

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, unité associée au C.N.R.S., de l'Université de Lille I.

Je remercie les membres du jury :

Monsieur Joël SCHAMPS, Professeur qui a accepté la présidence

Monsieur Pierre CARETTE, Maître de Conférences, qui m'a fait profiter de son expérience concernant les monoxydes de terres rares, qui a dirigé mon travail et qui m'a conseillé lors de la rédaction de ce mémoire

Messieurs J. DEMAISON, Maître de Recherches au C.N.R.S.

J.L. DESTOMBES, Chargé de Recherches au C.N.R.S.

et G. TAIEB, Professeur à l'Université de Rennes

qui ont accepté de juger ce travail.

Que soient également remerciés les membres du Laboratoire et en particulier Messieurs LEDEE, BLONDEAU, PLANCKAERT qui m'ont aidé et conseillé lors de l'utilisation du mini-ordinateur.

Enfin je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à l'excellent travail de dactylographie et de graphisme respectivement effectué par Mademoiselle WALASIAK et par Monsieur RAFFAUD, et pour le tirage à Messieurs FAUQUEMBERQUE et CAREY.

SOMMAIRE

=====

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - CARACTERISTIQUES DES MONOXYDES DE TERRES RARES - MODELE IONIQUE ET MODELE DE LIGAND

- 1.1 - Caractéristiques des monoxydes de terres rares (MOTR)
- 1.2 - Méthodes expérimentales
- 1.3 - Modèles ioniques et modèles de ligand pour les MOTR

CHAPITRE 2 - ELEMENTS DE MATRICE DU CHAMP DE LIGAND

- 2.1 - Forme du hamiltonien H_{CL}
- 2.2 - Couplages de l'ion libre et choix d'une base pour les calculs de ligand
- 2.3 - Calcul des intégrales angulaires ; formalisme des OTI
 - 2.3.1 - Intégrales $\langle n'l' \psi'_P | C_{(0)}^{(k)} | n l \psi_P \rangle$
 - 2.3.2 - Intégrales $\langle 4f^N \psi'_C | \sum_{i=1}^N C_{(0)}^{(k)} [i] | 4f^N \psi_C \rangle$
- 2.4 - Présentation des calculs sous forme d'arbres - Programmation FORTRAN
- 2.5 - Calcul des intégrales radiales $B^{(k)}(nl, n'l')$
 - 2.5.1 - Forme des fonctions radiales
 - 2.5.2 - Programmation du calcul des $B^{(k)}$

CHAPITRE 3 - CALCULS A PLUSIEURS CONFIGURATIONS

- 3.1 - Organisation générale des calculs
- 3.2 - MOTR dont le métal ne possède qu'un électron non apparié

- 3.2.1 - Valeur des coefficients radiaux de ligand
- 3.2.2 - Disposition des niveaux d'énergie calculés

- 3.2.2.1. - Calculs limités aux configurations (n-2)f, (n-1)d, ns, np

- 3.2.2.2. - Calculs incluant les orbitales de Rydberg

- 3.2.3 - Utilisation des fonctions d'onde attachées aux niveaux moléculaires calculés

- 3.2.3.1. - Ecart spin-orbite

- 3.2.3.2. - Paramètres de l'interaction ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$

- 3.2.3.3. - Fonctions d'onde SCF et fonctions d'onde de ligand

3.3 - Détermination du fondamental de EuO, YbO et SmO

- 3.3.1 - EuO

- 3.3.2 - YbO

- 3.3.3 - SmO

3.4 - Monoxyde de Gadolinium

- 3.4.1 - Calcul

- 3.4.2 - Expériences

CHAPITRE 4 - STRUCTURE DES COMPLEXES D'ETATS ISSUS DE $4f^{N-1}6s$

- 4.1 - Restriction du calcul aux niveaux de $4f^{N-1}6s$ issus du terme fondamental de $4f^{N-1}$

- 4.2 - Calculs pour la série des lanthanides

- 4.3 - Utilisation de la structure hyperfine, exemple de l'oxyde d'Holmium

- 4.4 - Calculs et expériences pour SmO

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'étude des spectres visibles des composés diatomiques des terres rares a longtemps été retardée par sa complexité. La situation s'est débloquée pour CeO et PrO, les deux premières molécules de la série des monoxydes, par la conjugaison d'un nombre important d'études de spectroscopie classique à haute résolution et de spectroscopie laser, qui ont permis la construction du diagramme des niveaux de basse énergie. Un modèle de ligand rend parfaitement compte de la structure de ces niveaux pour les deux molécules ; l'extension aux autres monoxydes de terres rares a commencé avec SmO.

L'interprétation, à l'aide de diagrammes qualitatifs basés sur un modèle de ligand, des spectres de fluorescence obtenus s'est avérée difficile. Il est donc apparu nécessaire de construire les programmes d'un calcul applicable à l'ensemble de la série des monoxydes, pour guider les expériences de spectroscopie laser et leur interprétation. Le modèle appliqué à CeO et PrO avait à la fois un aspect qualitatif expliquant les retournements des positions des configurations et un aspect quantitatif indiquant avec précision (à quelques dizaines de cm^{-1} près) les positions des niveaux du complexe fondamental, c'est-à-dire des niveaux de retombée de fluorescence entre 0 et 5000 cm^{-1} environ.

Les programmes présentés ici se rapportent à ces deux aspects :

Tout d'abord on cherche jusqu'à quel point un calcul de ligand peut rendre compte des positions des niveaux excités, c'est-à-dire à définir les limites d'utilisation du modèle ; il s'agit alors de calculs à plusieurs configurations ;

Ensuite on calcule pour la série des monoxydes la structure du fondamental par un calcul analogue à celui qui avait été mené pour CeO et PrO, et on peut alors limiter les calculs à une seule configuration.

CHAPITRE 1

CARACTERISTIQUES DES MONOXYDES DE TERRES RARES -
MODELE IONIQUE ET MODELE DE LIGAND

1.1 - Caractéristiques des spectres de monoxydes de terres rares (MOTR)

Les terres rares sont formées par le groupe des lanthanides (Z = 57 à 71) auquel on adjoint souvent le Scandium (Z = 21) et l'Yttrium (Z = 39) qui se trouvent au-dessus du Lanthane (Z = 57) dans la classification périodique des éléments (voir tableau 1).

Par la suite on désignera par TR les lanthanides, et MOTR leurs monoxydes ; un atome lanthanide quelconque sera noté Ln.

Les oxydes de Scandium et d'Yttrium, dont les diagrammes d'énergie sont bien connus [11] n'interviendront que pour tester le modèle du champ de ligand (voir chapitre 3).

Les lanthanides sont caractérisés par une couche 4f ouverte, mis à part le Lutetium (Z = 71 et état fondamental [Xe] 4f¹⁴5d6s²) dont l'appartenance au groupe des lanthanides peut de ce fait être contestée [1], mais que l'on a choisi ici de conserver parmi les TR car LuO, comme ScO et YO peut servir de test au modèle de champ de ligand.

Il est commode de repérer chacun des lanthanides par un nombre N qui indique le nombre d'électrons hors des couches fermées dans les configurations de plus basse énergie ; ici :

$$N = Z - 56$$

Les configurations de Ln seront : [Xe] 4f^N6s² , [Xe] 4f^{N-1}5d6s².....

celles de Ln²⁺ : [Xe] 4f^N , [Xe] 4f^{N-1}6s , [Xe] 4f^{N-1}5d.....

Z Élément	A	Abondance isotopique/ Période pour isotopes radioactifs	Masses atomique	Spin nucléaire	Moment magnétique nucléaire (en magnétons nucléaires)
21 Scandium Sc	43	100	(44,956) 44,9559	7/2	4,73
39 Yttrium Y	89	100	(88,906) 88,906	1/2	-0,14
37 Lanthane La	139 138	99,91 0,09	(138,91) 138,906 137,907	7/2 3	2,76 3,68
38 Cérium Ce	140 142 138 136	88,5 11,1 0,2 0,2	(140,12) 139,905 141,909 137,906 135,907	0 0 0 0	0 0 0 0
59 Praséodyme Pr	141	100	(140,908) 140,908	5/2	3,9
60 Néodyme Nd	142 144 146 143 143 148 150	27,1 23,8 17,3 12,1 8,3 3,7 3,6	(144,2) 141,907 143,910 143,913 142,910 144,912 147,916 149,921	3 0 0 7/2 7/2 0 0	0 0 0 -1,1 -0,7 0 0
61 Prométhium "	145 147	Σ 18 a β 2,5 a	144,912 146,915		
62 Samarium Sm	152 154 147 149 148 150 146	26,8 22,9 14,9/a 10 ¹¹ a 13,8 11,2 7,4 3,0	(150,4) 151,919 153,922 146,915 148,917 147,915 149,917 143,912	0 0 7/2 7/2 0 0 0	0 0 -0,1 -0,6 0 0 0
63 Europium Eu	153 151	32,1 47,9	(151,96) 152,921 150,920	5/2 5/2	1,6 3/6
64 Gadolinium Gd	158 160 156 157 155 154 152	25 22 20,5 15,3 15 2,2 0,2	(157,25) 157,926 159,927 153,922 156,924 154,923 153,921 151,920	0 0 0 3/2 3/2 0 0	0 0 0 -0,4 -0,3 0 0
65 Terbium Tb	159	100	(158,925) 158,925	3/2	1,5
66 Dysprosium Dy	164 162 163 161 158 156	28,2 25,5 25,00 18,9 0,39 0,03	(162,50) 163,929 161,926 162,928 160,927 157,924 155,924	0 0 5/2 5/2 0 0	0 0 0,3 0,4 0 0
67 Holmium Ho	165	100	(164,930) 164,930	7/2	3,3
68 Erbium Er	166 168 167 170 164 162	33,4 27,1 22,9 14,9 1,6 0,14	(167,26) 165,930 167,932 166,932 169,935 163,929 161,939	0 0 7/2 0 0 0	0 0 0,5 0 0 0
69 Thulium Tm	169		(168,934) 168,934	1/2	-0,2
70 Ytterbium Yb	174 172 173 171 176 170 168	32 22 16 14,5 12,5 3 0,1	(173,04) 173,939 171,937 172,939 170,936 175,943 169,935 167,934	0 0 5/2 1/2 0 0 0	0 0 -0,7 0,5 0 0 0
71 Lutécium Lu	175 176	97,4 2,5/8 25.10 ⁸ a	(174,97) 174,941 175,943	7/2	2,0

Tableau 1 - Propriétés des atomes des TR [7]

Avant de rappeler les caractères des spectres de MOTR, il est utile de noter ceux des atomes et des ions lanthanides.

Un article de Z.R. GOLDSCHMIDT [2] expose les raisons de la complexité des spectres des T.R. :

- L'énergie mise en jeu par les électrons 4f, 5d, 6s, et même 6p dans les lanthanides est à peu près la même, et les configurations qui en découlent se retrouvent très proches : GOLDSCHMIDT parle de "compétition entre configurations" et dresse suivant le degré d'ionisation les tableaux qualitatifs sur les positions des configurations ;

- Les interactions, habituellement traitées comme des perturbations au modèle du champ central (interaction électrostatique entre électrons, interactions spin-orbite...) sont très fortes et couplent même des configurations distinctes : GOLDSCHMIDT parle de "compétition entre interactions" et indique les modes de couplage les plus appropriés pour les diverses configurations ;

- La couche ouverte $4f^N$ ou $4f^{N-1}$ amène des valeurs élevées des moments angulaires orbitaux et de spin, et par suite la taille des matrices associées à une configuration peut être énorme. Par exemple, on peut énumérer le nombre de termes issus d'une configuration $4f^6$ (ou $4f^8$) :

46 singulets de 1S à 1Q (nombre quantique orbital : 12)
56 triplets de 3P à 3O (nombre quantique orbital : 11)
16 quintuplets de 5S à 5L (nombre quantique orbital : 8)
1 septet 7F

c'est-à-dire, dans une base $|4f^6(SC,LC)JC\rangle$, 295 états d'énergies distinctes.

Les méthodes de calcul développées pour analyser les spectres des TR sont présentées en détail par B.G. WYBOURNE [3]. Elles sont basées sur le formalisme des Opérateurs Tensoriels Irreductibles (OTI) [4], à la mise en place duquel l'étude des couches f ouvertes par RACAH a d'ailleurs contribué [5].

Tableau 2 - Résultats expérimentaux disponibles sur les monoxydes de terres rares

Oxyde	Recensement des têtes de bandes *	Nature du fondamental	Valeur de ω_p argon, néon	Valeurs extrêmes de ω'' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de B'' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de ω' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de B' en cm^{-1}
LaO	[9]	[11] ${}^2\Sigma$		812.7 [11]	.353 [11]	730 / 790 une valeur à 858 [11]	.341 / .352 [11]
CeO	[9]	[14] Ensemble de 16 états avec $0 \leq \Omega \leq 4$	808 [12] 820 [12]	$\Delta G_{1/2}$ [14] 820.7 / 824.7	.343 / .377 [14]	$\Delta G_{1/2}$ [14] 732 - 795	.341 / .361 [14]
PrO	[9]	[15] Ensemble observé de 11 états avec $3.5 \leq \Omega \leq 5.5$	818 [12] 817 [12] 812 [12]	$\Delta G_{1/2}$ [15] 826.1 / 833.7	.356 / .362 [15]	$\Delta G_{1/2}$ [16] 733.5 / 788	.341 / .361 [16]
NdO	[9]		809 [12] 823 [12] 815 [12]	[59] 831. / 848.8	.361 / .366 [17]	[59] .722 / 826	.322 / .356 [17]
SmO	[9]		808 [12] 819 [12]				
EuO	[10]		668 [13]				
GdO	[9]	[18] [19] [20] ${}^9\Sigma$ ou ${}^7\Sigma$	813 [12] 824 [12]	[21] 829 - 915	.359 / .365 [20]	[21] 750 / 922	.346 / .354 [20]

* Seule est indiquée la compilation la plus récente, à partir de laquelle on peut remonter aux études originales.

Les données relatives aux niveaux d'énergie expérimentaux des lanthanides, ainsi qu'à la nature des états correspondant à ces niveaux, ont été rassemblées en 1978 par W.C. MARTIN, R. ZALUBAS et L. HAGAN [6].

Si l'on s'intéresse maintenant aux composés diatomiques des lanthanides, la complexité des spectres est encore augmentée : le tableau 2 résume les informations expérimentales disponibles sur les MOTR. Si au moins un recensement des principales têtes de bandes existe pour chaque monoxyde, un classement presque complet de ces bandes n'a été effectué que pour LaO, CeO, PrO (couche 4f presque vide). Même pour LuO (couche 4f fermée), des problèmes d'interprétation subsistent alors que 3 systèmes seulement ont été étudiés (voir chapitre 3). Le nombre assez important d'études sur GdO peut être relié à un spectre du métal Gd moins complexe que celui des autres lanthanides : les configurations de basse énergie du Gadolinium présentent un coeur $(4f)^7 [^8S]$ pour les configurations $4f^{N-1}n\ell$, et seul le terme 7F de $4f^8$ est observé. Dans les autres cas, le caractère limité (TbO, SmO, NdO, DyO, YbO) ou même l'absence totale (EuO, ErO, TmO) de résultats s'explique par les caractéristiques des niveaux électroniques.

- La composition des moments angulaires amène, comme pour les spectres atomiques, une augmentation rapide du nombre de niveaux en fonction de N, lorsque le nombre des électrons de coeur varie de 1 à 6 ou de 13 à 8. Par exemple, en utilisant un modèle purement ionique $Sm^{2+}O^{2-}$ et en se limitant aux niveaux issus de $Sm^{2+}(4f^56s)O^{2-}(^1S)$, on obtient environ deux mille niveaux. De plus ces niveaux ne peuvent en général être caractérisés que par la projection Ω du moment électronique angulaire total, en raison de l'intensité du couplage spin-orbite, et les règles de sélection du cas c, moins fortes que celles du cas a ou b, puisque certains nombres quantiques ne sont plus utilisables, autorisent un grand nombre de transitions ;

- Par ailleurs, on voit sur le tableau 2 que les constantes moléculaires des MOTR sont très semblables : par exemple, pour PrO, les constantes de vibration des onze niveaux d'énergie inférieure à 6000 cm^{-1} ne varient que de .45% autour de la valeur 830 cm^{-1} . L'écart moyen entre constantes de vibration des niveaux inférieurs et supérieurs des transitions visibles est de 8%. La variation des constantes de

Tableau 2 (suite) - Résultats expérimentaux disponibles sur les monoxydes de terres rares

Oxyde	Recensement des têtes de bandes *	Nature du fondamental	Valeur de ω_f argon, néon	Valeurs extrêmes de ω'' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de B'' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de ω' en cm^{-1}	Valeurs extrêmes de B' en cm^{-1}
TbO	[9]		824 ¹²	[23] 835.2 / 855.2	[22] .350 / .356	[23] 738.3 / 796.2 une valeur à 833.3 une autre à 832.4	[22] .345 / .357
DyO	[9]		829 ¹² 826 ¹²	[22] .357 et .359	[22] .357 et .359		[22] .349 et .357
HoO	[9]		829 ¹² 826 ¹² 823 ¹²	[25] 841 / 841.4	[25] [22] .350 / .357	[25] .787	[22] .345 / .357
ErO	[9]		829 ¹² 826 ¹²				
TmO	[9]		832 ¹² 826 ¹²				
YbO	[9]	¹ F		[24] 699 ± 5	[24] .352	[24] 547 ± 20 et 585 ± 20	[24] .292 et .295
LuO	[9]	² F	827 ¹² 836 ¹² 825 ¹² 821 ¹² 811 ¹²	[11] 842	[11] .358	[11] 770 et 800	[11] .344 et .353

* Seule est indiquée la compilation la plus récente, à partir de laquelle on peut remonter aux études originales.

rotation est elle aussi très faible puisque toutes les transitions connues ne font intervenir que des distances interatomiques $R_e = 1.8 \text{ \AA}$ à 0.1 \AA près. Cette similitude des constantes peut s'expliquer par la structure électronique du métal, si les niveaux électroniques de la molécule ne diffèrent que par l'organisation des N électrons hors des couches fermées du métal, électrons qui ne jouent qu'un rôle secondaire dans la liaison métal-oxygène, alors, le potentiel d'interaction métal-oxygène attaché à chacun de ces niveaux est peu différent. Quoiqu'il en soit, cette similitude a des conséquences sur l'aspect des spectres :

- transitions $\Delta v = 0$ souvent privilégiées
- séquences courtes et se chevauchant
- écarts importants entre têtes de bandes et origines des bandes.

• Enfin, les spectres les moins étudiés jusqu'à présent présentent souvent des dédoublements isotopiques et une structure hyperfine magnétique importante : le tableau 1 montre que sur les dix TR restant après élimination du La, Ce, Pr, Lu, trois seulement sont monoisotopiques (Tb, Ho, Tm), une est composée de deux isotopes en proportions presque égales (EuO) et les six autres comptent au moins quatre isotopes en proportions comparables.

1.2 - Méthodes expérimentales

Il s'agit ici de passer en revue les différentes méthodes qui ont mené aux résultats du tableau 2. L'accent est mis sur les méthodes de spectroscopie laser, qui sont actuellement utilisées au laboratoire, et grâce auxquelles les résultats expérimentaux présentés aux chapitres 3 et 4 ont été obtenus :

• La spectroscopie classique (arc ou flamme) à faible résolution n'a pas permis de dépasser le recensement des têtes de bandes les plus intenses ;

• Les études de spectroscopie classique à haute résolution (four de King, cathode creuse) ont conduit à la détermination des cons-

tantes moléculaires pour LaO, LuO, CeO, PrO, et à un moindre degré pour GdO, mais les résultats obtenus sur les autres oxydes sont plus limités ;

- Les études de spectroscopie infrarouge en matrice inerte (Argon et Néon) à 3°K ont mené aux constantes de vibration fondamentales de tous les MOTR, à l'exception de YbO. Les résultats des mêmes études en spectroscopie visible (recensement des têtes de bandes) sont beaucoup plus difficiles à interpréter et à relier au recensement des têtes de bandes pour la molécule libre, en raison de décalages de fréquence introduits par la matrice ;

- Les techniques de spectroscopie laser sont de deux types :

- spectroscopie de fluorescence : le spectre de fluorescence induit par un rayonnement laser de longueur d'onde fixe est analysé par un monochromateur. L'utilisation d'un laser pulsé complique les problèmes de détection, en raison de la faible durée des impulsions laser (de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes). Par contre elle peut permettre de simplifier le spectre obtenu en modifiant le délai entre l'émission laser et la porte de détection du spectre de fluorescence, et par là même de sélectionner les fluorescences en fonction des durées de vie des états peuplés par la fréquence laser, au cas où le sont plusieurs états de durées de vies différentes. Plus simplement, en balayant continûment une plage de délai entre émission laser et détection de la fluorescence, on obtient la courbe de décroissance de la fluorescence. Par la spectroscopie de fluorescence on obtient les positions relatives des niveaux de basse énergie. Elle a ainsi été utilisée pour CeO [14] et PrO [15] .

- spectroscopie d'excitation : un laser accordable monomode balaie une région du spectre (en général limitée à une dizaine de cm^{-1} car il est difficile de conserver en balayage un réglage monomode du laser). On détecte la variation d'intensité de l'ensemble de la fluorescence produite, et le spectre d'excitation est alors équivalent à un spectre classique à haute résolution. Mais on peut, par un monochromateur utilisé avec des fentes assez larges, ne détecter que l'intensité de fluorescence émise sur une plage de fréquences plus réduite, sélectionnant

ainsi parmi les transitions excitées par le rayonnement laser uniquement celles qui contribuent à la fluorescence dans la plage des fréquences détectées et ainsi éliminant les recouvrements de bandes qui rendent les études de spectroscopie classique quasiment inopérantes. La spectroscopie d'excitation est une méthode très précise d'études rotationnelles, ou de structure hyperfine [15][25]. La puissance de cette technique est entièrement dépendante de la finesse de la raie d'excitation, et les lasers continus lui sont donc beaucoup mieux adaptés que les lasers pulsés.

Qu'il s'agisse de fluorescence ou d'excitation, les dispositifs expérimentaux doivent être très stables au cours du temps ; en effet, la détection des intensités comme fonction des fréquences se fait par un balayage dans le temps du monochromateur en fluorescence, par un balayage dans le temps de la fréquence laser en excitation. On doit donc s'assurer :

- de la stabilité en intensité du rayonnement laser, qu'il soit fixe ou non ;
- de la stabilité en fréquence du laser, s'il est fixe ;
- de la stabilité d'émission de la source de MOTR.

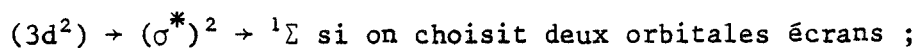
Ce dernier point est le plus difficile à réaliser. La source est un four de Broïda dont l'isolation a été améliorée [15] pour qu'il puisse atteindre des températures de 2500°K, les T.R. étant très réfractaires [8]. Aux faibles pressions (entre 5 et 10 Torr) auxquelles le four est utilisé, on peut produire une vapeur métallique, en utilisant le four dans les limites de ses possibilités. Cependant, lorsque les monoxydes sont produits par oxydation de la vapeur métallique par un courant de gaz oxydant, on observe souvent une flamme de chimie luminescence [27], qui peut gêner la détection des faibles fluorescences, surtout si on utilise un laser continu. Une seconde méthode consiste à produire le monoxyde par vaporisation d'un oxyde solide (Ln_2O_3 en général), mais la température à atteindre est très importante et les rapports monoxyde LnO /métal Ln ne sont pas toujours élevés [28]. Cette seconde solution réduit cependant la chimie luminescence due aux réactions $\text{Ln} + \text{O} \rightarrow \text{LnO}^*$. Problème supplémentaire aux températures élevées, métaux

et sesquioxides réagissent avec les creusets de carbone, qu'ils percent assez rapidement par formation de carbures.

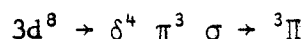
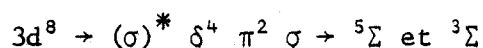
1.3 - Modèles ioniques et modèles de ligand pour les MOTR

JORGENSEN [29] propose en 1964 un modèle qualitatif pour déterminer le fondamental des molécules MX dont l'atome métallique M contient une couche ouverte ; il détaille surtout le cas des couches 3d. Son modèle est ionique : $M^{2+}X^{2-}$ ou M^+X^- suivant la nature de X. Soulignant que pour les métaux de transition (atomes neutres), les configurations $3d^{q-2}4s^2$, $3d^{q-1}4s$ sont plus basses que les configurations $3d^q$, JORGENSEN suppose que pour les composés diatomiques, la stabilité de la molécule est augmentée par la présence d'orbitales σ^* écran parmi les électrons qui seraient issus des orbitales 3d de l'ion métallique. Le besoin d'orbitales σ^* peut diminuer ou disparaître lorsqu'on parcourt l'ensemble des métaux de transition, parce que la couche 3d devient plus stable au fur et à mesure qu'elle se complète.

Pour les électrons d de l'ion métallique restant, une fois choisies les orbitales σ^* écrans, les énergies suivent l'inégalité $E(\delta) < E(\pi) < E(\sigma)$ conformément à l'action du ligand X^- ou X^{2-} . Par exemple, pour TiO, JORGENSEN part d'un modèle $Ti^{2+}(3d^2)O^{2-}$ et les fondamentaux possibles sont :



L'expérience a confirmé que le fondamental de TiO était un triplet ${}^3\Delta$ et qu'un singulet ${}^1\Delta$ se trouvait 3500 cm^{-1} environ au-dessus du fondamental. Pour NiO, à partir de $Ni^{2+}(3d^8)O^{2-}$, JORGENSEN n'envisage que deux possibilités, une orbitale écran ou aucune, puisque la couche 3d est presque remplie



Un calcul SCF [30] récent montre que le fondamental de NiO est un état

$^3\Sigma^-$ (ce fondamental n'a pas encore été analysé expérimentalement). Les prédictions du modèle de JORGENSEN avec une seule orbitale écran σ^* sont correctes pour tous les oxydes des métaux à couche 3d incomplètes dont le fondamental a été déterminé*, à l'exception de FeO, pour lequel le modèle $\text{Fe}^{2+}(3d^5\sigma^*)O^{2-}$ prévoit un fondamental $^7\Sigma$ alors que le fondamental est un $^5\Delta$, qui pourrait correspondre au modèle sans orbitale écran $\text{Fe}^{2+}(3d^6)O^{2-}$. Toutefois pour CuO, si le modèle conduit bien à un fondamental $^2\Pi$, à partir de $\text{Cu}^{2+}(3d^8\sigma^*)O^{2-}(^1S_0)$ un calcul SCF [31] montre que la structure du fondamental est plus proche de $\text{Cu}^+(3d^{10})O^-(2p^5)$.

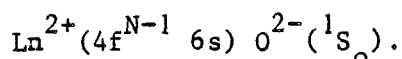
Le modèle ionique de JORGENSEN est repris par CARSON, LUDENA et MOSER pour un calcul SCF consacré à la détermination de l'état fondamental de ScO [32]. Le niveau fondamental analysé auparavant expérimentalement comme un quadruplet $^4\Sigma$ ne peut être d'après les calculs SCF qu'un doublet $^2\Sigma$. CARSON et al. assimilent le niveau fondamental calculé à un système $\text{Sc}^{2+}(4s^2S_{1/2})O^{2-}(^1S_0)$ et expliquent l'aspect quadruplet de ce niveau par un dédoublement hyperfin magnétique du doublet $^2\Sigma$, en prenant appui sur la forte constante hyperfine magnétique de $\text{Sc}^{2+}(4s)$. Ils proposent par ailleurs d'étendre leur analyse à YO (fondamental $^2\Sigma$ assimilable à $[\text{Y}^{2+}(5s^1S_{1/2})O^{2-}(^1S_0)]$) et à LaO (fondamental $^2\Sigma$ assimilable à $[\text{La}^{2+}(6s^2S_{1/2})O^{2-}(^1S_0)]$). Pour ces trois molécules, ces prédictions sont exactes et rendent compte de la structure hyperfine magnétique des niveaux fondamentaux.

Dans un article consacré à la liaison moléculaire et discutant les modèles de champ de cristal et de champ de ligand, T.M. DUNN [33] choisit les molécules diatomiques et en particulier les monoxydes comme modèle idéal d'application d'un modèle de ligand (puisqu'il ne met en jeu qu'un seul ligand). DUNN souligne qu'un modèle purement ionique, ne supposant aucune interaction entre les orbitales du ligand et celles du métal, est irréaliste, et montre par exemple que les orbitales moléculaires associées à l'état excité $^2\Pi$ de BO doivent comprendre une contribution de l'orbitale $p\pi$ de l'oxygène (contradictoire avec un modèle $\text{B}^{2+}(2p^2p)O^{2-}(^1S_0)$). Toutefois DUNN indique que le modèle ionique peut être utile non seulement pour déterminer le fondamental, mais aussi pour les états excités ; pour ScO, les deux transitions $\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ à 20645 cm^{-1} et $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ à 16457 cm^{-1} sont les analogues d'une transition

* Seuls les fondamentaux de NiO, ZrO et CoO n'ont pas été analysés expérimentalement.

atomique $4p(^2P) \rightarrow 4s(^1S)$, indiquant une contribution $4p\pi$ à $^2\Pi$ et $4p\sigma$ à $^2\Sigma$. Une des objections possibles au modèle $Sc^{2+}(4s^2s_{1/2})O^{2-}(^1S_0)$ pour ScO est que la configuration $4s$ n'est pas la configuration fondamentale de Sc^{2+} . Sans utiliser les orbitales écrans de JORGENSEN, DUNN se rapporte aux séries iso-électroniques. Pour Sc^{2+} (19 électrons) les deux éléments les plus proches sont Ca^+ et K, et si le fondamental de Sc^{2+} est $(3d^2D)$ le fondamental de Ca^+ et K est $(4s^2S)$. De même si l'écart $(4p^2P)-(4s^2S)$ est de 36613 cm^{-1} pour Sc^{2+} , il n'est que de 25300 cm^{-1} pour Ca^+ et de 13000 cm^{-1} pour K. Ainsi pour DUNN, le modèle de ligand est un modèle qualitatif utile pour déchiffrer les spectres des monoxydes, mais son irréalisme empêche d'en tirer des résultats quantitatifs.

La complexité des spectres de CeO et de PrO et l'analogie pressentie entre leur fondamental et celui de LaO à partir des constantes moléculaires a amené DULICK [15] à supposer que le complexe fondamental de ces molécules provenait d'un système :



Lorsque N est différent de 1, la configuration $4f^{N-1}6s$ donnant des états autres que $^2S_{1/2}$, DULICK propose d'utiliser un modèle de champ de cristal, considérant O^{2-} comme une charge ponctuelle perturbant l'ion métallique : la matrice d'un hamiltonien $H = H_{el} + H_{SO} + H_{CL}$ est construite pour tous les états des configurations $4f6s(Ce^{2+})$ et $4f^26s(Pr^{2+})$. H_{SO} représente le hamiltonien d'interaction spin-orbite des électrons $4f$, paramétré par ζ_{4f} [3]. H_{el} représente l'interaction électrostatique entre les électrons $4f$ et l'électron $6s$, paramétrée par $G_3(4f,6s)$, ainsi que, dans le cas de $4f^26s$, l'interaction électrostatique entre électrons $4f$, paramétrée par $E_1(4f,4f)$, $E_2(4f,4f)$, $E_3(4f,4f)$ [3]. H_{CL} représente l'action du ligand sur les niveaux de la configuration et est paramétré par $B^{(2)}(4f,4f)$, $B^{(4)}(4f,4f)$, $B^{(6)}(4f,4f)$, dont la signification est donnée dans le chapitre suivant.

Tous ces paramètres, qui proviennent des intégrales radiales présentes dans les éléments de matrice, ont été calculés par un programme d'ajustage non linéaire, pour que le diagramme théorique de niveaux d'énergie reproduise au mieux le diagramme des niveaux calculés.

Pour CeO, onze des seize niveaux observés sont ajustés avec une erreur moyenne de 37 cm^{-1} , en utilisant 5 paramètres radiaux variables (ζ_{4f} , G_3 , $B^{(2)}$, $B^{(4)}$, $B^{(6)}$). Pour PrO, les onze niveaux observés sont ajustés avec une erreur moyenne de 70 cm^{-1} en faisant varier trois paramètres radiaux (G_3 , $B^{(2)}$, $B^{(4)}$). De plus le modèle de ligand donne une explication quantitative au fait que la configuration fondamentale de $\text{Ln}^{2+} \text{O}^{2-}$ est en général $\text{Ln}^{2+}(4f^{N-1}6s)\text{O}^{2-}({}^1\text{S}_0)$ et non pas $\text{Ln}^{2+}(4f^N)\text{O}^{2-}({}^1\text{S}_0)$. En comparant l'effet de H_{CL} sur un électron 4f, 5d, ou 6s, DULICK met en évidence le poids prépondérant des coefficients sphériques $B^{(0)}(nl, nl)$ qui déterminent le renversement des configurations dont la position est indiquée au tableau 3 en raison de l'inégalité :

$$B^{(0)}(4f, 4f) > B^{(0)}(5d, 5d) > B^{(0)}(6s, 6s)$$

Une estimation de ces coefficients pour CeO confirme son hypothèse. Les bases des calculs de ligand appliquées aux molécules diatomiques sont alors résumées par FIELD [34]. A cause de sa faible extension radiale, l'orbitale 4f est peu modifiée par le passage de l'atome à la molécule comme elle est peu modifiée par un changement du degré d'ionisation de l'atome.

Les constantes moléculaires et en particulier les $\Delta G_{1/2}$ des fondamentaux sont une clef pour la connaissance de la structure électronique des monoxydes des métaux à couches incomplètes, car elles indiquent le nombre d'orbitales occupées 4f ou 5d centrées sur le métal. Lorsqu'une orbitale σ^* est présente, ce qu'indique une valeur de $\Delta G_{1/2}$ d'environ 830 cm^{-1} , elle provient d'un mélange d'une orbitale métallique $\text{Ln}^{2+}6s\sigma$ avec une orbitale $\text{O}^{2-}2p\sigma$, mélange que l'on peut noter :

$$|\sigma^* \rangle = N_* \{ -\epsilon |\text{Ln}^{2+}6s \rangle + |\text{O}^{2-}2p\sigma \rangle \}$$

où N_* est une constante de normalisation.

L'affaiblissement du paramètre d'interaction $G_3(4f, 6s)$ à $G_3(4f, \sigma^*)$ entre l'ion Ln^{2+} et le monoxyde LnO permet d'estimer le caractère $|\text{Ln}^{2+}6s \rangle$ de $|\sigma^* \rangle$, c'est-à-dire ϵ . Ce caractère peut aussi être évalué par l'affaiblissement du terme de contact hyperfin a_{6s} ; effectivement les deux calculs effectués par DULICK [15] pour PrO donnent des valeurs

Tableau 3 - Position des configurations dans les TR doublement ionisées.

	3d	4s	4p	4d	5s	5p
Sc III*	0	25 537	62 151	112 281	114 864	128 303

	4d	5s	5p	6s	5d	4f
Y III*	0	7 031	42 002	86 279	88 063	101 090

* Position moyenne des configurations.

	$(4f)^N$	$(4f)^{N-1}3d$	$(4f)^{N-1}5s$	$(4f)^{N-1}5p$	$(4f)^{N-1}7s$	$(4f)^{N-1}5d$	$(4f)^{N-2}(5d)^2$	$(4f)^{N-2}3d6s$
La III** N = 1	7 195	0	13 591	42 013	82 347	82 381		
Ca III** N = 2	0	3 277	19 226	48 267	89 596	89 350	40 440	63 335
Pr III** N = 3	0	12 847	28 399	58 158	100 322	100 430	60 520	84 135
Nd III** N = 4	0	15 262	30 500 ± 2 000	61 000 ± 2 000	103 500 ± 3 000	?	72 000 ± 5 000	36 000 ± 5 000
Sm III** N = 6	0	26 283	36 000 ± 2 000	67 500 ± 2 000	112 000 ± 3 000	?	83 000 ± 5 000	106 000 ± 5 000
Eu III** N = 7	0	33 856	46 096	78 981	123 000 ± 3 000	?	102 000 ± 6 000	125 000 ± 7 000
Gd III** N = 8	2 381	0	9 195	43 020	87 754	?	78 000 ± 7 000	99 000 ± 5 000
Tb III** N = 9	0	8 972	17 676	52 039	98 000 ± 3 000	?	51 000 ± 9 000	71 000 ± 5 000
Dy III** N = 10	0	17 500 ± 2 000	25 000 ± 2 000	60 000 ± 2 000	106 000 ± 3 000	?	71 000 ± 9 000	91 000 ± 5 000
H _o III** N = 11	0	18 039	21 824	57 498	104 000 ± 3 000	?	79 000 ± 8 000	96 000 ± 5 000
Er III** N = 12	0	16 976	19 316	55 547	103 000 ± 3 000	?	79 000 ± 2 500	96 000 ± 3 000
Tm III** N = 13	0	22 897	25 303	62 064	110 000 ± 3 000	?	85 000 ± 9 000	100 000 ± 5 000
Yb III** N = 14	0	33 385	34 656	72 140	120 247	125 810	103 000 ± 3 000	114 000 ± 2 000
Lu III** N = 15		5 708	0	38 401	86 581	92 321	83 000 ± 5 000	92 000 ± 2 000

** Niveau le plus bas observé pour une configuration [6] ou niveau estimé (dans ce cas une estimation d'erreur est donnée) [26].

de ϵ^2 très proches, respectivement 0,51 et 0,45. FIELD termine en suggérant que les états excités de CeO et PrO pourraient être interprétés à partir de la configuration $4f^{N-1}6p$ du métal.

Le modèle du ligand s'est ensuite développé dans deux directions : d'une part RICE et coll. [35] ont effectué des calculs à plusieurs configurations sur les halogénures de calcium à partir d'un modèle électrostatique ponctuel Ca^+X^- ; les calculs sur Ca^+ sont simplifiés par le fait qu'il ne possède qu'un électron hors des couches complètes. D'autre part, de nombreux résultats expérimentaux, principalement obtenus en spectroscopie de fluorescence et d'excitation laser, confirment les prédictions du modèle sur les complexes fondamentaux des MOTR : constante de vibration de 699 cm^{-1} pour YbO [24] indiquant l'absence d'orbitale σ^* pour le fondamental, fondamental $\Omega = 0$ pour SmO [36] et $\Omega = 8$ pour DyO [36], fondamental $\Omega = 8.5$ pour HoO [25].

CHAPITRE 2

ELEMENTS DE MATRICE DU CHAMP DE LIGAND

2.1 - Forme du hamiltonien H_{CL}

La molécule LnO est assimilée à l'ion Ln^{2+} perturbé par une charge ponctuelle négative $-z_\ell e$ fixée à la distance R_e du noyau Ln. Les électrons de Ln^{2+} sont repérés dans un référentiel centré sur le noyau Ln, l'axe $z'z$ coïncidant avec l'axe de symétrie de la molécule. Le hamiltonien de ligand, H_{CL} est une somme de hamiltoniens mono-électroniques $h_{CL}^{(i)}$, agissant sur un électron i . Les sommes de hamiltoniens mono-électroniques, souvent notés $F = \sum f(i)$ [37] présentent les propriétés suivantes :

- elles commutent avec tout opérateur de permutation des électrons ;

- leurs éléments de matrice ne sont non nuls qu'à l'intérieur d'une même configuration ou entre deux configurations ne différant que par un seul sous-ensemble mono-électronique.

Le hamiltonien $h_{CL}^{(i)} = z_\ell \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r'_i}$ où r'_i est la distance entre le ligand et le $i^{\text{ème}}$ électron, se développe en distinguant les deux cas $r_i > R_e$ et $r_i < R_e$ figurés en (1-a) et (1-b).

Figure 1-a

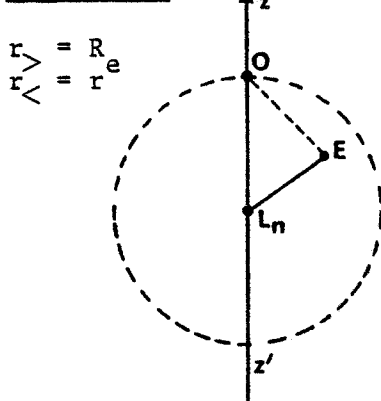
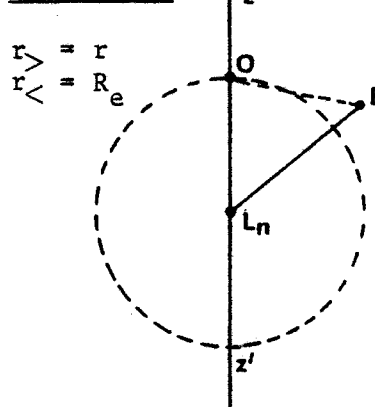


Figure 1-b



Notations

LnO = R_e
LnE = r
OE = r'
Ln = noyau métallique
O = charge ponctuelle $-z_\ell e$
$r_>$ = Max (R_e, r)
$r_<$ = Min (R_e, r)

La formule de Pythagore dans le triangle LnOE donne :

$$r' = \{ r^2 + R_e^2 - 2r R_e \cos\theta \}^{1/2}.$$

En utilisant la fonction génératrice des polynomes de Legendre,

$$T(u,t) = [1 - 2tu + t^2]^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} P^{(k)}(u) \cdot t^k$$

on obtient :

$$h_{CL}^{(i)} = z_{\ell} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_i^{<}}{r_i^{>}} \right)^k \mathbf{C}_{(o)}^{(k)}(i), \text{ où l'on a pris la}$$

notation $\mathbf{C}_{(o)}^{(k)}(i)$, composante zéro du tenseur irréductible $\mathbf{C}^{(k)}$, pour le polynome de Legendre $P^{(k)}(\cos\theta_i)$. D'où :

$$H_{CL} = z_{\ell} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_i^{<}}{r_i^{>}} \right)^k \mathbf{C}_{(o)}^{(k)}(i) \quad (1)$$

La sommation d'indice i dans (1) se fait sur les N électrons hors des couches complètes des configurations $4f^N$ ou $4f^{N-1}n\ell$ de l'ion libre.

H_{CL} apparaît comme une somme de produits par des opérateurs radiaux d'opérateurs tensoriels $\mathbf{C}^{(k)}(i)$ agissant sur les parties angulaires. Ces opérateurs radiaux diffèrent suivant que r_i est ou non inférieur à R_e . Le calcul des intégrales radiales sera développé au paragraphe 2.5.

2.2 - Couplages de l'ion libre et choix d'une base pour les calculs de ligand

Les couplages des configurations fondamentales des lanthanides sont étudiés précisément dans [2], [3] et [6]. Si on se limite aux configurations $4f^N$, $4f^{N-1}5d$ et $4f^{N-1}6s$ et $4f^{N-1}6p$ on voit apparaître pour les spectres des ions libres Ln III trois types de couplages :

$$| 4f^N \gamma \text{ SC LC JT MJT } > \quad (2-a)$$

$$| 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC JC ; n\ell JP ; JT MJT } > \quad (2-b)$$

$$| 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC ; n\ell ; ST LT JT MJT } > \quad (2-c)$$

Dans les expressions 2, γ représente l'ensemble des nombres quantiques permettant de distinguer les termes identiques, et issus de l'application de la théorie des groupes. Partout où il n'est pas nécessaire, ce symbole sera omis dans la suite pour alléger l'écriture.

Toutes les configurations $4f^N$ sont étudiées dans le couplage (2-a). Elles sont très proches d'un couplage RUSSEL-SAUNDERS pour N faible, car les paramètres électrostatiques $E^{(k)}(4f,4f)$ qui séparent la configuration en termes (SC,LC) sont beaucoup plus importants que le paramètre spin-orbite $\zeta(4f)$ qui couple SC et LC, ne laissant subsister comme véritable "bon nombre quantique" que JT. Le couplage des configurations $4f^N$ s'éloigne d'un pur couplage RUSSEL-SAUNDERS quand N augmente, car $\zeta(4f)$ croît plus vite que les $E^{(k)}(4f,4f)$ avec N. Cependant, la base (2-a) reste valide, surtout pour le terme fondamental donné par la règle de Hund.

Pour les configurations $4f^{N-1}6s$, aux paramètres $E^{(k)}(4f,4f)$ et $\zeta(4f)$ s'ajoute un paramètre d'interaction électrostatique $G_3(4f,6s)$. Comme $G_3(4f,6s)$ est petit devant $E^{(k)}(4f,4f)$ et $\zeta(4f)$, la configuration est définie par le couplage de $|6s ; JP = 1/2\rangle$ au coeur parent $|4f^{N-1} ; \text{SC LC JC}\rangle$, la base étant la base (2-b). Toutefois pour certaines configurations (par exemple lorsque la couche 4f est à moitié remplie), l'interaction spin-orbite de coeur est très faible ou nulle et la base (2-c) est alors mieux adaptée (c'est le cas pour Gd III par exemple, pour un coeur $|4f^7 ; ^8S\rangle$).

Les configurations $4f^{N-1}5d$ évoluent lorsque N augmente, du couplage (SC,1/2)ST, (LC,2)LT, donc du type (2-c), à un couplage (SC,LC)JC, (1/2,2)JP, du type (2-b). Cette évolution est liée aux inégalités suivantes :

N faible : interaction électrostatique du coeur (4f,4f) \gg interaction électrostatique (4f,5d) \gtrsim interaction spin-orbite (4f) \approx interaction spin-orbite (5d)

N proche de 14 : interaction électrostatique du coeur (4f,4f) \gg interaction spin-orbite (4f) \gtrsim interaction électrostatique (4f,5d) \approx interaction spin-orbite (5d).

Les bases des expressions 2 ne sont pas adaptées aux calculs de ligand. Il est pratique de passer par une base où les couches distinctes, auxquelles correspondent des fonctions radiales distinctes, sont séparées. Pour les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}n\ell$, on peut noter ces bases $|4f^N \psi_C \rangle$ et $|4f^{N-1} \psi_C \rangle \otimes |n\ell \psi_P \rangle$. Le passage des bases des expressions (2) à ces bases utilise les coefficients d'addition vectorielle dont le développement en fonction des symboles n-J peut être trouvé dans [4, 38, 39]. On a effectué les choix suivants :

Lorsque les configurations $4f^N$, $4f^{N-1}5d$ et $4f^{N-1}6s$ obéissent toutes trois à un couplage de RUSSEL-SAUNDERS, comme par exemple pour La III ou Gd III, on ne prend pas en compte l'interaction spin-orbite avant les calculs de ligand. On part donc d'une base modifiée obtenue à partir de (2-a) et (2-c) :

$$| 4f^N \text{ SC LC MST MLT } \rangle \quad (2-d)$$

$$| 4f^{N-1} \text{ SC LC ; } n\ell \text{ ; ST LT MST MLT } \rangle \quad (2-e)$$

Les niveaux moléculaires obtenus correspondent alors au cas a de Hund puisque le spin total de la molécule vaut ST (dans l'hypothèse d'un ion O^{2-} dans l'état 1S_0).

Lorsque l'on veut passer d'un couplage JC-JP à un couplage ST-LT ou inversement, on utilise les coefficients de quadruple recouplage $\langle (SC \text{ LC})JC \text{ ; } (SP \text{ LP})JP \text{ ; } JT | (SC \text{ SP})ST \text{ ; } (LC \text{ LP})LT \text{ ; } JT \rangle$, qui se développent en fonction des symboles 9-J (voir [4]) et dont on abrège la notation en $\langle JC \text{ JP } | \text{ ST LT } \rangle^{[JT]}$. Le développement est alors du type :

$$| 4f^{N-1} \text{ SC LC ; } n\ell \text{ ; ST LT MJT } \rangle = \sum_{\substack{JC \\ JP}} \langle JC \text{ JP } | \text{ ST LT } \rangle^{[JT]} \\ | 4f^{N-1} \text{ SC LC JC ; } n\ell \text{ JP ; JT MJT } \rangle$$

(2-f)

Avec ces choix les éléments de matrice des configurations $4f^N$ sont directement du type $\langle 4f^N \psi'_C | H_{CL} | 4f^N \psi_C \rangle$:

$\langle 4f^N \text{ SC' LC' MST' MLT' } H_{CL} 4f^N \text{ SC LC MST MLT} \rangle$	(3-a)
$\langle 4f^N \text{ SC' LC' JT' MJT' } H_{CL} 4f^N \text{ SC LC JT MJT} \rangle$	(3-b)

Pour les développements suivants, on tiendra par avance compte de ce que H_{CL} n'agit pas sur les spins, et de ce que, admettant l'axe z'z comme axe de symétrie, il conserve les projections MJ des moments angulaires \vec{J} considérés. On abrégera les notations des coefficients de couplage vectoriel, notant par exemple $\langle m_1 m_2 | j m \rangle$ pour $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$. Lorsque H_{CL} agira sur des couches distinctes, on séparera les opérateurs h_{CL} , notant par exemple :

$\begin{aligned} & \langle n' \ell' \psi'_P \otimes \langle 4f^{N-1} \psi'_C H_{CL}^{(N)} 4f^{N-1} \psi_C \rangle \otimes n \ell \psi_P \rangle \\ & = \langle n' \ell' \psi'_P h_{CL} n \ell \psi_P \rangle \cdot \langle 4f^{N-1} \psi'_C 4f^{N-1} \psi_C \rangle \\ & + \langle n' \ell' \psi'_P n \ell \psi_P \rangle \cdot \langle 4f^{N-1} \psi'_C H_{CL}^{(N-1)} 4f^{N-1} \psi_C \rangle \end{aligned}$	(4)
--	-----

Pour les configurations $4f^{N-1} n \ell$, on obtient :

$\begin{aligned} & \langle 4f^{N-1} \text{ SC' LC' ; } n' \ell' \text{ ; ST' LT' MST' MLT' } H_{CL} 4f^{N-1} \text{ SC LC ; } n \ell \text{ ; ST LT MST MLT} \rangle \\ & = \delta(\text{ST, ST'}) \cdot \delta(\text{SC, SC'}) \cdot \delta(\text{MST, MST'}) \cdot \delta(\text{MLT, MLT'}) \cdot \sum_{\substack{\text{MLC} \\ \text{MLP}}} \langle \text{MLC MLP} \text{LT' MLT} \rangle \cdot \\ & \langle \text{MLC MLP} \text{LT MLT} \rangle \cdot \{ \langle n' \ell' \psi'_P h_{CL} n \ell \psi_P \rangle \delta(\psi_C, \psi'_C) + \langle 4f^{N-1} \psi'_C H_{CL} 4f^{N-1} \psi_C \rangle \\ & \delta(n, n') \cdot \delta(\ell, \ell') \cdot \delta(\psi_P, \psi'_P) \} \end{aligned}$ <p>avec $\psi_C \equiv \text{SC LC MSC MLC}$, $\psi_P \equiv \text{MSP MLP}$.</p>
--

(3-c)

$$\begin{aligned}
 & \langle 4f^{N-1} \text{ SC' LC' JC' ; n'l' JP' ; JT' MJT' } | H_{\text{CL}} | 4f^{N-1} \text{ SC LC JC ; n\ell JP ; JT MJT} \rangle \\
 & = \delta(\text{SC, SC'}) \cdot \delta(\text{MJT, MJT'}) \cdot \sum_{\substack{\text{MJC} \\ \text{MJP}}} \langle \text{MJC MJP} | \text{JT' MJT} \rangle \cdot \langle \text{MJC MJP} | \text{JT MJT} \rangle \cdot \\
 & \{ \langle n'l' \psi_p' | h_{\text{CL}} | n\ell \psi_p \rangle \delta(\psi_c, \psi_c') + \langle 4f^{N-1} \psi_c' | H_{\text{CL}} | 4f^{N-1} \psi_c \rangle \delta(n, n') \cdot \\
 & \delta(\ell, \ell') \cdot \delta(\psi_p, \psi_p') \} \\
 & \text{avec } \psi_c \equiv \text{SC LC JC MJC}, \psi_p \equiv \text{JP MJP}
 \end{aligned}$$

(3-d)

Restent à développer les éléments de matrice entre configurations $4f^N$ et configurations $4f^{N-1}n\ell$. On doit utiliser les coefficients de parenté fractionnée. Cette technique mise au point par RACAH est présentée dans les références [3] [4] et [40]. Les notations $\langle \Omega, \omega' | \Omega' \rangle$ employées ci-dessous sont empruntées à [40]. Il s'agit de relier un état $|\Omega' \rangle$ antisymétrisé d'une configuration $4f^N$ au produit d'un état antisymétrisé $|\Omega \rangle$ de la configuration $4f^{N-1}$ par un état mono-électronique $|\omega' \rangle$ d'un électron $4f$:

$$|\Omega' \rangle = \sum_{\Omega, \omega'} \langle \Omega, \omega' | \Omega' \rangle |\Omega \rangle \otimes |\omega' \rangle \tag{5-a}$$

Le cas le plus simple est le suivant :

$$\begin{aligned}
 & \text{si } \Omega'_1 \equiv 4f^N \gamma' \text{ SC' LC' MSC' MLC'} \\
 & \text{et } \Omega_1 \equiv 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC MSC MLC} ; \omega'_1 \equiv 4f \text{ SP' LP' MSP' MLP'} \\
 & \text{alors } \langle \Omega_1 \omega'_1 | \Omega'_1 \rangle = \langle \text{MSC MSP' } | \text{SC' MSC'} \rangle \cdot \langle \text{MLC MLP' } | \text{LC' MLC'} \rangle \cdot \\
 & \quad \langle 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC} | \rangle \langle 4f^N \gamma' \text{ SC' LC'} \rangle
 \end{aligned}$$

(5-b)

On peut ramener le cas $\Omega'_2 = 4f^N \gamma' \text{ SC' LC' JC' MJC'}$, $\Omega_2 = 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC JC}$, $\omega'_2 = 4f \text{ SP' LP' JP'}$, au cas précédent en utilisant les coefficients

d'addition vectorielle pour passer de $|\Omega'_2\rangle$ à $|\Omega'_1\rangle$, puis les coefficients $\langle \Omega_1 \omega'_1 | \Omega'_1 \rangle$ pour passer de $|\Omega'_1\rangle$ à $|\Omega_1\rangle \otimes |\omega'_1\rangle$ puis l'addition vectorielle pour passer de $|\Omega_1\rangle \otimes |\omega'_1\rangle$ à $[|\Omega_2\rangle \otimes |\omega'_2\rangle]^{(JC')}$ puisque JC' est défini pour $|\Omega'_e\rangle$:

$$|\Omega'_2\rangle = \sum_{\substack{MSC' \\ MLC'}} \langle MSC' MLC' | JC' MJC' \rangle |\Omega'_1\rangle$$

$$|\Omega'_1\rangle = \sum_{\substack{SC LCMSC MLC \\ SP' LP' MSP' \\ MLP'}} \langle \Omega_1 \omega'_1 | \Omega'_1 \rangle |\Omega_1\rangle \otimes |\omega'_1\rangle$$

$$|\Omega_1 \omega'_1\rangle = \sum_{\substack{JC \\ JP'}} \langle JC MJC | MSC MLC \rangle \langle JP' MJP' | MSP' MLP' \rangle \\ \langle MCJ MJP' | JC' MJC' \rangle \cdot [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega'_2\rangle]^{(JC')}$$

En rassemblant ces trois équations, on peut distinguer les indices de sommation qui se rapportent aux projections M_J de celles qui se rapportent aux carrés des modules $(\vec{J})^2$. Apparaît la somme des produits de six coefficients d'addition vectorielle, qui correspond au coefficient de quadruple recouplage :

$$\langle [SC SP'] SC' [LC LP'] LC' | [SC LC] JC [SP' LP'] JP' \rangle^{(JC')}$$

$$\text{si } |\Omega'_2\rangle = |4f^N \gamma' SC' LC' JC' MJC' \rangle$$

$$\text{et } [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega'_2\rangle]^{(JC')} = |4f^{N-1} \gamma SC LC JC ; 4f SP' LP' JP' ; JC' MJC' \rangle$$

alors

$$\langle \Omega'_2 \omega'_2 | \Omega'_2 \rangle = \langle SC' LC' | JC JP' \rangle^{(JC')} \cdot \langle 4f^{N-1} \gamma SC LC | 4f^N \gamma' SC' LC' \rangle$$

(5-c)

Les équations (5-b) et (5-c) permettent de développer :

$$\begin{aligned}
 & \langle 4f^N \text{ SC}' \text{ LC}' \text{ MST}' \text{ MLT}' | H_{\text{CL}} | 4f^{N-1} \text{ SC LC} ; n\ell ; \text{ ST LT MST MLT} \rangle \\
 & = \delta(\text{MST}', \text{MST}) \cdot \delta(\text{SC}', \text{ST}) \cdot \sqrt{N} \cdot \sum_{\substack{\text{MLC} \\ \text{MLP}}} \langle \text{LC LP}' \text{ MLC MLP} | \text{LT MLT} \rangle \\
 & \langle \text{LC LP}' \text{ MLC MLP} | \text{LC}' \text{ MLT} \rangle \cdot \langle 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC} | \rangle 4f^N \gamma' \text{ SC}' \text{ LC}' \rangle \cdot \\
 & \langle 4f \text{ MSP MLP} | h_{\text{CL}} | n\ell \text{ MSP MLP} \rangle
 \end{aligned}$$

(3-e)

$$\begin{aligned}
 & \langle 4f^N \text{ SC}' \text{ LC}' \text{ JT}' \text{ MJT}' | H_{\text{CL}} | 4f^{N-1} \text{ SC LC JC} ; n\ell \text{ JP}; \text{JT MJT} \rangle \\
 & = \delta(\text{MJT}', \text{MJT}) \cdot \langle 4f^{N-1} \gamma \text{ SC LC} | \rangle 4f^N \gamma' \text{ SC}' \text{ LC}' \rangle \cdot \sqrt{N} \cdot \\
 & \sum_{\substack{7/2 \\ \text{JP}'=5/2}} \langle \text{SC}' \text{ LC}' | \text{JC JP}' \rangle^{(\text{JT}')} \cdot \sum_{\substack{\text{MJC} \\ \text{MJP}}} \langle \text{MJC MJP} | \text{JT}' \text{ MJT} \rangle \\
 & \langle \text{MJC MJP} | \text{JT MJT} \rangle \langle 4f \text{ JP}' \text{ MJP} | h_{\text{CL}} | n\ell \text{ JP MJP} \rangle
 \end{aligned}$$

(3-f)

Les équations (3) ne laissent plus apparaître que deux types d'éléments de matrice : $\langle 4f^N \psi'_C | H_{\text{CL}} | 4f^N \psi_C \rangle$ et $\langle n'\ell' \psi'_P | h_{\text{CL}} | n\ell \psi_P \rangle$.

$$\begin{aligned}
 & \langle n'\ell' \psi'_P | h_{\text{CL}} | n\ell \psi_P \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \langle n'\ell' \psi'_P | \frac{z \ell e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left[\frac{r <}{r >} \right]^k | n\ell \psi_P \rangle \right. \\
 & \left. \langle n'\ell' \psi'_P | C_{(o)}^{(k)} | n\ell \psi_P \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

(6-a)

Pour développer $\langle 4f^N \psi'_C | H_{\text{CL}} | 4f^N \psi_C \rangle$ on tient compte de ce que tous les électrons 4f ont même fonction radiale :

$$\langle 4f^N \psi'_C | H_{CL} | 4f^N \psi_C \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \langle 4f | \frac{z_{\ell} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \rangle \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^k | 4f \rangle \cdot \right.$$

$$\left. \langle 4f \psi'_C | \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_{(o)}^{(k)} [i] | 4f^N \psi_C \rangle \right.$$

(6-b)

Les coefficients radiaux des équations (6-a) et (6-b) sont notés $B^{(k)}(n'\ell', n\ell)^*$

$$B^{(k)}(n'\ell', n\ell) = z_{\ell} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R_e^{k+1}} \int_0^{R_e} r^{k+2} R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}^*(r) \cdot dr + \right.$$

$$\left. R_e^k \int_{R_e}^{\infty} \frac{R_{n\ell}(r) \cdot R_{n'\ell'}^*(r)}{r^{k-1}} dr \right\}$$

(6-c)

Si on laisse de côté le problème de la valeur des coefficients radiaux, le calcul des éléments de matrice de H_{CL} est maintenant ramené à celui des deux expressions :

$$\langle n'\ell' \psi'_P | \mathbf{C}_{(o)}^{(k)} | n\ell \psi_P \rangle \text{ et } \langle 4f^N \psi'_C | \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_{(o)}^{(k)} [i] | 4f^N \psi_C \rangle.$$

2.3 - Calcul des intégrales angulaires ; formalisme des OTI

Les éléments de matrice de $\mathbf{C}_{(o)}^{(k)}$ et $\sum_{i=1}^N \mathbf{C}_{(o)}^{(k)} [i]$ sont obtenus par application du théorème de WIGNER-ECKART sur les éléments de matrice des composantes d'un opérateur tensoriel irréductible. Une présentation complète de ces formules est donnée dans [38] ou de manière plus rapide dans une annexe du MESSIAH [39].

* La notation complète serait $B_{(o)}^{(k)}$, puisqu'on associe un coefficient $B_{(q)}^{(k)}$ à la composante $\mathbf{C}_{(q)}^{(k)}$ du tenseur. Comme pour les calculs à un seul ligand n'intervient que la composante $q = 0$, on a sous-entendu l'indice (o).

2.3.1. - Intégrales $\langle n'l' \psi_p' | C_{(0)}^{(k)} | n \ell \psi_p \rangle$

Deux couplages sont possibles : celui de (3-c) et (3-e) :

$\psi_p \equiv (\text{MSP})\text{MLP}$ et celui de (3-d) et (3-f) : $\psi_p \equiv \text{JP MJP}$. On obtient :

$$\langle n'l' \text{MSP}' \text{MLP}' | C_{(0)}^{(k)} | n\ell \text{MSP} \text{MLP} \rangle = \delta(\text{MSP}, \text{MSP}') \delta(\text{MLP}, \text{MLP}') \cdot (-1)^{\ell' - \text{MLP}}$$

$$\begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ -\text{MLP} & 0 & \text{MLP} \end{pmatrix} \cdot \langle n'l' || C^{(k)} || n\ell \rangle$$

(7-a)

$$\langle n'l' \text{JP}' \text{MJP}' | C_{(0)}^{(k)} | n\ell \text{JP} \text{MJP} \rangle = \delta(\text{MJP}, \text{MJP}') \cdot (-1)^{\text{JP}' - \text{MJP}}$$

$$\begin{pmatrix} \text{JP}' & k & \text{JP} \\ -\text{MJP} & 0 & \text{MJP} \end{pmatrix} \cdot \langle n\ell \text{JP}' || C^{(k)} || n\ell \text{JP} \rangle$$

(7-b)

$$\langle n'l' \text{JP}' || C^{(k)} || n\ell \text{JP} \rangle = (-1)^{1/2 + \ell + \text{JP}' + k} \sqrt{(2\text{JP} + 1)(2\text{JP}' + 1)}$$

$$\begin{Bmatrix} \ell' & \text{JP}' & 1/2 \\ \text{JP} & \ell & k \end{Bmatrix} \cdot \langle n'l' || C^{(k)} || n\ell \rangle$$

(7-c)

$$\langle n'l' || C^{(k)} || n\ell \rangle = (-1)^{\ell'} \sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(8-a)

L'équation (8-a) limite les valeurs de k donnant des contributions non nulles :

$$\ell' - \ell \leq k \leq \ell' + \ell \quad \text{et} \quad k + \ell + \ell' \text{ pair}$$

(8-b)

2.3.2. - Intégrales $\langle 4f^N \psi_C' \mid \sum_{i=1}^N C_{(o)}^{(k)} [i] \mid 4f^N \psi_C \rangle$

On note $\mathbf{T}_{(o)}^{(k)} = \sum_{i=1}^N C_{(o)}^{(k)} [i]$, $\mathbf{T}_{(o)}^{(k)}$ est la composante zéro d'un tenseur irréductible agissant sur la partie orbitale du système des N électrons équivalents 4f. Deux couplages sont apparus :

- celui de (3-a) et (3-c) : $\psi_C \equiv SC LC MSC MLC$
- celui de (3-b) et (3-d) : $\psi_C \equiv SC LC JC MJC$

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SC' LC' MSC' MLC' \mid \mathbf{T}_{(o)}^{(k)} \mid 4f^N SC LC MSC MLC \rangle \\ &= \delta(SC, SC') \delta(MSC, MSC') \cdot (-1)^{LC' - MLC'} \cdot \begin{pmatrix} LC' & k & LC \\ -MLC' & 0 & MLC \end{pmatrix} \\ & \langle 4f^N SC' LC' \parallel \mathbf{T}^{(k)} \parallel 4f^N SC LC \rangle \end{aligned}$$

(9-a)

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SC' LC' JC' MJC' \mid \mathbf{T}_{(o)}^{(k)} \mid 4f^N SC LC JC MJC \rangle \\ &= \delta(SC', SC) \delta(MJC', MJC) \cdot (-1)^{JC' - MJC} \cdot \begin{pmatrix} JC' & k & JC \\ -MJC & 0 & MJC \end{pmatrix} \\ & \langle 4f^N SC' LC' JC' \parallel \mathbf{T}^{(k)} \parallel 4f^N SC LC JC \rangle \end{aligned}$$

(9-b)

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SC' LC' JC' \parallel \mathbf{T}^{(k)} \parallel 4f^N SC LC JC \rangle = (-1)^{SC+LC+JC'+k} \cdot \\ & \sqrt{(2JC+1)(2JC'+1)} \begin{Bmatrix} LC' & JC' & SC \\ & JC & LC & k \end{Bmatrix} \cdot \langle 4f^N SC' LC' \parallel \mathbf{T}^{(k)} \parallel 4f^N SC LC \rangle \end{aligned}$$

(9-c)

Pour calculer les éléments de matrice réduits de $\mathbf{T}^{(k)} = \sum_{i=1}^N C_{(o)}^{(k)} [i]$,

on utilise le tenseur irréductible unitaire $U^{(k)} = \sum_{i=1}^N u^{(k)}(i)$, où $u^{(k)}(i)$ vérifie simplement :

$$\langle n'l' || u^{(k)} || nl \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'}$$

Le coefficient de proportionnalité entre les éléments de matrice réduits de $T^{(k)}$ et ceux de $U^{(k)}$ sera donc simplement $\langle 4f || C^{(k)} || 4f \rangle$

$$\langle 4f^N SC' LC' || T^{(k)} || 4f^N SC LC \rangle = \langle 4f || C^{(k)} || 4f \rangle .$$

$$\langle 4f^N SC' LC' || U^{(k)} || 4f^N SC LC \rangle$$

(10)

Les éléments de matrice réduits de $U^{(k)}$ ont été calculés et tabulés par NIELSON et KOSTER [43] .

2.4 - Présentation des calculs sous forme d'arbres -

Programmation FORTRAN

Les équations (3), (6), (7), (8), (9) et (10) permettent le calcul de tout élément de matrice de H_{CL} à partir des bases définies par les expressions (2). L'articulation des calculs est figurée par l'arbre 1. Les arguments d'appel de la fonction FORTRAN issue de l'arbre 1 sont limités à I, J, MT :

I et J représentent des numéros d'états de l'ion libre, auxquels sont associés un certain nombre de nombres quantiques, SC(I), SC(J)... Tous ces nombres non spécifiés en argument sont placés dans une zone mémoire commune au programme maître et à EMLIG, par une instruction COMMON.

MT représente la projection du moment angulaire total \vec{J}_t si la base de l'ion libre est du type (2-a) ou (2-b), la projection du moment orbital \vec{L}_t si la base de l'ion libre est du type (2-d) ou (2-c).

Ces deux cas sont différenciés par un indicateur IND TYP placé dans la même zone commune que les données sur l'ion libre :

IND TYP = 0 - base du type (2-d)(2-e), (couplage ST-LT)

IND TYP = 1 - base du type (2-a)(2-b), (couplage JC-JP)

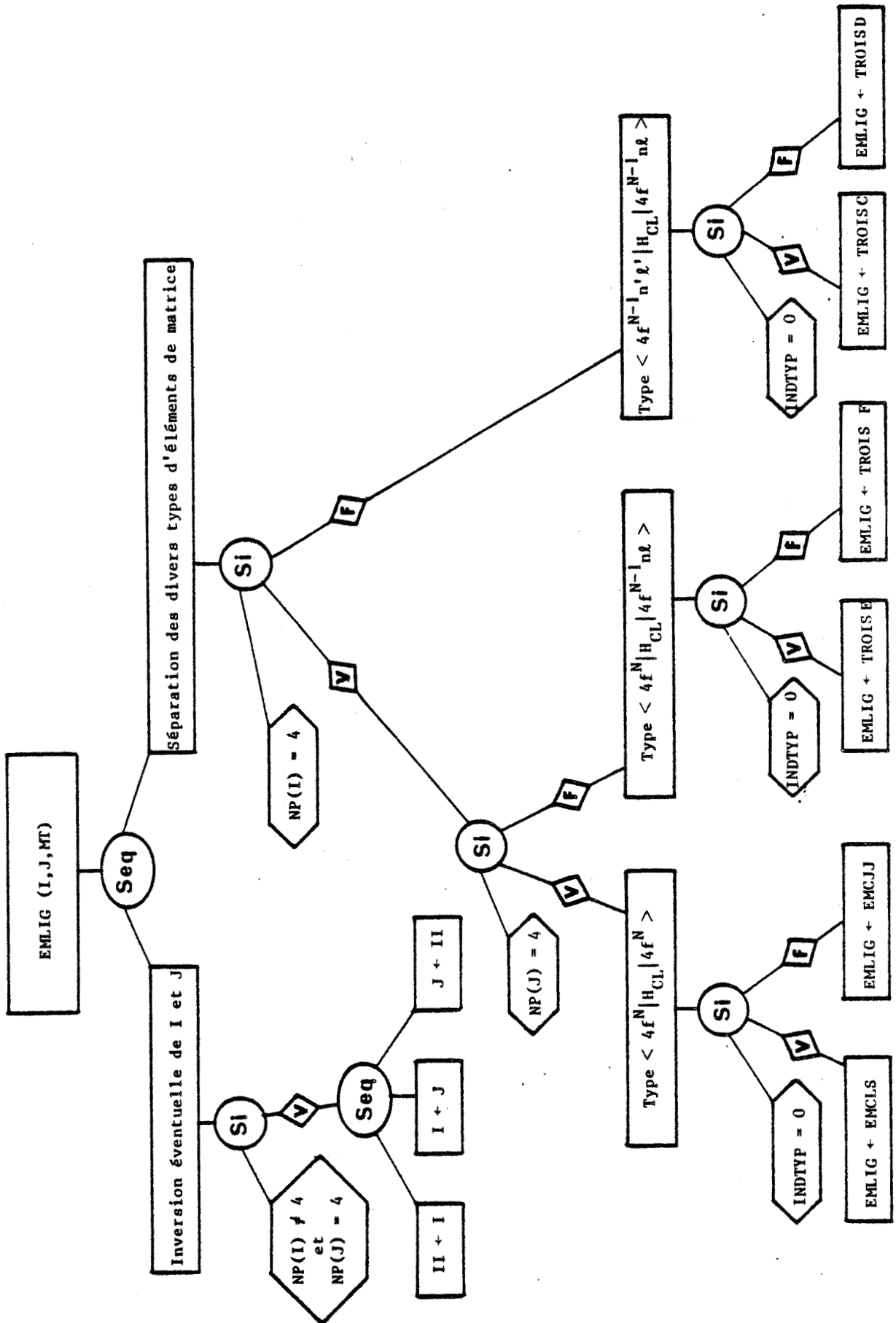
Comme à chacun de ces deux types sont associées trois catégories d'éléments de matrice $\langle 4f^N | H_{CL} | 4f^N \rangle$, $\langle 4f^N | H_{CL} | 4f^{N-1} n\ell \rangle$ et $\langle 4f^{N-1} n'\ell' | H_{CL} | 4f^{N-1} n\ell \rangle$ on obtient les six calculs distincts envisagés dans les équations (3-a) à (3-f). Ces équations utilisent des éléments de matrice $\langle n'\ell' \psi'_P | h_{CL} | n\ell \psi_P \rangle$ et $\langle (4f)^N \psi'_C | H_{CL} | (4f)^N \psi_C \rangle$ qui se répartissent en quatre catégories à chacune desquelles on associe une fonction FORTRAN.

Nom de la fonction	Type de l'élément de matrice	Couplage	Equations utilisées
EMCLS	$\langle (4f)^N \psi'_C H_{CL} (4f)^N \psi_C \rangle$	MSC MLC	(6-b)(9-a)(10)(8-a)
EMCJJ	$\langle (4f)^N \psi'_C H_{CL} (4f)^N \psi_C \rangle$	JC MJC	(6-b)(9-b)(9-c)(10)(8-a)
EMPLS	$\langle n'\ell' \psi'_P h_{CL} n\ell \psi_P \rangle$	MSP MLP	(6-a)(7-a)(8-a)
EMPJJ	$\langle n'\ell' \psi'_P h_{CL} n\ell \psi_P \rangle$	JP MJP	(6-a)(7-b)(7-c)(8-a)

Pour la définition des fonctions ci-dessus on a supposé que le calcul des intégrales radiales, par l'équation (6-c), avait été effectué au préalable et que les coefficients radiaux nécessaires étaient placés avant l'appel des fonctions dans des zones communes au programme principal et aux fonctions concernées.

Comme les équations (3-a) et (3-b) coïncident avec les fonctions EMCLS et EMCJJ, les calculs impliqués par l'arbre 1 sont entièrement réalisés par la définition des quatre fonctions, TROIS C, TROIS D, TROIS E, TROIS F coïncidant avec les formules de même nom. Les huit fonctions ci-dessus font elles-mêmes appel à des fonctions

Arbre 1 - EMLIG - ELEMENT DE MATRICE DE LIGAND



angulaires : Symboles 3J, 6J, 9J, coefficients de parenté fractionnée, éléments de matrice réduits de $U^{(k)}$ et $C^{(k)}$.

Les symboles nJ sont calculés suivant les formules données par l'annexe du MESSIAH [39]. Les valeurs obtenues pour les symboles 3J et 6J ont été comparées aux valeurs des tables de ROLENBERG et al. [41]. Tous les essais ont montré que les valeurs des fonctions sont exactes dans la limite des chiffres significatifs du calculateur (6 chiffres en simple précision).

Les coefficients réduits $\langle n\ell || C^{(k)} || n'\ell' \rangle$ ont été calculés d'après (8-a). Les valeurs sont conformes aux tables que l'on peut trouver dans le TAS [37]. Les formules de calcul des coefficients de parenté fractionnée et des coefficients réduits $\langle (4f)^N \psi_C' || U^{(k)} || (4f)^N \psi_C \rangle$ sont des formules de récurrence en fonction de N [40, 4, 42]. Les fonctions U et CPF ne reposent pas sur ces formules et ne sont que des affectations suivant les arguments des valeurs tabulées par NIELSON et KOSTER [43].

2.5 - Calcul des intégrales radiales $B^{(k)}(n\ell, n'\ell')$

Les coefficients radiaux $B^{(k)}(n'\ell', n\ell)$ sont définis par l'équation (6-c). Ils jouent pour H_{CL} le même rôle que $\zeta_{n\ell}$ pour le hamiltonien spin-orbite, ou $F(n'\ell', n\ell)$ et $G(n'\ell', n\ell)$ pour le hamiltonien d'interaction électrostatique entre électrons. Toutefois la notation $B^{(k)}(n'\ell', n\ell)$ n'indique pas comme pour les paramètres électrostatiques, une interaction entre deux sous-systèmes ($n'\ell'$) et ($n\ell$) distincts du système global à N électrons, mais un couplage entre deux états du système global.

L'usage en spectroscopie atomique plutôt que de calculer les coefficients radiaux alors qu'on ne connaît pas les fonctions radiales exactes, est de les utiliser comme paramètres d'ajustage minimisant l'écart entre modèle et expérience.

Cette méthode a été utilisée par DULICK [15] lors de son calcul sur les niveaux issus des configurations 4f6s de Ce^{2+} et 4f²6s de Pr^{2+} (voir chapitre 1). Elle nécessite la connaissance préalable d'un nombre de niveaux moléculaires expérimentaux très supérieurs au nombre de paramètres à ajuster et n'est pas pour l'instant adaptée aux MOTR autres

que CeO et PrO.

On a donc adopté un calcul des coefficients radiaux à partir de formes analytiques des fonctions d'onde. Les inconvénients du calcul de ce type de coefficients ont déjà été soulignés [3, 44]. Tout d'abord même si on admet que les fonctions radiales de l'ion libre sont parfaitement connues, le calcul des coefficients $B^{(k)}$ fait jouer complètement le modèle de perturbation électrostatique ponctuelle, négligeant les recouvrements entre les orbitales de l'ion et celles du ligand, alors que l'ajustage ne suppose que l'existence de "poids" $B_o^{(k)}$ tels que la perturbation se développe en $\sum_k B_{(o)}^{(k)} C_{(o)}^{(k)}$, c'est-à-dire n'impose à la perturbation que des propriétés de symétrie respectant le groupe $C_{\infty v}$. A cela s'ajoute que les fonctions radiales de l'ion libre ne sont pas connues exactement. Ces inconvénients que l'on peut mesurer lorsqu'on compare pour CeO et PrO les coefficients calculés aux coefficients observés, amèneront pour les calculs limités à une configuration $4f^{N-1}6s$ à conserver un coefficient de proportionnalité ajustable lors du calcul des $B^{(k)}(4f,4f)$ (voir chapitre 4). Pourtant lorsqu'on fait intervenir plusieurs configurations, les calculs de coefficients $B_{(o)}^{(k)}$ peuvent donner des résultats intéressants (voir chapitre 3).

2.5.1. - Forme des fonctions radiales

Trois formes ont été utilisées pour les fonctions radiales :

la fonction de Slater unique :

$$\begin{aligned} S_{nl}(r) &= N \cdot \exp(-\xi_{nl} r) r^{n-1} \\ N &= \{ (2 \xi_{nl})^{2n+1} / (2n!) \}^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

la fonction hydrogénoïde :

$$H_{n\ell}(r) = N \cdot \exp(-\xi_{n\ell} r) \cdot (2 \xi_{n\ell} r)^{\ell'} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2 \xi_{n\ell} r)$$

$$N = \{ (2 \xi_{n\ell})^3 (n-\ell-1)! / (2n ((n+\ell)!)^3) \}^{1/2}$$

avec

$$L_r^s(\rho) = \sum_{q=0}^{r-s} \ell(s,r,q) \rho^q \quad \text{et} \quad \ell(s,r,q) = (-1)^{q+1} \{ r! \}^2 / ((r-s-q)! (s+q)! q!)$$

(12)

la combinaison de fonctions de Slater :

$$F_{n\ell}(r) = \sum_{n'=\ell+1}^n \sum_{p=1}^{p \max} \alpha_{n\ell n'p} S_{n'\ell}^{(p)}(r) \quad (13)$$

où p max indique le nombre de fonctions de Slater $S_{n'\ell}^{(p)}(r)$ utilisées pour chaque n' , $S_{n'\ell}^{(p)}$ étant une fonction de type (11) paramétrée par $\xi_{n\ell}^{(p)}$.

Les fonctions $S_{n\ell}$ et $H_{n\ell}$ ne dépendent que du paramètre $\xi_{n\ell}$.

Dans un modèle d'atome à un seul électron $\xi_{n\ell}$ vaut Z/na_0 , où a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 0.5293 \text{ \AA}$). Pour les atomes complexes, on introduit une constante d'écran S tenant compte de l'interaction de chaque orbitale avec le reste du cortège électronique : $\xi_{n\ell} = (Z-S)/na_0$. BURNS [45] a donné des règles de calcul de ces constantes par comparaison des moments des fonctions de type (11) et (12) aux moments obtenus par un modèle de Hartree-Fock.

Les fonctions $F_{n\ell}(r)$ représentent les développements utilisés pour les calculs des fonctions d'une onde sous forme analytique par méthode de Hartree-Fock. Malheureusement ces développements n'ont pas été calculés pour les orbitales des ions Ln^{2+} qui intéressent le modèle de ligand. Les tables de Mc LEAN [46] définissent les fonctions d'onde des orbitales $4f^N 6s^2$ et $4f^{N-1} 5d 6s^2$ pour les atomes neutres lanthanides. Pour certains éléments, Mc LEAN a calculé les fonctions d'onde à la fois pour l'atome neutre et pour l'ion simplement ionisé (par exemple Ba et Ba^+ , Lu et Lu^+ , Au et Au^+).

En comparant les fonctions d'onde calculées pour une même orbitale dans l'atome neutre et l'ion simplement ionisé, on constate que les

Tableau 4 - Modifications des fonctions "double zéta" ayant servies de modèle pour la construction des fonctions de M^{2+} à partir de celle de M.

① Electron 6s

Z = 56 : Ba $5p^6 6s^2$

Ba⁺ $5p^6 6s$

Z = 71 : Lu $4f^{14} 5d 6s^2$

Lu⁺ $4f^{14} 6s^2$

Z = 79 : Au $5d^9 6s^2$

Au⁺ $5d^9 6s$

n'	2		3		4		5		6	
α	0.08		-0.11		0.15		-0.27		0.58	
	24.64		12.97		7.50		3.86		1.59	
ξ	24.64		12.97		7.50		3.86		1.59	
	24.64		12.97		7.51		3.94		1.71	
α	0.07		-0.13		0.17		-0.29		0.55	
	24.76		12.97		7.51		3.94		1.71	
ξ	24.76		12.97		7.51		3.94		1.71	
	24.76		12.97		7.51		3.94		1.71	
α	0.09		0.11		-0.21		0.08		0.08	
	32.09		20.3		18.32		11.41		8.44	
ξ	32.09		20.3		18.32		11.41		8.44	
	32.09		20.3		18.32		11.41		8.44	
α	-0.07		0.12		0.1		-0.22		0.12	
	33.99		31.51		20.21		17.88		11.34	
ξ	33.99		31.51		20.21		17.88		11.34	
	33.99		31.51		20.21		17.88		11.34	
α	-0.07		0.11		-0.17		0.09		0.12	
	38.24		35.02		20.26		12.95		9.98	
ξ	38.24		35.02		20.26		12.95		9.98	
	38.24		35.02		20.26		12.95		9.98	
α	.1		0.06		- .19		0.09		0.15	
	34.29		24.78		20.21		13.02		10.03	
ξ	34.29		24.78		20.21		13.02		10.03	
	34.29		24.78		20.21		13.02		10.03	

② Electron 5d

Z = 79 : Au $5d^9 6s^2$

Au⁺ $5d^9 6s$

n'	3		4		5	
α	-0.15		0.23		0.16	
	19.79		12.84		8.58	
ξ	19.79		12.84		8.58	
	19.79		12.84		8.58	
α	-0.15		0.23		0.16	
	19.8		12.87		8.6	
ξ	19.8		12.87		8.6	
	19.8		12.87		8.6	

③ Electron 4f

Z = 71 : Lu $4f^{14} 5d 6s^2$

Lu⁺ $4f^{14} 6s^2$

n'	4	
α	-0.45	
	-0.69	
ξ	11.74	
	5.34	
α	0.45	
	0.69	
ξ	11.74	
	5.34	

④ Ecart entre coefficient de 6s et 6p

Z = 79 : Au $4f^{14} 5d^9 6s 6p$

6p

n'	6	
α	0.57	
	0.57	
ξ	2.65	
	1.3	
α	0.49	
	0.49	
ξ	2.23	
	1.3	

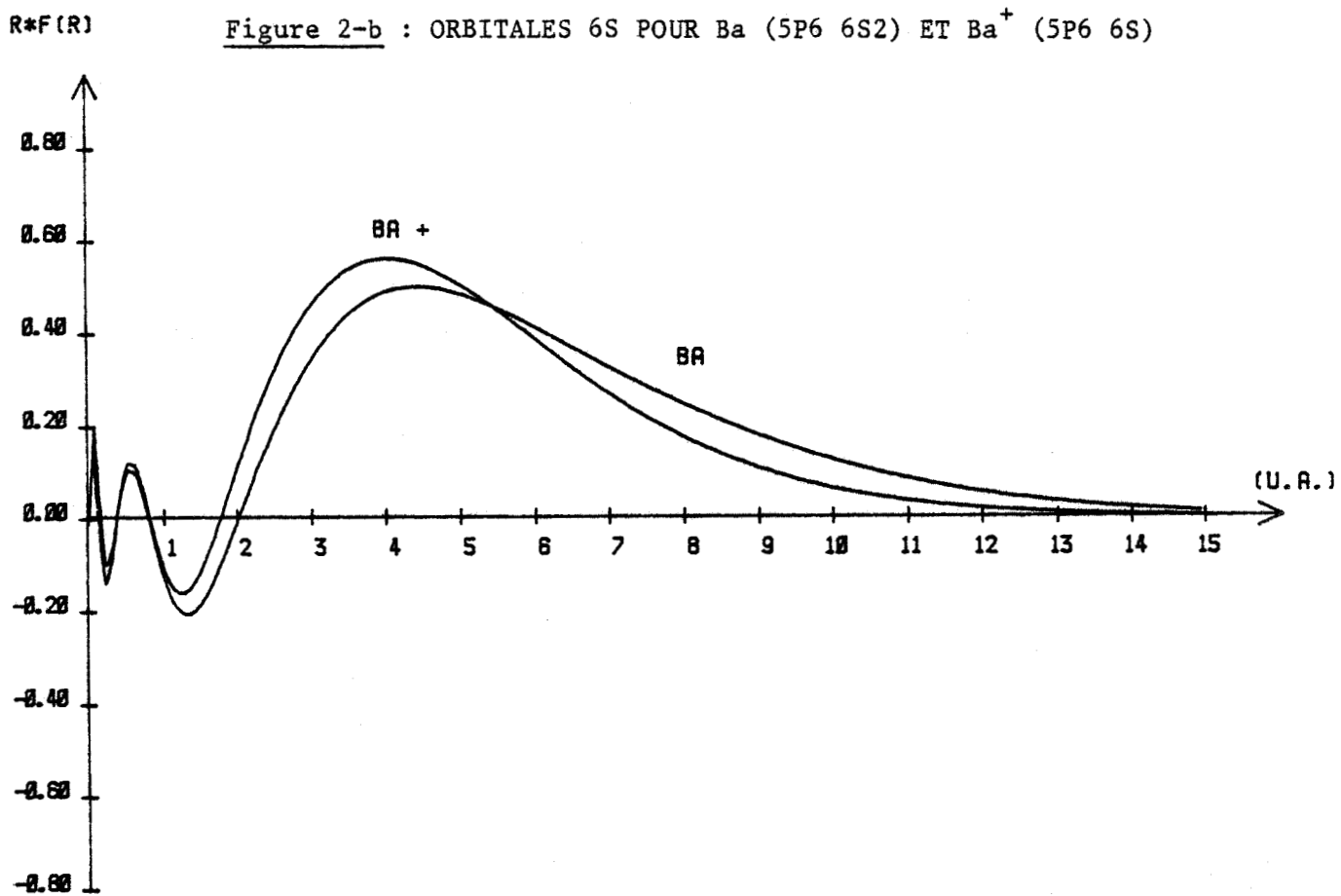
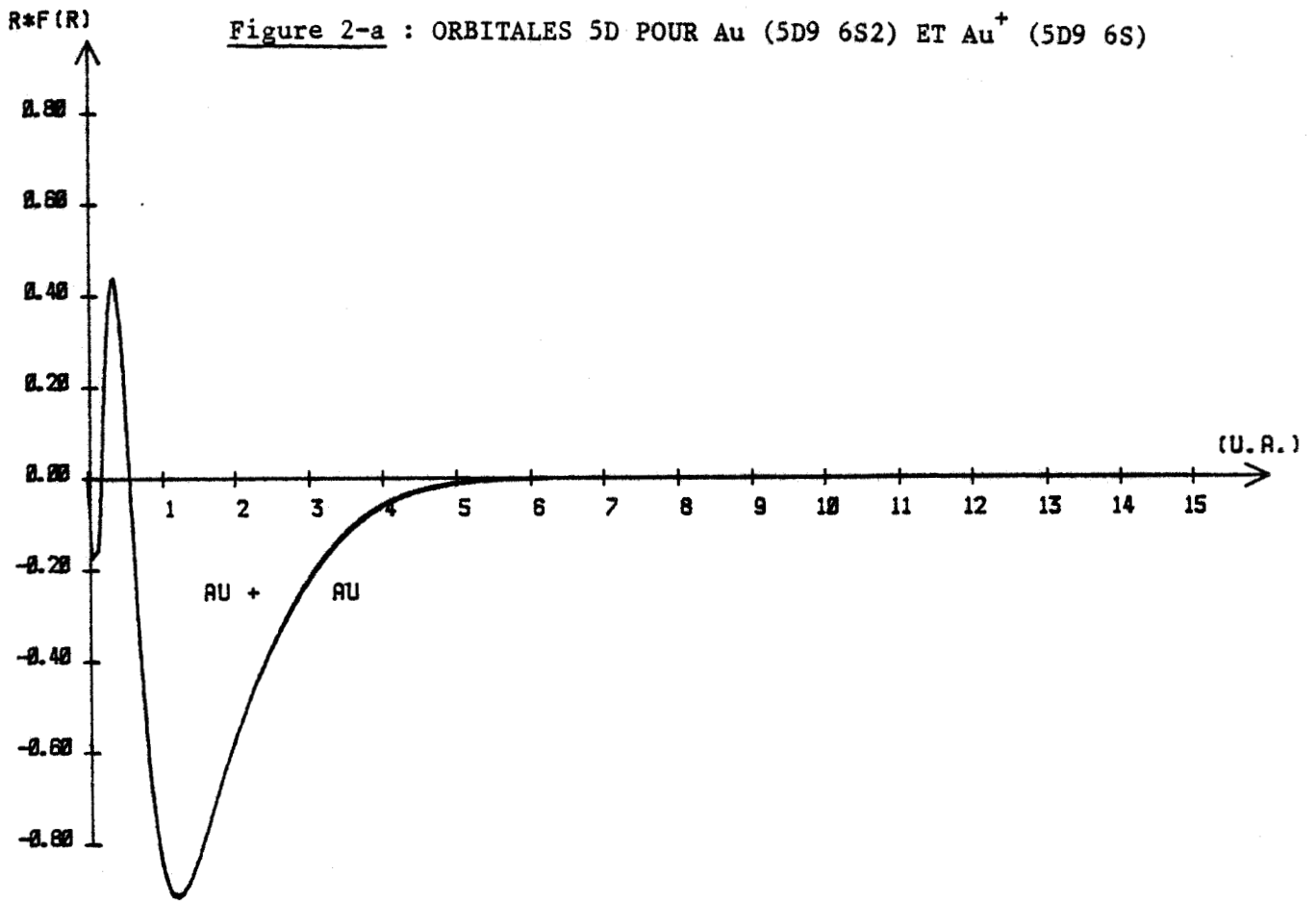


Tableau 5 - Fonctions "double zéta" pour Sc²⁺, Y²⁺ et Lu²⁺ construites à partir des fonctions "double zéta" de Sc, Y et Lu.

Scandium

n'	2	3	4
<u>4s</u>			
α	0.15	-0.22	0.52
ξ	7.7	3.93	1.54
			0.91
<u>SC</u>			
α			0.62
ξ			1.86
			1.11
<u>SC²⁺</u>			
α	-0.32	0.59	0.52
ξ	7.6	3.84	2.43
<u>3p</u>			
α			0.47
ξ			1.56
			0.85
<u>SC²⁺</u>			
α	0.12	-0.22	0.47
ξ	7.6	3.84	2.43
<u>3d</u>			
α		0.36	0.76
ξ		4.22	1.75
<u>SC²⁺</u>			
α		0.36	0.76
ξ		4.63	1.95

Yttrium

n'	2	3	4	5
<u>5s</u>				
α	-0.11	0.14	-0.24	0.55
ξ	16.3	7.5	4.3	1.7
			2.9	1
<u>5s</u>				
α			idem	
ξ			idem	
<u>4p</u>				
α	0.15	-0.27	0.66	0.48
ξ	16.2	8.7	3.9	2.4
			6.2	
<u>5p</u>				
α		0.1	-0.26	0.47
ξ		8.7	3.9	2.4
			2.4	1.15
<u>4d</u>				
α		-0.06	0.29	0.84
ξ		12.6	3.8	1.7
			6.7	
<u>4d</u>				
α			idem	
ξ			idem	
			0.29	0.84
			3.92	1.81

Lutetium

n'	2	3	4	5	6
<u>6s</u>					
α	0.09	0.11	0.08	-0.22	0.55
ξ	32.1	20.3	11.4	5.3	2.05
			8.4	3.5	1.18
<u>6s</u>					
α				idem	
ξ				idem	
<u>5p</u>					
α	0.07	-0.28	0.38	-0.66	0.47
ξ	33.	17.4	10.3	4.67	2.08
			7.2	2.84	1.36
<u>6p</u>					
α		-0.10	0.13	-0.23	0.47
ξ		17.4	10.3	4.67	2.08
			10.3	2.84	1.36
<u>5d</u>					
α		-0.08	0.15	-0.48	-0.68
ξ		17.2	10.9	3.56	1.71
			6.87	1.71	
<u>5d</u>					
α				idem	
ξ				idem	
				-0.48	-0.68
				3.63	1.77

Tableau 5 Suite - Fonctions "double zéta" pour La^{2+} construites à partir des fonctions "double zéta" de La.

Lanthane

		a'	2	3	4	5	6
<u>6s</u>	<u>La</u>	α	0.06	-0.11	0.13	-0.26	0.57 0.36
		ξ	25.02	13.32	7.83	4.03	1.63 0.97
<u>6s</u>	<u>La²⁺</u>	α	idem	idem	idem	idem	0.6 0.5
		ξ					2.10 1.44
<u>5p</u>	<u>La</u>	α	-0.09	0.32	-0.27 -0.33	0.7 0.46	
		ξ	24.57	11.97	9.05 6.21	3.73 2.36	
<u>6p</u>	<u>La²⁺</u>	α		-0.08	0.07 0.08	-0.19 -0.12	0.46 0.57
		ξ		11.97	9.05 6.21	3.73 2.36	1.76 1.15
<u>5d</u>	<u>La</u>	α		0.1	-0.16 -0.16	0.52 0.54	
		ξ		12.76	7.98 5.20	2.99 1.59	
<u>5d</u>	<u>La²⁺</u>	α		idem	idem	0.52 0.54	
		ξ				3.05 1.55	
<u>4f</u>	<u>La</u>	α			0.41 0.74		
		ξ			7.80 3.37		
<u>4f</u>	<u>La²⁺</u>	α			idem		
		ξ					

Orbitales de Rydberg :

$$\phi_{n+1,\ell} = A \phi_{n\ell} + B S_{n+1,\ell}(r)$$

	A	B	$\xi_{n+1,\ell}$
7s	+0.13	-1.01	0.65
7p	+0.25	-1.03	0.60
6d	+0.09	-1.01	0.7
5f	0.	-1.	0.75

coefficients $\xi_{nl}^{(p)}$ des orbitales "internes" 4f ou 5d sont peu modifiés, alors que les coefficients $\xi_{nl}^{(p)}$ des orbitales "extérieures" 6s sont augmentés beaucoup plus sensiblement (voir tableau 4 et figure 2). On peut regarder le passage de l'atome neutre à l'ion positif comme la suppression d'une orbitale "extérieure" (par exemple passage de $\text{Au}(5d^9 6s^2)$ à $\text{Au}^+(5d^9 6s)$). Les orbitales restantes sont d'autant plus modifiées qu'elles étaient plus sensibles à l'effet d'écran de l'orbitale disparue.

Les fonctions d'onde pour les orbitales (n-2)f, (n-1)d, ns pour les ions Ln^{2+} ont été construites à partir des fonctions de l'atome Ln en extrapolant les modifications observées et en négligeant les contributions de poids inférieur à 0,05 (voir tableau 5 et figure 3). L'orbitale np qui correspond à une configuration excitée n'est pas donnée par les tables de Mc LEAN pour les lanthanides ($Z = 57$ à 71). On a supposé que les coefficients ξ_{np} étaient pour les lanthanides dans le même rapport aux coefficients ξ_{ns} qu'ils le sont pour $\text{Au}(Z = 79)$. De plus l'orbitale np a été orthogonalisée aux orbitales (n-1)p de Mc LEAN.

Pour le lanthane, les orbitales de Rydberg $F_{n+1,\ell}(r)$ ont été construites par orthogonalisation aux orbitales $F_{n,\ell}(r)$ par :

$$F_{n+1,\ell}(r) = A \cdot F_{n,\ell}(r) + B S_{n+1,\ell}(r) \quad (14)$$

2.5.2. - Programmation du calcul des $B^{(k)}$

On a utilisé deux sous-programmes calculant les coefficients associés aux fonctions de Slater (type 1) et aux fonctions hydrogénoïdes (type 2). Les coefficients associés aux fonctions $F_{n\ell}$ ont été calculés comme combinaison de coefficients $B_{S\ell}^{(k)}$. Le sous-programme d'intégration QATR, fourni par DIGITAL, est basé sur l'algorithme de ROMBERG [52]. Cet algorithme, amélioration de la méthode des trapèzes, est un algorithme approché dont le processus d'iteration n'est pas fini. Le critère d'arrêt, choisi par le sous-programme, est l'évaluation de l'écart $(I_R^{(i)} - I_R^{(i-1)})$ où $I_R^{(k)}$ désigne l'approximation de ROMBERG à l'étape k.

Figure 3-a : ORBITALE 4f POUR La ET La²⁺

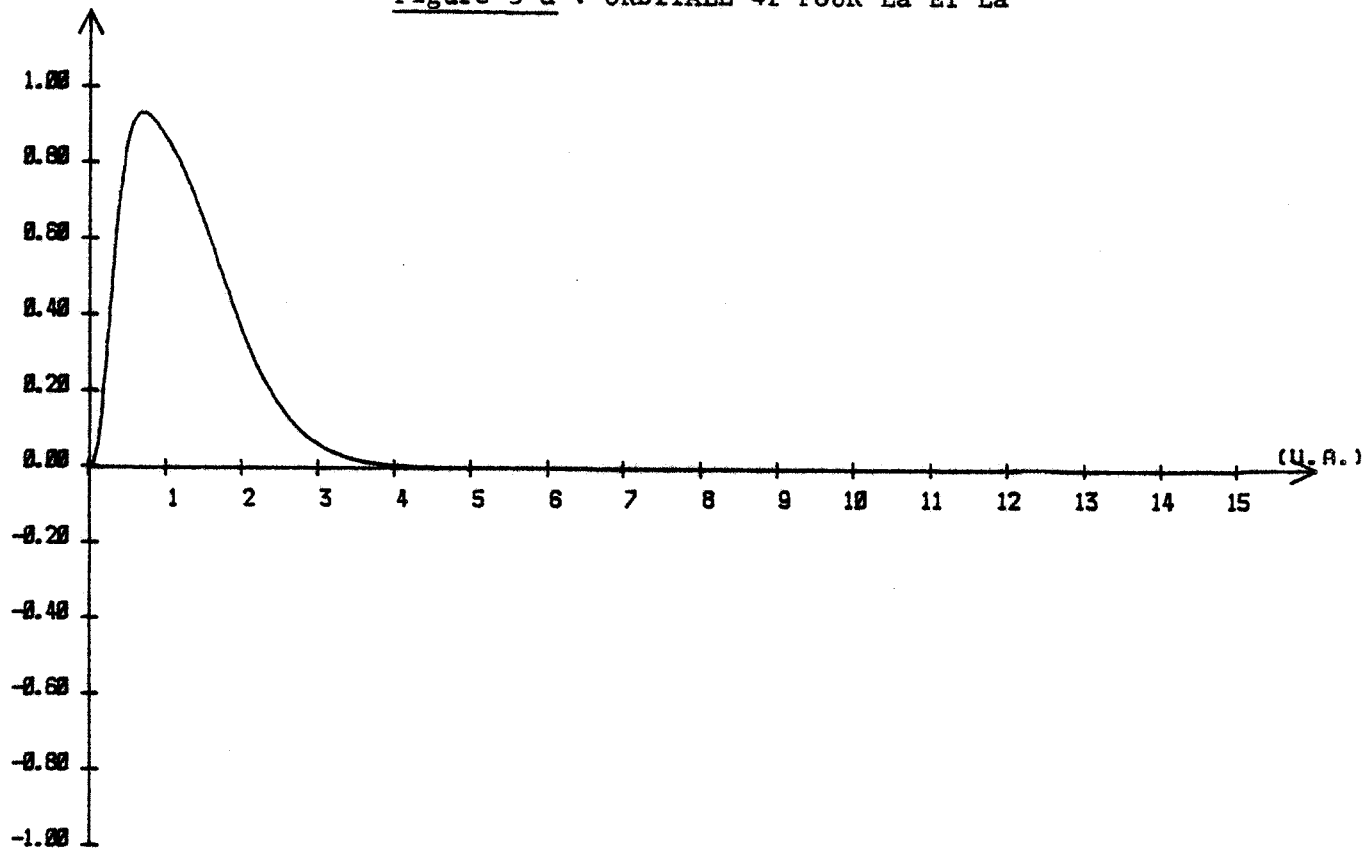


Figure 3-b : ORBITALES 6s POUR La ET La²⁺

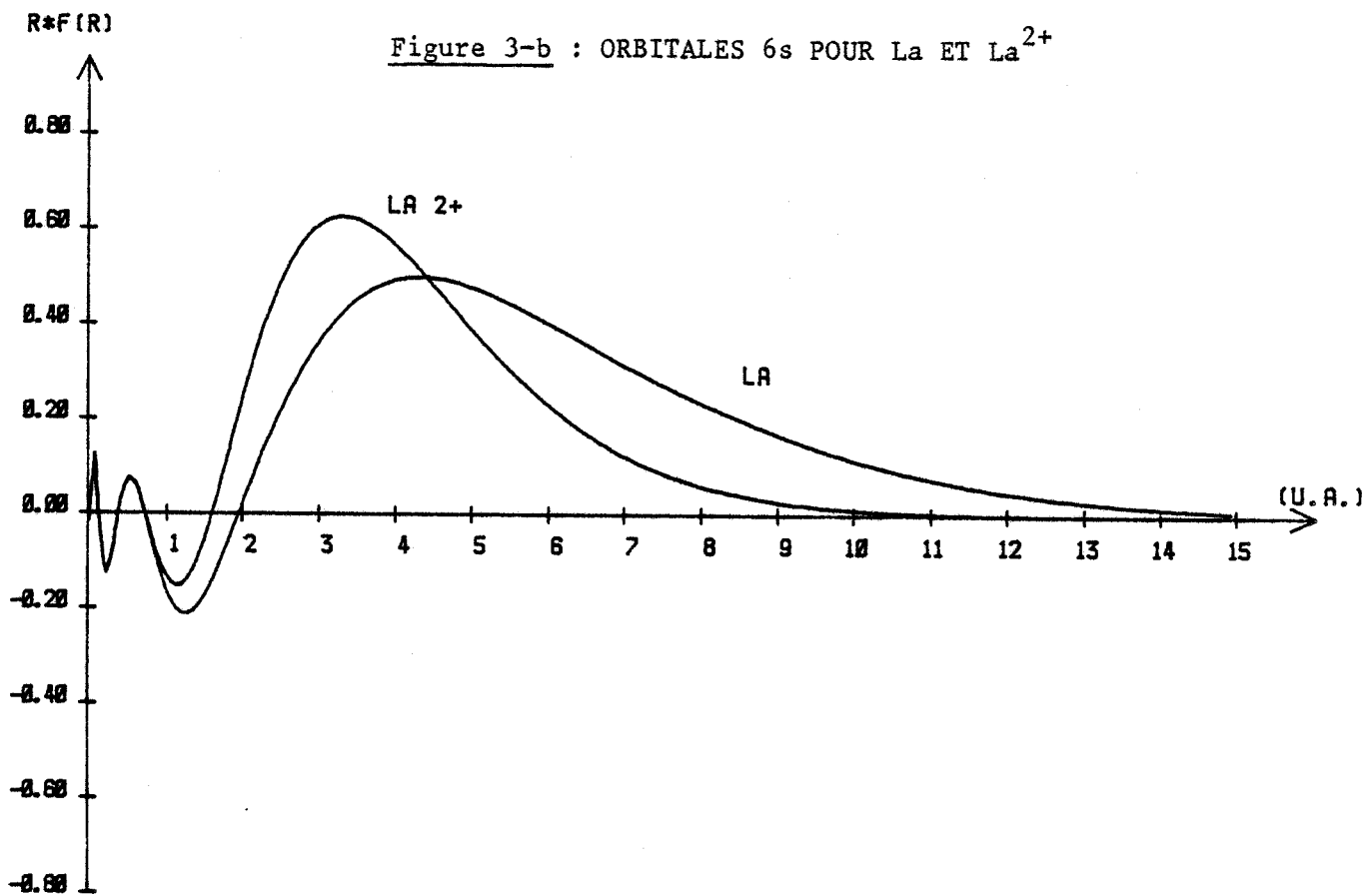


Figure 3-c : ORBITALES 5d POUR La ET La²⁺

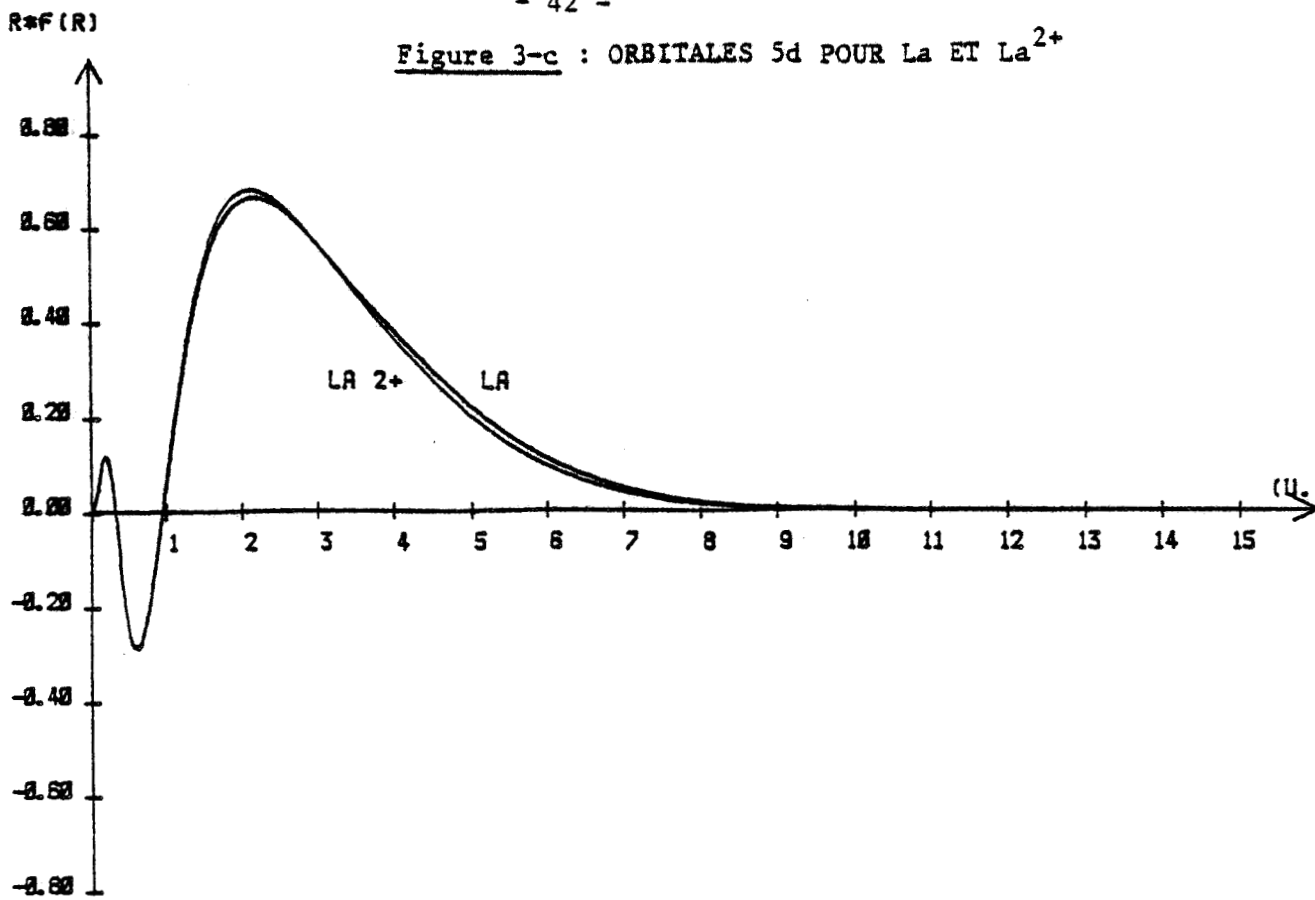
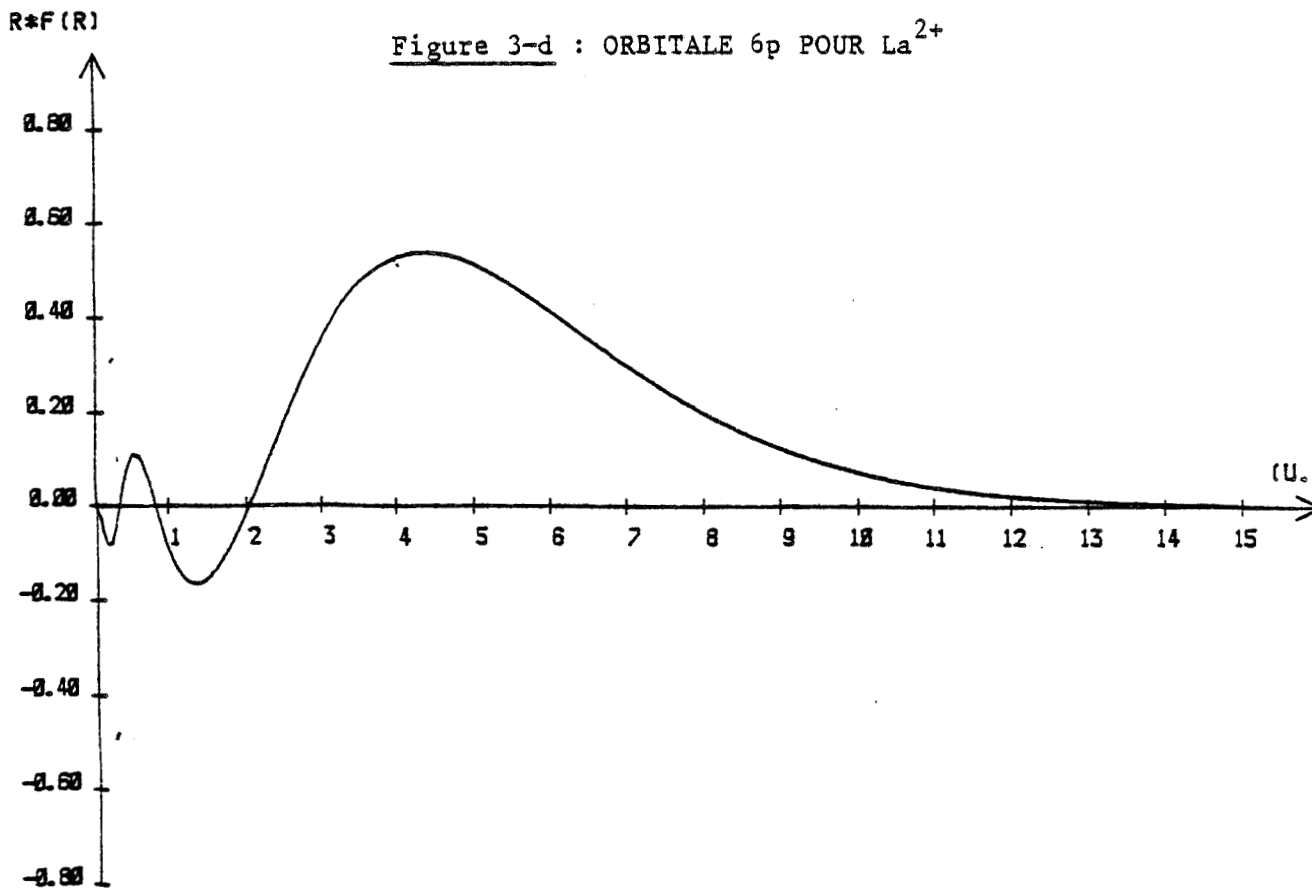


Figure 3-d : ORBITALE 6p POUR La²⁺



On a utilisé la valeur absolue de cet écart en sortie de sous-programme comme une estimation de l'erreur d'intégration, bien qu'il ne la mesure pas réellement. Le temps de calcul d'une intégrale est directement lié au temps d'évaluation de la fonction à intégrer en un point : de manière générale, à l'étape k ($k \geq 2$), on doit évaluer la fonction à intégrer en 2^{i-2} points, et chaque étape supplémentaire double le temps de calcul. Il est donc intéressant de simplifier la forme de la fonction à intégrer. Pour les fonctions de Slater on obtient :

$$B_{Sl}^{(k)}(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}} \cdot \frac{\sqrt{(2\xi_1)^{2n_1+1} (2\xi_2)^{2n_2+1}}}{(\xi_1 + \xi_2)^{n_1+n_2}}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{t_e^{k+1}} \gamma(n_1 + n_2 + k + 1, t_e) + t_e^k \Gamma(n_1 + n_2 - k, t_e) \right\} \quad (15)$$

où $t_e = (\xi_1 + \xi_2)R_e$, $\gamma(a, t_e) = \int_0^{t_e} \exp(-t)t^{a-1} dt$ et

$$\Gamma(a, t_e) = \int_{t_e}^{\infty} \exp(-t)t^{a-1} dt$$

On peut développer le calcul de $B_{Hy}^{(k)}$ de la même manière pour faire apparaître les fonctions GAMMA mais la formule obtenue n'est pas utilisable pour une programmation, car elle fait intervenir des sommations sur des nombres d'un ordre de grandeur très supérieur au résultat, résultat qui n'a plus alors d'autre intérêt que de mesurer l'ordre de grandeur des erreurs d'arrondi commises lors de la représentation des plus grands nombres intermédiaires calculés [56]. On a donc utilisé pour $B_{Hy}^{(k)}$ la simple transposition de la forme $H_{n\ell}(r)$ dans l'équation (6-c), ce qui augmente considérablement les temps de calcul, et oblige à utiliser la double précision (12 chiffres significatifs en base 10) pour rendre négligeable les erreurs dues à l'arithmétique de l'ordinateur.

CHAPITRE 3

CALCULS A PLUSIEURS CONFIGURATIONS

3.1 - Organisation générale des calculs

Les niveaux d'énergie moléculaires sont obtenus par la diagonalisation des matrices du hamiltonien $H_0 + H_{CL}$ dans les bases de l'ion libre, [(2-2a), (2-2b)] ou [(2-2d), (2-2e)]. Au contraire des éléments de matrice de H_{CL} qui sont tous calculés dans ces bases, les éléments de matrice de H_0 ne sont pas calculés à partir des paramètres radiaux.

On supposera que dans la base choisie, la matrice de H_0 est diagonale, ses éléments de matrice correspondant aux énergies relevées expérimentalement lorsqu'on utilise un couplage J-j (base 2-2a, 2-2b) ou à la moyenne pondérée des énergies pour chaque terme lorsqu'on utilise un couplage S-L (base 2-2d, 2-2e) :

$$E(ST,LT) = \frac{1}{\sum_{JT} (2JT+1)} \sum_{JT} (2JT+1) E(ST,LT,JT) \quad (1)$$

L'erreur qui consiste à identifier les états propres de H_0 aux fonctions de la base choisie est mesurée par la composition des vecteurs propres de H_0 que donnent les tables de MARTIN et al [6]. Il existe des ions pour lesquels les couplages de l'ion libre même rendent l'identification des bases J-j ou S-L aux bases propres de H_0 impossible, mais souvent les écarts de couplage de l'ion libre sont négligeables devant les approximations du modèle ionique et du modèle de perturbation électrostatique ponctuel.

Les calculs sont effectués par trois programmes présentés par les arbres 2, 3 et 4. La diagonalisation est effectuée par le sous-programme EIGEN fourni par DIGITAL et basé sur la méthode de JACOBI [53]. Pour diagonaliser la matrice A on construit par récurrence une suite de matrices A_k , B_k et C_k telles que :

Arbre de LIGANI

Seq

Entrée de 2 noms de fichier :

- Le Fichier 1 existe et contient les données nécessaires aux calculs.
- Le Fichier 2 sera créé par LIGANI et contiendra les coefficients radiaux et les données sur l'ion

Lecture du Fichier 1 comprenant :

- Les données sur les orbitales et les fonctions radiales :
 - type de fonction orbitale : IFORA
 - nombre d'orbitales : NBTYEL
 - numéro atomique de l'ion : NUMATO
 - nature des orbitales : NE, LE et paramètres des fonctions radiales ALPHA et XI
- Les données sur les états de l'ion :
 - nombre d'électrons de coeur : N
 - type de couplage : INDTYP
 - nombre d'états suivant les valeurs du nombre quantique J_L ou L_L : IFIN
 IFIN(1) = nombre d'états tels que JT ou $LT > J$ (ou .5)
 IFIN(2) = nombre d'états tels que JT ou $LT > J$ (ou 1.5)
- Nombres quantiques associés à chacun des états, et énergie EIL. Les états sont énumérés par ordre de JT (ou LT) décroissant.

Boucle de calcul des coefficients radiaux

Pour

I = 1
NBTYEL

Seq

Numérotation de l'orbitale NE(I), LE(I), IE + NUMERO (NE(I), LE(I))

J = 1
NBTYEL

Seq

Numérotation de l'orbitale NE(I), LE(I), JE + NUMERO (NE(I), LE(I))

Pour

K = K_I,
KF, 2

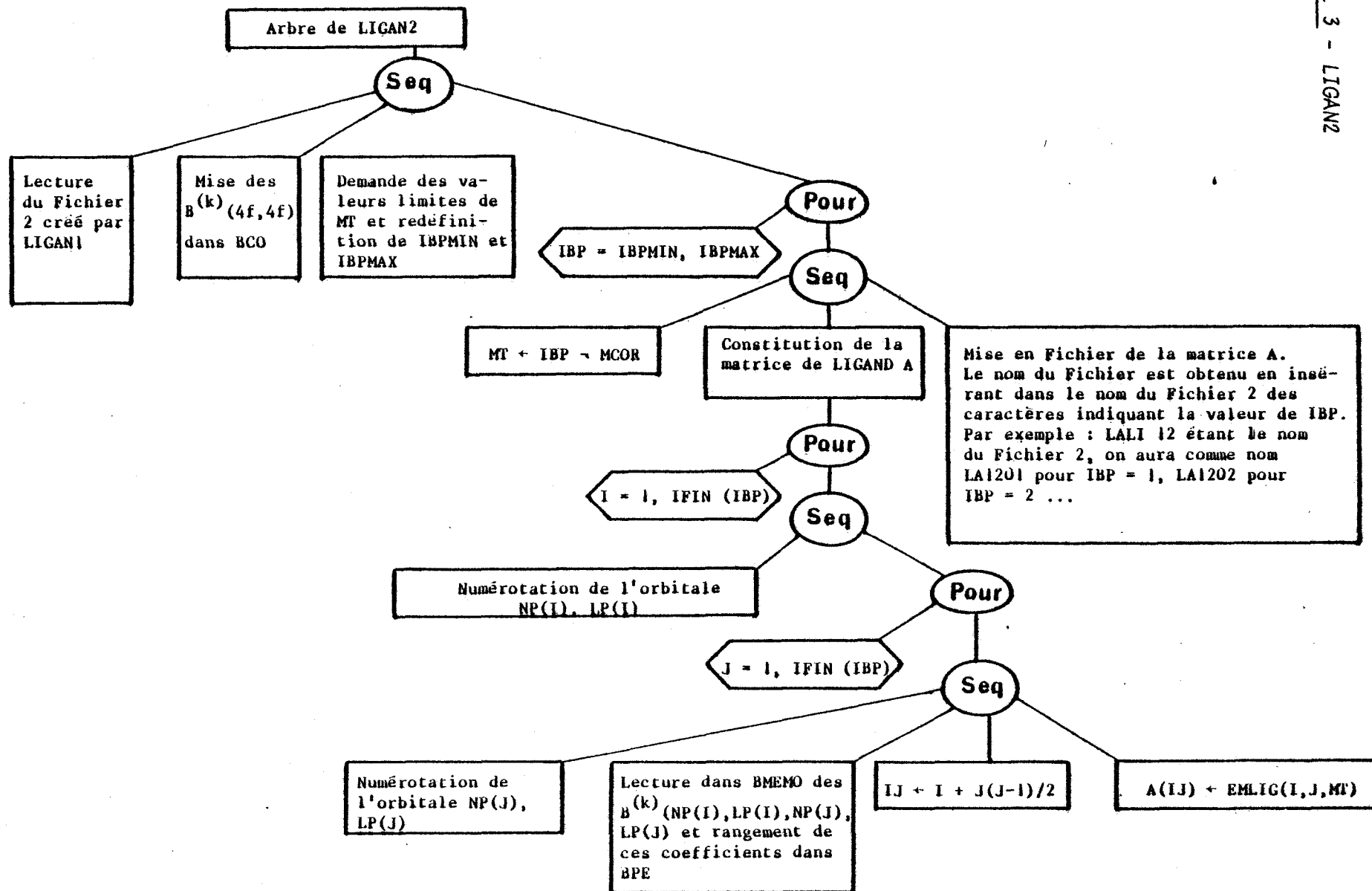
Calcul de $B^{(k)}$ (NE(I), LE(I), NE(J), LE(I)) et rangement du résultat en BMEMO (IJE, K+1) avec :

- IJE = IE + JE (JE-1)/2 si IE < JE
- IJE = JE + IE (IE-1)/2 si JE < IE

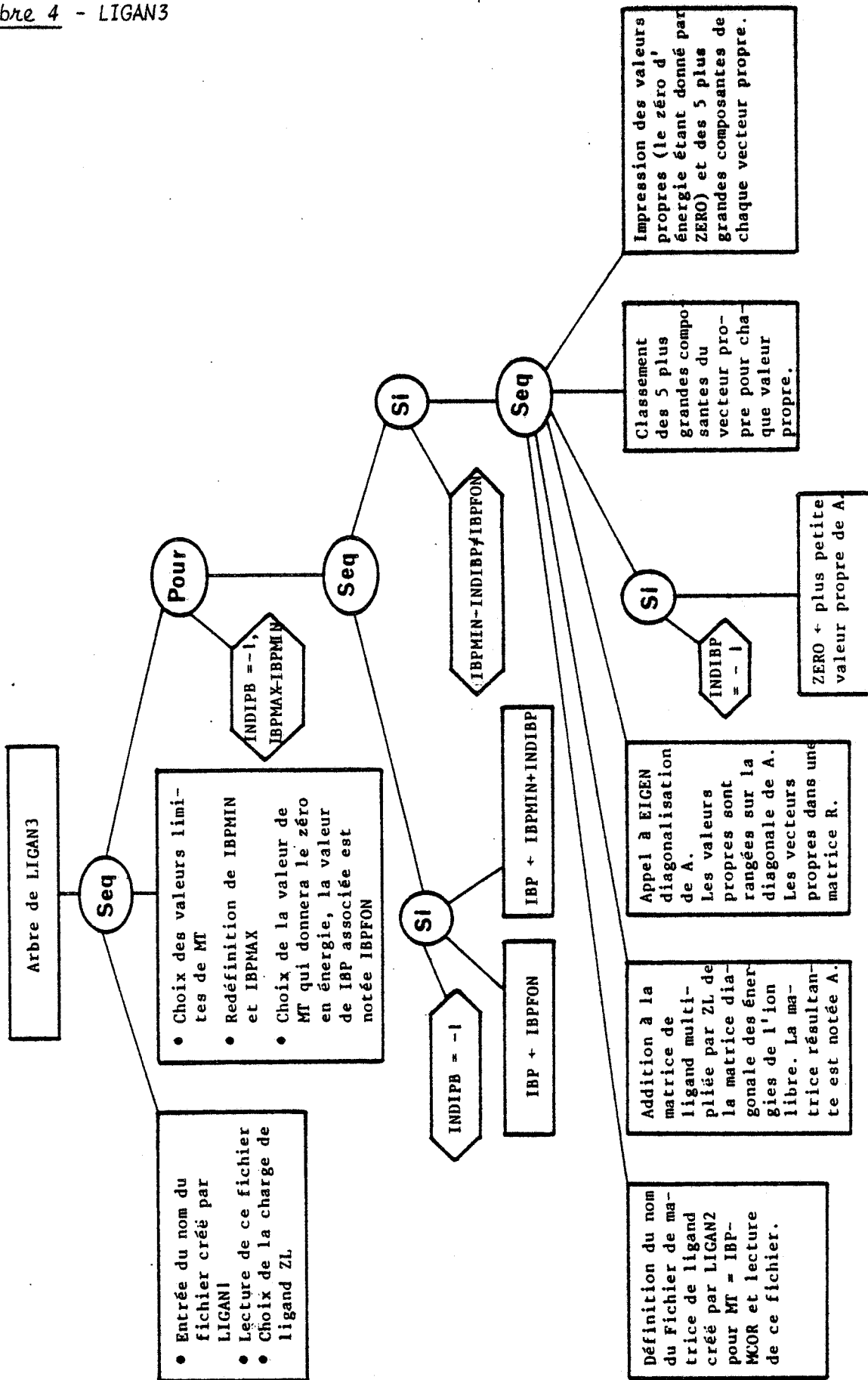
Calcul des valeurs possibles pour la projection M_L de J_L ou L_L .
 M_L varie entre IBPMIN-MCOR et IBPMAX-MCOR avec
 MCOR = 1. (M_L entier)
 ou
 MCOR = .5 (M_L demi-entier)

Création du Fichier 2 comprenant :

- Les données sur les orbitales : IFORA, NBTYEL, NUMATO, NE, LE.
- Les données sur les états :
 - toutes les données du fichier 1
 - IBPMIN, IBPMAX, MCOR
- Les coefficients radiaux : éléments non nuls de BMENO.



Arbre 4 - LIGAN3



$$A = A_0 = B_0 C_0$$

et
$$A_k = C_{k-1} \cdot B_{k-1} = B_k C_k$$

Si B_{k-1} est inversible, toutes les matrices A_k sont semblables puisque :

$$A_k = B_{k-1}^{-1} A_{k-1} B_{k-1}$$

Deux matrices semblables ont les mêmes valeurs propres.

On montre que pour une matrice A réelle et symétrique, un choix simple de matrices B_k orthogonales permet de construire une suite de matrices A_k convergeant vers une matrice A_∞ diagonale. Le critère d'arrêt du sous-programme consiste à fixer la valeur minimale en dessous de laquelle un élément hors diagonal sera considéré comme nul. Si ce critère conduit à l'arrêt à l'étape f , on peut disposer des valeurs propres par la matrice A_f , mais aussi des vecteurs propres correspondants puisque :

$$A_f = P^{-1} A P \text{ avec } P = B_0 \cdot B_1 \cdot B_2 \dots B_{f-1}$$

3.2 - MOTR dont le métal ne possède qu'un électron non apparié

Si on inclut parmi les terres rares Sc et Y, quatre ions doublement ionisés possèdent un seul électron hors des couches complètes : Sc^{2+} , Y^{2+} , La^{2+} , Lu^{2+} . La disposition des configurations de ces quatre ions est connue (tableau 3). Les programmes de calcul prévus pour les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}nl$ des lanthanides sont utilisables pour Sc^{2+} et Y^{2+} en notant $N = 1$ et pour Lu^{2+} en notant $N = 15$, toutes les configurations de ces ions étant déclarées de type $4f^{N-1}nl$. Chaque configuration se réduit à un seul terme ($LT = l$, $ST = 0.5$) dont l'énergie est obtenue à partir de l'équation (1). Les niveaux moléculaires sont donc des doublets.

Tableau 6 - Coefficients $B^{(k)}$ pour le Lanthane (en cm^{-1}).

Orbitales	Valeur de k	$B^{(k)}$ (hydrogénéfide) (cm^{-1})	$B^{(k)}$ (Slater) (cm^{-1})	$B^{(k)}$ (Mc Lean) (cm^{-1})
4f/4f	0	127 344	127 626	127 344
	2	13 246	13 284	14 378
	4	2 020	2 028	3 034
	6	424	426	964
4f/5d	1	-6 760	13 280	25 812
	3	-1 060	2 120	9 834
	5	-278	1 708	4 594
4f/6s	3	-216	2 486	5 348
4f/6p	2	-1 396	422	1 332
	4	58	220	1 786
5d/5d	0	119 228	119 430	126 770
	2	76 136	77 342	63 066
	4	58 632	55 672	40 258
5d/6s	2	12 102	73 678	61 528
5d/6p	1	12 006	29 060	46 598
	3	9 404	18 992	35 118
6s/6s	0	70 018	110 220	110 550
6s/6p	1	-19 568	36 508	70 016
6p/6p	0	59 302	65 638	92 122
	2	16 510	21 838	51 664

3.2.1. - Valeur des coefficients radiaux de ligand

Le tableau 6 présente les coefficients $B^{(k)}(nl, n'l')$ des configurations 4f, 5d, 6s et 6p du Lanthane, pour les trois types de fonctions radiales envisagées au chapitre 2. On note la prédominance des coefficients $B^{(0)}(nl, nl)$, dits sphériques parce qu'ils correspondent au tenseur angulaire $C^{(0)} = 1$. L'inégalité $B^{(0)}(6p, 6p) < B^{(0)}(6s, 6s) < B^{(0)}(5d, 5d) < B^{(0)}(4f, 4f)$ est vérifiée quel que soit le type de fonction radiale utilisé. Les coefficients non sphériques sont très faibles pour l'orbitale 4f qui est très interne, mais beaucoup plus importants pour les orbitales 5d et 6p. Cela se traduira par un éclatement des niveaux issus de $4f^N$ ou $4f^{N-1}6s$ sous l'action du ligand beaucoup plus faible que celui des niveaux issus de $4f^{N-1}5d$ ou $4f^{N-1}6p$. Des coefficients très importants de couplage entre les orbitales distinctes, en particulier (6s, 6p), ou (5d, 6p) apparaissent. Si les trois types de fonction donnent des résultats très proches pour les orbitales 4f, les désaccords sont très importants pour les autres orbitales, et d'autant plus marqués que les orbitales présentent un grand nombre de noeuds. Ces traits vérifiés pour le Lanthane restent valables pour tous les lanthanides.

3.2.2. - Disposition des niveaux d'énergie calculés

Le tableau 7 et le diagramme 1 comparent les calculs aux observations.

Les fonctions d'onde associées aux énergies moléculaires sont définies par les coefficients C_i ou leurs carrés, tels que :

$$|\text{mol} \rangle = \sum_i C_i |\text{ion } i \rangle \quad (2)$$

où $|\text{ion } i \rangle$ désigne les états de l'ion et $|\text{mol} \rangle$ celui de la molécule.

Une première série de calculs a été effectuée en partant des configurations des ions métalliques comprises entre 0 et $65\,000\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire 3d, 4s, 4p pour Sc^{2+} , 4d, 5s, 5p pour Y^{2+} , 4f, 5d, 6s, 6p pour La^{2+} et 5d, 6s, 6p pour Lu^{2+} . Toutes ces orbitales seront notées ici (n-2)f, (n-1)d, ns, np. Une seconde série de calculs a été menée pour LaO , en introduisant les orbitales de Rydberg 5f, 6d, 7s, 7p.

Tableau 7 - Calculs de ligand pour ScO, YO et LuO.

ScO

Nature de l'état	Constantes de vibration (cm ⁻¹)	Energie expérimentale (cm ⁻¹)	Calcul 1 : fonction hydrogénéoïde simple		Calcul 2 : fonction de Slater simple		Calcul 3 : fonction "double zêta"	
			Energie	Fonction d'onde	Energie	Fonction d'onde	Energie	Fonction d'onde
X ² Σ	965	0.	0.	76Z4s, 22Z4p, 1Z3d	0.	72Z4s, 26Z4p, 2Z3d	0.	72Z4s, 25Z4p, 2Z3d
A ¹ Δ	845	15100	21848.	100Z3d	644.	100Z3d	9017.	100Z3d
A ² Π	876	16457	31439.	77Z3d, 23Z4p	6729.	76Z3d, 24Z4p	17388.	88Z3d, 12Z4p
B ² Σ	825	20645	46704.	93Z3d, 4Z4s, 2Z4p	14255.	85Z3d, 15Z4p	24011.	88Z3d, 12Z4p

YO

X ² Σ	861	0.	0.	79Z5s, 20Z5p	0.	76Z5s, 24Z5p	0.	75Z5s, 24Z5p
A ¹ Δ	795	14734.	28010.	100Z4d	11489	100Z4d	14400.	100Z4d
A ² Π	820	16600.	27627.	97Z5p, 2Z4d	10395.	72Z5p, 27Z4d	19224.	61Z4d, 39Z5p
B ² Σ	765	20791.	50254.	47Z4d, 38Z5p, 13Z5s	22389.	53Z4d, 40Z5p, 5Z5s	27583.	74Z4d, 23Z5p

LuO

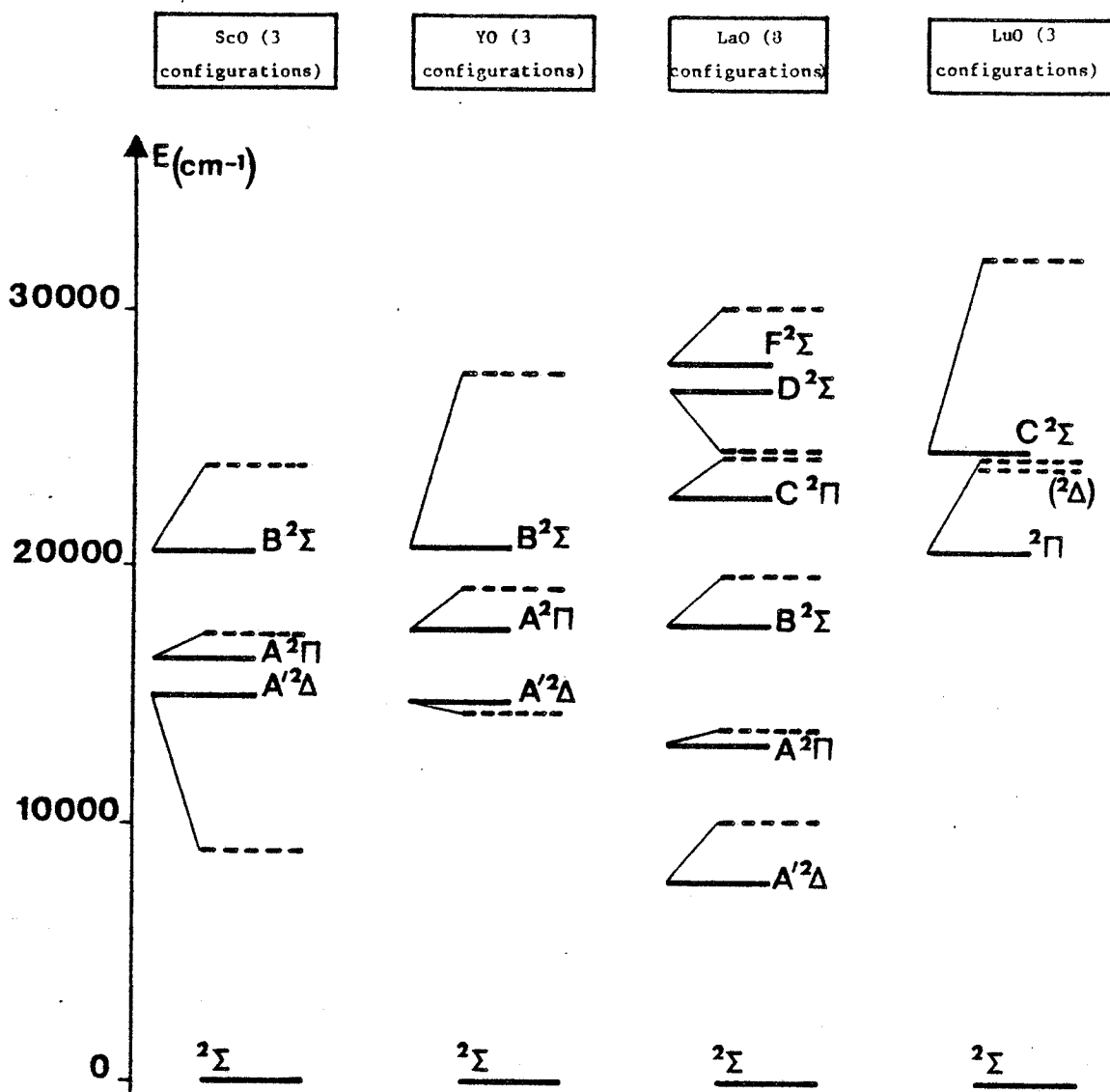
X ² Σ	812	0.	0.	92Z6s, 5Z6p	0.	78Z6s, 21Z6p	0.	77Z6s, 21Z6p
² Δ	?	?	6701.	100Z5d	25010.	100Z5d	24058.	100Z5d
² Π	800	20780.	13160.	83Z5d, 6Z6p	24682.	75Z5d, 25Z6p	24374.	51Z5d, 49Z6p
C ² Σ	770	24454.	31222.	90Z5d, 5Z6p	30258.	89Z5d, 7Z6p	32274.	69Z5d, 28Z6p

Tableau 7 (Suite) - Calculs de ligand pour LaO.

Nature de l'état	Constante de vibration (cm ⁻¹)	Energie expérimentale (cm ⁻¹)	Calcul 1 : fonction hydrogénéoïde simple (4 configurations)		Calcul 2 : fonction de Slater simple (4 configurations)		Calcul 3 : fonction "double zéta" (4 configurations)		Calcul 4 : fonction "double zéta" (8 configurations)	
			Energie	Fonction d'onde	Energie	Fonction d'onde	Energie	Fonction d'onde	Energie	Fonction d'onde
X ² Σ	812	0.	0.	85X6s, 13X6p, 1X5d	0.	60X6s, 34X6p, 5X5d	0.	72X6s, 27X6p, 1X5d	0.	69X6s, 28X6p, 1X7s, 1X6d, 1X5d
A ¹ Δ	770	7888.	22629.	99X5d	1832.	98X5d	10902.	92X5d, 7X4f	10220.	90X5d, 6X4f, 4X6d
A ² Π	760	13211.	20984.	96X6p, 3X5d	2126.	80X6p, 19X5d	12981.	52X5d, 38X6p, 10X4f	13714.	53X5d, 37X6p, 9X4f
B ² Σ	730	17879.	34722.	83X6p, 14X6s, 2X5d	12258.	50X6p, 35X5d	19489.	55X5d, 22X4f, 19X6p, 4X6s	19740.	53X5d, 19X4f, 16X6p, 6X5d, 5X6s
C ² Π	798	22766.							24404.	32X6d, 30X7p, 22X6p, 10X5d, 5X4f
D ² Σ	790	26949.							24521.	58X7s, 34X6p, 4X5d, 3X4f
F ² Σ	852	28015.							30132.	55X6d, 21X7s, 16X7p, 4X5f

Diagramme 1 - NIVEAUX D'ENERGIE CALCULES ET OBSERVES
 POUR ScO, YO, LaO, LuO

- les barres pleines correspondent aux niveaux observés
- les barres pointillées aux niveaux calculés
- les traits fins diagonaux relient les niveaux calculés aux niveaux observés correspondants



Pour la première série de calculs les coefficients radiaux de ligand ont été calculés pour les trois types de fonctions radiales, fonctions hydrogénoïdes, Slater uniques, combinaisons "double zéta" de fonctions de Slater. Pour les calculs utilisant les orbitales de Rydberg on s'est limité aux fonctions "double zéta".

3.2.2.1. - Calculs limités aux configurations (n-2)f, (n-1)d,
ns, np

L'utilisation des fonctions radiales hydrogénoïdes ou Slater uniques, mène à des résultats assez pauvres : le fondamental $^2\Sigma$ est prévu pour les quatre oxydes, ainsi que la nature ($^2\Sigma$, $^2\Delta$, $^2\Pi$, $^2\Sigma$) des quatre états les plus bas observés. Cependant l'ordre de grandeur des écarts d'énergie entre le fondamental et les trois états excités n'est pas respecté, non plus que la disposition relative des états $^2\Pi$ et $^2\Delta$.

Les fonctions radiales "double zéta" donnent des résultats bien meilleurs : l'ordre observé ($^2\Sigma < ^2\Delta < ^2\Pi < ^2\Sigma$) est respecté par le calcul, et l'écart moyen entre niveaux observés et niveaux calculés,

$$\Delta E = \left\{ \frac{1}{m} \sum_m (E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}})^2 \right\}^{1/2} \quad (3)$$

varie entre 1600 et 4000 cm^{-1} . Les niveaux calculés sont le plus souvent plus élevés en énergie que les niveaux observés, à l'exception des deux niveaux $A'^2\Delta$ pour ScO et YO. Le calcul fait provenir ces niveaux de l'orbitale (n-1)d de l'ion. En fait on observe assez souvent (voir § 3.3 pour YbO et SmO ou § 3.2.3.2 pour les états $A^2\Pi$, $B^2\Sigma$ de ScO, YO et LaO) la tendance des calculs à sous-estimer l'abaissement des niveaux issus des orbitales les plus externes ns et np par rapport à ceux issus des orbitales plus "internes" (n-1)d pour ScO et YO ou (n-2)f pour les lanthanides. Cela peut être l'effet combiné d'erreurs sur les fonctions radiales attribuées à chaque orbitale et de l'insuffisance du modèle ionique.

Les calculs effectués sur Sc^{2+} , Y^{2+} et La^{2+} servent de test au modèle du ligand à plusieurs configurations et à la possibilité de calcul des coefficients $B^{(k)}(n\ell, n'\ell')$. Cependant pour LuO, des incertitudes subsistent sur l'interprétation des trois systèmes observés :

le système α ($\lambda = 4094 \text{ \AA}$, $\nu = 24\,402.9 \text{ cm}^{-1}$) a été analysé comme une transition ${}^2\Sigma - X^2\Sigma$ [47], le système β ($\lambda = 4660 \text{ \AA}$, $\nu = 21\,445 \text{ cm}^{-1}$) comme un sous-système ${}^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma$ [48], mais la nature du système γ ($\lambda = 5170 \text{ \AA}$, $\nu = 19\,370 \text{ cm}^{-1}$) n'est pas définie, la constante rotationnelle de l'état supérieur semble contradictoire avec l'analyse de γ comme sous-système ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$ correspondant au sous-système β [48]. Par ailleurs, aucun état ${}^2\Delta$ correspondant aux états $A^2\Delta$ connus pour ScO, YO et LaO n'a été observé. Bien que le modèle ne rende pas bien compte de l'écart $A^2\Delta - A^2\Pi$ pour ces trois oxydes (ScO : écart calculé de 8400 cm^{-1} pour un écart réel de 1300 cm^{-1} , YO : écart calculé de 4800 cm^{-1} pour un écart réel de 1900 cm^{-1} , LaO : écart calculé de 2100 cm^{-1} pour un écart réel de 5300 cm^{-1}) et que l'on ne puisse donc se baser sur la faiblesse de l'écart calculé pour LuO (300 cm^{-1}) pour déterminer la position du doublet ${}^2\Delta$ non observé, il est possible que la structure rotationnelle du système γ s'explique par la perturbation d'un niveau ${}^2\Pi_{1/2}$ par un niveau ${}^2\Delta_{3/2}$ très proche.

3.2.2.2 - Calculs incluant les orbitales de Rydberg

Ces calculs n'ont été faits que pour LaO, pour lequel des états autres que les quatre états les plus bas ont été observés. L'inclusion des orbitales de Rydberg modifie très peu la disposition et la composition des quatre niveaux moléculaires les plus bas, ce qui justifie les calculs limités aux quatre configurations $(n-2)f$, $(n-1)d$, np et ns pour les lanthanides. Les trois états les plus bas majoritairement issus des orbitales de Rydberg sont un état ${}^2\Pi$ et deux états ${}^2\Sigma$, ce qui correspond aux états observés pour LaO. Le caractère très approximatif des orbitales choisies comme orbitales de Rydberg rend très aléatoire la correspondance entre les niveaux ${}^2\Sigma$ calculés et les deux niveaux observés.

3.2.3 - Utilisation des fonctions d'onde attachées aux niveaux
moléculaires calculés

La correspondance entre les niveaux observés et les niveaux calculés doit se juger par la possibilité de retrouver les paramètres attachés aux doublets moléculaires à partir des fonctions d'onde ioniques attachées aux niveaux calculés. La correspondance entre la structure hyperfine magnétique des fondamentaux de ScO, LaO, LuO et l'origine ns métallique de ces niveaux a déjà été soulignée [32] . Suivant l'exemple donné pour Ca^+X^- [35] , on calcule ici les écarts spin-orbite des doublets $^2\Pi$ et $^2\Delta$ et les paramètres d'interaction $^2\Sigma - ^2\Pi$, avant de comparer pour ScO, les fonctions de ligand aux fonctions SCF obtenues par CARSON et al. [32] .

3.2.3.1 - Ecarts spin-orbite

Pour un atome à un seul électron, le hamiltonien spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad \text{avec} \quad \xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right\} \quad \text{où } \mu \text{ est la masse}$$

de l'électron au repos et $U(r)$ le potentiel de champ central (TAS [37] 4⁵-1). Les éléments de matrice de H_{SO} sont, pour les atomes, exprimés dans une base $|nljm\rangle$ puisqu'ils sont diagonaux en j . Pour l'application au modèle de ligand, il est plus pratique d'utiliser une base $|nlm_s m_l\rangle$ puisque le champ de ligand va séparer les termes de m_l distincts :

$$\langle nl m_s m_l | H_{SO} | n'l' m'_s m'_l \rangle = \delta(l, l') \cdot \delta(m, m') \langle nl | \xi(r) | n'l' \rangle$$

$$\langle nl m_s m_l | \vec{l} \cdot \vec{s} | n'l' m'_s m'_l \rangle$$

$$\text{où } m = m_l + m_s \text{ et } m' = m'_s + m'_l.$$

En fait, le couplage de ligand va à ce point séparer les termes de m_l distincts que l'on peut négliger les termes hors diagonaux $m'_l = m_l \pm 1$ et ne tenir simplement compte que des termes diagonaux dûs à $l_z s_z$.

$$\langle nl m_s m_l | l_z s_z | n'l m_s m_l \rangle = m_s \cdot m_l \cdot \langle nl | \xi(r) | n'l \rangle \cdot \hbar^2$$

Tableau 8 - Modèle du ligand et constantes spin-orbite.

1 - Constantes spin-orbite des ions (en cm^{-1})

	np	(n+1)p	(n-1)d	nd	(n-2)f
$\text{Sc}^{2+} (n=4)$	315		79		
$\text{Y}^{2+} (n=5)$	1036		290		
$\text{La}^{2+} (n=6)$	2063	819	640	173	428
$\text{Lu}^{2+} (n=6)$	4200	1633	1176	716	

2 - Ecartement des doublets moléculaires (en cm^{-1})

	Observé	Calcul 1	Calcul 2	Calcul 3
ScO	${}^2\Delta$	106	79	
	${}^2\Pi$	115	108	
YO	${}^2\Delta$	340	290	
	${}^2\Pi$	427	575	
LaO	${}^2\Delta$	698	619	609
	${}^2\Pi$	862	1160	1140
	${}^2\Pi$	218		842
LuO	${}^2\Pi$	2100 (?)	2658	
	${}^2\Delta$?	1176	

Calcul 1 - sans orbitales de Rydberg

Calcul 2 - avec orbitales de Rydberg et $\langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle = \delta_{nn'} \cdot \zeta_{n\ell}$

Calcul 3 - avec orbitales de Rydberg et $\langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle = 1/2 [\zeta_{n\ell} + \zeta_{n'\ell}]$

Pour les ions libres, le couplage entre configurations distinctes $\langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle$ est négligé à cause de la distance entre les configurations. Par contre le terme $\langle n\ell | \xi(r) | n\ell \rangle$ est ramené à l'écart expérimental $(\Delta E)_{SO}^{at}$ par application de la règle de Landé ;

$$(\Delta E)_{SO}^{at} = (\ell + 1/2) \zeta_{n\ell} \quad \text{avec} \quad \zeta_{n\ell} = \hbar^2 \langle n\ell | \xi(r) | n\ell \rangle$$

Lorsqu'on n'utilise pas les orbitales de Rydberg, le couplage $\langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle$ n'intervient pas non plus pour les niveaux moléculaires et on obtient l'écart spin-orbite entre les composantes du doublet de fonction $\sum_i c_i |n_i \ell_i m_\ell \rangle$ par :

$$(\Delta E)_{SO}^{mol} = m_\ell \sum_i c_i^2 \zeta_{n_i \ell_i}$$

Mais si une fonction comprend les orbitales $(n\ell)$ et $(n'\ell)$, on doit tenir compte des termes $\langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle$:

$$(\Delta E)_{SO}^{mol} = m_\ell \left\{ \sum_i c_i^2 \zeta_{n_i \ell_i} + \sum_{j \neq k} c_j c_k \delta(\ell_i, \ell_k) \zeta_{n_j \ell_j, n_k \ell_k} \right\}$$

$$\text{où } \zeta_{n_j \ell_j, n_k \ell_k} = \hbar^2 \langle n_j \ell_j | \xi(r) | n_k \ell_k \rangle$$

Les $\zeta_{n\ell, n'\ell}$ ne sont pas disponibles à partir des données expérimentales sur l'ion libre. On peut tenter d'estimer la relation entre $\zeta_{n\ell, n'\ell}$ et les coefficients connus $\zeta_{n\ell}$ et $\zeta_{n'\ell}$ en supposant que le potentiel $U(r)$ de champ central est un potentiel coulombien Ze^2/r^3 où Z est une charge effective. La comparaison entre $\zeta_{n\ell}$, $\zeta_{n'\ell}$ et $\zeta_{n\ell, n'\ell}$ est alors ramenée à la comparaison de $\langle n\ell | 1/r^3 | n\ell \rangle$, $\langle n'\ell | 1/r^3 | n'\ell \rangle$ et $\langle n\ell | 1/r^3 | n'\ell \rangle$. Les développements "double zéta" donnent une diminution quand on passe de $\langle n\ell | 1/r^3 | n\ell \rangle$ à $\langle (n+1)\ell | 1/r^3 | n\ell \rangle$ bien supérieure à la diminution observée de $\zeta_{n\ell}$ à $\zeta_{(n+1)\ell}$, mais donnent également une valeur de $\langle n\ell | 1/r^3 | n+1, \ell \rangle$ intermédiaire entre $\langle n\ell | 1/r^3 | n\ell \rangle$ et $\langle n+1, \ell | 1/r^3 | n+1, \ell \rangle$. On a donc fixé arbitrairement pour les calculs $\zeta_{n+1, \ell, n\ell} = 1/2[\zeta_{n\ell} + \zeta_{n+1, \ell}]$.

Le tableau 8 montre que les écarts observés sont supérieurs d'environ 25 % aux écarts calculés pour les états $A^2\Delta$, et qu'ils sont inférieurs d'environ 35 % aux écarts calculés pour les états $A^2\Pi$. Cette dernière erreur peut être attribuée à l'insuffisance du modèle électro-

Tableau 9 - Constantes de dédoublement de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ (a_π) et de l'état ${}^2\Sigma$ (γ) expérimentales et calculées.

	A (cm^{-1})	\bar{B} (cm^{-1})	$\langle {}^2\Pi e^+ {}^2\Sigma \rangle$	$\mu_{L,R}^e < {}^2\Pi V_1 {}^2\Sigma \rangle$	a_π calc. non corr.	a_π calc. corr.	a_π 6p pure precession	a_π observé γ_π observé
ScO $\Delta E = 4131 \text{ cm}^{-1}$	115	.493	2.32	.07	.148	.139	0.055	0.0748 ($a^2\Pi$) 0.066 (γ)
YO $\Delta E = 4447 \text{ cm}^{-1}$	427	.379	2.07	.03	.312	.302	0.146	0.151 ($a^2\Pi$) 0.148 (γ)
LaO^* $\Delta E = 5216 \text{ cm}^{-1}$	862	.343	2.07	.02	.439	.43	0.228	0.267 ($a^2\Pi$) 0.256 (γ)
LuO $\Delta E = 5030 \text{ cm}^{-1}$	2100 (?)	.348	1.88	0.015	1.032	1.01	0.581	$\gamma = .494$

* Pour l'état $C^2\Pi$ de LaO, l'interaction avec $D^2\Sigma$ ($\Delta E = 4316 \text{ cm}^{-1}$) et $F^2\Sigma$ ($\Delta E = 5384 \text{ cm}^{-1}$) mène à $a_\pi = 0.09 \text{ cm}^{-1}$, alors que la valeur observée est de 0.12 cm^{-1} .

statique ponctuel. Le modèle néglige complètement l'interaction des orbitales métalliques avec les orbitales de ligand. Cette interaction amène un effet d'écran diminuant le potentiel central $U(r)$ du noyau métallique, ce qui se traduit par une diminution des paramètres ζ_{nl} lorsqu'on passe par exemple d'un ion libre à un ion dans un champ cristallin [3] (effet néphélauxétique). Par contre la sous-estimation des écarts observés pour $A'^2\Delta$ ne peut se rattacher à ce type d'effet, mais les calculs incluant les orbitales $(n+1)d$ pour LaO montrent qu'une contribution même faible de ces orbitales corrigeant la composition nd du niveau $A'^2\Delta$ peut ramener l'écart calculé au dessus de l'écart observé, si on prend en compte l'élément de matrice $\langle n+1,d | \xi(r) | nd \rangle$. Les coefficients $\langle n'l | \xi(r) | nl \rangle$ modifient encore plus fortement l'écart calculé pour l'état $C^2\Pi$ de LaO .

On note par ailleurs que l'écart calculé (2658 cm^{-1}) pour le doublet $^2\Pi$ de LuO est tout à fait cohérent avec l'écart observé (2100 cm^{-1}) entre le niveau supérieur du système γ et l'état analysé comme $^2\Pi_{3/2}$. Pour LuO , le doublet $^2\Delta$ non observé devrait présenter un écart de 1200 cm^{-1} environ.

3.2.3.2 - Paramètres de l'interaction $^2\Pi-^2\Sigma$

Dans un cas (a) de Hund, l'interaction $^2\Pi-^2\Sigma$ peut être mesurée d'une part par une constante a_π pour le Λ -doubling de l'état $^2\Pi_{1/2}$, d'autre part par la constante γ_0 d'interaction spin-rotation de l'état $^2\Sigma$. Dans l'hypothèse où l'interaction est limitée à deux états, on doit vérifier $a_\pi = \gamma_0 = p$, cette constante p pouvant se développer en :

$$p = 2 A \cdot \bar{B} \langle ^2\Pi | L^+ | ^2\Sigma \rangle^2 / \Delta E(^2\Pi_{1/2}, ^2\Sigma)$$

où l'opérateur L^+ est un opérateur défini par rapport au centre de masse moléculaire [49] .

Si on utilise des fonctions d'onde centrées autour du noyau métallique, et l'opérateur l^+ correspondant, on doit faire intervenir une correction de centre de masse [50] .

$$L^+ = l^+ - \mu R_e \nabla$$

où ∇ est l'opérateur gradient électronique [38] et μ vaut $(M_{\text{lig}}/M_{\text{met}} + M_{\text{lig}})$. En fait même pour ScO, la masse du métal est tellement plus importante que la masse du ligand que cette correction modifie peu les résultats (voir tableau 9).

Comme les états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$ sont essentiellement issus des orbitales np et $(n-1)d$, on a limité les calculs aux résultats obtenus sans orbitales de Rydberg, avec les fonctions 2ζ . Les valeurs calculées sont à peu près deux fois supérieures aux valeurs observées, alors qu'une valeur légèrement inférieure aux valeurs observées peut être obtenue en supposant que $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$ sont en pure précession, issus d'une orbitale np [51].

3.2.3.3 - Fonctions d'onde SCF et fonctions d'onde de ligand

Les fonctions d'onde SCF calculées pour ScO [32] sont semblables aux fonctions de ligand pour le fondamental $^2\Sigma^+$ et pour l'état $^2\Delta$, pour lequel toutefois le calcul SCF prévoit une faible contribution (1 %) centrée autour du ligand. Par contre les fonctions SCF calculées pour l'état $B^2\Sigma$ et $A^2\Pi$ sont très différentes des fonctions de ligand. D'une part pour l'état $A^2\Pi$, le calcul SCF prévoit une origine essentiellement $4p\pi$ (Sc) avec une faible contribution $3d\pi$ (Sc) alors que le modèle de ligand prévoit à l'inverse une origine essentiellement $3d\pi$ avec une faible contribution $4p\pi$. Mais surtout le modèle SCF analyse l'état $B^2\Sigma$ comme provenant essentiellement d'orbitales centrées autour de l'oxygène. Cette analyse semble contradictoire avec l'interaction $A^2\Pi - B^2\Sigma$ qui laisse supposer que ces deux états sont proches d'une pure précession

En résumé, l'utilisation du modèle de ligand et des fonctions ioniques double zéta semble permettre :

- une bonne détermination de la nature du fondamental ;
- une position approchée à 4000 cm^{-1} près des niveaux excités entre 0 et $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ environ ;

- une prévision des orbitales ioniques en jeu pour chaque état.

Par contre, les fonctions utilisées semblent conduire à surestimer les contributions des orbitales internes ((n-1)d, (n-2)f pour les états excités) et sous-estimer en revanche la contribution des orbitales extérieures np.

Pour les quatre oxydes, les états sont rapportés essentiellement aux configurations (n-1)d, [np + (n-1)d], [ns + np]. On vérifie bien l'inégalité soulignée par DULICK [15], et FIELD [34] :

$$\omega [(n-1)d] < \omega [np + ns].$$

Ces inégalités dans les constantes de vibration doivent être l'effet du caractère plus ou moins liant de l'orbitale moléculaire. Cette orbitale moléculaire anti-liante comprend une contribution plus ou moins forte des orbitales centrées sur l'oxygène, dont le calcul de ligand ne rend pas compte. Le calcul de ligand donne par contre la contribution d'origine métallique, et l'orbitale moléculaire correspondante est d'autant moins liante que l'orbitale métallique est plus interne, ce qui explique les valeurs différentes des constantes de vibration.

3.3 - Détermination du fondamental de EuO, YbO et SmO

Il s'agissait de vérifier que le calcul prenant en compte les quatre configurations $4f^N$, $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}6s$, $4f^{N-1}6p$ permet d'obtenir un fondamental issu de $4f^N$ pour YbO et EuO, cohérent avec la valeur plus faible de ω_F pour ces 2 oxydes (autour de 700 cm^{-1} au lieu de 830 cm^{-1}). Pour les trois ions Eu^{2+} , Yb^{2+} et Sm^{2+} , les fonctions radiales utilisées sont des fonctions "double zêta" corrigées à partir de celles de l'atome suivant le modèle présenté au chapitre précédent.

3.3.1 - EuO

Pour Eu^{2+} ($N = 7$) les configurations $4f^65d$, $4f^66s$ et $4f^7$ ont été analysées dans un couplage RUSSEL SAUNDERS [6]. Les états observés correspondent à $4f^7(^8S)$ et à des états de coeur $4f^6(^7F)$ pour les confi-

Diagramme 2 - OXYDE D'EUROPIUM : NIVEAUX ISSUS DE
 $4f^7(^8S)$ ET $4f^6(^7F)6s$ DANS UN CAS a.

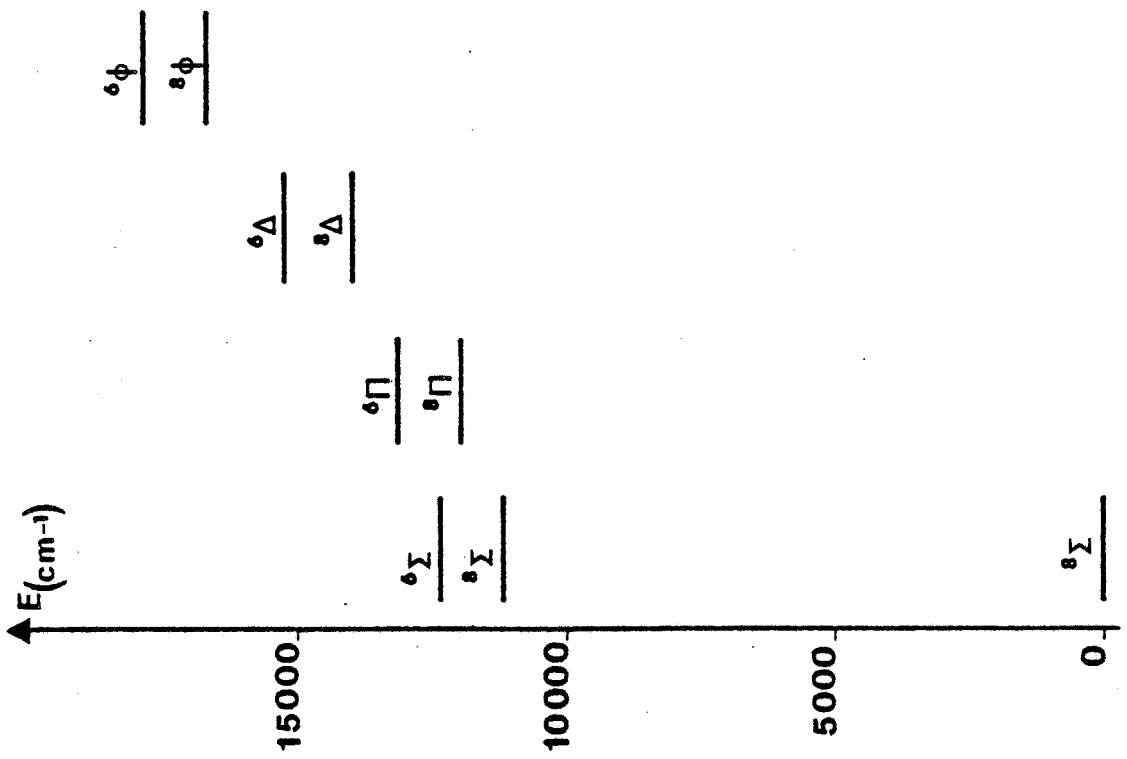
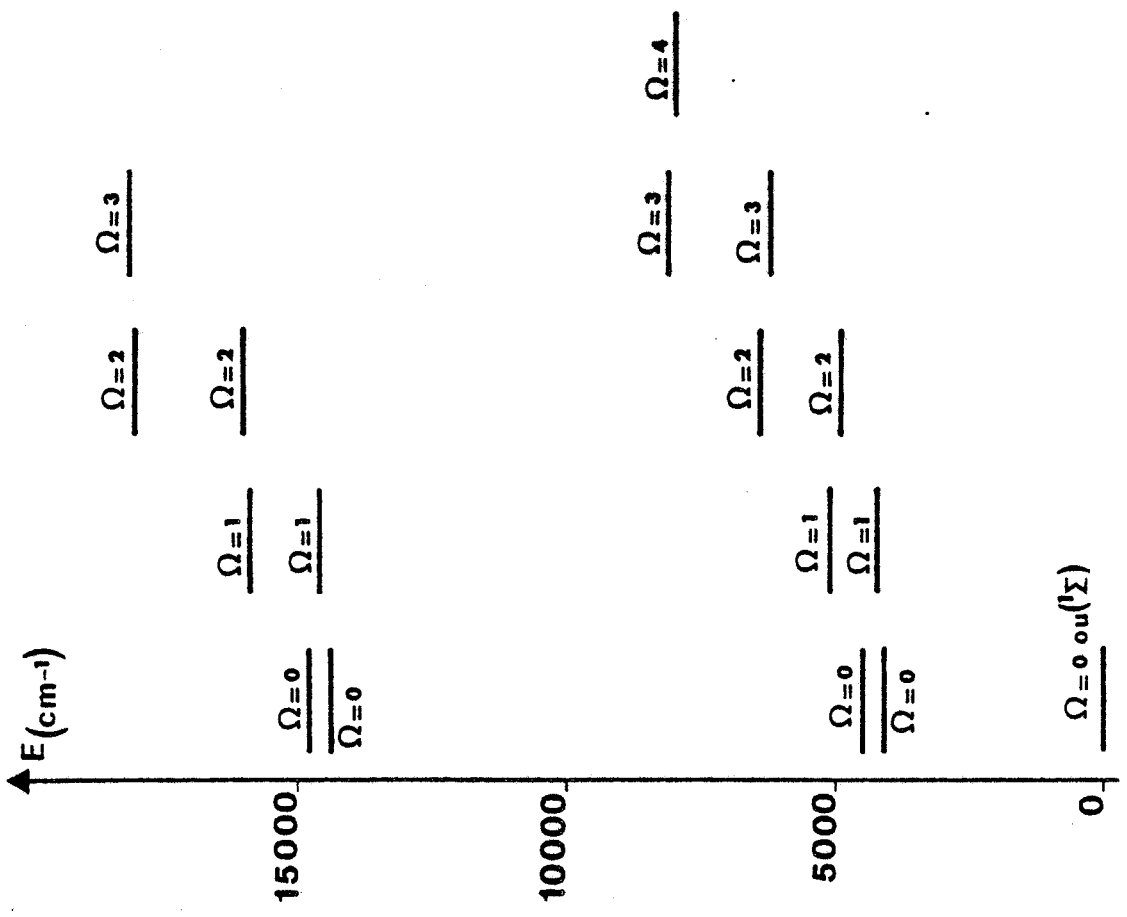


Diagramme 3 - YTTERBIUM : NIVEAUX ISSUS DE
 $4f^{14}(^1S)$ ET $4f^{13}(^2F)6s$ DANS UN
 CAS c.



gurations $4f^6n\ell$. Les états de la configuration $4f^66p$ sont analysés dans un couplage JC-JP et s'étagent entre $78\,982\text{ cm}^{-1}$ et $90\,155\text{ cm}^{-1}$ au dessus du fondamental $4f^7(^8S)$. Comme cette configuration n'intervient que comme composante secondaire dans les états en concurrence pour le fondamental, on a noté comme énergie de l'ion libre $80\,000\text{ cm}^{-1}$ pour tous les états issus de $4f^{N-1}6p$ dans un couplage RUSSEL-SAUNDERS. On obtient alors un fondamental issu de $4f^7(^8S)$, le complexe issu de $4f^6(^7F)6s$ se trouvant environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$ au dessus du fondamental. L'absence d'études expérimentales sur EuO ne permet pas de discuter cette position relative des niveaux issus de $4f^6(^7F)6s$ (diagramme 2).

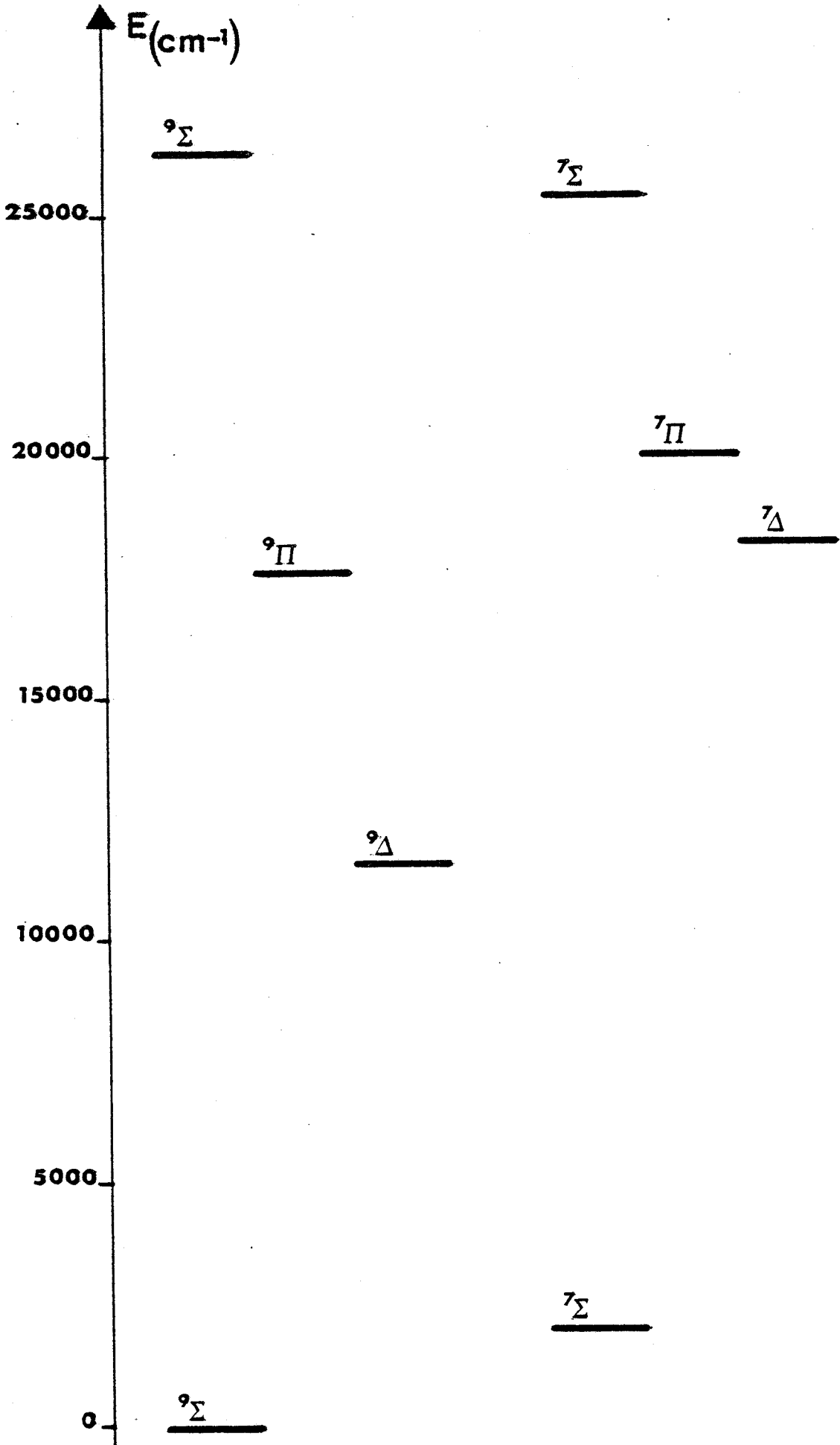
3.3.2 - YbO

Pour Yb^{2+} , les quatre configurations $4f^{14}$, $4f^{13}6s$, $4f^{13}5d$ et $4f^{13}6p$ sont analysées dans un couplage $J_c - J_\ell$. Un calcul effectué sur les 37 niveaux issus de $4f^{14}(^1S)$ et $4f^{13}(^2F)n\ell$ prévoit un fondamental issu de $4f^{14}(^1S)$, et un complexe issu de $4f^{13}(^2F)n\ell$ environ 5000 cm^{-1} au-dessus de ce fondamental (diagramme 3). LINTON [24] a observé deux états à 900 et 1000 cm^{-1} au-dessus du fondamental de YbO, mais n'a pu déterminer leur constante de vibration. Il est donc possible mais non démontré que ces deux niveaux correspondent à deux niveaux issus de $4f^{13}(^2F_{3,5})6s$. Dans ce cas, le modèle tend à sous-estimer l'abaissement de la configuration $4f^{13}6s$ par rapport à la configuration $4f^{14}$.

3.3.3 - SmO

Le caractère particulier de EuO et YbO est lisible dans la disposition respective des configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}n\ell$ pour les ions Eu^{2+} et Yb^{2+} (voir tableau 3). Ce fort écart entre $4f^N$ et les autres configurations se retrouve pour SmO ($N = 6$ pour Sm^{2+}). Un test contradictoire consiste donc à vérifier la capacité du modèle à prévoir un fondamental issu de $4f^56s$, puisque les expériences en matrice donnent une constante de vibration de 820 cm^{-1} environ, confirmées par l'observation de progressions en spectroscopie laser [54] et [36].

Diagramme 4 - NIVEAUX CALCULES DE GdO DANS UN COUPLAGE $\vec{S} \vec{L}$



Malheureusement les données sur Sm^{2+} sont très réduites, car les configurations $4f^{N-1}6s$ et $4f^{N-1}6p$ n'ont pas été analysées [6]. Un calcul approximatif a été effectué en utilisant les données du tableau 3. On utilise les 9 états issus de $4f^6(^7F)$, $4f^5(^6H)6s$ et $4f^5(^6H)6p$ dans un couplage RUSSEL-SAUNDERS. Le fondamental est bien alors issu de $4f^5(^6H)6s$, les états $4f^6(^7F)$ se trouvent plus de 5000 cm^{-1} au-dessus de ce fondamental. Cet écart est peut-être même plus élevé si comme le suggèrent les premiers résultats expérimentaux sur YbO , les valeurs utilisées des coefficients radiaux tendent à sous-estimer l'abaissement des niveaux issus de $4f^{N-1}6s$ par rapport à ceux issus de $4f^N$. Ces résultats sont cohérents avec les observations de spectroscopie laser. Les expériences menées à Lille avaient permis l'observation de progressions correspondant à $\omega = 822 \text{ cm}^{-1}$ [54].

Un enregistrement montrait un écart de 665 cm^{-1} pour une longueur d'onde laser de 4579.4 \AA . On pouvait interpréter cet écart comme le début d'une progression, mais il n'a pu être observé par la suite [36]. Ceci peut s'expliquer si le niveau à partir duquel le pompage avait lieu est assez élevé en énergie, et n'est peuplé qu'exceptionnellement dans une enceinte de Broïda fonctionnant à la limite de ses possibilités thermiques. Cependant, cette observation unique ne peut permettre de trancher entre l'hypothèse d'une progression d'un seul niveau électronique issu de $4f^6$, et celle de deux niveaux électroniques distincts issus de $4f^56s$.

3.4 - Monoxyde de Gadolinium

3.4.1 - Calcul

Les états de Gd^{2+} correspondant au coeur $4f^7(^8S)$ pour les configurations $4f^75d$, $4f^76s$ et au coeur $4f^8(^7F)$ pour la configuration $4f^8$ ont été analysés dans un couplage RUSSEL-SAUNDERS alors que la configuration $4f^7(^8S)6p$ l'a été dans un couplage JC-JP [6]. Pour effectuer les calculs de champ de ligand on a ramené les états $|ST LT JT\rangle$ à des multiplets $|ST LT\rangle$ dont l'énergie moyenne était calculée par la formule 1. Les états de Gd^{2+} se répartissent alors en deux catégories, chaque configuration engendrant deux états de multiplicité 9 et 7, sauf la configu-

Tableau 10 - Monoxyde de Gadolinium - Etats calculés.

10-a : Couplage LS*

Etat	Energie (cm ⁻¹)	4f ⁸ (⁷ F)	4f ⁷ (⁸ S)						
			5d(⁷ D)	6p(⁷ P)	6s(⁷ S)	5d(⁹ D)	6p(⁹ P)	6s(⁹ S)	
⁹ Σ	26317						0.85	-0.51	-0.14
⁷ Σ	25394	0.66	0.64	-0.37	-0.13				
⁷ Π	19956	0.4	0.69	-0.6					
⁷ Δ	18188	0.34	0.94						
⁹ Π	17647						0.8	-0.6	
⁹ Δ	11594						1.		
⁷ Σ	1999		0.1	-0.49	0.86				
⁹ Σ	0						-0.13	-0.46	0.88

* Les fonctions associées aux niveaux sont repérées par les coefficients c_i (voir équation 2).

10-b : Couplage J_c-j** - Etats X⁹Σ et [1999]⁷Σ

Ω	Energie (cm ⁻¹)	6s(⁹ S)	6s(⁷ S)	6p(⁹ P)	6p(⁷ P)
0	1972		0.71	0.09	.20
1	1965		0.71	0.09	.20
2	1946		0.71	0.09	.20
3	1913		0.71	.12	.17
4	157	0.71		.17	.12
3	86	0.71		.20	.08
2	38	0.71		.22	.06
1	9	0.71		.23	.05
0	0	0.71		.23	.05

** Les fonctions associées aux niveaux sont repérées par les coefficients c_i^2 (voir équation 2).

ration $4f^8$ qui ne fournit pas la multiplicité 9. A la multiplicité près, les calculs de champ de ligand deviennent alors analogues à ceux effectués sur LaO .

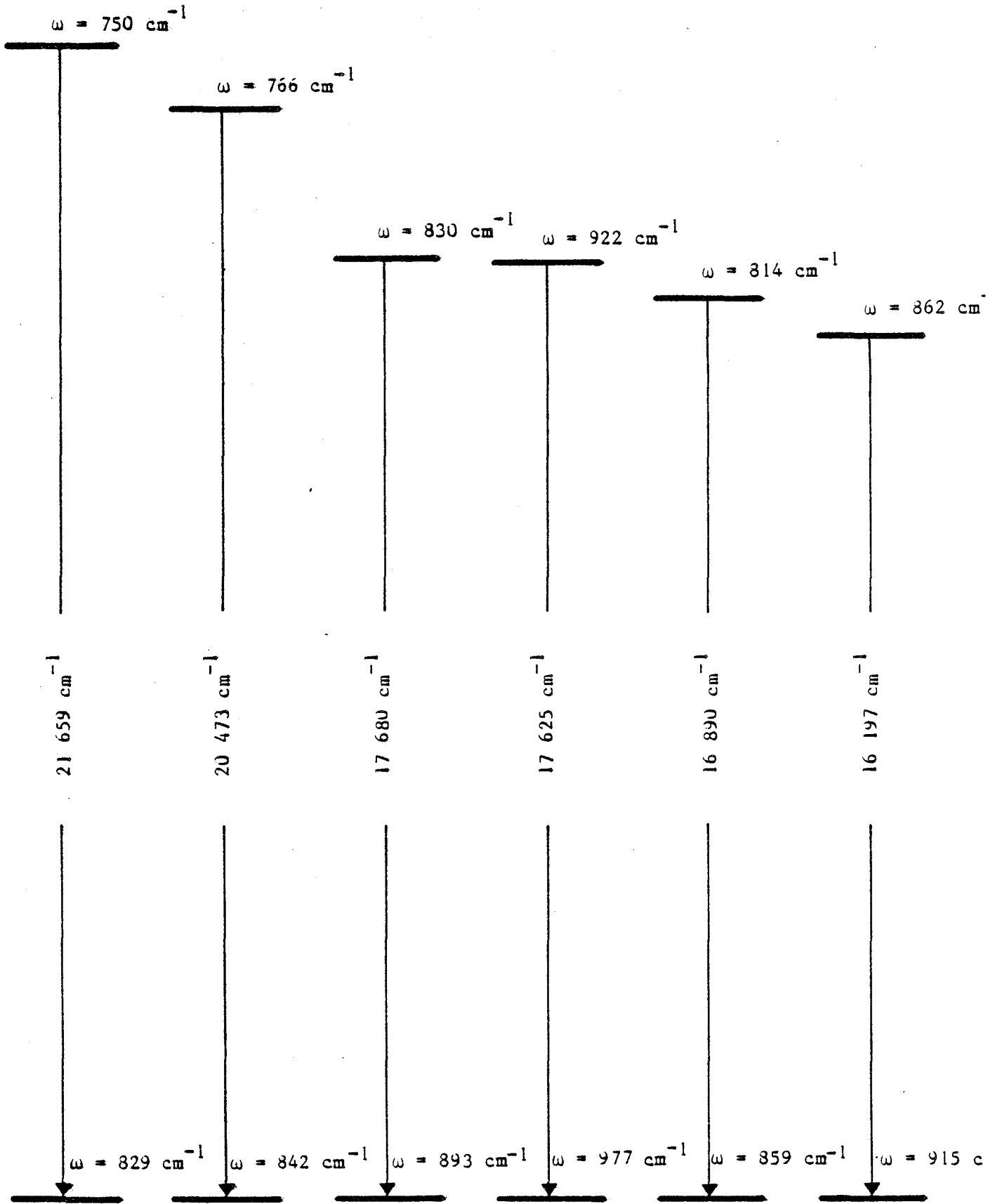
Les états obtenus sont présentés par le diagramme 4. Comme les états de $4f^7 6p$ appartiennent à un couplage J-j, le fait de les étudier dans un couplage S-L sans prendre en compte les éléments hors diagonaux néglige des couplages qui éloigneraient les états moléculaires d'un cas a pur. Afin d'estimer ces mélanges pour les deux états ${}^7\Sigma$ et ${}^9\Sigma$ qui forment le fondamental, un calcul limité aux deux configurations $4f^7({}^8S)6s$ et $4f^7({}^8S)6p$ a été effectué dans une base JC-JP. Les résultats des deux calculs sont donnés par le tableau 10. Pour le second calcul, les états ont été recalculés en pourcentage des multiplets 7 et 9 pour mieux rendre compte du mélange. Il est vraisemblable que l'écart au cas a est encore plus marqué pour les états ${}^7,{}^9\Sigma$ et ${}^7,{}^9\Pi$ excités, dont le caractère 6p doit être plus important que celui prévu par le calcul, si on raisonne par analogie avec LaO .

3.4.2 - Expériences

Si plusieurs études (voir tableau 2) ont été consacrées à GdO , aucun diagramme des positions relatives des niveaux d'énergie n'est disponible. Il est même frappant (voir diagramme 5) de constater qu'aucun des six systèmes pour lesquels SUAREZ [21] propose une table de Deslandres ne possède un niveau supérieur ou inférieur commun.

Seuls les systèmes I et II ont une constante de vibration du niveau inférieur cohérente avec les valeurs obtenues en matrice pour le fondamental. De plus ces systèmes sont relativement bien séparés alors que les transitions situées dans le rouge se recouvrent. C'est pourquoi nous avons commencé les expériences de fluorescence par ces systèmes. YADAV et al ont réalisé deux études à haute résolution ([19] et [20]) de la bande (0,0) du système I en supposant que son état inférieur est le fondamental. Cette bande présente de multiples têtes, et dans leur seconde étude [20], YADAV et al l'étudient dans l'hypothèse d'une transition ${}^7\Sigma - {}^7\Sigma$, en utilisant des équations de branche qui supposent un cas (b) pur. Cependant une étude du spectre ESR du fondamental de GdO [18] conclut qu'il s'agit d'un état ${}^9\Sigma$.

Diagramme 5 - SYSTEMES RECENSES POUR GdO PAR SUAREZ (1970) [21]



Nos expériences de fluorescence confirment l'analyse vibrationnelle de SUAREZ et de YADAV, et donnent la position relative des niveaux intervenant dans les systèmes I et II. Le laser pulsé à colorant Molecron DL 200 pompé par un laser à azote Molecron UV 300, délivre avec les coumarines une puissance moyenne comprise entre 2.5 et 4 mW, donc des puissances par impulsion de 17 kW à 27 kW pour des impulsions de 10 ns à la fréquence de 15 Hz. GdO est obtenu par vaporisation de Gd_2O_3 dans un four de Broïda. La vapeur est entraînée par un jet d'Argon pénétrant à l'intérieur du creuset. La pression dans la chambre, principalement due au gaz d'entraînement varie de 5 à 15 torrs. Un monochromateur SOPRA F1150 de 1.15m de focale sépare les fluorescences. Le signal recueilli par un photomultiplicateur Hamamatsu RS 928 utilisable de 185 à 930 nm est traité par un intégrateur BOXCAR P.A.R. 162. La raie du laser à colorant est trop large ($> .5 \text{ cm}^{-1}$) pour résoudre la structure isotopique de la structure de multiplet. Les bandes sont dégradées vers le rouge ($B' < B''$) et l'écart $B'-B''$ est faible de sorte que d'une part les raies des branches R sont très proches, d'autre part les progressions sont difficiles à observer. De plus les raies de fluorescence doivent être élargies par des collisions GdO/gaz d'entraînement qui modifient l'état des molécules excitées. L'ensemble des fluorescences observées à partir des systèmes I et II est résumé par les diagrammes 6-a et 6-b, et les enregistrements 1 à 5 :

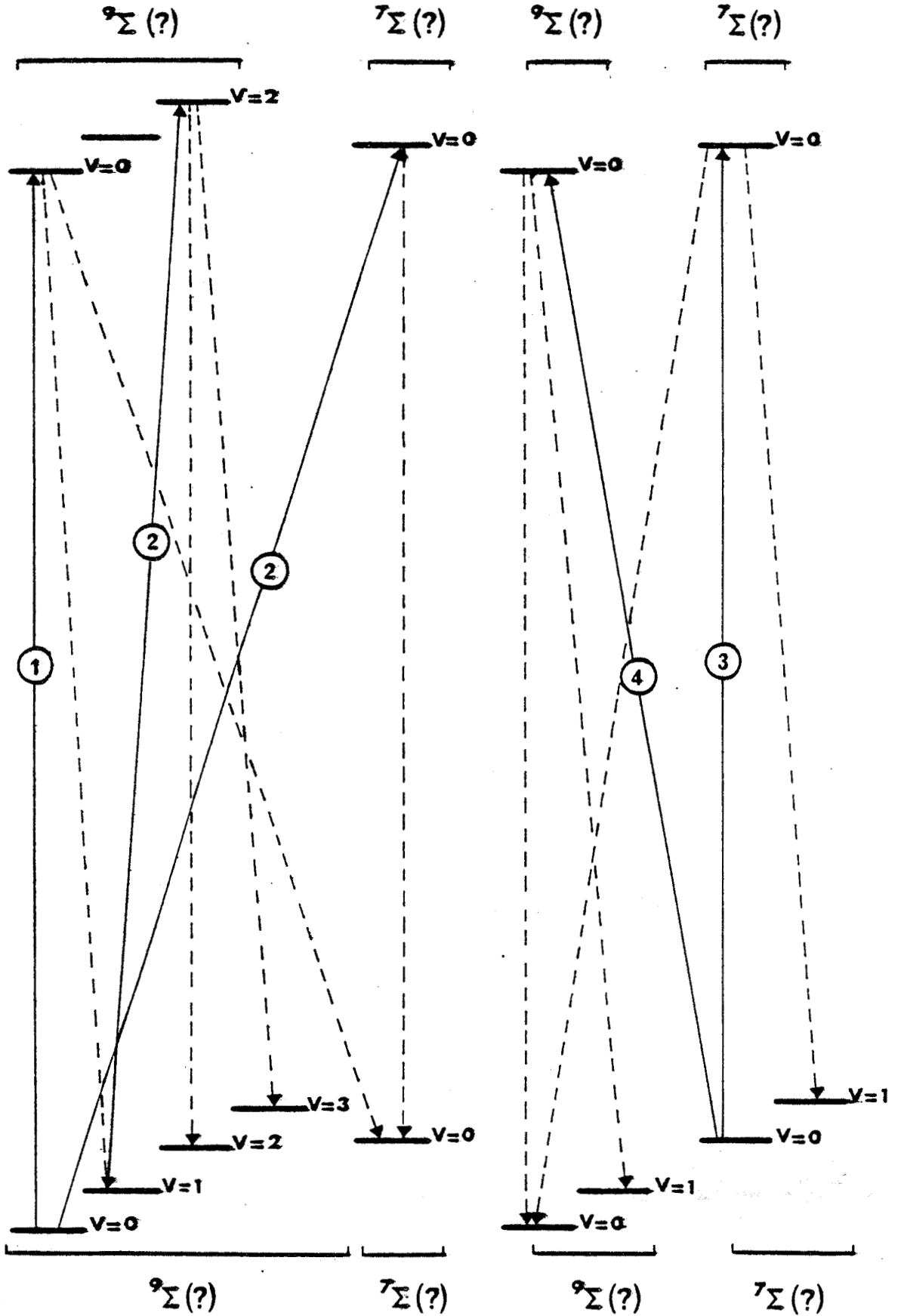
• Les enregistrements 1 et 2 se rapportent au pompage sur la bande (0-0) du système I, noté 1 dans le diagramme 6-a. Trois doublets sont observés, présentant le même écart $\Delta\nu_{RP}$. Ils donnent donc les positions relatives des états inférieurs ; on identifie ainsi la bande (0-1) du système I, et une transition peu intense vers un état électronique situé 1840 cm^{-1} au-dessus de l'état inférieur du système I (voir enregistrement 2).

Lorsqu'on déplace la raie laser dans les branches P de la bande I (0-0), les écarts $\Delta\nu_{RP}$ des trois transitions varient comme $\Delta\nu_{RP} = 2B''(J+1)$, mais les raies sont trop larges pour que l'on puisse calculer une valeur de B'' . En particulier on observe toujours un ensemble de raies R proches de la tête, indiquant un peuplement collisionnel des niveaux supérieurs à partir des niveaux peuplés directement par le laser. L'absence presque totale des raies Q indique que les trois niveaux, analysés dans un cas

Diagramme 6 - NIVEAUX OBSERVES EN FLUO POUR GdO

(a) - Pompage dans le système I

(b) - Pompage dans le système II



a ou b de Hund, ont même $|\Lambda|$ [55]. La comparaison au calcul mène à l'identification du système I avec une transition ${}^9\Sigma - {}^9\Sigma$ et à celle de l'état électronique situé à 1840 cm^{-1} au-dessus du fondamental avec l'état ${}^7\Sigma$ calculé à 2000 cm^{-1} . Les valeurs des constantes de vibration du système II et l'ordre de grandeur de la transition ${}^7\Sigma - {}^7\Sigma$ calculée ($23\ 300 \text{ cm}^{-1}$) laissent penser que le système II est une transition ${}^7\Sigma - {}^7\Sigma$ dont l'état inférieur est l'état situé à 1840 cm^{-1} .

• Pour vérifier cette hypothèse, on effectue le pompage noté 2 sur le diagramme 6-a, à la fréquence laser $\nu_{\text{laser}} \# \nu_{\text{II}}(0-0) + 1840 \text{ cm}^{-1}$. L'enregistrement 3 correspond à ce pompage. On observe bien en fluorescence la bande (0-0) du système II, ce qui indique que son niveau supérieur a été peuplé. Par contre le doublet RP identique n'existe pas dans la région du laser, ce qui est explicable par la faiblesse de la transition. Par ailleurs, la même fréquence laser pompe la bande (2-1) du système I, et on observe en fluorescence les bandes (2-2) et (2-3) du même système.

• L'enregistrement 4 donne un exemple de la transition 3, à partir de la branche P de la bande (0-0) du système II. On observe en fluorescence la bande (0-1) du même système, et une transition très faible, détectable uniquement avec des fentes très larges ($200 \mu\text{m}$) vers un état situé 1840 cm^{-1} en-dessous de l'état inférieur du système II. Des enregistrements réalisés pour des positions différentes de la raie laser dans la branche P de la bande II(0-0) présentent le même aspect : les raies des branches R sont toujours très larges et se dédoublent pour la transition la plus faible comme le montre l'enregistrement 4-c.

• L'enregistrement 5 met en évidence le peuplement de l'état supérieur du système I à partir de l'état situé à 1840 cm^{-1} . Là encore, la faiblesse de l'intensité de la transition ne permet pas d'observer les doublets dans la région du laser.

En résumé, les expériences ont déterminé la position des deux systèmes sans ambiguïté. La faiblesse des transitions qui ne sont pas attribuables aux deux systèmes, mais les couplent entre eux, est en accord avec un changement de multiplicité, si on analyse les systèmes

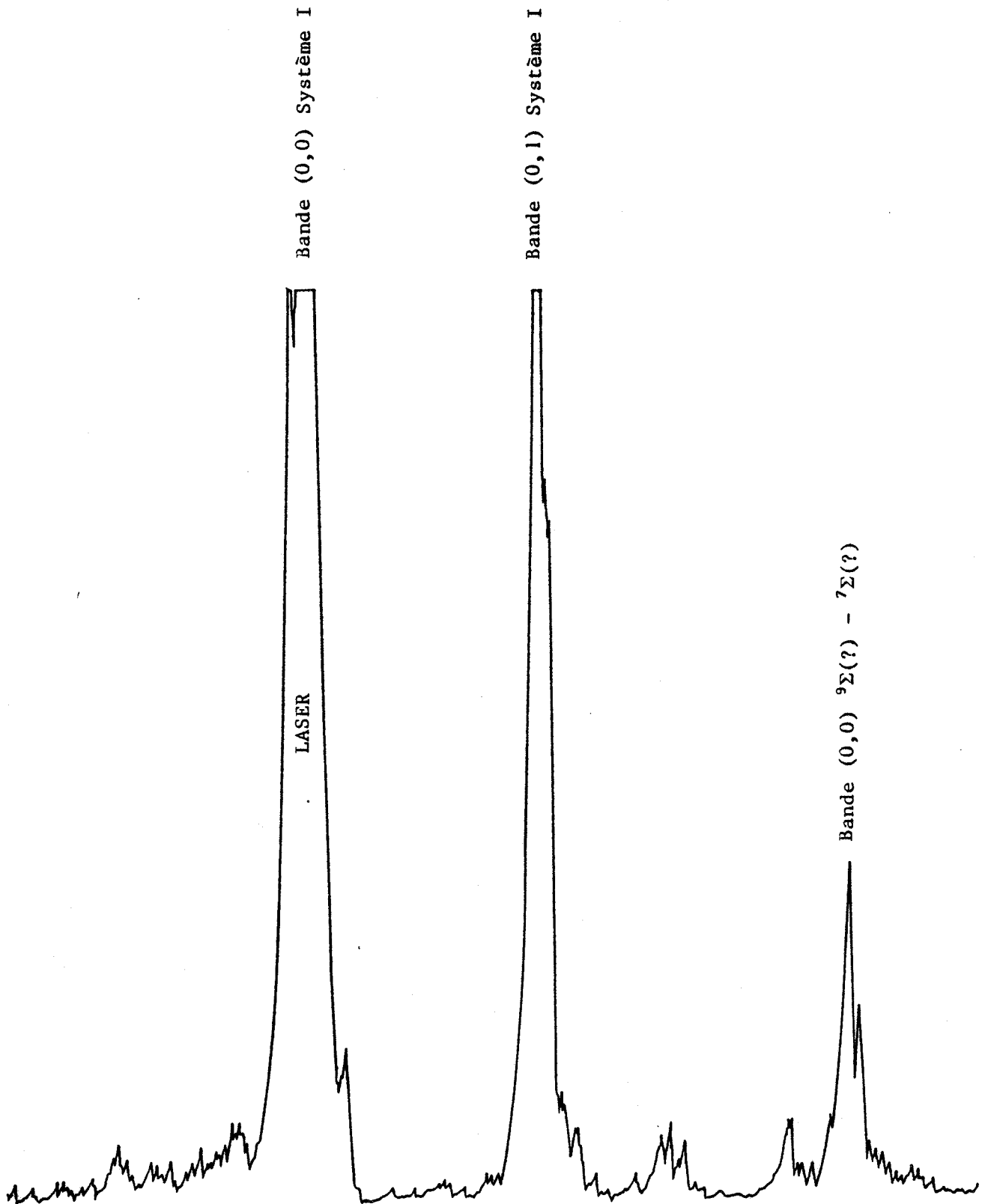
dans un cas a ou b de Hund. La valeur de la constante de vibration en matrice d'Argon [12] laisse supposer que l'état inférieur du système I est le fondamental. Le calcul de ligand et le spectre ESR [18] poussent à l'analyser comme $^3\Sigma$. Tous les résultats expérimentaux obtenus ici sont en accord avec cette analyse mais elle demande à être confirmée par une résolution de la structure rotationnelle du système I, qui trancherait entre cette hypothèse et celle de YADAV [20] d'une multiplicité 7 pour le système I. L'analyse rotationnelle de la bande I (0-0) serait possible par spectroscopie d'excitation utilisant un laser continu accordable. Malheureusement le laser continu disponible actuellement au laboratoire ne couvre pas la gamme de longueurs d'onde nécessaire.*

* L'analyse rotationnelle a été effectuée par DMITRIEV et al. [60] et confirme que le fondamental est un $^3\Sigma$.

Enregistrement 1 - OXYDE DE GADOLINIUM

Balayage rapide pour un laser fixé à $\lambda = 462.42 \text{ nm}$ (21619.5 cm^{-1})

Pompage de type 1

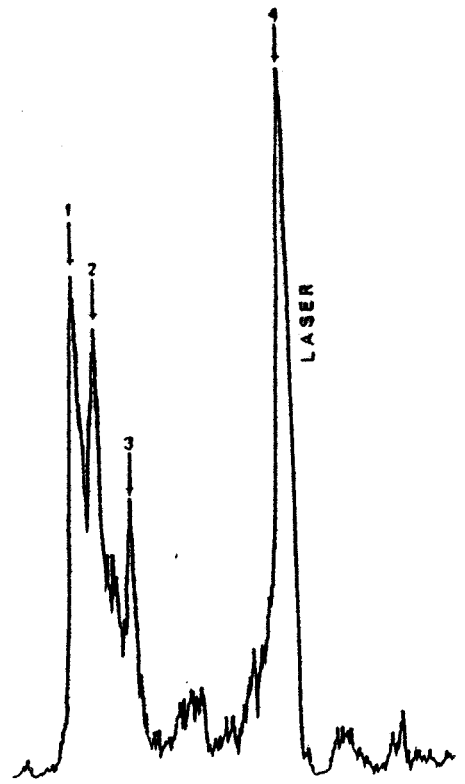


Enregistrement 2 - OXYDE DE GADOLINIUM

Balayages lents pour le laser fixé à
462.42 nm ; Pompage de type 1.

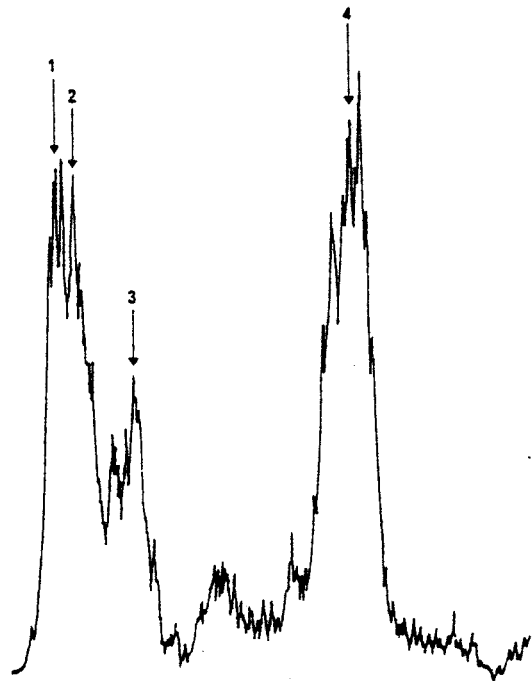
2-a - SYSTEME I, BANDE (0,0)

	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)
1	461.575	21 658.9
2	461.659	21 655.0
3	461.798	21 648.5
4	462.416	21 619.5



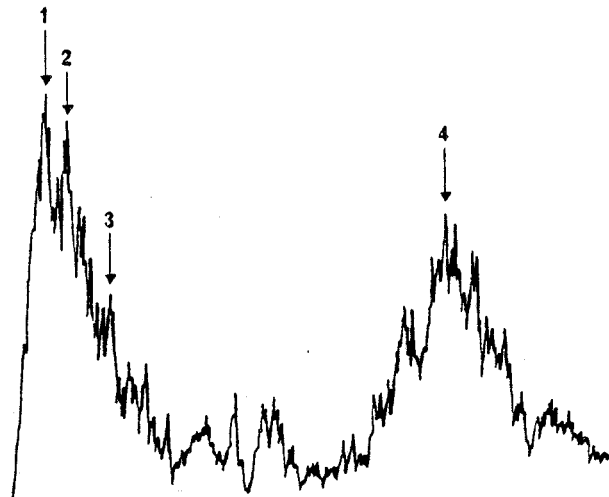
2-b - SYSTEME I, BANDE (0,1)

	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)
1	479.870	20 833.2
2	479.930	20 830.6
3	480.096	20 823.4
4	480.736	20 795.6



2-c - SYSTEME INCONNU, ⁹Σ(?) - ⁷Σ(?),
BANDE (0,0)

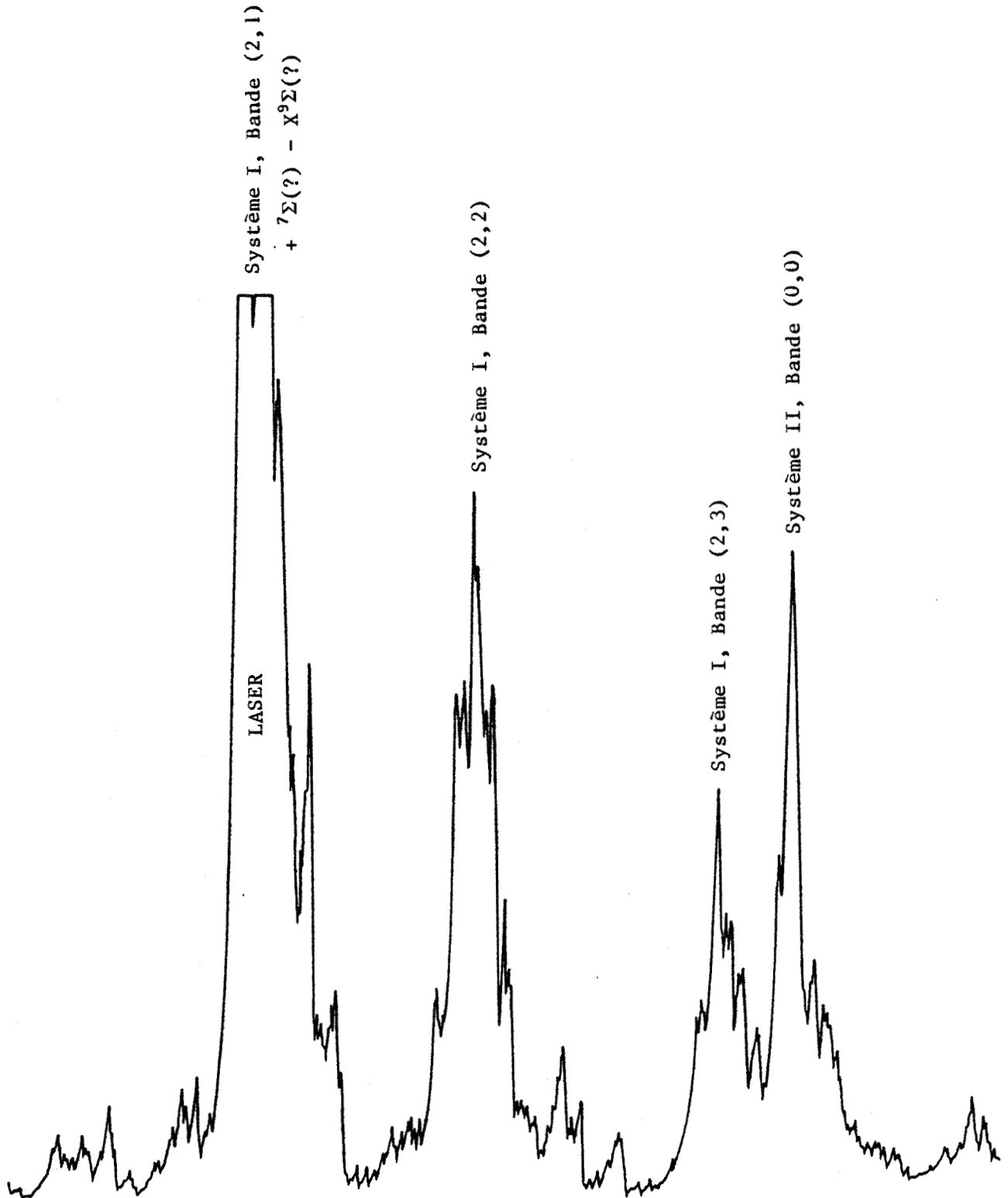
	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)
1	504.350	19 822.0
2	504.404	19 819.9
3	504.516	19 815.5
4	505.364	19 782.2



Enregistrement 3 - OXYDE DE GADOLINIUM

Balayage rapide pour un laser fixé à 449.22 nm (22254.4 cm^{-1})

Pompage de type 2



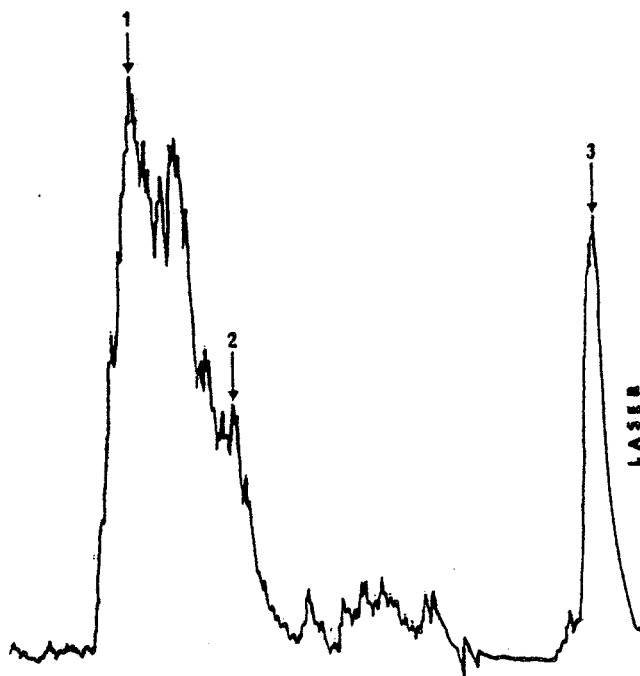
Enregistrement 4 - OXYDE DE GADOLINUM

Balayages lents pour le laser fixé

à 490.05 nm ; Pompage de type 3.

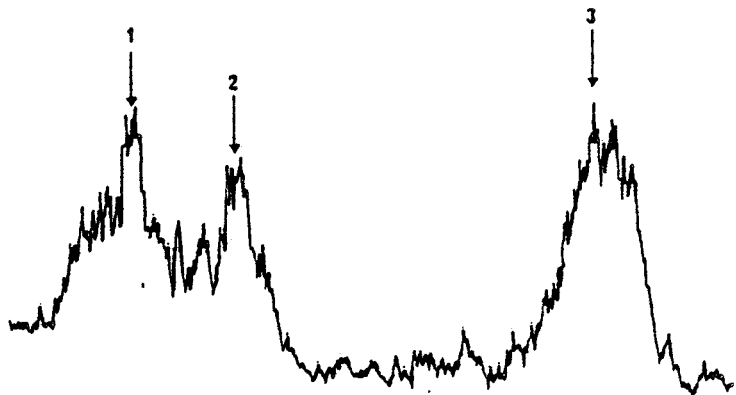
4-a - SYSTEME II, BANDE (0,0)

	λ (nm)	ν (cm^{-1})
1	489.281	20 432.5
2	489.525	20 422.3
3	490.476	20 382.7



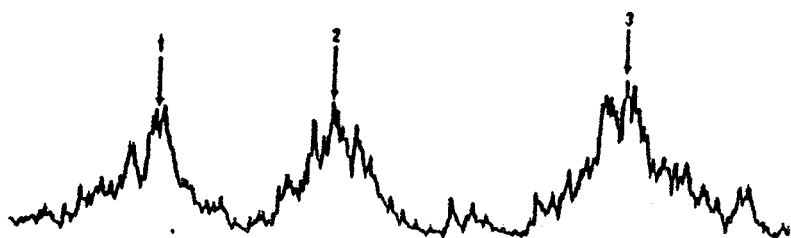
4-b - SYSTEME II, BANDE (0,1)

	λ (nm)	ν (cm^{-1})
1	510.026	19 601.4
2	510.298	19 590.9
3	511.23	19 555.2



4-c - SYSTEME INCONNU, ${}^7\Sigma(?) - {}^9\Sigma(?)$

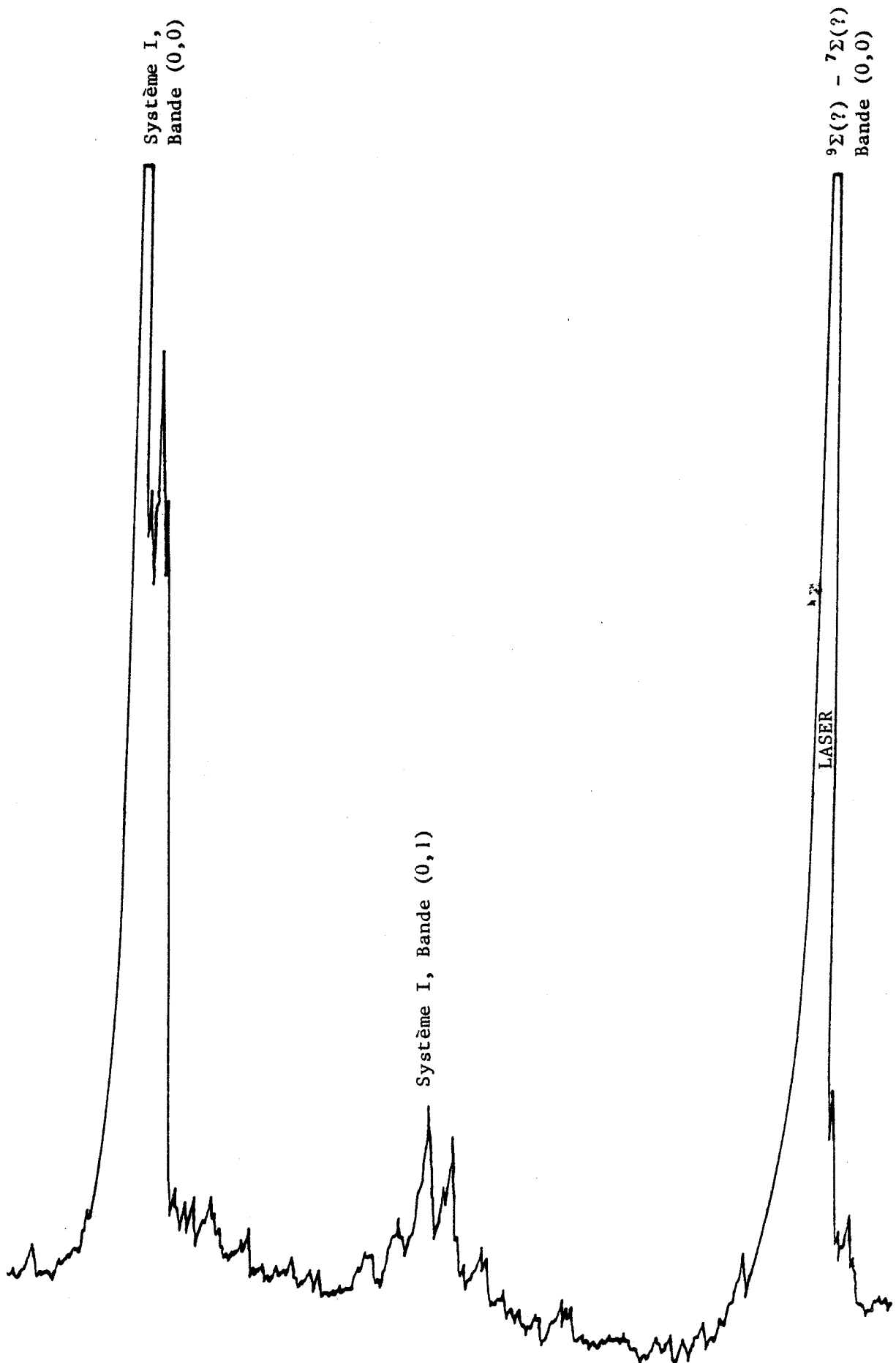
	λ (nm)	ν (cm^{-1})
1	448.408	22 294.9
2	448.909	22 270.0
3	449.733	22 229.3



Enregistrement 5 - OXYDE DE GADOLINUM

Balayage rapide pour un laser fixé à 504.73 nm (19807 cm^{-1})

Pompage de type 4



CHAPITRE 4

STRUCTURE DES COMPLEXES D'ETATS ISSUS DE $4f^{N-1}6s$

Tableau 11 - Coefficients $B^{(k)}(4f,4f)$ pour les lanthanides (en cm^{-1}).

	B(2)	B(4)	B(6)		B(2)	B(4)	B(6)		B(2)	B(4)	B(6)
<u>Ce²⁺</u>				<u>Sm²⁺</u>				<u>Ho²⁺</u>			
(1)	12370	1759	736	(1)	9445	1025	154	(1)	7292	611	71
(2)	13502	3136	1228	(2)	9334	1482	410	(2)			
(3)	12804	2896	1163	(3)	9493	1671	582	(3)	7496	1084	318
(4)	3160±60	1210±90	27								
<u>Pr²⁺</u>				<u>Tb²⁺</u>				<u>Er²⁺</u>			
(1)	11522	1526	278	(1)	7882	714	89	(1)	6677	512	54
(2)	11876	2394	824	(2)	7908	1075	258	(2)	6926	842	184
(3)	11638	2408	922					(3)	7183	1019	294
(4)	8488±214	295±228	72								
<u>Nd²⁺</u>				<u>Dy²⁺</u>				<u>Tm²⁺</u>			
(1)	10761	1331	227	(1)	7714	684	83	(1)	6336	461	46
(2)	10736	1954	713	(2)	7560	990	230	(2)	6645	781	165
(3)	10745	2077	761	(3)	7817	1189	367				

(1) - Fonction de Slater unique avec règle de BURNS [45].

(2) - Fonction triple zéta de Mc LEAN pour atome neutre (configuration $4f^{N-1}5d6s$) [46].

(3) - Fonction quadruple zéta (pour l'ion) triplement ionisé (configuration $4f^{N-1}$) [44].

(4) - Ajustage [15].

Les calculs à plusieurs configurations et les valeurs expérimentales des constantes de vibration indiquent que les complexes fondamentaux des MOTR proviennent, si on excepte EuO et YbO, essentiellement de la configuration $4f^{N-1}6s$ avec une faible contribution de $4f^{N-1}6p$. De plus, sauf pour GdO et LaO, ces complexes ne sont analysables que dans un cas c de Hund.

4.1 - Restriction du calcul aux niveaux de $4f^{N-1}6s$ issus du terme fondamental de $4f^{N-1}$

Les programmes LIGAN1, 2 et 3 sont utilisables lorsque la configuration $4f^{N-1}6s$ a été analysée expérimentalement [6]. Pour Ce^{2+} , on a effectué deux calculs, l'un avec la seule configuration $4f6s$, l'autre avec les deux configurations $4f6s$ et $4f6p$, en utilisant les coefficients correspondant aux fonctions double zeta [46] corrigées. Comme les coefficients calculés $B^{(k)}(4f,4f)$ diffèrent d'un facteur 4 environ pour Ce^{2+} des coefficients ajustés (voir tableau 11), on a pour ces deux calculs divisé les coefficients calculés $B^{(k)}(4f,4f)$ par quatre, -ce qui revient formellement à prendre comme charge de ligand $z_l = 0.5$ au lieu de $z_l = 2$ - sans modifier les coefficients $B^{(0)}(6s,6s)$, $B^{(k)}(6p,6p)$ et $B^{(1)}(6s,6p)$ pour conserver le maximum d'interaction possible entre les deux configurations. Les résultats sont présentés dans le tableau 12. L'erreur moyenne diminue très légèrement pour le calcul à 2 configurations (de 280 cm^{-1} à 250 cm^{-1}), les vecteurs d'onde se correspondent et jamais l'énergie d'un niveau n'est modifiée de plus de 100 cm^{-1} . Etant donnée la précision limitée des calculs de champ de ligand faits sans ajustage, et l'état des connaissances expérimentales, il est donc naturel de restreindre le calcul à la configuration $4f^{N-1}6s$.

Par ailleurs, on peut remarquer que les coefficients de cristal $B^{(k)}$ ont pour la couche $4f$ un effet plus faible que celui des coefficients électrostatiques et même que celui du coefficient spin-orbite ζ_{4f} .

Tableau 12 - Etats observés et calculés pour CeO.

Omega	Energie observée	Calcul limité à $4f^{N-1}6s$		Calcul ($4f^{N-1}6s + 4f^{N-1}6p$)	
		Energie	Erreur	Energie	Erreur
0	4458	4476	18	4399	-59
0	3822	4109	287	4079	257
0	1932	1978	46	2061	129
0	1680	1756	76	1771	91
1	4133	4391	258	4302	169
1	3642	3724	82	3706	64
1	1870	1919	49	1980	110
1	815	1026	211	1045	230
2	3464	3944	480	3845	381
2	2769	2994	225	2988	219
2	914	1160	246	1197	283
2	0	0		0	
2	2617	3268	651	3178	561
3	2140	2146	6	2128	-12
3	80	197	117	148	68
3	2040	2495	455	2431	391

Cette faiblesse relative des effets de champ de cristal différencie les couches f des couches d et est liée au caractère très interne de la couche f ([3] et [44]). Pour les MOTR, cela se traduit par le fait que les niveaux les plus bas du complexe issu de $4f^{N-1}6s$ proviennent du terme fondamental de $4f^{N-1}$, ce qui a déjà été vérifié pour PrO [15]. Se limiter à ce terme fondamental simplifie considérablement le calcul de la matrice énergie de l'ion libre [3] puisqu'on élimine tous les termes dûs à l'interaction électrostatique interne à la couche $4f$. La matrice de l'ion libre ne dépend plus que des deux paramètres ζ_{4f} et $G^{(3)}(4f,6s)$.

WYBOURNE [3] donne dans ce cas les éléments de matrice non nuls dans une base $|JC JT\rangle$:

- Eléments diagonaux de l'interaction électrostatique $4f6s$ ★

$$\langle (4f)^{N-1} SC LC JC ; 6s ; JT | H_{e\ell} | (4f)^{N-1} SC LC JC ; 6s ; JT \rangle \quad (1)$$

$$= \pm G3(4f,6s) \{ LC(LC+1) - SC(SC+1) - JC(JC+1) \} / (2JT+1)$$

Le signe + est pris si $JT = JC + 1/2$, le signe - si $JT = JC - 1/2$

- Eléments hors diagonaux de l'interaction électrostatique $4f6s$ ★

$$\langle (4f)^{N-1} SC LC JC = JT \mp 1/2 ; 6s ; JT | H_{e\ell} | (4f)^{N-1} SC LC JC = JT \pm 1/2 ; 6s ; JT \rangle$$

$$= G3(4f,6s) \cdot \sqrt{(SC+LC+JT+1.5)(SC+LC+0.5-JT)(LC+JT+0.5-SC)(SC+JT+0.5-LC)}$$

$$/ (2JT+1) \quad (2)$$

- Elements diagonaux de l'interaction spin-orbite du coeur

$$\langle (4f)^{N-1} SC LC JC ; 6s ; JT | H_{SO} | (4f)^{N-1} SC LC JC ; 6s ; JT \rangle$$

$$= \pm \zeta_{4f} SC/4 \{ JC(JC+1) - LC(LC+1) - SC(S+1) \} \quad (3)$$

le signe + est pris si $N-1 \leq 7$, le signe - si $N-1 \geq 7$

* Dans les équations (1) et (2), $G3$ est le coefficient normalisé suivant CONDON et SHORTLEY [37] (TAS 8⁶) : $(G3 = G^{(3)}(4f,6s)/7)$.

Diagramme 7-2 - $4f^3 6s$

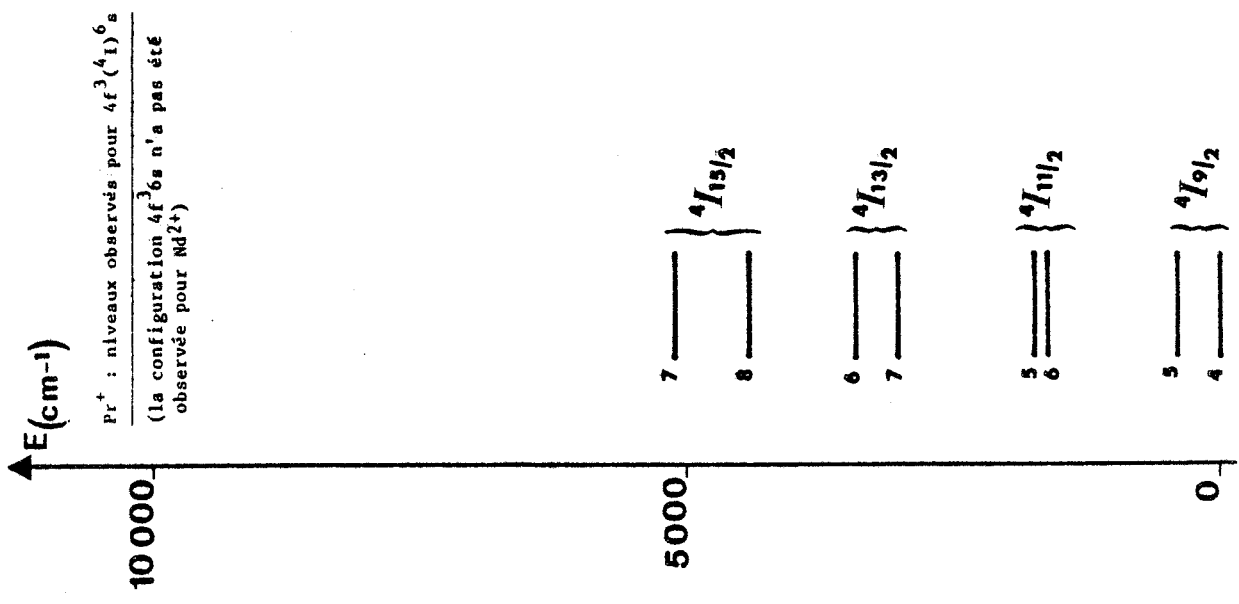


Diagramme 7-1 - $4f^2 6s$

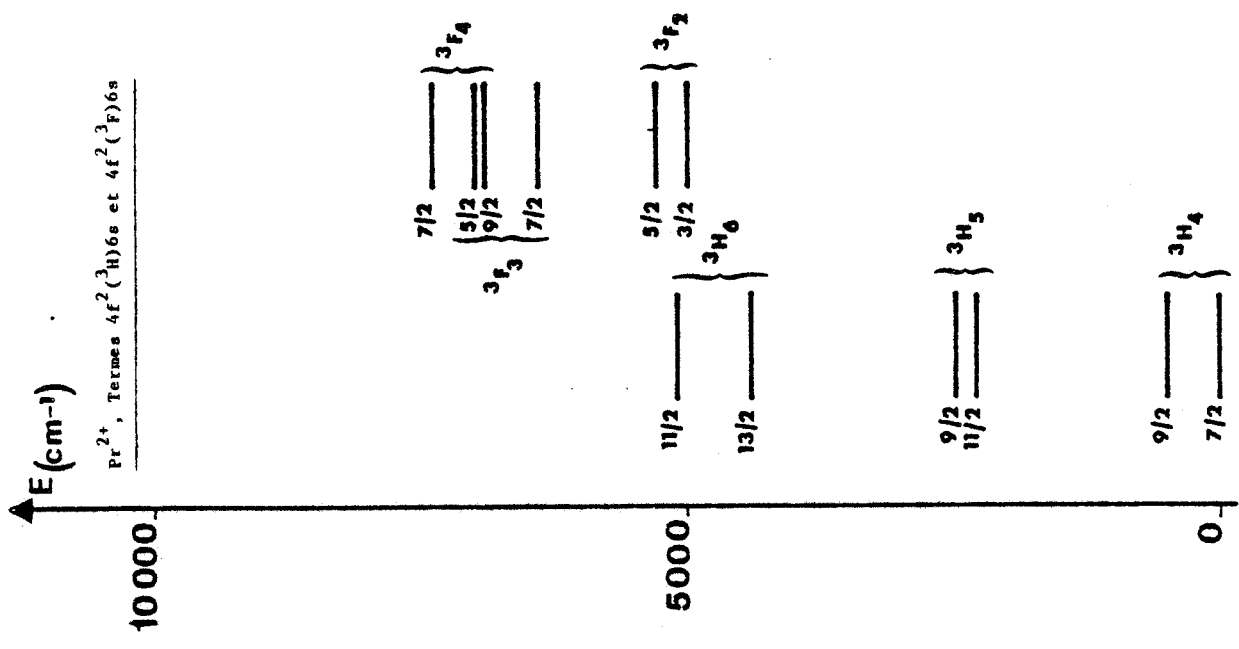
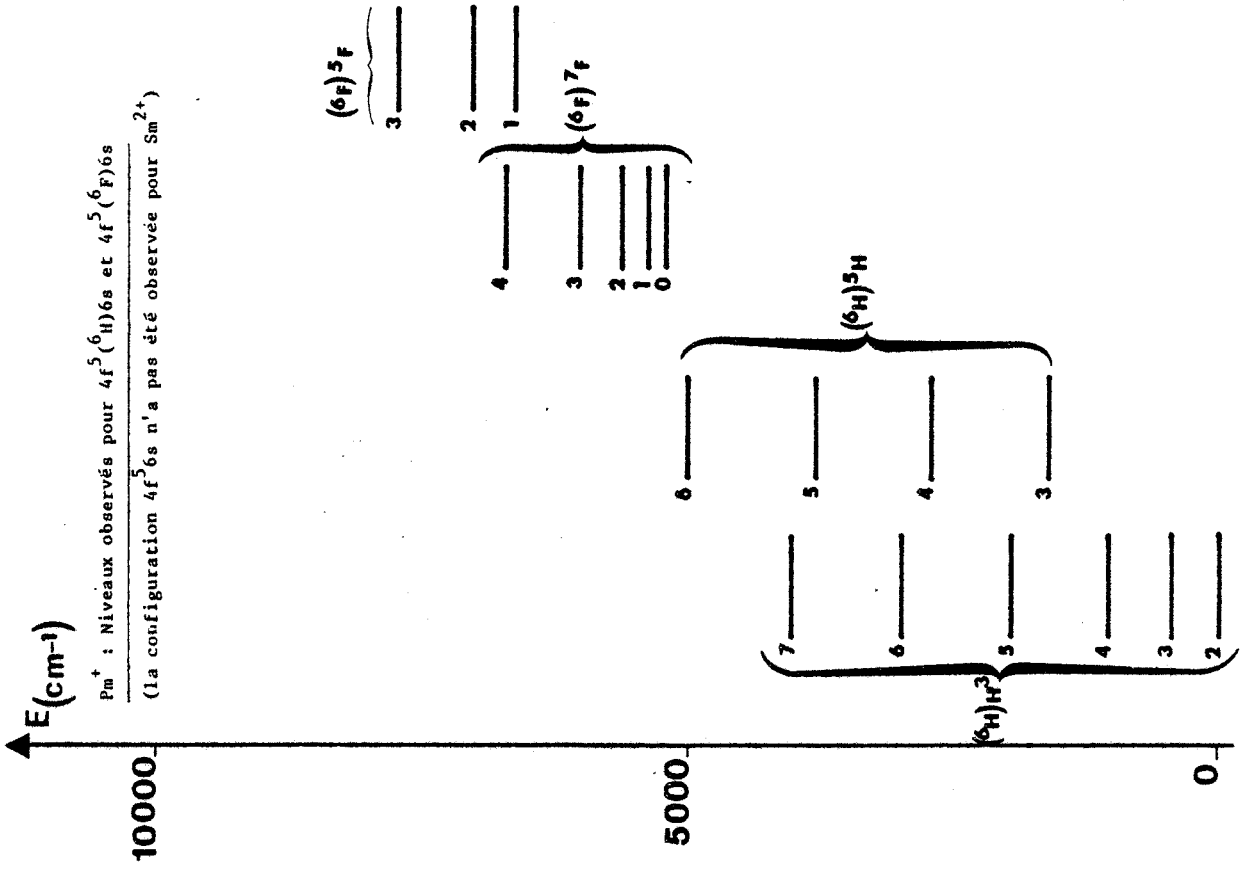
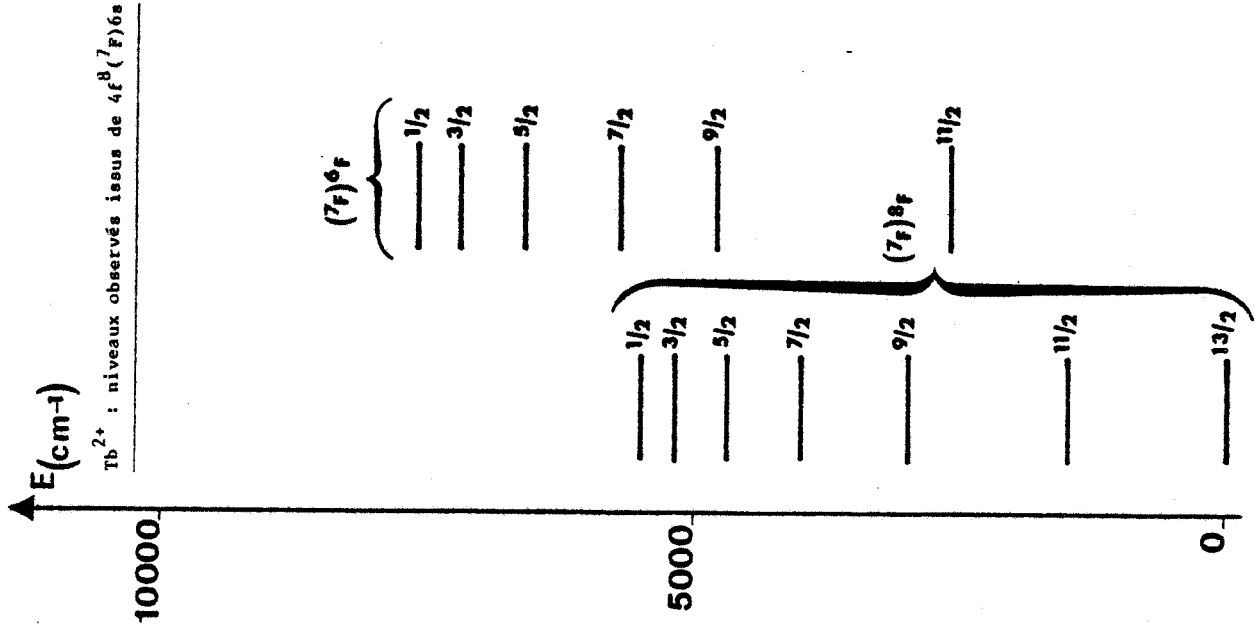


Diagramme 7-3 - $4f^5 6s$



Pm^+ : Niveaux observés pour $4f^5 6s$ et $4f^5 6s$
 (La configuration $4f^5 6s$ n'a pas été observée pour Sm^{2+})

Diagramme 7-4 - $4f^8 6s$



Tb^{2+} : niveaux observés issus de $4f^8 6s$

Diagramme 7-6 - $4f^{10}6s$

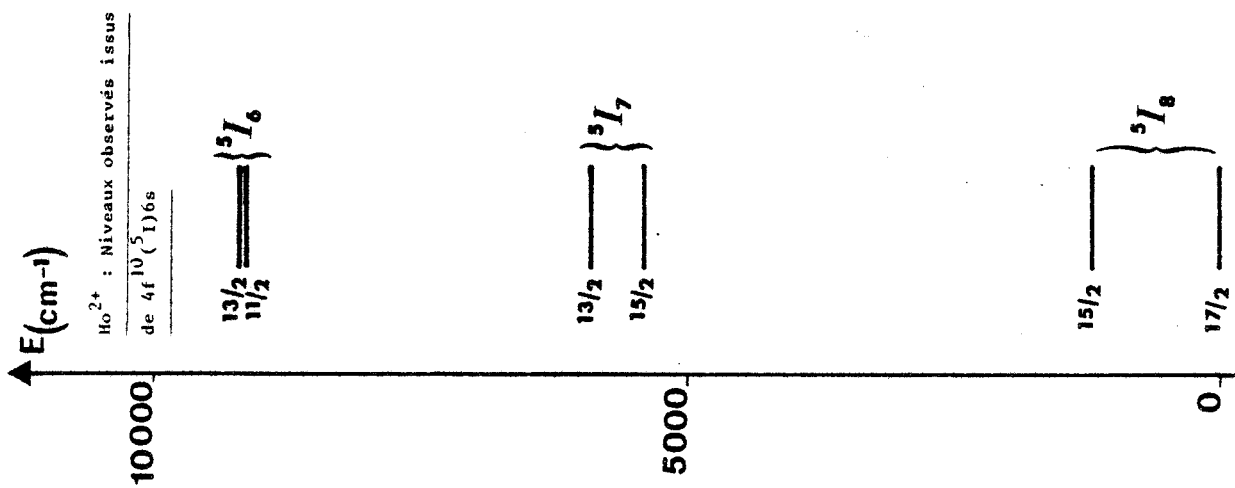


Diagramme 7-5 - $4f^96s$

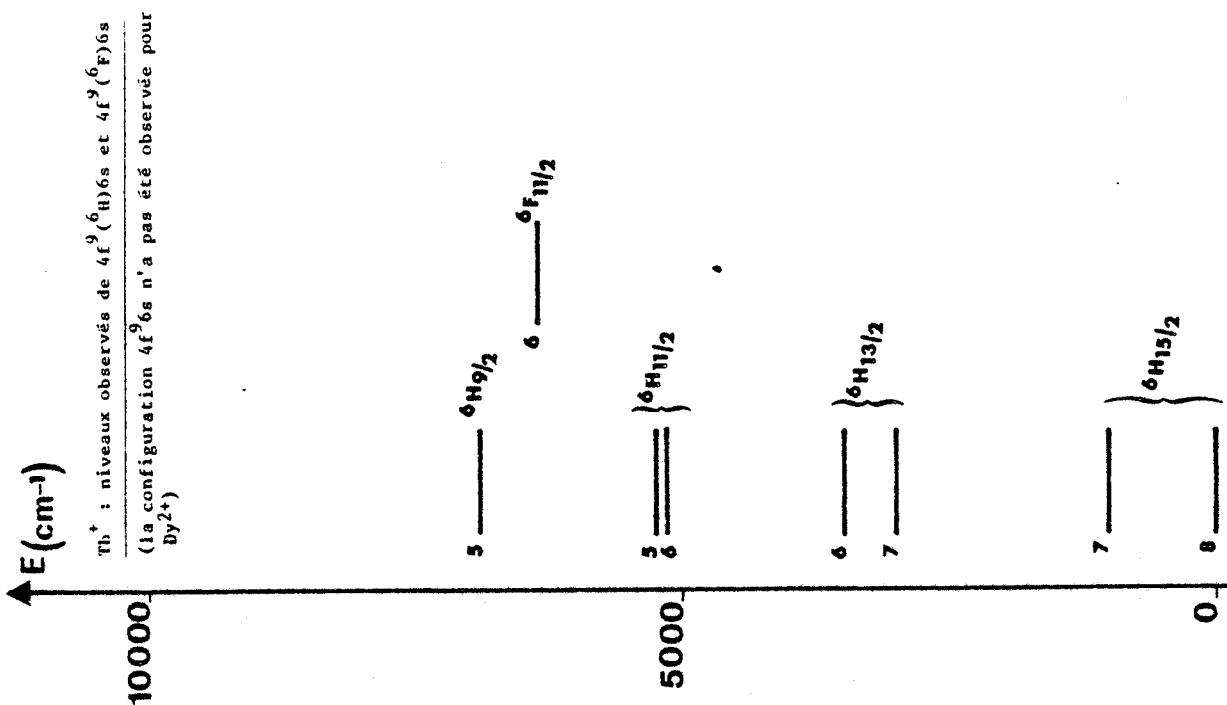


Diagramme 7-7 - $4f^{11}6s$

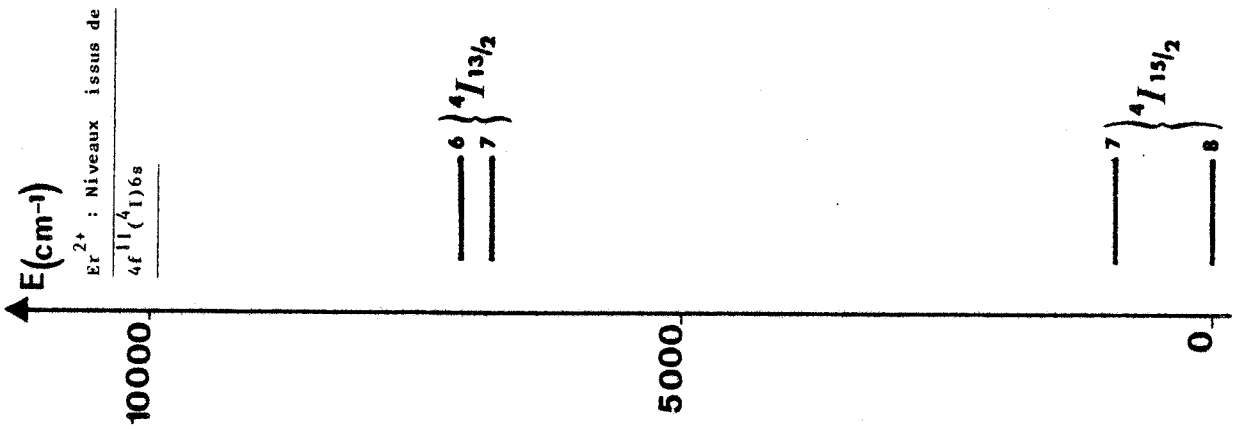
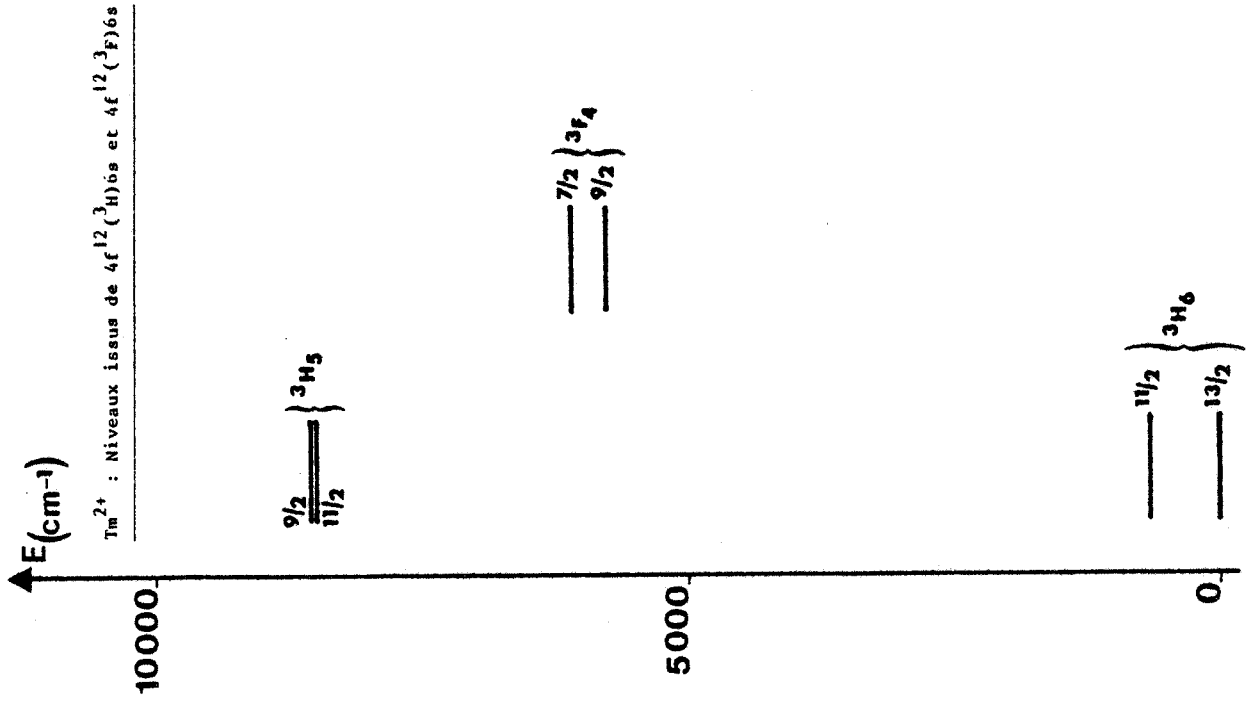


Diagramme 7-8 - $4f^{12}6s$



Or construire la matrice de l'ion libre est indispensable lorsqu'on ne connaît pas la configuration $4f^{N-1}6s$ pour l'ion libre, ce qui est assez souvent le cas pour les ions Ln^{2+} (voir diagrammes 7).

4.2 - Calculs pour la série des lanthanides

Ces calculs ont été effectués par un programme indépendant des LIGAN 1, 2 et 3, noté LI4F6S, qui construit la matrice énergie de l'ion libre et la matrice de ligand pour les états ayant pour parent le terme de coeur fondamental, diagonalise la matrice résultante, imprime les énergies et les vecteurs propres associés, et trace les diagrammes correspondants.

Les cinq paramètres ζ_{4f} , $G^{(3)}(4f,6s)$, $B^{(2)}(4f,4f)$, $B^{(4)}(4f,4f)$ et $B^{(6)}(4f,4f)$, sont entrés comme données :

- ζ_{4f} est connu pour certains ions Ln^{2+} , et augmente assez régulièrement au fur et à mesure que la couche 4f se remplit, ce qui permet d'estimer les valeurs inconnues par interpolation. Il faut noter que, d'une part la valeur de ζ_{4f} ne doit pas varier beaucoup entre l'ion et la molécule puisque l'orbitale 4f, par hypothèse, est peu modifiée, d'autre part que la valeur de ζ_{4f} pour la molécule ne peut être estimée à partir de résultats expérimentaux que lorsqu'un assez grand nombre de niveaux moléculaires sont connus, puisque les termes de JC distincts sont séparés par environ 1500 à 2000 cm^{-1} (voir diagrammes 7).

- Les calculs de DULICK ont montré que $G3(4f,6s)$ dont les valeurs connues oscillent autour de 295 cm^{-1} à 15 cm^{-1} près pour les ions libres Ln^{2+} , est ajustée à 100 cm^{-1} pour CeO et à 150 cm^{-1} pour PrO. Cette évolution, liée à l'écart entre l'orbitale 6s de l'ion et l'orbitale σ^* de la molécule, devrait subsister pour tous les MOTR, et on a choisi $G3 = 150 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les calculs a priori.

- Les valeurs calculées des $B^{(k)}(4f,4f)$ sont présentées dans le tableau 11. L'écart avec les valeurs ajustées pour CeO et PrO laisse place au doute sur les valeurs à attribuer pour un calcul a priori. Cependant les premiers résultats sur H_2O [25], SmO [36] et DyO conduisent

à retenir les valeurs calculées, voire même à supposer que les coefficients ajustés seront supérieurs aux valeurs calculées. De toute manière, pour ces calculs a priori, c'est la valeur de $B^{(2)}(4f,4f)$ qui est déterminante, les poids relatifs de $B^{(4)}$ et $B^{(6)}$ étant trop faibles pour être évaluables avant l'ajustage, comme le prouve l'incertitude sur le coefficient $B^{(4)}$ ajusté par DULICK pour PrO (voir tableau 11) et le fait que le coefficient $B^{(6)}$ ait dû être fixé pour ce même ajustage.

• Les diagrammes 8 à 14 et les tableaux correspondants 13 à 20, [★] donnent les résultats des calculs. A l'exception de Tb^{2+} , et à moindre degré de Sm^{2+} et Dy^{2+} , les diagrammes correspondent à un couplage JC-JP pratiquement pur dans l'ion libre, ce qui se traduit par la disposition des niveaux en doublets correspondant à $JT = JC \pm 0.5$. Le décalage des niveaux avec la valeur de Ω , qui est l'aspect le plus visible de l'action du ligand, est plus faible que l'écart dû à l'interaction spin-orbite de coeur. L'effet de ce décalage augmente avec la valeur de Ω . Cela devrait se traduire, lorsque le fondamental est issu des valeurs de Ω les plus faibles, par un couplage de Coriolis très important entre ces niveaux, par exemple 0.5 et 1.5 pour TmO , ou 0 et 1 pour ErO .

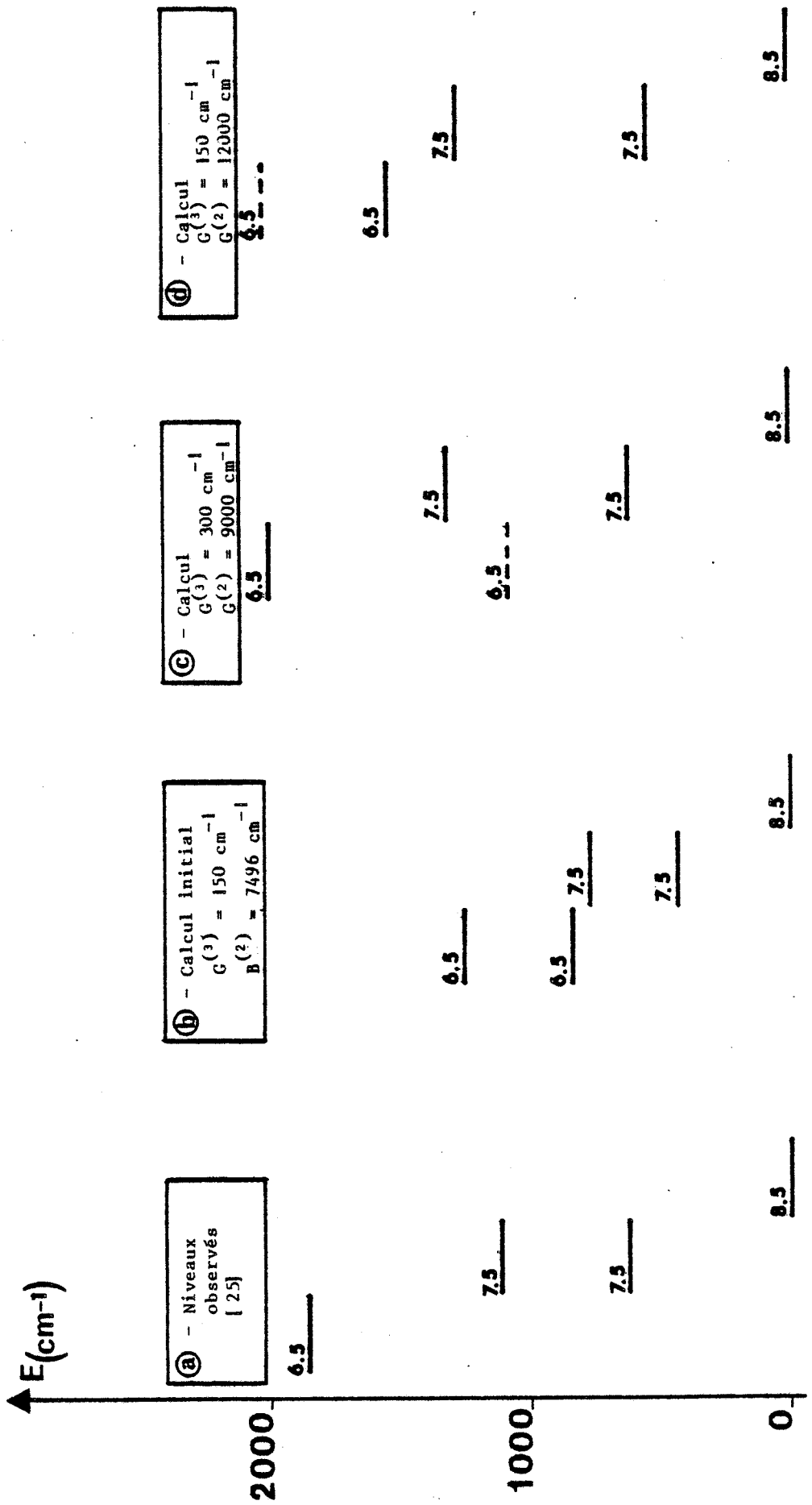
4.3 - Utilisation de la structure hyperfine, exemple de l'oxyde d'Holmium

Si les diagrammes 8 à 14 constituent une base intéressante pour l'interprétation des enregistrements expérimentaux, la correspondance entre les niveaux calculés et les niveaux observés peut être ambiguë : le diagramme 15-b représente les niveaux 6, 7, 8 issus de $4f^{10}(^5I_8)$ pour le calcul a priori, et le diagramme 15-a les niveaux observés expérimentalement par LIU et al. [25]. Les paramètres dont la variation peut permettre d'ajuster grossièrement observation et calcul sont $G^{(3)}(4f,\sigma^*)$ et $B^{(2)}(4f,4f)$.

Mais il est possible d'obtenir indifféremment les deux correspondances présentées dans les diagrammes 15-c et 15-d, le niveau $\Omega = 7.5$ situé à 609.8 cm^{-1} étant issu majoritairement de $|^5I_8, JT = 8.5 \rangle$ pour le diagramme 15-c, ou de $|^5I_8, JT = 7.5 \rangle$ pour le diagramme 15-d.

* Ces tableaux et diagrammes sont reportés en fin de chapitre.

Diagramme 15 - RENDU DES NIVEAUX OBSERVES DE H₂O SUIVANT LES VALEURS DES PARAMETRES



La mesure des constantes de structure hyperfine lève l'ambiguïté : dans un cas (c) de Hund, la matrice hyperfine magnétique a deux types d'éléments non nuls [15] : *

$$\langle \gamma \Omega \Omega_I | H_{\text{hfs}} | \gamma \Omega \Omega_I \rangle = d \Omega_I$$

$$\langle \gamma \Omega \Omega_I | H_{\text{hfs}} | \gamma' \Omega-1, \Omega_I+1 \rangle = d_{\text{off}} \sqrt{(\Omega_I - \Omega)(\Omega_I + \Omega + 1)}$$

DULICK [15] a montré que les paramètres d et d_{off} peuvent être obtenus à partir des résultats expérimentaux, mais aussi calculés comme fonctions des paramètres hyperfins ioniques a_{4f} et a_{6s} si on suppose que les niveaux moléculaires $|\Omega\rangle$ sont des combinaisons des fonctions ioniques de Ln^{2+} . On obtient :

$$d = \alpha_{6s} a_{6s} + \alpha_{4f} a_{4f}$$

LIU [25], pour lever l'ambiguïté sur la nature des niveaux $\Omega = 7.5$, admet un couplage pur $| \text{MJC} ; \text{MJP} \rangle$ pour lequel $\alpha_{6s} = \text{MJP}$. Les deux niveaux possibles sont alors $| 8 ; -0.5 \rangle$ et $| 7 ; +0.5 \rangle$, avec respectivement $d = \alpha_{4f} \cdot a_{4f} \pm 0.5 a_{6s}$. Les valeurs expérimentales de d permettent de choisir le diagramme 15-d, correspondant à une valeur de $B^{(2)}$ supérieure à la valeur calculée. Les couplages calculés n'étant pas toujours exactement des couplages $| \text{MJC} ; \text{MJP} \rangle$, un programme adapté à la base $| \text{JT}, \text{MJT} \rangle$ a été construit à partir des calculs de l'annexe. Les niveaux $\Omega = 7.5$ de H_2O correspondant au diagramme 15-d sont assez proches d'un couplage $| \text{MJC} ; \text{MJP} \rangle$. Par contre les niveaux $\Omega = 6.5$ sont moins purs, ce qui devrait se traduire par des valeurs de d moins différentes pour les deux niveaux $\Omega = 6.5$, comme le montrent les tableaux 20 et 21.

* L'interprétation des paramètres d , d_{off} , a_{4f} et a_{6s} , et les calculs de DULICK sont rappelés en annexe. Les calculs que DULICK effectuaient dans une base $| \text{MJC} ; \text{MJP} \rangle$ ont été adaptés à la base $| \text{JT}, \text{MJT} \rangle$ de LI4F6S.

Tableau 20 - Fonctions d'onde associées aux états observés de Ho0.

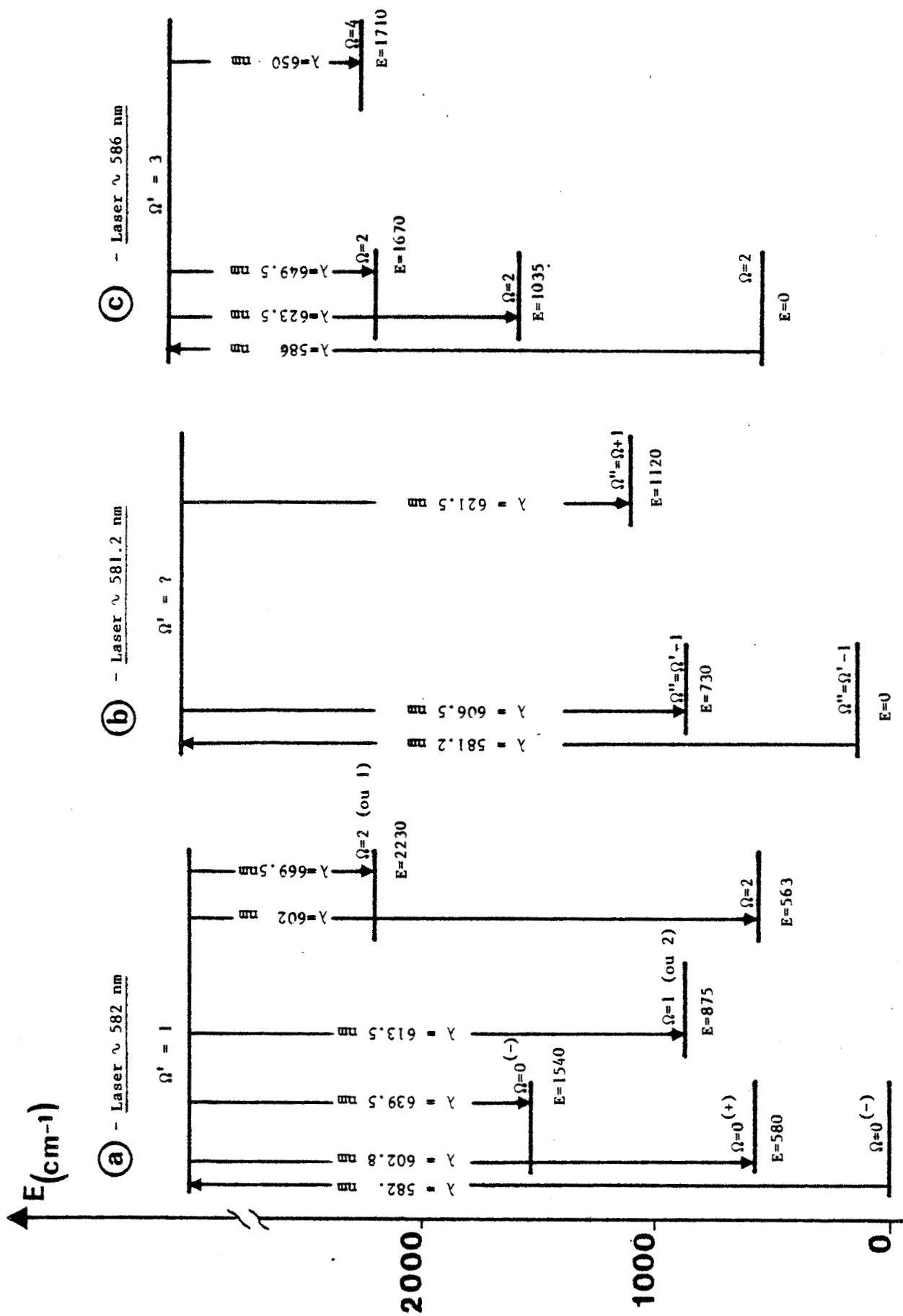
Ω	Energie observée (cm ⁻¹)	Couplage MJC/MJP pur (coeur limité à ⁴ I ₈)		Couplage correspondant au diagramme 15-d (incluant tout le coeur ⁴ I)	
		MJC±	JC, JT >	Energie calculée (cm ⁻¹)	JC, JT >
8.5	0.	8 +	1. 8. 8.5 >	0.	1. 8. 8.5 >
7.5	609.8	8 -	0.97 8. 7.5 > + 0.24 8. 8.5 >	533.	0.87 8. 7.5 > + 0.49 8. 8.5 > - 0.1 7. 7.5 >
7.5	1130.	7 +	0.97 8. 8.5 > - 0.24 8. 7.5 >	1271.	0.85 8. 7.5 > - 0.5 8. 7.5 > - 0.16 7. 7.5 >
6.5	1861.1	7 -	0.94 8. 7.5 > + 0.34 8. 8.5 >	1540.	0.77 8. 8.5 > + 0.61 8. 7.5 > - 0.15 7. 6.5 >
6.5	(?)	6 +	0.94 8. 8.5 > - 0.34 8. 7.5 >	2022.	0.76 8. 7.5 > - 0.63 8. 8.5 > - 0.13 7. 6.5 >

Tableau 21 - Constantes de structure hyperfine pour HoO.

Ω	Energie observée [25] (cm^{-1})	d^* expérimental [25] (cm^{-1})	Couplage MJC/MJP pur			Couplage du calcul correspondant au diagramme 15-d		
			α_{4f}	α_{6s}	Valeur de d calculée pour $a_{6s} = 0.16$ $a_{4f} = 0.044$	α_{4f}	α_{6s}	Valeur de d calculée pour $a_{6s} = 0.16$ $a_{4f} = 0.039$
8.5	0.	0.35	6.13	0.5	0.35	6.13	0.5	0.32
7.5	609.8	~ 0.19	6.14	-0.5	0.19	6.16	-0.42	0.18
7.5	1130.	~ 0.28	5.36	+0.5	0.32	5.58	0.42	0.29
6.5	1861.1	~ 0.14	5.38	-0.5	0.16	5.22	-0.25	0.16
6.5	?	?	4.59	+0.5	0.28	4.86	0.25	0.23

* Mise à part la valeur de d correspondant à $\Omega = 8.5$, les valeurs expérimentales sont des valeurs approchées obtenues à partir de la mesure des largeurs de raies d'où le signe \sim .

Diagrammes 16 - MONOXYDE DE SAMARIUM - ETATS OBSERVES PAR LINTON [36] .



4.4 - Calculs et expériences pour SmO

Aucune étude classique à haute résolution n'a été effectuée sur SmO. Nous avons réalisé [54] des expériences de fluorescence avec un laser à argon ionisé, SmO étant produit par vaporisation de Sm_2O_3 . Pour chacune des raies laser, on observait des écarts de l'ordre de 820 cm^{-1} , et beaucoup de raies isolées indiquaient des transitions (0-1) ou (1-0). Pour deux des raies laser ($\lambda = 472.691 \text{ nm}$ et $\lambda = 476.489 \text{ nm}$), la structure était très complexe dans la zone du laser, et se reproduisait affaiblie à un quantum de vibration. Nous avons tenté, à titre d'hypothèse pouvant guider des expériences ultérieures utilisant un laser accordable, d'interpréter ces structures complexes par un diagramme en supposant que toutes les transitions provenaient d'un même état supérieur. Nous obtenions alors un ensemble d'états de basse énergie 0, 1 et 2 très proches (distants de 20 à 30 cm^{-1}). Cependant les essais effectués avec un laser accordable pulsé pour reproduire les spectres obtenus avec le laser continu à Argon ont échoué.

En utilisant un laser à Argon, mais en produisant SmO à partir du métal et d'un jet d'oxygène, LINTON a reproduit les progressions que nous avons observées, mais non les structures complexes dans les régions de 472 nm et 476 nm. Par ailleurs, le calcul de ligand, présenté par le tableau 14 et le diagramme 9, indique des écarts entre les états 0, 1 et 2 bien supérieurs à quelques dizaines de cm^{-1} . Les diagrammes présentés dans [54] devraient donc être révisés en admettant plusieurs transitions indépendantes. A cause du grand nombre de combinaisons possibles, cette révision demande une connaissance préalable de la disposition des niveaux de basse énergie. Cette connaissance peut progresser par d'autres résultats [36]. Une des caractéristiques des résultats obtenus avec le laser à Argon était la présence d'un continuum dans la région rouge du spectre. En utilisant un laser continu accordable dans cette région, LINTON a mis en évidence un grand nombre de transitions résumées par les diagrammes 16. Pour l'instant, les trois diagrammes 16-a, 16-b, et 16-c sont indépendants, mais on les a disposé de manière à mettre en relief les niveaux de basse énergie qui peuvent leur être communs. Ces diagrammes sont tout à fait en accord avec les résultats du calcul de ligand présentés par le tableau 14 et le diagramme 9. Une série

d'expériences est actuellement en cours au laboratoire pour relier les diagrammes 16-a et 16-b en identifiant l'état inférieur de la transition $\lambda = 606.5$ nm du diagramme 16-b avec l'état inférieur de la transition $\lambda = 613.5$ nm du diagramme 16-a.

4.5 - Monoxyde de Dysprosium DyO

KALEDIN et al. ont réalisé une première étude [22] de trois bandes (0-0) et d'une bande (1-1) de DyO dans la région verte du spectre (526.3, 539.2, 556.2, 554.4 nm), le choix des bandes (0-0) permettant de réduire les dédoublements isotopiques. Toutes ces bandes comprennent trois branches R, Q et P et l'analyse des premières raies montre qu'il s'agit de transitions $\Omega' = 9 \leftrightarrow \Omega'' = 8$ l'état électronique inférieur étant le même pour les quatre transitions.

Ces bandes ne peuvent constituer le point de départ d'expériences de fluorescence laser, puisque en peuplant un état $\Omega = 9$ on ne pourrait observer que des transitions vers des états inférieurs de Ω supérieur ou égal à 8, et que le fondamental est, parmi les états issus de $4f^9(6H)6s$, seul dans ce cas. Des expériences de spectroscopie laser, tant de fluorescence que d'excitation, ont été menées par LINTON [36] en utilisant un laser continu accordable entre 570 et 600 nm, alors que nous avons travaillé avec le laser pulsé décrit précédemment (§ 3.4.2.) vers 457 nm.

Les résultats en pulsé et en continu s'accordent sur la position des niveaux de basse énergie :

- Fondamental $\Omega = 8$;
- Etats $\Omega = 7$ à 770 cm^{-1} et 1683 cm^{-1} ;
- Etat $\Omega = 6$ à 2420 cm^{-1} .

LINTON observe de plus un état $\Omega = 6$ à 1630 cm^{-1} .

La largeur de raie du laser pulsé complique les enregistrements de fluorescence : les transitions vers les états déjà mentionnés ne suffisent pas à rendre compte de l'ensemble des raies que nous avons obtenues avec le laser pulsé. Dans l'état actuel des travaux, il semblerait

que des transitions faisant intervenir des états $\Omega = 6$ situés à 4848 cm^{-1} et 4955 cm^{-1} au-dessus du fondamental sont observées. En comparant le calcul a priori (diagramme 11 et tableau 16) aux observations, on constate que les énergies expérimentales sont plus élevées que ce que le calcul prévoit. Comme on l'a montré pour HoO, un meilleur ajustage entre les niveaux calculés et observés peut intervenir en modifiant le paramètre d'interaction $G^{(3)}(4f, \sigma^*)$ ou en modifiant les coefficients de ligand $B^{(k)}(4f, 4f)$.

Cependant, la structure hyperfine due aux deux isotopes de Dy ayant un moment nucléaire non nul ($I = 5/2$ pour ^{161}Dy (18,9 %) et ^{163}Dy (25 %)) n'est pas résolue même par le laser continu monomode, ceci en raison de la faiblesse relative de μ_I (0.3 pour ^{161}Dy et 0.4 pour ^{163}Dy , à comparer avec $\mu_I = 3.3$ pour Ho, en magnétons nucléaires). On ne peut donc rattacher expérimentalement une fonction d'onde aux états 7 observés, et nous n'avons pas essayé d'obtenir un meilleur ajustage entre calcul et expériences.

Les enregistrements 6 et le tableau 22 présentent un exemple des fluorescences obtenues en laser pulsé. Les enregistrements 6-a et 6-b correspondent à une transition $\Delta\Omega = 0$: triplets R Q P avec une raie Q peu intense. Les enregistrements 6-c et 6-d ne montrent que deux raies R et Q, la faiblesse des raies P étant en accord avec une transition $\Delta\Omega = +1$. Sur l'enregistrement d'excitation (enregistrement 7) obtenu en plaçant le spectromètre vers 495 nm avec une fente de sortie très large (700 μm), seule la branche P de la bande excitée par le laser est bien résolue.

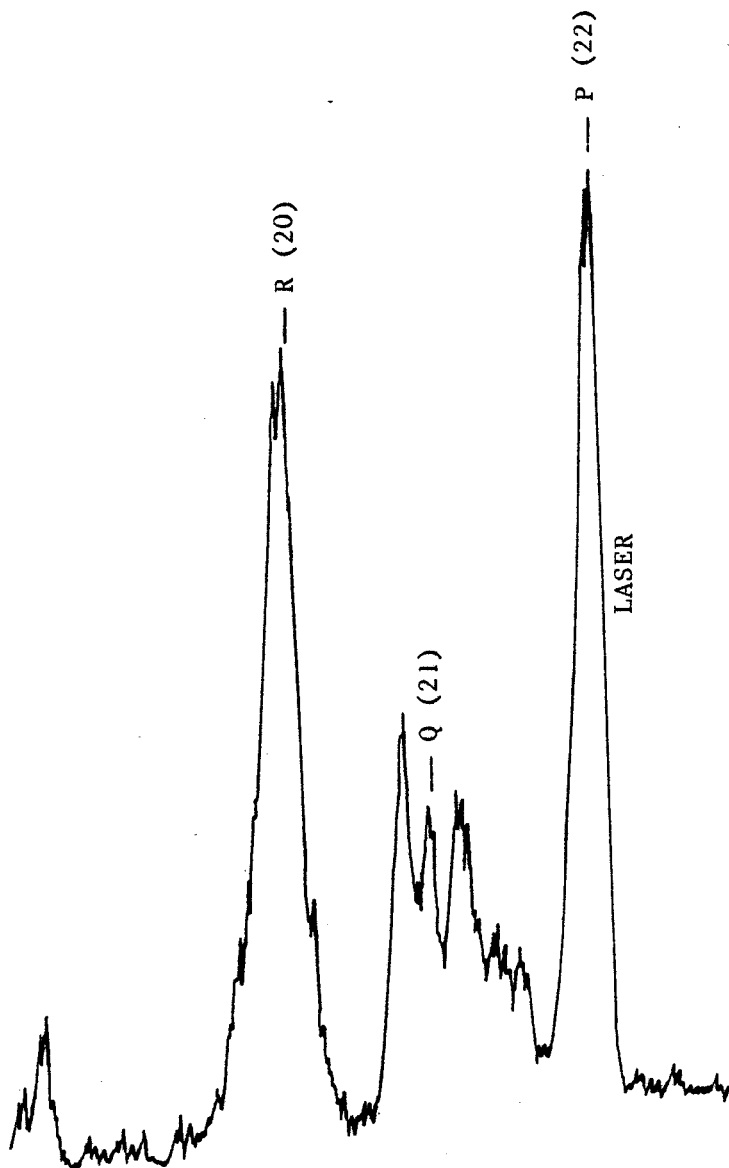
La numérotation obtenue à partir des spectres de fluorescence présentés dans les enregistrements 6 et d'autres enregistrements correspondant à des valeurs de J différentes permettent de numéroter la branche P. La première raie correspond à $J = 9$, ce qui mène à $\Omega' = 8$, et confirme que l'on observe le fondamental $\Omega = 8$, pour lequel on mesure $\Delta G_{1/2} = 843.2 \text{ cm}^{-1}$, et deux états $\Omega = 7$ situés à 770.8 cm^{-1} et 1683.5 cm^{-1} au-dessus de ce fondamental.

Tableau 22 - Mesures photo-électriques des raies de fluorescence de DyO
obtenues avec le laser fixé à 457.70 nm (laser pulsé).
Transitions vers les niveaux de plus basse énergie.

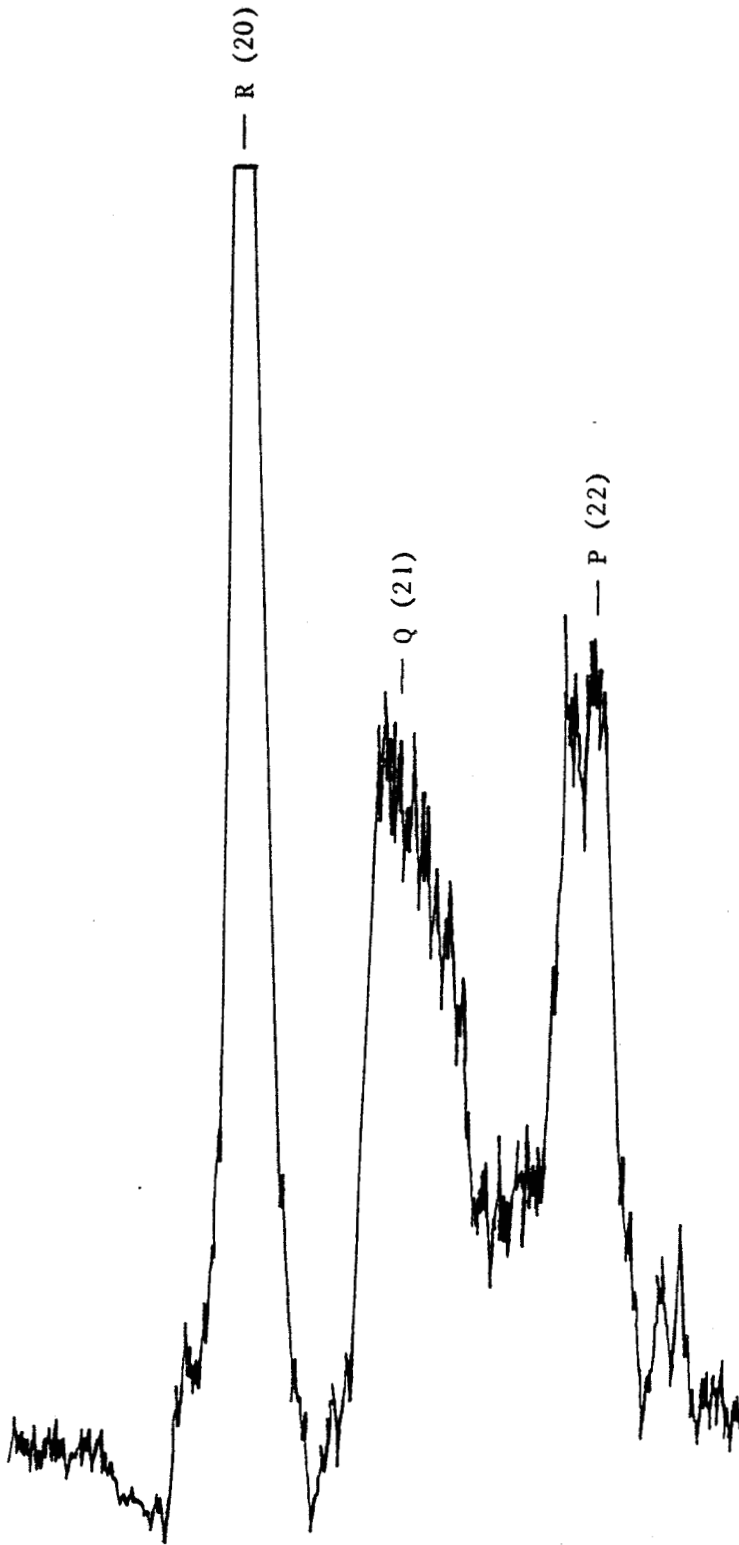
Longueur d'onde (nm) air	Nombre d'ondes (cm ⁻¹) vide		Identification
457.06	21 873.0	R (20)	0,0 $\Omega' = 8 \leftrightarrow X(\Omega'' = 8)$
457.36	21 858.5	Q (21)	
457.70	21 842.4	P (22)	
473.77	21 101.4	R (20)	0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow A(\Omega'' = 7)$
474.08	21 087.7	Q (21)	
475.35	21 031.3	R (20)	0,1 $\Omega' = 8 \rightarrow X(\Omega'' = 8)$
475.71	21 015.3	Q (21)	
476.08	20 998.8	P (22)	
495.15	20 190.1	R (20)	0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow C(\Omega'' = 7)$
495.52	20 175.0	Q (21)	



Enregistrement 6-a - DyO - Fluorescence pour le laser fixé à 457.70 nm
Zone du laser.



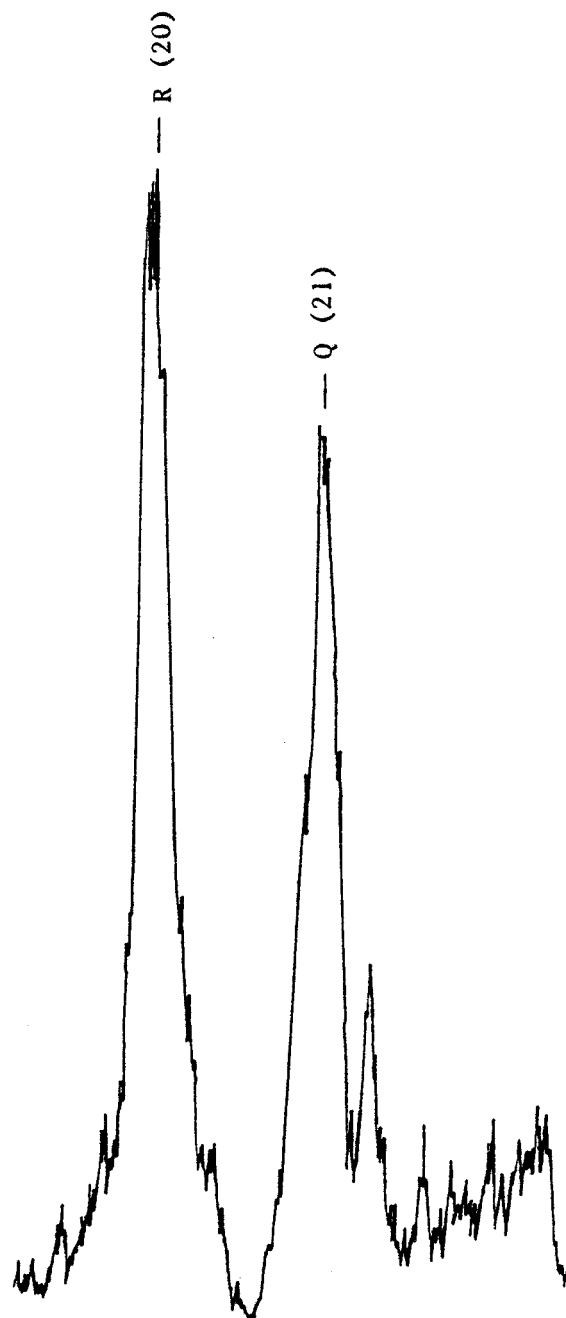
Enregistrement 6-b - DyO - Laser fixé à 457.7 nm - Fluorescence vers 475 nm.

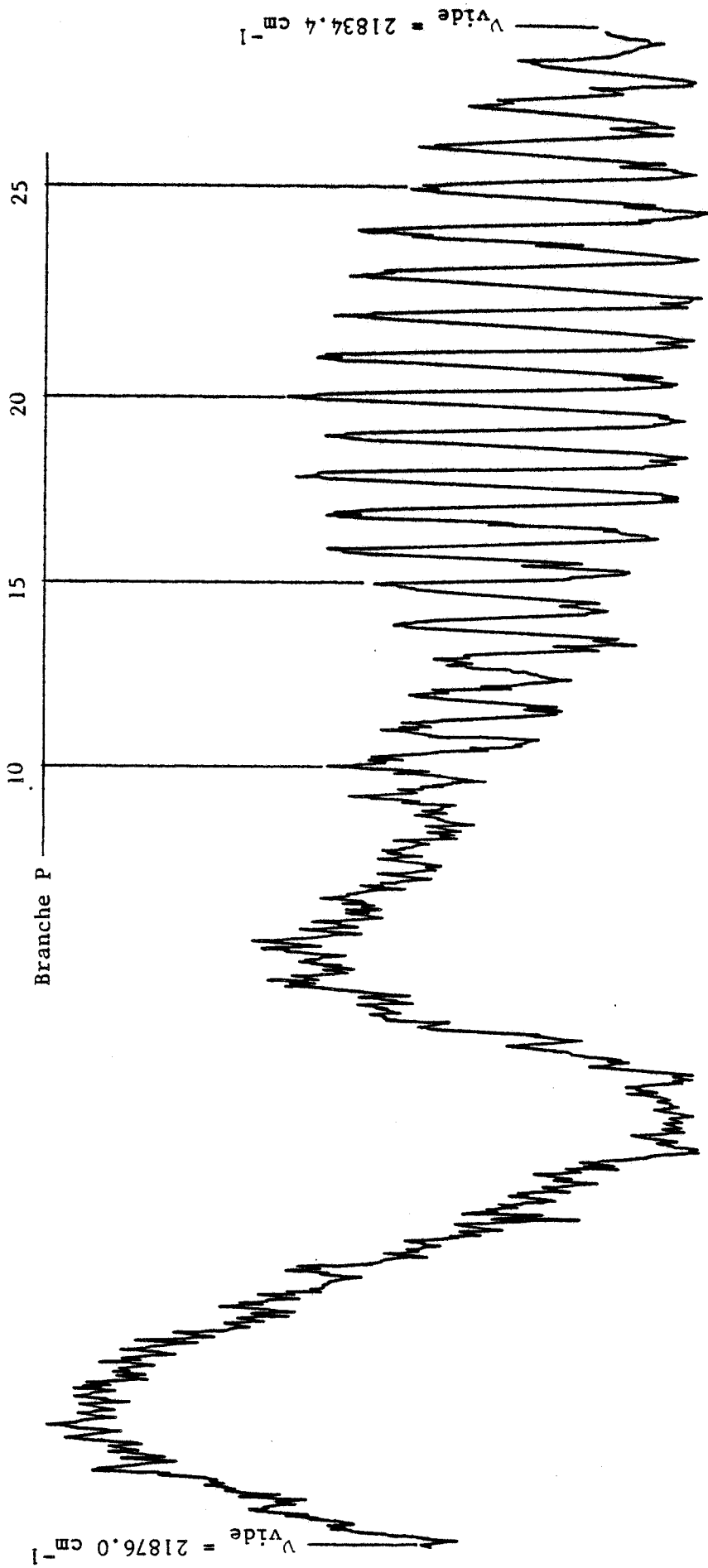


Enregistrement 6-c - DyO - Laser fixé à 457.7 nm - Fluorescence vers 474 nm.



Enregistrement 6-d - DyO - Laser fixé à 457.7 nm - Fluorescence vers 495 nm.





Enregistrement 7 - DyO - Excitation sélective par un balayage du laser entre 457.0 et 457.9 nm - Spectromètre placé à 495 nm.

Tableau 13 - NdO (niveaux issus de 4f3 [4I] 6s)

Zeta : 780. cm-1 G3/D3 : 150. cm-1
 B(2) : 10745. cm-1 B(4) : 2077. cm-1 B(6) : 761. cm-1

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
0.0	7941.	0.99 7.5, 7.0>	0.12 6.5, 7.0>	-0.02 5.5, 5.0>
0.0	7425.	1.00 7.5, 8.0>	0.03 6.5, 6.0>	-0.02 5.5, 6.0>
0.0	5798.	0.98 6.5, 6.0>	0.20 5.5, 6.0>	-0.03 7.5, 8.0>
0.0	5465.	0.99 6.5, 7.0>	-0.12 7.5, 7.0>	0.05 5.5, 5.0>
0.0	3963.	0.96 5.5, 5.0>	0.29 4.5, 5.0>	-0.04 6.5, 7.0>
0.0	3845.	0.98 5.5, 6.0>	-0.19 6.5, 6.0>	0.07 4.5, 4.0>
0.0	2599.	0.96 4.5, 5.0>	-0.29 5.5, 5.0>	0.04 6.5, 7.0>
0.0	2299.	1.00 4.5, 4.0>	-0.07 5.5, 6.0>	0.03 6.5, 6.0>
1.0	7886.	0.99 7.5, 7.0>	0.11 6.5, 7.0>	-0.08 7.5, 8.0>
1.0	7380.	0.99 7.5, 8.0>	0.07 7.5, 7.0>	0.06 6.5, 7.0>
1.0	5746.	0.97 6.5, 6.0>	0.18 5.5, 6.0>	-0.11 6.5, 7.0>
1.0	5428.	0.98 6.5, 7.0>	-0.12 7.5, 7.0>	0.10 5.5, 6.0>
1.0	3895.	0.88 5.5, 5.0>	-0.44 5.5, 6.0>	0.18 4.5, 5.0>
1.0	3790.	0.87 5.5, 6.0>	0.39 5.5, 5.0>	0.22 4.5, 5.0>
1.0	2572.	0.90 4.5, 5.0>	-0.36 4.5, 4.0>	-0.21 5.5, 5.0>
1.0	2087.	0.93 4.5, 4.0>	0.33 4.5, 5.0>	-0.16 5.5, 5.0>
2.0	7731.	0.98 7.5, 7.0>	-0.14 7.5, 8.0>	0.09 6.5, 7.0>
2.0	7252.	0.98 7.5, 8.0>	0.13 7.5, 7.0>	0.11 6.5, 7.0>
2.0	5597.	0.95 6.5, 6.0>	-0.24 6.5, 7.0>	0.13 5.5, 6.0>
2.0	5314.	0.95 6.5, 7.0>	0.21 6.5, 6.0>	0.17 5.5, 6.0>
2.0	3767.	0.76 5.5, 6.0>	-0.63 5.5, 5.0>	-0.10 6.5, 7.0>
2.0	3576.	0.73 5.5, 5.0>	0.59 5.5, 6.0>	0.26 4.5, 5.0>

Tableau 13 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >
2.0	2350.	0.91 4.5,5.0> -0.33 4.5,4.0> -0.16 5.5,6.0>
2.0	1756.	0.94 4.5,4.0> 0.31 4.5,5.0> -0.16 5.5,5.0>
3.0	7512.	0.98 7.5,7.0> -0.18 7.5,8.0> 0.08 6.5,6.0>
3.0	7067.	0.98 7.5,8.0> 0.17 7.5,7.0> 0.12 6.5,7.0>
3.0	5377.	0.92 6.5,6.0> -0.37 6.5,7.0> 0.10 5.5,5.0>
3.0	5125.	0.90 6.5,7.0> 0.34 6.5,6.0> 0.19 5.5,6.0>
3.0	3547.	0.83 5.5,6.0> -0.53 5.5,5.0> -0.13 6.5,7.0>
3.0	3272.	0.81 5.5,5.0> 0.49 5.5,6.0> 0.27 4.5,5.0>
3.0	2040.	0.92 4.5,5.0> -0.31 4.5,4.0> -0.17 5.5,5.0>
3.0	1337.	0.95 4.5,4.0> 0.28 4.5,5.0> -0.16 5.5,5.0>
4.0	7276.	0.98 7.5,7.0> -0.19 7.5,8.0> 0.08 6.5,7.0>
4.0	6861.	0.98 7.5,8.0> 0.17 7.5,7.0> 0.12 6.5,7.0>
4.0	5105.	0.86 6.5,6.0> -0.49 6.5,7.0> 0.10 5.5,5.0>
4.0	4873.	0.85 6.5,7.0> 0.46 6.5,6.0> 0.21 5.5,6.0>
4.0	3228.	0.88 5.5,6.0> -0.44 5.5,5.0> -0.13 6.5,7.0>
4.0	2862.	0.84 5.5,5.0> 0.38 5.5,6.0> 0.29 4.5,5.0>
4.0	1646.	0.92 4.5,5.0> -0.33 4.5,4.0> -0.17 5.5,5.0>
4.0	0.	0.93 4.5,4.0> 0.27 4.5,5.0> -0.22 5.5,5.0>
5.0	7029.	0.97 7.5,7.0> -0.20 7.5,8.0> 0.09 6.5,6.0>
5.0	6649.	0.97 7.5,8.0> 0.19 7.5,7.0> 0.12 6.5,7.0>
5.0	4754.	-0.70 6.5,6.0> 0.70 6.5,7.0> -0.11 5.5,5.0>
5.0	4520.	0.68 6.5,7.0> 0.66 6.5,6.0> 0.24 5.5,6.0>
5.0	2807.	0.91 5.5,6.0> -0.31 5.5,5.0> 0.21 4.5,5.0>
5.0	1691.	0.92 5.5,5.0> -0.23 6.5,6.0> 0.23 5.5,6.0>
5.0	375.	0.96 4.5,5.0> -0.26 5.5,6.0> -0.13 5.5,5.0>
6.0	6655.	0.90 7.5,7.0> -0.41 7.5,8.0> 0.13 6.5,6.0>

Tableau 13 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
6.0	6370.	0.90 7.5, 8.0>	0.39 7.5, 7.0>	0.17 6.5, 7.0>
6.0	4289.	0.92 6.5, 7.0>	-0.32 6.5, 6.0>	0.21 5.5, 6.0>
6.0	3458.	0.93 6.5, 6.0>	0.26 6.5, 7.0>	-0.19 7.5, 7.0>
6.0	1704.	0.96 5.5, 6.0>	-0.25 6.5, 7.0>	-0.10 6.5, 6.0>
7.0	6074.	0.92 7.5, 8.0>	-0.35 7.5, 7.0>	0.16 6.5, 7.0>
7.0	5352.	0.94 7.5, 7.0>	0.33 7.5, 8.0>	0.13 6.5, 7.0>
7.0	3207.	0.98 6.5, 7.0>	-0.20 7.5, 8.0>	-0.07 7.5, 7.0>
8.0	4881.	1.00 7.5, 8.0>		

Diagramme 8 - OXYDE DE NEODYME ETATS ISSUS DE 4F3(4I)6S

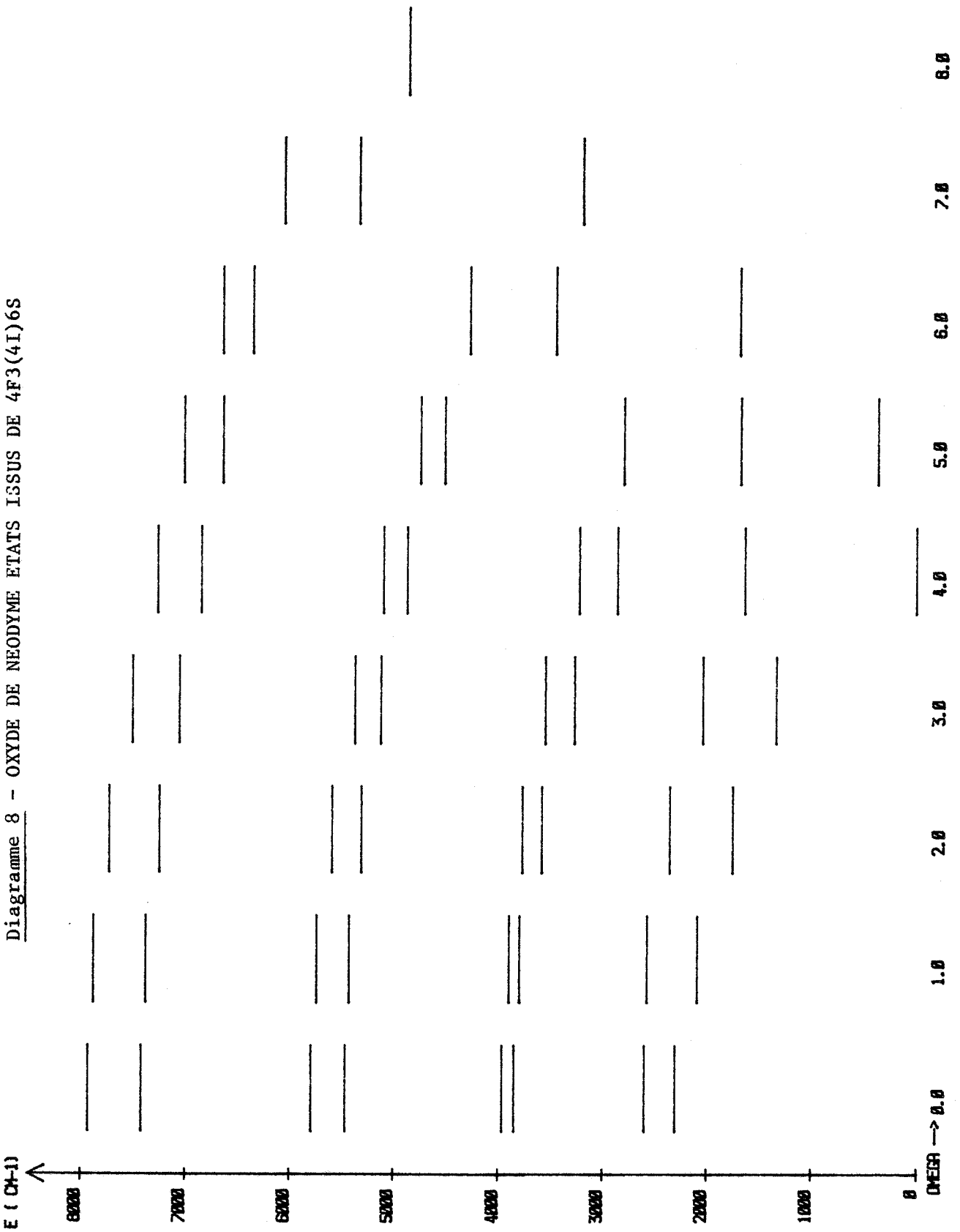


Tableau 14 - SmO (niveaux issus de 4f5 [6H] 6s)

Zeta : 1150. cm⁻¹ G3/D3 : 150. cm⁻¹
 B(2) : 9443. cm⁻¹ B(4) : 1671. cm⁻¹ B(6) : 582. cm⁻¹

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
0.0	7025.	1.00 7.5, 7.0>	0.09 6.5, 7.0>	0.04 5.5, 5.0>
0.0	6215.	1.00 7.5, 8.0>	-0.08 6.5, 6.0>	0.05 5.5, 6.0>
0.0	5404.	0.99 6.5, 6.0>	0.12 5.5, 6.0>	0.08 4.5, 4.0>
0.0	4805.	0.98 6.5, 7.0>	-0.17 5.5, 5.0>	0.10 4.5, 5.0>
0.0	3972.	0.97 5.5, 5.0>	0.15 4.5, 5.0>	0.15 6.5, 7.0>
0.0	3639.	0.96 5.5, 6.0>	-0.22 4.5, 4.0>	0.14 3.5, 4.0>
0.0	2642.	0.95 4.5, 4.0>	0.19 3.5, 4.0>	0.19 5.5, 6.0>
0.0	2603.	0.95 4.5, 5.0>	-0.24 3.5, 3.0>	0.13 2.5, 3.0>
0.0	1603.	0.95 3.5, 4.0>	-0.20 2.5, 2.0>	-0.18 5.5, 6.0>
0.0	1359.	0.93 3.5, 3.0>	0.28 2.5, 3.0>	0.18 4.5, 5.0>
0.0	640.	0.95 2.5, 3.0>	-0.24 3.5, 3.0>	-0.19 4.5, 5.0>
0.0	0.	0.98 2.5, 2.0>	0.18 3.5, 4.0>	-0.12 4.5, 4.0>
1.0	7116.	0.98 7.5, 7.0>	-0.12 6.5, 6.0>	0.07 6.5, 7.0>
1.0	6295.	0.97 7.5, 8.0>	-0.15 6.5, 7.0>	-0.11 6.5, 6.0>
1.0	5611.	0.91 6.5, 6.0>	-0.26 5.5, 5.0>	0.16 4.5, 4.0>
1.0	4993.	0.85 6.5, 7.0>	-0.32 5.5, 6.0>	-0.22 6.5, 6.0>
1.0	4306.	0.73 5.5, 5.0>	0.38 6.5, 7.0>	-0.36 4.5, 4.0>
1.0	3876.	0.63 5.5, 6.0>	-0.44 5.5, 5.0>	-0.43 4.5, 5.0>
1.0	3109.	0.58 5.5, 6.0>	0.50 4.5, 4.0>	-0.37 3.5, 3.0>
1.0	2718.	-0.62 4.5, 4.0>	-0.45 3.5, 4.0>	0.44 4.5, 5.0>
1.0	1963.	0.66 4.5, 5.0>	0.47 3.5, 4.0>	0.38 3.5, 3.0>
1.0	1472.	-0.69 3.5, 3.0>	-0.47 2.5, 3.0>	-0.38 4.5, 4.0>

Tableau 14 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
1.0	873.	0.67 2.5, 3.0>	0.60 3.5, 4.0>	0.40 2.5, 2.0>
1.0	115.	0.79 2.5, 2.0>	-0.46 2.5, 3.0>	0.39 3.5, 3.0>
2.0	7475.	0.91 7.5, 7.0>	-0.32 6.5, 6.0>	0.19 5.5, 5.0>
2.0	6620.	0.78 7.5, 8.0>	-0.36 6.5, 7.0>	-0.27 7.5, 7.0>
2.0	6259.	0.56 6.5, 6.0>	0.50 7.5, 8.0>	-0.41 5.5, 5.0>
2.0	5655.	-0.48 6.5, 6.0>	-0.42 5.5, 6.0>	0.35 4.5, 5.0>
2.0	5158.	0.66 6.5, 7.0>	0.36 3.5, 3.0>	-0.35 2.5, 2.0>
2.0	4651.	0.50 5.5, 5.0>	0.43 6.5, 6.0>	-0.38 3.5, 4.0>
2.0	4023.	0.59 5.5, 6.0>	0.48 6.5, 7.0>	0.42 2.5, 2.0>
2.0	3393.	0.57 5.5, 5.0>	0.44 4.5, 4.0>	-0.42 2.5, 3.0>
2.0	2781.	0.58 4.5, 5.0>	0.56 5.5, 6.0>	-0.42 2.5, 2.0>
2.0	1998.	0.58 4.5, 4.0>	0.56 2.5, 3.0>	0.47 3.5, 3.0>
2.0	1517.	0.67 3.5, 4.0>	0.49 4.5, 5.0>	0.40 2.5, 2.0>
2.0	498.	0.59 2.5, 3.0>	-0.53 3.5, 3.0>	-0.41 2.5, 2.0>
3.0	8263.	0.73 7.5, 7.0>	-0.50 6.5, 6.0>	0.35 5.5, 5.0>
3.0	7256.	-0.48 7.5, 7.0>	0.47 7.5, 8.0>	-0.45 6.5, 7.0>
3.0	7088.	0.52 7.5, 8.0>	0.37 7.5, 7.0>	-0.36 5.5, 5.0>
3.0	6310.	0.62 7.5, 8.0>	0.42 4.5, 5.0>	-0.39 3.5, 4.0>
3.0	5974.	0.68 6.5, 6.0>	0.43 3.5, 3.0>	0.36 2.5, 3.0>
3.0	5236.	0.70 6.5, 7.0>	-0.38 2.5, 3.0>	0.36 3.5, 4.0>
3.0	4570.	0.65 5.5, 5.0>	0.43 6.5, 6.0>	-0.39 3.5, 3.0>
3.0	3925.	0.67 5.5, 6.0>	0.46 6.5, 7.0>	0.34 2.5, 3.0>
3.0	2976.	0.64 4.5, 4.0>	0.43 5.5, 5.0>	0.40 3.5, 4.0>
3.0	2504.	0.70 4.5, 5.0>	0.45 5.5, 6.0>	0.42 3.5, 3.0>
3.0	1189.	0.67 3.5, 4.0>	0.39 2.5, 3.0>	-0.38 3.5, 3.0>
4.0	9258.	0.68 7.5, 7.0>	-0.57 6.5, 6.0>	0.39 5.5, 5.0>

Tableau 14 (Suite)

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
4.0	8043.	-0.60 7.5, 8.0>	0.56 6.5, 7.0>	-0.44 5.5, 6.0>
4.0	7796.	0.64 7.5, 7.0>	-0.51 5.5, 5.0>	0.42 4.5, 4.0>
4.0	6789.	0.70 7.5, 8.0>	0.45 4.5, 5.0>	-0.41 5.5, 6.0>
4.0	6214.	0.69 6.5, 6.0>	-0.53 4.5, 4.0>	0.30 7.5, 7.0>
4.0	5386.	0.71 6.5, 7.0>	0.41 3.5, 4.0>	-0.38 4.5, 5.0>
4.0	4419.	0.67 5.5, 5.0>	0.51 4.5, 4.0>	0.33 6.5, 6.0>
4.0	3815.	0.71 5.5, 6.0>	-0.43 3.5, 4.0>	0.39 6.5, 7.0>
4.0	2226.	0.67 4.5, 5.0>	0.53 3.5, 4.0>	-0.33 4.5, 4.0>
5.0	10238.	0.73 7.5, 7.0>	-0.59 6.5, 6.0>	0.31 5.5, 5.0>
5.0	8895.	0.64 7.5, 8.0>	-0.60 6.5, 7.0>	0.42 5.5, 6.0>
5.0	8389.	0.63 7.5, 7.0>	-0.59 5.5, 5.0>	0.44 6.5, 6.0>
5.0	7245.	0.68 7.5, 8.0>	-0.53 5.5, 6.0>	0.42 4.5, 5.0>
5.0	6391.	0.66 5.5, 5.0>	0.64 6.5, 6.0>	0.25 4.5, 5.0>
5.0	5505.	0.70 6.5, 7.0>	-0.53 4.5, 5.0>	0.31 7.5, 8.0>
5.0	3668.	0.66 5.5, 6.0>	0.62 4.5, 5.0>	0.27 6.5, 7.0>
6.0	11167.	0.84 7.5, 7.0>	-0.52 6.5, 6.0>	0.12 7.5, 8.0>
6.0	9709.	0.73 7.5, 8.0>	-0.61 6.5, 7.0>	0.31 5.5, 6.0>
6.0	8969.	0.82 6.5, 6.0>	0.52 7.5, 7.0>	0.19 5.5, 6.0>
6.0	7708.	0.64 7.5, 8.0>	-0.59 5.5, 6.0>	0.46 6.5, 7.0>
6.0	5615.	0.71 5.5, 6.0>	0.62 6.5, 7.0>	-0.22 6.5, 6.0>
7.0	12046.	0.99 7.5, 7.0>	0.14 6.5, 7.0>	0.10 7.5, 8.0>
7.0	10485.	0.85 7.5, 8.0>	-0.53 6.5, 7.0>	-0.01 7.5, 7.0>
7.0	8174.	0.84 6.5, 7.0>	0.52 7.5, 8.0>	-0.17 7.5, 7.0>
8.0	11227.	1.00 7.5, 8.0>		

Diagramme 9 - OXYDE DE SAMARIUM : ETATS ISSUS DE 4F5(6H)6S

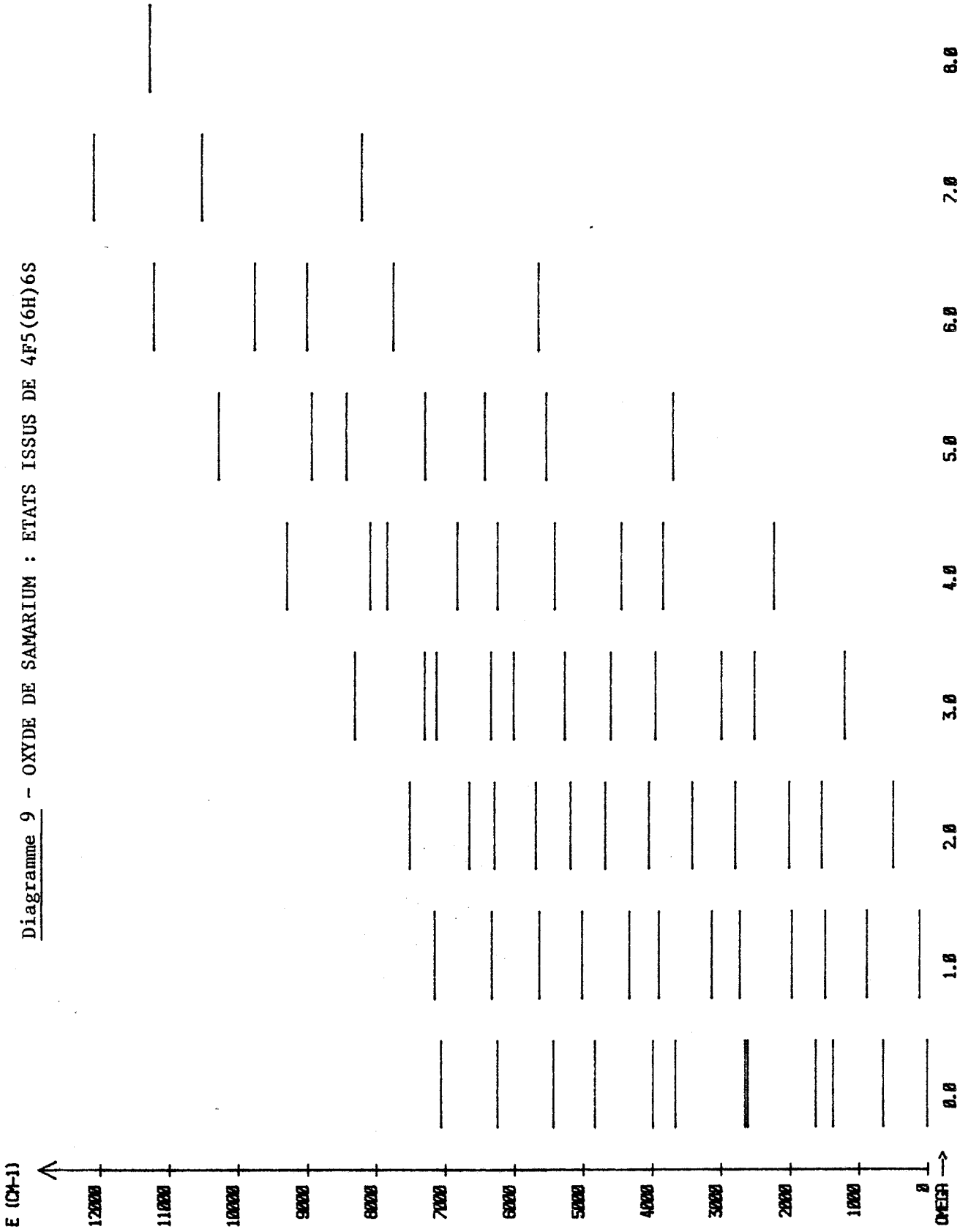


Tableau 15 - TbO (niveaux issus de 4f8 [7F] 6s)

Zeta : 1600. cm⁻¹ G3/D3 : 150. cm⁻¹
 B(2) : 7908. cm⁻¹ B(4) : 1075. cm⁻¹ B(6) : 258. cm⁻¹

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
0.5	10524.	0.54 0.0, 0.5>	0.53 1.0, 0.5>	0.41 2.0, 1.5>
0.5	9536.	-0.56 0.0, 0.5>	0.48 2.0, 2.5>	0.45 1.0, 0.5>
0.5	8719.	0.60 3.0, 2.5>	0.48 2.0, 1.5>	-0.37 1.0, 0.5>
0.5	7898.	0.65 3.0, 3.5>	0.38 2.0, 2.5>	-0.36 1.0, 1.5>
0.5	7311.	0.68 4.0, 3.5>	0.37 3.0, 2.5>	-0.33 2.0, 1.5>
0.5	6730.	-0.64 4.0, 4.5>	0.35 0.0, 0.5>	-0.35 5.0, 4.5>
0.5	6132.	0.63 5.0, 4.5>	-0.40 1.0, 0.5>	0.28 2.0, 2.5>
0.5	5890.	0.51 6.0, 5.5>	0.48 5.0, 5.5>	-0.34 1.0, 1.5>
0.5	5212.	0.53 5.0, 5.5>	0.48 2.0, 1.5>	0.37 4.0, 3.5>
0.5	4998.	0.68 6.0, 5.5>	0.42 3.0, 3.5>	0.29 1.0, 1.5>
0.5	4530.	0.60 6.0, 6.5>	0.44 3.0, 2.5>	-0.38 2.0, 2.5>
0.5	4048.	-0.55 6.0, 6.5>	-0.40 5.0, 5.5>	-0.36 3.0, 3.5>
0.5	3284.	0.48 6.0, 6.5>	-0.43 5.0, 5.5>	0.41 4.0, 4.5>
1.5	10202.	0.62 1.0, 1.5>	0.50 2.0, 1.5>	0.45 3.0, 2.5>
1.5	9300.	-0.64 1.0, 1.5>	0.56 2.0, 1.5>	0.44 3.0, 3.5>
1.5	8401.	0.62 4.0, 3.5>	-0.47 2.0, 1.5>	0.39 2.0, 2.5>
1.5	7617.	-0.61 2.0, 2.5>	0.54 4.0, 4.5>	0.41 3.0, 2.5>
1.5	6982.	0.57 5.0, 4.5>	-0.49 3.0, 2.5>	0.32 3.0, 3.5>
1.5	6253.	-0.52 3.0, 3.5>	0.41 5.0, 4.5>	0.38 5.0, 5.5>
1.5	5704.	0.48 5.0, 5.5>	0.40 4.0, 4.5>	-0.40 4.0, 3.5>
1.5	5066.	0.58 6.0, 5.5>	-0.48 5.0, 5.5>	0.39 3.0, 2.5>
1.5	4430.	0.56 6.0, 6.5>	0.47 3.0, 3.5>	-0.39 4.0, 4.5>

Tableau 15 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
1.5	3943.	-0.55 6.0, 6.5>	-0.44 5.0, 4.5>	0.42 4.0, 3.5>
1.5	2599.	-0.50 6.0, 6.5>	0.49 5.0, 5.5>	-0.39 4.0, 4.5>
2.5	9446.	0.72 2.0, 2.5>	0.47 3.0, 3.5>	0.37 4.0, 3.5>
2.5	8686.	0.68 3.0, 2.5>	-0.51 2.0, 2.5>	0.44 4.0, 3.5>
2.5	7570.	0.61 4.0, 4.5>	0.54 3.0, 3.5>	-0.38 3.0, 2.5>
2.5	6816.	0.64 5.0, 4.5>	0.47 4.0, 3.5>	-0.37 3.0, 2.5>
2.5	5992.	0.73 5.0, 5.5>	-0.37 3.0, 3.5>	0.35 4.0, 4.5>
2.5	5026.	0.67 6.0, 5.5>	-0.49 4.0, 3.5>	0.35 3.0, 2.5>
2.5	4139.	0.64 6.0, 6.5>	-0.49 4.0, 4.5>	0.41 3.0, 3.5>
2.5	3214.	-0.54 6.0, 5.5>	0.52 5.0, 4.5>	0.38 6.0, 6.5>
2.5	1982.	0.56 6.0, 6.5>	-0.52 5.0, 5.5>	0.35 4.0, 4.5>
3.5	8207.	0.80 3.0, 3.5>	0.57 4.0, 4.5>	0.16 5.0, 5.5>
3.5	7101.	0.78 4.0, 3.5>	0.59 5.0, 4.5>	0.18 6.0, 5.5>
3.5	6153.	0.68 5.0, 5.5>	0.50 4.0, 4.5>	-0.49 3.0, 3.5>
3.5	4747.	0.61 6.0, 5.5>	-0.53 4.0, 3.5>	0.51 5.0, 4.5>
3.5	3881.	0.62 6.0, 6.5>	-0.54 4.0, 4.5>	0.40 5.0, 5.5>
3.5	2495.	0.65 6.0, 5.5>	-0.52 5.0, 4.5>	-0.35 6.0, 6.5>
3.5	1420.	0.64 6.0, 6.5>	-0.52 5.0, 5.5>	0.38 6.0, 5.5>
4.5	6222.	0.82 4.0, 4.5>	0.55 5.0, 5.5>	0.15 6.0, 6.5>
4.5	4435.	0.84 5.0, 4.5>	0.49 6.0, 5.5>	0.19 4.0, 4.5>
4.5	3634.	0.62 5.0, 5.5>	0.56 6.0, 6.5>	-0.50 4.0, 4.5>
4.5	1812.	0.77 6.0, 5.5>	-0.44 5.0, 4.5>	-0.34 6.0, 6.5>
4.5	903.	0.73 6.0, 6.5>	-0.48 5.0, 5.5>	0.40 6.0, 5.5>
5.5	3399.	0.89 5.0, 5.5>	0.44 6.0, 6.5>	-0.08 6.0, 5.5>
5.5	1155.	0.92 6.0, 5.5>	-0.31 6.0, 6.5>	0.23 5.0, 5.5>
5.5	428.	0.84 6.0, 6.5>	-0.38 5.0, 5.5>	0.38 6.0, 5.5>
6.5	0.	1.00 6.0, 6.5>		

Diagramme 10 - OXYDE DE TERBIUM : ETATS ISSUS DE 4F8(7F)6S

E (CM-1)

11000

10000

9000

8000

7000

6000

5000

4000

3000

2000

1000

0

Tableau 16 - DyO (niveaux issus de 4f9 [6H] 6s)

Zeta : 1900. cm-1 G3/D3 : 150. cm-1
 B(2) : 7817. cm-1 B(4) : 1189. cm-1 B(6) : 367. cm-1

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
0.0	15278.	0.96 2.5, 3.0>	0.29 3.5, 3.0>	-0.05 4.5, 5.0>
0.0	14484.	0.98 2.5, 2.0>	0.19 3.5, 4.0>	-0.04 4.5, 4.0>
0.0	13546.	0.92 3.5, 4.0>	0.34 4.5, 4.0>	-0.16 2.5, 2.0>
0.0	12980.	0.94 3.5, 3.0>	-0.28 2.5, 3.0>	0.18 4.5, 5.0>
0.0	11617.	0.93 4.5, 5.0>	0.32 5.5, 5.0>	-0.13 3.5, 3.0>
0.0	11330.	0.93 4.5, 4.0>	-0.32 3.5, 4.0>	0.12 5.5, 6.0>
0.0	9496.	0.94 5.5, 5.0>	-0.31 4.5, 5.0>	0.10 3.5, 3.0>
0.0	9450.	0.96 5.5, 6.0>	0.26 6.5, 6.0>	-0.09 4.5, 4.0>
0.0	7379.	0.96 6.5, 6.0>	-0.26 5.5, 6.0>	0.07 4.5, 4.0>
0.0	6981.	0.98 6.5, 7.0>	0.18 7.5, 7.0>	0.06 4.5, 5.0>
0.0	4899.	0.98 7.5, 7.0>	-0.18 6.5, 7.0>	0.03 5.5, 5.0>
0.0	4162.	1.00 7.5, 8.0>	0.03 5.5, 6.0>	-0.03 6.5, 6.0>
1.0	15113.	0.94 2.5, 3.0>	0.23 3.5, 3.0>	0.19 3.5, 4.0>
1.0	14197.	0.89 2.5, 2.0>	0.40 3.5, 3.0>	0.21 3.5, 4.0>
1.0	13399.	0.89 3.5, 4.0>	-0.33 3.5, 3.0>	0.22 4.5, 4.0>
1.0	12609.	0.74 3.5, 3.0>	0.44 4.5, 4.0>	-0.36 2.5, 2.0>
1.0	11537.	0.88 4.5, 5.0>	-0.42 4.5, 4.0>	0.18 5.5, 5.0>
1.0	10966.	0.71 4.5, 4.0>	0.38 5.5, 5.0>	-0.33 3.5, 4.0>
1.0	9482.	-0.74 5.5, 6.0>	0.64 5.5, 5.0>	-0.10 4.5, 4.0>
1.0	9142.	0.62 5.5, 5.0>	0.57 5.5, 6.0>	0.31 6.5, 6.0>
1.0	7289.	0.90 6.5, 6.0>	-0.33 6.5, 7.0>	-0.21 5.5, 6.0>
1.0	6854.	0.92 6.5, 7.0>	0.27 6.5, 6.0>	0.20 7.5, 7.0>

Tableau 16 (Suite)

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
1.0	4833.	0.97 7.5, 7.0>	-0.17 6.5, 7.0>	-0.12 7.5, 8.0>
1.0	4099.	0.99 7.5, 8.0>	0.10 7.5, 7.0>	-0.07 6.5, 7.0>
2.0	14548.	0.87 2.5, 3.0>	0.44 3.5, 4.0>	-0.18 2.5, 2.0>
2.0	13348.	0.72 3.5, 3.0>	0.60 2.5, 2.0>	0.25 4.5, 4.0>
2.0	12840.	0.76 3.5, 4.0>	0.39 4.5, 5.0>	-0.36 2.5, 3.0>
2.0	11594.	0.71 4.5, 4.0>	-0.57 2.5, 2.0>	0.23 5.5, 5.0>
2.0	11104.	0.82 4.5, 5.0>	-0.34 4.5, 4.0>	0.28 5.5, 6.0>
2.0	10081.	0.57 5.5, 5.0>	0.47 2.5, 2.0>	-0.44 3.5, 3.0>
2.0	9174.	0.81 5.5, 6.0>	-0.49 5.5, 5.0>	0.20 4.5, 4.0>
2.0	8547.	0.52 5.5, 5.0>	0.42 6.5, 6.0>	0.37 5.5, 6.0>
2.0	7019.	0.77 6.5, 6.0>	-0.57 6.5, 7.0>	-0.23 5.5, 5.0>
2.0	6482.	0.76 6.5, 7.0>	0.43 6.5, 6.0>	-0.29 5.5, 6.0>
2.0	4626.	0.94 7.5, 7.0>	-0.26 7.5, 8.0>	-0.16 6.5, 7.0>
2.0	3892.	0.96 7.5, 8.0>	0.23 7.5, 7.0>	-0.15 6.5, 7.0>
3.0	13481.	0.72 3.5, 4.0>	0.64 2.5, 3.0>	0.22 4.5, 5.0>
3.0	11960.	0.75 3.5, 3.0>	0.64 4.5, 4.0>	0.16 5.5, 5.0>
3.0	11747.	-0.64 2.5, 3.0>	0.64 4.5, 5.0>	0.37 3.5, 4.0>
3.0	10329.	0.55 4.5, 5.0>	-0.40 3.5, 4.0>	0.39 5.5, 6.0>
3.0	9910.	0.59 5.5, 5.0>	-0.49 3.5, 3.0>	0.39 4.5, 4.0>
3.0	8638.	0.72 5.5, 6.0>	-0.46 5.5, 5.0>	0.29 4.5, 4.0>
3.0	8014.	0.50 6.5, 6.0>	0.43 5.5, 5.0>	-0.40 4.5, 4.0>
3.0	6580.	0.66 6.5, 7.0>	-0.66 6.5, 6.0>	0.30 5.5, 5.0>
3.0	5947.	0.63 6.5, 7.0>	0.46 6.5, 6.0>	-0.35 5.5, 6.0>
3.0	4263.	0.86 7.5, 7.0>	-0.43 7.5, 8.0>	-0.23 6.5, 6.0>
3.0	3492.	0.88 7.5, 8.0>	0.36 7.5, 7.0>	-0.24 6.5, 7.0>
4.0	11869.	0.79 3.5, 4.0>	0.59 4.5, 5.0>	0.13 5.5, 6.0>

Tableau 16 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
4.0	10063.	0.81 4.5, 4.0)	0.52 5.5, 5.0)	-0.19 4.5, 5.0)
4.0	9823.	0.58 4.5, 5.0)	-0.54 3.5, 4.0)	0.53 5.5, 6.0)
4.0	8073.	0.57 5.5, 6.0)	-0.53 5.5, 5.0)	0.36 4.5, 4.0)
4.0	7628.	0.45 6.5, 6.0)	0.43 5.5, 6.0)	0.42 5.5, 5.0)
4.0	6012.	0.63 6.5, 7.0)	-0.61 6.5, 6.0)	0.34 5.5, 5.0)
4.0	5364.	0.57 6.5, 7.0)	0.45 6.5, 6.0)	-0.37 5.5, 6.0)
4.0	3728.	0.78 7.5, 7.0)	-0.55 7.5, 8.0)	-0.28 6.5, 6.0)
4.0	2889.	0.79 7.5, 8.0)	0.47 7.5, 7.0)	-0.29 6.5, 7.0)
5.0	9721.	0.86 4.5, 5.0)	0.50 5.5, 6.0)	0.09 6.5, 7.0)
5.0	7645.	0.79 5.5, 5.0)	-0.37 5.5, 6.0)	0.37 6.5, 6.0)
5.0	7311.	0.64 5.5, 6.0)	-0.42 4.5, 5.0)	0.41 6.5, 7.0)
5.0	5377.	0.63 6.5, 6.0)	-0.57 6.5, 7.0)	-0.33 5.5, 5.0)
5.0	4781.	0.59 6.5, 7.0)	0.49 6.5, 6.0)	-0.37 5.5, 6.0)
5.0	3011.	0.73 7.5, 7.0)	-0.60 7.5, 8.0)	-0.29 6.5, 6.0)
5.0	2149.	0.73 7.5, 8.0)	0.55 7.5, 7.0)	-0.31 6.5, 7.0)
6.0	7028.	0.91 5.5, 6.0)	0.41 6.5, 7.0)	0.06 7.5, 8.0)
6.0	4688.	0.74 6.5, 6.0)	-0.54 6.5, 7.0)	0.26 5.5, 6.0)
6.0	4219.	0.65 6.5, 7.0)	0.59 6.5, 6.0)	-0.31 5.5, 6.0)
6.0	2140.	0.71 7.5, 7.0)	-0.63 7.5, 8.0)	-0.25 6.5, 6.0)
6.0	1356.	0.70 7.5, 8.0)	0.62 7.5, 7.0)	-0.28 6.5, 7.0)
7.0	3779.	0.96 6.5, 7.0)	0.29 7.5, 8.0)	-0.00 7.5, 7.0)
7.0	1161.	0.72 7.5, 7.0)	-0.67 7.5, 8.0)	0.20 6.5, 7.0)
7.0	572.	0.70 7.5, 7.0)	0.69 7.5, 8.0)	-0.20 6.5, 7.0)
8.0	0.	1.00 7.5, 8.0)		

Diagramme 11 - OXYDE DE DYSPROSIUM : ETATS ISSUS DE 4F9(6H)6S

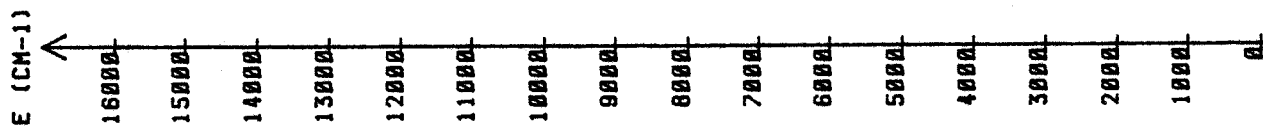


Tableau 17 - HoO (niveaux issus de 4f10 [51] 6s)

Zeta : 2170. cm⁻¹ G3/D3 : 150. cm⁻¹

B(2) : 7496. cm⁻¹ B(4) : 1084. cm⁻¹ B(6) : 318. cm⁻¹

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT)		
0.5	16344.	0.99 4.0, 4.5)	0.12 5.0, 4.5)	-0.06 4.0, 3.5)
0.5	15742.	1.00 4.0, 3.5)	0.05 4.0, 4.5)	0.04 5.0, 4.5)
0.5	13409.	0.99 5.0, 5.5)	0.13 6.0, 5.5)	-0.07 5.0, 4.5)
0.5	13134.	0.99 5.0, 4.5)	-0.13 4.0, 4.5)	0.06 5.0, 5.5)
0.5	10046.	0.95 6.0, 5.5)	-0.29 6.0, 6.5)	-0.12 5.0, 5.5)
0.5	9999.	0.95 6.0, 6.5)	0.29 6.0, 5.5)	0.11 7.0, 6.5)
0.5	6434.	0.99 7.0, 6.5)	-0.11 6.0, 6.5)	-0.04 7.0, 7.5)
0.5	6100.	1.00 7.0, 7.5)	0.08 8.0, 7.5)	0.04 7.0, 6.5)
0.5	2307.	1.00 8.0, 7.5)	-0.08 7.0, 7.5)	-0.03 8.0, 8.5)
0.5	1695.	1.00 8.0, 8.5)	0.03 8.0, 7.5)	-0.01 7.0, 7.5)
1.5	16226.	0.98 4.0, 4.5)	-0.13 4.0, 3.5)	0.11 5.0, 4.5)
1.5	15553.	0.99 4.0, 3.5)	0.12 4.0, 4.5)	0.09 5.0, 4.5)
1.5	13352.	0.98 5.0, 5.5)	-0.18 5.0, 4.5)	0.11 6.0, 5.5)
1.5	13042.	0.97 5.0, 4.5)	0.17 5.0, 5.5)	-0.12 4.0, 4.5)
1.5	10014.	0.81 6.0, 5.5)	-0.58 6.0, 6.5)	-0.08 5.0, 5.5)
1.5	9926.	0.80 6.0, 6.5)	0.57 6.0, 5.5)	0.11 7.0, 6.5)
1.5	6386.	0.99 7.0, 6.5)	-0.12 7.0, 7.5)	-0.10 6.0, 6.5)
1.5	6052.	0.99 7.0, 7.5)	0.12 7.0, 6.5)	0.08 8.0, 7.5)
1.5	2250.	0.99 8.0, 7.5)	-0.08 8.0, 8.5)	-0.08 7.0, 7.5)
1.5	1643.	1.00 8.0, 8.5)	0.08 8.0, 7.5)	-0.03 7.0, 7.5)
2.5	16007.	0.98 4.0, 4.5)	-0.14 4.0, 3.5)	0.10 5.0, 4.5)
2.5	15217.	0.98 4.0, 3.5)	0.13 4.0, 4.5)	0.11 5.0, 4.5)

Tableau 17 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
2.5	13228.	0.96 5.0, 5.5)	-0.25 5.0, 4.5)	0.09 6.0, 5.5)
2.5	12822.	0.95 5.0, 4.5)	0.23 5.0, 5.5)	-0.12 4.0, 4.5)
2.5	9927.	0.72 6.0, 6.5)	-0.69 6.0, 5.5)	0.05 5.0, 4.5)
2.5	9777.	0.71 6.0, 5.5)	0.68 6.0, 6.5)	-0.13 5.0, 5.5)
2.5	6286.	0.97 7.0, 6.5)	-0.20 7.0, 7.5)	-0.09 6.0, 6.5)
2.5	5957.	0.97 7.0, 7.5)	0.19 7.0, 6.5)	0.08 8.0, 7.5)
2.5	2144.	0.99 8.0, 7.5)	-0.11 8.0, 8.5)	-0.07 7.0, 7.5)
2.5	1548.	0.99 8.0, 8.5)	0.11 8.0, 7.5)	-0.04 7.0, 7.5)
3.5	15683.	0.98 4.0, 4.5)	-0.16 4.0, 3.5)	0.09 5.0, 4.5)
3.5	14516.	0.97 4.0, 3.5)	0.20 5.0, 4.5)	0.13 4.0, 4.5)
3.5	13002.	0.96 5.0, 5.5)	-0.27 5.0, 4.5)	0.09 6.0, 5.5)
3.5	12399.	0.93 5.0, 4.5)	0.24 5.0, 5.5)	-0.19 4.0, 3.5)
3.5	9766.	0.82 6.0, 6.5)	-0.57 6.0, 5.5)	0.05 5.0, 4.5)
3.5	9525.	0.80 6.0, 5.5)	0.56 6.0, 6.5)	-0.14 5.0, 5.5)
3.5	6128.	0.95 7.0, 6.5)	-0.30 7.0, 7.5)	-0.08 6.0, 6.5)
3.5	5813.	0.95 7.0, 7.5)	0.29 7.0, 6.5)	-0.08 6.0, 6.5)
3.5	2000.	0.99 8.0, 7.5)	-0.14 8.0, 8.5)	-0.06 7.0, 7.5)
3.5	1422.	0.99 8.0, 8.5)	0.13 8.0, 7.5)	-0.04 7.0, 7.5)
4.5	14995.	0.99 4.0, 4.5)	0.16 5.0, 5.5)	0.07 5.0, 4.5)
4.5	12611.	0.96 5.0, 5.5)	-0.21 5.0, 4.5)	-0.14 4.0, 4.5)
4.5	12023.	0.96 5.0, 4.5)	0.18 5.0, 5.5)	0.17 6.0, 5.5)
4.5	9508.	0.88 6.0, 6.5)	-0.46 6.0, 5.5)	0.05 7.0, 7.5)
4.5	9171.	0.86 6.0, 5.5)	0.44 6.0, 6.5)	-0.14 5.0, 5.5)
4.5	5902.	0.90 7.0, 6.5)	-0.42 7.0, 7.5)	-0.08 6.0, 5.5)
4.5	5606.	0.90 7.0, 7.5)	0.41 7.0, 6.5)	-0.10 6.0, 6.5)
4.5	1824.	0.98 8.0, 7.5)	-0.16 8.0, 8.5)	-0.06 7.0, 7.5)

Tableau 17 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
4.5	1273.	0.99 8.0, 8.5>	0.16 8.0, 7.5>	-0.05 7.0, 7.5>
5.5	12189.	0.99 5.0, 5.5>	0.13 6.0, 6.5>	0.07 6.0, 5.5>
5.5	9141.	0.91 6.0, 6.5>	-0.39 6.0, 5.5>	-0.09 5.0, 5.5>
5.5	8847.	0.91 6.0, 5.5>	0.36 6.0, 6.5>	0.14 7.0, 6.5>
5.5	5597.	0.81 7.0, 6.5>	-0.58 7.0, 7.5>	-0.09 6.0, 5.5>
5.5	5320.	0.81 7.0, 7.5>	0.56 7.0, 6.5>	-0.12 6.0, 6.5>
5.5	1598.	0.97 8.0, 7.5>	-0.21 8.0, 8.5>	-0.06 7.0, 7.5>
5.5	1090.	0.98 8.0, 8.5>	0.20 8.0, 7.5>	-0.06 7.0, 7.5>
6.5	8745.	0.99 6.0, 6.5>	0.10 7.0, 7.5>	0.06 7.0, 6.5>
6.5	5208.	0.73 7.0, 6.5>	-0.68 7.0, 7.5>	-0.03 8.0, 8.5>
6.5	4975.	0.72 7.0, 7.5>	0.68 7.0, 6.5>	-0.12 6.0, 6.5>
6.5	1269.	0.94 8.0, 7.5>	-0.32 8.0, 8.5>	-0.08 7.0, 6.5>
6.5	835.	0.94 8.0, 8.5>	0.32 8.0, 7.5>	-0.08 7.0, 7.5>
7.5	4685.	1.00 7.0, 7.5>	0.08 8.0, 8.5>	0.04 8.0, 7.5>
7.5	767.	0.83 8.0, 7.5>	-0.55 8.0, 8.5>	0.01 7.0, 7.5>
7.5	431.	0.83 8.0, 8.5>	0.55 8.0, 7.5>	-0.09 7.0, 7.5>
8.5	0.	1.00 8.0, 8.5>		

Diagramme 12 - OXYDE D'HOLMIUM : ETATS ISSUS DE 4F10(5I)6S

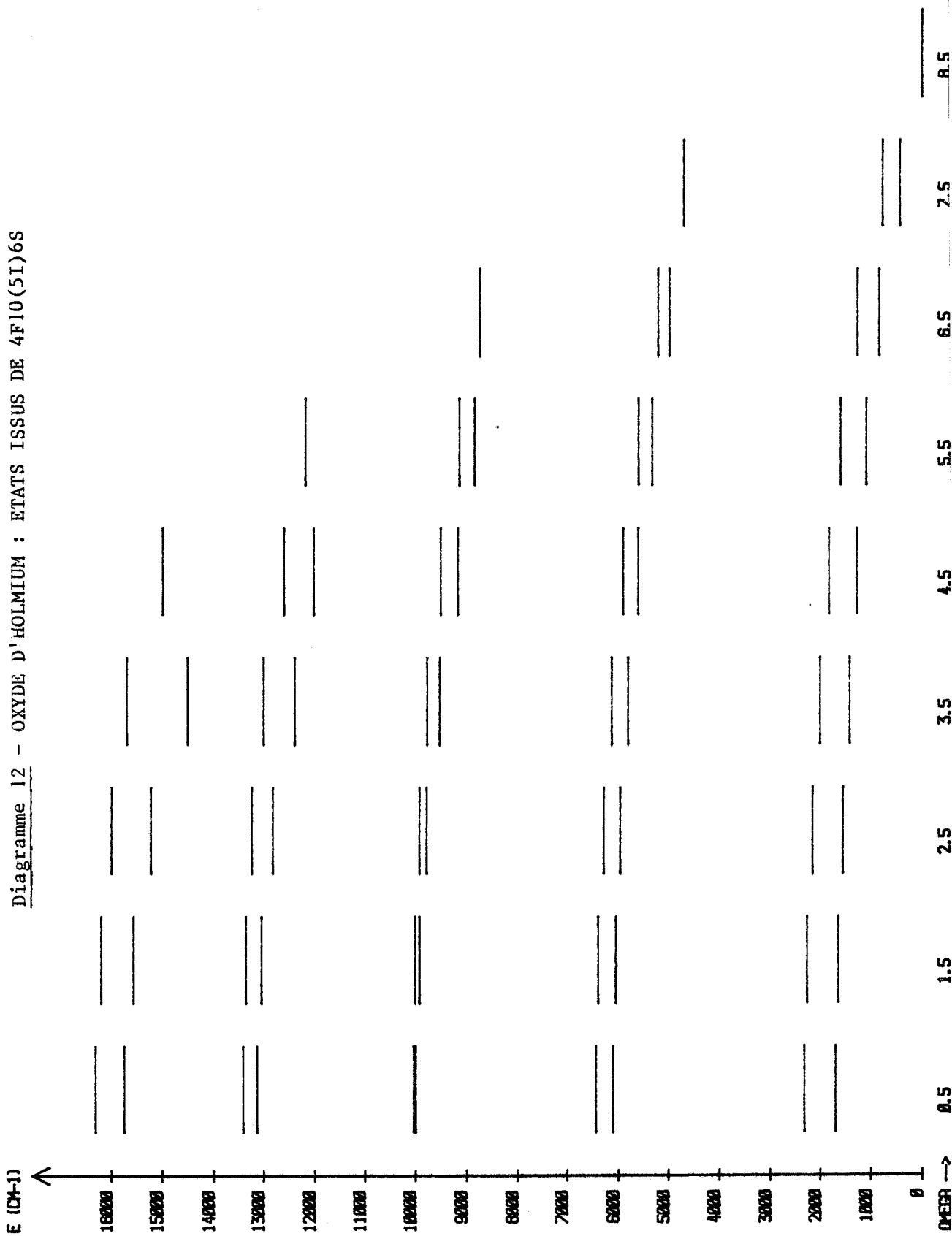


Tableau 18 - ErO (états issus de 4f12 [4I] 6s)

Zeta : 2300. cm⁻¹ G3/D3 : 150. cm⁻¹

B(2) : 7183. cm⁻¹ B(4) : 1019. cm⁻¹ B(6) : 294. cm⁻¹

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
0.0	15395.	1.00 4.5, 5.0>	0.05 5.5, 5.0>	0.00 6.5, 7.0>
0.0	14975.	1.00 4.5, 4.0>	-0.01 5.5, 6.0>	0.00 6.5, 6.0>
0.0	11066.	1.00 5.5, 6.0>	0.05 6.5, 6.0>	0.01 4.5, 4.0>
0.0	10980.	1.00 5.5, 5.0>	-0.05 4.5, 5.0>	-0.01 6.5, 7.0>
0.0	6136.	1.00 6.5, 6.0>	-0.05 5.5, 6.0>	-0.01 7.5, 8.0>
0.0	5929.	1.00 6.5, 7.0>	0.04 7.5, 7.0>	0.01 5.5, 5.0>
0.0	472.	1.00 7.5, 7.0>	-0.04 6.5, 7.0>	-0.00 5.5, 5.0>
0.0	0.	1.00 7.5, 8.0>	0.01 6.5, 6.0>	-0.00 5.5, 6.0>
1.0	15465.	0.99 4.5, 5.0>	0.16 4.5, 4.0>	0.05 5.5, 5.0>
1.0	15052.	0.99 4.5, 4.0>	-0.16 4.5, 5.0>	-0.03 5.5, 5.0>
1.0	11112.	0.93 5.5, 6.0>	0.37 5.5, 5.0>	0.04 6.5, 6.0>
1.0	11006.	0.93 5.5, 5.0>	-0.37 5.5, 6.0>	-0.06 4.5, 5.0>
1.0	6172.	0.99 6.5, 6.0>	0.14 6.5, 7.0>	-0.05 5.5, 6.0>
1.0	5951.	0.99 6.5, 7.0>	-0.14 6.5, 6.0>	0.04 7.5, 7.0>
1.0	507.	1.00 7.5, 7.0>	0.07 7.5, 8.0>	-0.04 6.5, 7.0>
1.0	24.	1.00 7.5, 8.0>	-0.07 7.5, 7.0>	0.01 6.5, 7.0>
2.0	15640.	0.96 4.5, 5.0>	0.26 4.5, 4.0>	0.05 5.5, 5.0>
2.0	15256.	0.97 4.5, 4.0>	-0.26 4.5, 5.0>	-0.05 5.5, 5.0>
2.0	11244.	0.81 5.5, 6.0>	0.59 5.5, 5.0>	0.03 6.5, 6.0>
2.0	11096.	0.81 5.5, 5.0>	-0.58 5.5, 6.0>	-0.07 4.5, 5.0>
2.0	6277.	0.97 6.5, 6.0>	0.23 6.5, 7.0>	-0.05 5.5, 6.0>
2.0	6017.	0.97 6.5, 7.0>	-0.23 6.5, 6.0>	0.05 7.5, 7.0>

Tableau 18 (Suite)

OMEGA	E (en cm-1)	Vecteur propre JC JT >		
2.0	605.	0.9917.5, 7.0)	0.1117.5, 8.0)	-0.0416.5, 7.0)
2.0	94.	0.9917.5, 8.0)	-0.1117.5, 7.0)	0.0216.5, 7.0)
3.0	15893.	0.9214.5, 5.0)	0.3914.5, 4.0)	0.0415.5, 5.0)
3.0	15563.	0.9214.5, 4.0)	-0.3914.5, 5.0)	-0.0715.5, 5.0)
3.0	11459.	0.7315.5, 5.0)	0.6815.5, 6.0)	0.0414.5, 4.0)
3.0	11261.	0.7315.5, 6.0)	-0.6715.5, 5.0)	0.0716.5, 6.0)
3.0	6443.	0.9616.5, 6.0)	0.2616.5, 7.0)	-0.0515.5, 6.0)
3.0	6131.	0.9616.5, 7.0)	-0.2616.5, 6.0)	0.0517.5, 7.0)
3.0	746.	0.9917.5, 7.0)	0.1317.5, 8.0)	-0.0416.5, 7.0)
3.0	204.	0.9917.5, 8.0)	-0.1317.5, 7.0)	0.0316.5, 7.0)
4.0	16484.	0.8314.5, 4.0)	0.5514.5, 5.0)	-0.0415.5, 6.0)
4.0	16044.	0.8314.5, 5.0)	-0.5514.5, 4.0)	0.0915.5, 5.0)
4.0	11781.	0.8515.5, 5.0)	0.5215.5, 6.0)	0.0714.5, 4.0)
4.0	11503.	0.8515.5, 6.0)	-0.5215.5, 5.0)	0.0716.5, 6.0)
4.0	6675.	0.9616.5, 6.0)	0.2716.5, 7.0)	-0.0515.5, 6.0)
4.0	6294.	0.9616.5, 7.0)	-0.2616.5, 6.0)	0.0515.5, 6.0)
4.0	919.	0.9917.5, 7.0)	0.1417.5, 8.0)	-0.0416.5, 7.0)
4.0	343.	0.9917.5, 8.0)	-0.1417.5, 7.0)	0.0316.5, 7.0)
5.0	16859.	0.9914.5, 5.0)	0.0815.5, 5.0)	-0.0615.5, 6.0)
5.0	12347.	0.9415.5, 5.0)	0.3515.5, 6.0)	-0.0514.5, 5.0)
5.0	11849.	0.9315.5, 6.0)	-0.3415.5, 5.0)	0.0914.5, 5.0)
5.0	7005.	0.9616.5, 6.0)	0.2516.5, 7.0)	0.0715.5, 5.0)
5.0	6514.	0.9716.5, 7.0)	-0.2516.5, 6.0)	0.0615.5, 6.0)
5.0	1136.	0.9917.5, 7.0)	0.1417.5, 8.0)	-0.0416.5, 7.0)
5.0	508.	0.9917.5, 8.0)	-0.1417.5, 7.0)	0.0316.5, 7.0)
6.0	12456.	1.0015.5, 6.0)	0.0816.5, 6.0)	-0.0616.5, 7.0)

Tableau 18 (Suite)

OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
6.0	7559.	0.97 6.5, 6.0>	0.21 6.5, 7.0>	-0.06 5.5, 6.0>
6.0	6831.	0.97 6.5, 7.0>	-0.21 6.5, 6.0>	0.07 5.5, 6.0>
6.0	1465.	0.99 7.5, 7.0>	0.16 7.5, 8.0>	0.05 6.5, 6.0>
6.0	716.	0.99 7.5, 8.0>	-0.16 7.5, 7.0>	0.04 6.5, 7.0>
7.0	7386.	1.00 6.5, 7.0>	0.06 7.5, 7.0>	-0.04 7.5, 8.0>
7.0	2084.	0.99 7.5, 7.0>	0.16 7.5, 8.0>	-0.05 6.5, 7.0>
7.0	1032.	0.99 7.5, 8.0>	-0.15 7.5, 7.0>	0.05 6.5, 7.0>
8.0	1635.	1.00 7.5, 8.0>		

Diagramme 13 - OXYDE D'ERBIUM : ETATS ISSUS DE 4F12(4I)6SE (cm⁻¹)

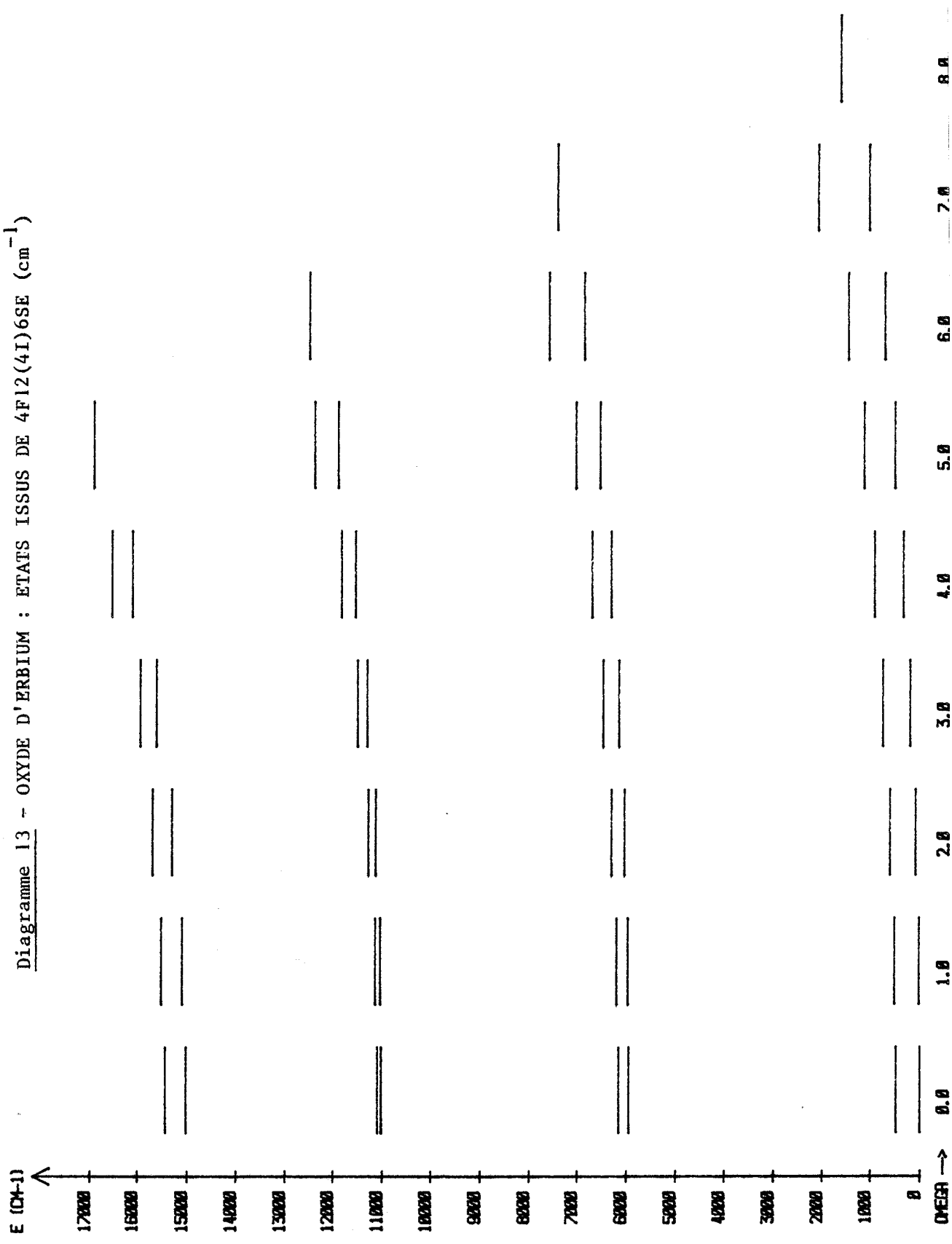


Tableau 19 - Tm0 (niveaux issus de 4f13 [3H] 6s)

Zeta : 2500. cm⁻¹ G3/D3 : 150. cm⁻¹
 B(2) : 6645. cm⁻¹ B(4) : 781. cm⁻¹ B(6) : 165. cm⁻¹

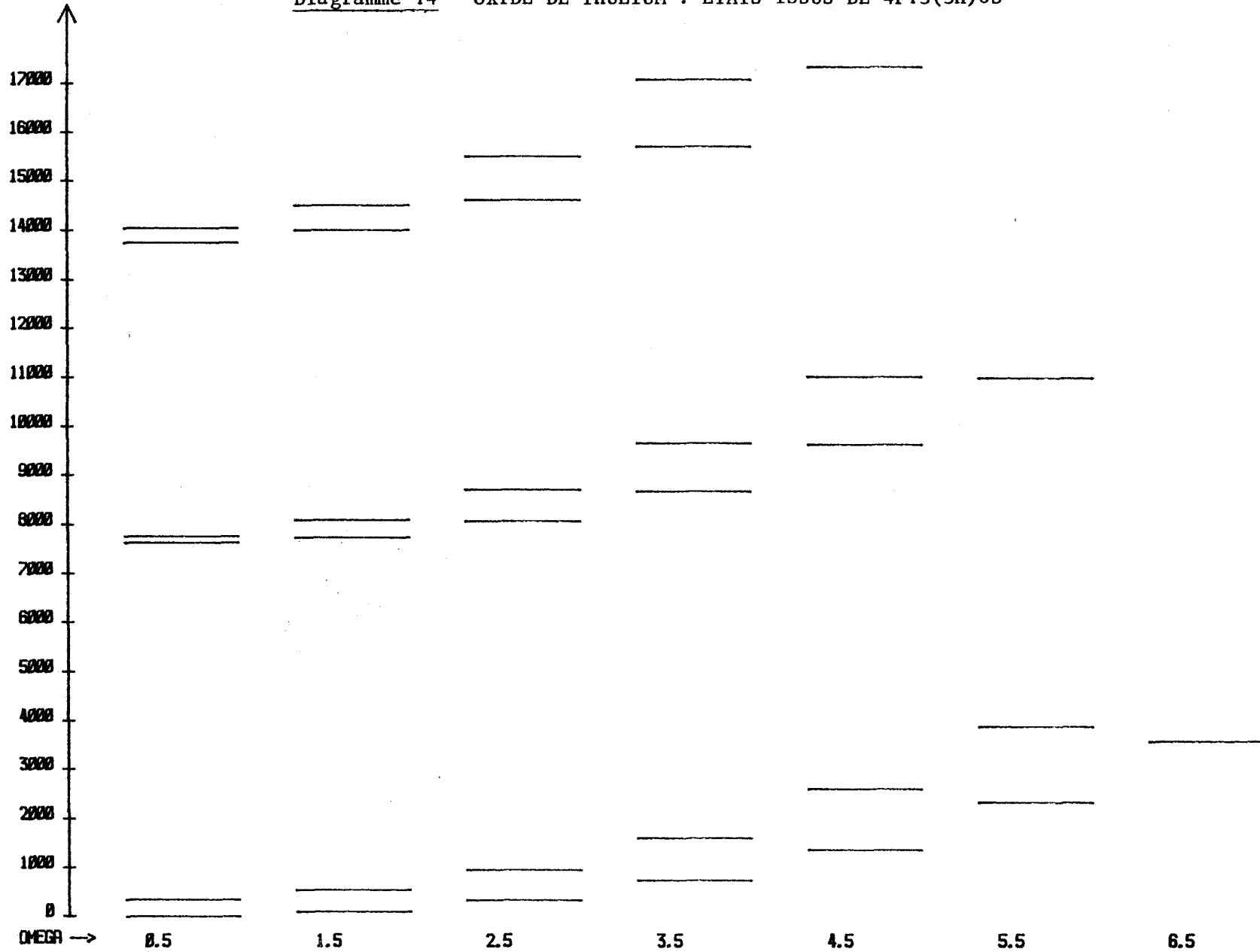
OMEGA	E (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
0.5	14094.	0.96 4.0, 4.5>	0.26 4.0, 3.5>	0.02 5.0, 4.5>
0.5	13798.	0.96 4.0, 3.5>	-0.26 4.0, 4.5>	-0.02 5.0, 4.5>
0.5	7790.	0.87 5.0, 4.5>	0.50 5.0, 5.5>	0.02 4.0, 3.5>
0.5	7669.	0.87 5.0, 5.5>	-0.50 5.0, 4.5>	0.02 6.0, 5.5>
0.5	336.	0.99 6.0, 5.5>	0.11 6.0, 6.5>	-0.02 5.0, 5.5>
0.5	0.	0.99 6.0, 6.5>	-0.11 6.0, 5.5>	0.01 5.0, 5.5>
1.5	14546.	0.77 4.0, 4.5>	0.64 4.0, 3.5>	-0.04 5.0, 5.5>
1.5	14048.	0.77 4.0, 3.5>	-0.64 4.0, 4.5>	-0.05 5.0, 4.5>
1.5	8119.	0.84 5.0, 4.5>	0.55 5.0, 5.5>	0.05 4.0, 3.5>
1.5	7771.	0.84 5.0, 5.5>	-0.55 5.0, 4.5>	0.04 4.0, 4.5>
1.5	536.	0.96 6.0, 5.5>	0.27 6.0, 6.5>	0.03 5.0, 4.5>
1.5	97.	0.96 6.0, 6.5>	-0.27 6.0, 5.5>	0.03 5.0, 5.5>
2.5	15553.	0.82 4.0, 3.5>	0.57 4.0, 4.5>	-0.05 5.0, 4.5>
2.5	14649.	0.82 4.0, 4.5>	-0.57 4.0, 3.5>	0.07 5.0, 4.5>
2.5	8722.	0.86 5.0, 4.5>	0.50 5.0, 5.5>	0.08 4.0, 3.5>
2.5	8093.	0.87 5.0, 5.5>	-0.49 5.0, 4.5>	0.07 4.0, 4.5>
2.5	951.	0.94 6.0, 5.5>	0.34 6.0, 6.5>	0.05 5.0, 4.5>
2.5	323.	0.94 6.0, 6.5>	-0.34 6.0, 5.5>	0.04 5.0, 5.5>
3.5	17122.	0.92 4.0, 3.5>	0.38 4.0, 4.5>	-0.06 5.0, 4.5>
3.5	15752.	0.92 4.0, 4.5>	-0.38 4.0, 3.5>	0.07 5.0, 4.5>
3.5	9678.	0.90 5.0, 4.5>	0.42 5.0, 5.5>	0.08 4.0, 3.5>
3.5	8691.	0.90 5.0, 5.5>	-0.41 5.0, 4.5>	0.09 4.0, 4.5>

Tableau 19 (Suite)

OMEGA	E _j (en cm ⁻¹)	Vecteur propre JC JT >		
3.5	1625.	0.93 6.0, 5.5>	0.35 6.0, 6.5>	0.07 5.0, 4.5>
3.5	731.	0.94 6.0, 6.5>	-0.35 6.0, 5.5>	0.06 5.0, 5.5>
4.5	17385.	1.00 4.0, 4.5>	-0.08 5.0, 5.5>	0.06 5.0, 4.5>
4.5	11034.	0.95 5.0, 4.5>	0.30 5.0, 5.5>	-0.05 6.0, 5.5>
4.5	9648.	0.95 5.0, 5.5>	-0.29 5.0, 4.5>	0.09 4.0, 4.5>
4.5	2602.	0.95 6.0, 5.5>	0.31 6.0, 6.5>	0.07 5.0, 4.5>
4.5	1381.	0.95 6.0, 6.5>	-0.31 6.0, 5.5>	0.07 5.0, 5.5>
5.5	11010.	1.00 5.0, 5.5>	-0.06 6.0, 6.5>	0.05 6.0, 5.5>
5.5	3881.	0.97 6.0, 5.5>	0.23 6.0, 6.5>	-0.03 5.0, 5.5>
5.5	2331.	0.97 6.0, 6.5>	-0.23 6.0, 5.5>	0.07 5.0, 5.5>
6.5	3583.	1.00 6.0, 6.5>		

E (CM-1)

Diagramme 14 - OXYDE DE THULIUM : ETATS ISSUS DE 4F13(3H)6S



CONCLUSION

Les programmes développés permettent maintenant de disposer d'une bibliothèque de base pour les calculs de ligand. Les calculs déjà effectués permettent de cerner les limites du modèle sous sa forme actuelle.

Les calculs à plusieurs configurations peuvent servir de guide confirmant par exemple la nature de la configuration dont est issu le fondamental. Toutefois, si on met en regard d'une part la complexité des calculs -due à la taille des matrices à construire et au nombre d'interactions à prendre en compte-, et d'autre part l'imprécision de leurs résultats et les critiques auxquelles le modèle donne prise lorsqu'on l'applique aux orbitales externes du métal, on est conduit à limiter ces calculs à des essais préliminaires approchés tels que ceux menés sur le groupe EuO, SmO, YbO.

L'efficacité du calcul sur les orbitales profondes du métal, c'est-à-dire sur le coeur $4f^{N-1}$ des configurations $4f^{N-1}\sigma^*$, est maintenant confirmée par les résultats obtenus pour un grand nombre d'éléments de la série des MOTR (CeO, PrO, SmO, HoO, DyO).

Les études peuvent suivre maintenant deux directions :

D'une part pour quatre des MOTR (NdO, TbO, TmO, ErO) les premières expériences de spectroscopie laser restent à faire. C'est sûrement pour TbO que les résultats expérimentaux pourront être obtenus le plus facilement, car Tb est monoisotopique, sa structure hyperfine doit pouvoir être résolue par un spectre d'excitation en laser continu sans éliminer la largeur Doppler ($\mu_I = 1.3$ et $I = 3/2$), et sept bandes de TbO ont déjà été analysées en spectroscopie classique, dont trois peuvent être excitées par le laser continu.

Pour SmO et DyO, les résultats expérimentaux déjà obtenus permettent de guider la recherche de nouveaux états de basse énergie. On devrait pouvoir bientôt passer pour ces deux oxydes à l'ajustage des paramètres radiaux. Un programme d'ajustage des paramètres d'une matrice étant disponible, il suffira de transformer les éléments de matrice pour faire

apparaître les coefficients angulaires comme pondérant ζ_{4f} , $G_3(4f, \sigma^*)$, $B^{(2)}(4f, 4)$, $B^{(4)}(4f, 4f)$ et $B^{(4)}(4f, 4f)$.

A plus long terme s'offrent deux champs d'application :

- Les halogénures de terres rares, modélisés par Ln^+X^- comme les halogénures de calcium l'ont été par Ca^+X^- [35].

- Les composés diatomiques des actinides, modélisés par $\text{A}^{2+}\text{O}^{2-}$ ou A^+X^- .

Dans ces deux cas, les données expérimentales, par exemple les constantes de vibration, manquent pour classer les molécules de la série comme on l'a fait pour les MOTR. Des calculs à plusieurs configurations pourront être utiles, mais il faudra probablement pour les ions Ln^+ inclure des configurations $4f^{N-1}n_1l_1n_2l_2$. Le pont semble plus facile à jeter entre les MOTR et les monoxydes des actinides, mais l'orbitale 5f n'est pas pour les actinides une orbitale aussi profonde que 4f l'est pour les lanthanides, et on ne peut conclure par analogie que le complexe fondamental des molécules est $\text{A}^{2+}(5f^{N-1}\sigma^*)\text{O}^{2-}$, ce qui permettrait d'appliquer directement les programmes construits pour les MOTR.

ANNEXE - PARAMETRES HYPERFINS MOLECULAIRES d ET d_{off} ET
PARAMETRES HYPERFINS ATOMIQUES a_{4f} ET a_{6s}

Lorsque le moment électronique d'une molécule diatomique n'est pas nul, c'est-à-dire lorsque son état n'est pas $^1\Sigma$, la structure hyperfine se ramène essentiellement à l'interaction hyperfine magnétique, qui provient de l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le moment magnétique électronique orbital et de spin [57]. Lorsque le noyau se trouve dans son état fondamental, le moment nucléaire \vec{I} est [3] :

- nul si A et Z sont pairs ;
- entier si A est pair et Z impair ;
- demi-entier si A est impair.

L'interaction magnétique hyperfine est composée de deux termes [58] :

♦ Pour les électrons dont la probabilité de présence $\psi^2(o)$ au voisinage du noyau est nulle, le hamiltonien s'écrit :

$$W_{hfs} = \frac{2 \mu_B \mu_I}{I} \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{R^3} + 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{R})(\vec{S} \cdot \vec{R})}{R^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{R^3} \right\} \quad (1)$$

où le premier terme provient du couplage entre le moment magnétique nucléaire $\vec{M}_I = \mu_I / I \vec{I}$ et le champ magnétique créé au noyau par la boucle de courant associée à la rotation de l'électron, et les deux termes suivants de l'interaction dipole-dipole entre \vec{M}_I et $\vec{M}_S = 2 \mu_B \vec{S}$, μ_B étant le magnéton de Bohr, et μ_I le moment magnétique nucléaire en magnétons nucléaires.

♦ Pour les électrons dont la probabilité de présence $\psi^2(o)$ n'est pas nulle, c'est-à-dire pour les électrons s, apparaît le terme de contact de Fermi :

$$W_{\text{Fermi}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_B \cdot \mu_I}{I} \psi^2(o) \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

A.1 - Cas des molécules diatomiques ; application aux MOTR [57,15]

A partir des expressions précédentes, si on suppose que pour une molécule diatomique reste définie la projection Λ du moment orbital sur l'axe internucléaire, de vecteur directeur \vec{k} , ainsi que le spin électronique \vec{S} , on obtient :

$$H_{\text{hfs}} = a \Lambda \vec{I} \cdot \vec{k} + b \vec{I} \cdot \vec{S} + c (\vec{I} \cdot \vec{k}) (\vec{S} \cdot \vec{k})$$

$$\text{où } a = 2 \frac{\mu_B \cdot \mu_I}{I} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle ; \quad b = \frac{2\mu_B \cdot \mu_I}{I} \left(\frac{8\pi}{3} \psi^2(o) - \left\langle \frac{3 \cos^2\theta - 1}{2r^3} \right\rangle \right) \quad (3)$$

$$c = \frac{3\mu_B \cdot \mu_I}{I} \left\langle \frac{3 \cos^2\theta - 1}{r^3} \right\rangle \quad \theta \text{ représentant l'angle } (\vec{k}, \vec{r})$$

Pour choisir une base dans laquelle calculer la matrice de ce hamiltonien, on indice par α ou β les cas de Hund habituels :

- l'indice α (analogue à a) indique un fort couplage de \vec{I} à l'axe de la molécule, la projection $\Omega_I = \vec{k} \cdot \vec{I}$ étant bien définie ;
- l'indice β (analogue à b) indique un couplage entre \vec{I} et un autre vecteur, par exemple \vec{S} ou \vec{J} .

Pour les MOTR une base c_α est bien indiquée [15]. En plus de la projection Ω du moment électronique, est alors définie la projection Ω_I du moment nucléaire. Les éléments diagonaux s'écrivent à partir de (3) :

$$\langle \alpha \Omega \Omega_I | H_{\text{hfs}} | \alpha \Omega \Omega_I \rangle = (a \Lambda + b \Sigma + c \Sigma) \Omega_I \quad (4)$$

Les seuls éléments hors diagonaux non nuls sont dus à $b \vec{I} \cdot \vec{S}$:

$$\langle \alpha \Omega \Omega_I | H_{\text{hfs}} | \alpha', \Omega-1, \Omega_I+1 \rangle = \frac{1}{2} b \sqrt{(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)} \sqrt{(I+\Omega_I+1)(I-\Omega_I)} \quad (5)$$

Ces deux formules permettent de retrouver les constantes effectives d et d_{off} du paragraphe 4.3.

A.2 - Structure hyperfine pour une configuration $4f^{N-1}6s$ [3,40]

On sépare l'interaction avec le noyau du coeur $4f^{N-1}$ (type (1)) de celle de l'électron $6s$ (type (2)). On obtient :

$$H_{\text{hfs}} = a_{4f} \sum_{i=1}^{N-1} \vec{N}_i \cdot \vec{I} + a_{6s} \vec{s} \cdot \vec{I}$$

$$\text{où } a_{6s} = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{I} \mu_B \mu_I \psi_{6s}^2(0) \quad ; \quad a_{4f} = \frac{2\mu_B \mu_I}{I} \left\langle \frac{1}{r_{4f}^3} \right\rangle \quad (6)$$

$$\text{et } \vec{N}_i = \vec{\ell}_i - \vec{s}_i + 3\vec{r}_i (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_i) / r_i^2$$

Pour obtenir \vec{N}_i sous forme tensorielle, JUDD [40] remplace $\frac{\vec{r}_i}{r_i}$ par $C_i^{(1)}$ et obtient par recouplage

$$3 \vec{r}_i \cdot (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_i) / r_i^2 = \vec{s}_i - \sqrt{10} (\vec{s} \cdot C^{(2)})^{(1)} \quad (7)$$

où $(\vec{s} \cdot C^{(2)})^{(1)}$ est un opérateur tensoriel mixte de type $X^{(K)} = T^{(k_1)} U^{(k_2)}$ défini par :

$$X_Q^{(K)} = \sum_{q_1 q_2} \langle q_1 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{k_1} \cdot U_{q_2}^{k_2} \quad (8)$$

$T^{(k_1)}$ et $U^{(k_2)}$ agissent sur deux parties distinctes indicées 1 et 2 du système.

Les éléments réduits $\langle \alpha J_1 J_2 J || X^{(K)} || \alpha' J_1' J_2' J' \rangle$ s'expriment en fonction de $\langle J_1 || T^{(k_1)} || J_1' \rangle$ et $\langle J_2 || U^{(k_2)} || J_2' \rangle$. Dans le cas particulier des sommes d'opérateurs mixtes agissant sur des électrons équivalents de type $\sum (\vec{s} \cdot C^{(x)})_i^{(1)}$, on fait intervenir les opérateurs tensoriels unitaires $u^{(x)}$ et les opérateurs mixtes $V^{(lx)} = \sum_i (s u^{(x)})_i^{(1)}$, dont les

éléments de matrice réduits sont calculables à partir des coefficients de parenté fractionnée :

$$\begin{aligned} \langle \ell^N \psi_1 || V^{lx} || \ell^N \psi'_1 \rangle &= N \sqrt{s(s+1)(2s+1)} \cdot \sqrt{(2S_1+1)(2L_1+1)(2S'_1+1)(2L'_1+1)} \\ &\cdot \sum_{\bar{\psi}} \langle \psi_1 | \{ |\bar{\psi}\rangle \cdot \langle \bar{\psi}| \} | \psi'_1 \rangle \cdot \begin{Bmatrix} S_1 & S'_1 & 1 \\ s & s & \bar{s} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L'_1 & x \\ \ell & \ell & \bar{L} \end{Bmatrix} \cdot (-1)^{\bar{S}+\bar{L}+S_1+L_1+\ell+s+x+1} \end{aligned} \quad (9)$$

Et les éléments de matrice réduits de $\sum_i (\vec{s} \mathbf{C}^{(2)})^{(1)}$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle f^{N-1} \alpha S L J || \sqrt{10} \sum_{i=1}^{N-1} (s \mathbf{C}^{(2)})^{(1)} || f^{N-1} \alpha' S' L' J' \rangle \\ = \sqrt{30} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \cdot \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L & L' & 2 \\ J & J' & 1 \end{Bmatrix} \cdot \langle 4f || \mathbf{C}^{(2)} || 4f \rangle \\ \cdot \langle f^N \alpha S L || V^{12} || f^N \alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

A.3 - Correspondance entre le paramètre moléculaire d et les paramètres

a_{4f} et a_{6s} [15]

Dans les calculs de ligand effectués par LI4F6S, $|\Omega\rangle$ se développe en :

$$|\gamma \Omega\rangle = \sum_j c_j |4f^{N-1} 6s SC_j LC_j JC_j JT_j \Omega\rangle \quad (11)$$

Si on veut calculer l'élément de matrice $\langle \gamma \Omega \Omega_I | H_{hfs} | \gamma \Omega \Omega_I \rangle$ en utilisant le développement (11) pour $|\gamma \Omega\rangle$ et la forme (6) pour H_{hfs} , seule les composantes (0) des produits scalaires $\sum_i \vec{N}_i \cdot \vec{I}$ et $\vec{s} \cdot \vec{I}$ interviennent :

$$\begin{aligned} \langle \gamma \Omega \Omega_I | H_{hfs} | \gamma \Omega \Omega_I \rangle &= \langle \Omega_I | I_z | \Omega_I \rangle \cdot \{ a_{4f} \langle \gamma \Omega | \sum_i \vec{N}_i | \gamma \Omega \rangle \\ &+ a_{6s} \langle \gamma \Omega | s_z | \gamma \Omega \rangle \} \end{aligned} \quad (12)$$

On doit calculer les coefficients de a_{4f} et a_{6s} dans (12), qui correspondent aux coefficients α_{4f} et α_{6s} de l'équation :

$$d = a_{4f} \cdot \alpha_{4f} + a_{6s} \cdot \alpha_{6s} \quad (13)$$

Un changement de couplage, passant de la base $|JT \Omega\rangle$ utilisée dans LI4F6S à la base $|MJC MSP\rangle$ qui sépare le coeur 4f de l'électron 6s, est nécessaire. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} \alpha_{6s} &= \sum_{p,q,MSP} C_p \cdot C_q \cdot \langle MJC = \Omega - MSP, MSP | JT_p \Omega \rangle \\ &\cdot \langle MJC = \Omega - MSP | JT_q \Omega \rangle \cdot \delta(LC_p, LC_q) \cdot \delta(SC_p, SC_q) \cdot \delta(JC_p, JC_q) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{4f} &= \sum_{p,q,MSP} C_p \cdot C_q \cdot \langle MJC = \Omega - MSP, MSP | JT_p \Omega \rangle \\ &\cdot \langle MJC = \Omega - MSP, MSP | JT_q \Omega \rangle \cdot (-1)^{JC_p - MJC} \cdot \begin{pmatrix} JC_p & 1 & JC_p \\ -MJC & 0 & MJC \end{pmatrix} \\ &\cdot \{ \langle 4f^{N-1} SC_p, LC_p, JC_p || \vec{L} || 4f^{N-1} SC_q, LC_q, JC_q \rangle \\ &- \langle 4f^{N-1} SC_p, LC_p, JC_p || \sqrt{10} \sum_i (s \mathbf{C}^{(2)})_i^{(1)} || 4f^{N-1} SC_q, LC_q, JC_q \rangle \} \end{aligned} \quad (15)$$

L'élément de matrice réduit de $\sum_{i=1}^{N-1} (s \mathbf{C}^{(2)})_i^{(1)}$ a été exprimé par (10).

L'élément de matrice de \vec{L} qui n'agit que sur la deuxième partie d'un système couplé $(j_1 j_2)_j$ est donné par :

$$\begin{aligned}
 & \langle SC_p \quad LC_p \quad JC_p \quad || \quad \vec{L} \quad || \quad SC_q \quad LC_q \quad JC_q \rangle = \delta(SC_p, SC_q) \cdot \sqrt{(2JC_p+1)(2JC_q+1)} \\
 & \cdot \begin{Bmatrix} JC_p & JC_q & 1 \\ LC_p & LC_q & SC_q \end{Bmatrix} \cdot (-1)^{SC_p+LC_q+JC_p+1} \cdot \langle LC_p \quad || \quad \vec{L} \quad || \quad LC_q \rangle
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

avec

$$\langle LC_p \quad || \quad \vec{L} \quad || \quad LC_q \rangle = \delta(LC_p, LC_q) \cdot \sqrt{LC_p(LC_p+1)(2LC_p+1)}
 \tag{17}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. LANDAU, E. LIFCHITZ
Mécanique Quantique (traduit du Russe), Ed. de Moscou (1966).
- [2] Z.R. GOLDSCHMIDT
in "Spectroscopic and Group Theoretical Methods", Racah Memorial Volume, North Holland Pub. Co. (1968).
- [3] B.G. WYBOURNE
"Spectroscopic Properties of Rare Earths", Interscience (1965).
- [4] U. FANO, G. RACAH
"Irreducible Tensorial Sets", Academic Press (1959).
- [5] G. RACAH
I - *Phys. Rev.* 61, 186 (1942)
II - *Phys. Rev.* 62, 438 (1942)
III - *Phys. Rev.* 63, 367 (1943)
IV - *Phys. Rev.* 76, 1352 (1949).
- [6] W.C. MARTIN, R. ZALUBAS, L. HAGAN
Atomic Energy Levels/Rare Earth (NBS) (1978).
- [7] J.P. SARMANT
Dictionnaire de Physique, Hachette (1981).
- [8] S. RUBEN
"The Elements", Foulsham (1964).
- [9] R. HERRMANN, C.T.J. ALKEMADE
"Chemical Analysis by Flame Photometry", Interscience (1963).

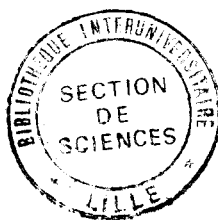
- [10] A. GATTERER, E.W. SALPETER, J. JUNKES
"Molecular Spectra of Metallic Oxydes", *Specola Vaticana* (1957).
- [11] K.P. HUBER, G. HERZBERG
"Constants of Diatomic Molecules".
- [12] R.L. DEKOCK, W. WELTNER Jr.
J. Phys. Chem. 75 (4) 514-525 (1971).
- [13] S.D. GABELNICK, G.T. REEDY, M.G. CHASANOV
J. Chem. Phys. 60 (3) 1167-1171 (1974).
- [14] C. LINTON, M. DULICK, R.W. FIELD, P. CARETTE, P.C. LEYLAND, R.F. BARROW
J. Mol. Spectrosc. 102, 441-497 (1983).
- [15] M. DULICK
Thesis, M.I.T. (1982).
- [16] E.A. SHENYAVSKAYA, I.V. EGOROVA, V.N. LUPANOV
J. Mol. Spectrosc. 47, 355-362 (1973).
- [17] L.A. RALEDIN, E.A. SHENYAVSKAYA
Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.) 47 (5), 564-565 (1980).
- [18] R.J. VAN ZEE, R.F. FERRANTE, K.J. ZERINGUE, W. WELTNER Jr.
J. Chem. Phys. 75 (11), 5297-5299 (1981).
- [19] B.R. YADAV, S.B. RAI, D.K. RAI
Canad. J. Phys. 54, 2429-2434 (1976).
- [20] B.R. YAKAV, S.B. RAI, D.K. RAI
J. Mol. Spectrosc. 89, 1-14 (1981).
- [21] C.B. SUAREZ, R. GRINFELD
J. Chem. Phys. 53 (3), 1110-1117 (1969).
- [22] L.A. KALEDIN, E.A. SHENYAVSKAYA
J. Mol. Spectrosc. 90, 590-591 (1981).

- [23] L.A. KALEDIN, E.A. SHENYAVSKAYA
Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.) 51 (5), 516-517 (1981).
- [24] C. LINTON, S. Mc DONALD, S. RICE, M. DULICK, Y.C. LIU, R.W. FIELD
J. Mol. Spectrosc. 101, 332-343 (1983).
- [25] Y.C. LIU, C. LINTON
J. Mol. Spectrosc. 104, 72-88 (1984).
- [26] L. BREWER
J. Opt. Soc. Am. 61 (13), 1666-1682 (1971).
- [27] a) S.A. EDELSTEIN, D.J. ECKSTROWN, B.E. PERRY, S.W. BENSON
J. Chem. Phys. 61 (11), 4932-4933 (1974).
b) C.R. DICKSON, R.N. ZARE
Chem. Phys. 7, 361-370 (1974).
c) D.J. ECKSTROWN, S.A. EDELSTEIN, D.L. HUESTIS, B.E. PERRY, S.W. BENSON
J. Chem. Phys. 63 (9), 3828-3834 (1975).
d) A. YOKOSEKI, M. MENZINGER
Chem. Phys. 14, 427-439 (1976).
e) A. YOKOSEKI, M. MENZINGER
Chem. Phys. 20, 9-15 (1977).
f) M.C. HANNIGAN
J. Mol. Spectrosc. 99, 235-238 (1983).
- [28] L.L. AMES, P.N. WALSH, D. WHITE
J. Phys. Chem. 71 (8), 2707-2718 (1967).
- [29] C.R. JORGENSEN
Mol. Phys. 7, 417-424 (1964).
- [30] C.W. BAUSCHLICHER Jr.
Chem. Phys. 93, 399-404 (1985).
- [31] J. SCHAMPS, B. PINCHEMEL, Y. LEFEBVRE, G. RASEEV
J. Mol. Spectrosc. 101, 344-357 (1983).

- [32] K.D. CARSON, E. LUDENA, C. MOSER
J. Chem. Phys. 43 (7), 2408-2415 (1965).
- [33] T.M. DUNN
Physical Chemistry (Vol. V) : Valency, Ed. H. Eyring,
Academic Press (1970).
- [34] R.W. FIELD
Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 86, 771-779 (1982).
- [35] S.F. RICE, H. MARTIN, R.W. FIELD
J. Chem. Phys (*à paraître*).
- [36] C. LINTON, D.M. GAUDET, A. HOCQUET, P. CARETTE, H. SCHALL, M. DULICK
Laser Spectroscopy of Rare Earth Oxydes : Recent results.
Fortieth Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio (1986)
- [37] E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY
"Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press (1935).
- [38] A.R. EDMONDS
"Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University
Press (1957).
- [39] A. MESSIAH
"Mécanique Quantique", Dunod (1958).
- [40] B.R. JUDD
"Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", Mc Graw-Hill (1963).
- [41] M. ROLENBERG, R. RIVENS, N. METROPOLIS, J.R. WOOTEN Jr.
"The 3J and 6J Symbols", Technology Press, Cambridge Mass. (1959).
- [42] P.J. REDMOND
Proc. Roy. Soc. A 222, 84-92 (1954).
- [43] C.W. NIELSON, G.F. KOSTER
"Spectroscopic Coefficients for the p^N , d^N , f^N Configurations",
(M.I.T. Press) (1963).

- [44] A.J. FREEMAN, R.E. WATSON
Phys. Rev. 127 (6), 2058-2075 (1962).
- [45] G. BURNS
J. Chem. Phys. 41, 1521-1522 (1964).
- [46] A.D. Mc LEAN, R.S. Mc LEAN
Atomic Data and Nuclear Data Tables 26, 197-381, Academic Press (1981).
- [47] B. BACIS
Chem. J. Phys. 51, 648 (1973).
- [48] C. EFFANTIN, B. BACIS, J. D'INCAN
Compte-Rendus Academie Sciences B 273, 605 (1971).
- [49] R.N. ZARE, A.L. SCHMELTEKOPF, W.J. HARROP, D.L. ALBRITTON
J. Mol. Spectrosc. 46, 37 (1973).
- [50] J.A. HALL, J. SCHAMPS, J.M. ROBBE, H. LEFEBVRE-BRION
J. Chem. Phys. 59, 3271 (1973).
- [51] R.A. BERG, L. WHARTON, W. KLEMPERER, A. BUCHNER, J.L. STAUFER
J. Chem. Phys. 43 (7), 2416-2421 (1965).
- [52] C. BREZINSKI
Analyse Numérique Discrète (Publication du Laboratoire de Calcul - Université de Lille).
- [53] C. BREZINSKI
Calcul des valeurs propres (Publications du Laboratoire de Calcul - Université de Lille - 1973).
- [54] Rapport de D.E.A.
"Spectroscopie Laser de SmO", Université de Lille (1983).
- [55] J.T. HOUGEN
Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Lines Intensities in Diatomic Molecules, N.B.S. Monograph. n° 115 (June 1970).

- [56] C. BREZINSKI
*Algorithmique Numérique (Publications du Laboratoire de
Calcul - Université de Lille).*
- [57] C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW
"Microwave Spectroscopy", Dover (1975).
- [58] C. COHEN TANNOUJJI, B. DIU, F. LALOE
"Mécanique Quantique" (Hermann 1973).
- [59] L.A. KALÉDIN, E.A. SHENYAVSKAYA, I. KOVACS
Acta Physica Hung. 54, 189-212 (1983).
- [60] Yu. N. DMITRIEV, L.A. KALÉDIN, E.A. SHENYAVSKAYA, L.V. GURVICH
Acta Physica Hung. 55, 467-479 (1984).



RESUME

Caractérisés par une couche électronique interne 4f ouverte dans le métal Ln, les monoxydes de terres rares (MOTR) ont un spectre très complexe dont la compréhension avance depuis quelques années par l'emploi conjoint de la spectroscopie laser et d'un modèle de ligand basé sur une représentation ionique $Ln^{2+}O^{2-}$ de la molécule. Les programmes de calcul issus de ce modèle ont été mis en place. Testés sur les ions à un seul électron lors des couches complètes (Sc^{2+} , Y^{2+} , La^{2+} , Lu^{2+}), ils sont utilisés pour le groupe (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}), pour lequel la compétition entre les deux configurations $4f^{N-1}n$ et $4f^N$ est la plus intense, puis pour Gd^{2+} qui occupe une place particulière à ceux d'une couche 4f à demi-remplie.

Une seconde série de calculs limités aux états de l'ion dont provient le fondamental de la molécule est menée pour la série complète des MOTR. Parallèlement aux calculs, on présente les résultats expérimentaux obtenus en particulier pour GdO et DyO .

MOTS-CLEFS

Spectroscopie Moléculaire - Monoxydes de Terres Rares - Fluorescence induite par laser - Modèle du champ de ligand.

