These Δ quantities are very convenient to compare the hfs of different atoms along a series, since striking relations occur which allow comparisons to be made without a detailed knowledge of the numerical values of the radial parameters.

We have noticed a difficulty in the use of Δ , when trying to describe the effects of $n\ell \leftrightarrow n'\ell'$ excitations by a change in the $\langle r^{-3} \rangle$ value for $n\ell$ or $n'\ell'$. Of course, in the example of d^N s, we were obliged to describe any orbit-dependent second-order effect by a modification of $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$. But this would not happen in configurations like $p^N f$, $d^N d'$, etc.

In LS coupling, this ambiguity has actually no importance, because for a given term only three magnetic parameters ($\mu_k = 01, 12, 10$) are sufficient to interpret the hfs of the levels. In intermediate coupling also, this has no importance, because we must leave Δ and work with the matrices of the x parameters.

Concerning our results, we can stress the fact that many of the ℓ^N results are still relevant for $\ell^N \ell'$, which reduces the complexity. It would not be too difficult to obtain more general results for $\ell^N \ell'^{N'}$ or $\ell^N \ell' \ell''$ configurations. But, as for $\ell^N \ell'$, experimental data are scarce in this field. We have to wait for experimental developments which could give hfs results for several LS terms in the same configuration.

I wish to thank professor B.R. Judd for much help in preparing this paper and Dr J. Bauche for his general assistance.

APPENDIX

In the paper on ℓ^N configurations [1], two corrections have to be made:

1) In equation (10), the ratio

$$\frac{(n\ell \| r^{-3} C^{(k)} \| n'\ell')}{(n\ell \| r^{-3} C^{(k)} \| n\ell)}$$

is inadequate, and should be replaced by

- a) $\frac{(n\ell \| r^{-3} \| n'\ell')}{(n\ell \| r^{-3} \| n\ell)}$ when $\ell = \ell'$, whatever the value of k
- b) $\frac{(n\ell \| r^{-3} C^{(2)} \| n'\ell')}{(n\ell \| r^{-3} C^{(2)} \| n\ell)}$ when $\ell \neq \ell'$, in which case necessarily $k = 2$.

2) Several lines of table 5 are incorrect. The corresponding corrected values have been given elsewhere [9].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BAUCHE-ARNOULT (C.), Proc. Roy. Soc., 1971, A322, 361.
- [2] JUDD (B. R.), Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 874.
- [3] JUDD (B. R.), Hyperfine structures in the atomic 2p shell. In
La structure hyperfine des Atomes et des Molécules.
Editions du CNRS, Paris, 1967.
- [4] JUDD (B. R.) Second quantization and atomic spectroscopy.
The Johns Hopkins Press. Baltimore, 1967.
- [5] CARLIER (A.) and BORDARIER (Y.), Programme Agenac in Brochure
sur les programmes du L A C . Unpublished.
- [6] BORDARIER (Y.), Doctoral Thesis, Orsay, 1970.
- [7] CHILDS (W. J.) and GOODMAN (L. S.), Phys. Rev., 1968, 170, 50.
- [8] CHILDS (W. J.), Phys. Rev., 1967, 156, 71.
- [9] BAUCHE-ARNOULT (C.), C. R. Acad. Sci., Paris, 1972, Sous presse.

TABLE 1.

	One-electron operators	Two-electron operators	Three-electron operators
Type (a)	x		
Type (b)		x	
Type (c)	x	x	
Type (d)		x	x

TABLE 2.

Two-electron operators for excitations of types (b) and (c)

Type (b)

$$.(nl)^N n'l' \rightarrow (nl)^{N-1} n'l' n''l''$$

$$X_{b1}^{(\nu k)} = (-1)^{2l} (s_{\parallel t} \parallel t^{(\nu k)} \parallel s_{\parallel l}) \gamma(l''', l) \sum_{t, k'} x_{b1} \alpha_{tk'}^{(\nu k)} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ l & l & l''' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{matrix} (\nu k') \\ w_i \end{matrix} \right\} (l, l) w_j^{(0t)}(l, l) \left\{ \begin{matrix} (\nu k) \\ w_j \end{matrix} \right\} (l, l)$$

$$X_{b2}^{(\nu k)} = (-1)^{l+l'} (s_{\parallel t} \parallel t^{(\nu k)} \parallel s_{\parallel l}) \gamma(l''', l) \sum_{t, k'} x_{b2} \alpha_{tk'}^{(\nu k)} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ l & l & l''' \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k'} \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{matrix} (\nu k') \\ w_i \end{matrix} \right\} (l, l) w_j^{(0t)}(l, l) \left\{ \begin{matrix} (\nu k) \\ w_j \end{matrix} \right\} (l, l) + \text{h.c.}$$

$$X_{b3}^{(\nu k)} = (-1)^{2l} (s_{\parallel t} \parallel t^{(\nu k)} \parallel s_{\parallel l}) \gamma(l''', l) \sum_{t, k'} x_{b3} \alpha_{tk'}^{(\nu k)} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ l & l & l''' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{matrix} (\nu k') \\ w_i \end{matrix} \right\} (l, l) w_j^{(0t)}(l, l) \left\{ \begin{matrix} (\nu k) \\ w_j \end{matrix} \right\} (l, l)$$

$$.(nl)^N n'l' \rightarrow (nl)^N n''l''$$

$$X_{b4}^{(\nu k)} = (-1)^{l+l'} (s_{\parallel t} \parallel t^{(\nu k)} \parallel s_{\parallel l'}) \gamma(l''', l') \sum_{t, k'} x_{b4} \alpha_{tk'}^{(\nu k)} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ l & l' & l''' \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k'} \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{matrix} (\nu k') \\ w_i \end{matrix} \right\} (l, l') w_j^{(0t)}(l', l') \left\{ \begin{matrix} (\nu k) \\ w_j \end{matrix} \right\} (l, l') + \text{h.c.}$$

$$X_{b5}^{(\nu k)} = (-1)^{2l'} (s_{\parallel t} \parallel t^{(\nu k)} \parallel s_{\parallel l'}) \gamma(l''', l') \sum_{t, k'} x_{b5} \alpha_{tk'}^{(\nu k)} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ l' & l' & l''' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{matrix} (\nu k') \\ w_i \end{matrix} \right\} (l', l') w_j^{(0t)}(l', l') \left\{ \begin{matrix} (\nu k) \\ w_j \end{matrix} \right\} (l, l')$$

TABLE 2 (continued)

Type (c)

$$.(n''\ell'')4\ell''+2 (n\ell)^N n'\ell' \rightarrow (n''\ell'')4\ell''+1 (n\ell)^{N+1} n'\ell'$$

$$X_{c1}^{(\nu k)} = (-1)^{2\ell+1} (s\ell \parallel t^{(\nu k)} \parallel s\ell) \gamma(\ell'', \ell) \sum_{t, k'} x_{c1} \alpha_{tk'}^{\nu k} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ \ell & \ell & \ell'' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(\nu k')} (\ell, \ell) w_j^{(Ot)} (\ell, \ell) \right\}^{(\nu k)}$$

$$X_{c2}^{(\nu k)} = (-1)^{\ell+\ell+1} (s\ell \parallel t^{(\nu k)} \parallel s\ell) \gamma(\ell'', \ell) \sum_{t, k'} x_{c2} \alpha_{tk'}^{\nu k} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ \ell' & \ell & \ell'' \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k'} \sum_{i \neq j} \left[w_i^{(\nu k')} (\ell, \ell') w_j^{(Ot)} (\ell', \ell) \right] \left\{ w_i^{(\nu k)} + h.c. \right\}^{(\nu k)}$$

$$X_{c3}^{(\nu k)} = (-1)^{2\ell+1} (s\ell \parallel t^{(\nu k)} \parallel s\ell) \gamma(\ell'', \ell) \sum_{t, k'} x_{c3} \alpha_{tk'}^{\nu k} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ \ell & \ell & \ell'' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(\nu k')} (\ell, \ell) w_j^{(Ot)} (\ell', \ell') \right\}^{(\nu k)}$$

$$.(n''\ell'')4\ell''+2 (n\ell)^N n'\ell' \rightarrow (n''\ell'')4\ell''+1 (n\ell)^N (n'\ell')^2$$

$$X_{c4}^{(\nu k)} = (-1)^{\ell+\ell+1} (s\ell' \parallel t^{(\nu k)} \parallel s\ell') \gamma(\ell'', \ell') \sum_{t, k'} x_{c4} \alpha_{tk'}^{\nu k} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ \ell & \ell & \ell'' \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k'} \sum_{i \neq j} \left[w_i^{(\nu k')} (\ell', \ell) w_j^{(Ot)} (\ell, \ell') \right] \left\{ w_i^{(\nu k)} + h.c. \right\}^{(\nu k)}$$

$$X_{c5}^{(\nu k)} = (-1)^{2\ell+1} (s\ell' \parallel t^{(\nu k)} \parallel s\ell') \gamma(\ell'', \ell') \sum_{t, k'} x_{c5} \alpha_{tk'}^{\nu k} \left\{ \begin{matrix} k & t & k' \\ \ell', & \ell', & \ell'' \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k'} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(\nu k')} (\ell', \ell') w_j^{(Ot)} (\ell, \ell) \right\}^{(\nu k)}$$

TABLE 3.

The radial parameters corresponding to the operators presented in Table 2.

$x_{b1} = \sum_{n'''} (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l''') (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) R^t (n'' l'' n l, n l n l) \varphi (l''', l) / \Delta E (n l, n'' l''')$
$x_{b2} = \sum_{n'''} (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') (l'_{\parallel C}^{(t)} \parallel l''') R^t (n'' l'' n' l', n' l' n l) \varphi (l''', l) / \Delta E (n l, n'' l''')$
$x_{b3} = \sum_{n'''} (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l''') (l'_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') R^t (n'' l'' n' l', n l n' l') \varphi (l''', l) / \Delta E (n l, n'' l''')$
$x_{b4} = \sum_{n'''} (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l''') R^t (n'' l'' n l, n l n' l') \varphi (l''', l') / \Delta E (n' l', n'' l''')$
$x_{b5} = \sum_{n'''} (l'_{\parallel C}^{(t)} \parallel l''') (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) R^t (n'' l'' n l, n' l' n l) \varphi (l''', l') / \Delta E (n' l', n'' l''')$
$x_{c1} = \sum_{n''} (l''_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) R^t (n'' l'' n l, n l n l) \varphi (l'', l) / \Delta E (n'' l'', n l)$
$x_{c2} = \sum_{n''} (l''_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') (l'_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) R^t (n'' l'' n' l', n' l' n l) \varphi (l'', l) / \Delta E (n'' l'', n l)$
$x_{c3} = \sum_{n''} (l''_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) (l'_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') R^t (n'' l'' n' l', n l n' l') \varphi (l'', l) / \Delta E (n'' l'', n l)$
$x_{c4} = \sum_{n''} (l''_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') R^t (n'' l'' n l, n l n' l') \varphi (l'', l') / \Delta E (n'' l'', n' l')$
$x_{c5} = \sum_{n''} (l''_{\parallel C}^{(t)} \parallel l') (l_{\parallel C}^{(t)} \parallel l) R^t (n'' l'' n l, n' l' n l) \varphi (l'', l') / \Delta E (n'' l'', n' l')$

TABLE 4.

Two- and three-electron operators for excitations of type (d).

$$\bullet (nl)^N n^i \ell^i \rightarrow (nl)^{N-1} (n^i \ell^i)^2$$

$$X_{d1}^{(nk)} = (s\ell^i || t^{(nk)} || s\ell) \sum_t \alpha_{dI}^{nk} \beta_t (-1)^t \sum_{i \neq j \neq h} \left[\left\{ \left(w_h^{(0t)}(\ell, \ell^i) w_i^{(0t)}(\ell, \ell) \right) \right\} w_j^{(nk)}(\ell^i, \ell) \right\}^{(nk)} + h.o.c.$$

$$X_{d2}^{(nk)} = (-1)^{2\ell} (s\ell^i || t^{(nk)} || s\ell) \sum_{t, k^i} \alpha_{dI}^{nk} \left\{ \begin{matrix} k & t & k^i \\ \ell & \ell & \ell^i \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k^i} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(nk^i)}(\ell, \ell) w_j^{(0t)}(\ell, \ell) \right\}^{(nk)}$$

$$X_{d3}^{(nk)} = (-1)^{\ell+\ell^i} (s\ell^i || t^{(nk)} || s\ell) \sum_{t, k^i} \alpha_{dII}^{nk} \left\{ \begin{matrix} k & t & k^i \\ \ell & \ell & \ell^i \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k^i} \sum_{i \neq j} \left[\left\{ w_i^{(nk^i)}(\ell^i, \ell) w_j^{(0t)}(\ell, \ell) \right\}^{(nk)} + h.o.c. \right]$$

$$X_{d4}^{(nk)} = (-1)^{2\ell} (s\ell^i || t^{(nk)} || s\ell) \sum_{t, k^i} \alpha_{dII}^{nk} \left\{ \begin{matrix} k & t & k^i \\ \ell & \ell & \ell^i \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k^i} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(nk^i)}(\ell, \ell) w_j^{(0t)}(\ell^i, \ell^i) \right\}^{(nk)}$$

$$\bullet (nl)^N n^i \ell^i \rightarrow (nl)^{N+1}$$

$$X_{d5}^{(nk)} = (s\ell || t^{(nk)} || s\ell^i) \sum_t \alpha_{dIII}^{nk} \beta_t (-1)^t \sum_{i \neq j \neq h} \left[\left\{ \left(w_h^{(0t)}(\ell, \ell) w_i^{(0t)}(\ell^i, \ell) \right) \right\} w_j^{(nk)}(\ell, \ell^i) \right\}^{(nk)} + h.o.c.$$

$$X_{d6}^{(nk)} = (-1)^{\ell+\ell^i} (s\ell || t^{(nk)} || s\ell^i) \sum_{t, k^i} \alpha_{dIII}^{nk} \left\{ \begin{matrix} k & t & k^i \\ \ell & \ell^i & \ell \end{matrix} \right\} (-1)^{t+k^i} \sum_{i \neq j} \left[\left\{ w_i^{(nk^i)}(\ell, \ell) w_j^{(0t)}(\ell^i, \ell) \right\}^{(nk)} + h.o.c. \right]$$

$$X_{d7}^{(nk)} = (-1)^{2\ell^i} (s\ell || t^{(nk)} || s\ell^i) \sum_{t, k^i} \alpha_{dIII}^{nk} \left\{ \begin{matrix} k & t & k^i \\ \ell^i & \ell^i & \ell \end{matrix} \right\} \left[(-1)^{t+k^i} + (-1)^k \right] \sum_{i \neq j} \left\{ w_i^{(nk^i)}(\ell^i, \ell^i) w_j^{(0t)}(\ell, \ell) \right\}^{(nk)}$$

TABLE 5.

Radial parameters for the $3d^N 4s$ configurations

Type (b)

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^{N-1} 4s n''' s$

$$x_1 = \sum_{n'''} -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (3d \ 3d, n''' s \ 3d) (n''' s | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' s)$$

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^{N-1} 4s n''' d$

$$x_2 = \sum_{n'''} (10/7) R^2 (3d \ 3d, n''' d \ 3d) (n''' d | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' d)$$

$$x_3 = \sum_{n'''} (10/7) R^4 (3d \ 3d, n''' d \ 3d) (n''' d | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' d)$$

$$x_4 = \sum_{n'''} R^2 (3d \ 4s, 4s n''' d) (n''' d | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' d)$$

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^{N-1} 4s n''' g$

$$x_5 = \sum_{n'''} (6\sqrt{5}/7) R^2 (3d \ 3d, n''' g \ 3d) (n''' g | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' g)$$

$$x_6 = \sum_{n'''} -(10\sqrt{10}/7\sqrt{11}) R^4 (3d \ 3d, n''' g \ 3d) (n''' g | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (3d, n''' g)$$

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^N n''' s$

$$x_7 = \sum_{n'''} R^2 (3d \ 4s, n''' s \ 3d) \psi_{4s}(0) \psi_{n'''}(0) / |\psi_{4s}(0)|^2 \Delta E (4s, n''' s)$$

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^N n''' d$

$$x_8 = \sum_{n'''} -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (3d \ 4s, n''' d \ 3d) (n''' d | r^{-3} | 4s) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (4s, n''' d)$$

$$x_9 = \sum_{n'''} -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (3d \ 4s, 3d \ n''' d) (n''' d | r^{-3} | 4s) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (4s, n''' d)$$

Type (c)

• Excitation $(n'' s)^2 3d^N 4s \rightarrow n'' s 3d^{N+1} 4s$

$$x_{10} = \sum_{n''} -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (n'' s \ 3d, 3d \ 3d) (n'' s | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) \Delta E (n'' s, 3d)$$

• Excitation $(n'' s)^2 3d^N 4s \rightarrow n'' s 3d^N 4s^2$

$$x_{11} = \sum_{n''} R^2 (n'' s \ 3d, 3d \ 4s) \psi_{n'' s}(0) \psi_{4s}(0) / |\psi_{4s}(0)|^2 \Delta E (n'' s, 4s)$$

Type (d)

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^{N-1} 4s^2$

$$x_{12} = -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (3d \ 4s, 3d \ 3d) (4s | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) (E_{c_1} - E_{c_0})$$

• Excitation $3d^N 4s \rightarrow 3d^{N+1}$

$$x_{13} = -(\sqrt{10}/\sqrt{7}) R^2 (3d \ 4s, 3d \ 3d) (4s | r^{-3} | 3d) / (3d | r^{-3} | 3d) (E_{c_2} - E_{c_0})$$

TABLE 6.

Correction factors Δ for $nK = 10$ and 01

		$\Delta^{(10)}$	$\Delta^{(01)}$
$3d^2(^2D)4s$	3D	x'_7	$+ 60 x'_4$
	1D	Not defined	$= 60 x'_4$
$3d^2(^3F)4s$	4F	$2 x'_7$	$8 x'_2 + 3 x'_3 + 60 x'_4$
	2F	$-x'_7 - 3 x'_{11}$	$8 x'_2 + 3 x'_3 - 30 x'_4$
$3d^3(^4F)4s$	5F	$3 x'_7$	$13 x'_2 + 11 x'_3 + 60 x'_4$
	3F	$-x'_7 - 4 x'_{11}$	$13 x'_2 + 11 x'_3 - 20 x'_4$
$3d^4(^5D)4s$	6D	$4 x'_7$	$21 x'_2 + 14 x'_3 + 60 x'_4$
	4D	$-x'_7 - 5x'_{11}$	$21x'_2 + 14x'_3 - 15x'_4$
$3d^5(^6S)4s$	7S	$5x'_7$	Not defined
	5S	$-x'_7 - 6x'_{11}$	Not defined
$3d^6(^5D)4s$	6D	$5x'_7 - x'_{11}$	0
	4D	$-6x'_{11}$	$+ 75x'_4$
$3d^7(^4F)4s$	5F	$5x'_7 - 2x'_{11}$	$8x'_2 + 3x'_3$
	3F	$x'_7 - 6x'_{11}$	$8x'_2 + 3x'_3 + 80x'_4$
$3d^8(^3F)4s$	4F	$5x'_7 - 3x'_{11}$	$13x'_2 + 11x'_3$
	2F	$2x'_7 - 6x'_{11}$	$13x'_2 + 11x'_3 + 90x'_4$
$3d^9(^2D)4s$	3D	$5x'_7 - 4x'_{11}$	$21x'_2 + 14x'_3$
	1D	Not defined	$21x'_2 + 14x'_3 + 120x'_4$

TABLE 8.

Correction factors Δ for $\kappa k = 02$

Excitations	$3d \rightarrow n''s$	$3d \rightarrow n'''d$	$3d \rightarrow n'''g$	$4s \rightarrow n'''d$	$n''s \rightarrow 3d$	$3d \rightarrow 4s$ $4s \rightarrow 3d$
$3d^2(^2D)4s$	3D 0	$+60x'_4$	0	$-60x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	0
	1D 0	$-60x'_4$	0	$+60x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	$+120x'_{13}$
$3d^2(^3F)4s$	4F 0	$+8x'_2 + 3x'_3 + 60x'_4$	$+25x'_5 - 5x'_6$	$-60x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	0
	2F 0	$+8x'_2 + 3x'_3 - 30x'_4$	$+25x'_5 - 5x'_6$	$+30x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	$+90x'_{13}$
$3d^3(^4F)4s$	5F 0	$-11x'_2 + 51x'_3 + 60x'_4$	$+5x'_5 - x'_6$	$-60x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	0
	3F 0	$-11x'_2 + 51x'_3 - 20x'_4$	$+5x'_5 - x'_6$	$+20x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	$+80x'_{13}$
$3d^4(^5D)4s$	6D 0	$-3x'_2 + 54x'_3 + 60x'_4$	$+30x'_5 - 6x'_6$	$-60x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	0
	4D 0	$-3x'_2 + 54x'_3 - 15x'_4$	$+30x'_5 - 6x'_6$	$+15x'_8 + 30x'_9$	x'_{10}	$+75x'_{13}$
$3d^6(^5D)4s$	6D x'_1	$-14x'_2$	$+42x'_5$	$+30x'_9$	0	0
	4D x'_1	$-14x'_2 + 75x'_4$	$+42x'_5$	$-75x'_8 + 30x'_9$	0	$+75x'_{12}$
$3d^7(^4F)4s$	5F x'_1	$-6x'_2 + 3x'_3$	$+67x'_5 - 5x'_6$	$+30x'_9$	0	0
	3F x'_1	$-6x'_2 + 3x'_3 + 80x'_4$	$+67x'_5 - 5x'_6$	$-80x'_8 + 30x'_9$	0	$+80x'_{12}$
$3d^8(^3F)4s$	4F x'_1	$-25x'_2 + 51x'_3$	$+47x'_5 - x'_6$	$+30x'_9$	0	0
	2F x'_1	$-25x'_2 + 51x'_3 + 90x'_4$	$+47x'_5 - x'_6$	$-90x'_8 + 30x'_9$	0	$+90x'_{12}$
$3d^9(^2D)4s$	3D x'_1	$-17x'_2 + 54x'_3$	$+72x'_5 - 6x'_6$	$+30x'_9$	0	0
	1D x'_1	$-17x'_2 + 54x'_3 + 120x'_4$	$+72x'_5 - 6x'_6$	$-120x'_8 + 30x'_9$	0	$+120x'_{12}$

TABLE 9.

Parametric values of α

$3d(^2D)4s$	3D	1		$+ 60x'_8 - 30x'_9 + x'_{10}$
$3d^2(^3F)4s$	4F	1		$+ 60x'_8 - 30x'_9 + x'_{10}$
$3d^3(^4F)4s$	5F	1	$+ 24x'_2 - 40x'_3$	$+ 60x'_8 - 30x'_9 + x'_{10}$
$3d^4(^5D)4s$	6D	1	$+ 24x'_2 - 40x'_3$	$+ 60x'_8 - 30x'_9 + x'_{10}$
$3d^6(^5D)4s$	6D	$1 + x'_1 - 14x'_2$		$+ 30x'_9$
$3d^7(^4F)4s$	5F	$1 + x'_1 - 14x'_2$		$+ 30x'_9$
$3d^8(^3F)4s$	4F	$1 + x'_1 + 10x'_2 - 40x'_3$		$+ 30x'_9$
$3d^9(^2D)4s$	3D	$1 + x'_1 + 10x'_2 - 40x'_3$		$+ 30x'_9$

ANNEXE VI

Second-order effects in the hyperfine structures of low lying
levels of the $4f^8 5d6s^2$ configuration of Terbium I.

by

Cl. BAUCHE-ARNOULT and J. BAUCHE

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bât. 505, 91405 ORSAY, France.

1 INTRODUCTION

The study of the second-order effects of far-configuration interaction on the hyperfine structure (hfs) of $l^N l'$ configurations has been developed in an earlier paper (Bauche-Arnoult 1973) hereafter referred to as I. The results are obtained using second-order perturbation theory. The effective operators for the second-order effects, derived by the second-quantization method (Judd 1967), are given for all possible types of excitations.

Till now the experimental hfs data available for configurations of this type are scarce. Very often only two or three low-lying levels of a given configuration have been measured with great accuracy. If these levels belong to a common term in good LS coupling, only three parameters are needed for the interpretation of their hfs : see for example $3d^4 4s^6 D$ in vanadium I (Childs 1967). But generally this is not the case : more parameters are required and experimental data are lacking.

Recently Childs (1970) measured the hfs of 14 levels of the $4f^8 5d 6s^2$ configuration and 3 levels of the $4f^9 6s^2$ configuration in Tb I. The comparison between the hfs of these two configurations has already been examined elsewhere (Bauche-Arnoult 1972). Now the great number of experimental results allows us to study in more detail the second-order parameters in the $4f^8 5d 6s^2$ configuration and a new attempt can be made towards the understanding of the effects of far-configuration interaction on the hfs of an $l^N l'$ configuration.

2 THE SECOND-ORDER PARAMETERS

To reproduce the second-order effects of configuration interaction on the levels of a given configuration, we can use an effective operator

$X^{(\mu k)}$ acting on the electrons of the open shells only, to be added to the hfs classical operator $T^{(\mu k)}$ ($(\mu k) = (01), (12)$ or (02)). The $X^{(\mu k)}$ formulae have been given, in tables 2 and 4 of I, for the different kinds of excitations. In the case of $4f^8 5d 6s^2$, nine types of excitations occur, if we ignore the excitations from the core to empty shells, which do not appear explicitly in a parametric study (Judd 1963) :

excitation of a 4f electron :

- 1) $4f^8 5d \rightarrow 4f^7 5d n''' p$
- 2) $4f^8 5d \rightarrow 4f^7 5d n''' f$
- 3) $4f^8 5d \rightarrow 4f^7 5d n''' h$

excitation of a 5d electron :

- 4) $4f^8 5d \rightarrow 4f^8 n''' s$
- 5) $4f^8 5d \rightarrow 4f^8 n''' d$
- 6) $4f^8 5d \rightarrow 4f^8 n''' g$

excitation of an electron of the core to the open shells

- 7) $n'' p^6 4f^8 5d \rightarrow n'' p^5 4f^9 5d$
- 8) $n'' s^2 4f^8 5d \rightarrow n'' s 4f^8 5d^2$
- 9) $n'' d^{10} 4f^8 5d \rightarrow n'' d^9 4f^8 5d^2$

In this list we use the same notation as in I : n'' refers to a closed subshell and n''' to an empty subshell.

In table 1 are listed the Slater integrals which can play a rôle in our study. In the fourth column of this table we give the names of the effective two-electron operators (Bauche-Arnoult 1971) in which they are involved. We note that no three-electron operator occurs because the excitation $4f \leftrightarrow 5d$ is irrelevant. In the fifth column we have numbered

the different parameters. The fact that they are 47 shows the complexity of the problem.

It has been shown in I that, in $l^N l'$ configurations, in addition to the parameters concerning the l^N core, there appear some parameters concerning the l' electron and some concerning both l and l' electrons. We will first assume that the different terms we consider in $4f^8 5d6s^2$ are built on the pure LS 7F term of $4f^8$. In this case three parameters, a_{4f}^{01} , a_{4f}^{12} and a_{4f}^{10} , are sufficient to interpret the magnetic hfs in the f^8 group with allowance for the corresponding effects of configuration interaction, and we can limit ourselves to the Δ description: the $\langle r^{-3} \rangle_{4f}$ value is multiplied by $(1 + \Delta_l)$ and $(1 + \Delta_{sC})$ respectively for the two magnetic hfs parts and by $(1 + \Delta_q)$ for the electric part. An analogous conclusion is true for the $5d$ electron, with different values for the Δ quantities. The formal expressions for Δ have already been given (Bauche-Arnoult 1971, 1972).

Thus, neglecting in a first approximation the $X^{(nk)}$ operators relative to both l and l' , we might content ourselves, for the magnetic part, with the parameters:

$$a_f^{01}, a_f^{12}, a_f^{10}, a_d^{01}, a_d^{12} \text{ and } a_d^{10}$$

and, for the electric part, with

$$b_f^{02}, b_f^{11}, b_f^{13}, b_d^{02}, b_d^{11} \text{ and } b_d^{13}. \text{ The } b^{11} \text{ and } b^{13}$$

parameters have been introduced by Judd (See Bordarier, Judd and Klapisch 1965) to account for relativistic effects. Childs (1970) has carried over in this way the interpretation of his magnetic and electric hfs measurements.

In table 1 we have omitted the parameters which are involved only with one-electron operators arising from excitations of type a) and c) in I, because their contributions are taken into account by the mono-electronic parameters defined above. For the same reason the parameters with R^0 integrals can be deleted : the corresponding two-electron operators reduce to one-electron operators ; they have been put into brackets in the table and they will not be considered any further.

In the other tables to come, we do not present the x_i parameters defined in I, but the \overline{x}_i parameters, with $\overline{x}_i = x_i \cdot \langle r^{-3} \rangle_{n\ell}$, where $n\ell$ is the jumping electron (4f or 5d, depending on i). Indeed the x parameters in I are convenient to use in the (dimensionless) Δ factors, but in our parametric study we need parameters homogeneous to the $\langle r^{-3} \rangle$ first-order ones.

3 AB INITIO APPROXIMATE EVALUATION OF THE PARAMETERS.

We must try and sort, among the 47 x_i parameters of Table 1, those which are numerically important. Actually 10 of them are not to be considered here ($i = 1, 2, 7, 8, 9, 22, 23, 24, 35, 36$) because, as explained above, their effects are accounted for through the first-order parameters a_{4f}^{01} , a_{4f}^{12} and b_{4f}^{02} .

For an approximate but easy ab initio evaluation of the 37 remaining parameters, we turn to the Hartree-Fock (HF) and multiconfigurational Hartree-Fock (MCHF) methods. For that purpose the computer code of Froese (1970), which yields the radial functions in numerical form, is very convenient to use. The Hartree-Fock method is not exactly a central-field method, whereas the formal results for the second-order effects (Bauche-Arnoult 1971, 1973) are built on the central-field approximation. However the difference

is small and of no importance if we content ourselves with approximate evaluations. We can divide the 37 interesting parameters into five groups.

a. 11 parameters for the excitations from the core to 4f and 5d .

For the excitations from the core to 4f and 5d (parameters x_i with $i = 37$ to 47), we only need one Hartree-Fock computation for the considered group of levels. To favor none of these levels, we computed the Hartree-Fock radial functions for the "average state" Ψ_{av} of Tb I $[4f^8 7F, 5d]$, i. e. a state whose formal expression for the electrostatic energy is the weighted mean value of those for the 10 Russell-Saunders terms $T_{SL} = (4f^8 7F, 5d)SL$.

From those numerical radial functions, available on punched cards, it is straightforward to derive the relevant R^k integrals, off-diagonal $\langle r^{-3} \rangle$ quantities and excitation energies ΔE (differences between the energies of the ground state and of the centers of gravity of the excited configurations). We obtain the values listed in Table 2.

b. 5 parameters for the $5d \rightarrow n''d$ excitation.

Through an application of the generalized Brillouin's theorem (Berthier and Lévy 1968, Bauche and Klapisch 1972) to the $4f^8 5d$ configuration, we know that the Hartree-Fock wave function for a state of any Russell-Saunders term of this configuration cannot mix directly, through the electrostatic Coulomb operator, with any state of a monoexcited configuration $4f^8 n''d$. In other words, if we perform separate Hartree-Fock calculations for the 10 terms T_{SL} , the second-order effects of the $5d \rightarrow n''d$ excitations are implicitly included in each of them (in addition to some higher-order effects, which we neglect). Therefore the 10 different $\langle r^{-3} \rangle_{5d}$ values we obtain are the sums of an unknown central-field value and linear combinations of the 5 relevant parameters

x_i ($i = 17$ to 21). The coefficients in these linear combinations are straightforward to deduce from those of the $F^k(4f,5d)$ and $G^k(4f,5d)$ integrals in the formal energies of the T_{SL} terms. A least-squares computation, with 10 equations and 6 unknowns, yields the $\overline{x_i}$ values listed in the left part of Table 3.

c. 5 parameters for the excitation $4f \rightarrow n''f$.

For the parameters x_i ($i = 10$ to 14) corresponding to the $4f \rightarrow n''f$ excitation, we specialize a recent statement by Bauche and Klapisch (1972) to the case of $4f^8 5d$. The Hartree-Fock wave function of a state $(4f^8 7F, 5d)SM_S LM_L$ does not mix directly, through the electrostatic Coulomb operator, with any monoexcited wave function of the type

$$\Psi_{exc} = \frac{\Sigma}{\Psi} [(4f^7 \overline{\Psi}, n''f) 7F, 5d] SM_S LM_L (f^7 \overline{\Psi}, f | f^8 7F),$$

provided the $4f$ and $n''f$ radial functions are orthogonal (in the expansion for Ψ_{exc} , $\overline{\Psi}$ represents a state of $4f^7$ and the quantity multiplying the ket is a coefficient of fractional parentage). For the part of the second-order effects corresponding to the states Ψ_{exc} , the argument goes on exactly analogous to that (§ 3.b) for the whole of the $5d \rightarrow n''d$ second-order effects. A least-squares computation, with 10 equations and 6 unknowns, yields the $\overline{x_i}$ values listed in the right part of Table 3.

d. 6 parameters for the excitations $4f \rightarrow n''p$ and $5d \rightarrow n''s$.

For the parameters x_i ($i = 3$ to 6 , 15 and 16), we turn to the MCHF method. We are interested only in monoexcitations, for example $4f \rightarrow n''p$. So we know that, for any given term $T_{SL} = (4f^8 7F, 5d)SL$, the second-order effects of the infinite series of $n''p$ radial functions (continuum included) can be accounted for by just one p radial function. We denote this

function k_{SL}^p . Furthermore, there appears only one off-diagonal electro-
 nic quantity for the hfs, namely $\int_0^\infty R_{4f}(r) \frac{1}{r^3} R_{k_{SL}^p}(r) dr$. So all terms
 of the excited configuration $4f^7 k_{SL}^p 5d$ with the same S and L as
 T_{SL} can be transformed to such a new set that just one of them (T_{SL}^{exc})
 has a non-zero off-diagonal reduced matrix element with T_{SL} for the spin-
 dipole hfs operator. Knowing these T_{SL}^{exc} terms, we performed MCHF compu-
 tations to obtain the k_{SL}^p functions for four T_{SL} terms. In an analo-
 gous way, we obtained the k_{SL}^s functions, relative to the $5d \rightarrow n''s$ ex-
 citation, for two T_{SL} terms. We could then compute the hfs second-order
 effects on the $A_{\alpha J}$ constants of six αJ levels, one in each term. Equa-
 ting these values to the known combinations of the \overline{x}_i parameters ($i = 3$
 to 6, 15 and 16), we deduced the results listed in Table 4.

To be sure to obtain the k_{SL}^p (and k_{SL}^s) "virtual orbitals" corres-
 ponding to pure second-order contributions, we multiplied the energy off-
 diagonal element, in the input of each MCHF computation, by a numerical
 factor sufficiently small. Table 5 gives for all virtual orbitals the HF
 energy, the quantity $A_0 = [R_{k\ell}(r)/r^{\ell+1}]_{r=0}$ and the expectation value $\langle r \rangle$.

e. 10 parameters for the $4f \rightarrow n''h$ and $5d \rightarrow n''g$ excitations.

We wanted to determine in the same way the parameters \overline{x}_i ($i=25$ to 34)
 corresponding to the $4f \rightarrow n''h$ and $5d \rightarrow n''g$ excitations. Unfortunately
 g and h orbitals could not be considered by the MCHF computer code. We
 chose to neglect, in this paper, the corresponding second-order effects.

f. Discussion

The ab initio values of the \overline{x}_i parameters in Tables 2, 3 and 4 lead
 to the following conclusions. First, the parameters associated with the ex-
 citations $4f \rightarrow n''p$, $5d \rightarrow n''s$ and $n''s \rightarrow 5d$ are much smaller than the
 other ones. Among the remaining ones, those associated with the
 $n''p \rightarrow 4f$ excitation are also quite

small. We must now see if the angular coefficients associated with all the parameters in the formal expansions of the A (or B) hfs constants have all the same order of magnitude. Explicit calculations for the 14 interesting levels show that the parameters for the excitations $4f \rightarrow n''p$, $n''p \rightarrow 4f$, $5d \rightarrow n''s$ and $n''s \rightarrow 5d$ have much smaller coefficients, as an average, than the other parameters.

This allows us to decide that, in a first try, the only second-order parameters $\overline{x_i}$ we should keep in the parametric interpretation of the hfs are those for the excitations $4f \rightarrow n''f$ ($i = 10$ to 14), $5d \rightarrow n''d$ ($i = 17$ to 21) and $n''d \rightarrow 5d$ ($i = 43$ to 47). Actually, one immediately sees from the expressions of the $X^{(\mu k)}$ operators (Table 2 in I) that those for the excitations $5d \rightarrow n''d$ and $n''d \rightarrow 5d$ have exactly the same angular form ; consequently we can ignore the parameters corresponding to the latter excitation because its effects on the hfs will be accounted for by the former.

4 EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE PARAMETERS

a. Formal expansions of the $A_{\alpha J}$ and $B_{\alpha J}$ hfs constants.

To go further, we recall that, evidently, all first order $a^{\mu k}$ and $b^{\mu k}$ parameters must be taken into account, together with the chosen $\overline{x_i}$ second-order parameters, to interpret the hfs measurements of Childs (1970). Therefore, there are 16 magnetic and 16 electric parameters in all. We must first compute their coefficients $C_{\alpha J}(a^{\mu k})$, $C_{\alpha J}(b^{\mu k})$ or $C_{\alpha J}(\mu k ; \overline{x_i})$ in the expansions of the hfs constant $A_{\alpha J}$ and $B_{\alpha J}$.

For that purpose, we had first to obtain the intermediate-coupling wavefunctions of the 14 interesting levels. We limited the set of basis levels to the subconfiguration $(4f^8 7F_{J_1}, dj)J$ in Jj coupling.

Actually Ofelt (1963) showed that the f^8 core is far from pure LS coupling, so we fixed the energies of the core levels ${}^7F_{J_1}$ to the values obtained by him. The free parameters were then adjusted to interpret the 36 experimental levels presently known (Klinkenberg 1972). Their values are in Table 6. They yield a root-mean-square (r.m.s.) difference between the experimental and theoretical energies equal to 76 cm^{-1} . The results published in the past (Arnoult and Gerstenkorn 1966, Spector 1970) were obtained from fewer known experimental levels.

We must then

i. compute the matrices of angular coefficients for all relevant first-order and second-order operators in the subconfiguration $(4f^8 {}^7F, 5d)$; this was done through the computer codes of Bordarier and Carlier (1967).

ii. use the intermediate-coupling eigenvectors determined above to compute the angular coefficients of the $a^{(\kappa k)}$, $b^{(\kappa k)}$ and \overline{x}_i parameters in the expansions of the A and B hfs constants of the 14 measured levels.

b. Simplifications

Remarkable features appear, in the obtained lists of angular coefficients, for the parameters \overline{x}_{12} to \overline{x}_{14} and \overline{x}_{17} to \overline{x}_{19} (corresponding to R^k Slater integrals of the exchange type, with $k = 1, 3$ and 5). For the magnetic part of the hfs, they can be seen only if the $(\kappa k) = (01)$ and (12) operators are computed separately: for the following argument we note $C_{\alpha J}(01; \overline{x}_{12})$ and $C_{\alpha J}(12; \overline{x}_{12})$, for example, the parts of the coefficient of \overline{x}_{12} in $A_{\alpha J}$ which come from the relevant $X^{(01)}$ and $X^{(12)}$ operators respectively. Then it appears that $C_{\alpha J}(a_{4f}^{\kappa k})$, $C_{\alpha J}(\kappa k; \overline{x}_{12})$, $C_{\alpha J}(\kappa k; \overline{x}_{13})$ and $C_{\alpha J}(\kappa k; \overline{x}_{14})$ remain approximately proportional one to the other along the series of the 14 levels αJ , for

a given $\kappa k = (01)$ or (12) . The same property is found, firstly if we change (κk) to (02) and a to b in the preceding list, secondly for the sets $C_{\alpha J}(a_{5d}^{\kappa k})$, $C_{\alpha J}(\kappa k; x_{17})$, $C_{\alpha J}(\kappa k; x_{18})$ and $C_{\alpha J}(\kappa k; x_{19})$ ($(\kappa k) = (01)$ and (12) , and $(\kappa k) = (02)$ with a changed to b). Consequently, we must delete from our list 6 parameters ($\overline{x_{12}}$ to $\overline{x_{14}}$ and $\overline{x_{17}}$ to $\overline{x_{19}}$), and there are only 10 left.

The reason for the observed properties is the following. It is known that, for $N > 2l + 1$; the formal Coulomb energies of all the maximum-spin Russell-Saunders terms ($S = \frac{4l + 3 - N}{2}$) of the $n\ell^N n'\ell'$ configuration contain the same linear combination of the $G^k(n\ell, n'\ell')$ exchange integrals, independent of N . Indeed, for any of these terms, the states with $M_S = S$ are combinations of Slater determinants containing, among others, $(2l + 1)$ electrons $n\ell$ and one $n'\ell'$ electron with $m_s = +1/2$; moreover exchange interactions occur only between electrons with the same value of m_s . The operators corresponding to $\overline{x_{12}}$, etc are exchange operators between $4f$ and $5d$, so the above argument applies to their reduced double-tensor matrix elements. The described properties are then understood by noting that the 14 interesting levels of $4f^8 5d$ all belong to octuplets for more than 97%, as shown by the intermediate-coupling study.

c. Attempts to interpret the hfs structures.

We are now faced with two systems of equations with 10 unknowns, each of the form (for the magnetic hfs, for example)

$$A_{\alpha J} = \sum_{\kappa k} C_{\alpha J}(a_{4f}^{\kappa k}) a_{4f}^{\kappa k} + \sum_{\kappa k} C_{\alpha J}(a_{5d}^{\kappa k}) a_{5d}^{\kappa k} + \sum_i C_{\alpha J}(\kappa k; x_i) p_i, \quad \text{where}$$

- in the first sums $(\kappa k) = (01)$, (12) and (10) and in the last one

$i = 10, 11, 20$ and 21 .

- p_i is the product of $\overline{x_i}$ by $2\beta\beta_{NN}/I$.

For the electric part, we use $q_i = e^2 Q \overline{x_i}$.

For the magnetic part these are 14 equations, but only 13 for the electric hfs (due to the occurrence of one $J = 1/2$ level).

We solved these systems by the least-squares method. Unfortunately we could not determine any of the four interesting p_i (or q_i) parameters, in the sense that they always came out of the resolution with standard deviations much larger than their absolute values. Deleting one or several of the four to reduce the possible redundancy effects on this resolution did not improve the situation.

We even could not determine the value of a_{5d}^{10} , the core-polarization parameter for the 5d electron, its standard deviation being also too large. So we fixed it to zero. The resulting parameter values for these interpretations with five magnetic and six electric parameters appear in the first and third lines of Table 7. But for the absence of a_{5d}^{10} , they are essentially identical with Childs's (1970). The corresponding r.m.s. differences between the experimental and theoretical A and B values are respectively 7 MHz and 5 MHz.

In a second series of attempts, we decided to introduce in the hfs computation the fact that the $4f^8$ core is far from pure LS coupling, a fact which was already accounted for in our energy computation (§ 4.a). To do this, we considered that the basis levels for the intermediate-coupling study can actually be noted $(4f^8 [{}^7F_{J_1}], 5d j)J$, where $[{}^7F_{J_1}]$ represents the physical "impure" ${}^7F_{J_1}$ level, with its expansion given by Ofelt (1963). With these new basis levels the numerical work to get the C coefficients

is much increased. We limited Ofelt's expansions to the 7_F , 5_D , 5_F , 5_G and 5_H terms, so taking into account at least 98 % of the expansion for each J_1 value. Unfortunately, it was again impossible, from the least-squares resolution of the new systems, to derive values of the second-order parameters and of a_{5d}^{10} . The values for the other parameters are given in the second and fourth lines of Table 7. Some are appreciably different from those obtained above with the assumption of pure LS coupling in $4f^8$. The essential improvement is made in the standard deviations, which are much smaller. The r.m.s. differences between experimental and theoretical values of $A_{\alpha J}$ and $B_{\alpha J}$ are 2 MHz and 7 MHz respectively.

5 CONCLUSION

In conclusion, we can recall the four essential stages in the present study. First we have listed all the first and second-order hfs parameters to introduce and we have tried to select those which are numerically important, through the use of ab initio computations. Secondly we have determined the wavefunctions of the levels in intermediate coupling. In the third part of the work, we computed the coefficients for all the measured levels and all the retained parameters. Finally we tried to adjust the empirical values of the parameters to interpret the measured hfs constants.

We could not determine any of the second-order parameters, which were of major interest in this study. This is certainly due to insufficiencies in the various stages of the work. As concerns the list of

parameters, all second-order parameters have been considered, except those corresponding to the $4f \rightarrow n''h$ and $5d \rightarrow n''g$ excitations, and also those in the $4f^8$ group, for which we have assumed that all the considered levels were built on a pure $4f^8 \ ^7F$ term. Actually this assumption was also made for the selection of the basis subspace and the building of the energy electrostatic matrices in the intermediate-coupling study ; but it was partly abandoned for the matrices of spin-orbit coupling for the $4f$ electrons and for the computation of the coefficients of the first-order hfs parameters. This lack of coherence in the basical assumptions of the work was a compromise between accuracy and manageability requirements. It allowed to reach interesting results for the first order parameters (Bauche-Arnoult 1972 ; see also the two last lines of Table 7).

However, for a totally coherent treatment, the whole configuration $4f^8 5d6s^2$ (2 725 levels) should be considered, maybe together with a part of the neighbouring $4f^8 5d^2 6s$ configuration. Some first-order parameters look very sensitive to the type of intermediate coupling used (see Table 7). One should not hope to determine the (smaller) second-order effects before the first-order effects are correctly accounted for. Moreover we do not really know if the third-order effects are negligible.

To conclude, the solution of our type of problem is subject to conflicting demands : we want a configuration where many (low) levels can be measured accurately (frequent case in the f^N series) and where the intermediate-coupling study is safe (numerous examples in the d^N series). A more comprehensive work on the configuration $4f^8 5d6s^2$ of Tb I , which will be undertaken now, will hopefully prove the usefulness of the parametric treatment of the second-order hfs parameters.

REFERENCES

- Arnoult, C. and Gerstenkorn, S., 1966, J. Opt. Soc. Am., 56, 177.
- Bauche, J. and Klapisch, M., 1972, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 5, 29.
- Bauche-Arnoult, C., 1971, Proc. Roy. Soc. A, 322, 361.
- Bauche-Arnoult, C., 1972, C. R. Acad. Sci., Paris, 275, 585.
- Bauche-Arnoult, C., 1973, J. Phys., Paris, to be published.
- Bordarier, Y. and Carlier, A., Brochure sur les programmes du L.A.C.. Unpublished.
- Bordarier, Y., Judd, B.R. and Klapisch, M., 1965, Proc. Roy. Soc. A, 289, 81.
- Childs, W.J., 1967, Phys. Rev., 156, 71.
- Childs, W.J., 1970, Phys. Rev., A2, 316.
- Froese, C., 1970, Comp. Phys. Commun., 1, 151.
- Judd, B.R., 1963, Proc. Phys. Soc., 82, 874.
- Judd, B.R., 1967. Second Quantization and Atomic Spectroscopy. Baltimore:
The Johns Hopkins Press.
- Klinkenberg, P.F.A., 1972, Physica, 57, 594.
- Labarthe, J.-J., 1973, to be published.
- Lévy, B. and Berthier, G., 1968, Intern. J. Quant. Chem., 2, 307.
- Ofelt, G.S., 1963, J. Chem. Phys., 38, 2171.
- Spector, N., 1970, J. Phys., C4, 173.

TABLE 1 - List of the second-order parameters

Excitation	Slater integral	Ranks	Operator type	Parameters
1) $4f \rightarrow n''' p$	$R(4f4f, n''' p 4f)$	2, 4	X_{b1}	x_1, x_2
	$R(4f5d, n''' p 5d)$	2, 4	X_{b3}	x_3, x_4
	$R(4f5d, 5d n''' p)$	1, 3	X_{b2}	x_5, x_6
2) $4f \rightarrow n''' f$	$R(4f4f, n''' f 4f)$	2, 4, 6	X_{b1}	x_7, x_8, x_9
	$R(4f5d, n''' f 5d)$	(0), 2, 4	X_{b3}	x_{10}, x_{11}
	$R(4f5d, 5d n''' f)$	1, 3, 5	X_{b2}	x_{12}, x_{13}, x_{14}
3) $4f \rightarrow n''' h$	$R(4f4f, n''' h 4f)$	2, 4, 6	X_{b1}	x_{22}, x_{23}, x_{24}
	$R(4f5d, n''' h 5d)$	2, 4	X_{b3}	x_{25}, x_{26}
	$R(4f5d, 5d n''' h)$	3, 5	X_{b2}	x_{27}, x_{28}
4) $5d \rightarrow n''' s$	$R(4f5d, n''' s 4f)$	3	X_{b4}	x_{15}
	$R(4f5d, 4f n''' s)$	2	X_{b5}	x_{16}
5) $5d \rightarrow n''' d$	$R(4f5d, n''' d 4f)$	1, 3, 5	X_{b4}	x_{17}, x_{18}, x_{19}
	$R(4f5d, 4f n''' d)$	(0), 2, 4	X_{b5}	x_{20}, x_{21}
6) $5d \rightarrow n''' g$	$R(4f5d, n''' g 4f)$	1, 3, 5	X_{b4}	x_{29}, x_{30}, x_{31}
	$R(4f5d, 4f n''' g)$	2, 4, 6	X_{b5}	x_{32}, x_{33}, x_{34}
7) $n'' p \rightarrow 4f$	$R(n'' p 4f, 4f4f)$	2, 4	X_{c1}	x_{35}, x_{36}
	$R(n'' p 5d, 5d4f)$	1, 3	X_{c2}	x_{37}, x_{38}
	$R(n'' p 5d, 4f5d)$	2, 4	X_{c3}	x_{39}, x_{40}
8) $n'' s \rightarrow 5d$	$R(n'' s 4f, 4f5d)$	3	X_{c4}	x_{41}
	$R(n'' s 4f, 5d4f)$	2	X_{c5}	x_{42}
9) $n'' d \rightarrow 5d$	$R(n'' d 4f, 4f5d)$	1, 3, 5	X_{c4}	x_{43}, x_{44}, x_{45}
	$R(n'' d 4f, 5d4f)$	(0), 2, 4	X_{c5}	x_{46}, x_{47}

TABLE 2 - Ab initio parameters for the excitations
core \rightarrow open subshells

excitation	parameter	value in a.u.
$n^{\prime\prime}p \rightarrow 4f$	\overline{x}_{37}	0.0076
	\overline{x}_{38}	0.0047
	\overline{x}_{39}	- 0.0242
	\overline{x}_{40}	- 0.0081
$n^{\prime\prime}s \rightarrow 5d$	\overline{x}_{41}	0.0058
	\overline{x}_{42}	- 0.0160
$n^{\prime\prime}d \rightarrow 5d$	\overline{x}_{43}	0.0512
	\overline{x}_{44}	- 0.0453
	\overline{x}_{45}	- 0.0544
	\overline{x}_{46}	0.1306
	\overline{x}_{47}	0.0739

TABLE 3

Ab initio parameters obtained through the
 HF method applied to all terms of $4f^8 5d 6s^2$

	parameter	value in a. u.		parameter	value in a. u.
5d → n ^{'''} d	\overline{x}_{17}	- 1.13	4f → n ^{'''} f	\overline{x}_{10}	- 0.032
	\overline{x}_{18}	- 0.42		\overline{x}_{11}	- 0.017
	\overline{x}_{19}	- 0.50		\overline{x}_{12}	0.046
	\overline{x}_{20}	1.27		\overline{x}_{13}	0.013
	\overline{x}_{21}	0.59		\overline{x}_{14}	0.018

TABLE 4

Ab initio parameters obtained through the MCHF method.

excitation	parameter	value in a. u.
4f → n ^{'''} p	\overline{x}_3	0.0001
	\overline{x}_4	0.0001
	\overline{x}_5	- 0.0002
	\overline{x}_6	- 0.0001
5d → n ^{'''} s	\overline{x}_{15}	- 0.0010
	\overline{x}_{16}	0.0010

TABLE 5

Properties of MCHF virtual orbitals

for the excitations $4f \rightarrow n''' p$ and $5d \rightarrow n''' s$

orbital type	term	HF energy	A_0	$\langle r \rangle$
p	6P	2.66	569.6	2.44
	6F	2.62	500.5	2.51
	6H	2.62	446.9	2.56
	8D	2.63	542.3	2.40
s	6F	0.62	19.73	4.16
	8F	0.53	18.53	4.23

TABLE 6 - Energy parameters in $4f^8 5d 6s^2$ (in Kaysers)

$$F_2(4f, 5d) = 150 \pm 2$$

$$F_4(4f, 5d) = 15.95 \pm 0.6$$

$$G_1(4f, 5d) = 127 \pm 4$$

$$G_3(4f, 5d) = 6.9 \pm 1.3$$

$$G_5(4f, 5d) = 3.9 \pm 0.3$$

$$\zeta_{5d} = 789 \pm 27$$

TABLE 7 - Experimental values of the hfs parameters (in MHz)

$4f^8$ core	a_{4f}^{01}	a_{4f}^{12}	a_{4f}^{01}	a_{5d}^{01}	a_{5d}^{12}	a_{5d}^{10}
pure 7F term	1040^{+6}	984^{+48}	-30^{+6}	375^{+19}	184^{+82}	0(fixed)
mixed	1052^{+2}	1283^{+21}	-38^{+2}	369^{+6}	145^{+27}	0(fixed)
$4f^8$ core	b_{4f}^{02}	b_{4f}^{11}	b_{4f}^{13}	b_{5d}^{02}	b_{5d}^{11}	b_{5d}^{13}
pure 7F term	2301^{+16}	49^{+13}	-96^{+14}	1233^{+12}	48^{+17}	-85^{+11}
mixed	2349^{+19}	34^{+19}	-78^{+20}	1224^{+15}	23^{+19}	-83^{+14}