



HAL
open science

Détermination théorique des forces de raies de Tm I

P. Camus

► **To cite this version:**

P. Camus. Détermination théorique des forces de raies de Tm I. Journal de Physique, 1970, 31 (11-12), pp.985-991. 10.1051/jphys:019700031011-12098500 . jpa-00207012

HAL Id: jpa-00207012

<https://hal.science/jpa-00207012>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

DÉTERMINATION THÉORIQUE DES FORCES DE RAIES DE Tm I

P. CAMUS

Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, Campus d'Orsay, 91, Orsay

(Reçu le 8 juillet 1970, révisé le 18 août 1970)

Résumé. — Les forces de raie entre le multiplet fondamental 2F de $4f^{13}6s^2$ et les niveaux des configurations paires $4f^{13}6s6p$ et $4f^{12}5d6s^2$ ont été calculées à l'aide des fonctions propres obtenues en couplage intermédiaire par la méthode empirique de Racah et des intégrales dipolaires électriques calculées à partir des solutions Hartree-Fock. Les valeurs calculées de la force d'oscillateur des raies et de la durée de vie des niveaux sont comparées aux mesures expérimentales.

Abstract. — The absolute line strengths between the ground multiplet 2F of $4f^{13}6s^2$ and the levels belonging to the even $4f^{13}6s6p$ and $4f^{12}5d6s^2$ configurations have been calculated with the help of eigenvectors obtained in intermediate coupling scheme by Racah's empirical method and the dipole integrals computed from Hartree-Fock solutions. The predicted values of the absorption oscillator strengths and the lifetime of the levels are compared with the experimental determinations.

I. Introduction. — Le nombre des mesures expérimentales de la force d'oscillateur des raies par la méthode du « hook » et de la durée de vie des atomes excités par effet Hanle est en progression constante pour les atomes lourds. Ces quantités, force d'oscillateur et durée de vie, sont attachées à une grandeur théorique, la force de raie qui dépend simultanément des parties radiale et angulaire des fonctions d'ondes. Dans la méthode théorique développée par G. Racah et R. Trees qui remporte un vif succès dans la classification des niveaux d'énergie des spectres complexes, les intégrales de Slater et les constantes de couplage spin-orbite sont traitées comme des paramètres ajustables aux résultats expérimentaux afin de mieux connaître les propriétés angulaires des fonctions d'ondes. En contre-partie, la partie radiale des fonctions d'ondes reste indéterminée et le calcul des intégrales dipolaires électriques qui n'interviennent pas directement dans l'énergie, est impossible.

Pour déterminer les fonctions d'ondes radiales il faut recourir à des méthodes de calcul absolues comme celle de Hartree-Fock.

Le principe variationnel de cette méthode est totalement différent de la méthode empirique paramétrique basée sur la théorie des perturbations. Il n'est donc pas certain que l'on puisse utiliser dans l'une de ces méthodes, les grandeurs déterminées par l'autre méthode. En résumé, la méthode empirique nous donnera les propriétés angulaires des fonctions d'ondes et la méthode Hartree-Fock, la partie radiale des fonctions d'ondes nécessaire à l'estimation des inté-

grales dipolaires électriques dont nous aurons besoin pour calculer les forces de raie.

Le thulium ($Z = 69$) est bien placé pour une étude de ce genre car la méthode empirique a été utilisée avec succès pour prévoir les niveaux d'énergie des configurations électroniques [1] et des mesures expérimentales récentes des forces d'oscillateur [2] et des durées de vie [3] ont été faites. En comparant la théorie et l'expérience, nous apprécierons si cette méthode de calcul des forces de raie est justifiée.

II. Généralités. — La grandeur fondamentale à calculer est la force de raie $S_{JJ'}$ entre deux états atomiques $|\Psi J\rangle$ et $|\Psi' J'\rangle$. Elle est donnée, pour un rayonnement de nature dipolaire électrique par la relation suivante :

$$S_{JJ'} = \langle \Psi J \| C^{(1)} \| \Psi' J' \rangle^2 \langle \Psi \| er \| \Psi' \rangle^2.$$

La première partie de $S_{JJ'}$ est l'élément de matrice réduit de l'opérateur $C^{(1)}$ de rang 1, qui dépend des variables purement angulaires de l'atome, c'est-à-dire des fonctions propres $|\Psi J\rangle$ et $|\Psi' J'\rangle$.

En général, le couplage réel des atomes lourds est intermédiaire et les fonctions propres sont exprimées sur la base qui représente un couplage pur LS ou JJ choisi à l'avance. L'expression $\langle \Psi J \| C^{(1)} \| \Psi' J' \rangle$ que nous désignons par le symbole $D_{\Psi\Psi'}$ est donnée par :

$$D_{\Psi\Psi'} = \sum_{\substack{SL \\ S'L'}} a_{SLJ} \langle \gamma SLJ \| C^{(1)} \| \gamma' S' L' J' \rangle a'_{S'L'J'}$$

où a_{SLJ} et $a'_{S'L'J'}$ sont les coefficients des vecteurs propres sur la base LS de départ. Ces coefficients sont obtenus par diagonalisation des matrices J qui représentent l'hamiltonien de l'interaction électrostatique Q et spin-orbite A des électrons sur la base LS de départ. La minimisation des écarts entre les valeurs propres calculées et les énergies observées des niveaux permet d'ajuster les paramètres F_K , G_K et ζ_{nl} qui décrivent les interactions Q et A afin d'approcher du couplage réel de la configuration étudiée.

La partie angulaire $\langle \gamma SLJ \| C^{(1)} \| \gamma' S' L' J' \rangle$ entre deux états de base est exprimée en termes de symboles $3j$, $6j$ et $9j$ par couplage ou découplage successifs des moments angulaires suivant les règles exposées par B. R. Judd [4] puis les formules sont calculées à l'aide du programme AGENAC [5] sur l'UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences à Orsay.

La deuxième partie de $S_{JJ'}$, purement radiale, est donnée par l'intégrale suivante :

$$I(nl, n' l') = \langle \Psi \| er \| \Psi' \rangle = e \int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r dr$$

où R_{nl} et $R_{n'l'}$ sont les fonctions d'ondes radiales mono-électroniques indéterminées dans l'étude empirique des niveaux d'énergie.

Ces intégrales R_{nl} sont définies à partir des solutions $\Psi^{(K)}$ du type champ central qui vérifient le principe variationnel telles que :

$$\Psi^{(K)} = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta(\sigma, m_s)$$

et

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr = 1.$$

Nous calculerons les valeurs des intégrales dipolaires électriques à partir des fonctions d'ondes radiales obtenues à l'aide du programme Hartree-Fock SCF de C. Froese-Fischer [6] en soulignant fortement les points suivants qui mesurent l'incompatibilité partielle déjà annoncée des deux méthodes absolue et empirique. Les interactions magnétiques (spin-orbite par exemple) sont négligées pour déterminer les fonctions d'ondes radiales bien que le couplage réel des configurations étudiées est loin d'être un couplage LS pur comme l'indique la moyenne des plus grandes composantes de chaque vecteur propre des configurations du tableau I. Les électrons sont non relativistes et les fonctions d'ondes ne sont pas rigoureusement orthogonales entre elles. Les solutions obtenues à l'aide du principe variationnel sont valables pour un seul état atomique, alors que nous utiliserons les

mêmes fonctions R_{nl} pour tous les états d'une même configuration.

On peut, par conséquent, attendre des incertitudes de 30 à 40 % sur la valeur des intégrales dipolaires électriques.

Pour améliorer le couplage intermédiaire, il est nécessaire de traiter les interactions de configurations proches et de connaître le signe absolu des intégrales d'interaction $R^K(l'l''l''')$ définies par Condon et Shortley car celui-ci reste indéterminé dans une méthode empirique de moindre carré entre les énergies calculées et observées. Nous choisirons pour signe des paramètres R^K celui des intégrales R^K obtenues à l'aide des fonctions d'ondes radiales Hartree-Fock. La force de raie pour un niveau appartenant à plusieurs configurations, s'exprimera sous la forme d'une somme de forces de raie qui dépendent de la composition du niveau sur chaque configuration. Dans $Tm I$, par exemple, la racine carrée de la force de raie entre le niveau fondamental ${}^2F_{7/2}$ de $f^{13} s^2$ et un niveau pair J' appartenant aux configurations mélangées $f^{13} sp$ et $f^{12} ds^2$ s'exprimera de la manière suivante :

$$(S_{7/2, J'})^{1/2} = (S_{7/2, \Psi'(f^{13} sp) J'})^{1/2} + (S_{7/2, \Psi'(f^{12} ds^2) J'})^{1/2}$$

avec

$$(S_{7/2, \Psi'(f^{13} sp) J'})^{1/2} = (-1)^\alpha D_{2F_{7/2}, \Psi'(f^{13} sp)} I(6 s, 6 p)$$

et

$$(S_{7/2, \Psi'(f^{12} ds^2) J'})^{1/2} = (-1)^\beta D_{2F_{7/2}, \Psi'(f^{12} ds^2)} I(4 f, 5 d).$$

La force de raie $S_{7/2, J'}$ fera intervenir un terme d'interférence dont l'importance sera grande si les deux forces de raies $S_{7/2, \Psi'(f^{13} sp) J'}$ et $S_{7/2, \Psi'(f^{12} ds^2) J'}$ sont du même ordre de grandeur.

III. Détermination des coefficients $D_{\Psi\Psi'}$ et des intégrales $I(nl, n' l')$. — Les éléments de matrice réduits de l'opérateur $C^{(1)}$ sur les fonctions de base LS ou JJ choisies sont donnés par les formules 1, 2, 3 et 4 (que l'on trouvera en annexe) pour les transitions entre les configurations paires : $f^{13} sp$, $f^{12} ds^2$ et impaires $f^{13} s^2$, $f^{13} ds$, $f^{12} s^2 p$ étudiées. Nous avons repris l'étude empirique des configurations

$$f^{13} sp + f^{12} ds^2$$

déjà publiées [1] en y ajoutant les nouveaux niveaux de $f^{12} ds^2$ observés à l'aide de transitions infrarouges [7]. Le nombre total de niveaux observés dont nous avons tenu compte pour optimiser les paramètres est de 80 sur un total de 131 états stationnaires des configurations $f^{13} sp + f^{12} ds^2$. Pour $f^{13} ds + f^{12} s^2 p$,

TABLEAU I

Configurations électroniques	4 $f^{12} 5 d 6 s^2$	4 $f^{13} 6 s 6 p$	4 $f^{13} 5 d 6 s$	4 $f^{12} 6 s^2 6 p$
Moyenne des plus forts pourcentages des vecteurs propres sur la base LS	49	47,5	60	48

TABLEAU II

Paramètres des configurations $f^{12} ds^2 + f^{13} sp$ et $f^{13} ds + f^{12} s^2 p$

(Les valeurs des paramètres sont exprimées en cm^{-1})

Paramètres	$f^{12} ds^2 + f^{13} sp$		$f^{13} ds + f^{12} s^2 p$		
	Méthode empirique	Méthode HF	Méthode empirique	Méthode HF	
T	$29\ 856,4 \pm 68,9$	—	$28\ 529,3 \pm 24,8$	—	
$D(f^{13} sp - f^{12} ds^2)$	$-3\ 962,8 \pm 96,6$	—	—	—	
$D(f^{13} ds - f^{12} s^2 p)$	—	—	$10\ 170,3 \pm 194$	—	
$Q(f^{12})$	E^1	$6\ 865,7 \pm 128$	8 703	$6\ 995,5 \pm 38,6$	8 723
	E^2	$33,1 \pm 0,8$	48	$33,7 E^2/E^1$ fixé	48
	E^3	$681,5 \pm 7,6$	924	$673,2 E^3/E^1$ fixé	926
$Q(fd)$	F_2	$144,6 \pm 2,7$	203	$93,7 \pm 1,6$	116
	F_4	$12,4 \pm 0,7$	13,7	$7,2 \pm 0,4$	7,5
	G_1	$116,0 \pm 3,5$	239	$78,9 \pm 2,2$	142
	G_3	$14,4 \pm 1,4$	21,8	$10,7 \pm 1,3$	12
	G_5	$2,6 \pm 0,3$	3,4	$2,2 \pm 0,3$	1,9
$Q(fp)$	F_2	$48,3 \pm 4,4$	36	$56,7 \pm 4,0$	53
	G_2	$14,4 \pm 4,9$	3,5	$4,9 \pm 0,9$	5,3
	G_4	$6,7 \pm 4,0$	2,8	$5,4 \pm 2,0$	4,4
$Q(fs)$	G_3	150 fixé	177	150 fixé	139
$Q(sp)$	G_1	$3\ 577,4 \pm 53,2$	7 675	—	—
$Q(ds)$	G_2	—	—	$1\ 355,4 \pm 20,5$	3 418
$A(f^{13})$	ζ_{4f}	$2\ 507,1 \pm 15,9$	2 728	$2\ 505,2 \pm 8,7$	2 727
$A(f^{12})$	ζ_{4f}	$2\ 648,8 \pm 10,5$	2 879	$2\ 631,7 \pm 8,2$	2 883
	ζ_{5d}	$798,1 \pm 19,3$	1 084	$362,9 \pm 20,3$	491
	ζ_{6p}	$1\ 571,7 \pm 49,3$	796	$2\ 059,2 \pm 23,9$	1 398
$Q(ds \times fp)$	$R^1(ds, fp)$	$-2\ 883,9 \pm 151,7$	$-5\ 668 (0,81) (*)$	—	—
	$R^3(ds, pf)$	$-748,7 \pm 441,5$	$-946 (0,67) (*)$	—	—
$Q(fd \times ps)$	$R^2(fd, ps)$	—	—	$-1\ 097,2 \pm 328$	$-959 (0,36) (*)$
	$R^3(fd, sp)$	—	—	$-1\ 704,5 \pm 421$	$-1\ 391 (0,71) (*)$
$\overline{\Delta E}$		104		79	

(*) Facteur d'annulation, voir la référence [6].

64 niveaux observés sont interprétés sur un total de 108 niveaux.

Les définitions des paramètres qui décrivent les énergies électrostatique Q et spin-orbite A sont celles de Condon et Shortley [8]. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau II et comparées aux intégrales correspondantes calculées à partir des fonctions d'ondes radiales obtenues à l'aide du programme HF SCF pour le centre de gravité de chaque configuration.

L'écart quadratique moyen $\overline{\Delta E}$ obtenu après plusieurs itérations successives est défini par la relation :

$$\overline{\Delta E} = \left[\frac{\sum (E_o - E_c)^2}{N - p} \right]^{1/2}$$

où $E_o - E_c$ est la différence entre l'énergie observée et calculée d'un niveau.

N le nombre de niveaux observés.

et p le nombre de paramètres libres dans les équations de moindre carré.

Les valeurs des intégrales HF sont très différentes en grandeur absolue des valeurs obtenues par la

méthode empirique, mais certaines similitudes sont observées entre les rapports des paramètres déterminés dans chaque méthode.

Par exemple, lors du passage de la configuration $f^{12} ds^2$ à la configuration $f^{13} ds$, la diminution par un facteur voisin de 2 des valeurs HF et empiriques des intégrales de l'interaction $Q(fd)$ peut s'expliquer. Pour ce faire, nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les fonctions d'ondes radiales R_{nl} des électrons des couches non fermées pour les configurations $4 f^{13} 6 s nl$

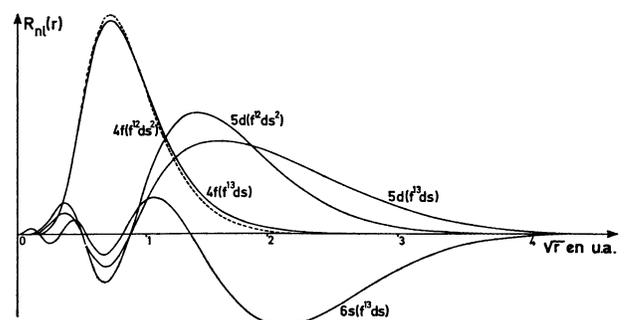


FIG. 1. — Fonctions d'ondes radiales des électrons 4 f, 6 s et 5 d dans les configurations $f^{12} ds^2$ et $f^{13} ds$.

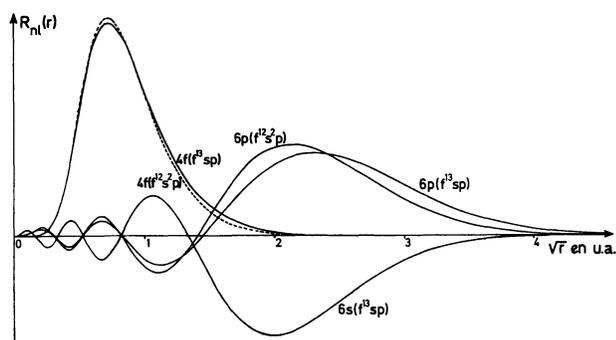


FIG. 2. — Fonctions d'ondes radiales des électrons 4 f, 6 s et 6 p dans les configurations $f^{12} s^2 p$ et $f^{13} sp$.

et $4 f^{12} 6 s^2 n l$ avec successivement 5 d et 6 p pour la valeur de $n l$. La fonction 5 d est plus déformée que la fonction 6 p par la présence d'un ou de deux électrons 6 s. L'électron 5 d est attiré plus fortement vers le noyau dans $f^{12} ds^2$ que dans $f^{13} ds$ car il voit, pendant un certain temps, une charge effective presque deux fois plus grande quand il se trouve à l'intérieur de deux orbitales 6 s que dans le cas où

seul un électron 6 s lui est extérieur. Cette diminution pour les paramètres de $Q(fp)$ entre $f^{12} s^2 p$ et $f^{13} sp$ est apparemment moins grande car les électrons 6 s et 6 p sont aussi extérieurs l'un que l'autre.

Le tableau III rassemble les valeurs des intégrales dipolaires électriques $I(nl, n' l')$ entre les configurations paires et impaires de Tm I. Ces intégrales $I(nl, n' l')$ ont été calculées à partir des solutions HF à l'aide du programme de C. Froese-Fischer et M. Wilson [6] sur la CDC 3600 d'Argonne National Laboratory. On peut noter sur ce tableau, que les valeurs de $I(6 s, 6 p)$, en italique, varient très peu d'une configuration à l'autre, comme celles d'ailleurs plus faibles de $I(4 f, 5 d)$ par contre l'intégrale $I(5 d, 6 p)$ (électrons interne-externe) est très sensible à la nature de la partie électronique commune des configurations.

En raison des approximations que nous avons faites, il est raisonnable de donner une appréciation qualitative des grandeurs $D_{\psi\psi'}$ et $I(nl, n' l')$ par comparaison avec l'expérience. Pour les quantités $D_{\psi\psi'}$, le test est celui de la bonne qualité du couplage intermédiaire. Le tableau IV rassemble les valeurs calculées

TABLEAU III

Valeurs Hartree-Fock des intégrales dipolaires en u. a.

Configurations paires Configurations impaires	$f^{12} 5 d 6 s^2$	$f^{13} 6 s 6 p$	$f^{12} 5 d^2 6 s$	$f^{13} 5 d 6 p$
	$f^{13} 6 s^2$	0,526 (86)	- 4,856 (99)	
$f^{13} 5 d 6 s$		3,937 (97)	0,507 (87)	- 5,034 (99)
$f^{12} 6 s^2 6 p$	2,219 (92)			
$f^{12} 5 d 6 s 6 p$	- 4,600 (99)	0,531 (86)	2,703 (95)	
$f^{13} 6 p^2$		- 4,613 (99)		3,302 (96)
$f^{13} 5 d^2$				4,769 (98)

Note : Les facteurs d'annulation entre parenthèses sont définis dans [6].

TABLEAU IV

Energie observée (cm^{-1})	Niveau $E_{obs.} - E_{calc.}$	Nom en couplage $J_1 J_2$	théorique	Facteur de Landé g observé	
				Plaque photographique Effet Zeeman	Double résonance [9]
16 957	- 38	($^3H_6 5/2$) 7/2	1,163	1,169	11 722 (6)
17 343	- 44	(7/2 3P_1) 7/2	1,030	1,022	10 222 (8)
17 613	24	(7/2 3P_1) 9/2	1,192	1,188	11 862 (5)
18 837	144	($^3H_6 5/2$) 9/2	1,134	1,13	11 318 (5)
19 753	46	(7/2 3P_2) 7/2	1,185	1,18	11 839 (6)
21 120	- 126	($^3F_4 3/2$) 7/2	1,183	1,175	117 372 (3)
21 737	46	($^3F_4 3/2$) 9/2	1,116	1,13	11 210 (6)
22 791	- 116	($^3H_5 3/2$) 7/2	1,139	1,14	11 427 (8)
23 781	34	($^3F_4 5/2$) 9/2	1,149	1,14	11 499 (12)

Note : Ces valeurs théoriques sont différentes de celles publiées dans [9] et correspondent au jeu de paramètres du tableau II déterminé à partir des 80 niveaux observés au lieu des 68 de l'article de 1966 [1].

des facteurs de Landé g des niveaux à partir des fonctions propres obtenues par la méthode empirique et les mesures très précises faites par A. Steudel et Coll. [9] dans des expériences de double résonance. La différence entre la théorie et l'expérience est inférieure à 1 %, ce qui laisse présumer, tout au moins pour ces niveaux, que les fonctions propres sont bien déterminées.

Aux intégrales $I(6 s, 6 p)$ et $I(4 f, 5 d)$ entre $f^{13} s^2$, $f^{13} sp$ et $f^{12} ds^2$ du tableau III nous voudrions apposer les valeurs empiriques du tableau V déterminées par moindre carré entre les durées de vie calculées et mesurées de quatre niveaux pairs de Tm I par A. Steudel et Coll. [10].

TABLEAU V

	HF (u. a.)	Double résonance [3] (u. a.)
$I(6 s, 6 p)$	- 4,8	4,1(4) (*)
$I(4 f, 5 d)/I(6 s, 6 p)$	- 0,11	- 0,15(9)

(*) Seule la valeur absolue de $I(6 s, 6 p)$ a pu être déterminée empiriquement.

Ces résultats nous laissent espérer une incertitude de 20 à 30 % sur les valeurs calculées par Hartree-Fock.

IV. Calcul des forces de raies. Comparaison avec l'expérience des forces d'oscillateur et des durées de vie calculées. — Les forces de raies $S_{JJ'}$, calculées entre les niveaux du terme fondamental 2F de $4 f^{13} 6 s^2$ et quelques niveaux pairs de $J = 5/2, 7/2, 9/2$ de $f^{13} sp + f^{12} ds^2$ sont rassemblées dans le tableau VI pour montrer l'importance du mélange des deux configurations. Les valeurs des intégrales $I(nl, n'l')$ utilisées dans le calcul sont celles du tableau III.

La force d'oscillateur $f_{JJ'}$, en absorption des raies est donnée par la relation :

$$f_{JJ'} \text{ (sans dimension)} = \frac{3,0376 \times 10^{-6}}{g_J} S_{JJ'} \sigma$$

avec $S_{JJ'}$, la force de raie de la transition en unité atomique,
 σ l'énergie de la transition en cm^{-1} ,
 et g_J le poids statique du niveau de départ.

Le coefficient d'émission spontanée $A_{J'J}$ est donné par la relation :

$$A_{J'J}(s^{-1}) = \frac{2,026 \times 10^{-6}}{g_{J'}} S_{JJ'} \sigma^3$$

avec $S_{JJ'}$, la force de raie en unité atomique,
 σ l'énergie de la transition en cm^{-1} ,
 et $g_{J'}$ le poids statique du niveau de départ.

La durée de vie τ du niveau J' est donnée par :

$$\tau^{-1}(s^{-1}) = \sum_J A_{J'J}$$

où la sommation est faite sur tous les niveaux de J égal à $J', J' \pm 1$ et d'énergie $E_J < E_{J'}$.

Les forces d'oscillateur en absorption des raies déterminées par ce calcul sont comparées dans le tableau VII aux forces d'oscillateur relatives déterminées à l'aide de la méthode du « hook » par V. A. Komarovskii et N. P. Penkin [2]. Les quantités $f_{JJ'}$ ont été multipliées par un facteur constant minimisant l'écart entre théorie et expérience pour les forces d'oscillateur relatives les plus grandes.

Les grandeurs théoriques pour les niveaux 26 646 9/2 et 26 889 9/2 sont très différentes des valeurs expérimentales et les pourcentages des vecteurs propres de ces niveaux sur le terme $|7/2 \ ^1I_1\rangle$ sont très sen-

TABLEAU VI

Forces de raies et forces d'oscillateurs calculées des transitions de quelques niveaux pairs, compris entre 22 900 et 27 000 cm^{-1} , avec le niveau fondamental $^2F_{7/2}$

Niveau (cm^{-1})	J'	Composante $ 7/2 \ ^1P_1\rangle$	D ($f^{13} sp$)	D ($f^{12} ds^2$)	$S_{7/2 J'}$ (u. a.)	$f_{7/2 J'}$
22 930	5/2	0,294 72	- 0,416 80	0,084 79	4,278 65	0,037 25
23 782	9/2	0,338 45	- 0,617 92	0,212 33	9,686 04	0,087 46
23 873	7/2	0,472 62	0,771 78	- 1,766 69	21,880 69	0,198 34
24 349	9/2	0,531 30	- 0,970 01	- 0,806 30	18,366 19	0,169 79
24 418	5/2	0,705 26	- 0,997 38	- 0,708 99	19,978 40	0,185 23
25 656	5/2	0,110 76	- 0,156 64	0,074 42	0,639 62	0,006 23
25 717	7/2	- 0,349 81	- 0,571 24	0,502 01	9,229 81	0,090 13
25 745	5/2	- 0,531 21	0,751 24	- 0,167 14	13,956 20	0,136 43
26 646	9/2	- 0,444 52	0,811 58	- 0,806 85	19,058 29	0,192 82
26 701	7/2	- 0,622 21	- 1,016 07	- 0,471 69	21,952 88	0,222 57
26 889	9/2	- 0,553 61	1,010 76	0,303 74	22,543 60	0,230 16

Note : Les forces de raies et forces d'oscillateurs calculées entre les niveaux pairs de $f^{12} 5 d 6 s^2 + f^{13} 6 s 6 p$ et les niveaux impairs de $f^{13} 6 s^2 + f^{13} 5 d 6 s + f^{12} 6 s^2 6 p$ sont à la disposition des lecteurs qui en feront la demande au Laboratoire Aimé Cotton.

TABLEAU VII
Forces relatives d'oscillateur mesurées
et calculées des raies de Tm I

Longueur d'onde λ (Å)	Niveau (cm^{-1})	J	f_{JJ} relative	
			mesurée [3]	calculée
5 971,26	16 742	7/2	4,96	5,22
5 764,29	17 343	7/2	11,3	35,5
5 675,83	17 614	9/2	42,1	68,5
5 631,41	17 752	5/2	22,2	37,1
5 307,12	18 837	9/2	61,7	210,0
5 113,97	19 549	5/2	4,82	4,2
5 060,89	19 754	7/2	9,69	4,7
4 733,33	21 121	7/2	38,5	19,5
4 724,26	21 161	5/2	7,5	0,7
4 599,02	21 737	9/2	13,3	45,9
4 386,43	22 791	7/2	62,7	147,8
4 359,93	22 930	5/2	143	189
4 203,73	23 782	9/2	435	443,9
4 187,61	23 873	7/2	842	1 006
4 105,84	24 349	9/2	1 000	862
4 094,19	24 418	5/2	900	940
3 896,62	25 656	5/2	33,8	31,6
3 887,35	25 717	7/2	452	457
3 883,13	25 745	5/2	917	692
3 826,39	26 127	5/2	31,7	28
3 781,15	26 440	7/2	11,6	1,4
3 751,81	26 646	9/2	273	978
3 744,06	26 701	7/2	1 040	1 129
3 717,91	26 889	9/2	1 860	1 168
3 567,36	28 024	9/2	53	5,1
3 563,88	28 051	5/2	72,7	56,2
3 514,00	28 449	5/2	13,9	24,6
3 500,92	28 555	7/2	9,53	2,4
3 416,59	29 260	7/2	55	7,3
3 410,05	29 317	9/2	115	122
3 318,65	30 124	7/2	9,22	5,3
3 299,11	30 302	5/2	14,5	5,3
3 233,74	30 915	9/2	533	26,6
3 180,56	31 432	5/2	278	37,2
3 179,69	31 440	9/2	12,9	52,8
3 172,65	31 510	7/2	146	1,4
3 081,12	32 446	7/2	144	214
3 046,87	32 811	7/2	134	147
2 973,22	33 624	7/2	163	84
2 932,97	34 085	5/2	52,4	95
2 914,84	34 297	7/2	52,2	47

sibles au jeu de paramètres choisi bien que leur somme reste constante.

Dans la théorie de 1966, sur 68 niveaux expérimentaux, ces pourcentages étaient respectivement de 14 et 38 % (total 52 %) ce qui donnerait les forces d'oscillateur relatives 716 et 1 485 plus proches des valeurs expérimentales, alors qu'avec 80 niveaux ils sont devenus 20 et 30 %. L'accord théorie-expérience se dégrade au fur et à mesure que les niveaux

d'énergie sont plus élevés en raison de la négligence des interactions avec les configurations proches et par conséquent de la moins bonne qualité du couplage intermédiaire.

Si on élimine les petites valeurs des forces d'oscillateur relatives très sensibles aux petites fluctuations des fonctions propres et les valeurs discordantes des niveaux élevés, l'accord théorie-expérience est en moyenne de 30 %.

Pour confirmer ces prévisions théoriques, les durées de vie calculées des niveaux dont les grandeurs sont comprises entre 0,1 et 10×10^{-7} s sont comparées dans le tableau VIII aux valeurs mesurées par effet Hanle dans les expériences de croisement de niveaux réalisées par Handrich et Coll. [3].

TABLEAU VIII

Durée de vie des niveaux de Tm I

Niveau (cm^{-1})	J	τ (unité : 10^{-7} s)	
		Réf. [3]	Théorie
16 957	7/2	8,2 (8)	165
17 343	7/2		7,1
17 613	9/2	5,8 (5)	4,5
17 752	5/2	6,5 (6)	4,9
18 837	9/2	4,1 (4)	1,3
21 121	7/2	4,7 (5)	8,7
21 737	9/2		4,4
22 791	7/2	2,5 (2)	1
22 930	5/2	0,74 (7)	0,55
23 781	9/2	0,41 (4)	0,38
23 873	7/2	0,17 (2)	0,13
24 348	9/2	0,16 (2)	0,19
24 418	5/2	0,096 (10)	0,10
25 656	5/2		2,7
25 717	7/2		2,3
25 745	5/2		0,12
26 127	5/2		2,1
26 701	7/2		0,095
26 889	9/2	0,18 (2)	0,11

Les valeurs calculées sont relativement bonnes exception faite du niveau 16 957 7/2 pour lequel l'incertitude sur la durée de vie calculée est très grande car la force de raie avec le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ résulte d'une interférence presque totalement destructive entre les forces de raie des composantes en f^{13} sp et en f^{12} ds² du niveau. On peut aussi remarquer que les résultats expérimentaux de force d'oscillateur et durée de vie pour le niveau 26 889 9/2 sont contradictoires avec le calcul ; en effet pour expliquer la force relative d'oscillateur 1 860 mesurée par Komarovskii et Penkin, il faudrait que la force de raie calculée S_{JJ} soit deux fois plus grande, résultat qui diminuerait d'autant la durée de vie calculée déjà trop faible devant la valeur mesurée d'un facteur presque égal à 2.

V. Conclusion. — La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des forces d'oscillateur et des durées de vie dans le thulium justifie et encourage l'emploi d'une telle méthode de calcul pour prévoir ces grandeurs avec des incertitudes allant de 20 à 40 % dans les spectres complexes, à la condition qu'une sérieuse étude du couplage intermédiaire soit faite. Assurément, une méthode de calcul absolu des fonctions d'ondes radiales, comme celle du potentiel paramétrique développée par M. Klapisch [10] cohérente avec l'approximation du champ central et la théorie des perturbations, permettrait de chiffrer quantitativement les effets sur la force de raie des

différents ordres de perturbation comme l'ont fait Feneuille et Coll. dans le $Ne I$ [11]. Encore faudrait-il, que les dimensions du problème traité ici ne soient pas l'obstacle majeur à l'emploi de cette méthode.

VI. Remerciements. — Je tiens à remercier M. Fred d'Argonne National Laboratory pour m'avoir initié au programme de calcul HF SCF et facilité l'accès à la CDC 3600 d'Argonne, M. Wilson du Chelsea Collège, S. Feneuille et M. Klapisch du Laboratoire Aimé Cotton pour les conseils et discussions relatifs à cet article.

Annexe

$$\langle (4 f^{13}) J, (6 s^2)^1 S_0, J \parallel C^{(1)} \parallel (4 f^{13}) J_1, (6 s 6 p) S_2 L_2 J_2, J' \rangle = \delta(JJ_1) \delta(S_2 0) (-1)^{J+J'+1} \frac{[J']^{1/2}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \langle (4 f^{13}) J, (6 s^2)^1 S_0, J \parallel \sum_{i=1}^{13} C_i^{(1)} \parallel (4 f^{12}) S_1 L_1 J_1, (5 d) j'_2, J' \rangle = \\ = \sqrt{6} \sum_{j_2=5/2, 7/2} (-1)^{J_1+J+j_2+j'_2+1/2} [S_1, L_1, J_1, j'_2, J, J']^{1/2} [j_2] \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ j'_2 & J_1 & j_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_2 & 1 & j'_2 \\ 2 & \frac{1}{2} & 3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ L_1 & 3 & 3 \\ J_1 & j_2 & J \end{Bmatrix} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle ((4 f^{12}) S_1 L_1, 6 p) SLJ \parallel C^{(1)} \parallel ((4 f^{12}) S_2 L_2, 5 d) S' L' J' \rangle = \\ = \delta(S_1 S_2) \delta(L_1 L_2) \delta(SS') \sqrt{2} (-1)^{S+L+L'+L_1+J+1} [J, J', L, L']^{1/2} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & 1 & L' \\ 2 & L_1 & 1 \end{Bmatrix} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle (((4 f^{13})^2 F, 5 d) S_1 L, 6 s) SLJ \parallel C^{(1)} \parallel (((4 f^{13})^2 F, 6 s) S_2 3, 6 p) S' L' J' \rangle = \\ = \delta(SS') \sqrt{2} (-1)^{S_1+S_2+S+L+L'+J+1} [J, J', L, L', S_1, S_2]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & 1 & L' \\ 1 & 3 & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S & S_2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \end{Bmatrix}. \quad (4) \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] CAMUS (P.), *J. Physique*, 1966, **27**, 717.
- [2] KOMAROVSKII (V. A.) et PENKIN (N. P.), *Opt. Spectroscop.*, 1969, **26**, 483.
- [3] HANDRICH (E.), STEUDEL (A.), WALLENSTEIN (R.) et WALTHER (H.), *J. Physique*, 1969, **30**, C 1-18.
- [4] JUDD (B. R.), *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw Hill, 1963, New York.
- [5] BORDARIER (Y.) et CARLIER (A.), Programme Agenac de calcul de formules suivant l'algèbre de Racah, 1969, Orsay.
- [6] FROESE FISCHER (C.) et WILSON (M.), 1968, ANL Report, N° 7404.
- [7] CAMUS (P.), GUELACHVILI (G.) et VERGES (J.), *Spectrochim. Acta*, 1969, **24B**, 373.
- [8] CONDON (E. U.) et SHORTLEY (G. H.), *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- [9] STEUDEL (A.), WALLENSTEIN (R.) et WALTHER (H.), *Phys. Letters*, 1970, **31A**, 433.
- [10] STEUDEL (A.), WALLENSTEIN (R.) et WALTHER (H.), 1^{re} réunion annuelle du groupe européen de spectroscopie atomique, Orsay, 1969.
- [11] KLAPISCH (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1967, **265 B**, 914 ; Thèse de doctorat ès sciences, 1969, Orsay.
- [12] FENEUILLE (S.), KLAPISCH (M.), KOENIG (E.) et LIBERMAN (S.), *Physica*, 1970, sous presse.