

N° d'ordre : 720

50376
1987
75

50376
1987
75

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

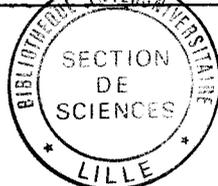
présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS
(U.F.R. de Physique)

pour obtenir le grade de
Docteur Es Sciences Physiques

par

Pierre GARETTE



SPECTROSCOPIE DES MONOXYDES DE LANTHANIDES

Soutenue le 15 Mai 1987 devant la Commission d'Examen :

B. MACKÉ - Président
I. DUBOIS - Rapporteur
J.M. ROBBE - Rapporteur
J. SCHAMPS - Rapporteur
H. LEFEBVRE-BRION - Examineur

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : APERCU DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOXYDES DE LANTHANIDES.....	7
1.1 - Structure électronique des lanthanides.....	9
1.2 - Caractéristiques générales des spectres des monoxydes de lanthanides.....	13
1.3 - Etat actuel des connaissances concernant la spectroscopie des monoxydes de lanthanides.....	18
Références bibliographiques classées concernant les monoxydes de terres rares autres que LaO, GdO, CeO et DyO - Mars 1987.....	19
Références bibliographiques.....	23
<u>CHAPITRE II</u> : ELEMENTS DE THEORIE DU CHAMP DE LIGAND.....	25
2.1 - Le modèle de champ de cristal.....	27
2.2 - Les bases de la théorie du champ de ligand appliquée aux molécules diatomiques.....	28
2.3 - Calcul des éléments de matrice de l'opérateur mono- électronique de champ de ligand.....	32
2.4 - Reformulation tensorielle équivalente de l'opérateur mono-électronique de champ de ligand.....	35
2.5 - Calcul des coefficients radiaux $B^k(n, \ell; n', \ell')$	36
2.6 - Choix d'une base théorique pour les calculs de ligand..	50
2.7 - Choix d'une base pratique pour les calculs de ligand...	53
2.8 - Calcul des intégrales angulaires.....	61
Références bibliographiques.....	65
<u>CHAPITRE III</u> : LE MONOXYDE DE LANTHANE LaO.....	67
3.1 - Introduction.....	69
3.2 - La structure hyperfine de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de LaO.....	74
3.2.1. - Le Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire.....	74
3.2.2. - Les cas de couplage du spin nucléaire.....	78
3.2.3. - Calcul des éléments de matrice du Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire dans les cas b de Hund.....	81
3.2.4. - Niveaux d'énergie de l'état $X^2\Sigma^+$ de LaO.....	85

3.3 - Calculs de champ de ligand.....	89
3.4 - Prévisions tirées du calcul de champ de ligand.....	103
3.4.1. - Interaction spin-orbite.....	103
3.4.2. - Structure hyperfine.....	116
3.5 - Le spectre d'émission violet de LaO.....	118
3.5.1. - Moyens expérimentaux.....	118
3.5.2. - Analyse vibrationnelle.....	118
3.5.3. - Analyse de rotation.....	119
3.6 - Conclusion.....	135
Références bibliographiques.....	139
CHAPITRE IV : LE MONOXYDE DE GADOLINIUM GdO.....	141
4.1 - Introduction.....	143
4.2 - Structure électronique de GdO prévue par la théorie du champ de ligand.....	144
4.3 - Expériences de fluorescence induite par laser à colorant accordable pulsé.....	145
4.3.1. - Méthodes expérimentales.....	151
4.3.2. - Résultats.....	151
4.3.3. - Discussion des résultats obtenus à l'aide du laser pulsé.....	161
4.4 - Expériences menées à l'aide d'un laser à colorant accordable continu.....	166
4.4.1. - Détails expérimentaux.....	166
4.4.2. - Analyse rotationnelle.....	166
4.5 - Discussion.....	189
4.6 - Expérience de contrôle.....	198
4.7 - Conclusion.....	204
Références bibliographiques.....	205
CHAPITRE V : LE MONOXYDE DE CERIUM CeO.....	207
5.1 - Introduction.....	209
5.2 - Etude du complexe formé par les états X et les autres états $\Omega = 2$ et 3 de basse énergie de CeO.....	215
5.2.1. - Méthodes expérimentales.....	215
5.2.2. - Fluorescence résultant de la transition $h_2^3 \leftarrow U_2$ ($[22.5]_3 \leftarrow W_2$).....	217
5.2.3. - Fluorescence résultant de la transition $e_2^3 \leftarrow X_1^2$ ($[17.2]_3 \leftarrow X_1^2$) (0,0).....	231

88	5.2.4. - Positions relatives des états X et des états $\Omega = 2$ et 3 de basse énergie.....	235
801	5.3 - Etude des états $\Omega = 1$ et 0 de basse énergie.....	235
811	5.3.1. - Fluorescence résultant des transitions $0_4 0^- \leftarrow y_1$ ($[22.7] 0^- \leftarrow W_1$) et $0_7 0^+ \leftarrow y_1$ (W_1).....	239
811	5.3.2. - Fluorescence obtenue à partir de la transition $b_1 1 \leftarrow U_2$ (W_2).....	247
881	5.4 - Diagramme de basse énergie de CeO tel qu'il résulte des expériences de fluorescence induite par laser.....	255
881	5.5 - Résultats de spectroscopie ordinaire et états de basse énergie non encore identifiés.....	261
111	5.6 - Interprétation de la structure du complexe fondamental de CeO par la théorie du champ de ligand.....	261
841	5.6.1. - Nature des états fondamentaux de CeO.....	261
841	5.6.2. - Calcul des énergies des états fondamentaux de CeO.....	274
841	5.7 - Conclusion.....	274
121	Références bibliographiques.....	281
121	CHAPITRE VI : LE MONOXYDE DE DYSPROSIUM DyO.....	283
101	6.1 - Introduction.....	285
881	6.2 - Calcul a priori des niveaux d'énergie du complexe d'états fondamental de DyO.....	285
881	6.2.1. - Principes du calcul.....	285
881	6.2.2. - Résultats du calcul.....	287
881	6.3 - Expériences de fluorescence induite par laser pulsé....	288
881	6.4 - Expériences de fluorescence induite par laser continu..	301
808	6.5 - Niveaux du complexe d'états fondamental de DyO identifiés expérimentalement.....	314
808	6.6 - Spectre d'excitation à haute résolution de la bande (0,0) $[20,2] 8 \leftrightarrow X_2 7$	314
808	6.7 - Conclusion.....	318
808	Références bibliographiques.....	327
818	CONCLUSION	329
818		
818		
831		

I N T R O D U C T I O N

La nucléo-synthèse des lanthanides, ces éléments caractérisés par le remplissage progressif de la couche électronique 4f, a nécessité le passage par les creusets nucléaires de l'univers d'une matière interstellaire déjà enrichie en éléments lourds par l'explosion de supernovae.

Paradoxalement, les monoxydes de ces atomes qui ont réclamé des températures extrêmement élevées au cours de leur naissance tumultueuse par des processus de capture rapide de neutrons, peuvent servir à identifier certaines étoiles froides de type S caractérisées par des atmosphères dont les températures n'excèdent pas 3000°K.

Il était donc utile dans cette perspective d'accumuler le maximum d'information spectroscopique concernant ces molécules. Pour des raisons liées à leurs propriétés que nous exposons en détail dans le chapitre I du présent mémoire, l'étude des spectres optiques des monoxydes de lanthanides s'était limitée jusqu'à la dernière décennie à l'élaboration d'un catalogue de bandes moléculaires et à quelques analyses fragmentaires.

La conjonction de deux faits décisifs a permis récemment de sortir de l'impasse dans laquelle se trouvait engagée l'étude des spectres extraordinairement complexes des composés des terres rares.

En premier lieu, le développement des techniques de spectroscopie par laser à colorant accordable a permis d'éliminer les difficultés liées à l'identification des états et aux superpositions de bandes. Deux de ces techniques ont été utilisées ici :

(i) la méthode de la fluorescence résolue qui consiste à détecter, à fréquence laser fixe, dans diverses zones spectrales les raies de fluorescence engendrées par les transitions permises par les règles de sélection, à partir d'un ou plusieurs niveaux de rotation d'un état électronique supérieur peuplé par le rayonnement du laser vers divers niveaux inférieurs. On obtient ainsi les dispositions relatives des niveaux inférieurs et certains renseignements sur leur nature.

(ii) la méthode de la détection sélective de fluorescence qui permet de s'affranchir des recouvrements souvent inextricables des bandes moléculaires. Cette technique consiste à balayer une zone spectrale encombrée par la radiation du laser et à détecter à une longueur d'onde différente le signal de fluorescence émis par les molécules. On obtient ainsi le spectre d'excitation d'une bande particulière de la région étudiée.

En second lieu, l'élaboration d'un modèle théorique connu maintenant sous le nom de "théorie du champ de ligand" a rendu possible, non seulement l'interprétation des spectres observés mais aussi la prévision de la nature des états et de leurs dispositions relatives pour les spectres encore étudiés, tout au moins en ce qui concerne leurs complexes d'états fondamentaux. L'idée de base de cette théorie est, qu'en raison de la contraction importante de la couche 4f qui minimise l'importance de l'environnement de l'atome de lanthanide, il doit exister une superstructure électronique liée à l'atome qui se conserve lors de la formation du monoxyde. En d'autres termes on doit pouvoir considérer l'atome d'oxygène comme un ligand dont l'action peut être traitée comme une perturbation évaluable de la structure de l'atome de lanthanide. L'analogie frappante qui existe entre la structure des états issus de la configuration 4f6s de l'atome de Cérium deux fois ionisé CeIII et celle des états X du complexe d'états fondamentaux du monoxyde de Cérium CeO a conduit à envisager le monoxyde d'un atome de lanthanide Ln sous la forme ionique $\text{Ln}^{2+} \text{O}^{-2}$ où l'ion O^{-2} est un ligand de charge négative dépourvu de structure. Les éléments constitutifs de cette théorie sont présentés dans le chapitre II.

Nous avons appliqué cette théorie à l'interprétation globale des spectres des monoxydes de Lanthane et de Gadolinium qui présentent de grandes analogies. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'est utilisée cette théorie sous une forme aussi complète faisant intervenir un grand nombre de configurations. Dans le cas du monoxyde de Lanthane (chapitre III) l'interprétation et la prévision s'étendent aux coefficients d'interaction spin-orbite, aux coefficients d'interaction spin-rotation et de dédoublement Λ . Nous présentons en outre une étude de spectroscopie ordinaire du système ultraviolet de LaO. Dans le cas du monoxyde de Gadolinium (chapitre IV) les expériences de fluorescence résolue que nous avons réalisées en régime pulsé et les résultats du calcul de champ de ligand nous ont permis une identifi-

cation des états observés et l'établissement d'un diagramme d'énergie simple.

La méthode de la détection sélective de fluorescence en onde continue nous a permis d'analyser la bande (0,0) d'une transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ dont l'état supérieur ${}^9\Pi_4$ est une composante spin-orbite appartenant au même état électronique $A^9\Pi$ que la composante ${}^9\Pi_1$ mise en évidence par Dmitriev et al.**

L'interprétation complète du spectre d'un monoxyde de lanthanide n'est pas toujours possible, soit en raison de la complexité du calcul multiconfigurationnel à envisager, soit à cause de l'absence de données concernant les niveaux électroniques de l'atome de lanthanide doublement ionisé nécessaires au calcul, soit à cause de ces deux circonstances à la fois. On se limite alors au calcul des niveaux du complexe d'états fondamentaux de la molécule. C'est ce que nous avons fait dans le travail exposé au chapitre V consacré au monoxyde de Cérium CeO et au chapitre VI en ce qui concerne le monoxyde de Dysprosium. L'étude spectroscopique de CeO est à l'origine du développement de la théorie du champ de ligand et résulte d'une collaboration internationale entre des équipes du M.I.T., d'Oxford et de Lille. Nous présentons ici notre contribution aux manipulations de spectroscopie laser et le résultat d'un calcul de champ de ligand mené a priori sans ajustage des coefficients B_o^k . Dans le cas de DyO le travail présenté correspond à la situation où il n'existe pas de données concernant l'ion. Des expériences de spectroscopie laser en régime pulsé et en onde continue ont permis d'identifier un certain nombre d'états appartenant au complexe d'états fondamental et de vérifier les prévisions du calcul de champ de ligand. L'analyse d'une transition $\Omega = 8 \rightarrow \Omega = 7$ est présentée.

* S. WYCKOFF and P.A. WEHINGER, *Astrophys. J.* 212, L139 (1977).
S. WYCKOFF and R.E.S. CLEGG, *Mon. Not. R. Astronom. Soc.* 184, 127 (1978).
R.E.S. CLEGG and D.L. LAMBERT, *Astrophys. J.* 226, 931 (1978).

** YU.N. DMITRIEV, L.A. KALÉDIN, E.A. SHENYAVKAYA, and L.V. GURVICH, *Acta Phys. Hung.* 55, 467 (1984).



CHAPITRE I

APERCU DES PROPRIETES

SPECTROSCOPIQUES DES

MONOXYDES DE LANTHANIDES

1.1 - Structure électronique des lanthanides

Dans la classification périodique des éléments de Mendeléeff les lanthanides appartiennent au groupe des terres rares qui sont caractérisées par le remplissage progressif des couches 4f et 5f de leurs configurations électroniques. Le groupe des lanthanides associé au remplissage de la couche 4f commence au Cérium (Z=58) et finit à l'Ytterbium (Z=70).

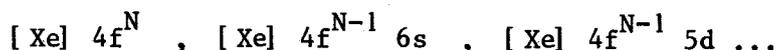
Le Lanthane (Z=57) et le Lutétium (Z=71) qui sont caractérisés respectivement par une couche 4f vide et par une couche 4f déjà remplie sont habituellement rattachés au groupe des lanthanides en raison de leurs propriétés chimiques très semblables. En toute rigueur il conviendrait plutôt de les rapporter au groupe du Platine comme le suggèrent L. Landau et E. Lifchitz (1).

Pour des raisons analogues on adjoint souvent à la série des lanthanides le Scandium (Z=21) et l'Yttrium (Z=39) qui sont situés au-dessus du Lanthane dans le tableau de Mendeléeff. C'est cette définition élargie de la notion de lanthanide que nous avons adoptée parce que les monoxydes ScO, YO et LuO se prêtent bien à un calcul de champ de ligand et permettent de tester le modèle.

Si on ne considère que les électrons hors de la couche 4f, les atomes neutres des lanthanides possèdent en commun la structure électronique en couches fermées du Xénon ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6$) augmentée de deux ou trois électrons périphériques $6s^2$ ou $5d6s^2$. Si on repère chacun des éléments de la famille des lanthanides par le nombre N d'électrons hors des couches fermées dans les configurations de plus basse énergie, les configurations de l'atome neutre sont donc :



et celles de l'atome deux fois ionisé :



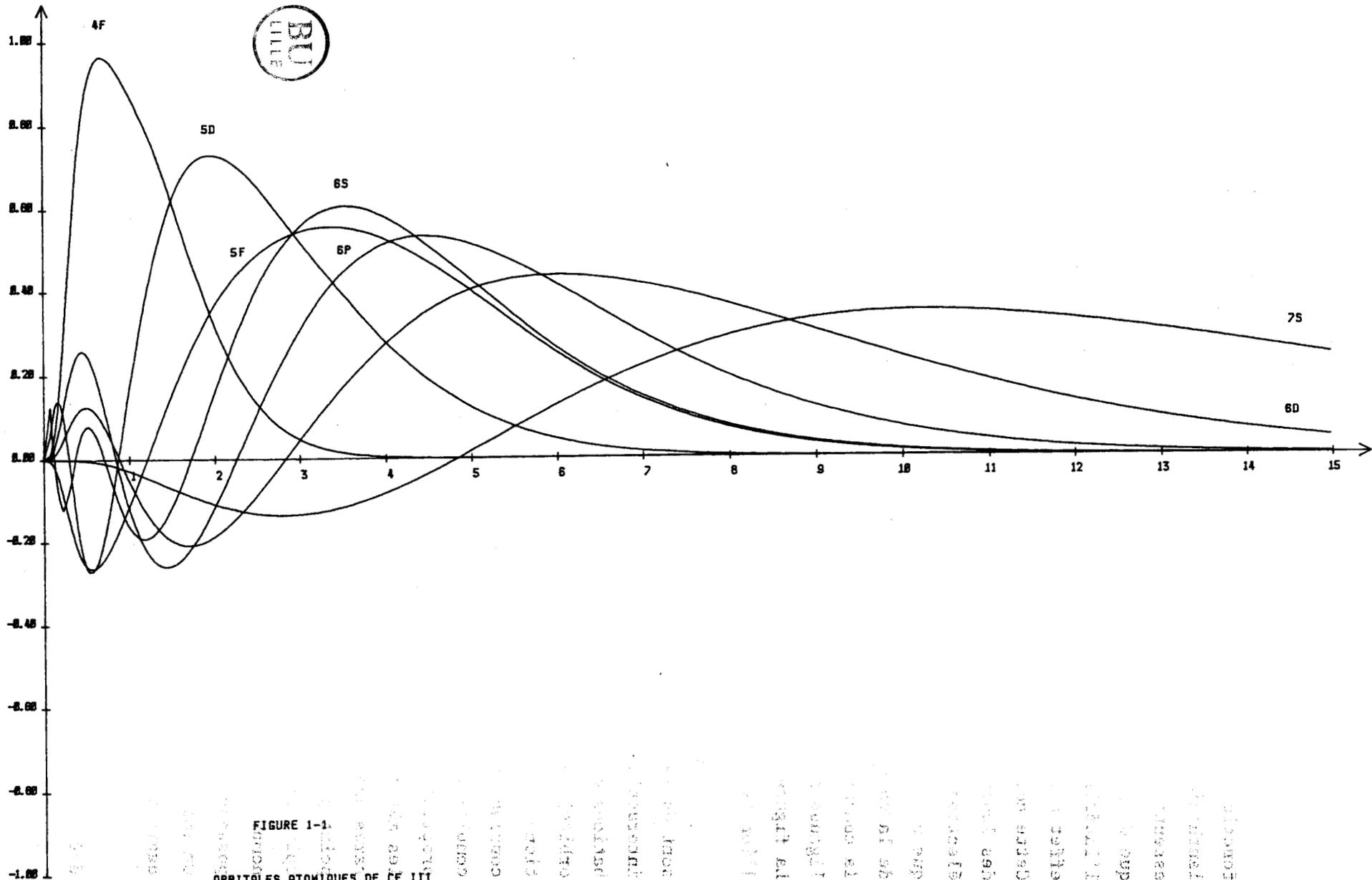


FIGURE 1-1
 ORBITALES ATOMIQUES DE CE III
 FONCTIONS RADIALES DE MC LEAN
 LES ABSCISSES SONT GRADUEES EN U.A.

Mayer (2) a montré que l'énergie et l'extension spatiale de la fonction d'onde 4f diminuent brutalement au début de la série des lanthanides. Ainsi dans le lanthane la fonction d'onde 4f est-elle encore essentiellement localisée hors de la structure électronique du Xénon, alors que dans le Néodyme elle s'est contractée au point d'avoir son maximum à l'intérieur des couches fermées $5s^25p^6$ de la structure du Xénon. Un tel effet n'a pas lieu pour les fonctions d'onde des électrons s, p ou d. Cette contraction de la fonction d'onde 4f est souvent appelée "contraction des lanthanides" ; elle est produite par la protection imparfaite d'un électron 4f par un autre électron 4f, de telle sorte que la charge électrique nucléaire effective s'accroît lorsque N augmente, causant l'effondrement de la couche 4f. Cet effondrement a une conséquence importante puisque, la couche 4f se comportant alors comme une couche interne, la présence de ligands n'a que peu d'influence sur les propriétés chimiques de l'atome. La figure 1-1 donne un aperçu de la contraction de l'orbitale 4f pour l'ion CeIII.

Les énergies mises en jeu par les électrons 4f, 5d, 6s et même 6p sont du même ordre de grandeur dans toute la série des lanthanides et les interactions qui peuvent être habituellement considérées comme des perturbations du champ central (interaction électrostatique, interaction spin-orbite) sont ici très fortes et conduisent à des interactions de configurations importantes. Il se produit un phénomène de compétition entre configurations qui a été décrit par Goldschmidt (3) et qui accroît la complexité des spectres de ces éléments. Dans son ouvrage consacré aux propriétés spectroscopiques des terres rares Brian G. Wybourne (4) expose les méthodes de calcul développées pour l'analyse des spectres des terres rares dans le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles mis au point par U. Fano et G. Racah (5). Les moments angulaires orbitaux et de spin engendrés par les couches ouvertes $4f^N$ ou $4f^{N-1}$ sont élevés et le nombre de termes possibles peut être énorme. Ainsi la configuration $4f^8$ ne possède-t-elle pas moins de 295 états d'énergie possibles distincts ! On imagine donc facilement la complexité du spectre résultant, complexité aggravée par le chevauchement des configurations.

Les caractéristiques principales des atomes de lanthanides ont été rassemblées dans le tableau I-I. Le tableau I-II, quant à lui, donne

LES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPiques DES TERRES RARES

Tableau I-I : Caractéristiques des atomes de lanthanides (6)

Numéro atomique	Elément	Nombre de masse	Masse atomique	Abondance naturelle (%)	Spin nucléaire	Moment magnétique nucléaire ☆
21	Scandium Sc	45	44.956	100	7/2	4.75
39	Yttrium Y	89	88.906	100	1/2	-0.14
57	Lanthane La	139	138.906	99.91	7/2	2.76
		138	137.907	0.09	5	3.68
58	Cérium Ce	140	139.905	88.5	0	0
		142	141.909	11.1	0	0
		138	137.906	0.2	0	0
		136	135.907	0.2	0	0
59	Praséodyme Pr	141	140.908	100	5/2	3.9
60	Néodyme Nd	142	141.907	27.1	0	0
		144	143.910	23.8	0	0
		146	145.913	17.3	0	0
		143	142.910	12.1	7/2	-1.1
		145	144.912	8.3	7/2	-0.7
		148	147.916	5.7	0	0
		150	149.921	5.6	0	0
61	Prométhium Pm	145 [★]	144.912			
		147 [★]	146.915			
62	Samarium Sm	152	151.919	26.8	0	0
		154	153.922	22.9	0	0
		147 [★]	146.915	14.9	7/2	-0.1
		149	148.917	13.8	7/2	-0.6
		148	147.915	11.2	0	0
		150	149.917	7.4	0	0
		144	143.912	3.0	0	0
63	Europium Eu	153	152.921	52.1	5/2	1.6
		151	150.920	47.9	5/2	3.6
64	Gadolinium Gd	158	157.924	24.0	0	0
		160	159.927	22.0	0	0
		156	155.922	20.5	0	0
		157	156.924	15.7	3/2	-0.4
		155	154.923	15.0	3/2	-0.3
		154	153.921	2.2	0	0
152	151.920	0.2	0	0		



Tableau I-I (suite)

Numéro atomique	Elément	Nombre de masse	Masse atomique	Abondance naturelle (%)	Spin nucléaire	Moment magnétique nucléaire ☆
65	Terbium Tb	159	158.925	100	3/2	1.5
66	Dysprosium Dy	164	163.929	28.2	0	0
		162	161.926	25.5	0	0
		163	162.928	25.00	5/2	0.5
		161	160.927	18.9	5/2	0.4
		158	157.924	0.09	0	0
		156	155.924	0.05	0	0
67	Holmium Ho	165	164.930	100	7/2	3.3
68	Erbium Er	166	165.930	33.4	0	0
		168	167.932	27.1	0	0
		167	166.932	22.9	7/2	0.5
		170	169.935	14.9	0	0
		164	163.929	1.6	0	0
		162	161.939	0.14	0	0
69	Thulium Tm	169	168.934	100	1/2	-0.2
70	Ytterbium Yb	174	173.939	32.00	0	0
		172	171.937	22.00	0	0
		173	172.939	16.00	5/2	-0.7
		171	170.936	14.5	1/2	0.5
		176	175.943	12.5	0	0
		170	169.935	3.0	0	0
		168	167.934	0.1	0	0
71	Lutétium Lu	175	174.941	97.4	7/2	2.0
		176★	175.943	2.6		

★ Isotopes radio-actifs.

☆ Les moments magnétiques nucléaires sont exprimés en magnétons nucléaires.



Tableau I-II : Configurations de plus basse énergie et états fondamentaux
des atomes neutres et deux fois ionisés des lanthanides (?)

Elément	Configuration de plus basse énergie	Etat fondamental	
Sc I	[A] 3d4s ²	² D ₁ 1/2	
Sc III	[A] 3d	² D ₁ 1/2	
Y I	[Kr] 5s ² 4d	² D ₁ 1/2	
Y III	[Kr] 4d	² D ₁ 1/2	
La I	[Xe] 5d6s ²	² D _{3/2}	
La III	[Xe] 5d	² D _{3/2}	
Ce I	[Xe] 4f5d6s ²	¹ G ₄ ⁰	
Ce III	[Xe] 4f ²	³ H ₄	
Pr I	[Xe] 4f ³ 6s ²	⁴ I _{9/2} ⁰	
Pr III	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2} ⁰	
Nd I	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	⁵ I ₄	
Nd III	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄	
Pm I	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	⁶ H _{5/2} ⁰	
Pm III	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2} ⁰	
Sm I	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	⁷ F ₀	
Sm III	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	
Eu I	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	⁸ S _{7/2} ⁰	
Eu III	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2} ⁰	



Tableau I-II (suite)

Elément	Configuration de plus basse énergie	Etat fondamental
Gd I	[Xe] 4f ⁷ 5d6s ²	⁹ D ₂ ⁰
Gd III	[Xe] 4f ⁷ 5d	⁹ D ₂ ⁰
Tb I	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	⁶ H _{15/2} ⁰
Tb III	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2} ⁰
Dy I	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	⁵ I ₈
Dy III	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈
Ho I	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	⁴ I _{15/2} ⁰
Ho III	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2} ⁰
Er I	[Xe] 4f ¹² 6s ²	³ H ₆
Er III	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆
Tm I	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	² F _{7/2} ⁰
Tm III	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2} ⁰
Yb I	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	¹ S ₀
Yb III	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀
Lu I	[Xe] 4f ¹⁴ 5d6s ²	² D _{3/2}
Lu III	[Xe] 4f ¹⁴ 6s	² D _{1/2}



les configurations de plus basse énergie et les états fondamentaux de la série.

1.2 - Caractéristiques générales des spectres des monoxydes de lanthanides

Les spectres des molécules diatomiques contenant un atome de lanthanide ne sont encore connus aujourd'hui que de façon fragmentaire en raison de leur extraordinaire complexité. Historiquement ce sont les monoxydes de lanthanides produits par injection de sels de terres rares dans des flammes oxy-hydrogéniques ou aéro-acétyléniques, qui furent les premières molécules de ce type à avoir été étudiées par les spectroscopistes. Ces travaux de pionniers restèrent limités dans la plupart des cas au recensement des têtes de bandes les plus intenses sans tentative d'analyse de structure (8). Cette situation n'évolua pas de façon notable pendant la décennie qui suivit ces premières investigations jusqu'à la publication par Gatterer et al en 1957 d'un catalogue des spectres d'émission à faible dispersion de la plupart des monoxydes de lanthanides (9). Cet état de chose peut s'expliquer par les difficultés rencontrées dans l'étude des spectres de cette catégorie de molécules.

Ces difficultés sont inhérentes aux caractéristiques mêmes des spectres qui sont les suivantes :

(i) la structure électronique de la plupart des monoxydes de lanthanides comporte un très grand nombre de niveaux de basse énergie qui résultent du moment angulaire important et des multiplicités élevées des états atomiques de l'orbitale ouverte $4f^N$ ou $4f^{N-1}$ de l'atome doublement ionisé parent. Même à des températures modérées (de l'ordre de 2000°C) plusieurs de ces niveaux de basse énergie sont peuplés thermiquement, ce qui donne naissance à de nombreuses transitions électroniques possibles.

(ii) les faibles valeurs des différences entre les constantes de vibration des états supérieurs et inférieurs, dues au fait que les courbes

de potentiel de ces états sont presque identiques (avec des distances d'équilibre très proches) se traduisent par l'existence d'une structure de vibration très pauvre constituée essentiellement par des séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = \pm 1$ très courtes. Les constantes de rotation des états supérieurs et inférieurs sont également très proches, les distances séparant les têtes de bandes des origines sont donc grandes et les recouvrements de bandes dans une même séquence importants. Ces recouvrements de bandes à l'intérieur d'une même séquence et entre niveaux électroniques différents rendent l'étude de la structure de rotation très difficile. Cette situation se trouve encore aggravée lorsqu'il existe plusieurs isotopes dans des proportions équivalentes comme c'est fréquemment le cas (tableau I-I). Comme l'identification d'un état électronique donné repose en spectroscopie ordinaire essentiellement sur la valeur de ses constantes rovibroniques et sur l'observation de l'origine de la bande qui constituent en quelque sorte la signature de l'état, on comprend aisément qu'une telle identification devienne sujette à caution à partir du moment où plusieurs états peuvent avoir des signatures voisines ou quasiment indéchiffrables, leurs constantes rovibroniques étant presque identiques. En tout cas toute tentative de classement vibrationnel qui ne s'accompagne pas d'une étude rotationnelle est a priori douteuse.

seors

(iii) enfin, de nombreux noyaux de lanthanides possèdent un moment magnétique très grand et il existe une importante structure hyperfine dans les états provenant des configurations $4f^N 6s$, qui a pour effet d'élargir considérablement les raies de faible valeur du nombre quantique de rotation ou de dédoubler les raies selon le cas de couplage des moments angulaires. Si, en elle-même, cette structure hyperfine peut apporter des renseignements précieux sur la nature exacte des états concernés, elle a pour conséquence fâcheuse d'augmenter la difficulté d'une analyse classique et de rendre la détermination du nombre quantique Ω assez incertaine là où elle existe.

1.3 - Etat actuel des connaissances concernant la spectroscopie
des monoxydes de lanthanides

Plutôt que de brosser un tableau de l'ensemble des travaux effectués dans le domaine de la spectroscopie des monoxydes de terres rares, nous avons rassemblé dans une courte bibliographie thématique les références des articles parus sur le sujet pour toutes les molécules autres que celles qui font l'objet d'une étude particulière dans le présent ouvrage. Pour ces dernières, on trouvera à la fin de chacun des chapitres suivants les références qui les concernent.

Références bibliographiques classées concernant les monoxydes de terres
rares autres que LaO, GdO, CeO et DyO - Mars 1987 -

général

♦ (i) Etude descriptive à faible dispersion de tous les monoxydes :

1. A. GATTERER, J. JUNKES, E.W. SALPETER, and B. ROSEN, "*Molecular Spectra of Metallic Oxides*", Ed. Specola Vaticana (1957).

♦ (ii) Monoxyde de Praséodyme PrO

Etudes à faible dispersion :

2. W. WATSON, *Phys. Rev.* 53, 639 (1938).
3. A. GATTERER and S.G. KRISHNAMURTY, *J. Opt. Soc. Amer.* 42, 142 (1952).
4. R. MAVRODINEANU and H. BOITEUX, "*Flame Spectroscopy*", Wiley, New-York (1965).
5. T.V. VENKITACHALAM, G. KRISHNAMURTY, and N.A. NARUSIMHAM, *Proc. Indian Acad. Science A* 2, 113 (1972).

Spectroscopie ordinaire à haute résolution :

6. J.M. DELAVAL, J. VAN HEEMS and J.Cl. BEAUFILS, *Canad. J. Spectrosc.* 22, 117 (1977).
7. E.A. SHENYAVSKAYA, I.V. EGOROVA, and V.N. LUPANOV, *J. Mol. Spectrosc.* 47, 355 (1973).
8. J.Cl. BEAUFILS, P. CARETTE, and J.M. BLONDEAU, *J. Mol. Spectrosc.* 77, 1 (1979).
9. M. DULICK, R.W. FIELD, and J.Cl. BEAUFILS, *J. Mol. Spectrosc.* 78, 333 (1979).
10. J.M. DELAVAL, *Thèse de 3ème Cycle, Université de Lille I, France* (1977).

Spectroscopie en matrice d'Argon :

11. S.D. GABELNICK, J. REEDY, and M.G. CHASANOV, *J. Chem. Phys.* 60, 1167 (1974).

Spectroscopie laser :

12. M. DULICK, R.W. FIELD, and J.Cl. BEAUFILS, *J. Mol. Spectrosc.* 87, 268 (1981).
13. M. DULICK, R.W. FIELD, J.Cl. BEAUFILS, and J. SCHAMPS, *J. Mol. Spectrosc.* 87, 278 (1981).
14. M. DULICK and R.W. FIELD, *J. Mol. Spectrosc.* 113, 105 (1985).
15. M. DULICK, *P.H.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, U.S.A.* (1982).

◆ (iii) Monoxyde de Néodyme NdO

Analyse rotationnelle à haute résolution :

16. L.A. KALEDIN, E.A. SHENYAVSKAYA, and I. KOVACS, *Acta Phys. Hung.* 54, 189 (1983).

◆ (iv) Monoxydes de Terbium, de Dysprosium et d'Holmium, TbO, DyO et HoO

Analyse rotationnelle à haute résolution :

17. L.A. KALEDIN and E.A. SHENYAVSKAYA, *J. Mol. Spectrosc.* 90, 596 (1981).

◆ (v) Monoxyde de Terbium TbO

Structure vibrationnelle :

18. L.A. KALEDIN and E.A. SHENYAVSKAYA, *Opt. Spectrosc.* 51, 934 (1981).

Spectroscopie en matrice d'argon :

19. S.D. GABELNICK, G.T. REEDI, and M.G. CHASANOV, *J. Chem. Phys.* 60, 1167 (1974).

Spectroscopie laser et émission thermique :

20. A.N. KULIKOV, L.A. KALEDIN, A. I. KOBLYANSKY, and L.V. GURVICH, *Can. J. Phys.* 62, 1855 (1984).

◆ (vi) Monoxyde d'Holmium HoO

Spectroscopie laser :

21. Y.C. LIU, C. LINTON, H. SCHALL, and R.W. FIELD, *J. Mol. Spectrosc.* 104, 72 (1984).

◆ (vii) Monoxyde d'Ytterbium YbO

Spectroscopie laser :

22. C. LINTON, S. Mc DONALD, S. RICE, M. DULICK, Y.C. LIU, and R.W. FIELD, *J. Mol. Spectrosc.* 101, 332 (1983).

◆ (viii) Monoxyde de Lutétium LuO

Structure vibrationnelle :

23. W.W. WATSON and W.F. MEGGERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 20, 125 (1938).
24. A. GATTERER and S.G. KRISHNAMURTY, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 151 (1952).
25. C.B. SUAREZ, *J. Phys. B* 3, 1389 (1970).
26. R. BACIS, A. BERNARD, and J. D'INCAN, *C.R. Acad. Sci. Paris B* 273, 272 (1971).

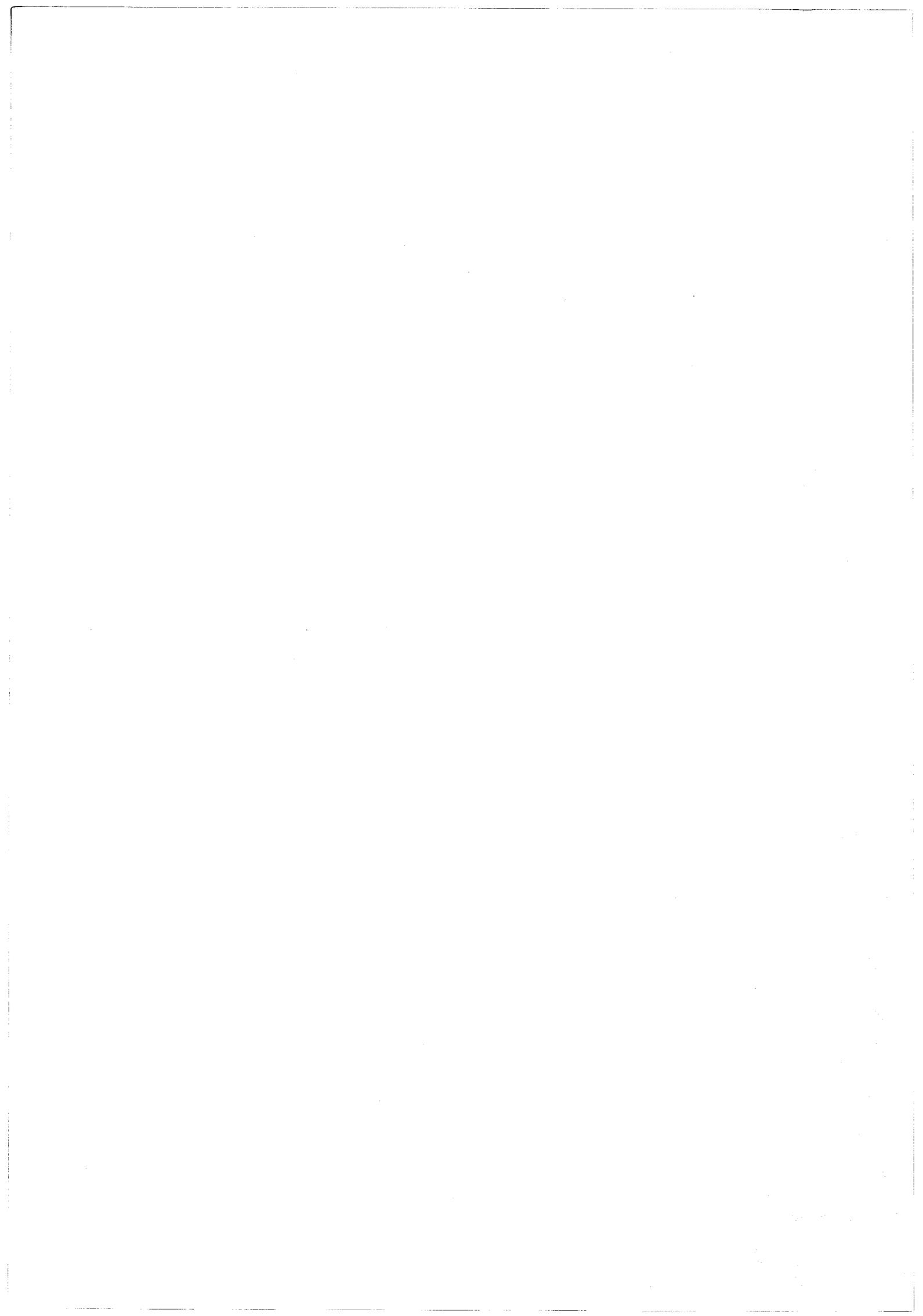
27. C. EFFANTIN, R. BACIS, and J. D'INCAN, *C.R. Acad. Sci. Paris B* 273, 605 (1971).
28. A. BERNARD, *Thèse de Doctorat de Spécialité, Université de Lyon, France* (1972).

Spectroscopie ordinaire à haute résolution :

29. R. BACIS and A. BERNARD, *Can. J. Phys.* 51, 648 (1973).
30. C. EFFANTIN, *Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lyon, France* (1976).
31. A. BERNARD and C. EFFANTIN, *Can. J. Phys.* 64, 246 (1986).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. L. LANDAU and E. LIFCHITZ, "*Mécanique Quantique*", Editions Mir, Moscou (1966).
2. M.G. MAYER, *Phys. Rev.* 60, 184 (1941).
3. Z.R. Goldschmidt, "*Spectroscopic and Group Theoretical Methods*", Racah (1961) Memorial Volume, North Holland Pub. Co. (1968).
4. B.G. WYBOURNE, "*Spectroscopic Properties of Rare Earths*", Interscience Publishers, New York (1965).
5. U. FANO and G. RACAH, "*Irreducible Tensorial Sets*", Academic Press, New York (1959).
6. J.P. SARMANT, "*Dictionnaire de Physique*", Hachette (1981).
7. W.C. MARTIN, R. ZALUBAS, and L. HAGAN, "*Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements*", N.B.S. (1978).
8. G. PICCARDI, *Spectrochim. Acta* 1, 533 (1941).
9. A. GATTERER, J. JUNKES, E.W. SALPETER, and B. ROSEN, "*Molecular Spectra of Metallic Oxides*", Ed. Specola Vaticana (1957).



CHAPITRE II

ELEMENTS DE THEORIE

DU CHAMP DE LIGAND

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

2.1 - Le modèle du champ de cristal

Les lanthanides se trouvent habituellement sous forme d'ions positifs di ou trivalents dans les sels et les solutions de leurs composés. Les spectres optiques de ces sels ont été largement étudiés à la fois en absorption et en fluorescence (1-3). A basse température les spectres d'absorption sont en général constitués de raies étroites séparées d'une centaine de cm^{-1} . Les positions de ces groupes de raies sont relativement peu affectées par la nature de l'environnement de l'ion de lanthanide et sont étroitement corrélées aux positions des niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ de l'ion. La contraction des orbitales f a conduit à l'élaboration d'un modèle théorique qui permet un traitement pseudo atomique simple d'un problème moléculaire compliqué (4-6).

En raison de la symétrie sphérique de l'atome libre chaque niveau atomique est dégénéré avec le degré de dégénérescence $2J+1$. L'ion de lanthanide placé dans un cristal voit sa symétrie modifiée par le champ électrique cristallin et la dégénérescence de chaque niveau est alors levée par cette rupture de symétrie. L'environnement de l'ion possède en général une symétrie bien définie et la levée de dégénérescence se fera avec un degré qui dépendra de cette symétrie.

Le Hamiltonien H d'un ion placé dans un champ de cristal (cc) peut être écrit sous la forme :

$$(II-1) \quad H = H_o + H_{cc}$$

H_o est le Hamiltonien de l'ion libre. H_{cc} est le Hamiltonien imputable à l'environnement de l'ion et traité comme une perturbation au Hamiltonien de l'ion libre.

En général on considère que les valeurs propres et les fonctions propres de H_o sont connues et que H_{cc} est un terme à calculer compte-tenu du type d'interaction envisagé. Les fonctions propres non perturbées

possèdent une symétrie sphérique parfaite et il est logique de développer H_{cc} en harmoniques sphériques ou sous la forme d'opérateurs se transformant comme des harmoniques sphériques.

Le Hamiltonien de champ de cristal peut être mis sous la forme :

$$(II-2) \quad H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i$$

où la sommation en i porte sur tous les électrons de l'ion considéré. De façon générale les quantités B_q^k sont traitées comme de simples coefficients qui sont ajustés compte-tenu des résultats expérimentaux

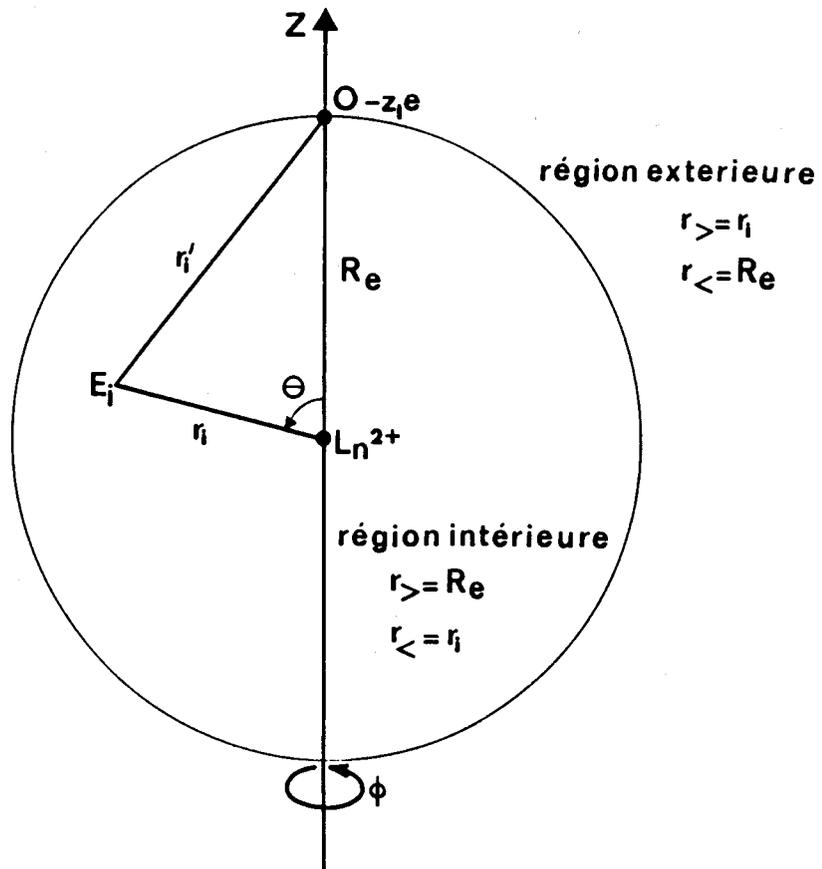
2.2 - Les bases de la théorie du champ de ligand appliquée aux molécules diatomiques

Les succès remportés dans l'interprétation des spectres d'absorption et de fluorescence des sels de lanthanides ont conduit à l'élaboration d'une théorie analogue appliquée aux molécules diatomiques contenant un atome de lanthanide, en particulier aux monoxydes.

L'hypothèse de départ est que la liaison chimique de la molécule L_nO (L_n pour lanthanide) est de nature ionique et que l'atome de lanthanide intervient sous sa forme divalente. La structure électronique de l'oxyde métallique diatomique est considérée comme résultant de la rupture de la symétrie sphérique de l'ion libre L_n^{2+} par le ligand négatif O^{2-} situé à la distance d'équilibre R_e du centre positif et supposé exempt de structure. Dans ce modèle les états électroniques moléculaires résultent du dédoublement des niveaux atomiques issus des configurations de l'ion métallique parent par le champ électrique axial induit par les charges électriques séparées du ligand négatif et du métal positif.

Cette approximation tire sa justification du fait que la charge nucléaire élevée de l'atome métallique ($Z_{eff} \sim 20$) provoque une importante contraction de l'orbitale 4f qui a donc un caractère liant très réduit.

Figure 2-1 : Système de coordonnées sphériques adapté à la description du champ de ligand.



Le Hamiltonien de la molécule L_nO peut donc être mis sous la forme :

$$(II-3) \quad H = H_0 + H_{CL}$$

analogue à celle du Hamiltonien de champ de cristal. H_{CL} (CL champ de ligand) représente le Hamiltonien dû à l'interaction électrostatique de l'ion métallique L_n^{2+} et du ligand ponctuel O^{2-} .

Afin d'établir l'expression du potentiel dû au champ de ligand, les centres du métal chargé positivement et du ligand négatif de la molécule diatomique sont repérés dans un système de coordonnées sphériques comme indiqué sur la figure 2-1. Le centre métallique L_n^{2+} est placé à l'origine et le champ électrique induit est orienté le long de l'axe moléculaire du centre métallique vers le ligand. r_i est la distance séparant l'électron particulier E_i de l'ion de terre rare L_n^{2+} , r'_i la distance entre ce même électron et le ligand négatif O de charge effective $-Z_L q$, φ l'angle azimutal et θ la colatitude.

Le potentiel électrique V au point P caractérisé par ses coordonnées r, φ, θ et dû au ligand s'écrit :

$$(II-4) \quad V(r, \varphi, \theta) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_L q}{r'}$$

où q est la valeur absolue de la charge élémentaire de l'électron dans le système d'unités S.I. et $Z_L q$ la charge effective du ligand. Le facteur Z_L inférieur ou égal à 2 est un facteur d'écran.

Le potentiel au point P dépend de r' mais il est préférable de l'exprimer en fonction de r puisque les éléments de matrice de H_{CL} seront formulés par rapport aux fonctions d'onde atomiques de l'ion métallique non perturbé.

On exprime facilement r' en fonction de r et de θ :

$$r' = [r^2 - 2 r R_e \cos\theta + R_e^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{ou}$$

$$(II-5) \quad r' = r_{>} [1 - 2 \frac{r_{<}}{r_{>}} \cos\theta + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}]^{\frac{1}{2}}$$

avec $r_{>} = \max [r, R_e]$ et $r_{<} = \min [r, R_e]$.

L'espace géométrique entourant le centre positif de l'ion L_n^{2+} est donc divisé en deux régions séparées par une frontière imaginaire de symétrie sphérique, centrée sur L_n^{2+} et de rayon R_e . On peut donc distinguer deux régions, la région "intérieure" caractérisée par $r_{<} = r$ et $r_{>} = R_e$ et la région "extérieure" caractérisée par $r_{>} = r$ et $r_{<} = R_e$.

Le potentiel V s'exprime aisément par un développement en polynômes de Legendre. En effet dans l'expression de l'inverse de r' ,

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{r_{>}} [1 - 2 \frac{r_{<}}{r_{>}} \cos\theta + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}]^{-\frac{1}{2}}$$

on reconnaît la fonction génératrice des polynômes de Legendre et

$$[1 - 2 \frac{r_{<}}{r_{>}} \cos\theta + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}]^{-\frac{1}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^k P_k(\cos\theta)$$

L'énergie d'interaction d'un électron particulier E_i placé en P et due au champ de ligand est égale à qV et le Hamiltonien de champ de ligand prend la forme :

$$(II-6) \quad H_{CL}(r, \varphi, \theta) = \frac{Z_L q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_{i>}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{i<}}{r_{i>}} \right)^k P_k(\cos\theta_i)$$

où la sommation en i porte sur tous les électrons de l'ion considéré. Le Hamiltonien du champ de ligand est donc constitué par une somme de

Hamiltoniens mono-électroniques que nous noterons h_{CL} :

$$(II-7) \quad H_{CL} = \sum_i h_{CL}^i .$$

Dans la suite de l'exposé nous noterons $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ afin d'alléger l'écriture des formules.

Le Hamiltonien mono-électronique de champ de ligand prend alors la forme :

$$(II-8) \quad h_{CL} = \frac{Z_L e^2}{r} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{r_0} \right)^k P_k(\cos\theta).$$

2.3 - Calcul des éléments de matrice de l'opérateur mono-électronique de champ de ligand

Afin de calculer par une méthode semi-empirique les niveaux d'énergie des monoxydes de terres rares il est nécessaire d'évaluer les éléments de matrice de l'opérateur mono-électronique du champ de ligand perturbant.

Pour cela considérons l'interaction d'un électron caractérisé par les nombres quantiques n , ℓ et m avec le champ de ligand. L'élément de matrice correspondant est :

$$\langle n, \ell, m | h_{CL} | n', \ell', m' \rangle = \iiint \psi_{n\ell m}(r, \varphi, \theta) h_{CL} \psi_{n'\ell'm'}^*(r, \varphi, \theta) \times r^2 \sin\theta \, dr \, d\varphi \, d\theta$$

On sépare les variables en mettant $\psi(r, \varphi, \theta)$ sous la forme du produit d'une fonction radiale et d'une harmonique sphérique solutions de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\psi(r, \varphi, \theta) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi).$$

Pour alléger l'écriture, on notera simplement :

$$\psi = R Y_{\ell m}.$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \langle n, \ell, m | h_{CL} | n', \ell', m' \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n\ell} Y_{\ell m} h_{CL} R_{n'\ell'}^* Y_{\ell'm'}^* \\ &\quad \times r^2 \sin\theta \, dr \, d\varphi \, d\theta \end{aligned}$$

Ce qui peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle n, \ell, m | h_{CL} | n', \ell', m' \rangle &= Z_L e^2 \sum_{k=0}^\infty \int_0^\infty R_{n\ell} \frac{r^2}{r} \left(\frac{r}{r'} \right)^k R_{n'\ell'}^* \, dr \\ &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m} P_k(\cos\theta) Y_{\ell'm'} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta. \end{aligned}$$

La comparaison entre la définition des harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$ et la formule de Rodrigues pour les polynômes de Legendre associés, montre que ces quantités sont reliées par la formule :

$$Y_{\ell m} = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell m}(\cos\theta) e^{im\varphi}.$$

Donc $P_k(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{k0}$ et

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m} P_k(\cos\theta) Y_{\ell'm'} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta &= \\ \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m} Y_{k0} Y_{\ell'm'} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta. \end{aligned}$$

Une application particulière de l'intégrale du produit de trois harmoniques sphériques (7), permet d'écrire :

$$\left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m} Y_{k0} Y_{\ell' m'} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta = \frac{1}{2} \left[(2\ell+1)(2\ell'+1) \right] \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ m & 0 & -m' \end{pmatrix} \quad (II-11)$$

Il résulte donc des propriétés des symboles 3J que :

(i) l'opérateur mono-électronique h_{CL} est diagonal en m .
Ce résultat est lié à la symétrie cylindrique du problème.

(ii) les niveaux d'énergie m et $-m$ sont dégénérés. Les polynômes de Legendre associés ne dépendent pas du signe de m .

(iii) les éléments de matrice de h_{CL} sont différents de zéro à condition que $\ell+k+\ell' = 2g$ où g est un entier et à condition que la relation triangulaire $\Delta(\ell k \ell')$ soit satisfaite, à savoir :

$$|\ell - \ell'| \leq k \leq \ell + \ell' . \quad (II-12)$$

Finalement on peut écrire l'élément de matrice du Hamiltonien mono-électronique de champ de ligand sous la forme :

$$(II-9) \quad \langle n, \ell, m | h_{CL} | n', \ell', m \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} B^k(n, \ell; n', \ell') C^k(\ell, \ell', m)$$

avec

$$(II-10) \quad B^k(n, \ell; n', \ell') = Z_\ell e^2 \int_0^\infty R_{n\ell} \frac{r^2}{r} \left(\frac{r}{r} \right)^k R_{n'\ell'}^* dr$$

et

$$(II-11) \quad C^k(\ell, \ell', m) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m} Y_{k0} Y_{\ell' -m} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta$$

2.4 - Reformulation tensorielle équivalente de l'opérateur mono-électronique de champ de ligand

Si nous considérons à nouveau la formule (II-8) donnant l'expression du Hamiltonien mono-électronique en fonction des polynômes de Legendre et si nous exprimons le polynôme de Legendre $P_k(\cos\theta)$ à l'aide de la formule de composition des harmoniques sphériques

$$P_k(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_{-q}^k Y_q^k,$$

nous pouvons écrire, en introduisant l'opérateur tensoriel irréductible angulaire C_{-q}^k conformément à la définition de Racah $C_{-q}^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k$,

$$(II-12) \quad h_{-q}^k = \sum_{kq} B_{-q}^k C_{-q}^k \quad \text{analogue à (II-2),} \quad \text{avec}$$

$$(II-13) \quad B_{-q}^k = \frac{Z_\ell e^2}{r_>} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^k C_{-q}^k.$$

Le nombre de termes intervenant dans la sommation étant limité par les conditions imposées à k .

Dans le cas des molécules diatomiques la symétrie du groupe ponctuel $C_{\infty v}$ ne permet que les contributions des composantes axiales, de telle sorte que l'opérateur tensoriel irréductible mono-électronique ne comporte que la composante $q = 0$.

Ainsi, le Hamiltonien de champ de ligand s'exprime :

$$(II-14) \quad H_{CL} = \sum_{ki} (B_{-0}^k C_{-0}^k)_i$$

2.5 - Calcul des coefficients radiaux $B_0^k(n, \ell; n', \ell')$

Habituellement dans les calculs de champ de cristal ou de champ de ligand pour les complexes contenant un ion de lanthanide, les coefficients B_0^k sont considérés comme des paramètres ajustables à partir des résultats expérimentaux. C'est ce point de vue qui a été adopté par M. Dulick (8) dans son calcul des niveaux d'énergie issus des configurations $4f6s$ de Ce^{2+} et $4f^26s$ de Pr^{2+} . Cette méthode nécessite évidemment la connaissance préalable d'un nombre de données expérimentales important. Contrairement (et de façon complémentaire) à cette façon de procéder, il paraît intéressant de connaître un modèle construit a priori de la distribution des niveaux d'énergie d'une molécule dont on ignore le spectre afin de guider et d'interpréter l'expérimentation.

Ces coefficients définis par l'équation (II-10) peuvent être écrits sous la forme de la somme de deux intégrales :

$$(II-15) \quad B_0^k(n, \ell; n', \ell') = Z_\ell e^2 \left[\frac{1}{R_e^{k+1}} \int_0^{R_e} R_{n\ell} r^{k+2} R_{n'\ell'}^* dr + R_e^k \int_{R_e}^\infty R_{n\ell} \frac{1}{r^{k-1}} R_{n'\ell'}^* dr \right]$$

Le calcul des coefficients B_0^k nécessite donc l'utilisation de fonctions d'onde radiales identiques pour tous les électrons d'une même couche. Ces fonctions d'onde ne sont pas connues de façon exacte. On va donc avoir recours à des formes analytiques approchées pour les représenter, formes analytiques qui permettront cependant d'établir un modèle suffisamment proche de la réalité pour identifier les niveaux observés expérimentalement.

Trois formes principales des fonctions d'onde radiales ont été utilisées :

(i) des fonctions du type Slater unique, mono-exponentielles, dépourvues de noeuds

$$(II-16) \quad R_{n\ell}^S(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta_{n\ell} r}$$

où N, facteur de normalisation vaut $\left[\frac{(2\zeta_{n\ell})^{2n+1}}{2n!} \right]^{\frac{1}{2}}$,

(ii) des fonctions du type hydrogénoïde

$$(II-17) \quad R_{n\ell}^H(r) = N (2\zeta_{n\ell} r)^\ell e^{-\zeta_{n\ell} r} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\zeta_{n\ell} r)$$

avec $N = \left\{ \left[\frac{2\zeta_{n\ell}}{(n+\ell)!} \right]^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n!} \right\}^{\frac{1}{2}}$

et où $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\zeta_{n\ell} r) = \sum_{s=0}^{n-\ell-1} (-1)^s \frac{[(n+\ell)!]^2}{(n-\ell-1-s)!(2\ell+1-s)!s!} (2\zeta_{n\ell} r)^s$

désigne un polynôme de Laguerre associé.

(iii) des combinaisons de fonctions de Slater ou fonctions de Mac Lean.

$$(II-18) \quad R_{n\ell}^{GS}(r) = \sum_{n'=\ell+1}^n \sum_1^P \alpha_{n\ell n'P} R_{n'\ell}^{SP}(r)$$

où P indique le nombre de fonctions de Slater $R_{n'\ell}^{SP}(r)$ utilisées pour chaque valeur de n' dans le développement de Hartree-Fock.

Pour ces trois types de fonctions le paramètre $\zeta_{n\ell}$, analogue au paramètre $\frac{Z}{na_0}$ du modèle d'atome à un seul électron où a_0 est le rayon de Bohr, est pris égal à $\frac{Z-S}{na_0}$ où S est une constante d'écran introduite pour tenir compte de l'effet des autres électrons constituant le nuage électro-

nique sur la charge nucléaire effective vue par l'électron considéré.

G. Burns (9) a établi des règles de calcul du coefficient d'écran Z par comparaison des moments $\langle r^q \rangle$ calculés par la méthode de Hartree-Fock aux mêmes moments calculés à l'aide des fonctions de Slater simples et des fonctions hydrogénoïdes (Tableaux II-I et II-II).

Cette façon de procéder évite d'utiliser le paramètre supplémentaire n^* , nombre quantique effectif, introduit par J.C. Slater (10). Dans le cas des fonctions de Slater simples, le développement de la formule (15) fait intervenir les fonctions Gamma incomplètes définies par les relations :

$$\Gamma(a,x) = \int_x^\infty e^{-t} t^{a-1} dt$$

et

$$\gamma(a,x) = \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt.$$

On peut donc écrire :

$$B_{OS}^k(n,\ell;n',\ell') = Z_\ell e^2 \frac{1}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \frac{\sqrt{(2\zeta)^{2n+1} (2\zeta')^{2n'+1}}}{(\zeta+\zeta')^{n+n'}}$$

$$(II-19) \quad \times \left\{ \frac{1}{(\zeta+\zeta')^{k+1} Re^{k+1}} \gamma [n+n'+k+1, (\zeta+\zeta')Re] \right.$$

$$\left. + (\zeta+\zeta')^k R_e^k \Gamma [n+n'-k, (\zeta+\zeta')Re] \right\}$$

Cette formulation se prête aisément à une programmation sur ordinateur.

On peut développer de façon analogue $B_{OH}^k(n,\ell;n',\ell')$ en utilisant des fonctions d'onde radiales de type hydrogénoïde. Ce développement fait également apparaître des fonctions Gamma mais la formule obtenue n'est pas utilisable pour une programmation car elle fait intervenir des sommes

Ce document est la propriété de l'Institut de Recherches Physico-chimiques de l'Université de Liège. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'Institut est formellement interdite.

Tableau II-I : Règles de Burns pour les fonctions de Slater. Contribution à la constante d'écran S de chacun des autres électrons n'l'.

Type de l'électron pour lequel on calcule S	Contribution à S (en omettant l'électron n'l)		
ns	0.9 (n-1)s	0.75(n-1)p	1.0 (n-2)d
	0.4 ns	0.35 np	0.5 (n-1)d
	0.1 (n+1)s	0.1 (n+1)p	0.35 nd
np			0.1 (n+1)d
	1.0 (n-1)s	0.90(n-1)p	1.0 (n-2)d
	0.5 ns	0.35 np	0.7 (n-1)d
nd	0.0 (n+1)s	0.0 (n+1)p	0.35 nd
	1.0 (n-1)s	1.0 (n-1)p	0.0 (n+1)d
	0.75 ns	0.5 np	0.9 (n-1)d
nf	0.15(n+1)s	0.05(n+1)p	0.35 nd
			0.05(n+1)d
	1.0 ns	1.0 (n-1)p	0.85(n-1)d
	0.5 (n+1)s	0.15(n+1)p	0.5 nd
			0.35 nf



Tableau II-II : Règles de Burns pour les fonctions hydrogénoïdes. Contribution à la constante d'écran S de chacun des autres électrons n'l'.



Type de l'électron pour lequel on calcule S

Contribution à S (en omettant l'électron n'l)

Type de l'électron	Contribution à S (en omettant l'électron n'l)
ns	<p>1.0 (n-2)s [1.0 (n-3)d] [0.75(n-3)f]</p> <p>0.85(n-1)s 1.0 (n-2)p [0.25(n-2)f]</p> <p>0.35 ns 0.65(n-1)p 0.05(n-1)f</p> <p>0.2 np 0.1 nd</p>
np	<p>[1.0 (n-2)p] [1.0 (n-3)d] [0.85(n-3)f]</p> <p>0.70(n-1)p 0.85(n-2)d [0.5 (n-2)f]</p> <p>0.35 np 0.5 (n-1)d 0.15(n-1)f</p> <p>0.05(n+1)p 0.15 nd 0 nf</p>
nd	<p>[1.0 (n-2)d] [0.75(n-2)f]</p> <p>1.0 (n-1)p 0.55(n-1)d [0.40(n-1)f]</p> <p>0.75 ns 0.35 nd 0.05 nf</p> <p>0.15(n+1)s 0.05(n+1)d</p>
nf	<p>1.0 (n-1)p 0.85(n-1)d [0.55(n-1)f]</p> <p>0.75 ns 0.5 nd 0.35 nf</p> <p>0.15(n+1)s 0.05(n+1)d [0.05(n+1)f]</p>

sur des nombres d'un ordre de grandeur très supérieur au résultat ce qui rend celui-ci dénué de signification comme l'a fait remarquer A. Hocquet (12). Dans ce cas les coefficients B_{OH}^k sont calculés à partir de la formule brute (II-15) en utilisant les fonctions d'onde radiales hydrogénéoïdes dans la subroutine d'intégration QUATR de DIGITAL qui utilise l'algorithme de Romberg. Cette façon de procéder augmente considérablement les temps de calcul car chaque point i du processus d'intégration nécessite un temps de calcul directement proportionnel au temps d'évaluation de la fonction à intégrer, évaluation qui est effectuée en 2^{i-2} points. Chaque point supplémentaire nécessite donc un temps de calcul double du précédent.

La meilleure méthode de calcul des coefficients B_O^k consiste certainement à utiliser des fonctions d'onde radiales du type $R_{n\ell}^{CS}(r)$ qui représentent les développements utilisés par la méthode de Hartree-Fock-Roothaan. Malheureusement ces développements n'ont pas été calculés par les atomes deux fois ionisés qui interviennent dans le modèle de champ de ligand des monoxydes de terres rares. Les tables de Mc Lean (13) fournissent les fonctions d'onde radiales pour les éléments de Z allant de 55 à 92. Pour certains de ces éléments Mc Lean a calculé les fonctions d'onde de l'atome neutre et de l'atome une fois ionisé.

La comparaison des fonctions d'onde calculées pour une même orbitale pour l'atome neutre et l'atome simplement ionisé nous a permis de construire des fonctions d'onde approchées "double Zéta" pour les atomes de lanthanides deux fois ionisés L_n^{III} . Les tableaux II-III à II-IX montrent comment ont été établies les règles empiriques permettant de construire les fonctions "double Zéta" des ions L_n^{III} pour les orbitales 6s, 7s, 6p, 5d, 6d, 4f et 5f nécessaires aux calculs de champ de ligand. On constate que les coefficients $\zeta_{n\ell}$ des orbitales internes 4f ou 5d sont peu modifiées quand on passe de l'atome neutre à l'ion simple, alors que les coefficients $\zeta_{n\ell}$ des orbitales externes 6p et 6s le sont davantage puisqu'elles sont plus sensibles à l'effet d'écran de l'orbitale disparue.

Les fonctions d'onde pour les orbitales ns, (n-1)d et (n-2)f ont été obtenues par extrapolation de la modification observée lors du passage de l'atome neutre à l'ion une fois ionisé et en négligeant les contributions de poids inférieur à 0.05.

Tableau II-III : Fonctions de base STO-DZ de type 6s. Paramètres de Slater pour l'électron s (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).



	n'	1		2		3		4		5		6		
[Pd] 5s ² 5p ⁶ 6s ²	B _a	α	-0.000	-0.013	-0.020	0.059	0.019	-0.109	0.147	0.028	-0.027	-0.031	0.582	0.529
		ζ	57.233	38.044	27.987	24.645	19.153	12.964	7.498	5.271	3.857	2.597	1.589	0.952
[Pd] 5s ² 5p ⁶ 6s	B _a ⁺	α	-0.000	-0.015	-0.025	0.070	0.023	-0.129	0.171	0.037	-0.291	-0.089	0.551	0.545
		ζ	57.257	38.225	27.938	24.756	19.107	12.973	7.510	5.326	3.954	2.675	1.712	1.142
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d6s ²	Lu	α	-0.000	-0.015	-0.060	0.110	0.099	-0.219	0.105	0.107	-0.261	-0.120	0.567	0.552
		ζ	73.349	49.512	35.902	32.605	21.369	18.475	11.564	8.626	5.584	3.739	2.361	1.481
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	Lu ⁺	α	-0.000	-0.0119	-0.052	0.092	0.113	-0.207	0.082	0.082	-0.220	-0.067	0.553	0.577
		ζ	72.331	48.958	35.242	32.092	20.307	18.322	11.412	8.443	5.328	3.497	2.054	1.177
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ² 6s ²	H _f	α	-0.000	-0.012	-0.097	0.139	0.053	-0.150	0.085	0.088	-0.232	-0.063	0.560	0.572
		ζ	73.356	49.965	35.070	33.113	22.132	18.284	11.462	8.580	5.499	3.635	2.145	1.223
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d6s ²	H _f ⁺	α	-0.000	-0.015	-0.060	0.110	0.099	-0.219	0.105	0.107	-0.261	-0.120	0.567	0.552
		ζ	73.349	49.512	35.902	32.605	21.369	18.475	11.564	8.626	5.584	3.739	2.361	1.481
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s	A _u	α	-0.000	-0.015	-0.067	0.118	0.054	-0.170	0.086	0.120	-0.304	0.017	0.578	0.547
		ζ	80.302	53.298	38.242	35.023	24.460	20.264	12.953	9.980	6.413	4.254	2.559	1.427
[Pd] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁹ 6s	A _u ⁺	α	-0.000	-0.017	-0.040	0.100	0.057	0.190	0.093	0.146	-0.317	-0.041	0.561	0.550
		ζ	80.263	52.180	39.025	34.287	24.778	20.213	13.023	10.027	6.583	4.428	2.767	1.678

Par extrapolation, on passe des STO de l'atome neutre aux STO de l'atome deux fois ionisé en adoptant les coefficients multiplicatifs 1.21 et 1.44.

(13)

Tableau II-III : Fonctions de base STO-DZ de type 6s. Paramètres de Slater pour l'électron s (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).

Tableau II-IV : Fonctions de base STO-DZ de type 6s et 7s. Paramètres de Slater (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).

			6S		7S		7S/6S	
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 7s	F _r	α	0.658	0.485	0.517	0.604	0.79	1.25
		ζ	3.991	2.594	1.523	0.896	0.38	0.35
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 7s ²	R _a	α	0.724	0.401	0.595	0.515	0.82	1.28
		ζ	4.019	2.683	1.696	1.020	0.42	0.38
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 7s	R _a ⁺	α	0.671	0.464	0.574	0.521	0.86	1.12
		ζ	4.152	2.800	1.837	1.209	0.44	0.43
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 6d7s ²	A _c	α	0.760	0.367	0.606	0.497	0.80	1.35
		ζ	4.138	2.775	1.783	1.072	0.43	0.39
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 6d5f7s ²	Th	α	0.737	0.405	0.597	0.516	0.81	1.27
		ζ	4.135	2.895	1.828	1.091	0.44	0.38
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 5f ³ 7s ²	P _a	α	0.721	0.407	0.586	0.528	0.81	1.30
		ζ	4.316	2.866	1.783	1.062	0.41	0.37
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 5d ¹ 5f ² 7s ²	P _a	α	0.754	0.373	0.599	0.508	0.79	1.36
		ζ	4.329	2.893	1.835	1.095	0.42	0.38

Par analogie avec les atomes neutre et une fois ionisé, on passe des STO 6s aux STO 7s à l'aide des coefficients multiplicatifs 0.42 et 0.38 pour l'atome deux fois ionisé.

Tableau II-V : Fonctions de base STO-DZ de type 6s et 6p. Paramètres de Slater (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).



		6s		6p		6p/6s	
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^96s6p$	A_u	0.574	0.552	0.490	0.646	0.85	1.17
	ζ	2.649	1.514	2.235	1.219	0.84	0.81
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p$	Ta	0.611	0.508	0.517	0.623	0.85	1.23
	ζ	2.818	1.623	2.382	1.288	0.85	0.79
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$	P_b	0.638	0.477	0.561	0.569	0.88	1.19
	ζ	2.986	1.761	2.576	1.452	0.86	0.82
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$	P_b	0.639	0.477	0.566	0.573	0.89	1.20
	ζ	2.992	1.764	2.559	1.405	0.86	0.80
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$	P_b	0.645	0.469	0.579	0.571	0.90	1.22
	ζ	2.987	1.763	2.509	1.325	0.84	0.79
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$	P_b^+	0.616	0.495	0.529	0.590	0.86	1.19
	ζ	3.104	1.918	2.758	1.650	0.89	0.86
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$	B_i	0.654	0.463	0.587	0.540	0.90	1.17
	ζ	3.166	1.898	2.771	1.604	0.89	0.85
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$	B_i	0.661	0.454	0.596	0.535	0.90	1.18
	ζ	3.151	1.890	2.740	1.553	0.87	0.82
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$	B_i	0.655	0.462	0.594	0.525	0.91	1.14
	ζ	3.418	2.161	3.063	1.899	0.90	0.88

TABLEAU (13)

Par analogie avec les atomes neutres et une fois ionisés, on passe des STO 6s aux STO 6p à l'aide des coefficients multiplicatifs 0.86 et 0.81 pour l'atome deux fois ionisé.

Tableau II-VI : Fonctions de base STO-6s et 6d ; paramètres de Slater exponentiels et poids multiplicatifs

associé α) (13).

	6s	6d	6d/6s
α	0.760	0.598	0.79
ζ	4.138	2.891	0.70
α	0.737	0.604	0.82
ζ	4.315	3.042	0.70
α	0.783	0.616	0.79
ζ	4.294	3.111	0.72
α	0.754	0.605	0.80
ζ	4.329	3.115	0.72
α	0.737	0.603	0.82
ζ	4.479	3.212	0.72

Par analogie avec l'atome neutre on passe des STO 6s aux STO 6d à l'aide des coefficients multiplicatifs 0.71 et 0.59 pour l'atome deux fois ionisé.



Tableau II-VII : Fonctions de base STO-DZ de type 5d. Paramètres de Slater (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13)



		3		4		5			
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$	H_f	α	-0.016	-0.098	0.164	0.089	-0.525	-0.632
			ζ	28.065	17.500	11.168	7.099	3.767	1.893
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6 s^2$	H_f^+	α	-0.018	-0.105	0.168	0.116	-0.496	-0.648
			ζ	28.110	17.521	11.232	7.163	3.998	2.118
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$	Ta	α	-0.018	-0.108	0.177	0.103	-0.552	-0.602
			ζ	28.539	17.835	11.425	7.318	3.963	2.042
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$	Ta ⁺	α	-0.019	-0.114	0.182	0.124	-0.533	-0.608
			ζ	28.536	17.838	11.474	7.365	4.134	2.246
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s$	Au	α	-0.022	-0.142	0.229	0.138	-0.644	-0.525
			ζ	31.179	19.763	12.76	8.526	4.935	2.555
[Pd]	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s$	Au ⁺	α	-0.023	-0.148	0.226	0.163	-0.631	-0.530
			ζ	31.261	19.797	12.867	8.603	5.065	2.741

Par extrapolation, on passe des STO de l'atome neutre aux STO de l'atome deux fois ionisé en adoptant les coefficients multiplicatifs 1.08 et 1.17.

Tableau II-VIII : Fonctions de base STO-DZ de type 5d.

Tableau II-VIII : Fonctions de base STO-DZ de type 5d. Paramètres de Slater (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (14)

Tableau II-VIII : Fonctions de base STO-DZ de type 5d et 5f. Paramètres de Slater (facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).

		5d		5f		5f/5d		
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 5f7s ²	Ac	α	-0.728	-0.447	0.262	0.884	-0.36	-1.98
		ζ	7.103	4.505	7.911	3.553	1.11	0.79
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 6d5f7s ²	Th	α	-0.629	-0.539	0.443	0.717	-0.70	-1.33
		ζ	7.592	5.036	6.500	3.279	0.86	0.65
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 5f ³ 7s ²	Pa	α	-0.754	-0.428	0.452	0.712	-0.60	-1.66
		ζ	7.422	4.722	6.701	3.381	0.90	0.72
[Rn] 6s ² 6p ⁶ 5f ⁴ 7s ²	U	α	-0.774	-0.409	0.486	0.679	-0.63	-1.66
		ζ	7.541	4.795	6.751	3.447	0.90	0.72

Par analogie avec les atomes neutres, on passe des STO 5d aux STO 5f à l'aide des coefficients multiplicatifs 0.90 et 0.72 pour l'atome deux fois ionisé.



Tableau II-IX : Fonctions de base STO-DZ de type 4f. Paramètres de Slater
(facteur exponentiel ζ et poids associé α) (13).

		4f			
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d6s^2$	Lu	α	-0.454	-0.690	+
		ζ	11.734	5.337	
[Pd] $4f^{14}5s^25p^66s^2$	Lu ⁺	α	0.453	0.691	+
		ζ	11.743	5.343	
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s$	Au	α	-0.420	-0.688	+
		ζ	14.789	7.528	
[Pd] $4f^{14}5s^25p^65d^96s$	Au ⁺	α	-0.420	-0.688	+
		ζ	14.791	7.529	
[Rn] $6s^26p^67s$	Fr	α	-0.396	-0.692	+
		ζ	17.585	9.553	
[Rn] $6s^26p^6$	Fr ⁺	α	-0.396	-0.692	+
		ζ	17.584	9.552	

Les variations de ζ et α sont négligeables, On admet qu'il en est de même quand on passe aux STO de l'atome deux fois ionisé.



Tableau II-X : Résumé des règles empiriques adoptées pour l'évaluation des paramètres ζ des fonctions de Slater "double Zéta" des atomes de lanthanides deux fois ionisés.

$\text{Ln}^{++} \backslash \text{Ln}$	$\zeta_{6s} \quad n' = 6$	$\zeta_{5d} \quad n' = 5$	$\zeta_{4f} \quad n' = 4$
$\zeta_{7s} \quad n' = 7$	0.51 0.55		
$\zeta_{6s} \quad n' = 6$	1.21 1.44		
$\zeta_{6p} \quad n' = 6$	1.04 1.17		
$\zeta_{6d} \quad n' = 6$	0.86 0.85		
$\zeta_{5d} \quad n' = 5$		1.08 1.17	
$\zeta_{5f} \quad n' = 5$		0.97 0.84	
$\zeta_{4f} \quad n' = 4$			1.00 1.00



Les orbitales (n+1)s, np, nd et (n-1)f qui correspondent à des configurations excitées ont été construites par orthogonalisation aux orbitales $R_{n\ell}^{CS}(r)$ selon la formule :

$$(II-20) \quad R_{n+1,\ell}^{CS}(r) = A R_{n\ell}^{CS}(r) + B R_{n+1,\ell}^S(r)$$

Le tableau II-X résume les coefficients empiriques adoptés pour l'évaluation des paramètres ζ des fonctions de Slater "double Zéta" des atomes de lanthanides deux fois ionisés.

2.6 - Choix d'une base théorique pour les calculs de ligand

Le calcul des éléments de matrice des opérateurs tensoriels irréductibles C_{-q}^k nécessite de bien définir la base de vecteurs propres utilisés. Un examen des couplages des configurations fondamentales des lanthanides telles qu'elles sont décrites par Z.R. Goldschmidt (14) et B.G. Wybourne (15) et telles qu'elles apparaissent dans la table de W.C. Martin et al (16) permet de définir trois types de vecteurs propres fondamentaux pour la description des spectres des ions libres LnIII. Ces vecteurs propres peuvent être mis sous les formes :

$$(II-21) \quad | 4f^N \gamma S_C L_C J_T M_{J_T} >$$

$$(II-22) \quad | 4f^{N-1} \gamma S_C L_C J_C ; n\ell J_P ; J_T M_{J_T} >$$

$$(II-23) \quad | 4f^{N-1} \gamma S_C L_C ; n\ell ; S_T L_T J_T M_{J_T} >$$

où γ représente l'ensemble des nombres quantiques nécessaires à la description complète des différents états comme l'impose la théorie des groupes. Ce symbole sera omis dans la suite de l'exposé afin d'alléger l'écriture.

L'indice C est affecté aux nombres quantiques du coeur 4f et

l'indice p sert à distinguer l'électron supplémentaire n'appartenant pas au coeur $4f$ dans les configurations $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}6s$ et $4f^{N-1}6p$.

Les vecteurs propres du type (II-21) correspondent au cas de couplage Russel-Saunders. Toutes les configurations $4f^N$ sont étudiées dans ce schéma de couplage car les paramètres électrostatiques $E^k(4f,4f)$ qui sont responsables de la levée de dégénérescence d'un terme électro-
nique et qui le séparent en termes (S_C, L_C) ont une influence beaucoup plus importante que le paramètre spin-orbite $\zeta(4f)$ qui les couple. Ce qui peut se résumer par l'inégalité :

$$\text{Interaction électrostatique } E^k_{(4f,4f)} > \text{Interaction spin-orbite } \zeta(4f).$$

Ceci est d'autant mieux vérifié que N est petit car l'accroissement de $\zeta(4f)$ est plus rapide que celui des paramètres électrostatiques quand N augmente. La base (II-21) constitue une excellente base pour le terme fondamental fourni par la règle de Hund.

La base (II-22) est obtenue dans un cas de couplage du type (c) de Hund. Les nombres quantiques J_C du coeur et J_p de l'électron périphérique se composent pour donner le nombre quantique total J_T . Cette base est particulièrement bien adaptée à la description de configurations faisant intervenir une faible interaction électrostatique d'échange entre le coeur $4f^{N-1}$ et l'électron périphérique. C'est ce qui se produit lorsque l'électron périphérique est particulièrement "externe" comme dans le cas des électrons $6s$ et $6p$. Le recouvrement des fonctions propres $4f$ et des fonctions $6s$ et $6p$ est particulièrement petit du fait de la faible extension spatiale des fonctions propres $4f$.

Dans le cas des configurations $4f^{N-1}6s$, aux paramètres électrostatique $E^k(4f,4f)$ et d'interaction spin-orbite $\zeta(4f)$ s'ajoute un paramètre d'interaction électrostatique d'échange $G_3(4f,6s)$ petit devant $E^k(4f,4f)$ et $\zeta(4f)$. On a donc la hiérarchie suivante des interactions :

$$\begin{array}{l} \text{Interaction électrostatique du coeur } E^k(4f,4f) > \\ > \text{Interaction spin-orbite du coeur } \zeta(4f) \gg \\ \gg \text{Interaction électrostatique d'échange } G_3(4f,6s). \end{array}$$

En ce qui concerne les configurations $4f^{N-1}6p$ la situation est analogue mais aux paramètres électrostatiques d'échange $F_2(4f,6p)$, $G_2(4f,6p)$ et $G_4(4f,6p)$ très faibles, s'ajoute le paramètre d'interaction spin-orbite $\zeta(6p)$ plus important et l'ordre des interactions est le suivant :

- | Interaction électrostatique du coeur $E^k(4f,4f) >$
- | $>$ Interaction spin-orbite du coeur $\zeta(4f) \gg$
- | \gg Interaction électrostatique d'échange $F_2(4f,6s)$, $G_2(4f,6p)$, $G_4(4f,6p) \ll$ Interaction spin-orbite $\zeta(6p)$.

La base (II-23, quant à elle, est utilisée lorsque l'interaction spin-orbite du coeur $4f^{N-1}$ est très faible ou nulle. Ce cas intervient par exemple lorsque la couche 4f est à moitié remplie, c'est-à-dire pour le coeur $|4f^7;^8S >$ de GdIII.

La description correcte de certaines configurations nécessite parfois de changer de base lorsque l'on passe d'un ion de lanthanide à un autre. Ainsi les configurations $4f^{N-1}5d$ qui font intervenir un électron périphérique "semi-interne" évoluent, lorsque N augmente, d'un couplage du type (II-23) $(S_C, \frac{1}{2})S_T$, $(L_C, 2)L_T$ à un couplage $(S_C, L_C)J_C$, $(\frac{1}{2}, 2)J_P$ du type (II-22). Lorsque N est faible l'interaction électrostatique entre les électrons 4f et 5d est forte et le couplage est du type Russell-Saunders. Si F_2 , F_5 , G_1 , G_3 et G_5 sont les paramètres qui décrivent l'interaction électrostatique 4f-5d et la hiérarchie des interactions se traduit par les inégalités :

- | Interaction électrostatique du coeur $E^k(4f,4f) >$
- | $>$ Interaction électrostatique d'échange $F_2(4f,5d)$, $F_5(4f,5d)$, $G_1(4f,5d)$, $G_3(4f,5d)$, $G_5(4f,5d) \gg$
- | \gg Interaction spin-orbite $\zeta(4f) \sim$ Interaction spin-orbite $\zeta(5d)$.

Mais quand N se rapproche de sa valeur maximale 14 l'interaction spin-orbite représentée par le paramètre $\zeta(4f)$ s'accroît de façon appréciable.

Il en est de même de $\zeta(5d)$ alors que l'interaction électrostatique 4f-5d décroît légèrement. Cette évolution à travers la série des lanthanides se traduit par le passage à un type de couplage J-j. Cette tendance est renforcée par le fait que pour $N-1 > 7$ le paramètre principal $G_1(4f,5d)$ a une contribution non nulle uniquement pour les états générés par la configuration $4f^{13}5d(1P_1)$. Cette fois les interactions obéissent aux inégalités :

Interaction électrostatique du coeur $E^k(4f,4f) >$
Interaction spin-orbite $\zeta(4f) \gtrsim$ Interaction électrostatique
d'échange $F_2(4f,5d), F_5(4f,5d), G_1(4f,5d), G_3(4f,5d) \sim$
Interaction spin-orbite $\zeta(5d)$.

no/100

no/100

no/100

2.7 - Choix d'une base pratique pour les calculs de ligand

no/100

Les bases (II-21), (II-22) et (II-23) sont des bases qui reflètent les différents cas de couplage rencontrés dans l'étude des diverses configurations mises en cause par les ions libres des lanthanides. Les calculs de champ de ligand nécessitent l'utilisation de bases où les couches distinctes, auxquelles correspondent des fonctions d'onde radiales distinctes, sont séparées.

Pour les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}n\ell$ les bases effectivement utilisables peuvent s'écrire sous la forme $|4f^N \psi_C \rangle$ et $|4f^{N-1} \psi_C \rangle \otimes |n\ell \psi_P \rangle$ et les développements de ces bases prennent des formes diverses selon le type de couplage envisagé.

Lorsque les configurations $4f^N, 4f^{N-1}5d, 4f^{N-1}6p$ et $4f^{N-1}6s$ obéissent toutes les quatre à un couplage de Russell-Saunders, comme c'est le cas pour $L_a III$ et $Gd III$, l'ordre d'importance des interactions justifie le fait qu'on néglige, avant le calcul, l'interaction spin-orbite. On part donc d'une base où le couplage entre les vecteurs S et L n'est pas pris en compte :

$$(II-24) \quad | 4f^N S_C L_C M_{S_T} M_{L_T} \rangle \quad (II-11)$$

$$(II-25) \quad | 4f^{N-1} S_C L_C ; n\ell ; S_T L_T M_{S_T} M_{L_T} \rangle$$

De telle sorte que les éléments de matrice du Hamiltonien de champ de ligand pour une configuration donnée $4f^N$ ou $4f^{N-1}n\ell$ s'écrivent dans ce cas :

$$(II-26) \quad \langle 4f^N S'_C L'_C M'_{S_T} M'_{L_T} | H_{CL} | 4f^N S_C L_C M_{S_T} M_{L_T} \rangle$$

$$(II-27) \quad \langle n'\ell' \psi'_P | \otimes \langle 4f^{N-1} \psi'_C | H_{CL}^N | 4f^{N-1} \psi_C \rangle \otimes | n\ell \psi_P \rangle \otimes \langle 4f^{N-1} \psi_C | H_{CL}^{N-1} | 4f^{N-1} \psi_C \rangle \otimes | n\ell \psi_P \rangle$$

$$= \langle n'\ell' \psi'_P | h_{CL} | n\ell \psi_P \rangle \langle 4f^{N-1} \psi'_C | 4f^{N-1} \psi_C \rangle$$

$$+ \langle n'\ell' \psi'_P | n\ell \psi_P \rangle \langle 4f^{N-1} \psi'_C | H_{CL}^{N-1} | 4f^{N-1} \psi_C \rangle$$

Cette seconde formulation permet de faire apparaître le Hamiltonien mono-électronique h_{CL} de l'électron $n\ell$.

Comme l'opérateur H_{CL} n'agit pas sur les spins et comme il admet l'axe $z'z$ comme axe de symétrie, il conserve les projections M_J des moments angulaires J . Pour alléger l'écriture, les coefficients de couplage vectoriel seront notés sous la forme abrégée :

$$\langle m_1 m_2 | JM \rangle = \langle J_1 J_2 m_1 m_2 | JM \rangle$$

Les remarques précédentes permettent de développer l'expression (II-27) :

$$\begin{aligned}
 \text{(II-28)} \quad & \langle 4f^{N-1} S_C' L_C'; n' \ell'; S_T' L_T' M_S' M_L' \mid H_{CL} \mid 4f^{N-1} S_C L_C; n \ell; S_T L_T M_S M_L \rangle \\
 & = \delta(S_T, S_T') \delta(S_C, S_C') \delta(M_S, M_S') \sum_{\substack{M_{L_C} \\ M_{L_P}}} \langle M_{L_C} M_{L_P} \mid L_T' M_{L_T} \rangle \langle M_{L_C} M_{L_P} \mid L_T M_{L_T} \rangle \\
 & \times \{ \langle n' \ell' \psi_P' \mid h_{CL} \mid n \ell \psi_P \rangle \delta(\psi_C, \psi_C') + \delta(n, n') \delta(\ell, \ell') \delta(\psi_P, \psi_P') \\
 & \times \langle 4f^{N-1} \psi_C' \mid H_{CL} \mid 4f^{N-1} \psi_C \rangle \}
 \end{aligned}$$

où $\psi_C \equiv S_C L_C M_S M_L$ et $\psi_P \equiv M_S M_L$

Pour passer d'un couplage S_T-L_T à un couplage J_C-J_P (et vice-versa) on doit utiliser les coefficients de quadruple recouplage qui s'expriment à l'aide des symboles 9-J (7) :

$$\begin{aligned}
 & \langle (S_C S_P) S_T; (L_C L_P) L_T; J_T \mid (S_C L_C) J_C; (S_P L_P) J_P; J_T \rangle \\
 & = [(2L_T+1)(2S_T+1)(2J_C+1)(2J_P+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L_C & L_P & L_T \\ S_C & S_P & S_T \\ J_C & J_P & J_T \end{Bmatrix}
 \end{aligned}$$

et que l'on peut noter de façon abrégée : $\langle L, L_T \mid J_C, J_P \rangle^{(J_T)}$. On a alors :

$$\begin{aligned}
 \text{(II-29)} \quad & \mid 4f^{N-1} S_C L_C J_C; n \ell J_P; J_T M_{J_T} \rangle \\
 & = \sum_{\substack{S_T \\ L_T}} \langle L L_T \mid J_C J_P \rangle^{(J_T)} \mid 4f^{N-1} S_C L_C; n \ell; S_T L_T M_{J_T} \rangle
 \end{aligned}$$

Les formules analogues aux formules (II-26) et (II-28) s'écrivent dans le cas de couplage J_C-J_P :

$$(II-30) \quad \langle 4f^N S'_C L'_C J'_T M'_{J_T} | H_C | 4f^N S_C L_C J_T M_{J_T} \rangle$$

$$(II-31) \quad \langle 4f^{N-1} S'_C L'_C J'_C; n' \ell' J'_P; J'_T M'_{J_T} | H_{CL} | 4f^{N-1} S_C L_C J_C; n \ell J_P; J_T M_{J_T} \rangle \quad (II-31)$$

$$= \delta(S'_C, S_C) \delta(M'_{J_T}, M_{J_T}) \sum_{\substack{M_{J_C} \\ M_{J_P}}} \langle M_{J_C} M_{J_P} | J'_T M'_{J_T} \rangle \langle M_{J_C} M_{J_P} | J_T M_{J_T} \rangle$$

$$\times \{ \langle n' \ell' \psi'_P | h_{CL} | n \ell \psi_P \rangle \delta(\psi_C, \psi'_C) + \delta(n, n') \delta(\ell, \ell') \delta(\psi_P, \psi'_P) \}$$

$$\times \langle 4f^{N-1} \psi'_C | H_{CL} | 4f^{N-1} \psi_C \rangle$$

Le Hamiltonien de champ de ligand possède également des éléments de matrice non nuls entre différentes configurations. Les seuls éléments de matrice qui restent à évaluer sont les éléments de matrice entre configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}$. Pour développer ces éléments de matrice on doit utiliser les coefficients de parenté fractionnée selon une technique de calcul mise au point par Racah (15,17,18). Pour cela on écrit le vecteur d'état anti-symétrisé $|\Omega'\rangle$ d'une configuration $4f^N$ sous la forme du produit tensoriel d'un état anti-symétrisé $|\Omega\rangle$ de la configuration $4f^{N-1}$ par un état mono-électronique $|\omega'\rangle$ d'un électron $4f$ (selon la formulation de (18)) :

$$(II-32) \quad |\Omega'\rangle = \sum_{\Omega, \omega'} \langle \Omega, \omega' | \Omega' \rangle |\Omega\rangle \otimes |\omega'\rangle$$

Le cas le plus simple est fourni par :

$$|\Omega'_1\rangle \equiv |4f^N \gamma' S'_C L'_C M'_{S_C} M'_{L_C}\rangle ,$$

$$|\Omega_1\rangle \equiv |4f^{N-1} \gamma S_C L_C M_{S_C} M_{L_C}\rangle ,$$

$$|\omega'_1\rangle \equiv |4f S'_P L'_P M'_{S_P} M'_{L_P}\rangle .$$

alors,

$$(II-33) \quad \langle \Omega_1, \omega_1' | \Omega_1' \rangle = \langle M_{S_C} M_{S_P}' | S_C' M_{S_C}' \rangle \langle M_{L_C} M_{L_P}' | L_C' M_{L_C}' \rangle \\ \times \langle 4f^{N-1} \gamma S_C L_C | \rangle \langle 4f^N \gamma' S_C' L_C' \rangle$$

où $\langle 4f^{N-1} \gamma S_C L_C | \rangle \langle 4f^N \gamma' S_C' L_C' \rangle$ est le coefficient de parenté fractionnée.

Lorsque :

$$|\Omega_2' \rangle \equiv | 4f^N \gamma' S_C' L_C' J_C' M_{J_C}' \rangle ,$$

$$|\Omega_2 \rangle \equiv | 4f^{N-1} \gamma S_C L_C J_C \rangle ,$$

$$|\omega_2' \rangle \equiv | 4f S_P' L_P' J_P' \rangle$$

on revient au cas précédent en utilisant les coefficients de couplage vectoriel qui permettent d'exprimer les $|\Omega_2' \rangle$ en fonction des $|\Omega_1' \rangle$:

$$|\Omega_2' \rangle = \sum_{\substack{M_{S_C}' \\ M_{L_C}'}} \langle M_{S_C}' M_{L_C}' | J_C' M_{J_C}' \rangle |\Omega_1' \rangle ,$$

puis on passe de $|\Omega_1' \rangle \otimes |\omega_1' \rangle$ par $|\Omega_1' \rangle = \sum_{\Omega_1, \omega_1'} \langle \Omega_1, \omega_1' | \Omega_1' \rangle$

$$\times |\Omega_1 \rangle \otimes |\omega_1' \rangle , \quad |\Omega_2' \rangle = \sum_{\substack{M_{S_C}' \\ M_{L_C}'}} \langle M_{S_C}' M_{L_C}' | J_C' M_{J_C}' \rangle \sum_{\Omega_1, \omega_1'} \langle \Omega_1, \omega_1' | \Omega_1' \rangle |\Omega_1 \rangle \otimes |\omega_1' \rangle$$

et enfin on utilise les coefficients de couplage vectoriel pour passer de $|\Omega_1 \rangle \otimes |\omega_1' \rangle \rightarrow [|\Omega_2 \rangle \otimes |\omega_2' \rangle]^{(J_C')}$ puisque J_C' est défini pour $|\Omega_2' \rangle$:

$$|\Omega_1\rangle \otimes |\omega_1'\rangle = \sum_{\substack{J_C \\ J'_P}} \langle J_C M_{J_C} | M_{S_C} M_{L_C} \rangle \langle J'_P M'_{J'_P} | M'_{S_P} M'_{L_P} \rangle \\ \times \langle M_{J_C} M'_{J'_P} | J'_C M'_{J'_C} \rangle [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega_2'\rangle]^{(J'_C)}$$

$$\text{avec } [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega_2'\rangle]^{(J'_C)} = |4f^{N-1} \gamma_{S_C L_C J_C} ; 4f S'_P L'_P J'_P ; J'_C M'_{J'_C} \rangle$$

$$|\Omega_2'\rangle = \sum_{M'_{S_C} M'_{L_C}} \langle M'_{S_C} M'_{L_C} | J'_C M'_{J'_C} \rangle \sum_{\Omega_1, \omega_1'} \langle \Omega_1, \omega_1' | \Omega_1' \rangle \sum_{\substack{J_C \\ J'_P}} \langle J_C M_{J_C} | M_{S_C} M_{L_C} \rangle$$

$$\times \langle J'_P M'_{J'_P} | M'_{S_P} M'_{L_P} \rangle \langle M_{J_C} M'_{J'_P} | J'_C M'_{J'_C} \rangle [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega_2'\rangle]^{(J'_C)}$$

$$= \sum_{M'_{S_C} M'_{L_C}} \langle M'_{S_C} M'_{L_C} | J'_C M'_{J'_C} \rangle \sum_{J_C} \langle J_C M_{J_C} | M_{S_C} M_{L_C} \rangle \sum_{J'_P} \langle J'_P M'_{J'_P} | M'_{L_P} \rangle$$

$$\times \sum_{M_{S_C} M'_{S_C}} \langle M_{S_C} M'_{S_P} | S'_C M'_{S_C} \rangle \sum_{M_{L_C} M'_{L_P}} \langle M_{L_C} M'_{L_P} | L'_C M'_{L_C} \rangle$$

$$\times \sum_{M_{J_C} M'_{J'_P}} \langle M_{J_C} M'_{J'_P} | J'_C M'_{J'_C} \rangle \langle 4f^{N-1} \gamma_{S_C L_C} | \{ 4f^N \gamma' S'_C L'_C \rangle$$

$$\times [|\Omega_2\rangle \otimes |\omega_2'\rangle]^{(J'_C)}$$

Cette dernière relation a l'avantage de faire apparaître à nouveau le coefficient de parenté fractionnée entre le terme parent $4f^{N-1}$ et sa descendance $4f^N$, $\langle 4f^{N-1} \gamma_{S_C L_C} | \{ 4f^N \gamma' S'_C L'_C \rangle$, qui est fastidieux à

calculer. Il apparaît également la somme des produits de six coefficients d'addition vectorielle qui correspond au coefficient de quadruple recouplage :

$$\begin{aligned} & \langle (S_C S_P') S_C' ; (L_C L_P') L_C' ; J_C' \mid (S_C L_C) J_C ; (S_P' L_P') J_P' ; J_C' \rangle \\ & = \langle S_C', L_C' \mid J_C, J_P' \rangle^{(J_C')} \end{aligned}$$

et finalement :

$$(II-34) \quad \langle \Omega_2' \omega_2' \mid \Omega_2' \rangle = \langle S_C', L_C' \mid J_C, J_P' \rangle^{(J_C')} \langle 4f^{N-1} \gamma S_C L_C \mid \rangle 4f^N \gamma' S_C' L_C' \rangle .$$

Les expressions (II-33) et (II-34) permettent de calculer les éléments de matrice du Hamiltonien de champ de ligand entre les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}$.

Dans le cas de couplage Russell-Saunders, on a :

$$\begin{aligned} (II-35) \quad & \langle 4f^N S_C' L_C' M_{S_T}' M_{L_T}' \mid H_{CL} \mid 4f^{N-1} S_C L_C ; n\ell ; S_T L_T M_{S_T} M_{L_T} \rangle \\ & = \delta(M_{S_T}', M_{S_T}) \delta(S_C', S_T) \sqrt{N} \sum_{M_{L_C} M_{L_P}} \langle M_{L_C} M_{L_P} \mid L_T M_{L_T} \rangle \\ & \times \langle M_{L_C} M_{L_P} \mid L_C' M_{L_T}' \rangle \langle 4f^{N-1} \gamma S_C L_C \mid \rangle 4f^N \gamma' S_C' L_C' \rangle \\ & \times \langle 4f M_{S_P} M_{L_P} \mid h_{CL} \mid n\ell M_{S_P} M_{L_P} \rangle \end{aligned}$$

et dans le cas de couplage J-J :

$$\begin{aligned}
 \text{(I-36)} \quad & \langle 4f^N S'_C L'_C J'_T M'_{J_T} | H_{CL} | 4f^{N-1} S_C L_C J_C ; n\ell ; J_T M_{J_T} \rangle \\
 & = \delta(M'_{J_T}, M_{J_T}) \langle 4f^{N-1} \gamma S_C L_C | \gamma' S'_C L'_C \rangle \sqrt{N} \\
 & \times \sum_{J'_P=5/2}^{7/2} \langle S'_C L'_C | J_C J'_P \rangle \sum_{\substack{M_{J_C} \\ M_{J_P}}}^{(J'_T)} \langle M_{J_C} M_{J_P} | J'_T M_{J_T} \rangle \\
 & \times \langle M_{J_C} M_{J_P} | J_T M_{J_T} \rangle \langle 4f J'_P M_{J_P} | h_{CL} | n\ell J_P M_{J_P} \rangle.
 \end{aligned}$$

(I-37)

Les coefficients de parenté fractionnés ont été calculés et tabulés par Nielson et Koster (19).

Les expressions (II-26), (II-27), (II-30), (II-31), (II-35) et (II-36) ne font intervenir que deux types d'éléments de matrice (i.e.)

$$\langle 4f^N \psi'_C | H_{CL} | 4f^N \psi_C \rangle \quad \text{et} \quad \langle n'\ell' \psi'_P | h_{CL} | n\ell \psi_P \rangle.$$

La détermination des éléments de matrice de H_{CL} se réduit donc maintenant au calcul des intégrales angulaires

$$\langle n'\ell' \psi'_P | \underline{C}_o^k | n\ell \psi_P \rangle \quad \text{et} \quad \langle 4f^N \psi'_C | \sum_{i=1}^N (\underline{C}_o^k)_i | 4f^N \psi_C \rangle.$$

2.8 - Calcul des intégrales angulaires

Pour calculer les éléments de matrice de C_o^k et de $\sum_{i=1}^N (C_o^k)_i$, il est commode d'utiliser le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles tel qu'il a été développé par Edmonds (7).

Le calcul des intégrales $\langle n'\ell' \psi_P' | C_o^k | n\ell \psi_P \rangle$ peut être effectué dans les deux cas de couplage envisagés précédemment.

Dans le cas du couplage Russell-Saunders $\psi_P \equiv M_{S_P} M_{L_P}$ et l'application du théorème de Wigner-Eckart à l'opérateur tensoriel C_o^k fournit :

$$(II-37) \quad \langle n'\ell' M_{S_P}' M_{L_P}' | C_o^k | n\ell M_{S_P} M_{L_P} \rangle = \delta(M_{S_P}', M_{S_P}) \delta(M_{L_P}', M_{L_P}) (-1)^{\ell' - M_{L_P}'} \times \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ -M_{L_P}' & 0 & M_{L_P} \end{pmatrix} \langle n'\ell' || C^k || n\ell \rangle .$$

L'homologue de cette expression, dans le cas de couplage J-J est :

$$(II-38) \quad \langle n'\ell' J_P' M_{J_P}' | C_o^k | n\ell J_P M_{J_P} \rangle = (M_{J_P}', M_{J_P}) (-1)^{J_P' - M_{J_P}'} \times \begin{pmatrix} J_P' & k & J_P \\ -M_{J_P}' & 0 & M_{J_P} \end{pmatrix} \langle n\ell J_P' || C^k || n\ell J_P \rangle .$$

L'élément de matrice réduit $\langle n\ell J_P' || C_o^k || n\ell J_P \rangle$ se calcule aisément par application du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels agissant sur deux espaces séparés :

$$(II-39) \quad \langle n'\ell' J_P' || C_o^k || n\ell J_P \rangle = (-1)^{\frac{1}{2} + \ell + J_P' + k} \sqrt{(2J_P + 1)(2J_P' + 1)} \times \begin{pmatrix} \ell' & J_P' & \frac{1}{2} \\ J_P & \ell & k \end{pmatrix} \langle n'\ell' || C^k || n\ell \rangle$$

L'élément de matrice $\langle n'l' || \underline{C}^k || nl \rangle$ s'obtient quant à lui par :

$$(II-40) \quad \langle n'l' || \underline{C}^k || nl \rangle = (-1)^{l'} \frac{1}{\sqrt{(2l'+1)(2l+1)}} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (II-41)$$

Cet élément de matrice est donc différent de zéro si $k+l+l'$ est pair et l'inégalité triangulaire $\Delta(l'kl)$ est satisfaite, (i.e.) si $|l'-l| \leq k \leq l'+l$.

Pour calculer les intégrales $\langle 4f^N \psi'_C | \sum_{i=1}^N (\underline{C}_0^k)_i | 4f^N \psi_C \rangle$

on introduit $\underline{C}_0^k = \sum_{i=1}^N (\underline{C}_0^k)_i$, composante zéro d'un opérateur tensoriel irré-

ductible agissant sur la partie orbitale du système des N électrons équivalents 4f.

L'application du théorème de Wigner-Eckart conduit directement aux expressions des éléments de matrice de \underline{C}_0^k dans les cas de couplage de Russell-Saunders et de type J-J :

$$(II-41) \quad \langle 4f^N S'_C L'_C M'_{S_C} M'_{L_C} | \underline{C}_0^k | 4f^N S_C L_C M_{S_C} M_{L_C} \rangle = \delta(S'_C, S'_C) \delta(M'_{S_C}, M'_{S_C}) (-1)^{L'_C - M'_{L_C}} \begin{pmatrix} L'_C & k & L_C \\ -M'_{L_C} & 0 & M_{L_C} \end{pmatrix}$$

$$\times \langle 4f^N S'_C L'_C || \underline{C}^k || 4f^N S_C L_C \rangle$$

et

$$(II-42) \quad \langle 4f^N S'_C L'_C M'_{J_C} | \underline{C}_0^k | 4f^N S_C L_C J_C M_{J_C} \rangle = \delta(S'_C, S'_C) \delta(M'_{J_C}, M'_{J_C}) (-1)^{J'_C - M'_{J_C}} \begin{pmatrix} J'_C & k & J_C \\ -M'_{J_C} & 0 & M_{J_C} \end{pmatrix}$$

$$\times \langle 4f^N S'_C L'_C J'_C || \underline{C}^k || 4f^N S_C L_C J_C \rangle .$$

L'expression du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels agissant sur des espaces séparés permet d'écrire :

$$(II-43) \quad \langle 4f^N S'_C L'_C J'_C \parallel \underline{C}^k \parallel 4f^N S_C L_C J_C \rangle$$

$$= (-1)^{S'_C + L'_C + J'_C + k} \sqrt{(2J'_C + 1)(2J_C + 1)} \begin{Bmatrix} L'_C & J'_C & S_C \\ J_C & L_C & k \end{Bmatrix}$$

$$\times \langle 4f^N S'_C L'_C \parallel \underline{C}^k \parallel 4f^N S_C L_C \rangle .$$

L'élément de matrice réduit $\langle 4f^N S'_C L'_C \parallel \underline{C}^k \parallel 4f^N S_C L_C \rangle$ peut s'exprimer en faisant intervenir le tenseur irréductible unitaire

$$\underline{U}^k = \sum_{i=1}^N (\underline{U}^k)_i, \text{ où } (\underline{U}^k)_i \text{ est tel que :}$$

$$\langle n'l' \parallel \underline{U}^k \parallel n\ell \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} .$$

On a alors :

$$\langle 4f^N S'_C L'_C \parallel \underline{C}^k \parallel 4f^N S_C L_C \rangle = \langle 4f \parallel \underline{C}^k \parallel 4f \rangle$$

$$\times \langle 4f^N S'_C L'_C \parallel \underline{U}^k \parallel 4f^N S_C L_C \rangle .$$

Les éléments de matrice réduits de \underline{U}^k ont été calculés par Nielson et Koster (19).

1. 2. 3. 4.

5. 6. 7. 8.

9. 10. 11. 12.

13. 14. 15. 16.

17. 18. 19. 20.

21. 22. 23. 24.

25. 26. 27. 28.

29. 30. 31. 32.

33. 34. 35. 36.

37. 38. 39. 40.

41. 42. 43. 44.

45. 46. 47. 48.

49. 50. 51. 52.

53. 54. 55. 56.

57. 58. 59. 60.

61. 62. 63. 64.

65. 66. 67. 68.

69. 70. 71. 72.

73. 74. 75. 76.

77. 78. 79. 80.

81. 82. 83. 84.

85. 86. 87. 88.

89. 90. 91. 92.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- =====
1. W.A. RUNCIMAN, *Rept. Progr. Phys.* 21, 30 (1958).
 2. D.S. Mc CLURE, *Solid State Physics* 9, 399 (1959).
 3. G.H. DIEKE, *Quantum Electronics*, p. 164, S.F. Singer, Ed., Columbia University Press, New York (1960).
 4. Chr. Klixbüll JORGENSEN, *Orbital energy differences and chemical bonding in rare earths*, Fifth rare earth research conference, by N.T.I.S. (1965).
 5. K.H. HELLWEGE, *Optical Spectroscopy of Rare Earth Compounds*, Fifth rare earth research conference, N.T.I.S. (1965).
 6. R.E. WATSON, *Interactions of rare earth ions with their crystalline environments*, Fifth rare earth research conference, N.T.I.S. (1965).
 7. A.R. EDMONDS, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, p. 63, Princeton University Press (1974).
 8. M. DULICK, *Thesis*, M.I.T. (1982).
 9. G. BURNS, *J. Chem. Phys.* 41, 1521 (1964).
 10. J.C. SLATER, *Phys. Rev.* 36, 51 (1930).
 11. C.C.J. ROOTHAAN and P.S. BAGUS, *Methods in Computational Physics*, Academic Press, New York (1963).
 12. A. HOCQUET, *Thèse de 3ème Cycle*, Université de Lille I (1985).
 13. A.D. Mc LEAN and R.S. Mc LEAN, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 26, 197 (1981).
 14. Z.R. GOLDSCHMIDT, *Spectroscopic and Group Theoretical Methods*, Racah Memorial Volume, North Holland Pub. Co. (1968).
 15. B.G. WYBOURNE, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience (1965).
 16. W.C. MARTIN, R. ZALUBAS, and L. HAGAN, *Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements*, NSRDS-NBS60 (1978).

17. U. FANO and G. RACAH, *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press (1959).
18. B.R. JUDD, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, Mc Graw-Hill (1963).
19. C.W. NIELSON and G.F. KOSTER, *Spectroscopic Coefficients for the p^N , d^N , f^N Configurations*, M.I.T. Press (1963).

CHAPITRE III

LE MONOXYDE DE LANTHANE LaO

Le Lanthane ($Z = 57$) fut découvert par C.G. Mosander en 1839. Son nom provient du grec "lanthanein" qui signifie caché parce qu'il fut trouvé dans un mélange d'oxydes qui, pendant 36 ans, fut considéré comme de l'oxyde de Cérium pur.

aportare

la rina

explicare

craven

rdalndr

parndr

avndre

rdndr

(V) ndr

dos ndr

par W.V.

(2) par

de ndr

YO ndr

ndr

ndr

(conndr)

ndr

ndr

ndr

ndr

ndr

ndr

ndr

(ndr)

3.1 - Introduction

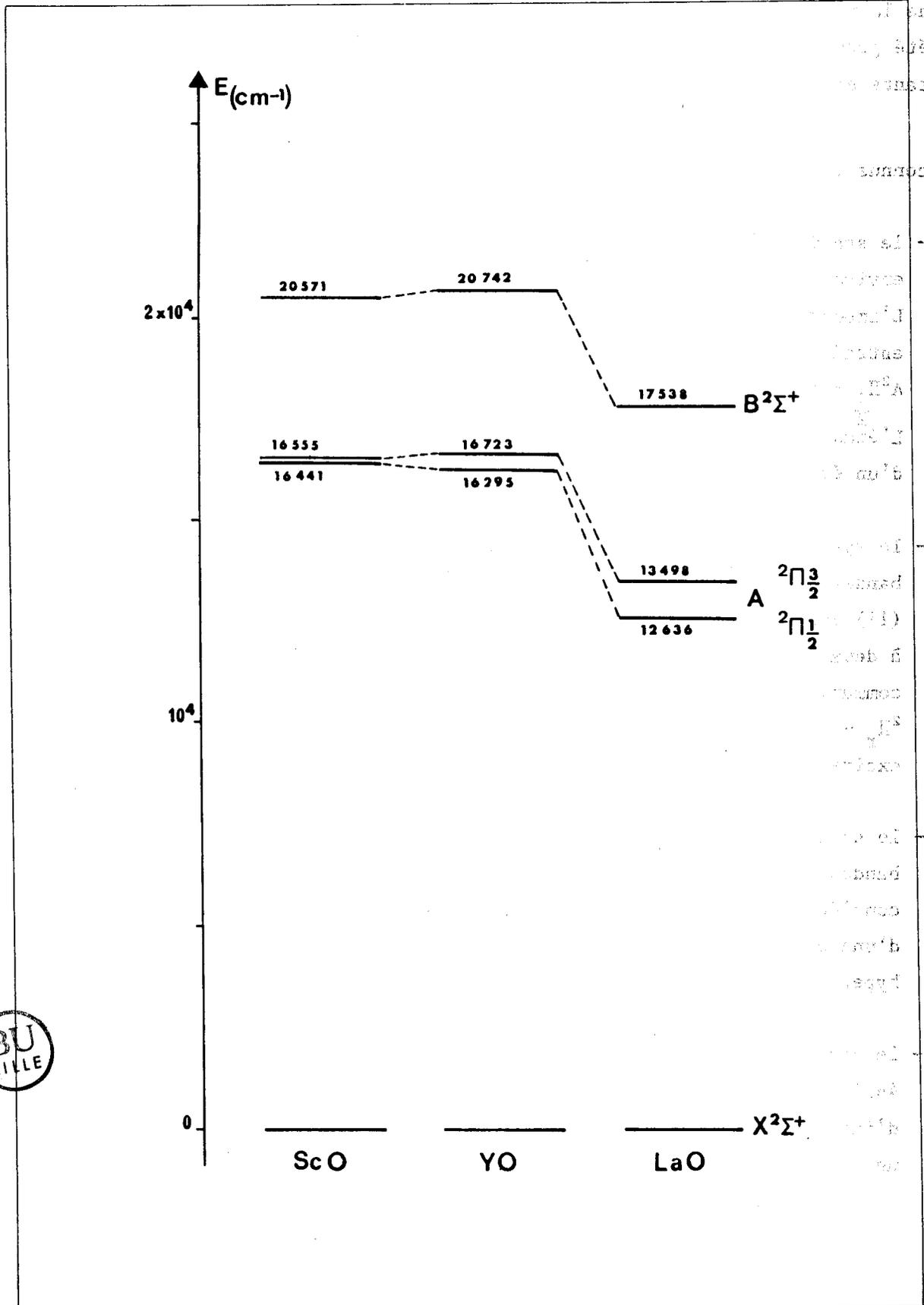
Le spectre optique connu de la molécule LaO s'étend dans un domaine spectral allant de 3400 Å dans le violet à 9730 Å dans l'infra-rouge proche. La richesse de ce spectre (plus de 350 bandes) et les problèmes qu'il pose expliquent l'intérêt qu'il suscite depuis longtemps et donc le nombre de travaux qui s'y rapportent.

La première étude détaillée de l'ensemble du spectre de LaO a été réalisée par W. Jevons (1), W.J. Meggers et J.A. Wheeler (2). Des études partielles existaient antérieurement et Kayser (3,4) en avait fait la synthèse. Les premières études à grande dispersion des bandes les plus caractéristiques ont été menées par J. Okubo (5), H. Auerbach (6) et J. Querbach (7) et c'est R. Mecke (8) qui fut le premier à proposer une analyse quantique des bandes de cette molécule.

Le classement de vibration admis actuellement est celui proposé par W.F. Meggers et J.A. Wheeler (2) et revu par L.W. Johnson et R.C. Johnson (9), par F.A. Jenkins et A. Harvey (10) et par S. Hautecler et B. Rosen (11).

La nature des états fondamentaux de ScO et de LaO a été l'objet de nombreuses discussions. Les structures des spectres des molécules ScO, YO et LaO présentent de grandes analogies. En particulier les états $A^2\Pi_r$ et $B^2\Sigma^+$ de ces trois molécules sont situées à des distances énergétiques équivalentes de l'état fondamental (figure 3-1) et les paramètres correspondants (constantes d'interaction spin-orbite, d'interactions spin-spin, de dédoublement Λ et constante de rotation) sont comparables. Cependant, les états fondamentaux de ScO (12), YO (13) et LaO (14) ont été initialement considérés respectivement comme des états $X^4\Sigma^+$, $X^2\Sigma^+$ et $X^4\Sigma^+$. Cette identification, en ce qui concerne ScO et LaO a été critiquée (15,16) à cause de l'analogie existant entre les spectres de ScO, YO et LaO et aussi en raison de la difficulté de trouver une configuration électronique moléculaire raisonnable pour un état $^4\Sigma^+$. D'autre part, un calcul SCF-LCAO (17) a montré que l'état fondamental de ScO devait être un état $^2\Sigma^+$ avec un état $^2\Delta$ comme premier

Figure 3-1



état excité. Ce second fait a été confirmé par l'expérience (18). La question de la nature exacte de l'état fondamental de LaO a été revue (19) et il a été prouvé définitivement qu'il s'agit d'un état $^2\Sigma^+$ comportant une importante structure hyperfine d'origine nucléaire.

Six systèmes du spectre d'émission de LaO sont actuellement bien connus ; ce sont :

- le système rouge $A^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ qui s'étend de 9730 Å à 6860 Å et qui comporte environ 150 bandes dégradées vers le rouge.

L'importance de la constante d'interaction spin-orbite (862.7 cm^{-1}) entraîne une large séparation des deux sous-systèmes $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$.

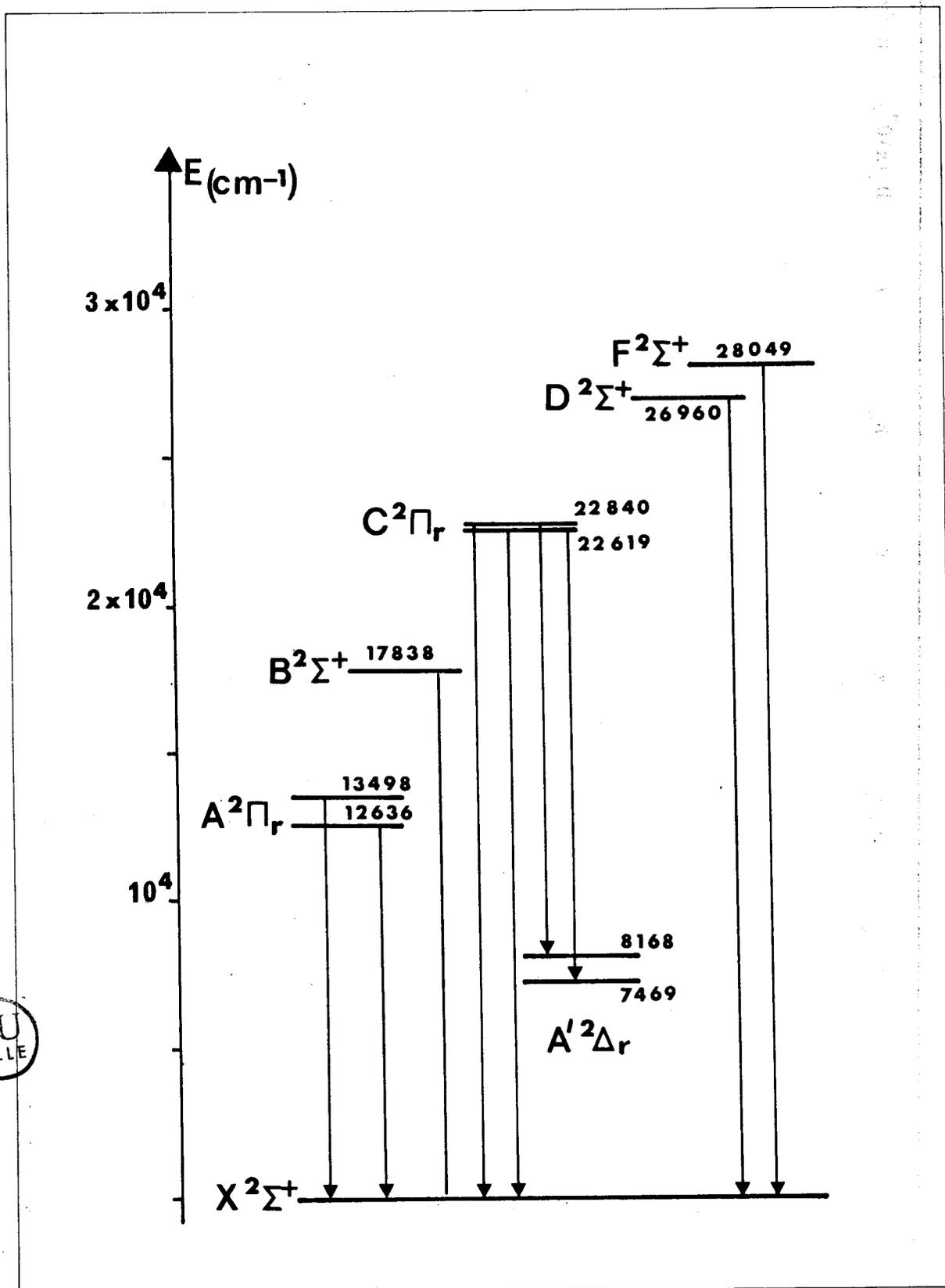
L'étude de ce système a été réalisée par Akerlind (20) dans l'hypothèse d'un état fondamental $^4\Sigma^+$.

- le système orange $C^2\Pi_r \rightarrow A'^2\Delta_r$ qui s'étend de 6430 Å à 6825 Å et dont les bandes étroites sont dégradées vers le violet. S. Hautecler et B. Rosen (11) avaient supposé que les bandes de ce système pouvaient appartenir à deux systèmes distincts G et E ayant l'état $X^2\Sigma^+$ comme état fondamental commun. D.W. Green (21) a montré qu'il s'agissait en fait d'une transition $^2\Pi_r \rightarrow ^2\Delta_r$ entre états excités, l'état inférieur $^2\Delta_r$ étant le premier état excité prévu par un calcul SCF-LCAO (17).

- le système jaune-vert $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ situé entre 5015 Å et 6450 Å, dont les bandes sont dégradées vers le rouge. D'abord étudié par Akerlind (14) en considérant le fondamental comme un quadruplet, ce système a été l'objet d'une étude approfondie, en ce qui concerne en particulier la structure hyperfine de $X^2\Sigma^+$, de R. Bacis, R. Collomb et N. Bessis (19).

- le système bleu $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ dont le domaine spectral va de 4340 Å à 4625 Å et dont les bandes sont dégradées vers le rouge. La constante d'interaction spin-orbite assez importante (221.44 cm^{-1}) entraîne une nette séparation des deux sous-systèmes $C^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$.

Figure 3-2 : Niveaux d'énergie connus de la molécule LaO.



BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES - LILLE

Tableau III-I : Paramètres moléculaires des états connus de Iao (en cm^{-1})

	v_{00}	ω_e	ω_e^x	ω_e^y	A	γ	B_e	α_e	D_e ($\times 10^7$)	β_e ($\times 10^8$)	r_e ($\times 10^8$) cm
C	$2^2\Pi_3$	22 839.6	801.14	3.291	0.0231						
	$\frac{2}{2}$				221.4		0.3511	0.0016	2.9	-3	1.829
	$2^2\Pi_1$	22 618.9	792.37	2.919	0.0187						
	$\frac{2}{2}$										
B	$2^2\Sigma^+$	17 837.8	732.9	1.84		0.256	0.3413	0.0017	2.5		1.855
A	$2^2\Pi_3$	13 497.6	754.2	2.07							
	$\frac{2}{2}$				862.7		0.3471	0.0017	3.1		1.840
	$2^2\Pi_1$	12 635.7	756.5	2.18							
	$\frac{2}{2}$										
A'	$2^2\Delta_5$	8 168.4	773.87	3.229	0.0131						
	$\frac{2}{2}$				350.5		0.3439	0.0016	2.9	-2	1.848
	$2^2\Delta_3$	7 468.9	768.20	2.990	0.0296						
	$\frac{2}{2}$										
X	$2^2\Sigma^+$	0.0	817.26	3.097	0.0231		0.3526	0.0014	2.6		1.825



Cette transition d'abord analysée par P. Carette et J.M. Blondeau (22) dans l'hypothèse d'un fondamental quadruplet a été revue par D.W. Green (21). L'état supérieur $C^2\Pi_r$ est commun avec la transition $C^2\Pi_r \rightarrow A'^2\Delta_r$.

- enfin les systèmes violets D et F qui sont l'objet de la partie expérimentale du présent travail (23,24).

La figure 3-2 donne le diagramme des états électroniques analysés de LaO et indique les transitions qui ont été étudiées. Le tableau III-I résume les valeurs numériques des paramètres moléculaires des états $X^2\Sigma^+$, $A'^2\Delta_r$, $A^2\Pi_r$, $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi_r$.

3.2 - La structure hyperfine de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de LaO

Les premières preuves expérimentales du caractère doublet de l'état fondamental de LaO ont été apportées par des études de spectroscopie E.S.R. effectuées en matrice de néon et d'argon par Weltner, McLeod et Kasai (25). Ils ont en outre attribué le dédoublement de l'état fondamental à un effet hyperfin dû au spin magnétique nucléaire de l'atome de Lanthane. Le cas de couplage relatif à cet état peut être décrit comme une extension du cas b de Hund qui inclut le spin nucléaire, le cas $b_{\beta S}$, introduit par Frosch et Foley (26).

3.2.1. - Le Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire

En partant du Hamiltonien de Dirac en présence de champ, Frosch et Foley (26) ont montré que l'on peut rendre compte de l'interaction du moment magnétique nucléaire d'une molécule diatomique, avec les courants électroniques en écrivant le Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire sous la forme d'une somme de trois termes* :

* Voir également à ce propos les références (27) et (28).

$$(III-1) \quad H_{S.H.F.} = H_F + H_D + H_L$$

où

$$(III-2) \quad H_F = \frac{16}{3} \pi g_I \mu_B \mu_N \sum_{K,i} |\psi_{iK}(0)|^2 \mathbf{I}_K \cdot \mathbf{S}_i$$

est le terme de contact de Fermi,

$$(III-3) \quad H_D = 2g_I \mu_B \mu_N \sum_{K,i} \left[\frac{3(\mathbf{I}_K \cdot \mathbf{r}_{Ki})(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{Ki})}{r_{Ki}^5} - \frac{\mathbf{I}_K \cdot \mathbf{S}_i}{r_{Ki}^3} \right]$$

est le terme d'interaction dipole-dipole des spins électronique et nucléaire,

$$(III-4) \quad H_L = 2g_I \mu_B \mu_N \sum_{K,i} \frac{l_{Ki} \cdot \mathbf{I}_K}{r_{Ki}^3}$$

est le terme d'interaction orbitale des électrons avec le moment magnétique nucléaire. Dans ces expressions,

\mathbf{r}_{Ki} est le vecteur de position de l'électron i par rapport au noyau K doué de spin nucléaire ;

\mathbf{I}_K le spin du noyau K ;

\mathbf{S}_i le spin électronique ;

μ_B le magnéton de Bohr ;

μ_N le magnéton nucléaire ;

g_I le facteur de Landé nucléaire ;

$|\psi_{iK}(0)|^2$ la densité de probabilité de présence de l'électron i à l'intérieur du noyau K .

Nous ne considérerons ici que le cas d'une molécule diatomique dont un seul noyau est doué de spin. Nous supposerons en outre qu'un seul électron est en interaction (c'est le cas de l'état fondamental de LaO). Dans le cadre de cette hypothèse simplificative les sommations sur K et i disparaissent.

Figure 3-3

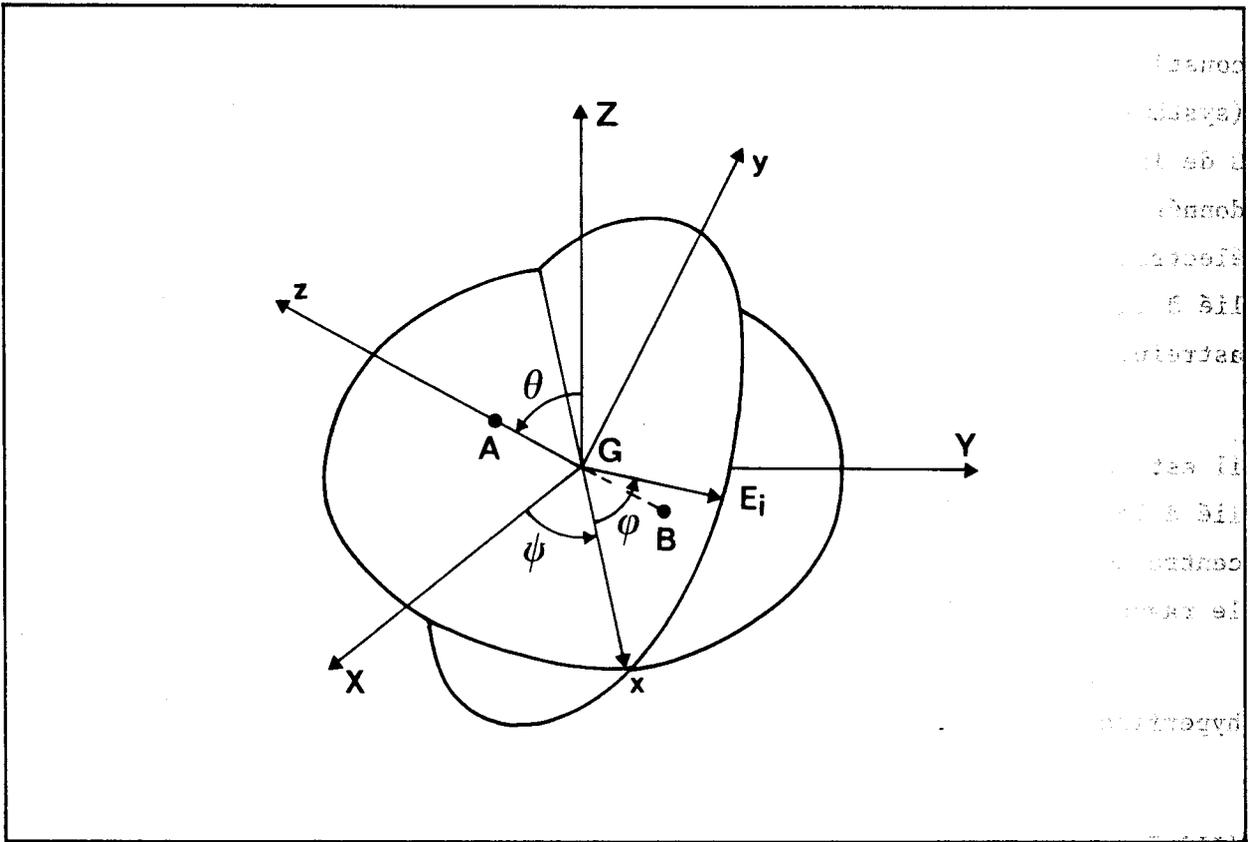
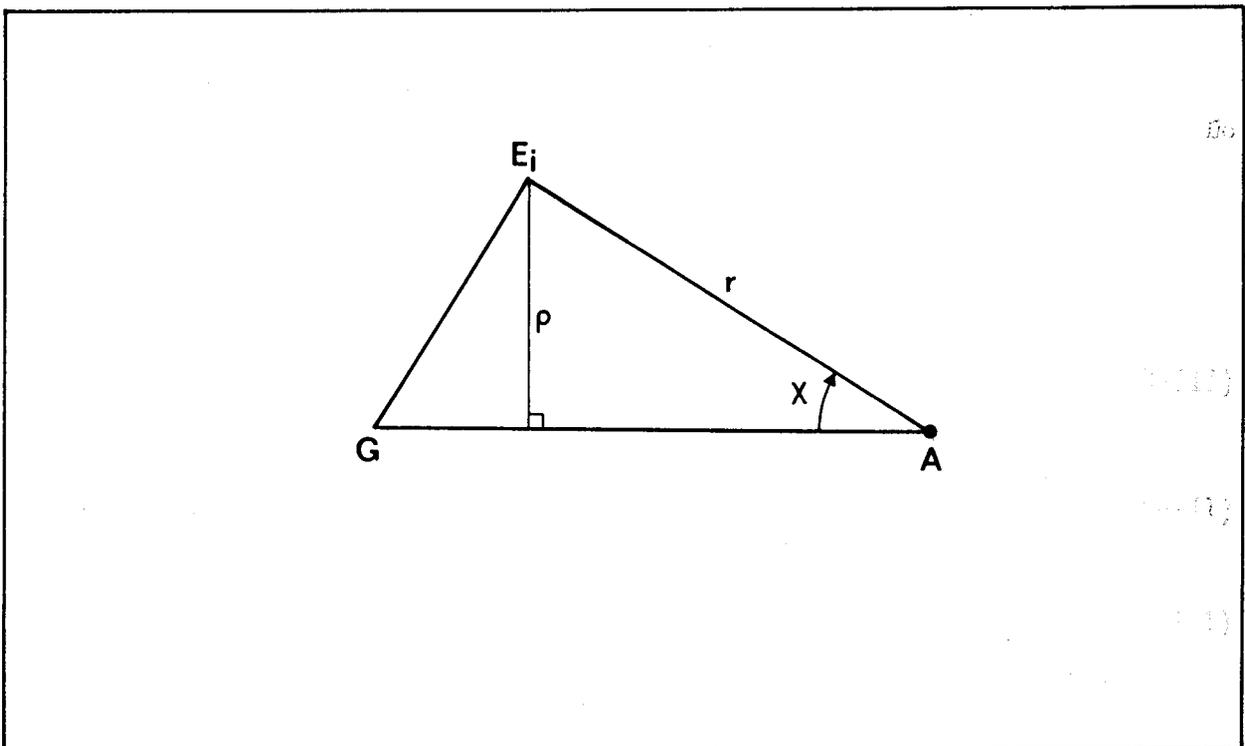


Figure 3-4



Le système de coordonnées qui repère la position de la molécule est constitué d'un système d'axes rectangulaires GXYZ fixé dans l'espace (système du laboratoire) et dont l'origine coïncide avec le centre de masse G de la molécule. L'orientation de l'axe internucléaire dans ce repère est donnée par les angles de colatitude et d'azimut θ et ψ . Les positions des électrons sont décrites dans un système de coordonnées rectangulaires Gxyz lié à la molécule. L'axe Gz coïncide avec l'axe de la molécule et Gx est astreint à rester dans le plan GXY (figure 3-3).

Afin d'exprimer le Hamiltonien de structure hyperfine magnétique, il est commode d'introduire un système de coordonnées cylindriques $\rho \varphi z$ lié à la molécule et un système de coordonnées sphériques $r \varphi \chi$ dont le centre coïncide avec le noyau porteur de spin A. χ désigne l'angle que fait le rayon vecteur r avec l'axe de la molécule (figure 3-4).

Dans ces conditions, on peut mettre le Hamiltonien de structure hyperfine sous la forme d'un opérateur phénoménologique

$$(III-5) \quad H_{S.H.F.} = a I_z L_z + (b+c) I_z S_z + \frac{a}{2}(I_+ L_- + I_- L_+) + \frac{b}{2}(I_+ S_- + I_- S_+) \\ + \frac{d}{2}(e^{2i\varphi} I_- S_- + e^{-2i\varphi} I_+ S_+) + e [e^{i\varphi} (S_- I_z + I_- S_z) \\ + e^{-i\varphi} (S_+ I_z + I_+ S_z)] ,$$

où

$$L_{\pm} = L_x \pm i L_y , \\ I_{\pm} = I_x \pm i I_y , \\ S_{\pm} = S_x \pm i S_y ,$$

$$(III-6) \quad a = 2g_I \mu_B \mu_N \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle ,$$

$$(III-7) \quad b = -g_I \mu_B \mu_N \left\langle \frac{3\cos^2\chi - 1}{r^3} \right\rangle + \frac{16\pi}{3} g_I \mu_B \mu_N |\psi_0|^2 ,$$

$$(III-8) \quad c = 3g_I \mu_B \mu_N \left\langle \frac{3\cos^2\chi - 1}{r^3} \right\rangle ,$$

$$(III-9) \quad d = 3g_I \mu_B \mu_N \left\langle \frac{\sin^2 \chi}{r^3} \right\rangle ,$$

$$(III-10) \quad e = 3g_I \mu_0 \mu_N \left\langle \frac{\sin \chi \cos \chi}{r^3} \right\rangle .$$

Etant donné le rôle particulier de la variable φ , les vecteurs d'état du sous-espace des états électroniques non perturbés sont des combinaisons linéaires des vecteurs d'état :

$$|r \varphi \chi \rangle = e^{\pm i\Lambda\varphi} |r \chi \rangle .$$

Les termes dépendant de φ et de $r\chi$ sont bien séparés et les valeurs moyennes qui interviennent dans les expressions des paramètres a, b, c, d et e sont les valeurs moyennes par rapport aux variables r et χ .

3.2.2. - Les cas de couplage du spin nucléaire

Pour calculer les niveaux d'énergie hyperfins il est nécessaire de connaître les représentations particulières du couplage entre le moment angulaire de spin électronique et les moments angulaires orbital et de rotation. Les deux représentations que nous envisagerons ici sont les cas a et b de Hund. Dans le cas a le spin électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire par l'interaction spin-orbite et dans le cas b le spin électronique se trouve découplé de l'axe internucléaire par l'effet des termes gyroscopiques de l'énergie cinétique. En d'autres termes, le spin électronique est quantifié dans le référentiel lié à la molécule ou dans le référentiel du laboratoire dans les cas a et b de Hund respectivement.

Le couplage du moment de spin nucléaire à l'axe internucléaire par l'interaction magnétique avec le moment angulaire orbital électronique est analogue au couplage du spin électronique à l'axe internucléaire qui définit le cas a de Hund. Ce couplage est environ mille fois plus faible pour le spin nucléaire parce que le magnéton nucléaire est beaucoup plus faible que

Figure 3-5 : Les cas de couplage a et b incluant le spin nucléaire.

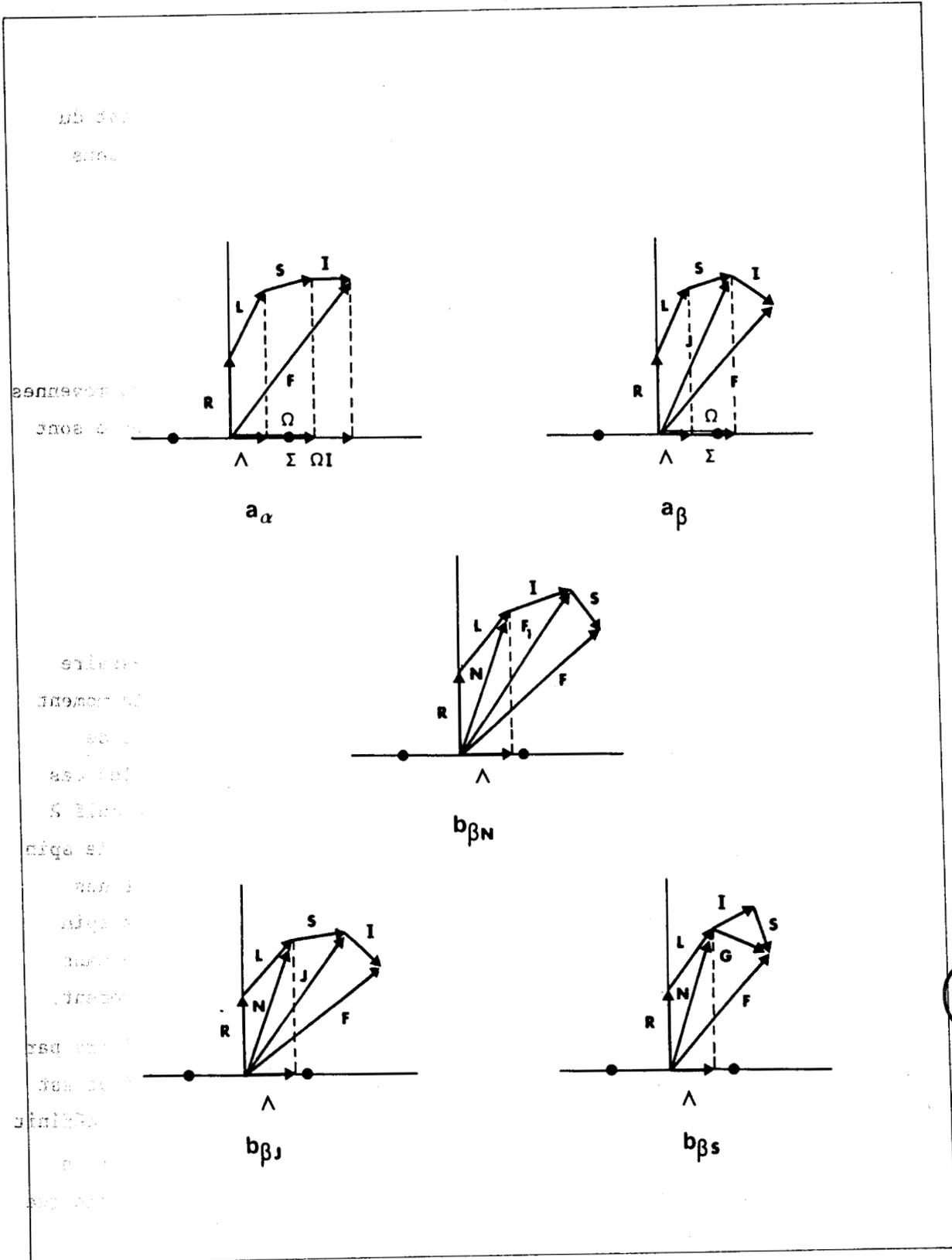


Tableau III-II : Les cas de couplage a et b incluant le spin nucléaire

Cas de couplage	Couplages vectoriels	Bons nombres quantiques
a_α	$R + L + S + I = F$	$\Lambda S \Sigma I \Omega_I J m_J$
a_β	$R + L + S = J ; J + I = F$	$\Lambda S \Sigma I J F m_F$
$b_{\beta N}$	$N + I = F_1 ; F_1 + S = F$	$N S I F_1 F m_F$
$b_{\beta J}$	$N + S = J ; J + I = F$	$N S I J F m_F$
$b_{\beta S}$	$I + S = G ; G + N = F$	$N S I G F m_F$



le magnéton électronique.

On distingue donc deux cas de couplage du type a : le cas a_α pour lequel l'espace du spin nucléaire est quantifié par rapport au repère lié à la molécule et le cas a_β pour lequel l'espace du spin nucléaire est quantifié par rapport au repère du laboratoire.

Le seul cas de couplage analogue au cas b de Hund est le cas b_β pour lequel l'espace du spin nucléaire est quantifié par rapport au repère du laboratoire. Il existe alors trois possibilités de couplage du spin nucléaire, possibilités qui distinguent les cas de couplage $b_{\beta N}$, $b_{\beta J}$ et $b_{\beta S}$. La figure 3-5 rassemble les diagrammes vectoriels des cas de couplage a et b incluant le spin nucléaire et le tableau III - II indique les bons nombres quantiques correspondants.

3.2.3. - Calcul des éléments de matrice du Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire dans les cas b de Hund

Dans les différents cas de couplage b de Hund envisageables, l'espace des états se met sous les formes suivantes :

$$(III-11) \quad |\Lambda N I F_1 S F M_F\rangle = |F_1 M_{F_1}\rangle \otimes |S M_S\rangle$$

$$\equiv [|\Lambda N M_N\rangle \otimes |I M_I\rangle] \otimes |S M_S\rangle$$

pour le cas $b_{\beta N}$,

$$(III-12) \quad |\Lambda N S J I F M_F\rangle \equiv |J M\rangle \otimes |I M_I\rangle$$

$$\equiv [|\Lambda N M_N\rangle \otimes |S M_S\rangle] \otimes |I M_I\rangle$$

pour le cas $b_{\beta J}$,

et enfin

$$(III-13) \quad |\Lambda N G(IS) F M_F\rangle \equiv |G M_G\rangle \otimes |\Lambda N M_N\rangle$$

$$\equiv [|S M_S\rangle \otimes |G M_G\rangle] \otimes |\Lambda N M_N\rangle$$

pour le cas $b_{\beta S}$,

où $M_N, M, M_F, M_{F_1}, M_G, M_S$ et M_I sont les projections de N, J, F, F_1, G, S et I sur l'axe GZ du repère du laboratoire.

Afin de calculer les éléments de matrice du Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire, on introduit les opérateurs tensoriels $T^{kL}(L), T^{kS}(S)$ et $T^{kI}(I)$ tels que l'on puisse écrire, par exemple, dans le cas de couplage $b_{\beta S}$ et par application du théorème de Wigner-Eckart :

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | H_{S.H.F.} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ &= \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | (-1)^{k_L+k_S} (2k_I+1)^{\frac{1}{2}} [U^{k_L T^{k_L}}(L)]^0 | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ &= (-1)^{k_L+k_S+G+N'+F} (2k_I+1) \delta_{F'F} \delta_{M'_F M_F} \begin{Bmatrix} F & G' & N' \\ k_L & N & G \end{Bmatrix} \\ & \times \langle (IS') G' || U^{k_L} || (IS) G \rangle \langle \Lambda' N' || T^{k_L}(L) || \Lambda N \rangle \end{aligned}$$

où $U^{k_L T^{k_L}}(L)$ est le produit scalaire des opérateurs tensoriels U^K et $T^{k_L}(L)$.

Comme $U^{k_L} = T^{k_S}(S) \otimes T^{k_I}(I)$, l'élément de matrice réduit de l'opérateur U^{k_L} s'exprime par la relation :

$$\begin{aligned} & \langle (IS')G' || T^{k_S}(S) \otimes T^{k_I}(I) || (IS)G \rangle \\ &= [(2G+1)(2G'+1)(2k_L+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} I & I & k_I \\ S' & S & k_S \\ G' & G & k_L \end{Bmatrix} \langle I || T^{k_I}(I) || I \rangle \\ & \times \langle S' || T^{k_S}(S) || S \rangle . \end{aligned}$$

On peut calculer facilement $\langle \Lambda'N' || T^{k_L}(L) || \Lambda N \rangle$, $\langle I || T^{k_I}(I) || I \rangle$ et $\langle S' || T^{k_S}(S) || S \rangle$. On a en effet :

$$\langle \Lambda'N'M'_N || T_q^{k_L}(L) || \Lambda N M_N \rangle = (-1)^{N'-M'_N} \begin{pmatrix} N' & k_L & N \\ -M'_N & q & M_N \end{pmatrix} \langle \Lambda'N' || T^{k_L}(L) || \Lambda N \rangle$$

$$\langle IM'_I || T_q^{k_I}(I) || IM_I \rangle = (-1)^{I-M'_I} \begin{pmatrix} I' & k_I & I \\ -M'_I & q & M_I \end{pmatrix} \langle I || T^{k_I}(I) || I \rangle$$

$$\langle S'M'_S || T_q^{k_S}(S) || SM_S \rangle = (-1)^{S'-M'_S} \begin{pmatrix} S' & k_S & S \\ -M'_S & q & M_S \end{pmatrix} \langle S' || T^{k_S}(S) || S \rangle$$

On a évalué simplement l'élément de matrice $\langle \Lambda'N'M'_N || T_q^{k_L}(L) || \Lambda N M_N \rangle$ dans le repère du laboratoire, mais en l'absence de champ, il est plus intéressant de connaître cet élément dans le repère lié à la molécule. On l'obtient par une procédure de projection. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda'N'M'_N || T_q^{k_L}(L) || \Lambda N M_N \rangle &= (-1)^{\Lambda'-M'_N} [(2N+1)(2N'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} N' & k_L & N \\ -M'_N & q & M_N \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} N' & k_L & N \\ -\Lambda' & \Lambda'-\Lambda & \Lambda \end{pmatrix} \langle \Lambda' || T_{\Lambda'-\Lambda}^{k_L}(L) || \Lambda \rangle . \end{aligned}$$

Finalement les éléments de matrice du Hamiltonien de structure hyperfine magnétique nucléaire peuvent se mettre sous la forme générale, dans le cas de couplage $b_{\beta S}$:

(III-14)

$$\begin{aligned}
 & \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | H_{S.H.F.} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\
 &= (-1)^{k_L + k_S + G + F + \Lambda' - N'} \delta_{F'F} \delta_{M'_F M_F} (2k_L + 1)^{\frac{1}{2}} (2k_I + 1)^{\frac{1}{2}} \\
 & \times [(2G+1)(2G'+1)(2N+1)(2N'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} F & G' & N' \\ & & \\ k_L & N & G \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k_I \\ S' & S & k_S \\ G' & G & k_L \end{Bmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} N' & k_L & N \\ -\Lambda' & \Lambda' - \Lambda & \Lambda \end{pmatrix} \langle I || T^{k_I}(I) || I \rangle \langle S' || T^{k_S}(S) || S \rangle \langle \Lambda' || T^{k_L}_{\Lambda' - \Lambda}(\Lambda) || \Lambda \rangle
 \end{aligned}$$

Si nous reconsidérons maintenant le Hamiltonien de structure hyperfine sous sa forme phénoménologique, nous voyons que les termes $e^{\pm i\varphi}$ et $e^{\pm 2i\varphi}$ couplent des états caractérisés par $\Delta\Lambda = \pm 1$ et $\Delta\Lambda = \pm 2$ respectivement puisque, en raison du rôle joué par la variable φ , dans le sous espace de Hilbert des états électroniques non perturbés

$$|\psi(r, \chi, \varphi) \rangle = e^{\pm i\Lambda\varphi} |\psi(r, \chi) \rangle .$$

On obtient donc les éléments de matrice du terme de contact de Fermi en prenant $k_I = 1$, $k_S = 1$ et $k_L = 0$.

Les éléments de matrice du terme d'interaction dipole-dipole se calculent avec $k_I = 1$, $k_S = 1$ et $k_L = 2$.

Enfin en portant $k_I = 1$, $k_S = 0$ et $k_L = 1$ on obtient les éléments de matrice du terme d'interaction orbitale des électrons avec le moment magnétique nucléaire.

3.2.4. - Niveaux d'énergie de l'état $X^2\Sigma^+$ de LaO

Les orbitales s ont une probabilité de présence non nulle dans le noyau, c'est pourquoi le terme prépondérant du Hamiltonien de structure hyperfine de l'état fondamental de LaO est le terme de Fermi H_F qui est en outre plus important que les termes de structure fine. On est donc en présence d'un bon exemple de cas de couplage $b_{\beta S}$.

On calcule facilement les éléments de matrice de H_F en utilisant les résultats de 3.2.3. :

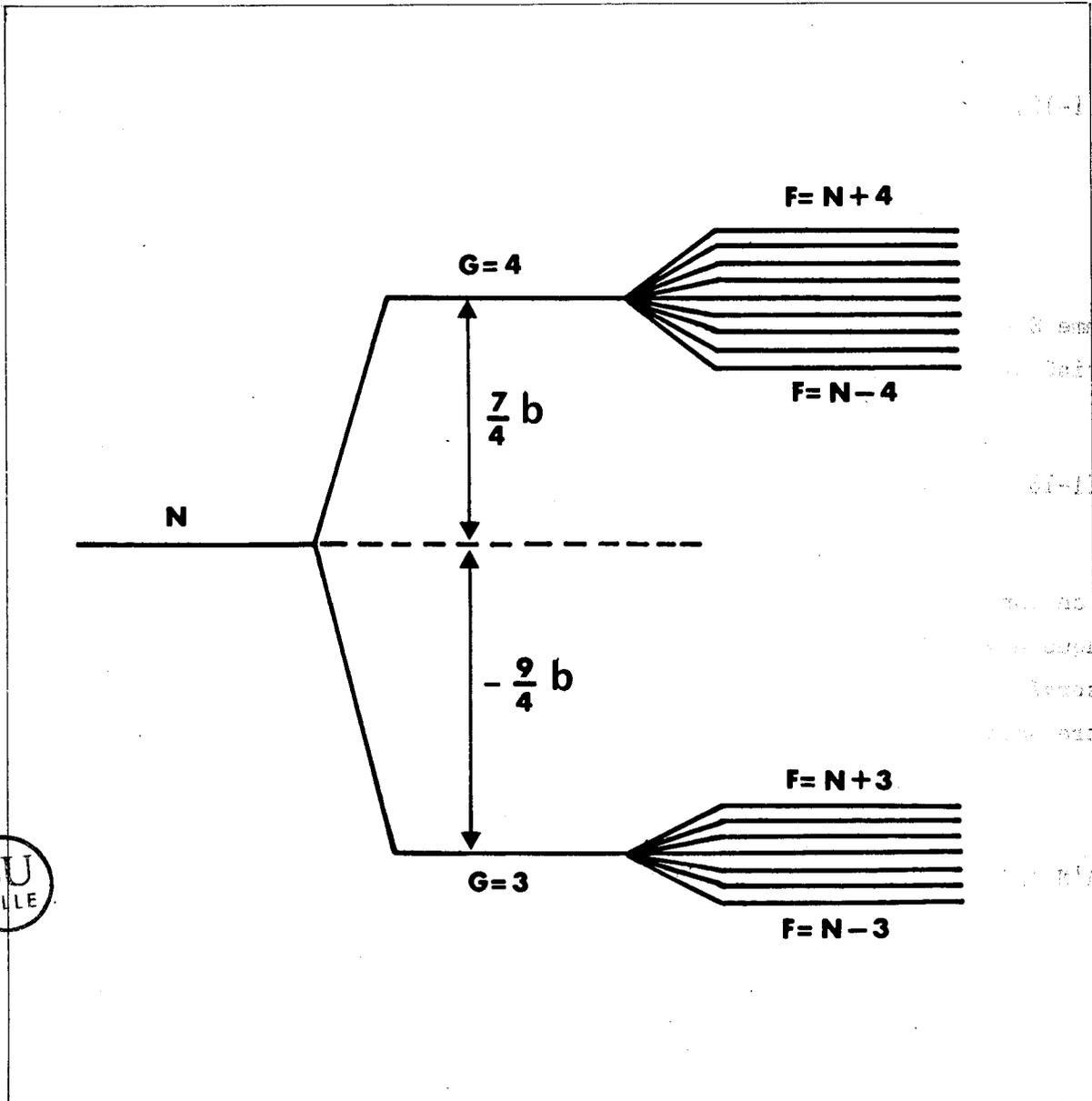
$$\begin{pmatrix} F & G' & N' \\ 0 & N & G \end{pmatrix} = (-1)^{F+G'+N'} [(2G'+1)(2N'+1)]^{-\frac{1}{2}},$$

$$\begin{pmatrix} I & I & 1 \\ S' & S & 1 \\ G & G & 0 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{I+S'+G+1}}{3^{\frac{1}{2}} (2G+1)^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} I & I & 1 \\ S & S' & G \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} I & I & 1 \\ S & S' & G \end{pmatrix} = (-1)^{I+S+G} \frac{2[I(I+1)+S(S+1)-G(G+1)]}{[2I(2I+1)(2I+2)2S(2S+1)(2S+2)]^{\frac{1}{2}}},$$

$$\begin{pmatrix} N & N & 0 \\ \Lambda & -\Lambda & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{N-\Lambda} (2N+1)^{-\frac{1}{2}},$$

Figure 3-6 : Structure hyperfine de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de LaO .



$$\langle I || T_{(I)}^{(1)} || I \rangle = [I(I+1)(2I+1)]^{\frac{1}{2}},$$

$$\langle S || T_{(S)}^{(1)} || S \rangle = [S(S+1)(2S+1)]^{\frac{1}{2}}.$$

On obtient alors les termes diagonaux :

$$\begin{aligned} \text{(III-15)} \quad & \langle \Lambda N (IS) G F M_F | H_{S.H.F.} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ & = \frac{1}{2} b [G(G+1) - S(S+1) - I(I+1)]. \end{aligned}$$

Comme $S = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{7}{2}$, on obtient donc un dédoublement de chaque niveau caractérisé par le nombre quantique N , respectivement pour $G = 3$ et $G = 4$ (figure 3-6).

$$\text{(III-16)} \quad w_{G=3} = -\frac{9}{4} b, \quad w_{G=4} = \frac{7}{4} b.$$

Si on considère maintenant les termes d'interaction de structure fine, chaque niveau G donne naissance à $2G+1$ sous-niveaux F et chaque transition observée vers le fondamental résulte de la superposition des transitions entre sous-niveaux F qui ne sont pas résolues par des moyens classiques.

On introduit le terme d'interaction spin-rotation sous la forme :

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | H_{S.R.} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ & = \gamma_{S.R.} \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | T_{(S)}^{(1)} T_{(N)}^{(1)} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ & = \gamma_{S.R.} (-1)^{N+G'+F} \delta_{FF'} \delta_{M'_F M_F} \begin{Bmatrix} F & G' & N' \\ 1 & N & G \end{Bmatrix} \langle G' || T_{(S)}^{(1)} || G \rangle \\ & \quad \times \langle N' || T^{(1)}(N) || N \rangle, \end{aligned}$$

avec $\langle N' || T^{(1)}(N) || N \rangle = [(2N+1)(N+1)N]^{\frac{1}{2}}$,

et $\langle (IS')G' || T^{(1)}(S) || (IS)G \rangle = (-1)^{S'+I+G+I} [(2G+1)(2G'+1)]^{\frac{1}{2}}$
 $\times \begin{Bmatrix} S' & G' & I \\ G & S & 1 \end{Bmatrix} \langle S' || T^{(1)}(S) || S \rangle$

On a donc finalement :

(III-17)

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda' N' (IS') G' F' M'_F | H_{S.R.} | \Lambda N (IS) G F M_F \rangle \\ &= \gamma_{S.R.} (-1)^{N+G'+F+S'+I+G+I} [(2G+1)(2G'+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{NN'} \delta_{FF'} \delta_{M'_F M_F} \begin{Bmatrix} F & G' & N' \\ 1 & N & G \end{Bmatrix} \\ & \times \begin{Bmatrix} S' & G' & I \\ G & S & 1 \end{Bmatrix} [N(N+1)(2N+1)]^{\frac{1}{2}} \langle S' || T^{(1)}(S) || S \rangle \end{aligned}$$

Ce qui donne pour $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{7}{2}$,

(III-18) $\langle G=3 | H_{S.R.} | G=3 \rangle = -\frac{1}{16} \gamma_{S.R.} [F(F+1) - N(N+1) - 12]$

(III-19) $\langle G=4 | H_{S.R.} | G=4 \rangle = \frac{1}{16} \gamma_{S.R.} [F(F+1) - N(N+1) - 20]$

(III-20) $\langle G'=3 | H_{S.R.} | G=4 \rangle = \langle G'=4 | H_{S.R.} | G=3 \rangle = \frac{1}{16} \gamma_{S.R.} [(F+N+5) \times (N-F+4)(F-N+4)(F+N-3)]^{\frac{1}{2}}$

Les autres contributions hyperfines, c'est-à-dire l'influence du terme d'interaction dipole-dipole et du terme quadripolaire, ainsi que l'influence éventuelle des états $^2\Pi$ se révèlent négligeables. On obtient

donc les niveaux d'énergie des composantes hyperfines de l'état $X^2\Sigma^+$ par diagonalisation de la matrice du Hamiltonien de Fermi et de spin-rotation des états $G=3$ et $G=4$.

Cette façon de procéder permet de rendre compte de la variation de la largeur des raies et de l'évolution de la position de leur centre de gravité, donc de la variation du dédoublement hyperfin en fonction de N .

R. Bacis et al (19) ont obtenu les valeurs suivantes des paramètres de structure hyperfine et de structure fine de l'état $^2\Sigma_{b\beta S}^+$ de LaO par des moyens de spectroscopie ordinaire.

$$b = 123.5 \pm 1.8 \text{ mK}$$

$$\gamma_{S.R.} = -2.57 \pm 0.25 \text{ mK}$$

Plus récemment, par des moyens de spectroscopie Sub-Doppler, Childs et al. (29) ont obtenu : $b = 110.36 \pm 0.09 \text{ mK}$; $\gamma_{S.R.} = -2.5526 \pm 0.0007 \text{ mK}$.

3.3 - Calculs de champ de ligand

En raison du grand nombre de données expérimentales connues sur la structure électronique du monoxyde de Lanthane, cette molécule constitue un cas particulièrement intéressant pour un calcul des niveaux d'énergie par la méthode du champ de ligand développée au chapitre II.

L'ion LaIII possède un seul électron célibataire et chaque configuration se réduit à un seul terme ($L_T = \ell$, $S_T = 0.5$) dont l'énergie moyenne est obtenue par la moyenne pondérée :

$$(III-21) \quad E(S_T, L_T) = \frac{1}{\sum_{J_T} (2J_T+1)} \sum_{J_T} (2J_T+1) E(S_T, L_T, J_T) .$$

Tableau III-III : Energies moyennes des configurations de plus basse energie
de LaIII.

Configuration	Etat	J	Energie (cm ⁻¹)	Energie moyenne (cm ⁻¹)
5p ⁶ (¹ S)5d	² D	$\frac{3}{2}$	0.00	961.94
		$\frac{5}{2}$	1 603.23	
5p ⁶ (¹ S)4f	² F ^o	$\frac{5}{2}$	7 195.14	8 052.44
		$\frac{7}{2}$	8 695.41	
5p ⁶ (¹ S)6s	² S	$\frac{1}{2}$	13 591.14	13 591.14
5p ⁶ (¹ S)6p	² P ^o	$\frac{1}{2}$	42 015.04	44 078.97
		$\frac{3}{2}$	45 110.94	
5p ⁶ (¹ S)7s	² S	$\frac{1}{2}$	82 347.28	82 347.28
5p ⁶ (¹ S)6d	² D	$\frac{3}{2}$	82 380.76	82 640.87
		$\frac{5}{2}$	82 814.27	
5p ⁶ (¹ S)5f	² F ^o	$\frac{5}{2}$	92 454.54	92 500.36
		$\frac{7}{2}$	92 534.73	
5p ⁶ (¹ S)7p	² D ^o	$\frac{1}{2}$	93 232.39	94 051.76
		$\frac{3}{2}$	94 461.44	



Tableau III-III (Suite)

Configuration	Etat	J	Energie (cm ⁻¹)	Energie moyenne (cm ⁻¹)
5p ⁶ (¹ S)8s	² S	$\frac{1}{2}$	110 209.57	110 209.57
5p ⁶ (¹ S)7d	² D	$\frac{3}{2}$	110 534.20	110 656.67
		$\frac{5}{2}$	110 738.31	



Tableau III-IV : Coefficients radiaux $B_O^k (n, l; n', l')$ de LaIII (en cm^{-1}) pour les quatre configurations de plus basse énergie.

n	l	n'	l'	k	B_O^k hydrogénoïde	B_O^k Slater	B_O^k Mac Lean
4	3	4	3	0	127 344	127 626	127 068
				2	13 246	13 284	12 726
				4	2 020	2 028	2 366
				6	424	426	664
4	3	5	2	1	-6 760	13 280	24 248
				3	-1 060	2 120	8 330
				5	-278	1 708	3 546
4	3	6	0	3	-216	2 486	3 194
4	3	6	1	2	-1 396	422	-2 700
				4	58	220	24
5	2	5	2	0	119 228	119 430	124 738
				2	76 136	77 342	59 956
				4	58 632	55 672	36 522
5	2	6	0	2	12 102	73 678	53 120
5	2	6	1	1	12 006	29 060	23 790
				3	9 404	18 992	22 754
6	0	6	0	0	70 018	110 220	108 914
6	0	6	1	1	-19 568	36 508	63 090
6	1	6	1	0	59 302	65 638	91 220
				2	16 510	21 838	46 232



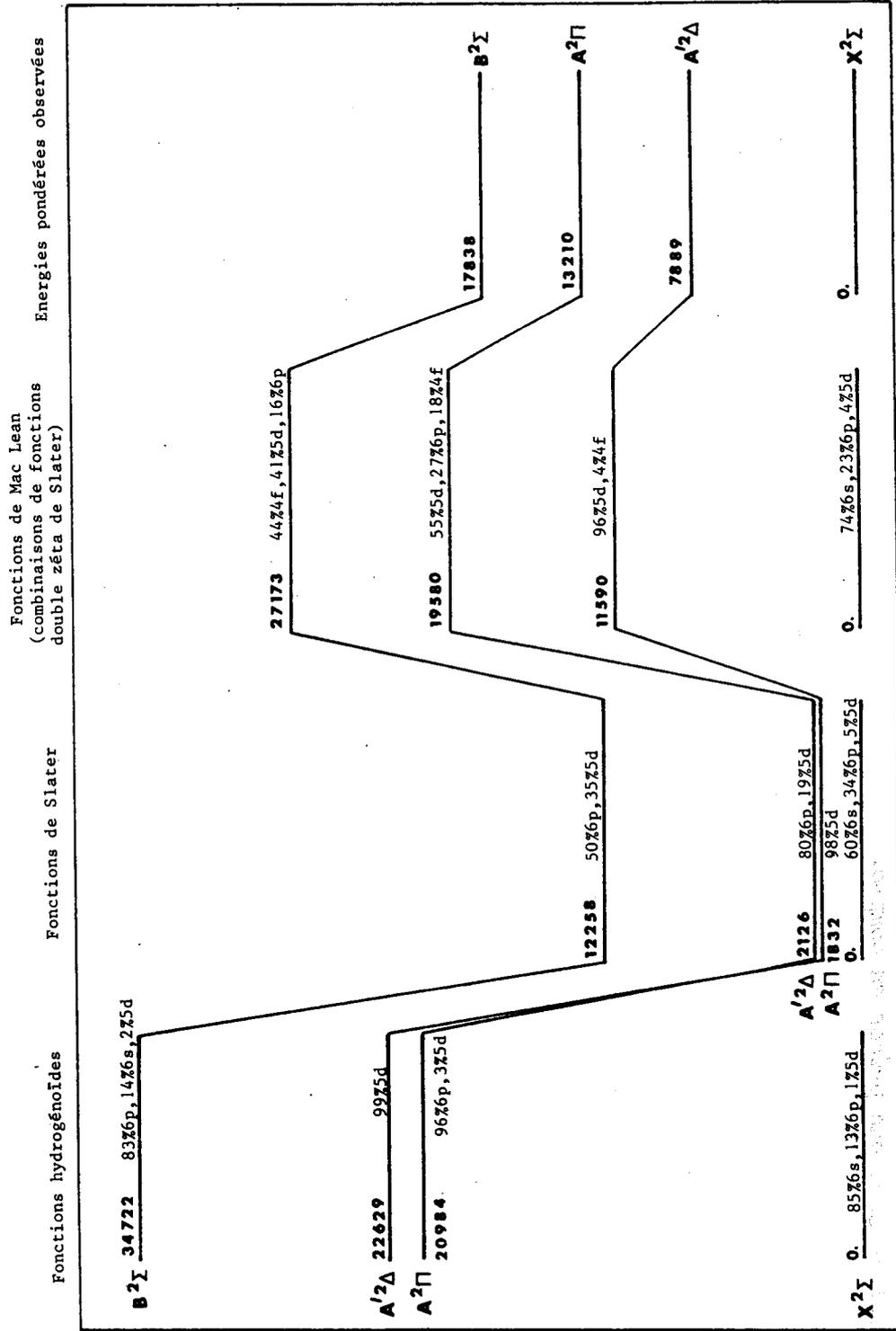
Ces énergies moyennes sont rassemblées dans le tableau III-III pour les configurations de plus basse énergie (i.e. pour des énergies comprises entre 0 et environ 10^5 cm^{-1}). Tous les niveaux moléculaires issus de ces configurations sont des doublets.

Le calcul des coefficients radiaux $B_0^k(n, \ell; n', \ell')$ a été effectué pour les trois types de fonctions radiales envisagées au chapitre II, à savoir les fonctions radiales hydrogénoïdes, les fonctions radiales de Slater simples et les combinaisons linéaires de fonctions de Slater (fonctions de Mac Lean).

Le tableau III-IV présente les résultats des calculs des coefficients radiaux $B_0^k(n, \ell; n', \ell')$ effectués à titre d'essai pour les quatre configurations de plus basse énergie de LaIII. Les coefficients sphériques $B_0^0(n, \ell; n, \ell)$, ainsi appelés parce qu'ils correspondent au tenseur $C^0 = 1$ qui respecte la symétrie sphérique initiale des orbitales atomiques, sont prédominants pour les diverses formes de fonctions radiales envisagées et la hiérarchie des valeurs $B_0^0(4f, 4f) > B_0^0(5d, 5d) > B_0^0(6s, 6s) > B_0^0(6p, 6p)$ se conserve, traduisant le fait que les orbitales autres que S les plus contractées sont les moins déformées par le potentiel de ligand. On voit également apparaître des coefficients très importants entre configurations différentes qui rendent compte de la déformation des orbitales atomiques par interaction électrostatique. Cette distorsion des orbitales a pour effet de diminuer (effet d'écran) ou de renforcer (anti effet d'écran) l'influence du potentiel de ligand. En général, dans les problèmes de champ de cristal ou de champ de ligand concernant les solutions d'ions de lanthanides, on tient compte de cet effet en introduisant par un calcul de perturbation des termes correctifs aux éléments de matrice diagonaux. Si le traitement de ce problème est très difficile dans le cas des symétries engendrées par plusieurs ligands il est simple dans le cas d'une molécule diatomique et on peut le traiter aisément de façon complète par diagonalisation directe de la matrice Hamiltonien de champ de ligand.

En tout cas on constate que c'est sur l'orbitale 4f que cet effet est le plus faible en bon accord avec les conclusions de R.E. Watson et al. (30). Par contre, les coefficients de couplage entre orbitales 6s et 6p d'une part et 5d et 6p d'autre part sont très importants.

Figure 3-7 : Energies calculées des quatre niveaux moléculaires les plus bas de LaO pour diverses formes des fonctions d'onde radiales, comparées aux valeurs pondérées observées.



Les énergies calculées des quatre niveaux moléculaires les plus bas de LaO pour diverses formes des fonctions d'onde radiales, comparées aux valeurs pondérées observées.

Tableau III-V : Carte des paramètres des fonctions de Slater utilisés dans le calcul de champ de ligand des niveaux d'énergie de LaO avec dix configurations de LaIII. Les fonctions de Slater de poids inférieur à 0.05 ne sont pas prises en compte.

n'	1	2	3	4	5	6	7	8
6s	α	0.06	-0.11	0.13	-0.25	0.53	0.54	
	ζ	25.03	13.32	7.83	4.03	1.97	1.40	
7s	α				-0.05	0.12	0.12	-0.43 -0.69
	ζ				4.03	1.97	1.40	0.86 0.53
8s	α						-0.09 -0.15	0.33 0.82
	ζ						0.86 0.53	0.36 0.20
6p	α		-0.05 -0.11	0.14 0.14	-0.31 -0.23	0.47 0.71		
	ζ		12.96 10.92	9.26 6.16	3.66 2.28	1.70 1.13		
7p	α			0.05 0.05	-0.11 -0.08	0.17 0.26	-0.65 -0.55	
	ζ			9.26 6.16	3.66 2.28	1.70 1.13	0.74 0.43	
5d	α		0.10	-0.16 -0.16	0.48 0.66			
	ζ		12.76	7.98 5.20	3.23 1.86			
6d	α			-0.06 -0.06	0.18 0.25	-0.41 -0.76		
	ζ			7.98 5.20	3.23 1.86	1.40 0.82		
7d	α				0.08 0.11	-0.18 -0.33	0.61 0.68	
	ζ				3.23 1.86	1.40 0.61	0.61 0.31	
4f	α			0.41 0.73				
	ζ			8.17 3.58				
5f	α			0.12 0.21	-0.25 -0.90			
	ζ			8.17 3.58	2.91 1.34			



Tableau III-VI : Coefficients radiaux $B_o^k (n, \ell; n', \ell')$ de LaIII (en cm^{-1})
pour les dix configurations de plus basse énergie.

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
4	3	4	3	0	63 534.00
				2	6 363.00
				4	1 183.00
				6	332.00
4	3	5	3	0	-131.00
				2	-3 184.00
				4	-1 708.00
				6	-1 005.00
4	3	5	2	1	12 124.00
				3	4 165.00
				5	1 773.00
4	3	6	2	1	2 967.00
				3	810.00
				5	208.00
4	3	7	2	1	2 008.00
				3	428.00
				5	109.00
4	3	6	1	2	-1 350.00
				4	12.00
4	3	7	1	2	-475.00
				4	-6.00
4	3	6	0	3	1 597.00
4	3	7	0	3	317.00
4	3	8	0	3	-10.00
5	3	5	3	0	54 882.00
				2	34 109.00
				4	24 193.00
				6	18 442.00
5	3	5	2	1	-35 423.00
				3	-22 992.00
				5	-16 627.00



Tableau III-VI (Suite)

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
5	3	6	2	1	13 170.00
				3	8 078.00
				5	5 571.00
5	3	7	2	1	3 954.00
				3	2 696.00
				5	1 968.00
5	3	6	1	2	-23 144.00
				4	-16 679.00
5	3	7	1	2	-6 048.00
				4	-4 870.00
5	3	6	0	3	-29 371.00
5	3	7	0	3	-3 932.00
5	3	8	0	3	549.00
5	2	5	2	0	62 369.00
				2	29 978.00
				4	18 261.00
5	2	6	2	0	3 190.00
				2	-2 052.00
				4	-2 652.00
5	2	7	2	0	2 320.00
				2	-353.00
				4	-839.00
5	2	6	1	1	11 895.00
				3	11 377.00
5	2	7	1	1	3 160.00
				3	3 455.00
5	2	6	0	2	26 560.00
5	2	7	0	2	4 380.00
5	2	8	0	2	-337.00
6	2	6	2	0	34 862.00
				2	11 536.00
				4	5 046.00
6	2	7	2	0	4 519.00
				2	3 004.00
				4	1 629.00



Tableau III-VI (Suite)

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
6	2	6	1	1	-21 246.00
				3	-10 085.00
6	2	7	1	1	-126.00
				3	-1 685.00
6	2	6	0	2	-11 625.00
6	2	7	0	2	1 988.00
6	2	8	0	2	897.00
7	2	7	2	0	14 236.00
				2	1 712.00
				4	629.00
7	2	6	1	1	-6 322.00
				3	-3 389.00
7	2	7	1	1	-4 113.00
				3	-1 013.00
7	2	6	0	2	-3 844.00
7	2	7	0	2	-669.00
7	2	8	0	2	197.00
6	1	6	1	0	45 610.00
				2	23 116.00
6	1	7	1	0	5 886.00
				2	5 089.00
6	1	6	0	1	31 545.00
6	1	7	0	1	-460.00
6	1	8	0	1	-1 506.00
7	1	7	1	0	19 275.00
				2	3 167.00
7	1	6	0	1	7 712.00
7	1	7	0	1	6 156.00
7	1	8	0	1	247.00
6	0	6	0	0	54 457.00



Tableau III-VI (Suite)

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
6	0	7	0	0	3 693.00
6	0	8	0	0	-1 725.00
7	0	7	0	0	20 282.00
7	0	8	0	0	1 417.00
8	0	8	0	0	6 566.00



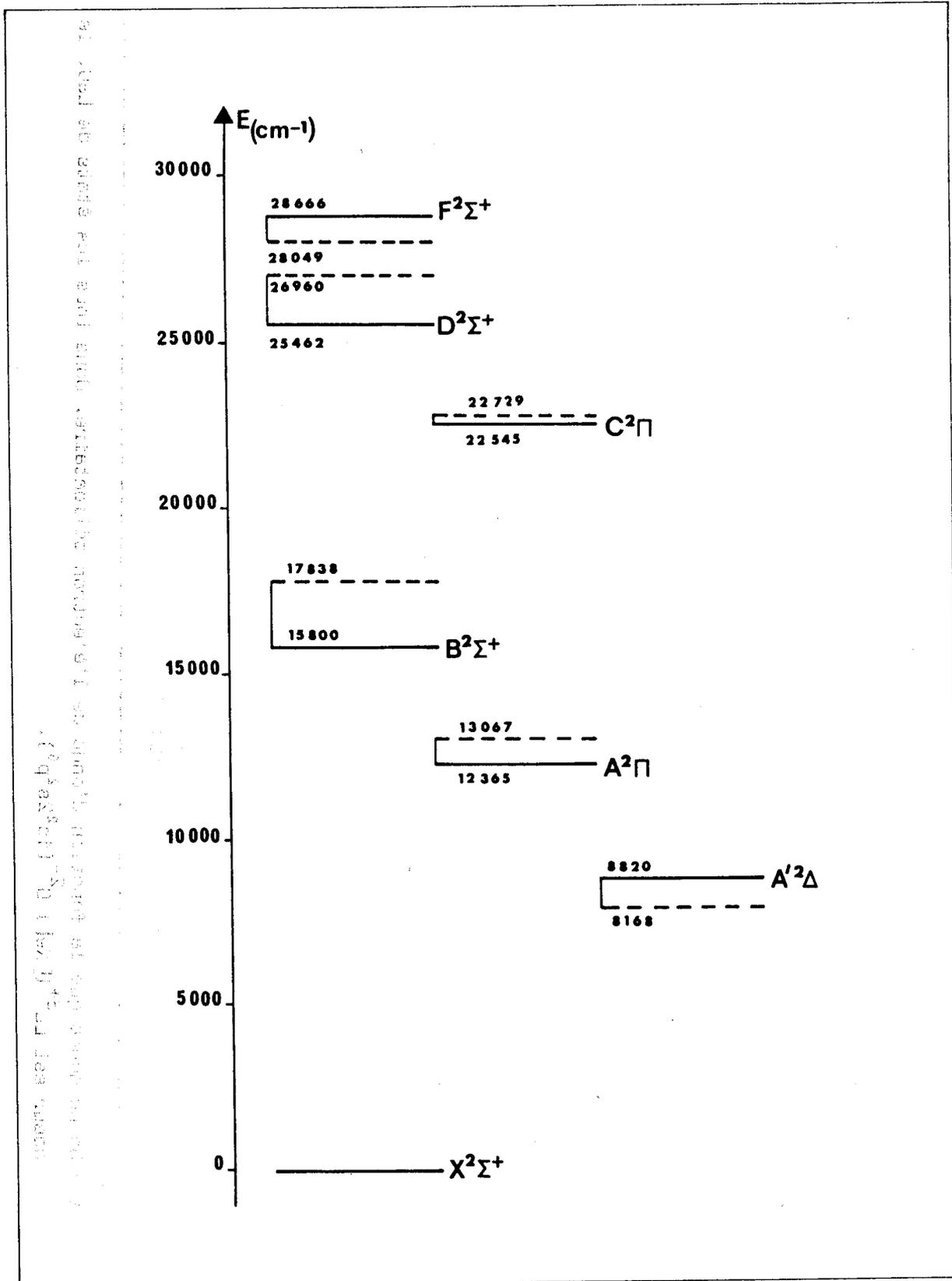
Tableau III-VII : Niveaux d'énergie de LaO calculés en utilisant les dix configurations de plus basse énergie de LaIII.

Etat	Energie calculée (cm ⁻¹)	Composition ^a	Energie observée (cm ⁻¹)
$^2\Sigma$	197 841	61%5f, 16%5d, 12%6p, 6%6s, 4%6d	
	90 658	40%6d, 24%6p, 11%5f, 8%5d, 8%7d	
	63 234	18%5f, 14%5d, 14%6d, 14%6p, 14%6s	
	46 552	36%4f, 25%7p, 18%6d, 11%7d, 6%7s	
	41 915	61%7d, 32%4f, 3%6p, 1%6s, 1%7p	
	33 493	22%7p, 19%8s, 18%7s, 14%7d, 11%6d	
$F^2\Sigma$	28 666	50%8s, 26%7p, 8%7s, 4%5d, 3%4f	28 049
$D^2\Sigma$	25 462	56%7s, 28%8s, 6%7p, 4%6p, 3%6s	26 960
$B^2\Sigma$	15 803	49%5d, 14%6p, 11%6d, 9%4f, 7%5f	17 837.8
$X^2\Sigma$	0	64%6s, 25%6p, 5%7s, 4%5d, 8%8s	0
$^2\Pi$	130 123	86%5f, 9%5d, 3%6d, 2%6p	
	71 348	61%6d, 15%7d, 9%6p, 8%5d, 6%4f	
	45 713	64%4f, 10%6p, 10%7p, 8%5d, 5%5f	
	42 521	40%7p, 30%7d, 22%6d, 6%4f, 2%6p	
	39 136	52%7d, 22%7p, 13%6p, 12%4f, 1%6d	
$C^2\Pi$	22 545	41%6p, 25%7p, 20%5d, 6%4f, 3%6d	22 766.0
$A^2\Pi$	12 365	55%5d, 23%6p, 8%6d, 6%4f, 5%5f	13 210.3
$^2\Delta$	103 801	96%5f, 3%5d, 1%5d	
	58 518	66%6d, 24%7d, 6%5d, 4%4f	
	40 560	90%4f, 6%6d, 2%5d	
	39 026	74%7d, 25%6d	
$A'^2\Delta$	8 820	88%5d, 4%4f, 4%5f, 3%6d, 1%7d	7 888.6
$^2\Phi$	88 882	100%5f	
	36 379	100%4f	

a - On ne donne que la fonction d'onde de l'électron célibataire. Dans tous les états de LaO, le coeur est La³⁺ ([Xe]) O²⁻ (1s²2s²p⁶).



Figure 3-8 : Niveaux d'énergie calculés (—) et observés (---) de LaO.



On constate également que si les trois types de fonctions radiales donnent des résultats comparables pour l'orbitale 4f, des désaccords importants apparaissent en ce qui concerne les autres orbitales, désaccords d'autant plus marqués que les orbitales comportent un grand nombre de noeuds.

Le résultat des calculs des quatre niveaux d'énergie les plus bas de LaO effectués à l'aide des diverses formes de fonctions d'onde radiales envisagées précédemment est présenté dans la figure 3-7. Les trois calculs conduisent à un état $^2\Sigma$ fondamental mais les valeurs obtenues sont assez éloignées de la réalité expérimentale et l'ordre des états n'est même pas respecté dans le cas des fonctions de Slater simples (niveau $A^2\Pi$ sous le niveau $A'^2\Delta$). Le meilleur rendu du diagramme d'énergie est obtenu à l'aide des combinaisons de fonctions double Zêta de Slater en utilisant les valeurs fournies par Mac Lean selon la méthode exposée au chapitre II.

En raison de ce résultat encourageant obtenu à partir des fonctions de Mac Lean nous avons effectué un calcul plus précis en complétant les quatre orbitales initiales par les six orbitales de Rydberg 5f, 6d, 7d, 7p, 7s et 8s. Les paramètres de Slater des fonctions radiales des orbitales 5f et 6d ont été obtenus à l'aide des règles empiriques du paragraphe 2.5. On a supposé que le passage des paramètres de 7s à 8s est identique à celui de 6s à 7s. De la même façon on a identifié le passage de 7s à 7p au passage de 6s à 6p et le passage de 7s à 7d au passage de 6s à 6d. Les fonctions radiales de Mac Lean des orbitales de Rydberg ont été orthogonalisées aux fonctions $R_{n\ell}^{CS}$ selon :

$$(II-20) \quad R_{n+1,\ell}^{CS} = A R_{n\ell}^{CS} + B R_{n+1,\ell}^S$$

et renormalisées.

Les paramètres utilisés sont présentés sous forme de carte dans le tableau III-V et les coefficients radiaux obtenus apparaissent dans le tableau III-VI. Les niveaux d'énergie calculés sont répertoriés dans le tableau III-VII. L'ensemble de la structure électronique de LaO est reconstitué d'une façon tout à fait exceptionnelle et on peut identifier sans ambiguïté les divers niveaux observés, y compris les deux états $D^2\Sigma$ et $F^2\Sigma$ responsables du spectre ultra-violet (figure 3-8).

3.4 - Prévisions tirées du calcul de champ de ligand

Les valeurs des énergies calculées et la composition des états moléculaires doivent permettre en principe de calculer les paramètres des doublets moléculaires prévus. On doit donc être capable d'évaluer les écarts d'énergie des composantes des doublets induits par l'interaction spin-orbite pour les états de Λ différent de zéro, les paramètres d'interaction ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ et les paramètres de structure hyperfine.

3.4.1. - Interaction spin-orbite

D'après Condon et Shortley (31) le Hamiltonien mono-électronique d'interaction spin-orbite d'un atome s'écrit :

$$(III-22) \quad H_{SO} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{S} \quad \text{avec}$$

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad \text{où } m_e \text{ est la masse de l'électron au repos et}$$

$U(r)$ le potentiel de champ central.

Les éléments de matrice de H_{SO} sont diagonaux en J et sont habituellement exprimés dans la base $|nlJm\rangle$. Comme la théorie du champ de ligand fait intervenir les projections de \mathbf{l} sur l'axe de la molécule, il est plus pratique dans ce cas d'utiliser la base $|nlm_S m_l\rangle$. On aura alors :

$$\begin{aligned} \langle nlm_S m_l | H_{SO} | n'l'm'_S m'_l \rangle &= \delta(l, l') \delta(m, m') \langle nl | \xi(r) | n'l' \rangle \\ &\times \langle nlm_S m_l | \mathbf{lS} | n'l'm'_S m'_l \rangle \end{aligned}$$

$$\text{avec } m = m_l + m_S \text{ et } m' = m'_l + m'_S$$

Les termes de m_l distincts vont être très largement séparés par l'effet du ligand, de telle sorte que les termes hors diagonale

$m'_\ell = m_\ell \pm 1$ auront une influence négligeable. On peut donc restreindre le problème aux termes diagonaux émanant de $l_z S_z$. On aura donc :

$$\begin{aligned} \text{(III-23)} \quad \langle n\ell m_S m_\ell | l_z S_z | n'\ell m_S m_\ell \rangle &= m_S m_\ell \langle n\ell | \xi(r) | n'\ell \rangle \\ &= m_S m_\ell \xi_{n,n',\ell} \end{aligned}$$

La théorie du champ de ligand permet d'exprimer les fonctions d'onde moléculaires en fonction des fonctions d'onde atomiques de l'ion libre Ln^{2+} sous la forme :

$$\text{(III-24)} \quad |\text{mol}\rangle = \sum_i C_i |\text{ion}_i\rangle$$

où $|\text{mol}\rangle$ désigne l'état moléculaire issu des états ioniques $|\text{ion}_i\rangle$.

Dans ces conditions, l'écart spin-orbite entre les composants d'un doublet s'exprime par la relation :

$$\text{(III-25)} \quad (\Delta E)_{SO}^{\text{mol}} = m_\ell \left[\sum_i C_i^2 \zeta_{n_i, \ell_i} + \sum_{J \neq k} C_J C_K \zeta_{n_J n_k, \ell_J} \right]$$

le deuxième terme de cette égalité est uniquement dû aux orbitales de Rydberg.

Chacun des termes $\zeta_{n\ell} = \langle n\ell | \xi | n\ell \rangle$ peut être évalué à partir de l'écart expérimental $(\Delta E)_{SO}^{\text{at}}$ de l'ion libre par application de la règle de Landé :

$$(\Delta E)_{SO}^{\text{at}} = \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \zeta_{n\ell}$$

en raison de l'influence négligeable des configurations distinctes très largement séparées en énergie.

Par contre les termes $\zeta_{n,n',\ell}$ ne sont pas accessibles à partir des données expérimentales. Pour exprimer ces coefficients on peut supposer, comme c'est la pratique habituelle, que le champ central auto-cohérent

Tableau III-VIII : Valeurs calculées des coefficients ζ_{nl} pour les principales configurations de La^{++} (en cm^{-1}) à partir de la relation (III-27).

Configuration	Fonctions hydrogénoïdes		Fonctions de Slater		Fonctions de Mac Lean	Valeur expérimentale ^a	
	Z^*	ζ_{nl}	Z^*	ζ_{nl}	ζ_{nl}		ζ_{nl}
5d	10.5	38	7.5	0.41	44		641
6d	3	0.15	3	0.003	1.52		173
7d	3	0.09	3	0.001	0.18		82
6p	6.3	14	3.6	0.01	28		2 064
7p	3	0.46	3	0.001	1.63		819
4f	17.1	185	17.1	64.8	413		429
5f	6	1.44	6	0.17	11.17		23

a - W.C. MARTIN, R. ZALUBAS, and L. HAGAN, "Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements", N.S.R.D.S. (1978).



dérive d'un potentiel coulombien de la forme $Z^* \frac{e}{r}$ où Z^* est la charge effective ressentie par l'électron considéré. Le problème de la détermination des $\zeta_{n,n',\ell}$ se réduit donc en principe au calcul de la valeur moyenne $\langle r^{-3} \rangle$ en utilisant une forme de fonction d'onde en accord avec la forme du champ auto-cohérent.

Pour tester la validité de cette méthode on a calculé les coefficients $\zeta_{n\ell}$ pour des fonctions d'onde hydrogénoïde et des fonctions d'onde de Slater simples. Ces formes de fonctions d'onde et les formes associées des champs auto-cohérents conduisent aux expressions :

$$(III-26) \quad \zeta_{n\ell} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 C^2 a_0^3} \frac{Z^{*4}}{n^3 \ell(2\ell+1)(\ell+1)}$$

ou

$$\zeta_{n\ell} = \frac{Z^{*4}}{n^3 \ell(2\ell+1)(\ell+1)} \quad 11.64 \text{ cm}^{-1} \quad (31)$$

où a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr, pour les fonctions d'onde hydrogénoïdes, et

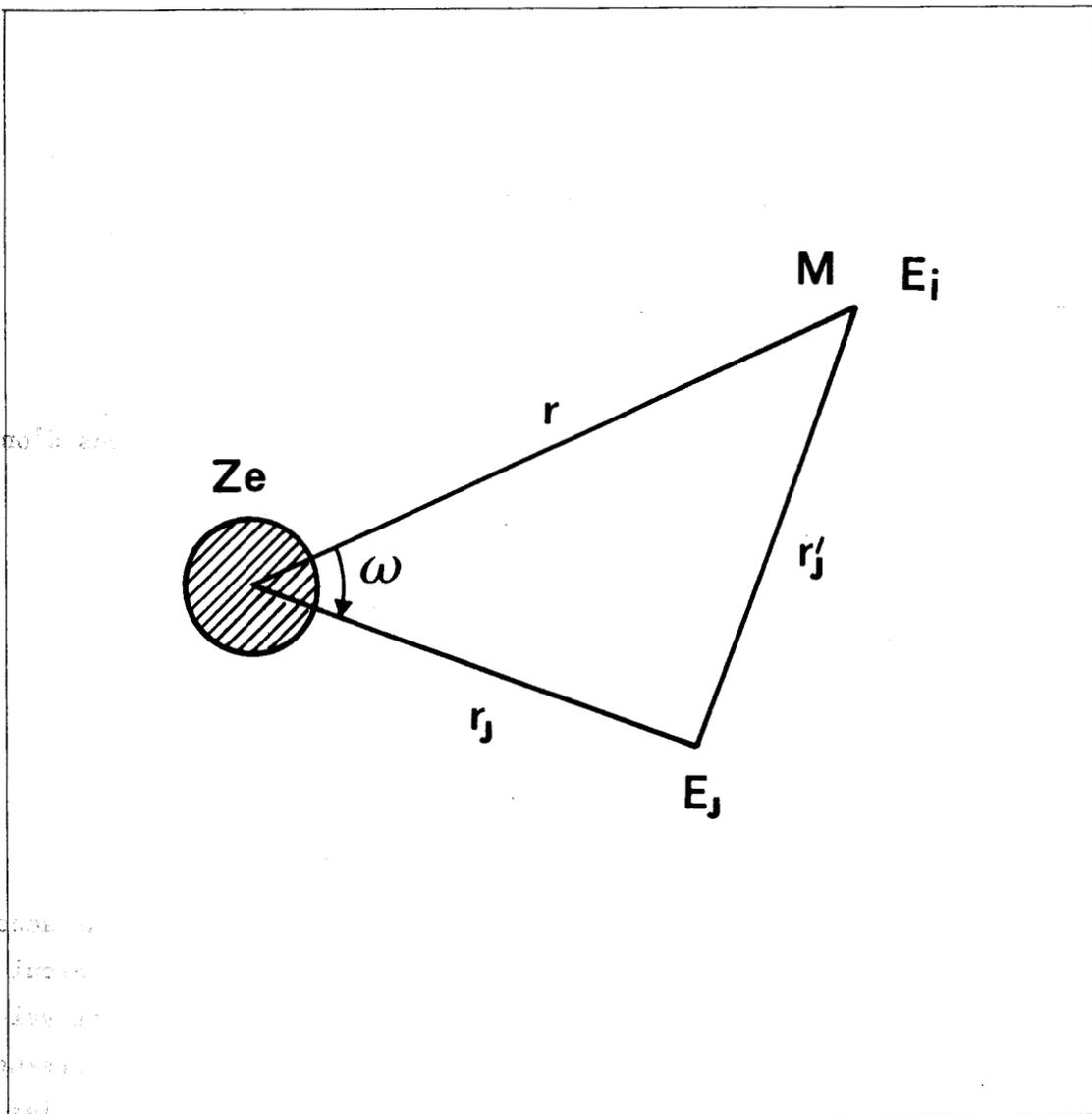
$$(III-27) \quad \zeta_{n\ell} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 C^2 a_0^3} \frac{Z^{*4}}{n^4 (n-1)(2n-1)}$$

ou

$$\zeta_{n\ell} = \frac{Z^{*4}}{n^4 (n-1)(2n-1)} \quad 2.91 \text{ cm}^{-1} \quad (32) .$$

Les résultats rassemblés dans le tableau III-VIII sont en désaccord flagrant avec les valeurs expérimentales des coefficients $\zeta_{n\ell}$. Le calcul effectué à partir des fonctions d'onde de Mc Lean par évaluation des valeurs moyennes de r^{-3} donne un résultat correct pour l'orbitale la plus interne 4f. L'ordre de grandeur de $\zeta_{n\ell}$ est encore respecté pour l'orbitale 5f et les résultats s'écartent très rapidement des valeurs expérimentales à partir de l'orbitale 5d qui est encore demi-interne.

Figure 3-9 : Coordonnées cylindriques des électrons $E_{j \neq i}$.



On est donc amené à reformuler le problème afin de déterminer les causes de ces divergences.

Soit E_i le seul électron célibataire d'un atome tel que La^{2+} . Si Ze est la charge électrique du noyau, cet électron est soumis au potentiel électrique $V(r)$ tel que :

$$(III-28) \quad V(r) = \frac{Ze}{r} - \sum_{J \neq i} \iiint \psi_J^2(r_J, \varphi_J, \omega_J) \frac{1}{r_J} r_J^2 \sin \omega \, dr_J \, d\varphi \, d\omega,$$

où r est la distance de E_i au noyau, r_J' la distance séparant les électrons E_i et E_J , φ l'angle azimutal autour de l'axe défini par r et ω la colatitude de E_J par rapport au même axe (figure 3-9).

Le potentiel $V(r)$ est égal à la somme du potentiel dû au noyau et du potentiel dû aux électrons autres que l'électron E_i et appartenant à des couches complètes. L'énergie potentielle correspondante de l'électron E_i est donc :

$$U'(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \sum_{J \neq i} \iiint \psi_J^2(r_J, \varphi_J, \omega_J) \frac{1}{|r-r_J'|} r_J^2 \sin \omega_J \, dr_J \, d\varphi_J \, d\omega_J,$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$U'(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \sum_{J \neq i} \sum_{k=0}^{\infty} \iiint Y_{\ell_J, m\ell_J}^2 R_{n_J, \ell_J}^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} P_k(\cos \omega) \times r_J^2 \sin \omega_J \, dr_J \, d\varphi_J \, d\omega_J.$$

On peut donc écrire :

$$(III-29) \quad U'(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \sum_{J \neq i} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{\ell_J, m\ell_J}^2 Y_{k0} \times \sin \omega_J \, d\varphi_J \, d\omega_J \int_0^{\infty} R_{n_J, \ell_J}^2 r_J^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} \, dr_J.$$

Le deuxième terme de $U'(r)$ contient un facteur qui dépend de m_{ℓ} , en effet :

$$(III-30) \quad a^k(\ell m_\ell, \ell_J m_{\ell_J}) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell_J m_{\ell_J}}^2 Y_{k0} \sin \omega_J d\varphi_J d\omega_J$$

$$= (2\ell_J+1) \begin{pmatrix} \ell_J & k & \ell_J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_J & k & \ell_J \\ m_{\ell_J} & 0 & -m_{\ell_J} \end{pmatrix},$$

et l'inégalité triangulaire impose que $0 \leq k \leq 2\ell_J$ et que k soit pair. Le nombre de termes de la sommation en k est donc limité. Cette dépendance de $U(r)$ en m_ℓ provient de ce que le potentiel obtenu ne possède plus la symétrie sphérique. On surmonte cette difficulté en considérant le potentiel moyen $U(r)$ dû aux électrons J en effectuant la moyenne des effets par rapport à toutes les directions de l'espace. L'électron i possède donc l'énergie potentielle effective :

$$(III-31) \quad U(r) = -\frac{Z^2 e}{r} + e^2 \sum_{J \neq i} \sum_k \langle a^k(\ell m_\ell, \ell_J m_{\ell_J}) \rangle \int_0^\infty R_{n_J \ell_J}^2 \times r_J^2 \frac{r^k}{r^{k+1}} dr_J$$

où $\langle a^k(\ell m_\ell, \ell_J m_{\ell_J}) \rangle$ représente la valeur moyenne par rapport aux m_ℓ des $a^k(\ell m_\ell, \ell_J m_{\ell_J})$. Or pour chaque valeur de $\ell_J m_{\ell_J}$ les coefficients a^k sont tels que leur valeur moyenne par rapport à m_ℓ s'annule pour $k \neq 0$ et est égale à l'unité pour $k=0$ ((31) p. 356). $U(r)$ se réduit donc à :

$$(III-32) \quad U(r) = -\frac{Z^2 e}{r} + e^2 \sum_{J \neq i} \left[\frac{1}{r} \int_0^r R_{n_J \ell_J}^2 r_J^2 dr_J + \int_r^\infty R_{n_J \ell_J}^2 \frac{r_J^2}{r_J} dr_J \right].$$

Dans ces conditions $\frac{dU(r)}{dr} = \frac{Z^2 e}{r^2} - \frac{e^2}{r^2} \sum_{J \neq i} \int_0^r R_{n_J \ell_J}^2 r_J^2 dr_J$

$$\text{et } \zeta_{nn', \ell} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m_e^2 C^2} \left\{ Z \langle r^{-3} \rangle - \sum_{J \neq i} R_{n \ell} R_{n' \ell} \left[\int_0^r R_{n_J \ell_J}^2 r_J^2 dr_J \right] dr \right\}.$$

Si on adopte pour les fonctions d'onde radiales des fonctions de Slater, l'intégrale qui intervient dans l'expression de $\zeta_{nn',\ell}$ est du type :

$$(III-33) F_k(a,b) = \int_0^\infty e^{-t} t^{a-1} \left[\int_0^{kt} e^{-t'} t'^{b-1} dt' \right] dt .$$

En effectuant les changements de variables successifs $t = \alpha^2$, $t' = \beta^2$, $\alpha = \rho \cos U$, $\beta = \rho \sin U$ et $\cos^2 U = z$, on montre que F_k peut s'écrire :

$$(III-34) F_k(a,b) = K(a,b) \Gamma(a+b) \int_x^1 z^{a-1} (1-z)^{b-1} dz$$

$$= K(a,b) \Gamma(a) \Gamma(b) \left[1 - I_x(a,b) \right]$$

$$= K(a,b) \Gamma(a) \Gamma(b) I_{1-x}(b,a) ,$$

avec $x = \cos^2 \left[\text{Arctg} \sqrt{k} \right]$ et $I_x(a,b) = \frac{B_x(a,b)}{B(a,b)}$

où $B(a,b)$ et $B_x(a,b)$ sont les fonctions Bêta et Bêta incomplète de Bessel. Les coefficients k et $K(a,b)$ sont liés aux coefficients Zêta de Slater par les relations :

$$(III-35) k = \frac{2\zeta_{nJ} \ell_J}{\zeta_{n\ell} + \zeta_{n'\ell}}$$

et

$$K(a,b) = \frac{1}{\frac{1}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{[(2n')!]^{\frac{1}{2}} (2n_J)!}]} \\ \times \frac{\binom{2n+1}{2\zeta_{-n\ell}} \binom{2n'+1}{2\zeta_{-n'\ell}} \binom{2n_J+1}{2\zeta_{-nJ\ell_J}}}{(\zeta_{-n\ell} + \zeta_{-n'\ell})^a (2\zeta_{-nJ} \ell_J)^b}$$

(partout où une confusion est rendue possible entre les coefficients Zêta de Slater et les constantes spin-orbite, on soulignera les coefficients Zêta de Slater plutôt que de changer une notation universellement adoptée).
Finalement on obtient :

(III-36)

$$\zeta_{nn'\ell} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m_e^2 C^2} \left\{ Z < r^{-3} > - \sum_{J \neq i} K(n+n'-2, 2n_J+1) \Gamma(n+n'-2) \Gamma(2n_J+1) \right. \\ \left. \times I_{1-x}(2n_J+1, n+n'-2) \right\}$$

$$\zeta_{nn'\ell} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m_e^2 C^2} \left\{ Z < r^{-3} > - \left[\sum_{J \neq i} I_{1-x}(2n_J+1, n+n'-2) \right] < r^{-3} > \right\}$$

Le terme $\sum_{J \neq i} I_{1-x}(2n_J+1, n+n'-2)$ représente la somme des contributions à la constante d'écran S des électrons appartenant aux couches complètes. Chacun des coefficients I_{1-x} est toujours inférieur ou égal à 1.

Cette constante d'écran ne coïncide pas avec la constante d'écran introduite par Hartree (34) et utilisée comme paramètre par Slater. Cette constante d'écran est destinée à donner naissance à une charge effective qui, placée au centre de l'atome, produirait un potentiel électrostatique en $\frac{1}{r}$ identique, pour la valeur r du rayon, à celui produit par le noyau et

le cortège électronique. Ce procédé néglige l'intégrale de l'expression (III-31). La valeur effective de la charge qui intervient dans le calcul du coefficient $\zeta_{nn'\ell}$ peut alors être sensiblement différente de la charge effective nécessaire au calcul des niveaux d'énergie. On peut avoir une idée de l'ordre de grandeur de l'écart entre ces deux constantes d'écran en calculant les valeurs des charges effectives à introduire dans la formule (III-27) pour retrouver les valeurs expérimentales des coefficients $\zeta_{n\ell}$. Si ces valeurs sont raisonnables pour les orbitales 4f et 5f (29.8 et 20.5 respectivement), elles deviennent rapidement aberrantes pour les orbitales externes. Il existe donc un phénomène supplémentaire dont nous n'avons pas tenu compte dans le modèle.

Nous avons négligé en fait la variation de Z^* par rapport à r . Si maintenant nous considérons Z^* comme une fonction de r , nous avons :

$$\frac{dU}{dr} = \frac{Z^* e^2}{r^2} + \frac{e^2}{r} \frac{dS}{dr} \quad \text{et}$$

$$(III-37) \quad \zeta_{nn'\ell} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m_e^2 C^2} \left\{ Z^* \langle r^{-3} \rangle + \int_0^\infty R_{n\ell} \left(\frac{1}{r} \frac{dS}{dr} \right) R_{n'\ell} r^2 dr \right\}$$

Cette formulation nécessite de connaître $\frac{dS}{dr}$. Si on adopte le point de vue statistique de Fermi, on peut obtenir pour $\frac{dS}{dr}$ des formes analytiques qui dépendent de la valeur de r . Thomas (35) a montré que l'on peut adopter l'expression :

$$(III-38) \quad \frac{dS}{dr} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} r^{\frac{1}{2}} s^{\frac{3}{2}} .$$

On a alors :

Tableau III-IX : Valeurs du coefficient spin-orbite ζ_{nl} calculées à partir de la formule III-39 pour les orbitales les plus externes de $^{44}\text{La}^{++}$.

Configuration	$\langle r^{-3} \rangle^*$ [(u.a.) ⁻³]	$\langle r^{-2} \rangle^*$ [(u.a.) ⁻²]	ζ_{nl} (cm ⁻¹) calculé	ζ_{nl} (cm ⁻¹) expérimental
6p	1.357	0.272	2 452	2 064
6d	0.0871	0.0667	663	173
7p	0.093	0.0433	362	819
7d	0.00459	0.0102	118	82

* Les valeurs moyennes $\langle r^{-3} \rangle$ et $\langle r^{-2} \rangle$ ont été calculées à l'aide de fonctions radiales de Mac Lean.



(III-39)

$$\zeta_{nn'\ell} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \left\{ Z^{\star} \langle r^{-3} \rangle + \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} S^{\frac{3}{2}} Z^{\star \frac{1}{2}} \left(\frac{n+n'}{nn'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(n+n'+\frac{1}{2})}{(n+n'-2)!} \langle r^{-2} \rangle_{nn'} \right\}$$

Le tableau III-IX présente les valeurs calculées de $\zeta_{n\ell}$ par cette formule pour les électrons 6p, 6d, 7p et 7d. Comme on a utilisé les valeurs de S et Z^{\star} fournies par les règles de Burns, on peut être satisfait par le résultat qui restaure complètement l'ordre de grandeur du coefficient $\zeta_{n\ell}$.

Ces quelques considérations permettent d'infirmes les conclusions de Wybourne relatives à l'interaction spin-orbite dans la série des lanthanides. Selon lui "pour un électron externe la charge nucléaire effective tend vers $(Z-N+1)$, où Z est le nombre atomique et N le nombre d'électrons dans l'atome ou l'ion ; par conséquent, l'interaction spin-orbite est extrêmement faible". Il prévoit ainsi une constante spin-orbite inférieure à 0.1 cm^{-1} pour les électrons 5f et 5g des lanthanides ((36) p. 64).

Les deux effets étudiés plus haut, à savoir l'effet dû à l'utilisation d'un paramètre d'écran inadapté et l'effet provoqué par la variation de ce paramètre avec r, existent évidemment simultanément mais le premier se fait surtout sentir pour des orbitales internes alors que le second devient prépondérant pour les orbitales externes.

On adopte donc les règles suivantes pour évaluer les coefficients $\zeta_{nn'\ell}$:

(i) lorsque le coefficient est relatif à des couches internes on le calcule par la formule (III-36) en évaluant la valeur de Z^{\star} adaptée.

(ii) lorsque le coefficient fait intervenir des couches externes, on le calcule à partir du coefficient $\zeta_{n\ell}$ par la relation :

$$(III-40) \quad \zeta_{nn'\ell} \approx \left(\frac{n+n'}{2n'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(n+n'+\frac{1}{2})}{\Gamma(2n+\frac{1}{2})} \frac{(2n-2)!}{(n+n'-2)!} \frac{\langle r^{-2} \rangle_{nn'}}{\langle r^{-2} \rangle_n} \zeta_{n\ell}$$

tirée de (III-39) lorsque le second terme est beaucoup plus important que le premier et lorsque $Z^{\star} \approx 3$.

Tableau III-X : Dédoubléments spin-orbite, coefficients de dédoublement Λ et coefficients spin-rotation des états de LaO calculés et observés.

Nature de l'écart	Ecart calculé (cm ⁻¹)	Ecart observé (cm ⁻¹)
$A^2\Pi_3 - A^2\Pi_1$ $\frac{2}{2}$	833	862.7
$A^1\Delta_5 - A^1\Delta_3$ $\frac{2}{2}$	715	699.5
$C^2\Pi_3 - C^2\Pi_1$ $\frac{2}{2}$	238	221.4

Etat	p calculé (cm ⁻¹)	p observé (cm ⁻¹)
$A^2\Pi$	0.255	0.265
$C^2\Pi$	-0.107	-0.120

Etat	γ calculé (cm ⁻¹)	γ observé (cm ⁻¹)
$X^2\Sigma^+$	0.0196	0.0025526
$B^2\Sigma^+$	-0.236	-0.256
$D^2\Sigma^+$	-0.0052	-0.0089 (tableau III-XVI)
$F^2\Sigma^+$	0.088	0.056 (tableau III-XVI)



(iii) lorsque le coefficient couple une couche interne et une couche externe on considère que c'est l'effet de variation de S avec r qui l'emporte. On obtient :

$$\begin{aligned} \zeta_{4f5d} &= 99 \text{ cm}^{-1} & \zeta_{5d6d} &= 132 \text{ cm}^{-1} & \zeta_{6p7p} &= 128 \text{ cm}^{-1} \\ & & \zeta_{5d7d} &= 49 \text{ cm}^{-1} & & \\ & & \zeta_{6p7d} &= 30 \text{ cm}^{-1} & & \end{aligned}$$

le tableau III-X rassemble les valeurs calculées des écarts énergétiques entre les différentes composantes des états doublets Π et Δ connus de LaO ainsi que les valeurs des coefficients de dédoublement Λ des états ${}^2\Pi$ et de spin-rotation des états ${}^2\Sigma$. Ces coefficients ont été calculés par la relation classique :

$$(III-41) \quad p = 2AB \frac{\langle {}^2\Pi | L^+ | {}^2\Sigma \rangle^2}{\Delta E({}^2\Pi_1, {}^2\Sigma)} = B \sum_{Jk} C_J C_k \frac{\ell(\ell+1) \zeta_{nn'\ell}}{\Delta E({}^2\Pi_1, {}^2\Sigma)}$$

où la sommation porte sur toutes les configurations entrant dans la composition des états Π et Σ .

3.4.2. - Structure hyperfine

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.4. la structure hyperfine de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de LaO provient du terme en b (formules (III-5) et (III-7)) du Hamiltonien de structure hyperfine, qui est le terme de contact de Fermi. Ce terme est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron pour la valeur $r = 0$ du rayon, donc à l'intérieur même du noyau atomique. Afin d'évaluer le terme de contact pour les électrons 7s et 8s, il faut choisir des fonctions d'onde radiales qui soient non nulles lorsque r tend vers zéro. Les fonctions d'onde hydrogénoïdes satisfont à cette

condition (formule (II-17)) et c'est cette forme que nous adopterons.

Il s'agit donc de calculer le polynôme de Laguerre :

$$L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\zeta_{n\ell}r) = \sum_{S=0}^{n-\ell-1} (-1)^S \frac{[(n+\ell)!]^2}{(n-\ell-1-S)!(2\ell+1+S)!S!} (2\zeta_{n\ell}r)^S.$$

Pour $r = 0$, seul le terme en $S = 0$ est non nul. Le problème se réduit donc au calcul de

$$L_{n-1}^{2\ell+1}(2\zeta_{no}r) = \frac{(n!)^2}{(n-1)!} \text{ puisque pour les électrons } S, \ell = 0. \text{ Et finalement :}$$

$$\begin{aligned} \text{(III-42)} \quad R_{no}^H(0) &= \left[\frac{2\zeta_{no}}{n!} \right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{(n-1)!}{(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(n!)^2}{(n-1)!} \\ &= (2\zeta_{no})^{\frac{3}{2}} \frac{\frac{1}{n^2}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

On aboutit à des valeurs très faibles des termes de contact de Fermi pour les électrons 7s et 8s, respectivement de 0.04 mK et 1.3×10^{-4} mK si on accepte la composition de l'état $X^2\Sigma^+$ donnée par le calcul de champ de ligand.

La seule valeur appréciable du coefficient b est obtenue pour l'état $D^2\Sigma^+$, elle est de 3.3 mK. Compte-tenu des valeurs estimées des constantes d'interaction spin-rotation pour les états $D^2\Sigma^+$ et $F^2\Sigma^+$ on peut s'attendre à un couplage du type $b_{\beta J}$ pour ces états.

3.5 - Le spectre d'émission violet de LaO

3.5.1. - Moyens expérimentaux

Le spectre d'émission violet de LaO s'étend dans une zone comprise entre 3440 Å et 3720 Å. Les températures atteintes à l'aide d'un four de King ne permettent pas de peupler suffisamment les niveaux électroniques excités concernés pour observer ce spectre en émission. De la même façon, l'utilisation d'une lampe à cathode creuse se révèle inefficace. Ce domaine spectral étant particulièrement riche en bandes des molécules CN et C₂ il a été nécessaire d'utiliser un mode d'excitation assez puissant pour peupler de façon appréciable les niveaux excités et fonctionnant dans un milieu exempt de carbone. Nous avons utilisé un arc à atmosphère contrôlée à électrodes de Lanthane pur. Les électrodes avaient un diamètre d'environ 8 mm et une longueur de 30 mm. L'arc était alimenté en courant continu sous une tension de 110 V à travers une résistance de charge variable de 0 à 20 Ω et une inductance de stabilisation de 1 henry. Les meilleures conditions expérimentales étaient obtenues pour une pression d'air de 10 Torr et une intensité du courant électrique de 15 A pour un écartement des électrodes de 5 mm. Il était alors possible de réaliser des poses d'une durée de 30 minutes sans changer les électrodes qui se recouvraient d'une calotte d'oxyde de Lanthane.

Le spectrographe utilisé était un spectrographe à réseau à montage Littrow de 4 m de focale. La partie rayée du réseau couvrait une surface de 220x110 mm² et comportait 1200 traits par millimètre. Son angle de blaze était de 36°52'. Dans la région concernée la dispersion moyenne était de 2 mm par Å. Les spectres ont été photographiés sur film Kodak 1030 et calibrés à l'aide d'une lampe au Thorium.

3.5.2. - Analyse vibrationnelle

Nous avons observé toutes les bandes signalées par Jevons (1), Meggers et Wheeler (2), Hautecler et Rosen (11). La plupart de ces bandes sont dégradées vers le violet et présentent une structure de rotation complexe.

Tout comme Hautecler et Rosen nous avons été amenés à classer ces bandes dans deux systèmes initialement baptisés systèmes D et F.

Les têtes de bandes du système F sont quadruples et présentent le dédoublement quasi-constant de 0.48 cm^{-1} caractéristique de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$. Le tableau de Deslandres de ce système (tableau III-XI) donne les valeurs mesurées des nombres d'ondes (en cm^{-1}), rapportés au vide, des têtes de bandes. Ce tableau complète le classement de Hautecler et Rosen par l'adjonction des bandes 0-1, 3-2 et 4-3 inobservées auparavant.

Le tableau III-XII donne le classement de vibration du système D-X. Ce classement diffère de celui de Hauteclair et Rosen (11) par l'adjonction des bandes 0-0 et 1-1 qui n'avaient pas été classées.

3.5.2. - Analyse de rotation

L'analyse de la structure de rotation des systèmes violets de LaO est très difficile en raison de l'extrême recouvrement des différentes bandes. Cependant, comme les séquences du système F se développent vers le violet et que les bandes sont dégradées vers le violet, les bandes (0,0) et (1,0) sont suffisamment dégagées pour permettre une analyse de rotation. Les séquences du système D progressent vers le rouge quand v augmente. Comme les bandes de cette séquence sont également dégradées vers le violet, seule la bande (0,0) est exempte de superpositions en raison de la faible intensité de la bande (1,1). Notre analyse a donc porté sur les bandes (0,0) et (1,0) du système F et sur la bande (0,0) du système D. Les tableaux III-XIII, III-XIV et III-XV font état des mesures effectuées sur ces trois bandes.

Si l'on désigne par les indices 1 et 2 les sous-niveaux F d'un état $^2\Sigma$ dans le cas de couplage $b_{\beta J}$ caractérisés respectivement par $N = J - \frac{1}{2}$ et $N = J + \frac{1}{2}$, les termes spectraux de ces sous-niveaux s'écrivent :

$$(III-43) \quad T_{1V}(N) = T_V - \gamma + B_V N(N+1) - \frac{1}{2}\gamma N - D_V N^2 (N+1)^2$$

et

$$(III-44) \quad T_{2V}(N) = T_V - \frac{1}{2}\gamma + B_V N(N+1) + \frac{1}{2}\gamma N - D_V N^2 (N+1)^2$$

Tableau III-XI : Tableau de Deslandres du système F de LaO.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3
0	28 035,85 35,41 28 033,48 33,04	27 223,39 22,87		
1	28 886,17 85,63 (*) (*)	28 075,51 75,07 28 073,91 73,46		
2		28 918,49 18,01 28 917,15 16,66	28 112,22 11,78 28 111,26 10,77	
3			28 947,94 47,46 28 946,89 46,40	
4				28 976,59 76,11 28 975,21 74,72

(*) tête cachée par une raie atomique
 Chaque tête P est quadruple en raison du dédoublement γ du niveau supérieur et du dédoublement d'origine hyperfine du niveau inférieur.

Tableau III-XII : Tableau de Deslandres du système D de LaO

$v' \backslash v''$	0	1	2	3
0	26 949,25 48,87			
1	27 735,86 35,43 27 734,85	26 924,82 24,43 26 923,96		
2	28 519,07 18,65 28 517,55 17,18	27 709,58 09,16 27 708,31 07,89		
3		28 488,28 87,84 28 485,86 85,39	27 684,33 83,90 27 682,46 82,03	
4			28 457,02 56,55 28 453,19 52,72	27 659,28 58,86 27 656,45 56,02

Chaque tête P est quadruple en raison du dédoublement γ du niveau supérieur et du dédoublement d'origine hyperfine du niveau inférieur.



Tableau III-XIII : Nombres d'ondes des raies de rotation (en cm^{-1}) de la bande
(0,0) du système F-X de LaO.

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄	M
1	28 048.29	28 047.77			0
2	47.57	47.09	28 047.77		
3	46.87	46.39	47.14		
4	46.19	45.71	46.52	28 045.99	
5	45.53	45.05	45.93	45.40	
6	44.89	44.41	45.35	44.82	
7	44.26	43.78	44.86	44.26	
8	43.66	43.18	44.26	43.66	
9	43.07	42.59	43.78	43.19	
10	42.50	41.96	43.18	42.69	
11	41.96	41.49	42.73	42.20	
12	41.42	40.91	42.27	41.73	
13	40.91	40.42	41.81	41.28	
14	40.42	39.95	41.42	40.91	
15	39.95	39.47	40.97	40.42	
16	39.49	39.05	40.57	39.95	
17	39.05	38.57	40.21	39.68	
18	38.64	38.16	39.86	39.32	
19	38.24	37.76	39.52	38.99	
20	37.86		39.20		
21	37.49		38.90	38.36	
22			38.64	38.16	
23			38.36		
24			38.16		
25			37.86		
26					
27		35.24			
28		35.01			
29	35.28	34.80			
30	35.08	34.60			
31	34.91				
32	34.76				
33	34.62				



Tableau III-XIII (Suite)

N	R ₁₃	R ₁₄	R ₂₃	R ₂₄
0	28 049.75			28 049.19
1	50.46	28 049.98		49.98
2	51.19	50.71	28 051.45	50.71
3	51.93	51.45	52.22	51.55
4	52.70	52.22	53.00	52.39
5	53.48	53.00	53.89	53.32
6	54.28	53.84		54.28
7	55.10	54.62		55.10
8	55.94	55.50		55.94
9	56.80	56.32	57.47	56.80
10	57.68	57.22	58.40	57.85
11	58.57	58.09	59.36	58.88
12	59.49	59.01	60.34	59.86
13	60.40	59.94		60.86
14	61.38	60.89	62.38	61.86
15	62.38	61.86		62.85
16	63.32	62.85		63.85
17	64.33	63.85		64.88
18	65.36	64.88		65.92
19	66.40	65.92	67.70	67.04
20	67.46	66.98	68.82	68.17
21	68.54	68.06	69.96	69.31
22	69.64	69.16	71.13	70.47
23	70.76	70.28	72.31	71.65
24	71.89	71.41	73.51	72.85
25	73.05	72.52		



Tableau III-XIV : Nombres d'ondes des raies de rotation (en cm^{-1}) de la bande (1,0) du système F-X de LaO.

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄	M
1	28 901.08	28 900.62			0
2	00.37	899.90	28 900.46	28 899.97	
3	899.68	99.21	899.82	99.33	1
4	99.01	98.51	99.21	98.71	2
5	98.34	97.86	98.58		3
6	97.68	97.26			4
7	97.05	96.57			5
8	96.46	95.99		96.39	6
9	95.85	95.37		95.85	7
10	95.28	94.80		95.34	8
11	94.71	94.23		94.84	9
12	94.23	93.74		94.36	10
13	93.68	93.16		93.90	11
14	93.16	92.68		93.45	12
15	92.20	91.75			13
16	91.75	R.A.			14
17	91.32	R.A.			15
18	90.90	90.42			
19	90.50	90.02			
20	90.10	89.62			
21	89.76	89.28			

R.A. : Raie masquée par une raie atomique.



Tableau III-XIV (Suite)

N	R ₁₃	R ₁₄	R ₂₃	R ₂₄
0	28 903.08		28 902.56	28 902.08
1	03.33	28 902.85	03.33	02.85
2	04.11	03.63	04.11	03.63
3	04.83	04.35	04.92	04.44
4		05.11	05.74	05.26
5			06.57	06.09
6			07.43	06.95
7		07.49	08.30	07.82
8		08.30	09.19	08.71
9		09.19	10.10	09.63
10		10.10	11.03	10.53
11		10.92	11.97	11.50
12		11.82	12.29	12.51
13		12.73	13.91	13.55
14			14.90	14.46
15			15.92	15.55



Tableau III-XV : Nombres d'ondes des raies de rotation (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande (0,0) du système D-X de LaO.

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄
1	26 958.51	26 958.06		
2	57.83	57.39	26 957.83	26 957.39
3	57.19	56.74	57.19	56.74
4	56.57	56.12	56.57	56.12
5	55.98	55.55	55.98	55.50
6	55.42	54.97	55.36	54.92
7	54.89	54.43	54.81	54.37
8	54.38	53.91	54.29	53.83
9	53.91	53.45	53.83	53.35
10	53.45	52.99	53.35	52.90
11	52.99	52.56	52.90	52.49
12	52.62	52.16	52.49	52.05
13	52.24	51.78	52.09	51.65
14	51.90	51.44	51.78	51.32
15	51.58	51.12	51.44	50.98
16	51.29	50.83	51.12	50.68
17	51.03	50.56	50.83	50.44
18	50.83	50.32	50.56	50.17
19	50.56	50.11	50.40	49.95
20	50.40	49.93	50.23	49.74
21	50.23		50.01	49.56
.				
.				
.				
.				
30	50.08			
31	50.23		49.77	
32	50.34	49.85	49.89	49.44
33	50.51	50.02	50.03	49.60
34	50.71	50.23	50.20	49.74
35	50.94	50.44	50.41	49.95
36	51.19	50.69	50.62	50.17
37	51.47	50.96	50.88	50.44
38	51.78	51.27	51.15	50.69
39	52.11	51.60	51.47	51.04
40	52.48	51.96	51.78	52.16
41	52.86	52.35	52.11	51.72
42	53.28	52.76	52.48	52.11
43	53.72	53.20	52.94	52.48
44	54.20	53.67	53.38	52.99
45	54.68	54.16	53.84	53.45

Tableau III-XV (Suite)

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄
46	26 955.23	26 954.68	26 954.33	26 953.91
47	55.76	55.23	54.83	54.38
48	56.34	55.80	55.37	54.97
49	56.95	56.40	55.94	55.55
50	57.58	57.03	56.53	56.12
51	58.24	57.69	57.14	56.74
52	58.92	58.37	57.78	57.39
53	59.64	59.08	58.45	58.03
54	60.38	59.82	59.14	58.72
55	61.14	60.58	59.82	59.49
56	61.94	61.37	60.58	60.24
57	62.76	62.19	61.37	60.95
58	63.60	63.03	62.19	61.75
59	64.48	63.90	62.98	62.57
60	65.38	64.80	63.82	63.41
61	66.30	65.72	64.69	64.28
62	67.25	66.70	65.59	65.18
63	68.24	67.68	66.51	66.10
64	69.25	68.68	68.06	67.05
65	70.28	69.69	68.42	68.02
66	71.34	70.75	69.42	69.02
67	72.43	71.83	70.43	70.03
68	73.54	72.93	71.49	71.08
69	74.69	74.07	72.55	72.15
70	75.85	75.23	73.64	73.25
71	77.05	76.42	74.76	74.37
72	78.27	77.64	75.90	75.51
73	79.51	78.88	77.07	76.68
74	80.79	80.14	78.27	77.88
75	82.09	81.43	79.51	79.10
76	83.41	82.76	80.72	80.34
77	84.77	84.10	81.99	81.61
78	86.15	85.48	83.28	82.90
79	87.55	86.88		84.23
80	88.98	88.30		85.56
81	90.44	89.76		86.93
82	91.93	91.24		88.30
83	93.44	92.75		89.76
84	94.97	94.29		91.17
85	96.53	95.84		92.64
86	98.13	97.43		94.12
87	99.74	99.05		95.64
88	27 001.38	27 000.68		97.17
89	03.05	02.35		98.72
90	04.75	04.04		27 000.31



Tableau III-XV (Suite)

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄	W
91	27 006.46	27 005.76		27 001.92	821
92	08.21	07.50		03.55	721
93	09.98	09.27		05.20	821
94	11.78	11.07		06.88	921
95	13.60	12.87		05.58	021
96	15.45	14.72		10.30	121
97	17.33	16.59			221
98	19.23	18.49			321
99	21.15	20.41			421
100	23.11	22.35			521
101	25.08	24.33			
102	27.09	26.33			
103	29.12				
104	31.17				
105	33.25				
106	35.35				
107	37.48				
108	39.64				
109	41.82				
110	44.03				
111	46.26				
112	48.52				
113	50.80				
114	53.11				
115	55.44				
116	57.78				
117	60.18				
118	62.59				
119	65.02				
120	67.48				
121	69.96				
122	72.47				
123	75.00				
124	77.55				
125	80.14				
126	82.74				
127	85.37				
128	88.03				
129	90.70				
130	93.39				
131	96.14				
132	98.89				
133	101.66				
134	04.46				
135	07.29				



Tableau III-XV (Suite)

N	P ₁₃	P ₁₄	P ₂₃	P ₂₄
136	27	110.14		
137		13.01		
138		15.91		
139		18.83		
140		21.77		
141		24.74		
142		27.73		
143		30.75		
144		33.78		
145		36.85		



Tableau III-XV (Suite)

N	R ₁₃	R ₁₄	R ₂₃	R ₂₄	N
0	26 959.93		26 959.93	26 959.49	14
1	60.68	26 960.24	60.68	60.24	24
2	61.50	61.02	61.46	61.02	34
3	62.27	61.83	62.27	61.83	44
4	63.16	62.71	63.10	62.66	54
5	64.04	63.58	63.96	63.52	64
6	64.94	64.47	64.85	64.41	74
7	65.87	65.41	65.77	65.33	84
8	66.82	66.36	66.70	66.30	94
9	67.77	67.37	67.68	67.25	04
10	68.81	68.35	68.68	68.24	14
11	69.84	69.38	69.69	69.25	24
12	70.90	70.44	70.75	70.32	34
13	71.99	71.53	71.83	71.39	44
14	73.11	72.65	72.93	72.50	54
15	74.26	73.79	74.07	73.63	64
16	75.47	74.96	75.23	74.79	74
17	76.61	76.16	76.42	75.98	84
18	77.86	77.39	77.64	77.19	94
19	79.10	78.65	78.88	78.43	04
20	80.40	79.93	80.14	79.70	14
21	81.71	81.23	81.43	80.99	24
22	83.05	82.57	82.76	82.31	34
23	84.41	83.93	84.10	83.66	44
24	85.80	85.32	85.48	85.03	54
25	87.22	86.74	86.88	86.44	64
26	88.67	88.19	88.30	87.86	74
27	90.15	89.66	89.76	89.32	84
28	91.65	91.16	91.24	90.80	94
29	93.21	92.63	92.75	92.31	04
30	94.74	94.29	94.29	93.84	14
31	96.32	95.84	95.84	95.41	24
32	97.94	97.43	97.43	96.99	34
33	99.58	99.05	99.05	98.61	44
34	27 001.25	27 000.75	27 000.68	27 000.25	54
35	02.94	02.43	02.35	01.92	64
36	04.67	04.16	04.04	03.61	74
37	06.41	05.90	05.76	05.34	84
38	08.20	07.68	07.50	07.08	94
39	10.00	09.49	09.27	08.86	04
40	11.84	11.32	11.07	10.66	14

Tableau III-XV (Suite)

N	R ₁₃	R ₁₄	R ₂₃	R ₂₄
41	27 013.70	27 013.18	27 012.92	27 012.49
42	15.59	15.06	14.77	14.35
43	17.49	16.97	16.65	16.23
44	19.46	18.91	18.56	18.13
45	21.42	20.89	20.49	20.07
46	23.42	22.88	22.45	22.03
47	25.45	24.90	24.44	24.02
48	27.50	26.95	26.45	26.03
49	29.58	29.03	28.49	28.07
50	31.69	31.14	30.55	30.13
51	33.83	33.27	32.64	32.22
52	36.00	35.50	34.76	34.34
53	38.18	37.62	36.90	36.49
54	40.41	39.84	39.07	38.66
55	42.66	42.09	41.27	40.85
56	44.93	44.36	43.49	43.08
67	47.24	46.66	45.74	45.33
58	49.57	48.99	48.01	47.60
59	51.92	51.34	50.31	49.90
60	54.30	53.75	52.64	52.23
61	56.72	56.16	54.99	54.58
62	59.16	58.59	57.37	56.96
63	61.63	61.04	59.77	59.37
64	64.12	63.53	62.20	61.80
65	66.65	66.05	64.69	64.28
66	69.19	68.58	67.14	66.73
67	71.78	71.16	69.64	69.24
68	74.38	73.76	72.17	71.78
69	77.02	76.39	74.73	74.34
70	79.68	79.05	77.31	76.92
71	82.36	81.73	79.92	79.51
72	85.08	84.43	82.56	82.17
73	87.82	87.16	85.22	84.83
74	90.61	89.94	87.90	87.52
75	93.39	92.72	90.61	90.23
76	96.22	95.55	93.39	92.97
77	99.06	98.39		95.74
78	101.94	101.26		98.52
79	04.85	04.17		101.34
80	07.79	07.10		04.18
81	10.75	10.06		07.04
82	13.73	13.05		09.93
83	16.74	16.05		12.85
84	19.80	19.10		15.79
85	22.86	22.17		18.76



Tableau III-XV (Suite)

N	R ₁₃	R ₁₄	R ₂₃	R ₂₄
86	27 125.96	27 125.27		27 121.75
87	29.09	28.39		24.76
88	32.24	31.53		27.80
89	35.41	34.71		30.87
90	38.63	37.92		33.96
91	41.86	41.15		37.08
92	45.12	44.41		40.22
93	48.40	47.67		43.38
94		50.99		46.57
95		54.33		
96		57.70		



De façon générale, si l'on adopte l'indice G égal à la valeur du nombre quantique G pour particulariser les deux sous-niveaux d'un état $^2\Sigma$ dans le cas de couplage $b_{\beta S}$, les termes spectraux de ces sous-niveaux s'expriment par les relations :

$$(III-45) \quad T_{4v}(N) = T_v + \frac{7}{4}b + B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2$$

$$(III-46) \quad T_{3v}(N) = T_v - \frac{9}{4}b + B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2$$

dans le cas où $I = \frac{7}{2}$.

Avec ces conventions, les diverses branches observées lors d'une transition $^2\Sigma_{b\beta J} \rightarrow ^2\Sigma_{b\beta S}$ sont notées $R_{13}, R_{14}, R_{23}, R_{24}, P_{13}, P_{14}, P_{23}, P_{24}$ comme indiqué sur la figure 3-10 qui fait en outre apparaître les composantes hyperfines de chacune des raies, composantes qui obéissent à la règle de sélection $\Delta N = \Delta F = \pm 1$.

Les constantes des états moléculaires impliqués dans les transitions $F^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ et $D^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ de LaO ont été déterminées à partir des différences de combinaisons suivantes :

$$(III-47) \quad R_{1G}(N) - P_{1G}(N) = 2B'_v - \frac{1}{2}\gamma + 4B'_v N + 8D'_v N^3 \quad ,$$

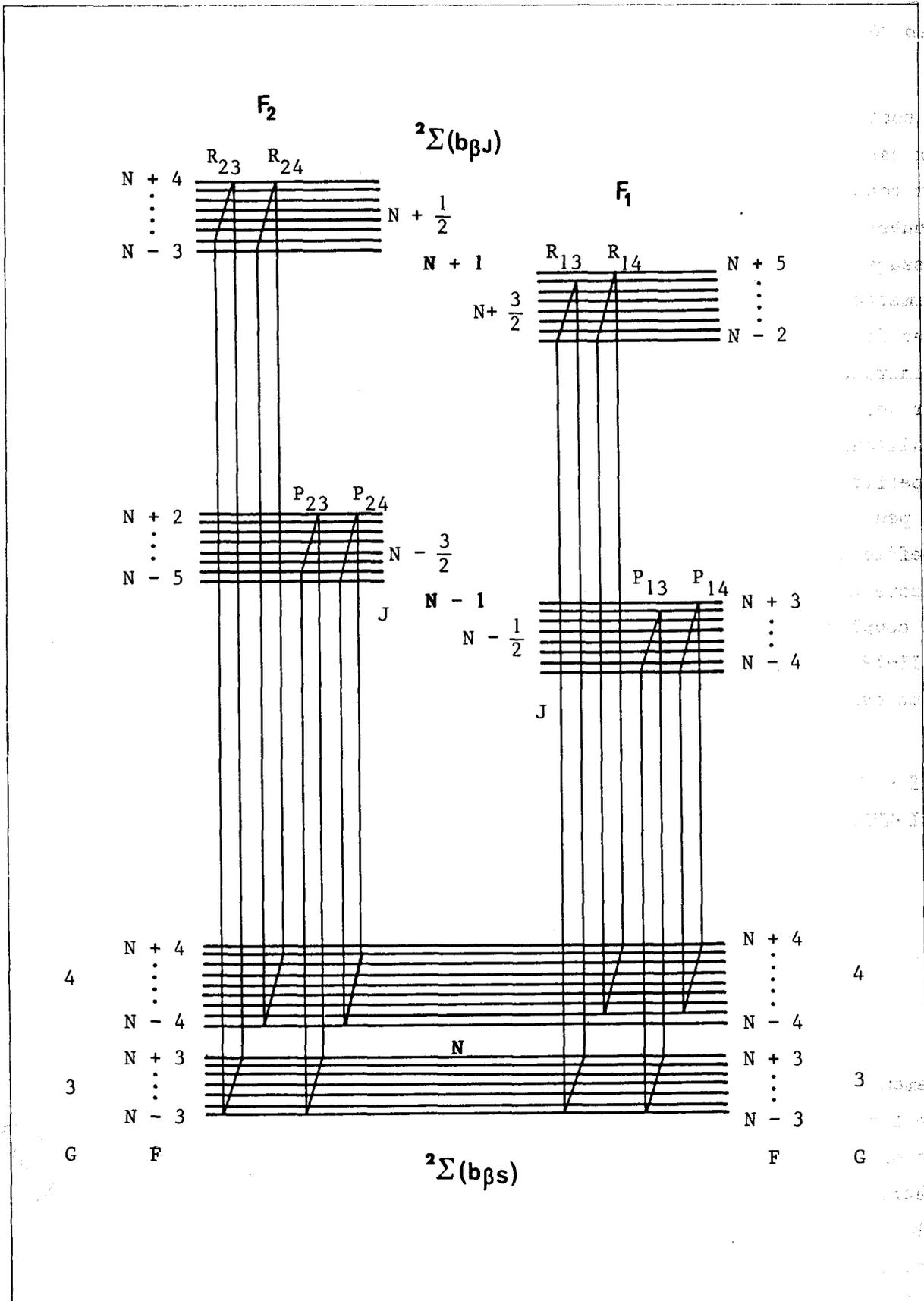
$$(III-48) \quad R_{2G}(N) - P_{2G}(N) = 2B'_v + \frac{1}{2}\gamma + 4B'_v N + 8D'_v N^3 \quad ,$$

$$(III-49) \quad R_{1G}(N-1) - P_{1G}(N+1) = R_{2G}(N-1) - P_{2G}(N+1) = 2B''_v + 4B''_v N + 8D''_v N^3 \quad ,$$

$$(III-50) \quad R_{2G} - R_{1G} = \frac{3}{2}\gamma + \gamma N \quad ,$$

$$(III-51) \quad P_{2G} - P_{1G} = -\frac{1}{2}\gamma + \gamma N \quad .$$

Figure 3-10 : Branches observées dans une transition ${}^2\Sigma_{b\beta_J} \rightarrow {}^2\Sigma_{b\beta_S}$



Conformément aux prévisions du paragraphe 3.4.2. les états $F^2\Sigma$ et $D^2\Sigma$ sont bien décrits par un cas de couplage $b_{\beta J}$.

Les valeurs de J observées dans le cas de la transition $F^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ ne sont pas suffisamment élevées pour que l'on puisse détecter un écart aux cas de couplage $b_{\beta J}$ et $b_{\beta S}$ pour les états $F^2\Sigma$ et $X^2\Sigma$ respectivement. Par contre dans la transition $D^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ on note un léger écart aux relations données par les formules (III-47) à (III-51). Ainsi pour obtenir un bon lissage des valeurs numériques des relations (III-50) et (III-51) qui permettent de déterminer γ il faut introduire des termes en N^3 et N^4 avec des coefficients respectivement égaux à $-1.48 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $-4.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. L'introduction de ces petits paramètres est probablement rendue nécessaire par une légère tendance de l'état $D^2\Sigma$ vers un cas de couplage $b_{\beta S}$. C'est d'ailleurs pour cet état que l'on prévoit la plus importante valeur du terme hyperfin b . D'autre part, le lissage de $R_{13}(N) - R_{14}(N)$ et de $R_{23}(N) - R_{24}(N)$ ne peut se faire correctement qu'en introduisant des termes en N avec des coefficients respectivement égaux à $3.15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $-6.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Là encore ces termes témoignent d'une légère tendance de l'état $X^2\Sigma$ vers un cas de couplage $b_{\beta J}$ en raison de l'influence des termes des expressions (III-18), (III-19) et (III-20). La figure 3-11 montre comment on passe progressivement d'un cas de couplage $b_{\beta J}$ pur à un cas de couplage $b_{\beta S}$ pur et inversement.

Les résultats de l'analyse rotationnelle des transitions $F^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ [(0,0) et (1,0)] et $D^2\Sigma \rightarrow D^2\Sigma$ (0,0) sont réunis dans le tableau III-XVI.

3.6 - Conclusion

On a montré dans ce chapitre que l'on pouvait interpréter globalement le spectre du monoxyde de Lanthane à l'aide de la théorie du champ de ligand. Les énergies calculées rendent bien compte des spectres observés et on peut également rendre compte de certains paramètres tels que les paramètres d'interaction spin-orbite, d'interaction spin-rotation et de dédoublement Λ . Une telle qualité de prévision n'est rendue possible que par la structure particulièrement simple du coeur 4f. Cependant on peut s'attendre

Figure 3-11 : Passage d'un cas de couplage b_{β_J} pur à un cas de couplage b_{β_S} pur et inversement.

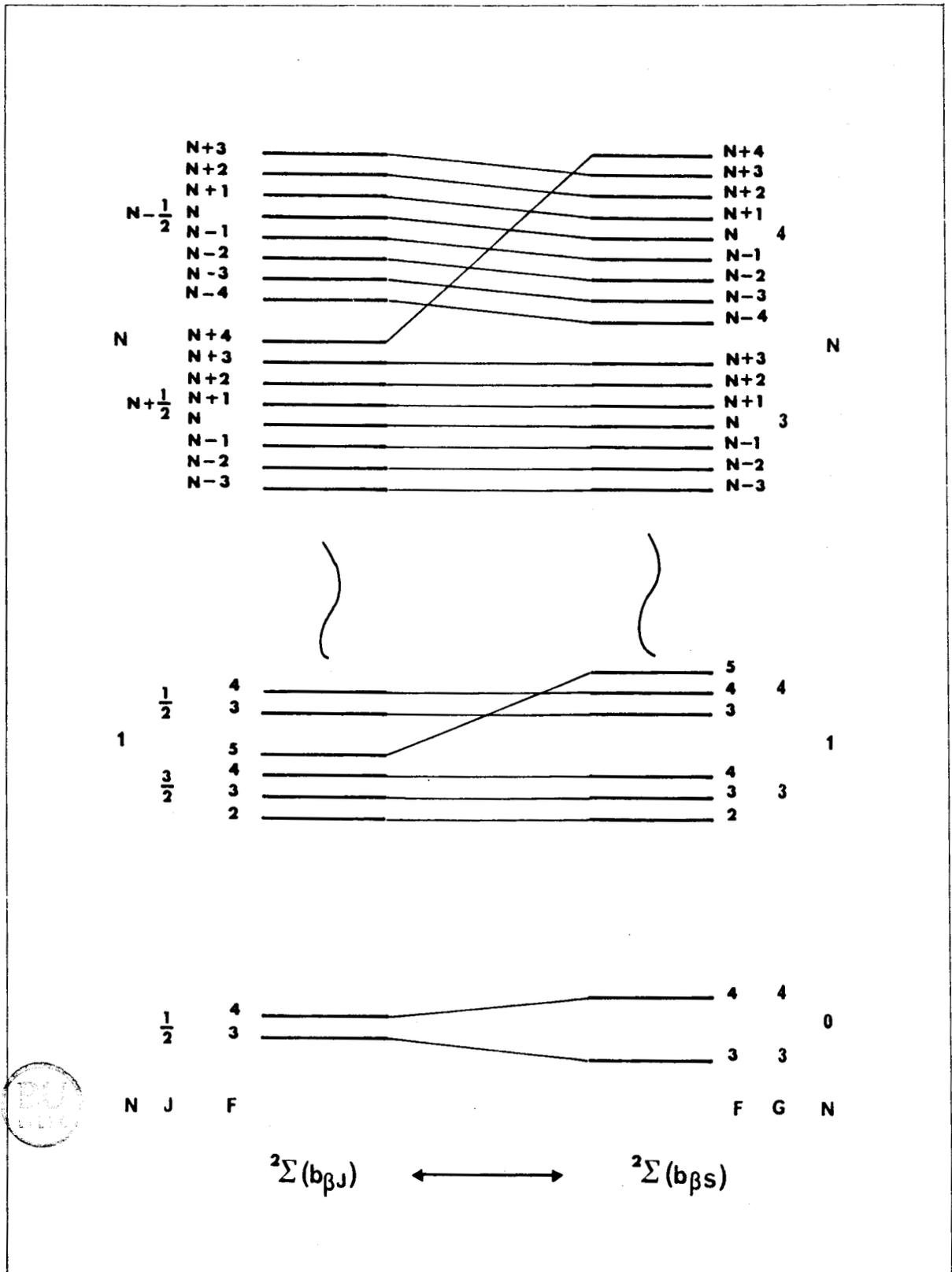


Tableau III-XVI : Constantes moléculaires (en cm^{-1}) des états $F^2\Sigma^+$ ($v = 0$ et 1) et $D^2\Sigma^+$ ($v = 0$) de IaO .

Etat	v	T_v	B_v	γ	D_v	$\frac{\Delta G_1}{\Sigma}$
$F^2\Sigma^+$	0	28 049.01	0.36121	0.058	2.5×10^{-7}	852.54
	1	28 901.55	0.3606	0.056	2.5×10^{-7}	
$D^2\Sigma^+$	0	26 958.96	0.36559	-0.0089	2.62×10^{-7}	



à retrouver un cas analogue avec GdO car l'ion GdIII possède une couche 4f à moitié remplie, ce qui confère à son coeur des propriétés analogues à celles du coeur 4f de LaIII.

1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. W. JEVONS, *Proc. Phys. Soc.* 41, 520 (1929).
2. W.F. MEGGERS and J.A. WHEELER, *Nat. Bur. Stand. J. Res.* 6, 239 (1931).
3. H. KAYER, *Handbuch der Spectr.* 6, 1036 (1912).
4. H. KAYSER, *Handbuch der Spectr.* 5, 667 (1916).
5. J. OKUBO, *Thohoka Univ. Sci. Rep.* 11, 95 (1922).
6. H. AUERBACH, *Naturw.* 17, 84 (1929).
7. J. QUERBACH, *Zeits. f. Phys.* 60, 109 (1930).
8. R. MECKE, *Naturw.* 17, 86 (1929).
9. L.W. JOHNSON and R.C. JOHNSON, *Proc. Roy. Soc.* 33, 207 (1931).
10. A. HARVEY and F.A. JENKINS, *Proc. Roy. Soc.* 39, 922 (1931).
11. S. HAUTECLER et B. ROSEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 45, 790 (1959).
12. L. AKERLIND, *Ark. Fys.* 22, 41 (1962).
13. U. UHLER and L. AKERLIND, *Ark. Fys.* 19, 1 (1961).
14. L. AKERLIND, *Ark. Fys.* 22, 65 (1962).
15. C.K. JORGENSEN, *Mol. Phys.* 7, 417 (1963).
16. R.A. BERG, L. WHARTON, W. KLEMPERER, A. BUCHLER, and J.L. STAUFFER, *J. Chem. Phys.* 43, 2416 (1965).
17. K.D. CARLSON, E. LUDENÄ, and C. MOSER, *J. Chem. Phys.* 43, 2408 (1965).
18. D.W. GREEN, *J. Mol. Spectrosc.* 38, 155 (1971).
19. R. BACIS, R. COLLOMB et N. BESSIS, *Phys. Rev. A* 8, 2255 (1973).
20. L. AKERLIND, *Ark. Fys.* 22, 65 (1962).
21. D.W. GREEN, *Can. J. Phys.* 49, 2553 (1971).
22. P. CARETTE et J.M. BLONDEAU, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. B* 268, 1743 (1969).

23. P. CARETTE et R. HOUDART, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. B* 271, 110 (1970).
24. P. CARETTE et R. HOUDART, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. B* 272, 595 (1971).
25. W. WELTNER, D. Mc LEOD, and P.H. KASAI, *J. Chem. Phys.* 46, 3172 (1967).
26. R.A. FROSH and H.M. FOLEY, *Phys. Rev.* 88, 1337 (1952).
27. A.N. JETTE and P. CAHILL, *Phys. Rev.* 160, 35 (1967).
28. K.F. FREED, *J. Chem. Phys.* 45, 1714 (1966).
29. W.J. CHILDS, G.L. GOODMAN, L.S. GOODMAN, and L. YOUNG, *J. Mol. Spectrosc.* 119, 166 (1986).
30. R.E. WATSON and A.J. FREEMAN, *Phys. Rev.* 133, A 1571 (1964).
31. E.U. CONDON and G.H. SHORTLEY, "Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press (1935).
32. A.D. Mc LEAN and R.S. Mc LEAN, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 26, 197 (1981).
33. G. BURNS, *J. Chem. Phys.* 41, 1521 (1964).
34. D.R. HARTREE, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 111 (1928).
35. L.H. THOMAS, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
36. B.G. WYBOURNE, "Spectroscopic Properties of Rare Earths", Interscience Publishers (1965).

CHAPITRE IV

LE MONOXYDE DE GADOLINIUM GdO

Le Gadolinium ($Z = 64$) fut découvert par J.C.G. de Marignac en 1880. C'est une terre rare de la quatrième génération extraite de Didymia, à partir de Lanthana, elle-même séparée de Ceria. En 1880, Marignac sépara un composé de la Samarskite qu'il nomma "Y". En 1886 Boisbaudran sépara un composé de Didymia qui se révéla être identique au "Y" de Marignac, en accord avec Marignac, il le nomma Gadolinium en hommage au savant suédois J. Gadolin.

territoires
théoriques
pour être
L'Etat
conduire
de manière
venant

pu' au
étaient
Y en
des
modifications
et
existait
général
Définition
en

de
l'Etat
dans
les
sont
pas
dans

avec

4.1 - Introduction

Parmi la série des lanthanides, l'atome de Gadolinium est caractérisé par une couche 4f à demi remplie qui induit, en accord avec la théorie des groupes, un diagramme des niveaux d'énergie moins compliqué pour GdIII que pour les autres ions de lanthanides divalents, mis à part LaIII et LuIII qui possèdent respectivement une couche f vide et une couche f pleine. Par conséquent, on doit s'attendre à ce que la molécule de monoxyde de Gadolinium GdO présente une structure électronique relativement simple, semblable à celles de LaO et LuO.

C'est probablement à cause de cette simplicité structurale qu'un nombre important de spectroscopistes s'est penché sur l'étude des états moléculaires de ce composé possédant les multiplicités record de 7 et 9. Les premiers travaux sur ce sujet (1-2) ont abouti au classement des bandes moléculaires de GdO dans dix systèmes différents. Certaines modifications de l'analyse vibrationnelle ont été apportées par Suarez et Grinfeld (4) qui ont obtenu leurs spectres dans de meilleures conditions expérimentales. L'aspect le plus remarquable de cette investigation est que parmi les six systèmes pour lesquels Suarez a proposé un tableau de Deslandres, aucune paire d'entre eux n'ont un état supérieur ou inférieur en commun.

La première tentative d'analyse rotationnelle de certaines bandes de GdO a été effectuée par Yadav et al. (5,6) qui avaient déjà publié l'analyse vibrationnelle la plus complète. Ils avaient classé les bandes dans neuf systèmes : les systèmes A et B comportant des têtes multiples, les systèmes α , β , γ , δ , D, E et C à têtes simples. Ils ont analysé rotationnellement les bandes (0,0) des systèmes A, B et β . Leur conclusion est que la transition A-X est une transition ${}^7\Sigma-{}^7\Sigma$ et que les états concernés dans les systèmes observés sont tous distincts.

Plus récemment R.J. Van Zee et al. (7) ont établi sans aucun doute possible, par des moyens de spectroscopie E.S.R., que l'état fondamental

de GdO est un état ${}^9\Sigma^-$ et que son quantum de vibration est $\Delta G_1'' = 824 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec le quantum de vibration $\Delta G_1'' = 829.19 \text{ cm}^{-1}$ de l'état fondamental du système A analysé par Yadav et al. (5,6) et suggère que l'état inférieur de ce système pourrait bien être l'état fondamental de GdO.

Ce bref survol des travaux passés montre qu'il existe une incompatibilité entre la simplicité à laquelle on s'attend pour la structure électronique de GdO et le grand nombre d'états inférieurs fournis par les analyses vibrationnelles. En fait, ce qui apparaît nettement c'est qu'il est tout à fait aventureux de tenter une analyse de vibration sans information sur la structure de rotation pour des spectres aussi denses que celui de GdO. Cet encombrement est dramatiquement renforcé par la présence dans le Gadolinium naturel de cinq isotopes d'abondance significative. De telle sorte qu'il existe une probabilité non nulle pour confondre avec des têtes de bandes des groupes de raies accumulées par hasard.

Un progrès sensible a été accompli récemment par Yu.N. Dmitriev et al. (8) qui ont utilisé de l'oxyde mono-isotopique ${}^{158}\text{Gd}_2\text{O}_3$ pour réduire les recouvrements de raies. Leur analyse de la rotation de la bande à 568 nm a montré que l'état inférieur de la transition concernée (${}^9\Pi_1 \rightarrow {}^9\Sigma$) est un état ${}^9\Sigma$ en dépit de l'absence d'observation de branches avec $J = N \pm 4$ et que les bandes référencées antérieurement comme bandes $\alpha(0,0)$ et $\beta(0,0)$ (6) appartiennent en fait au même système de bandes.

4.2 - Structure électronique de GdO prévue par la théorie du champ de ligand

Les états atomiques de Gd^{2+} qui proviennent des configurations $4f^7({}^8S)5d$, $4f^7({}^8S)6s$ et $4f^8({}^7F)$ ont été analysés dans un schéma de couplage Russell-Saunders contrairement à ceux qui proviennent de la configuration $4f^7({}^8S)6p$ qui ont été étudiés dans un schéma de couplage J-J (9).

Le calcul des niveaux d'énergie de GdO à partir des niveaux d'énergie de Gd^{2+} a été mené dans le cas de couplage LS, c'est-à-dire en prenant une base correspondant aux expressions (II-24) et (II-25) et en utilisant des fonctions radiales de Mc Lean qui ont donné d'excellents résultats dans le cas de LaO.

Bien qu'il y ait de nombreux états issus de la configuration $4f^7$, ils sont situés à des énergies beaucoup plus élevées que l'état atomique 8S et n'ont de ce fait aucune influence significative sur les niveaux d'énergie calculés. On ne restreint donc pas le problème en limitant le calcul au seul état 8S . Les valeurs des énergies moyennes pondérées selon la formule (III-21) des états atomiques de Gd^{2+} entrant dans l'expression du Hamiltonien non perturbé sont rassemblées dans le tableau IV-I. Le tableau IV-Ibis donne les valeurs des paramètres des fonctions de Mc Lean qui ont servi au calcul des coefficients radiaux $B_o^k(n, \ell; n', \ell')$ de GdIII (tableau IV-II).

Chacune des configurations de GdIII donne naissance à deux états moléculaires de multiplicités 7 et 9 excepté la configuration $4f^8$ qui fournit uniquement la multiplicité 7. Les résultats du calcul de champ de ligand apparaissent dans le tableau IV-III qui donne les énergies calculées et la composition de chacun des états moléculaires observés.

Comme prévu l'état fondamental est un état $X^9\Sigma^-$ et le seul état situé dans une gamme d'énergie de $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du fondamental est un état $^7\Sigma^-$ localisé à $2\ 000\text{ cm}^{-1}$. En examinant la figure 4-1 qui montre le diagramme d'énergie qui découle du calcul, on est frappé par l'analogie qui existe avec le diagramme d'énergie de LaO. C'est cette analogie qui nous a incités à adopter une notation semblable à celle utilisée pour désigner les états de LaO.

4.3 - Expériences de fluorescence induite par laser à colorant accordable pulsé

Des expériences de fluorescence induite ont été entreprises afin de déterminer la position du premier niveau excité $Y^7\Sigma^-$ et d'établir un lien

Tableau IV-I : Energies moyennes des configurations de plus basse énergie de GdIII. Le zéro correspond à l'énergie la plus basse obtenue.

Configuration	Etat	J	Energie (cm ⁻¹)	Energie moyenne (cm ⁻¹)
4f ⁷ (⁸ S ⁰)5d	⁹ D ⁰	2	0.00	0.
		3	279.32	
		4	694.37	
		5	1 310.13	
		6	2 282.83	
4f ⁸	⁷ F	6	2 381.24	3 405.
		5	3 996.71	
		4	5 015.20	
		3	5 789.97	
		2	6 334.17	
4f ⁷ (⁸ S ⁰)6s	⁹ S ⁰	4	9 195.04	8 033.
4f ⁷ (⁸ S ⁰)5d	⁷ D ⁰	5	9 356.30	8 460.
		4	9 717.70	
		3	10 014.49	
		2	10 234.49	
		1	10 387.30	
4f ⁷ (⁸ S ⁰)6s	⁷ S ⁰	3	11 549.50	10 487.
4f ⁷ (⁸ S ⁰ _{7/2})6p _{1/2}	$(\frac{7}{2}, \frac{1}{2})$	3	43 019.99	45 600.
		4	43 611.69	
4f (S ⁰ _{7/2})6p _{3/2}	$(\frac{7}{2}, \frac{3}{2})$	5	47 233.93	45 700.
		4	48 339.14	
		3	48 859.62	
		2	49 194.70	



L'énergie de ces états est donnée en cm⁻¹. Le zéro correspond à l'énergie la plus basse obtenue.

Tableau IV-Ibis : Carte des paramètres des fonctions de Slater utilisés dans le calcul de champ de ligand des niveaux d'énergie de GdO. Les fonctions de Slater de poids inférieur à 0.05 ne sont pas prises en compte.

n'	1	2	3	4	5	6	7
6sGd							
	α	0.05	-0.12	0.14	-0.26	0.57	0.54
	ζ	27.06	15.38	9.14	4.63	1.86	1.08
6sGd ⁺⁺							
	α	0.05	-0.12	0.14	-0.35	0.55	0.54
	ζ	27.06	15.38	9.14	4.63	2.25	1.56
7sGd ⁺⁺							
	α				-0.07	0.16	-0.71
	ζ				4.63	2.25	0.96
5pGd							
	α	-0.09	0.37	-0.31	0.68	0.47	
	ζ	27.43	13.95	10.41	4.25	2.62	
6pGd ⁺⁺							
	α		0.16	-0.14	0.30	0.21	-0.71
	ζ		13.95	10.41	4.25	2.62	1.93
5dGd							
	α		0.10	-0.17	0.52	0.63	
	ζ		14.98	9.42	3.36	1.71	
5dGd ⁺⁺							
	α		0.09	-0.16	0.46	0.59	
	ζ		14.98	9.42	3.63	2.92	
6dGd ⁺⁺							
	α				0.09	0.11	-0.42
	ζ				3.63	2.92	1.60
4fGd							
	α			0.43			
	ζ			10.07			
4fGd ⁺⁺							
	α			0.43			
	ζ			10.07			
5fGd ⁺⁺							
	α			0.15	-0.28	-0.88	
	ζ			4.65	3.26	1.44	



Tableau IV-II : Coefficients radiaux $B_o^k (n, \ell; n', \ell')$ de GdIII (en cm^{-1})
pour les quatre configurations de plus basse énergie.

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
4	3	4	3	0	63 484.
				2	4 034.
				4	483.
				6	89.
4	3	5	2	1	7 390.
				3	1 911.
				5	611.
4	3	6	1	2	-707.
				4	7.
4	3	6	0	3	725.
5	2	5	2	0	62 064.
				2	29 292.
				4	18 992.
5	2	6	1	1	20 007.
				3	16 029.
5	2	6	0	2	29 791.
6	1	6	1	0	47 887.
				2	27 823.
6	1	6	0	1	34 745.
6	0	6	0	0	58 866.



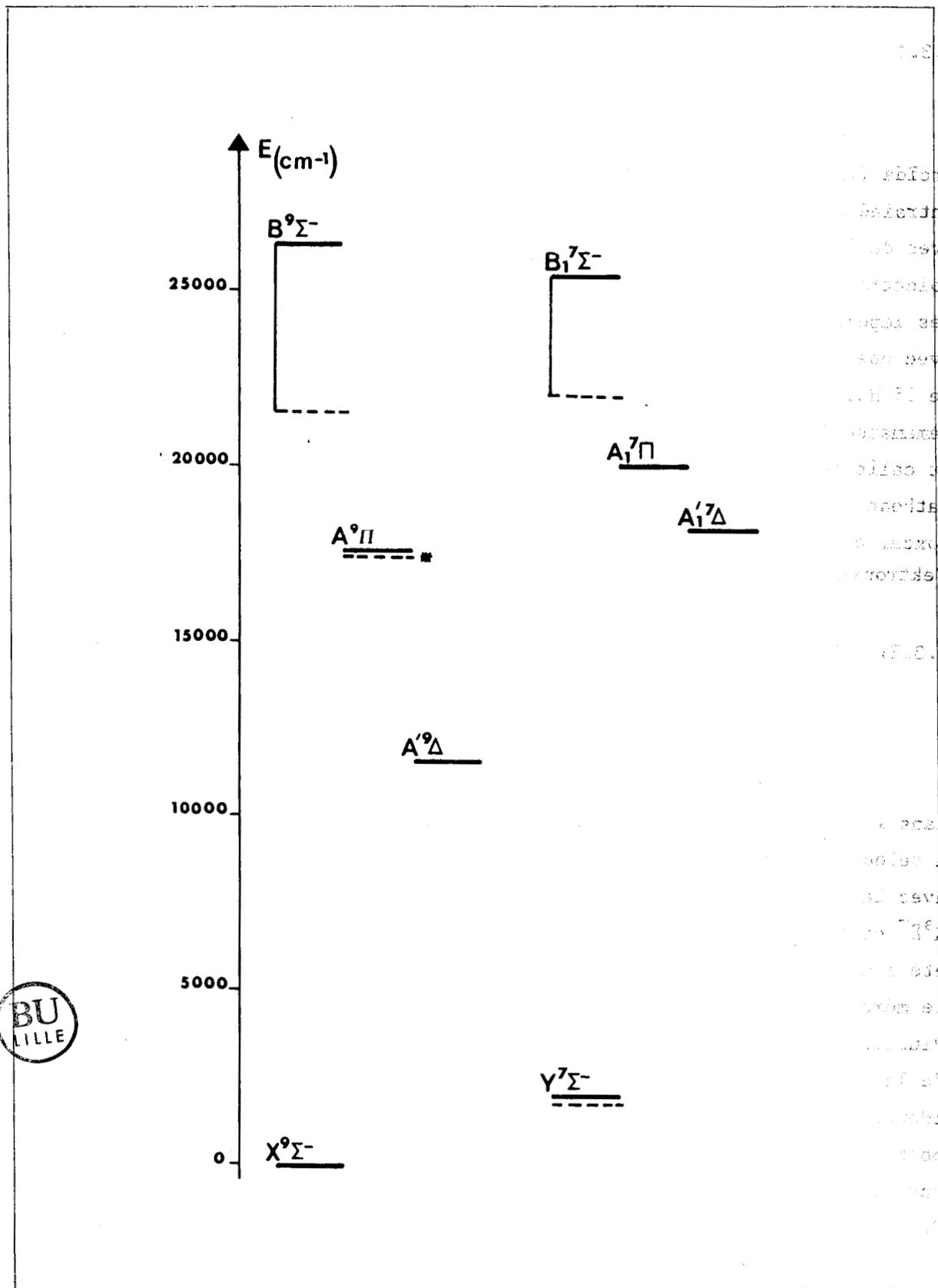
BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

Tableau IV-III : Energies des états moléculaires de GdO calculées par la théorie du champ de ligand.

Etat	Energie calculée (en cm^{-1})	Composition						
		$4f^8(^7F)$	$5d(^7D)$	$6p(^7P)$	$6s(^7S)$	$5d(^9D)$	$6p(^9P)$	$6s(^9S)$
$B^9\Sigma^-$	26 317					72	26	2
$B_1^1\Sigma^-$	25 394	44	41	14	1			
$A_1^7\Pi$	19 956	16	48	36				
$A_1^1\Delta$	18 188	12	88					
$A^9\Pi$	17 647					64	36	
$A^1\Delta$	11 594					100		
$Y^7\Sigma^-$	1 999		2	24	74			
$X^9\Sigma^-$	0					2	21	77

Figure 4-1 : Niveaux d'énergie calculés (—) et observés (---) de GdO.

* A partir de Dmitriev et al (8).



entre les divers systèmes observés de GdO.

4.3.1. - Méthodes expérimentales

Le monoxyde de terre-rare GdO était produit dans un four de type Broïda (figure 4.2) en faisant réagir des vapeurs de Gadolinium métallique, entraîné par un flux d'Argon sous une pression de l'ordre de 1 à 2 Torr, avec de l'oxygène (10). Le laser utilisé était un laser à colorant Molelectron DL 400 pompé par un laser à azote Molelectron UV 300 qui délivrait des impulsions lumineuses de 5 ns, d'une puissance allant de 10 à 40 kW. avec une finesse de raie de l'ordre de 0.01 nm (0.3 cm^{-1}), à une fréquence de 15 Hz. Les spectres étaient enregistrés à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu RS 928 après dispersion à travers un monochromateur SOPRA F 1150 et calibrés par rapport à un spectre de référence fourni par une lampe à cathode creuse au Thorium. Le signal était traité par un moyennneur de type Boxcar à deux voies PAR 162-163 équipé de têtes d'échantillonnage rapides Tektronix de type S2.

4.3.2. - Résultats

(i) Pompage de type 1

Dans une première expérience le laser était réglé pour émettre dans la région de la bande (0,0) du système I/A (I selon Suarez et al.(4), A selon Yadav et al.(5)) dont le quantum de vibration est en bon accord avec la valeur obtenue par spectroscopie en matrice d'isolation pour l'état $X^9\Sigma^-$ considéré comme état fondamental. La longueur d'onde du laser ayant été ajustée successivement à 462.42 nm, 462.97 nm et 463.26 nm on a observé le même spectre de fluorescence dispersée pour différentes valeurs de N. Plusieurs raies P de la bande I/A (0,0) ont été excitées (flèche pleine de la figure 4-3a) et des doublets caractérisés par une séparation RP identique ont été observés au voisinage de 480 nm et 504 nm (flèche en pointillés de la figure 4-3a). Les doublets situés à 480 nm (figure 4-4) ont été facilement attribués à la bande I/A (0,1) et la valeur du quantum de vibration $\Delta G_1'' = 825 \text{ cm}^{-1}$ est en bon accord avec celle de l'état fonda-

Figure 4-2 : Four de type Broïda utilisé à Lille. L'enrobage de confinement du creuset réalisé en tissu d'oxyde de zirconium n'est pas figuré.

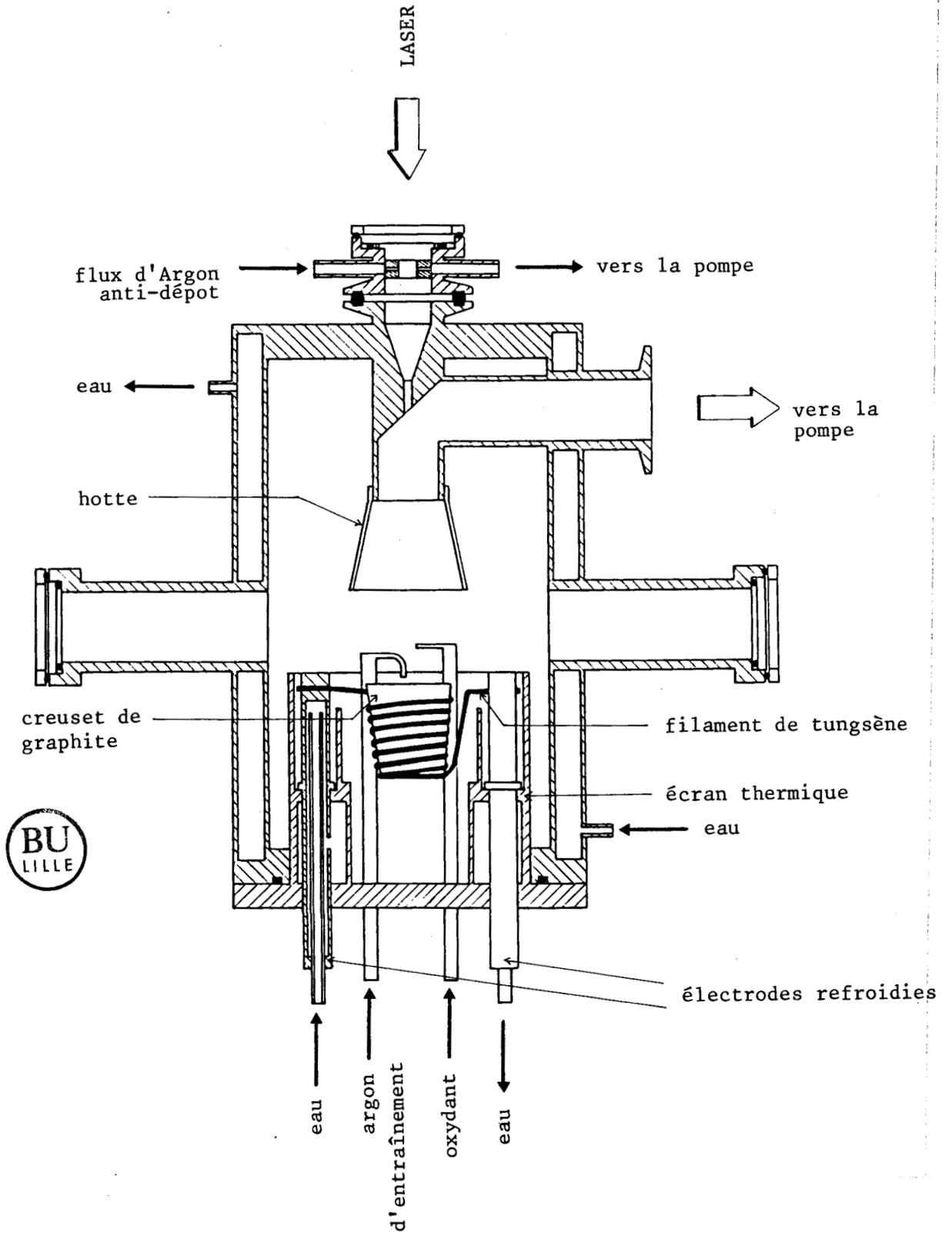
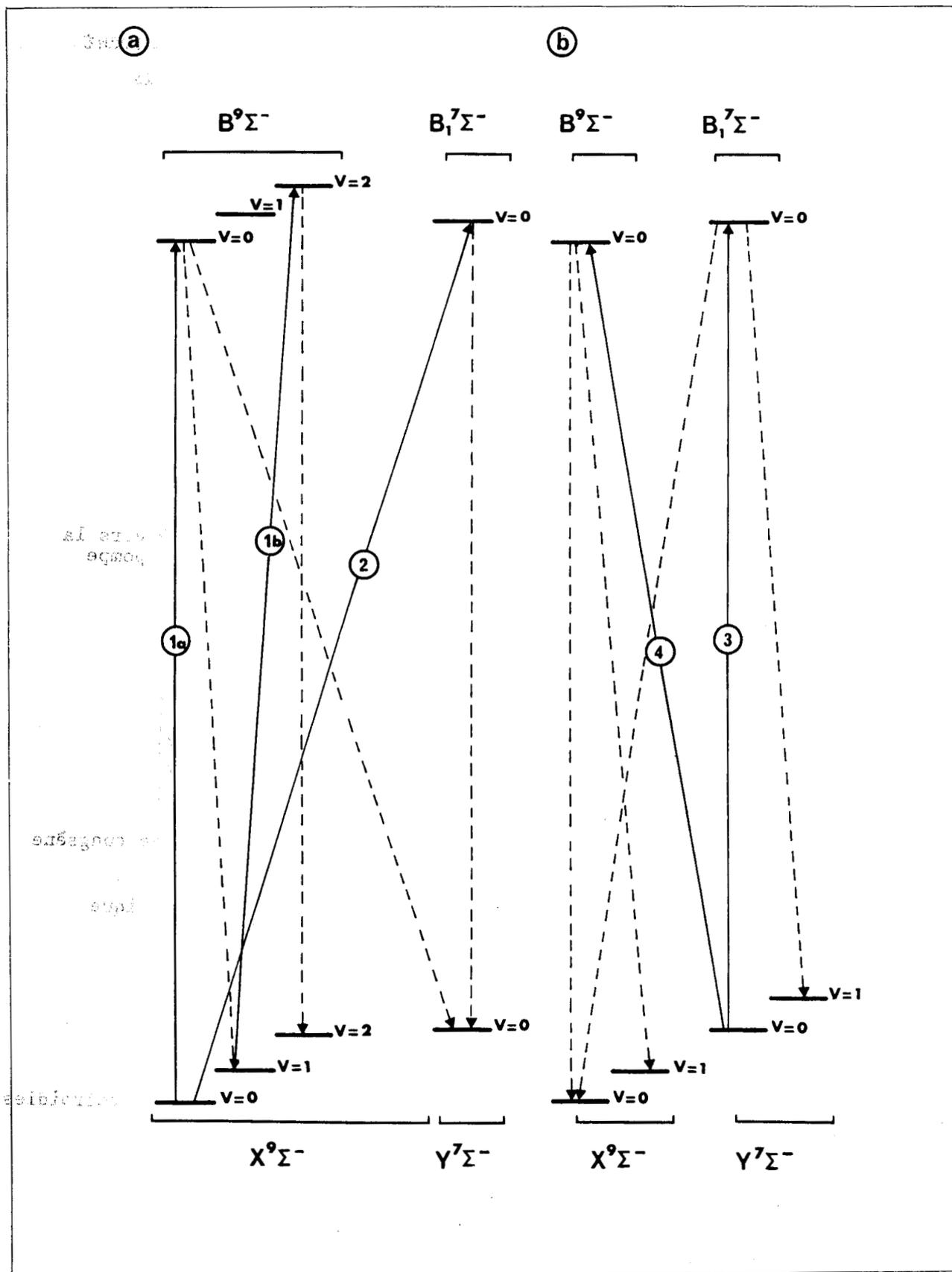


Figure 4-3 : Transitions de fluorescence induite par laser (laser à colorant accordable pulsé) de GdO.

- a) Transitions induites par les pompages de $B^9\Sigma^- + X^9\Sigma^-$ et de $B_1^7\Sigma^- + X^9\Sigma^-$.
 b) Transitions induites par les pompages de $B_1^7\Sigma^- + Y^7\Sigma^-$ et de $B^9\Sigma^- + Y^7\Sigma^-$.



mental $X^9\Sigma^-$. Les doublets situés à 504 nm mettent en évidence une transition à partir du niveau supérieur commun vers un niveau situé à $1\ 837\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental. Ce niveau peut être identifié au niveau $Y^7\Sigma^-$ prédit par la théorie. Comme le spectre de fluorescence induite est constitué de doublets RP (avec cependant des raies Q très faibles) le niveau supérieur est un état Σ ($\Delta\Omega = 0$) et très probablement l'état $B^9\Sigma^-$ dont on a calculé la position approximativement.

Les mesures concernant cette première expérience ont été rassemblées dans le tableau IV-IV.

(ii) Pompage de type 2

Yadav et al. (6) ont analysé le système II/B comme étant dû à une transition $^7\Sigma \rightarrow ^7\Sigma$. En formulant l'hypothèse que l'état inférieur de cette transition pouvait être l'état $Y^7\Sigma^-$, le niveau supérieur du système II/B devrait être situé à 614 cm^{-1} au-dessus du niveau supérieur $B^9\Sigma^-$ du système I/A. Cette distance en énergie a été prédite de -923 cm^{-1} par le calcul de champ de ligand (tableau IV-III). Afin de vérifier cette hypothèse la fréquence du laser a été accordée sur la somme des fréquences de la bande II/B (0,0) et du niveau $Y^7\Sigma^-$ (flèche pleine de la figure 4-3a). Le laser fixé à 448.83 nm et 449.14 nm, des doublets RP appartenant à la bande (0,0) du système II/B ont bien été observés comme prévu (tableau IV-V).

Les doublets correspondants appartenant à la transition interdite par spin $^7\Sigma^- \leftrightarrow X^9\Sigma^-$ étaient trop peu intenses pour être observés dans la région du laser. La figure 4-5 montre un enregistrement rapide du spectre de fluorescence obtenu par un pompage de type 2 avec une longueur d'onde laser fixée à 449.22 nm.

Des doublets possédant une séparation RP différente ont également été observés et peuvent être identifiés à des transitions (2,1) et (2,2) du niveau supérieur $^9\Sigma^-$ du système I/A vers les niveaux inférieurs $X^9\Sigma^-$ et $Y^7\Sigma^-$. Ce cas de pompage est analogue au type de pompage 1a et a été baptisé 1b dans la figure 4-3.

Le tableau IV-VI fait état des mesures concernant le type de pompage 1b avec une longueur d'onde de laser fixée à 449.14 nm

Figure 4-4 : Quelques unes des transitions de fluorescence induite par laser de GdO (laser à colorant accordable pulsé). Pompage de type 1a.

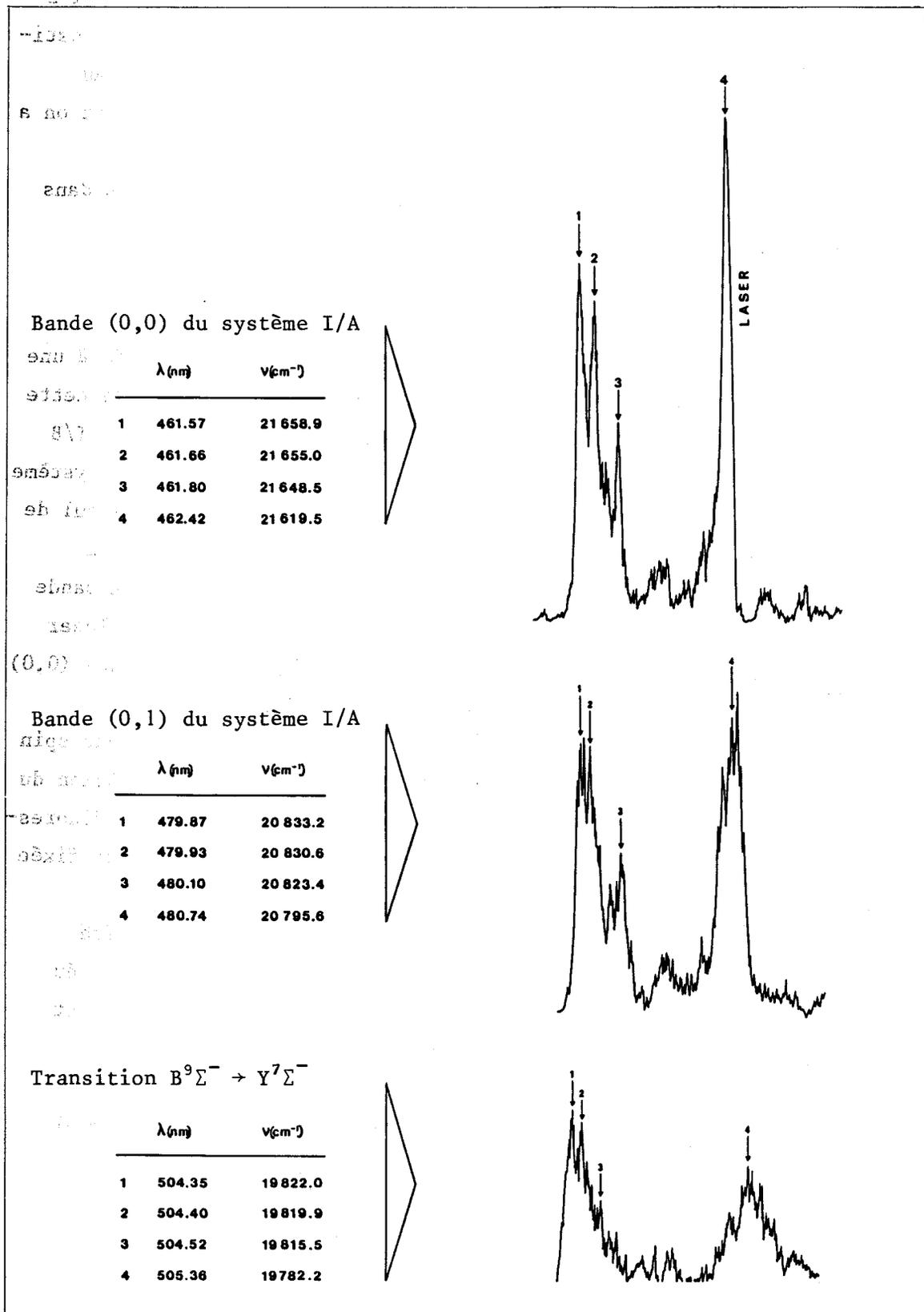


Tableau IV-IV : Raies de fluorescence de GdO pour un pompage de type Ia

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	Le présent travail	Référence 14	
461.58	21 658.9		R(26) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
461.66	21 655.0		R(24)
461.74	21 651.0		R
461.80	21 648.4		R
462.00	21 639.0		Q faible
462.03	21 637.4		Q faible
462.08	21 635.1		Q faible
462.42 [*]	21 619.5	21 619.89	P(26)
		21 619.81	P(27)
		21 619.80	P(28)
479.87	20 833.2		R(26) 0,1 B ⁹ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
479.90	20 831.9		R(25)
479.93	20 830.6		R(24)
480.10	20 823.4		
480.36	20 812.0		Q faible
480.68	20 797.7		P(26)
480.74	20 795.6		P(27)
480.77	20 794.1		P(28)
504.35	19 822.0		R(26) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
504.40	19 819.9		R(25)
504.52	19 815.5		R(24)
505.26	19 786.2		P(26)
505.36	19 782.2		P(27)
505.43	19 779.6		P(28)
461.67	21 654.4		R(42) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
461.74	21 651.0		R(40)
461.80	21 648.3		
461.85	21 646.0		
462.88	21 597.6	21 597.62	P(42)
462.97 [*]	21 593.5	21 593.48	P(44)



* Raie laser

Tableau IV-IV (Suite)

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹) (le présent travail)	Identification
479.87	20 833.2	R(42) 0,1 B ⁹ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
479.93	20 830.6	R
480.08	20 829.7	R(46)
480.05	20 825.2	R
480.12	20 822.3	R
480.49	20 806.2	Q faible
480.54	20 804.1	Q faible
480.59	20 801.8	Q faible
481.24	20 773.1	P
481.26	20 773.0	P(44)
481.32	20 770.2	P
504.44	19 818.3	R(42) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
504.58	19 812.8	R(40)
505.99	19 757.9	P(42)
506.09	19 751.7	P(44)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
461.61	21 657.4	R(54) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
461.66	21 654.7	R(52)
461.75	21 650.8	R(50)
461.82	21 647.4	R(48)
461.88	21 644.6	R(46)
462.38	21 621.3	Q faible
463.22	21 581.9	
463.26*	21 580.2	P(56)+P(54)+P(52)+P(50)+P(48)
479.89	20 832.4	R(52) 0,1 B ⁹ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
480.03	20 826.2	R(48)
480.10	20 823.2	R(46)
481.59	20 758.8	P(50)+P(48)+P(46)
504.39	19 820.3	R(54) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
504.51	19 815.7	R(52)
504.56	19 813.6	



★ Raie laser

Tableau IV-V : Raies de fluorescence de GdO pour un pompage de type 2.

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	Le présent travail	Référence 14	
448.80	22 275.3		R(29) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
448.83 [*]	22 273.8		R(25)
448.88	22 271.4		R(24)
489.26	20 433.4		R(29) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
489.29	20 431.9	20 432.90	R(25)
489.32	20 430.9		R(24)
490.18	20 395.0	20 395.66	P(26)
490.19	20 394.4	20 394.45	P(27)
490.31	20 389.6	20 389.66	P(31)
<hr/>			
449.14 [*]	22 258.3		R(5) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
489.42	20 426.5	20 426.61	R(15) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
489.48	20 424.6		R
489.50	20 423.8	20 423.71	R(9)
489.55	20 421.3	20 421.31	R(5)
489.84	20 409.2		P
489.87	20 408.1	20 408.55	P(11)
489.94	20 405.2		P
510.13	19 597.3		R(15) 0,1 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
510.17	19 595.7		R(13)
510.20	19 594.8		R(9)
510.26	19 592.2		R(5)
510.55	19 581.4		P
510.61	19 579.1		P(11)
510.68	19 576.2		P
510.77	19 573.0		P



* Raie laser

Figure 4-5 : Enregistrement rapide des spectres de fluorescence résolue pour des pompages de types 2 et 1b (laser à colorant accordable pulsé).

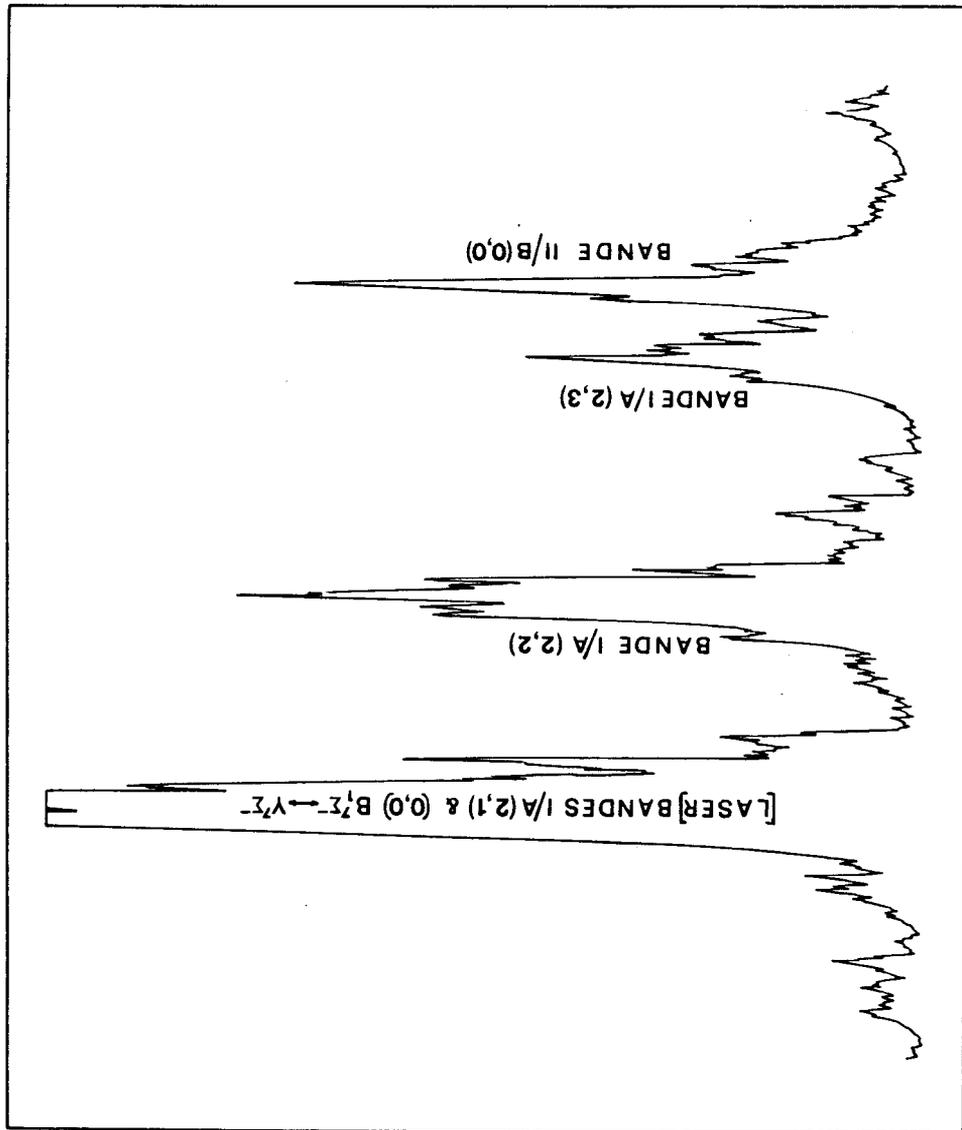


Tableau IV-VI : Raies de fluorescence de GdO pour un pompage de type 1b.

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹) (le présent travail)	Identification
448.12	22 309.1	R(35) 2,1 B ⁹ Σ ⁻ ↔ X ⁹ Σ ⁻
448.18	22 305.6	R(33)
448.26	22 302.0	R(30)
448.34	22 298.2	R(27)
448.51	22 289.6	Q faible
449.14 [*]	22 258.3	P(29)+P(32)+P(35)+P(37)
465.22	21 489.0	R(35) 2,2 B ⁹ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
465.27	21 486.7	R(33)
465.34	21 483.5	R(30)
465.47	21 477.8	R(27)
465.77	21 463.7	Q faible
466.16	21 445.6	P(29)+P(32)+P(35)+P(37)
466.25	21 441.6	P
488.42	20 468.6	R(33) 2,1 B ⁹ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
489.55	20 421.3	P(35)
508.93	19 643.4	R(35) 2,2 B ⁹ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
509.06	19 638.4	R(33)
510.26	19 592.2	P(35)+P(37)

* Raie laser



(iii) Pompage de type 3

A l'inverse, la fréquence du laser ayant été ajustée pour être située dans la bande II/B, (0,0) (flèche pleine 3 dans la figure 4-3b), nous avons obtenu la transition II/B (0,1) et une transition faible vers un niveau localisé à $1\ 840\text{ cm}^{-1}$ au-dessous du niveau inférieur $Y^7\Sigma^-$ du système II/B, qui est le niveau fondamental $X^9\Sigma^-$ de GdO. La figure 4-6 montre le spectre de fluorescence dispersée obtenu avec la longueur d'onde laser fixée à 490.05 nm.

Les mesures apparaissent dans le tableau IV-VII.

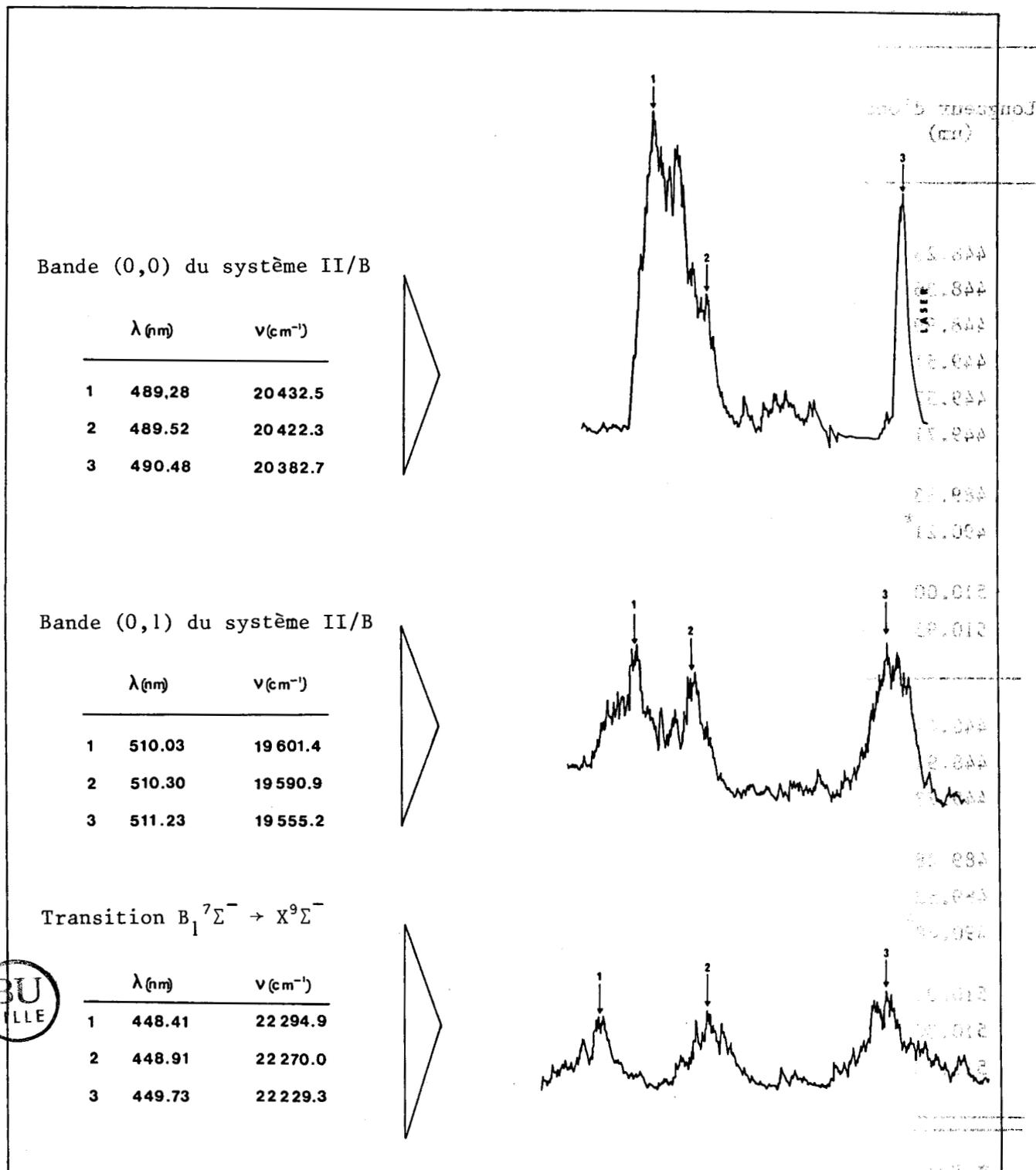
(iv) Pompage de type 4

Enfin, avec une raie laser située à 505 nm (flèche pleine 4 dans la figure 4-3b) nous avons observé les transitions (0,0) et (0,1) du système I/A comme le montre la figure 4-7 qui reproduit un enregistrement rapide du spectre de fluorescence dispersée obtenu avec une raie laser située à 504.74 nm. A nouveau la transition interdite par spin est trop peu intense pour permettre l'observation d'un doublet au voisinage de la raie laser. Le tableau IV-VIII fournit les mesures pour une raie laser fixée à 504.74 nm.

4.3.3. - Discussion des résultats obtenus à l'aide du laser pulsé

Les résultats de fluorescence dispersée montrent clairement que le premier état excité $Y^7\Sigma^-$ de GdO est situé à $1\ 840\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du fondamental $X^9\Sigma^-$ et que les systèmes I/A et II/B ont les niveaux $X^9\Sigma^-$ et $Y^7\Sigma^-$ comme niveaux inférieurs respectivement. Les niveaux supérieurs de ces systèmes peuvent être identifiés comme étant les niveaux $B^9\Sigma^-$ et $B_1^7\Sigma^-$ prévus par la théorie du champ de ligand et situés à $21\ 647\text{ cm}^{-1}$ et $22\ 261\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du fondamental $X^9\Sigma^-$.

Figure 4-6 : Quelques unes des transitions de fluorescence induite par laser de GdO (laser à colorant accordable pulsé). Pompage de type 3.



069 sb 1968

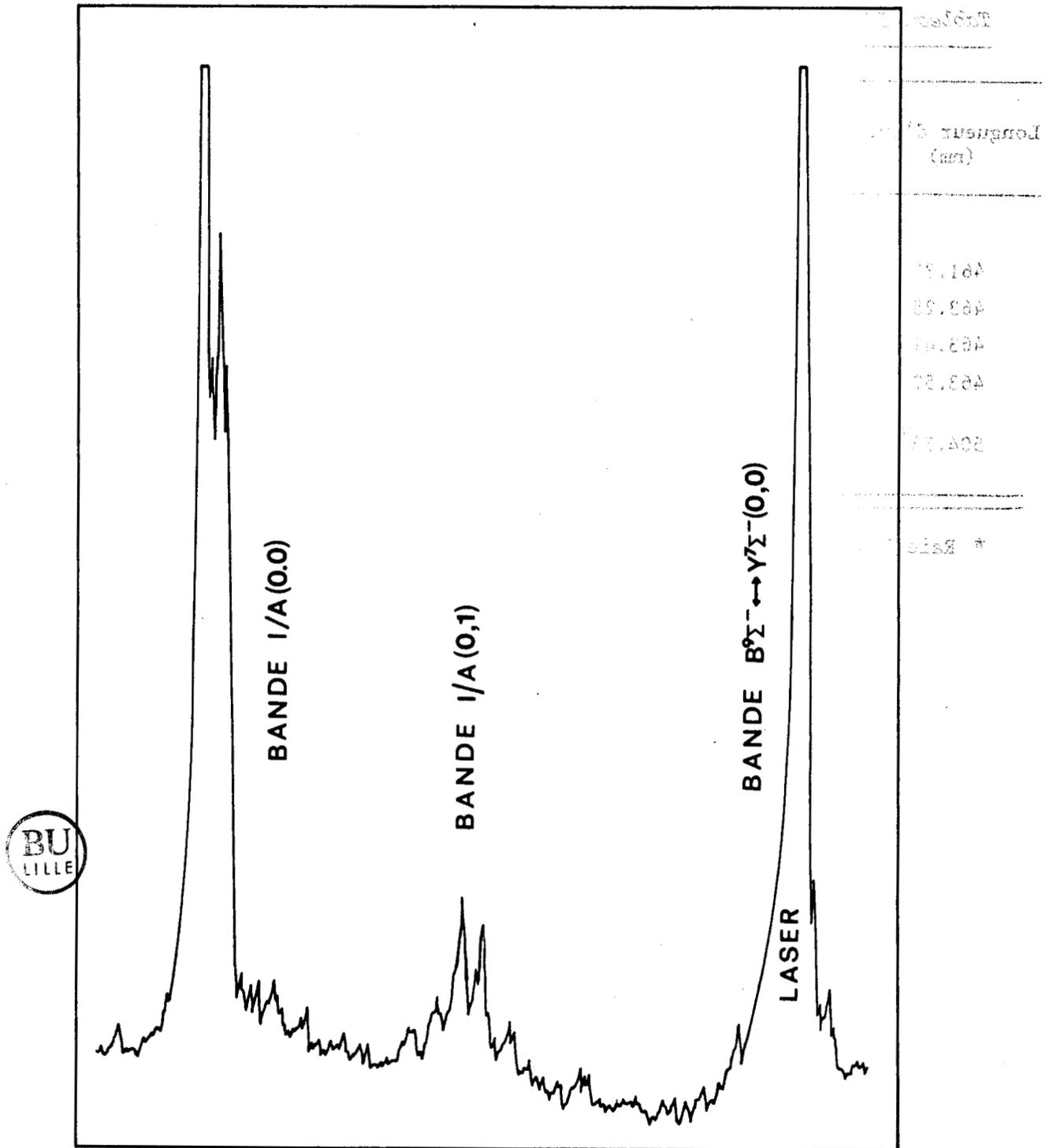
Tableau IV-VII : Raies de fluorescence de GdO pour un pompage de type 3.

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	Le présent travail	Référence 14	
448.23	22 303.8		0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
448.36	22 297.3		
448.99	22 266.2		R(26)
449.51	22 240.2		
449.57	22 237.2		
449.71	22 230.1		P(28)
489.33	20 430.4	20 429.87	R(26) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ ↔ Y ⁷ Σ ⁻
490.21 [*]	20 393.7	20 393.60	P(28)
510.00	19 602.3		R(26) 0,1 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
510.95	19 566.0		P(28)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
448.41	22 294.9		R(34) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
448.91	22 270.0		R(28)
449.73	22 229.3		P(30)+P(36)
489.28	20 432.5		R(34) 0,0 B ₁ ⁷ Σ ⁻ ↔ Y ⁷ Σ ⁻
489.52	20 422.3		R(28)
490.48 [*]	20 382.7	20 382.90	P(30)+P(36)
510.03	19 601.4		R(34) 0,1 B ₁ ⁷ Σ ⁻ → Y ⁷ Σ ⁻
510.30	19 590.9		R(28)
511.23	19 555.2		P(30)+P(36)

* Raie laser



Figure 4-7 : Enregistrement rapide du spectre de fluorescence dispersée de GdO (laser à colorant accordable pulsé) pour un pompage de type 4.



sh 3211
.A'squt 33 19

Tableau IV-VIII : Raies de fluorescence de GdO pour un pompage de type 4.

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹) (le présent travail)	Identification
461.83	21 646.8	R(48)+R(52)+R(55) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ → X ⁹ Σ ⁻
463.28	21 579.0	P(50)
463.41	21 572.2	P(54)
463.52	21 567.9	P(57)
504.74*	19 817.7	R(48)+R(52)+R(55) 0,0 B ⁹ Σ ⁻ ↔ Y ⁷ Σ ⁻

* Raie laser



4.4 - Expériences menées à l'aide d'un laser à colorant accordable continu

4.4.1. - Détails expérimentaux -----

Des spectres d'excitation à haute résolution du monoxyde de Gadolinium ont été obtenus dans la région verte du spectre visible à l'aide d'un laser à colorant accordable en anneau, monomode, Coherent Radiation, modèle 699-29 (de largeur de raie égale à 2 MHz), pompé par un laser à Argon ionisé de 4 W. La fréquence du laser était balayée par incréments de 30 à 40 cm^{-1} dans le domaine de la Rhodamine 110 afin d'exciter la fluorescence d'une bande dont les têtes les plus intenses avaient été localisées préalablement à 540.76 nm et 541.23 nm. Le signal de fluorescence a été enregistré à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu RS 928 à travers un monochromateur SOPRA F 1150 utilisé comme filtre à bande étroite fixé à 601.9 nm où un signal intense avait été localisé. La largeur de fente était typiquement de 100 μm . Afin d'éliminer le bruit généré par la flamme de combustion du Gadolinium dans l'oxygène, le faisceau du laser était haché, et le signal fourni par le photomultiplicateur était détecté à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone puis digitalisé et stocké directement dans la mémoire d'un ordinateur qui contrôlait également le balayage en fréquence du laser à colorant. Le spectre de l'iode était simultanément enregistré et le spectre de GdO a été étalonné par rapport aux raies de l'iode moléculaire en référence à l'atlas de Gerstenkorn et Luc (11).

4.4.2. - Analyse rotationnelle -----

L'analyse de la structure de rotation du spectre d'excitation au voisinage de 540 nm conduit à l'identification de 27 branches R_{8i} , Q_{8i} et P_{8i} , avec $1 \leq i \leq 9$ qui provient de la transition d'un niveau supérieur commun ${}^3\Pi_4$ vers un niveau inférieur ${}^3\Sigma$. Les nombres d'ondes des raies sont fournis dans les tableaux IV-IX à IV-XVII.

Tableau IV-IX : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^3\Pi_4 \rightarrow X^3\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₁			Q ₈₁			P ₈₁		
	160	158	156	160	158	156	160	158	156
1									
2									
3	18 491.47	91.51	91.57						
4	94.81	94.89	94.94	18 488.55	88.59	88.63			
5	98.18	98.25	98.30	91.19	91.25	91.30			
6	501.58	501.65	501.71	93.89	93.94	94.00	18 488.91	86.96	86.97
7	04.95	05.02	05.09	96.58	96.64	96.69	88.89	88.95	88.99
8	08.31	08.35	08.41	99.26	99.32	99.38	90.87	90.94	90.97
9				501.95	502.01	502.07	92.87	92.92	92.96
10				04.61	04.67	04.74	94.81	94.89	94.94
11				07.28	07.35	07.42	96.80	96.87	96.93
12				09.94	10.01		98.77	98.86	98.92
13							500.72	500.79	500.86
14							02.71	02.78	02.86
15							04.61	04.67	04.74





Tableau IV-X : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R_{82}			Q_{82}			P_{82}		
	160	158	156	160	158	156	160	158	156
1									
2									
3	18 487.04	487.08	487.12						
4	89.62	89.67	89.72						
5	92.25	92.30	92.35						
6	94.89	94.94	95.00						
7	97.54	97.61	97.66	18 489.81	489.86	489.92			
8	500.21	500.27	500.33	91.82	91.87	91.94			
9	02.92	02.98	03.04	93.78	93.83	93.89	18 485.35	485.43	485.51
10	05.52	05.57	05.64	95.73	95.80	95.86	86.65	86.71	86.76
11	08.17	08.24	08.31	97.68	97.75	97.81	87.92	88.00	88.05
12				99.65	99.70	99.76	89.19	89.26	89.33
13				501.58	501.65	501.71	90.47	90.51	90.57
14				03.56	03.63	03.69	91.67	91.72	91.79
15				05.43	05.52	05.57	92.87	92.92	92.96
16				07.35	07.42	07.48	94.08	94.14	94.20
17				09.26	09.33	09.40	95.27	95.34	95.41

Tableau IV-XI : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^3\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₃	Q ₈₃	P ₈₃
1	18 476.39		
2	80.62	18 477.11	
3	82.29	78.11	18 474.63
4	84.16	79.20	75.00
5	86.27	80.64	75.75
6	88.29	82.04	76.40
7	90.41	83.38	77.11
8	92.35	84.66	77.67
9	94.29	85.89	78.19
10	96.31	87.23	78.83
11		88.55	79.46
12		89.82	80.04
13		91.14	80.65
14		92.38	81.19
15		93.61	81.73
16		94.86	82.29
17		96.08	82.80
18		97.32	83.34
19		98.50	83.83
20		99.68	84.31
21			84.79
22			85.26
23			85.76
24			86.18



Tableau IV-XII : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition
 ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₄	Q ₈₄	P ₈₄	M
2	18 475.46			14
3	77.67	18 474.15		20
4	78.96	74.63		26
5	80.65	75.46		34
6	81.73	76.21		44
7	83.34	76.91		56
8	84.56	77.59		70
9	85.88	78.19		86
10	87.18	78.78	18 471.04	104
11	88.53	79.36	70.94	124
12	89.76	79.97	70.90	146
13	91.13	80.62	70.83	170
14	92.35	81.19	70.68	196
15	93.57	81.73	70.54	224
16	94.81	82.25	70.37	254
17	96.08	82.80	70.21	286
18	97.28	83.34	70.03	320
19	98.49	83.83	69.84	356
20	99.70	84.34	69.63	394
21	500.90	84.79	69.42	434
22	02.10	85.31	69.20	476
23	03.24	85.76	68.96	520
24		86.25	68.72	566
25		86.60	68.46	614
26		87.04	68.20	664
27		87.45	67.91	716
28		87.85	67.64	770
29		88.23	67.39	826
30		88.64	67.04	884
31		88.99	66.73	944
32		89.26	66.41	1006
33		89.62	66.06	1070
34		89.92	65.74	1136
35		90.19	65.35	1204
36		90.51	65.02	1274
37		90.79	64.57	1346
38			64.22	1420
39			63.83	1496
40			63.43	1574



projet

Tableau IV-XII (Suite)

N	R ₈₄	Q ₈₄	P ₈₄
41			63.01
42			62.57
43			62.14
44			61.70
45			61.24
46			60.78
47			60.31
48			59.83
49			59.34
50			58.84
51			58.33
52			57.81
53			57.28
54			56.75
55			56.20
56			55.65
57			55.08
58			54.50
59			53.91
60			53.32



Tableau IX-XIII : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^3\Pi_4 \rightarrow X^3\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₅	Q ₈₅	P ₈₅	M
3	18 473.97			1A
4	75.00			2A
5	75.75			3A
				4A
6	76.44			5A
7	77.11			
8	77.67	18 471.30	18 465.74	6A
9	78.19	71.23	64.92	7A
10	78.83	71.15	64.11	8A
				9A
11	79.46	71.04	63.33	0B
12	80.04	70.94	62.57	
13	80.65	70.83	61.76	1B
14	81.19	70.68	60.85	2B
15	81.73	70.54	60.02	3B
				4B
16	82.29	70.37	59.19	5B
17	82.80	70.21	58.33	
18	83.34	70.03	57.47	6B
19	83.83	69.84	56.55	7B
20	84.31	69.63	55.65	8B
				9B
21	84.79	69.42	54.75	0C
22	85.26	69.20	53.83	
23	85.76	68.96	52.89	
24	86.18	68.72	51.96	
25		68.46	51.00	
26		68.20	50.03	
27		67.91	49.07	
28		67.64	48.08	
29		67.33	47.10	
30		67.04	46.10	
31		66.73	45.09	
32		66.41		
33		66.06		
34		65.75		
35		65.35		
36		65.02		
37		64.63		
38		64.22		
39		63.87		
40		63.46		



Tableau IV-XIII (Suite)

N	R ₈₅	Q ₈₅	P ₈₅
41		63.06	
42		62.65	
43		62.20	
44		61.76	
45		61.31	
46		60.85	
47		60.38	
48		59.90	
49		59.41	
50		58.91	
51		58.40	
52		57.89	
53		57.35	
54		56.84	
55		56.28	
56		55.65	
57		55.08	
58		54.58	
59		54.00	
60		53.50	



Tableau IV-XIV : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₆	Q ₈₆	P ₈₆
7		18 466.06	
8		65.35	
9		64.60	18 459.03
10		63.83	57.55
11		63.06	56.09
12		62.20	54.58
13		61.43	53.08
14		60.65	51.55
15		59.83	50.03
16		58.91	48.48
17		58.12	46.92
18		57.22	45.34
19		56.37	43.76
20		55.47	42.17
21		54.58	40.54
22		53.69	38.95
23		52.73	37.33
24		51.86	35.71
25		50.85	34.08
26		49.87	32.40
27		48.89	30.73
28		48.00	29.08
29		46.99	27.40
30		45.94	25.76
31		44.89	23.90
32		43.93	22.26
33		42.87	
34		41.79	

de GdO.
 Tableau IV-XIV : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$



Tableau IV-XV : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R ₈₇	Q ₈₇	P ₈₇		
			160	158	156
5	18 466.90				
6	66.29				
7	65.63	18 461.43			
8	64.92	60.02		18 455.75	
9	64.22	58.59		53.69	
10	63.43	57.15		51.55	
11	62.65	55.65		49.38	
12	61.87	54.18		47.19	
13	61.07	52.67		44.97	
14	60.24	51.16		42.77	
15	59.41	49.63		40.54	
16	58.59	48.08		38.30	
17	57.72	46.53		36.04	
18	56.84	44.97		33.78	
19	55.98	43.38		31.51	
20	55.08	41.79		29.23	
21	54.18	40.19		26.91	
22	53.23	38.58	24.57		24.60
23	52.34		22.26		22.28
24	51.40		19.93	19.95	19.99
25	50.46	33.67	17.58	17.61	17.64
26	49.50	32.03	15.23	15.27	15.30
27	48.53	30.37	12.85	12.90	12.94
28		28.70	10.49	10.53	10.58
29			08.11	08.15	08.20





Tableau IV-XVI : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R_8	Q_8			P_8		
		160	158	156	160	158	156
6	18 462.36						
7	60.98		18 457.47				
8	59.56		55.36				
9	58.12		53.23		18 449.02		
10	56.66		51.07		46.16		
11	55.18		48.89		43.30		
12	53.69		46.70		40.40		
13	52.18		44.48		37.50		
14	50.66		42.27		34.59		
15	49.13		40.04		31.65		
16	47.58		37.79		28.70		
17	46.02		35.55		25.76		
18	44.46		33.27		22.76	22.79	22.84
19	42.87		31.00		19.74	19.78	19.84
20	41.29		28.70		16.79	16.83	16.86
21	39.69		26.40		13.79	13.83	13.87
22	38.07		24.07		10.78	10.82	10.86
23	36.45		21.76	21.78			
24	34.81	19.41	19.44	19.47			
25	33.18	17.06	17.10	17.13			

Tableau IV-XVI (Suite)

N	R ₈	Q ₈			P ₈		
		160	158	156	160	158	156
26	31.51	14.71	14.75	14.79			
27	29.87	12.35	12.40	12.43			
28	28.11	09.97	10.03	10.07			
29	26.40						
30	24.57						
31	22.89						
32	21.16						
33	19.41						
34	17.58						
35	15.93						
36	13.99						
37	12.34						
38	10.49						





Tableau IV-XVII : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des raies de rotation de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO.

N	R_{89}			Q_{89}			P_{89}		
	160	158	156	160	158	156	160	158	156
7		18 457.06							
8		54.90							
9		52.73			18 448.53			18 441.48	
10		50.56			45.66			37.87	
11		48.36			42.77			34.28	
12		46.11			39.86			30.64	
13		43.93			36.95		26.99	27.03	27.06
14		41.70			34.02		23.33	23.36	23.39
15		39.46			31.07		19.74	19.78	19.84
16		37.21			28.11		15.99	16.03	16.07
17		34.95			25.16		12.34	12.40	12.43
18		32.67			22.16		08.67	08.73	08.78
19		30.37			19.17				
20		28.11		16.19	16.23				
21		25.76		13.19	13.25				
22		23.50		10.15	10.20	10.24			
23		21.16							
24		18.81							
25	16.48	16.51	16.54						
26	14.09	14.12							
27	11.72	11.76	11.80						
28	09.34	09.37							

L'élargissement des raies provoqué par le glissement isotopique ne permet pas de tenir compte de manière significative de la correction de 0.0056 cm^{-1} recommandée par Gerstenkorn et Luc (12).

Les termes spectraux d'un état moléculaire électronique $M=2S+1$ A peuvent être notés T_K , où $K = M-S+k$ avec $k = S, S-1, \dots, -S+1, -S$. Dans le cas d'un état $^M\Sigma$ dans le cas (b) de Hund, cet étiquetage est directement relié au bon nombre quantique $N = J+k$ relatif au niveau dont il est question. A titre d'exemple, pour un état $^9\Sigma$, dans T_7 , $N = J+2$.

Si on néglige les interactions spin-rotation et spin-spin, les expressions en J des branches contiennent des termes linéaires qui caractérisent chaque transition vers un sous-niveau inférieur particulier comme indiqué dans le tableau IV-XVIII. Par conséquent, la numérotation absolue des raies peut être obtenue à partir de la valeur du terme constant en utilisant les relations de combinaison usuelles. La numérotation en N peut être déduite de la valeur des termes constants dans les différences de combinaisons $R_{KL}(J) - Q_{KL}(J+1)$ et $Q_{KL}(J) - P_{KL}(J+1)$. Ainsi par exemple : $R_{87}(J) - Q_{87}(J+1) = Q_{87}(J) - P_{87}(J+1) = 6B'' + 2B''J$ et le terme constant de $6B''$ indique que le sous-niveau inférieur a pour terme spectral T_7 .

Les éléments de matrice diagonaux des Hamiltoniens d'interaction spin-rotation (13) et d'interaction spin-spin (14) s'écrivent dans la base du cas (b) de Hund :

$$(IV-1) \quad \langle N S J | H_{SR} | N S J \rangle = \frac{1}{2} \gamma C(C+1) \quad \text{et}$$

$$(IV-2) \quad \langle N S J | H_{SS} | N S J \rangle = -\frac{4}{3} \lambda \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - N(N+1) S(S+1)}{(2N-1)(2N+3)}$$

avec $C = J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)$.

L'élément diagonal du Hamiltonien d'interaction spin-spin peut être réécrit sous la forme :

Tableau IV-XVIII : Termes linéaires en $J = N-k$ des expressions des branches engendrées par une transition d'un niveau supérieur ${}^3\Pi$ dans le cas (a) ou (c) vers un niveau inférieur ${}^3\Sigma$ dans le cas (b).



Termes linéaires	Branches
$(11B''-B')J$	$R_{K1}(J-2)$
$(9B''-B')J$	$Q_{K1}(J-1) \quad R_{K2}(J-2)$
$(7B''-B')J$	$P_{K1}(J) \quad Q_{K2}(J-1) \quad R_{K3}(J-2)$
$(5B''-B')J$	$P_{K2}(J) \quad Q_{K3}(J-1) \quad R_{K4}(J-2)$
$(3B''-B')J$	$P_{K3}(J) \quad Q_{K4}(J-1) \quad R_{K5}(J-2)$
$(B''-B')J$	$P_{K4}(J) \quad Q_{K5}(J-1) \quad R_{K6}(J-2)$
$-(B''+B')J$	$P_{K5}(J) \quad Q_{K6}(J-1) \quad R_{K7}(J-2)$
$-(3B''+B')J$	$P_{K6}(J) \quad Q_{K7}(J-1) \quad R_{K8}(J-2)$
$-(5B''+B')J$	$P_{K7}(J) \quad Q_{K8}(J-1) \quad R_{K9}(J-2)$
$-(7B''+B')J$	$P_{K8}(J) \quad Q_{K9}(J-1)$
$-(9B''+B')J$	$P_{K9}(J)$

(11-B')J
(9-B')J
(7-B')J
(5-B')J
(3-B')J
(B''-B')J
(B''+B')J
(3B''+B')J
(5B''+B')J
(7B''+B')J
(9B''+B')J

(11-B')J
(9-B')J
(7-B')J
(5-B')J
(3-B')J
(B''-B')J
(B''+B')J
(3B''+B')J
(5B''+B')J
(7B''+B')J
(9B''+B')J

$$(IV-3) \quad \langle N S J | H_{SS} | N S J \rangle = -\lambda \frac{C(C+1) - S(S+1)}{(2N-1)(2N+3)} + \frac{1}{3} \lambda S(S+1).$$

Le second terme constant peut être inclus dans la partie constante de chacun des termes spectraux T_{KL} , de telle sorte qu'il suffit de prendre en compte uniquement la partie variable de l'élément de matrice.

En adoptant la notation suggérée plus haut $C = J(J+1) - N(N+1) - S(S+1) = -2kJ - k(k+1) - S(S+1)$, les interactions spin-rotation et spin-spin introduisent dans les expressions des termes spectraux des sous-niveaux d'un niveau ${}^9\Sigma$ les termes supplémentaires :

$$(IV-4) \quad T_K^{SR}(J) = -\frac{1}{2} \gamma [2Jk + k(k+1) + 20] \quad \text{et}$$

$$(IV-5) \quad T_K^{SS(1)}(J) = -\lambda \frac{[2Jk + k(k+1) + 20][2Jk + k(k+1) + 21] - 20}{(2J + 2k - 1)(2J + 2k + 3)},$$

de telle sorte que :

$$(IV-6) \quad R_{K+2}(J-2) - Q_{K+1}(J-1) \\ = \lambda(J-1) + \frac{2\lambda(J-1)[2J^2 - 2(J+k)(J+k+1) - 2(2J-1) - 39]}{(2J + 2k - 1)(2J + 2k + 3)}$$

et

$$(IV-7) \quad Q_{K+1}(J-1) - P_K(J) = \gamma J + \frac{2\lambda J [2J^2 - 2(J+2)(J+k+1) - 39]}{(2J + 2k - 1)(2J + 2k + 3)}$$

On peut donc évaluer λ en utilisant la différence :

$$(IV-8) \quad [Q_{K+1}(J-1) - P_K(J)] - [R_{K+2}(J-2) - Q_{K+1}(J-1)] \\ = \gamma + 2\lambda \frac{[6J(J-1) - 2(J+k)(J+k+1) - 37]}{(2J + 2k - 1)(2J + 2k + 3)}$$

Tableau IV-XIX : Expressions des branches d'une transition ${}^9\Pi(a) \rightarrow {}^9\Sigma(b)$.

L'état supérieur étant un état ${}^9\Pi$ dans le cas (a) de Hund, la règle de sélection $\Delta N = 0, \pm 1$ ne s'applique plus et toutes les transitions en accord avec les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $+ \leftrightarrow -$ sont possibles et apparaissent avec les intensités comparables.

$$R_{K1} = \nu_{\nu'} \nu'' + 2B' - 12B'' + 16\gamma'' + (3B' + 7B'' - 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' + 14D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K1} = \nu_{\nu'} \nu'' - 12B'' + 16\gamma'' + (B' + 7B'' - 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' + 14D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K1} = \nu_{\nu'} \nu'' - 12B'' + 16\gamma'' + (7B'' - B' - 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (14D'' - 2D')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K2} = \nu_{\nu'} \nu'' + 2B' - 6B'' + 13\gamma'' + (3B' + 5B'' - 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' + 10D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K2} = \nu_{\nu'} \nu'' - 6B'' + 13\gamma'' + (B' + 5B'' - 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' + 10D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K2} = \nu_{\nu'} \nu'' - 6B'' + 13\gamma'' + (5B'' - B' - 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (10D'' - 2D')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K3} = \nu_{\nu'} \nu'' + 2B' - 2B'' + 11\gamma'' + (3B' + 3B'' - 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' + 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K3} = \nu_{\nu'} \nu'' - 2B'' + 11\gamma'' + (B' + 3B'' - 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' - 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K3} = \nu_{\nu'} \nu'' - 2B'' + 11\gamma'' + (3B'' - B' - 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' - 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K4} = \nu_{\nu'} \nu'' + 2B' + 10\gamma'' + (3B' + B'' - \gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' + 2D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K4} = \nu_{\nu'} \nu'' + 10\gamma'' + (B' + B'' - \gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' + 2D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K4} = \nu_{\nu'} \nu'' + 10\gamma'' - (B' - B'' - \gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' - 2D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K5} = \nu_{\nu'} \nu'' + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 - 2(3D' - D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K5} = \nu_{\nu'} \nu'' + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 - 2(D' - D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K5} = \nu_{\nu'} \nu'' - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 + 2(D' + D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

Tableau IV-XIX (Suite)

$$R_{K6} = v_{v'} v'' + 2B' - 2B'' + 11\gamma'' + (3B' - 3B'' + \gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' - 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K6} = v_{v'} v'' - 2B' + 11\gamma'' + (B' - 3B'' + \gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' - 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K6} = v_{v'} v'' - 2B'' + 11\gamma'' - (B' + 3B'' - \gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' + 6D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K7} = v_{v'} v'' + 2B' - 6B'' + 13\gamma'' + (3B' - 5B'' + 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' - 10D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K7} = v_{v'} v'' - 6B'' + 13\gamma'' + (B' - 5B'' + 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' - 10D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K7} = v_{v'} v'' - 6B'' + 13\gamma'' - (B' + 5B'' - 2\gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' + 10D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K8} = v_{v'} v'' + 2B' - 12B'' + 16\gamma'' + (3B' - 7B'' + 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' - 14D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K8} = v_{v'} v'' - 12B'' + 16\gamma'' + (B' - 7B'' + 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' - 14D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K8} = v_{v'} v'' - 12B'' + 16\gamma'' - (B' + 7B'' - 3\gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' + 14D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$R_{K9} = v_{v'} v'' + 2B' - 20B'' + 20\gamma'' + (3B' - 9B'' + 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (6D' - 18D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$Q_{K9} = v_{v'} v'' - 20B'' + 20\gamma'' + (B' - 9B'' + 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 - (2D' - 18D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

$$P_{K9} = v_{v'} v'' - 20B'' + 20\gamma'' - (B' + 9B'' - 4\gamma'')J + (B' - B'')J^2 + (2D' + 18D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

comme γ est très petit comparé à λ , ce coefficient a été évalué en utilisant les équations (IV-6) et (IV-7).

Des éléments de matrice non nuls du Hamiltonien spin-spin peuvent intervenir pour $N' = N \pm 1$ et $N' = N \pm 2$ comme l'a démontré Chiu (15). Mais dans le cas où $\Lambda = \Lambda'$, les éléments de matrice du type $\Delta N = \pm 1$ ne peuvent exister pour des raisons nécessaires de conservation de la parité comme l'ont fait justement remarqué Gordon et Merer (16). On peut tenir compte de ces éléments hors-diagonale en ajoutant un terme correctif au terme spectral $T_K(J)$ de chaque sous-niveau de ${}^3\Sigma$. On peut calculer ce terme à partir de l'équation 26 de la référence 16 en utilisant une transformation de Van Vleck. Ce terme correctif peut s'écrire :

(IV-9)

$$T_K^{SS(2)}(J) = \frac{\lambda^2}{8B} \left[\frac{(k+3)(k+4)(5-k)(6-k)(2J+k+5)(2J+k+4)(2J+k-4)(2J+k-5)}{(2J+2k-1)(2J+2k-3)(2J+2k-1)^2(2J+2k+1)} \right. \\ \left. - \frac{(k+6)(k+5)(3-k)(4-k)(2J+k+7)(2J+k+6)(2J+k-2)(2J+k-3)}{(2J+2k+3)(2J+2k-1)(2J+2k+1)^2(2J+2k+3)} \right]$$

L'influence de ce terme additif n'est sensible que sur les positions des toutes premières raies de chaque branche. Le tableau IV-XIX donne les expressions littérales des diverses branches d'une transition ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ dans l'hypothèse d'un état ${}^3\Pi$ dans le cas de couplage (a) de Hund.

Les facteurs d'intensité de Hönl-London des raies de rotation pour une transition ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ nécessaires pour une discussion des intensités relatives des diverses branches n'ont pas été jusqu'à maintenant calculés. Afin d'établir des formules explicites de ces facteurs nous avons utilisé un développement en série des vecteurs propres de l'état ${}^3\Sigma$ en fonction des vecteurs propres du cas (a) de Hund selon la formule :

$$(IV-10) \quad |(L)\Lambda=0 \ S \ N, \ \Lambda=0 \ J \rangle = \sum_{\Omega} (-1)^{\Omega-J} (2N+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} S & J & N \\ -\Omega & \Omega & 0 \end{pmatrix} \\ \times |(L)\Lambda=0 \ S \ \Sigma, \ \Omega \ J \rangle$$

Dans le cas d'un état ${}^9\Sigma$, $S = 4$ et $\Lambda = 0$, donc $\Omega = \Sigma$. Le problème se réduit donc au calcul des symboles 3J :

$$\begin{pmatrix} 4 & J & N \\ -\Omega & \Omega & 0 \end{pmatrix}$$

Le cas est trop complexe pour tirer avantage des formules de récurrence entre symboles 3J et nous avons utilisé la formule générale de Racah (17) :

$$(IV-11) \quad \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = (-1)^{a+b-\gamma} \sqrt{\Delta(abc)} \sqrt{(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!} \\ \times \sqrt{(c+\gamma)!(c-\gamma)!} \sum_t (-1)^t [t!(c-b+t+\alpha)!(c-a+t-\beta)!] \\ \times (a+b-c-t)!(a-t-\alpha)!(b-t+\beta)!^{-1}$$

$$\text{avec } \Delta(abc) \equiv \frac{(a+b-c)!(b+c-a)!(c+a-b)!}{(a+b+c+1)!}$$

et où t est limité aux valeurs compatibles avec la définition de la fonction factorielle.

Le facteur d'intensité d'une raie de rotation correspondant à une transition d'un état supérieur dans le cas de couplage (a) de Hund vers un état inférieur dans le cas de couplage (b) de Hund peut donc être exprimé à partir du carré du module de l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire connectant les états initial et final de la transition :

$$(IV-12) \quad M_{a \rightarrow b} = (-1)^{J''-\Omega''} (-1)^{S''-J''+\Lambda''} [(2J'+1)(2J''+1)(2N''+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \sum_{\Omega'', s} (-1)^{S''+\Omega''} \begin{pmatrix} S'' & J'' & N'' \\ -\Omega'' & \Omega'' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ -\Omega'' & s & \Omega' \end{pmatrix}$$

$$\times \langle (L'')\Lambda'' S' \Sigma' | \mu | (L')\Lambda' S' \Sigma' \rangle$$

où μ est l'opérateur moment dipolaire électrique (18).

Tableau IV-XX : Facteurs de HönL-London pour une transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow {}^9\Sigma$, l'état ${}^9\Pi_4$ étant dans le cas (a) de Hund.



	R_{8L}	Q_{8L}	P_{8L}
$N = J + 4$ $L = 9$	$\frac{(J-2)(J-1)J(J+5)(J+4)^2}{(2J+1)(2J+2)(2J+3)(2J+5)(2J+7)}$	$2 \frac{(J-3)(J-2)(J-1)J(J+4)^2}{2J(J+1)(2J+3)(2J+5)(2J+7)}$	$\frac{(J-4)(J-3)(J-2)(J-1)J(J+4)}{2J(2J+1)(2J+3)(2J+5)(2J+7)}$
$N = J + 3$ $L = 8$	$\frac{9}{4} \frac{(J-2)(J-1)(J+5)(J+4)^2}{(2J+1)(2J+2)(2J+3)(2J+5)}$	$\frac{9}{2} \frac{(J-3)(J-2)(J-1)(J+4)^2}{2J(J+1)(2J+3)(2J+5)}$	$\frac{9}{4} \frac{(J-4)(J-3)(J-2)(J-1)(J+4)}{2J(2J+1)(2J+3)(2J+5)}$
$N = J + 2$ $L = 7$	$\frac{7}{4} \frac{(J-2)(J-1)(J+4)(J+5)(2J+9)^2}{(2J-1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)(2J+7)}$	$\frac{7}{2} \frac{(J-3)(J-2)(J-1)(J+4)(2J+9)^2}{(2J-1)2J(J+1)(2J+3)(2J+7)}$	$\frac{7}{4} \frac{(J-4)(J-3)(J-2)(J-1)(2J+9)^2}{(2J-1)2J(2J+1)(2J+3)(2J+7)}$
$N = J + 1$ $L = 6$	$\frac{7}{4} \frac{(J-2)(J+4)(J+5)(J+7)^2}{(2J-1)(2J+1)(2J+2)(2J+5)}$	$\frac{7}{2} \frac{(J-3)(J-2)(J+4)(J+7)^2}{(2J-1)2J(J+1)(2J+5)}$	$\frac{7}{4} \frac{(J-4)(J-3)(J-2)(J+7)^2}{(2J-1)2J(J+1)(2J+5)}$
$N = J$ $L = 5$	$\frac{315}{2} \frac{(J-2)(J+3)(J+4)(J+5)}{(2J-3)(2J-1)(2J+2)(2J+3)(2J+5)}$	$315 \frac{(J-3)(J-2)(J+3)(J+4)(2J+1)}{(2J-3)(2J-1)2J(J+1)(2J+3)(2J+5)}$	$\frac{315}{2} \frac{(J-4)(J-3)(J-2)(J+3)}{(2J-3)(2J-1)2J(2J+3)(2J+5)}$
$N = J - 1$ $L = 4$	$\frac{7}{4} \frac{(J+3)(J+4)(J+5)(J-6)^2}{(2J-3)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}$	$\frac{7}{2} \frac{(J-3)(J+3)(J+4)(J-6)^2}{(2J-3)2J(J+1)(2J+3)}$	$\frac{7}{4} \frac{(J-4)(J-3)(J+3)(J-6)^2}{(2J-3)2J(2J+1)(2J+3)}$
$N = J - 2$ $L = 3$	$\frac{7}{4} \frac{(J+2)(J+3)(J+4)(J+5)(2J-7)^2}{(2J-5)(2J-1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}$	$\frac{7}{2} \frac{(J-3)(J+2)(J+3)(J+4)(2J-7)^2}{(2J-5)(2J-1)2J(J+1)(2J+3)}$	$\frac{7}{4} \frac{(J-4)(J-3)(J+2)(J+3)(2J-7)^2}{(2J-5)(2J-1)2J(2J+1)(2J+3)}$
$N = J - 3$ $L = 2$	$\frac{9}{4} \frac{(J-3)(J+2)(J+3)(J+4)(J+5)}{(2J-3)(2J-1)(2J+1)(2J+2)}$	$\frac{9}{2} \frac{(J+2)(J+3)(J+4)(J-3)^2}{(2J-3)(2J-1)2J(J+1)}$	$\frac{9}{4} \frac{(J-4)(J+2)(J+3)(J-3)^2}{(2J-3)(2J-1)2J(2J+1)}$
$N = J - 4$ $L = 1$	$\frac{(J-3)(J+1)(J+2)(J+3)(J+4)(J+5)}{(2J-5)(2J-3)(2J-1)(2J+1)(2J+2)}$	$2 \frac{(J+1)(J+2)(J+3)(J+4)(J-3)^2}{(2J-5)(2J-3)(2J-1)2J(2J+1)}$	$\frac{(J-4)(J+1)(J+2)(J+3)(J-3)^2}{(2J-5)(2J-3)(2J-1)2J(2J+1)}$

Si on suppose que la transition est permise par spin et que $S = \Lambda'' - \Lambda' = -1$, on obtient avec $S'' = 4$:

$$(IV-13) \quad M_{a \rightarrow b} = [(2J'+1)(2J''+1)(2N''+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{S'S''} \delta_{\Sigma'\Sigma''} \langle (L'')\Lambda'' | \mu | (L')\Lambda' \rangle \\ \times \sum_{\Omega''} \begin{pmatrix} 4 & J'' & J''+k \\ -\Omega'' & \Omega'' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ -\Omega'' & -1 & \Omega' \end{pmatrix} .$$

Nous avons calculé les facteurs d'intensité de Hönl-London pour toutes les branches d'une transition ${}^9\Pi \rightarrow {}^9\Sigma$ en envisageant les cas de couplage (a) et (c) de Hund pour l'état ${}^9\Pi$ supérieur. Le tableau IV-XX donne ces facteurs dans le cas d'une transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow {}^9\Sigma$ avec l'état supérieur dans le cas (a) de Hund.

Dans le spectre d'excitation étudié les branches satellites principales, c'est-à-dire celles qui possèdent les intensités relatives les plus importantes, correspondent à $N = J+3$ et $N = J-3$, par conséquent l'état supérieur de la transition observée doit être un état ${}^9\Pi_4$ comme le prévoit le calcul des facteurs d'intensité de Hönl-London.

D'autre part, la relation triangulaire $\Delta(J, S, N)$ de couplage vectoriel ne peut être satisfaite que si la plus petite valeur de J est égale à 0 pour le sous-niveau $K = 9$ ($N = 4$), 1 pour les sous-niveaux 8 et 7 ($N = 4, 3$), 2 pour les sous-niveaux 6 et 5 ($N = 3, 2$), 3 pour les sous-niveaux 4 et 3 ($N = 2, 1$) et 4 pour les sous-niveaux 2 et 1 ($N = 1, 0$). Afin d'illustrer les considérations précédentes la figure 4-8 montre les premiers niveaux d'énergie pour un état ${}^9\Sigma$.

On observe clairement les premières raies dans les branches $Q_{84}(N=3)$, $R_{85}(N=3)$, $R_{87}(N=5)$, $Q_{87}(N=6)$, $P_{87}(N=7)$, $R_8(N=6)$, $Q_8(N=7)$, $P_8(N=8)$, $R_{89}(N=7)$, $Q_{89}(N=8)$ et $P_{89}(N=9)$. Ces observations confirment parfaitement que le niveau supérieur est un niveau de nombre quantique Ω égal à 4.

Nous n'avons détecté aucun défaut de combinaison imputable au niveau Π de cette transition.

Il existe cinq isotopes d'abondances comparables dans le Gadolinium naturel, ${}^{155}\text{Gd}(14.73 \%)$, ${}^{156}\text{Gd}(20.47 \%)$, ${}^{157}\text{Gd}(15.68 \%)$, ${}^{158}\text{Gd}(23.87 \%)$ et

^{160}Gd (21.90 %) et chaque raie de rotation devrait être dédoublée en cinq composantes pour des valeurs suffisamment élevées du nombre quantique N . Comme le dédoublement isotopique observé est nul pour les faibles valeurs de N , cela signifie que la bande observée appartient à une séquence principale ($\Delta v = 0$). Dans le domaine de la Rhodamine 110, les valeurs les plus importantes de N que nous soyons parvenus à atteindre ne nous ont pas permis de résoudre toutes les composantes isotopiques de chaque raie. Trois composantes peuvent être attribuées aux isotopes 160, 158 et 156. La figure 4-9 donne un exemple du glissement isotopique pour les raies $Q_8(28)$, $Q_{89}(22)$ et $P_{87}(28)$.

Les constantes moléculaires obtenues à partir des spectres d'excitation par laser continu (tableau IV-XXI) ont été calculées par une méthode classique de moindres carrés pondérés appliquée aux différences de combinaisons. Il apparaît nettement, à la vue de ces résultats, que l'état inférieur de la transition analysée ici est l'état $^9\Sigma$ identifié par Dmitriev et al. (8).

4.5 - Discussion

La théorie du champ de ligand a montré qu'il doit exister un niveau d'énergie $^9\Pi$ de Gd^0 situé à $17\,600\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental $X^9\Sigma^-$ et que cet état provient principalement des configurations $4f^7(^8S)5d$ et $4f^7(^8S)6p$ de Gd^{III} . Par conséquent on doit pouvoir relier le paramètre spin-orbite moléculaire aux valeurs des paramètres ζ de l'ion atomique.

Dans le cas de couplage Russell-Saunders l'interaction spin-orbite a la forme :

$$H_{\text{SO}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i$$

exprimée en fonction des paramètres mono-électroniques.

Les éléments de matrice diagonaux du Hamiltonien d'interaction spin-orbite sont donnés, en utilisant le théorème de Wigner-Eckart, par :



Figure 4-9 : Portion du spectre d'excitation de GdO. Glissement isotopique dans les raies $Q_8(28)$, $Q_{89}(22)$ et $P_{87}(28)$.

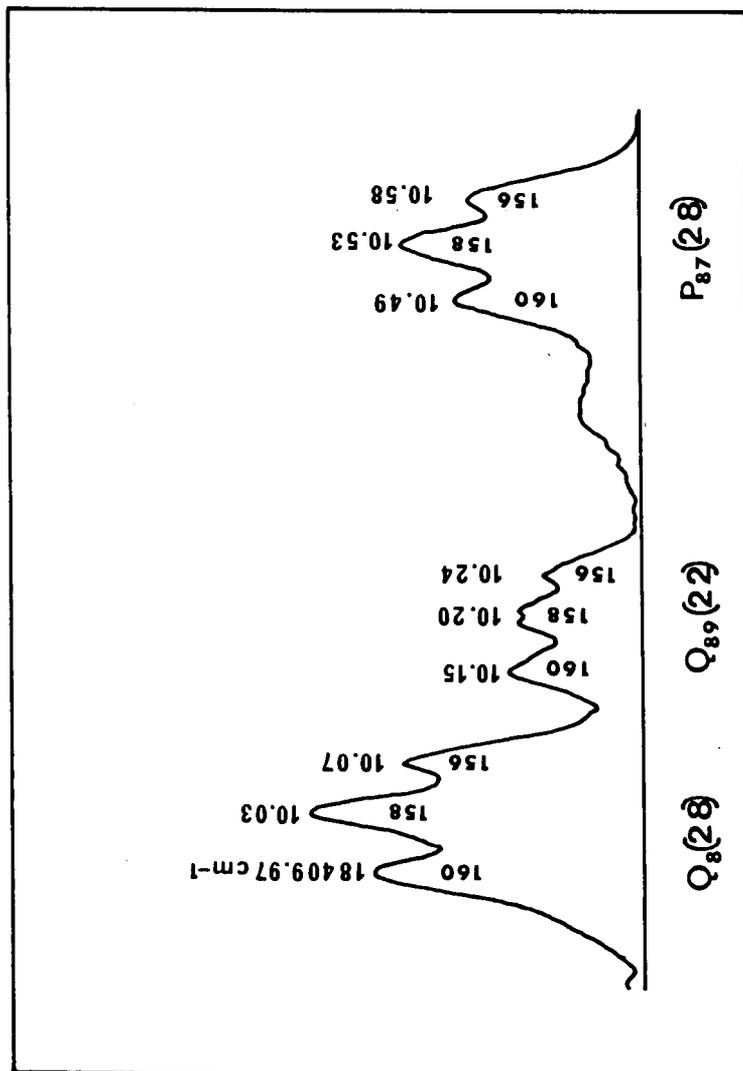


Tableau IV-XXI : Constantes* (cm^{-1}) obtenues à partir des spectres d'excitation de GdO.

Etat	T_0	B			λ	$\gamma \times 10^4$	$D \times 10^7$
		Isotope	156	158			
$A^9\Pi_4$	18 471.72(1)		0.35020(3)	0.34970(3)	0.34918(3)		2.6(1)
$X^9\Sigma^-$	0		0.35516(5)	0.35480(5)	0.35433(5)	-6(2)	2.9(1)
Rapports isotopiques relatifs à ^{160}GdO							
$A^9\Pi_4$			1.0029(2)	1.0015(2)			
$X^9\Sigma^-$			1.0023(3)	1.0013(3)			
ρ^2 (théorie)			1.002336	1.001154			

* Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes 1σ .



$$\begin{aligned}
 \text{(IV-14)} \quad & \langle \gamma S L J M \mid \sum_i \xi(r_i) L_i S_i \mid \gamma S L J M \rangle \\
 & = \sum_{\gamma} (-1)^{S+L+J} \begin{Bmatrix} J & L & S \\ I & S & L \end{Bmatrix} \langle \gamma L \parallel \xi L \parallel \gamma L \rangle \langle \gamma S \parallel S \parallel \gamma S \rangle \\
 & = \sum_{\gamma} \frac{\langle \gamma L \parallel \xi L \parallel \gamma L \rangle}{[(2L+1)(L+1)L]^{\frac{1}{2}}} \frac{\langle \gamma S \parallel S \parallel \gamma S \rangle}{[(2S+1)(S+1)S]^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2} \right\} \\
 & = \zeta(\gamma SL) \langle S L J M \mid L S \mid S L J M \rangle
 \end{aligned}$$

où $\zeta(\gamma SL)$ est un facteur qui ne dépend que de S , L et γ qui sert uniquement à spécifier la configuration étudiée.

Si le terme γSL est obtenu par addition du terme $\gamma^I S^I L^I$ de la configuration γ^I et du terme $\gamma^{II} S^{II} L^{II}$ de la configuration γ^{II} , on peut séparer l'interaction spin-orbite en deux parties, l'une se rapportant à la partie I, l'autre s'appliquant à la partie II.

Par conséquent, si $(\xi L)^I$ agit sur la partie I, nous pouvons écrire, en utilisant à nouveau le théorème de Wigner-Eckart :

$$\begin{aligned}
 \text{(IV-15)} \quad & \langle \gamma^I L^I L^{II} L \parallel (\xi L)^I \parallel \gamma^I L^I L^{II} L \rangle \\
 & = (-1)^{L^I+L^{II}+L+1} (2L+1) \begin{Bmatrix} L^I & L & L^{II} \\ L & L^I & I \end{Bmatrix} \langle \gamma^I L^I \parallel (\xi L)^I \parallel \gamma^I L \rangle \\
 & = \frac{\langle \gamma^I L^I \parallel (\xi L)^I \parallel \gamma^I L^I \rangle}{[(2L^I+1)(L^I+1)L^I]^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{2L+1}{2L(L+1)} \right]^{\frac{1}{2}} [L^I(L^I+1)+L(L+1)-L^{II}(L^{II}+1)]
 \end{aligned}$$

et les expressions analogues pour S^I , $(\xi L)^{II}$ et S^{II} .

On obtient finalement :

$$\begin{aligned}
 \text{(IV-16)} \quad \xi(\gamma SL) &= \frac{L(L+1) - L^{II}(L^{II}+1) + L^I(L^I+1)}{2L(L+1)} \\
 &\times \frac{S(S+1) - S^{II}(S^{II}+1) + S^I(S^I+1)}{2S(S+1)} \zeta(\gamma^I S^I L^I) \\
 &+ \frac{L(L+1) - L^I(L^I+1) + L^{II}(L^{II}+1)}{2L(L+1)} \\
 &\times \frac{S(S+1) - S^I(S^I+1) + S^{II}(S^{II}+1)}{2S(S+1)} \zeta(\gamma^{II} S^{II} L^{II}).
 \end{aligned}$$

à travers

Dans le cas des états 9D et 9P de GdIII qui proviennent des configurations $4f^7(^8S)5d$ et $4f^7(^8S)6p$. L'état 8S est considéré comme étant la partie I et $5d$ ou $6p$ comme la partie II. Les valeurs des paramètres $\zeta(^9DSL)$ et $\zeta(^9PSL)$ qui en découlent sont respectivement $\frac{1}{4} \zeta_{5d}$ et $\frac{1}{8} \zeta_{6p}$.

Dans le schéma de couplage $LM_L SM_S$ un élément de matrice diagonal du Hamiltonien d'interaction spin-orbite peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \text{(IV-17)} \quad &\langle \gamma LM_L SM_S | \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | \gamma LM_L SM_S \rangle \\
 &= \sum_{\gamma} \langle \gamma LM_L | \zeta \mathbf{L} | \gamma LM_L \rangle \langle \gamma SM_S | \mathbf{S} | \gamma SM_S \rangle \\
 &= M_L M_S \zeta(\gamma SL)
 \end{aligned}$$

Les éléments de matrice hors-diagonale pour lesquels M_L et M_S diffèrent ont un effet négligeable sur les énergies puisque dans le cas de couplage LS des états de M_L différents sont largement séparés.

Dans le cas de l'état $^9\Pi$ de GdO, la séparation entre deux termes consécutifs évaluée à partir de la différence d'énergie expérimentale entre l'état $^9\Pi_4$ étudié ici et l'état $^9\Pi_1$ analysé par Dmitriev et al. (8) est de 291 cm^{-1} . Cette valeur est consistante avec la valeur de 221 cm^{-1} que

l'on peut obtenir par la méthode que l'on vient de voir à partir des valeurs de ζ_{5d} et ζ_{6d} calculées par Callahan (19).

La théorie du champ de ligand prévoit qu'un état ${}^9\Pi$ (étiqueté A) se trouve à $17\,647\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'état fondamental $X^9\Sigma^-$. Il est par conséquent raisonnable de supposer que l'état ${}^9\Pi_1$ observé par Dmitriev et l'état ${}^9\Pi_4$ observé par nous-mêmes sont deux composantes de cet état $A^9\Pi$.

La transition étudiée exhibe les caractéristiques d'une transition électronique ${}^9\Pi_4 \rightarrow {}^9\Sigma$ avec l'état supérieur dans le cas de couplage (a) de Hund. Cependant une investigation soignée de la distribution des intensités relatives révèle des anomalies qui indiquent un mélange de l'état ${}^9\Pi_4$ avec un ou plusieurs états de même nombre quantique Ω .

Bien que la méthode d'excitation laser utilisée ici ne permette que des considérations qualitatives sur les rapports d'intensité en raison de la dérive éventuelle de la puissance du laser ou de l'intensité d'émission des espèces moléculaires par la source, on peut noter que la distribution d'intensité observée s'écarte sensiblement de celle d'une transition d'un état supérieur dans un cas de couplage (a) pur vers un état inférieur dans un cas (b). Les trois branches étiquetées "83" ont des intensités beaucoup plus faibles que prévues et la branche R_{83} en particulier a une intensité presque nulle. Le même phénomène se produit pour la branche R_{86} qui a une intensité nulle pour les faibles valeurs de N . Dans les autres branches la tendance générale de la distribution d'intensité est de diminuer les intensités des branches Q par rapport à celles des branches R ou P. Par exemple les rapports d'intensités $\frac{P_{87}}{Q_{87}}$ et $\frac{P_8}{Q_8}$ pour $J = 20$ sont 10 fois plus importants qu'ils ne le seraient dans un cas de couplage (a) pur pour l'état ${}^9\Pi_4$ et la hiérarchie des intensités des branches "87" et "8" est $P_8, P_{87} > Q_8, Q_{87} > R_8, R_{87}$. A l'inverse dans les branches "82" et "81" la hiérarchie des intensités est $R_{82}, R_{81} > Q_{82}, Q_{81} > P_{82}, P_{81}$. Les rapports d'intensités observés pour quelques raies particulières ont été rassemblés dans le tableau IV-XXII afin d'éclairer la précédente discussion. Ces valeurs sont comparées à celles que l'on obtient dans un cas de (a) pur pour l'état supérieur ${}^9\Pi_4$ et à celles que l'on obtiendrait si l'état supérieur était un état ${}^7\Pi_4$ pur (la transition serait alors interdite par spin). Ces dernières valeurs ont été évaluées à partir des coefficients de

Tableau IV-XXII : Rapports d'intensité observés dans certaines branches de la transition $A^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ de GdO. Une comparaison est faite avec les cas limites $^9\Pi_4(a) \rightarrow ^9\Sigma$ et $^7\Pi_4(a) \rightarrow ^9\Sigma$.

	$^9\Pi_4(a) \rightarrow ^9\Sigma$	Observé	$^7\Pi_4(a) \rightarrow ^9\Sigma$
(A) $\frac{R_{8L}(J)}{Q_{8L}(J)}$	$\frac{J(J+5)}{2(J-3)(2J+1)}$		$\frac{(J-3)J(2J+5)}{16(2J+1)}$

$\frac{R_{89}(15)}{Q_{89}(15)}$	0.40	0.4	12.70
$\frac{R_8(22)}{Q_8(22)}$	0.35	0.3	28.4
$\frac{R_{87}(22)}{Q_{87}(22)}$	0.35	0.6	28.4
$\frac{R_{82}(12)}{Q_{82}(12)}$	0.45	1.2	7.83
$\frac{R_{81}(11)}{Q_{81}(11)}$	0.48	1.2	6.46

$\frac{P_{8L}(J)}{Q_{8L}(J)}$	$\frac{(J-4)(J+1)}{2(2J+1)(J+4)}$		$\frac{(J-4)(J+1)(J+4)}{16(2J+1)}$

$\frac{P_{89}(15)}{Q_{89}(15)}$	0.15	0.8	6.74
$\frac{P_8(19)}{Q_8(19)}$	0.17	1.4	5.53
$\frac{P_{87}(22)}{Q_{87}(22)}$	0.18	1.8	10.93
$\frac{P_{82}(12)}{Q_{82}(12)}$	0.13	0.7	3.12
$\frac{P_{81}(11)}{Q_{81}(11)}$	0.12	0.2	3.42



Tableau IV-XXIII : Facteurs de H_{nl}-London pour une transition ${}^7\Pi_4(a) \rightarrow {}^9\Sigma$.



	R	Q	P
N = J+4	$\frac{1}{4} \frac{(J-3)^2 (J-2) (J-1) J}{(2J+1) (2J+2) (2J+3) (2J+7)}$	$2 \frac{(J-3) (J-2) (J-1)}{(J+1) (2J+3) (2J+5) (2J+7)}$	$\frac{1}{8} \frac{(J-4) (J-3) (J-2) (J-1) (J+4)}{(2J+1) (2J+3) (2J+5) (2J+7)}$
N = J+3	$\frac{(J-3)^2 (J-2) (J-1)}{(2J+1) (2J+2) (2J+3) (2J+5)}$	$\frac{8 (J-3) (J-2) (J-1)}{J (J+1) (2J+3) (2J+5)}$	$\frac{(J-4) (J-3) (J-2) (J-1) (J+4)}{2J (2J+1) (2J+3) (2J+5)}$
N = J+2	$\frac{7 (J-3)^2 (J-2) (J-1) (J+4) (J+5)}{(2J-1) (2J+1) (2J+2) (2J+3) (2J+7)}$	$\frac{56 (J-3) (J-2) (J-1) (J+4)}{J (J+1) (2J-1) (2J+3) (2J+7)}$	$\frac{7 (J-4) (J-3) (J-2) (J-1) (J+4)}{2J (2J-1) (2J+1) (2J+3) (2J+7)}$
N = J+1	$\frac{7 (J-3)^2 (J-2) (J+4) (J+5)}{(2J-1) (2J+2) (2J+3) (2J+5)}$	$\frac{56 (J-3) (J-2) (J+4)}{J (J+1) (2J+1) (2J+5)}$	$\frac{7 (J-4) (J-3) (J-2) (J+4)^2}{2J (2J-1) (2J+1) (2J+5)}$
N = J	$\frac{70 (J-3)^2 (J-2) (J+3) (J+4) (J+5)}{(2J-3) (2J-1) 2J (2J+2) (2J+5)}$	$\frac{560 (J-3) (J-2) (J+3) (J+4) (2J+1)}{(2J-3) (2J-1) J (J+1) (2J+3) (2J+5)}$	$\frac{70 (J-4) (J-3) (J-2) (J+3) (J+4)^2}{(2J-3) (2J-1) 2J (2J+3) (2J+5)}$
N = J-1	$\frac{7 (J-3)^2 (J+3) (J+4) (J+5)}{(2J-1) (2J+1) (2J+2) (2J+3)}$	$\frac{56 (J-3) (J+2) (J+3) (J+4)}{(2J-5) (2J-1) J (J+1) (2J+3)}$	$\frac{7 (J-4) (J-3)^2 (2J-3) (J+3) (J+4)}{(2J-1)^2 2J (2J+1) (2J+3)}$
N = J-2	$\frac{7 (J-3)^2 (J+2) (J+3) (J+4) (J+5)}{(2J-3) (2J-1) (2J+1) (2J+2) (2J+3)}$	$\frac{56 (J-3) (J+2) (J+3) (J+4)}{(2J-3) (2J-1) (2J+3) (J+1) J}$	$\frac{7 (J-4) (J-3) (J+2) (J+3) (J+4)^2}{(2J-3) (2J-1) 2J (2J+1) (2J+3)}$
N = J-3	$\frac{(2J-7) (J-3) (J+2) (J+3) (J+4) (J+5)}{(2J-5) (2J-3) (2J-1) (2J+1) (2J+2)}$	$\frac{8 (2J-7) (J+2) (J+3) (J+4)}{(2J-5) (2J-3) (2J-1) (J+1) J}$	$\frac{(J-4) (J+2) (J+3) (J+4)^2 (2J+7)}{(2J-5) (2J-3) (2J-1) 2J (2J+1)}$
N = J-4	$\frac{1}{8} \frac{(2J-9) (J-3) (J+2) (J+3) (J+4) (J+5)}{(2J-7) (2J-5) (2J-3) (2J-1) (2J+1)}$	$\frac{2 (2J-9) (J+1) (J+2) (J+3) (J+4)}{(2J-7) (2J-5) (2J-3) (2J-1) J (J+1)}$	$\frac{1}{4} \frac{(2J-9) (J-4) (J+1) (J+2) (J+3) (J+4)^2}{(2J-7) (2J-5) (2J-1) 2J (2J+1)}$

УДК 537.874.01 : 537.874.01 : 537.874.01 : 537.874.01 : 537.874.01 : 537.874.01

Hönl-London que nous avons calculés pour cette transition et qui sont fournis dans le tableau IV-XXIII. On constate à l'examen de ce dernier tableau que dans ce cas toutes les raies Q ont une intensité qui diminue lorsque J croît, ce qui va dans le sens de la tendance observée à la minoration des intensités des branches Q. Nous avons également calculé les facteurs de Hönl-London dans l'hypothèse d'un cas de couplage (c) pour l'état supérieur (tableau IV-XXIV). Dans ce cas on assiste à un renforcement des intensités des raies Q qu'à détrimment de celles des raies R et P. Un résultat tout à fait intéressant de ce type de calcul est que si l'on imagine que l'état supérieur est un mélange complet de deux états ${}^9\Pi_4$ et ${}^7\Pi_4$ on obtient une expression du facteur d'intensité de la branche R_{83} qui diminue lorsque J augmente, i.e. :

$$\frac{7}{4} \frac{(J+2)(J+3)(J+4)(J+5)}{(2J-5)(2J-1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}$$

ce qui va également dans le sens des observations.

4.6 - Expérience de contrôle

Comme tout semble indiquer un mélange important de l'état supérieur ${}^9\Pi_4$ avec un état ${}^7\Pi_4$, un tel couplage par interaction spin-orbite hors-diagonale devrait induire une transition intense de ce niveau supérieur vers le niveau inférieur $Y^7\Sigma^-$.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons entrepris une manipulation de fluorescence induite par laser à l'aide du laser continu précédemment utilisé pour l'obtention des spectres d'excitation. La fréquence du laser a été ajustée à $18\,458.59\text{ cm}^{-1}$ de façon à exciter la molécule de GdO par les raies $R_{87}(N=16)$ et $Q_{87}(N=9)$ de la transition ${}^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$. Le spectre de fluorescence dispersée obtenu est constitué essentiellement par les raies $N'' = 13$ et $N'' = 10$ issues de transitions des niveaux supérieurs $J' = 7$ et $J' = 15$ de l'état ${}^9\Pi_4$ vers les niveaux inférieurs $X^9\Sigma^-$ et $Y^7\Sigma^-$, confirmant ainsi l'hypothèse d'une possibilité de transition intense de ce niveau excité vers le niveau $Y^7\Sigma^-$ (figures 4-10 et 4-11).

170001 1^{er} MO PZ. 874 81 9b JOURNAL DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE 1974

Figure 4-10 : Partie du spectre de fluorescence dispersée de GdO pour une fréquence du laser de $18\,458.59\text{ cm}^{-1}$ (laser continu). Zone de la raie laser.

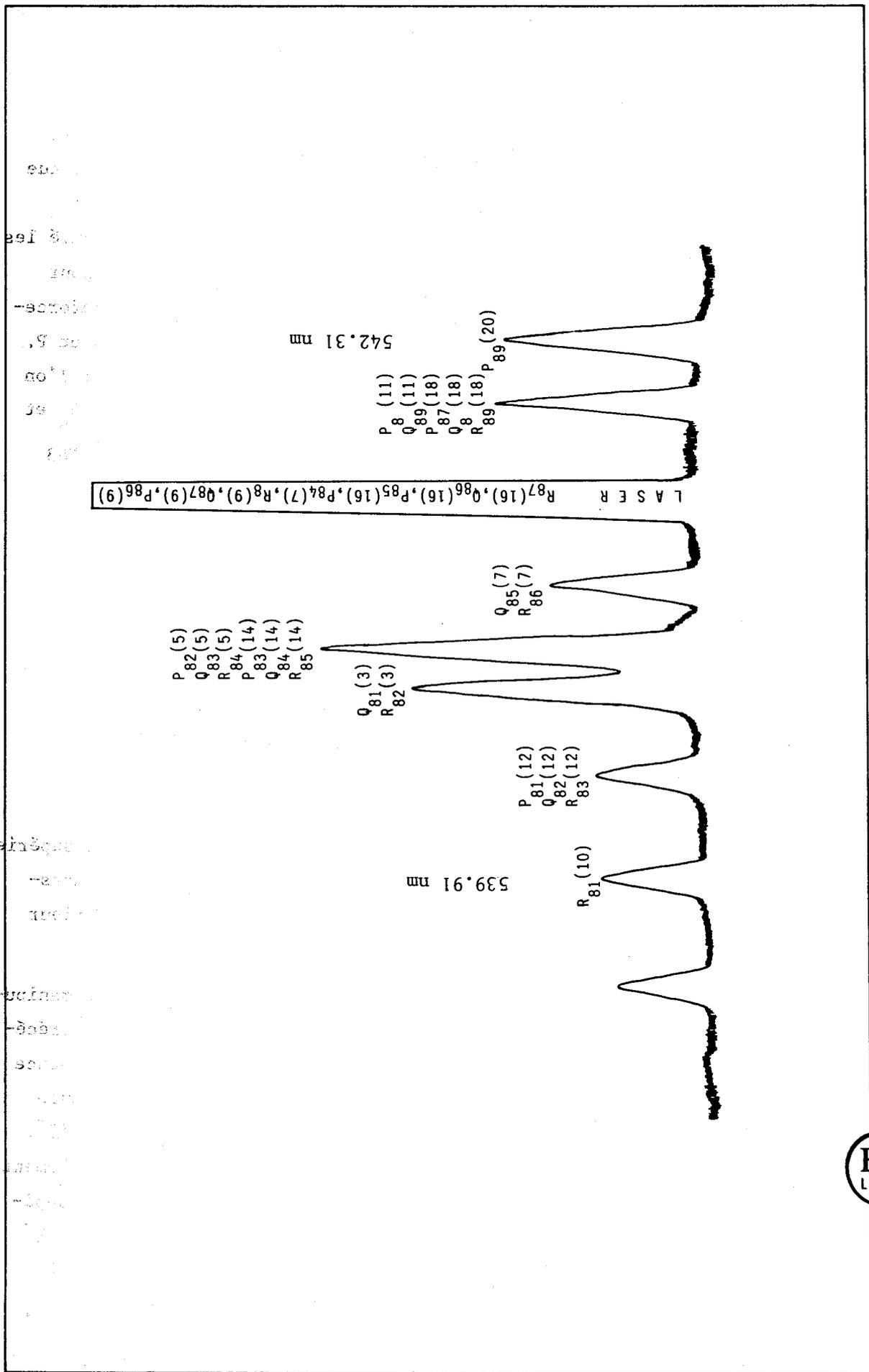


Figure 4-11 : Partie du spectre de fluorescence dispersée de GdO pour une fréquence du laser de $18\,458.59\text{ cm}^{-1}$ (laser continu). Zone de 601 nm.

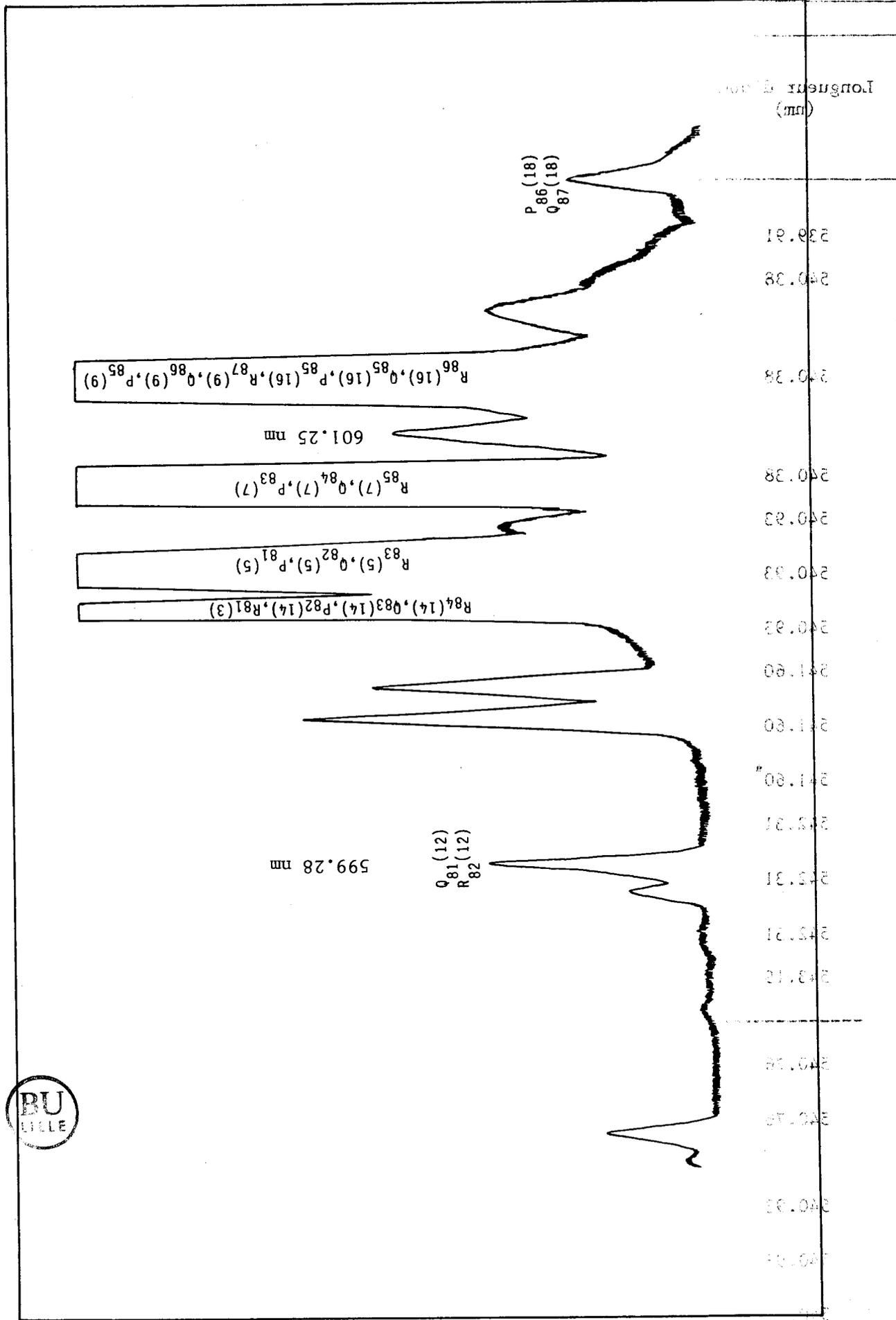


Tableau IV-XXV : Raies de fluorescence de GdO (laser accordable continu) pour une fréquence de pompe de $18\,458.59\text{ cm}^{-1}$.

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Identification
	à partir du spectre de fluorescence dispersée	à partir du spectre d'excitation	
539.91	18 516.3		R ₈₁ (10) $0,0\ ^9\Pi_4 \rightarrow X^3\Sigma^-$
540.38	18 500.4	18 498.77 98.86 98.92	P ₈₁ (12)
540.38	18 500.4	18 499.65 99.70 99.76	Q ₈₂ (12)
540.38	18 500.4		R ₈₃ (12)
540.93	18 481.4	18 482.19	P ₈₃ (14)
540.93	18 481.4	18 481.73	Q ₈₄ (14)
540.93	18 481.4	18 481.19	R ₈₅ (14)
541.60	18 458.6	18 459.19	P ₈₅ (16)
541.60	18 458.6	18 458.91	Q ₈₆ (16)
541.60*	18 458.6	18 458.59	R ₈₇ (16)
542.31	18 434.4	18 433.78	P ₈₇ (18)
542.31	18 434.4	18 433.27	Q ₈ (18)
542.31	18 434.4	18 432.67	R ₈₉ (18)
543.19	18 404.6		P ₈₉ (20)
<hr/>			
540.76	18 487.3		Q ₈₁ (3) $0,0\ ^9\Pi_4 \rightarrow X^3\Sigma^-$
540.76	18 487.3	18 487.04 87.08 87.12	R ₈₂ (3)
540.93	18 481.4		P ₈₂ (5)
540.93	18 481.4	18 483.38	Q ₈₃ (5)
540.93	18 481.4	18 480.65	R ₈₄ (5)
541.60	18 458.6		P ₈₄ (7)



* Raie laser

Tableau IV-XXV (Suite)

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification	Longueur (nm)
	à partir du spectre de fluorescence dispersée	à partir du spectre d'excitation		
541.12	18 471.5		Q ₈₅ (7)	541.12
541.12	18 471.5		R ₈₆ (7)	541.12
541.60	18 458.6		P ₈₆ (9)	541.60
541.60*	18 458.6	18 458.59	Q ₈₇ (9)	541.60
541.60	18 458.6	18 458.12	R ₈ (9)	541.60
542.03	18 443.9	18 443.30	P ₈ (11)	542.03
542.03	18 443.9	18 442.77	Q ₈₉ (11)	542.03
<hr/>				
599.94	16 663.7		Q ₈₁ (12) $0,0 \ ^9\Pi_4 \rightarrow Y^7\Sigma^-$	599.94
599.94	16 663.7		R ₈₂ (12) *	599.94
600.45	16 644.4		P ₈₂ (14)	600.45
600.45	16 644.4		Q ₈₃ (14)	600.45
600.45	16 644.4		R ₈₄ (14)	600.45
601.50	16 620.5		P ₈₄ (16)	601.50
601.50	16 620.5		Q ₈₅ (16)	601.50
601.50	16 620.5		R ₈₆ (16)	601.50
602.42	16 595.1		P ₈₆ (18)	602.42
602.42	16 595.1		Q ₈₇ (18)	602.42
<hr/>				
600.45	16 649.6		R ₈₁ (3) $0,0 \ ^9\Pi_4 \rightarrow Y^7\Sigma^-$	600.45
600.64	16 644.4		P ₈₁ (5)	600.64
600.64	16 644.4		Q ₈₂ (5)	600.64

* Raie laser

Tableau IV-XXV (Suite)

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	à partir du spectre de fluorescence dispersée	à partir du spectre d'excitation	
600.64	16 644.4		R ₈₃ (5)
601.02	16 633.8		P ₈₃ (7)
601.02	16 633.8		Q ₈₄ (7)
601.02	16 633.8		R ₈₅ (7)
601.50	16 620.5		P ₈₅ (9)
601.50	16 620.5		Q ₈₆ (9)
601.50	16 620.5		R ₈₇ (9)
601.98	16 607.3		P ₈₇ (11)

★ Raie laser



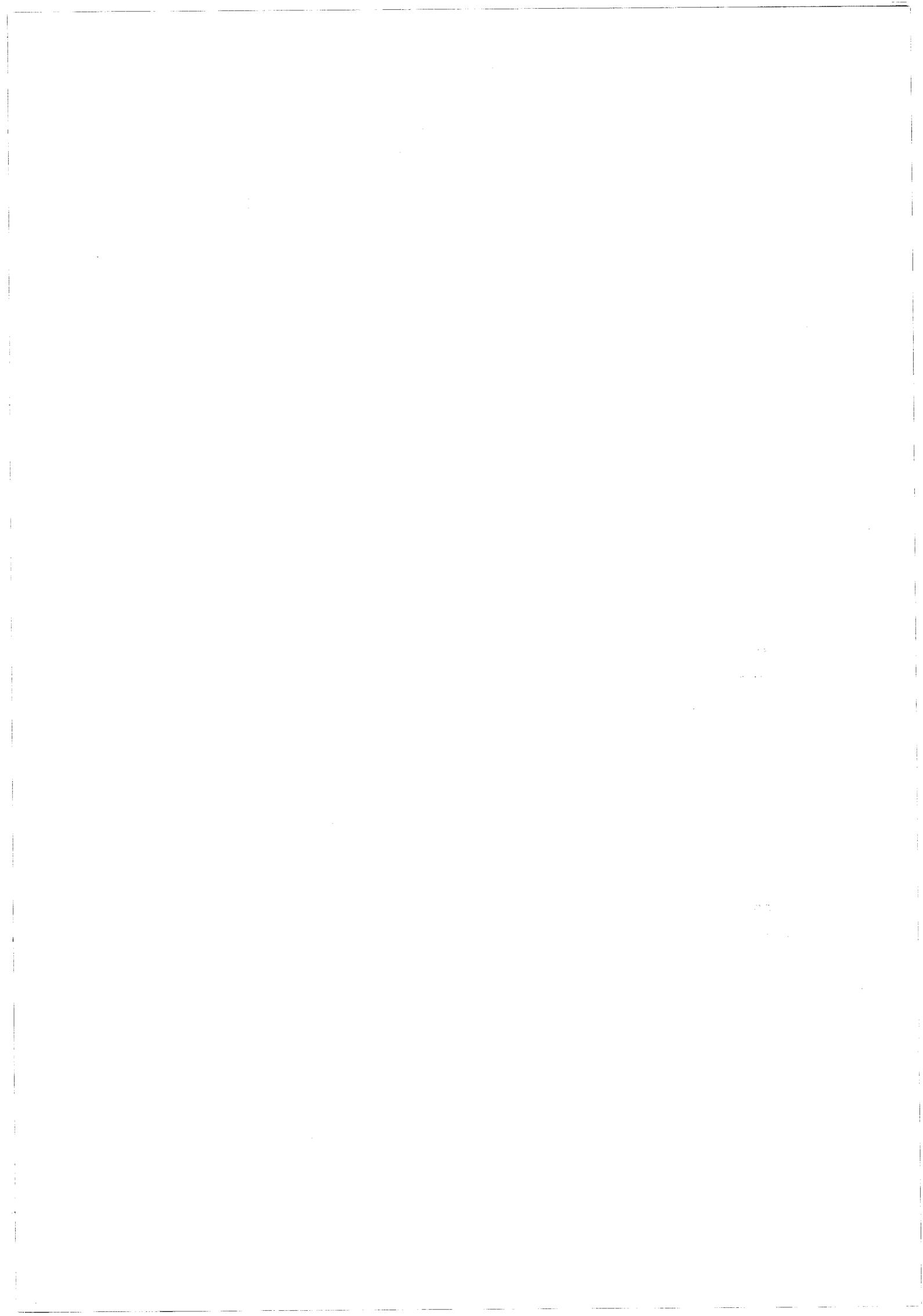
Les mesures sont rassemblées dans le tableau IV-XXV.

4.7 - Conclusion

L'utilisation de la théorie du champ de ligand nous a permis de prévoir la structure globale du diagramme énergétique de la molécule GdO. Cette prévision est bien confirmée par les expériences de spectroscopie laser qui permettent d'affirmer que l'état fondamental de GdO est un état $^9\Sigma^-$ et que la plupart des transitions visibles doivent avoir ce niveau et le premier excité $Y^2\Sigma^-$ comme niveaux inférieurs. Les expériences de fluorescence dispersée menées à l'aide d'un laser pulsé ont clairement montré que les systèmes I/A et II/B proviennent des transitions $B^9\Sigma^- \rightarrow X^9\Sigma^-$ et $B_1^7\Sigma^- \rightarrow Y^7\Sigma^-$ respectivement. Les spectres d'excitation obtenus à l'aide d'un laser continu pour la bande 0,0 de la transition $A^9\Pi_4 \rightarrow X^9\Sigma^-$ complètent l'analyse faite par Dmitriev et al. de la transition $A^9\Pi_1 \rightarrow X^9\Sigma^-$. Les anomalies dans la distribution des intensités dans les raies de rotation de cette bande peuvent être interprétées par la présence de niveaux $^7\Pi$ et $^7\Delta$ dans le voisinage de l'état $A^9\Pi$ comme prévu par le calcul de champ de ligand.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. PICCARDI, *Nature (London)* 132, 481 (1933).
2. G. PICCARDI, *Gazz. Chim. Ital.* 63, 887 (1933).
3. G. PICCARDI, *Spectrochim. Acta* 1, 533 (1941).
4. C.B. SUAREZ and R. GRINFELD, *J. Chem. Phys.* 53, 1110 (1970).
5. B.R. YADAV, S.B. RAI, and D.K. RAI, *Can. J. Phys.* 54, 2429 (1976).
6. B.R. YADAV, S.B. RAI, and D.K. RAI, *J. Mol. Spectrosc.* 89, 1 (1981).
7. R.J. VAN ZEE, R.F. FERRANTE, K.J. ZERINGUE, and W. WELTNER Jr.,
J. Chem. Phys. 75, 5297 (1981).
8. Yu.N. DMITRIEV, L.A. KALEDIN, E.A. SHENYAVKAYA, and L.V. GURVICH,
Acta Phys. Hung. 55, 467 (1984).
9. W.C. MARTIN, R. ZALUBAS, and L. HAGAN, *Atomic Energy Levels (N.B.S.)* 1978.
10. J.B. WEST, R.S. BRADFORD Jr., J.D. EVERSOLE, and C.R. JONES, *Rev. Sci.
Instrum.* 46, 164 (1975).
11. S. GERSTENKORN et P. LUC, "Atlas du spectre d'absorption de la molécule
d'iode", Centre National de la Recherche Scientifique, Paris,
France (1978).
12. S. GERSTENKORN and P. LUC, *Rev. Phys. Appl.* 14, 791 (1979).
13. H.A. KRAMERS, *Z. Phys.* 53, 422 (1929).
14. P.R. FONTANA, *Phys. Rev.* 125, 220 (1962).
15. L.Y. CHOW CHIU, *J. Chem. Phys.* 40, 2276 (1964).
16. R.M. GORDON and A.J. MERER, *Can. J. Phys.* 58, 642 (1980).
17. U. FANO and G. RACAH, "Irreducible tensorial sets", Academic Press,
New-York, San Francisco, London (1959).
18. J.L. FEMENIAS, *Phys. Rev. A* 15, 1625 (1977).
19. W.M.R. CALLAHAN, *J. Opt. Soc. Am.* 53, 695 (1963).



CHAPITRE V

LE MONOXYDE DE CERIUM CeO

Le Cérium ($Z = 58$), le plus abondant des lanthanides, fut découvert en 1803 par M.H. Klaproth et indépendamment par J.J. Berzelius et W. Hisinger.

1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

(1-8)

1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

(1-8)

5.1 - Introduction

Le monoxyde de Cérium CeO est certainement avec LaO la molécule de lanthanide à avoir été étudiée de la façon la plus complète. L'intérêt qu'elle a suscité revêt un double aspect. En premier lieu, comme l'atome de Cérium ne comporte qu'un seul électron f, elle constitue un excellent banc d'essai pour l'étude de la structure électronique des molécules comportant une couche f partiellement remplie. En second lieu, elle est devenue une molécule intéressante pour l'astrophysique au même titre que YO et LaO depuis la découverte de bandes d'absorption dues à sa présence dans les spectres de certaines étoiles froides de type S telles que R Cyg (1-3).

Le spectre de CeO est très complexe et comporte plus de trois cents bandes pour la plupart dégradées vers le rouge, situées dans une région spectrale allant de 4000 Å à 8000 Å. Les premières études à faible résolution (4,5) ont été complétées au cours de la dernière décennie par une analyse rotationnelle à haute résolution des bandes les plus intenses (6-8).

Au début du présent travail on ne disposait que de renseignements fragmentaires concernant la nature des états inférieurs de CeO. Les transitions étudiées par Barrow et al (8) mettaient en cause quatre états inférieurs communs X_1 ($\Omega = 2$), X_2 ($\Omega = 3$), X_3 ($\Omega = 4$), et X_4 ($\Omega = 3$) (qui seront notés par la suite X_12 , X_23 , etc...) et au moins huit autres états différents des états X qui intervenaient le plus souvent. Seule était connue la distance en énergie entre l'état X_43 et l'état X_23 (2060.25 cm^{-1}). La connaissance de la structure de vibration de CeO se réduisait au seul quantum vibrationnel $\Delta G_{\frac{1}{2}} = 822.76 \text{ cm}^{-1}$ de l'état X_23 .

Il était clair que les valeurs effectives des constantes de rotation B des états X ne pouvaient être interprétées dans le cadre du cas de couplage (a) de Hund (Tableau V-I). Comme la distance séparant les deux états $\Omega = 3$ est de l'ordre de grandeur de l'écart spin-orbite (2200 cm^{-1}) de l'état parent 2F de CeIII (9) nous avons été amenés à penser que la configuration

Tableau V-I : Constantes de rotation des états X de CeO
(d'après Clements (7)).

Etat	Ω	B (cm^{-1})
X ₁	2	0.3545
X ₂	3	0.3569
X ₃	4	0.3532
X ₄	3	0.3565



... ..

Tableau V-II : Matrice Hamiltonien des états X de CeO dans le cas de couplage $\omega-w$.

$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$
$T_3 + BX - DX^2 + HX^3$	$- P_2(X-3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} + q_2(X-3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X-2)$		$- P_3(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} + q_2(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X+4)$
$- P_2(X-3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} + q_2(X-3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X-2)$	$T_2 + (B + 6A_J)X - DX^2 + HX^3$		
		$T_1 + BX - DX^2 + HX^3$	$P_1(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} - q_1(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X+4)$
$- P_3(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} + q_2(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X+4)$		$P_1(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} - q_1(X+3) \frac{1}{2} \frac{1}{1} (X+4)$	$(B - A_J)X - DX^2 + HX^3$

$$X = J(J + 1)$$

$$T_3 - T_1 = 2\ 060.25\ \text{cm}^{-1}$$

L'énergie de l'état $|2\rangle$ est prise comme énergie de référence. Les effets d'interaction spin-orbite sont diagonaux et sont compris dans les termes T_1 , T_2 et T_3 .



électronique la plus probable, à l'origine des états de basse énergie de CeO devait être la configuration 4f6s de l'ion CeIII. Nous avons donc proposé un modèle destiné à interpréter le spectre de CeO dans la base du cas (c) de Hund (10) en envisageant un cas de couplage moléculaire $\omega\omega$ analogue au couplage JJ pour les atomes. Le coefficient de transformation LS- $\omega\omega$ est donné par la relation :

$$(V-1) \quad \langle (\ell_1 \ell_2)L, (S_1 S_2)S, \Omega | (\ell_1 S_1)\omega_1, (\ell_2 S_2)\omega_2, \Omega \rangle$$

$$= [(2L+1)(2S+1)(2\omega_1+1)(2\omega_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ S_1 & S_2 & S \\ \omega_1 & \omega_2 & \Omega \end{Bmatrix}$$

et les vecteurs de base du cas de couplage $\omega-\omega$ s'écrivent en fonction des vecteurs d'état du cas (a) de la configuration moléculaire $\omega\varphi$:

$$(V-2) \quad |2\rangle = |^2\Phi_2\rangle$$

$$|3\rangle = -\left(\frac{3}{7}\right)^{\frac{1}{2}} |^3\Phi_3\rangle + \left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{1}{2}} |^1\Phi_3\rangle$$

$$|4\rangle = |^3\Phi_4\rangle$$

$$|3\rangle = \left(\frac{3}{7}\right)^{\frac{1}{2}} |^1\Phi_3\rangle + \left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{1}{2}} |^3\Phi_3\rangle$$

La matrice Hamiltonien des états fondamentaux de CeO peut alors être mise sous la forme donnée dans le tableau V-II.

Les différents paramètres de la matrice Hamiltonien des états X ont été déterminés par une méthode de moindres carrés non linéaires en diagonalisant numériquement cette matrice pour chaque valeur de J. Le calcul a été effectué sur les termes spectraux déterminés à partir des bandes (0-0) des transitions :

CeO

3000

Tableau V-III : Paramètres moléculaires des états X de CeO dans l'hypothèse d'un cas de couplage w_0 et d'états isolés.

De 3000

3000

Paramètre	Valeur calculée (cm^{-1})	Précision (cm^{-1})
B	0.355186	8×10^{-6}
A_J	-0.00016	?
D	2.412×10^{-7}	2×10^{-9}
H_{3000}	-1.56×10^{-12}	2×10^{-13}
P_1	0.3954	8×10^{-4}
q_1	4.9×10^{-7}	6×10^{-8}
P_2	0.3688	8×10^{-4}
q_2	3.02×10^{-7}	7×10^{-8}
q_3	0.245	8×10^{-4}
T_1	92	1
T_2	2 087	1

3000



3000

3000

3000

3000

$$A_4 \rightarrow X_4 \quad (\nu_{00} = 19\,871,65 \text{ cm}^{-1})$$

$$D_3 \rightarrow X_3 \quad (\nu_{00} = 20\,515,24 \text{ cm}^{-1})$$

$$F_2 \rightarrow X_2 \quad (\nu_{00} = 20\,834,20 \text{ cm}^{-1})$$

$$C_1 \rightarrow X_1 \quad (\nu_{00} = 20\,273,81 \text{ cm}^{-1})$$

La déviation standard sur les termes spectraux était de $0,025 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des paramètres ainsi déterminés sont données dans le tableau V-III. Comme le modèle ne prenait pas en compte les autres états issus du complexe fourni par la configuration $4f6s$ les différents paramètres obtenus n'étaient valables que dans le cadre de cette approximation. Le résultat le plus intéressant était que l'on obtenait une séparation de 65 cm^{-1} des états X_3^4 et X_4^3 et une distance de 92 cm^{-1} entre les états X_2^3 et X_1^2 , valeurs qui n'étaient pas très éloignées de celles obtenues ensuite par des méthodes différentes.

Des travaux conjoints ont été entrepris dans quatre laboratoires afin de déterminer la nature exacte des états de CeO et en particulier de trouver les positions respectives des états de basse énergie. Des spectres d'absorption au four de King et en émission dans une lampe à cathode creuse ont été tirés à Oxford afin de compléter les observations de Clements (7). L'ensemble du spectre a été obtenu à Lille en émission dans une lampe à cathode creuse. Des expériences de spectroscopie laser ont été entreprises au M.I.T. et à l'Université de New Brunswick à l'aide de lasers continus accordables et à Lille à l'aide d'un laser pulsé accordable. Les résultats de ces manipulations (11,12) ont conduit à une percée spectaculaire dans la connaissance de la structure de CeO.

5.2 - Etude du complexe formé par les états X et les autres états

$\Omega = 2$ et 3 de basse énergie de CeO

5.2.1. - Méthodes expérimentales

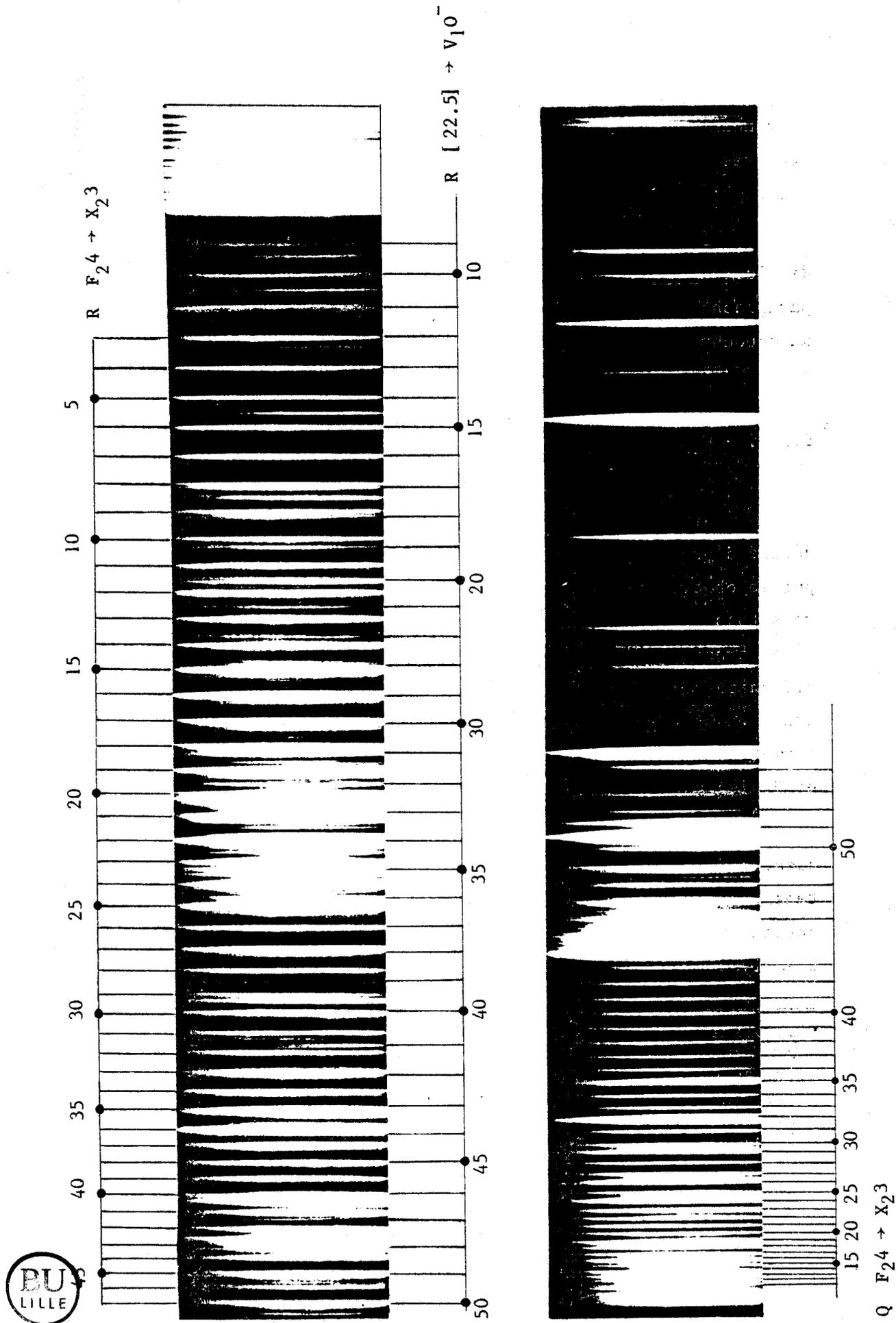
Les spectres d'émission de CeO ont été obtenus à l'aide d'une lampe à cathode creuse à double anode de type Bacis (13) dont les parois composites étaient constituées d'un frittage d'un mélange d'oxyde de Cérium CeO_2 et de cuivre métallique dans un rapport molaire de 1/2. Dans la plupart des manipulations l'intensité du courant électrique était de l'ordre de 50 mA et la pression d'Argon de 0.2 Torr. La lampe était refroidie à l'azote liquide. La faible température de fonctionnement de cette source permettait d'obtenir des raies très fines pour des J peu élevés et ainsi d'éviter les recouvrements de bandes. La figure 5-1 montre à titre d'exemple les bandes (0,0) des transitions $F_2^4 \rightarrow X_2^3$ et $[22.5] 1 \rightarrow V_1 0^-$ obtenues à l'aide de cette technique, la bande $[22.5] 1 \rightarrow V_1 0^-$ complètement masquée par la bande $F_2^4 \rightarrow X_2^3$ dans le cas d'une source chaude, apparaît nettement.

Les spectres ont été photographiés à l'aide d'un spectrographe à réseau de 4m de focale en montage de Littrow, ayant une résolution théorique de 500 000 dans le second ordre.

Les expériences de spectroscopie par laser continu ont été effectuées au M.I.T. dans le laboratoire du Professeur Field en collaboration avec M. Dulick. Le laser était un laser à colorant accordable Coherent Radiation CR-18 UV. La source moléculaire était un four de Broïda (14) dans lequel le monoxyde de Cérium gazeux était produit en chauffant électriquement un creuset de graphite rempli d'oxyde de Cérium CeO_2 additionné d'une petite quantité de Cérium métallique. La haute température nécessaire à l'évaporation du mélange était atteinte en isolant l'espace entourant le creuset et le filament chauffant de tungstène par un tissu et un feutre d'oxyde de zirconium. La vapeur était entraînée par un flux d'argon sous une pression de 2 à 3 Torr.

Les spectres étaient enregistrés à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu R818 refroidi à la glace carbonique après dispersion à travers

Figure 5-1 : Bandes (0,0) des transitions $F_2 4 \rightarrow X_2 3$ et $[22.5] \rightarrow V_1 0^-$ de CeO obtenues à l'aide d'une cathode creuse de type Bacis refroidie à l'azote liquide.



un monochromateur à réseau Spex 1802 de 1m de focale. La calibration des spectres était réalisée par rapport aux raies fournies par des lampes spectrales à argon et au néon.

Les moyens expérimentaux mis en oeuvre à Lille pour les expériences de fluorescence induite par laser pulsé sont ceux décrits au chapitre IV, paragraphe 4.3.1., excepté en ce qui concerne le monochromateur qui était un monochromateur Jobin-Yvon THR 1500.

5.2.2. - Fluorescence résultant de la transition $h_2 3 \leftarrow U2$ ($[22.5] 3 \leftarrow W_2 2$)^{*}

Afin de déterminer les positions relatives des états X nous avons décidé d'exciter une transition vers un état supérieur de Ω tel que l'on puisse observer les fluorescences dues aux transitions à partir de cet état vers tous les états X connus. Nous avons choisi d'exciter la fluorescence d'une transition que nous avons étudiée par des moyens de spectroscopie ordinaire afin d'identifier sans aucun doute possible les raies de fluorescence. La connaissance de la valeur du nombre quantique Ω de l'état excité permet de déduire par comparaison des intensités relatives des raies R, Q et P, les valeurs des nombres quantiques Ω des états inférieurs.

La fréquence du laser continu accordable avait été ajustée dans le domaine de fluorescence du stilbène 3 pour exciter des transitions appartenant aux bandes situées à 461.13 et 463.76 nm (têtes Q) dont nous avons obtenu de bons clichés par les moyens expérimentaux décrits plus haut. L'analyse des structures de rotation de ces deux bandes qui comportent

* La première notation $h_2 3 \leftarrow U2$ est celle de la référence (11) adoptée conformément à la notation utilisée initialement par Barrow et al. (8) ; la seconde notation $[22.5] 3 \leftarrow W_2 2$ est la notation la plus récente adoptée dans la référence (12). L'état supérieur est caractérisé par la valeur de son énergie exprimée en 10^3 cm^{-1} indiquée entre crochets suivie de la valeur du nombre quantique Ω . L'état inférieur est désigné par une lettre indiquant la valeur du nombre quantique J , et par la valeur du nombre quantique Ω . L'indice indique l'ordre de l'état en question à partir du plus bas. Cette notation prendra toute sa signification quand nous aborderons le calcul de champ de ligand. Nous avons préféré garder la première notation pour la partie expérimentale de l'exposé parce qu'elle s'introduit naturellement à partir des travaux antérieurs.

chacune trois branches R, Q et P, montre qu'elles correspondent aux transitions (0,0) et (1,1) d'un état supérieur de $\Omega = 3$ vers un état inférieur de $\Omega = 2$.

Les nombres d'ondes des raies de rotation de ces bandes sont fournis dans les tableaux V-IV et V-V. Les constantes moléculaires obtenues par les relations de combinaison habituelles apparaissent dans le tableau V-VI. Les valeurs de ces constantes sont très proches de celles de l'état n analysé par Clements et Barrow (7,8).

★

La longueur d'onde du laser ayant été fixée à 463.35 nm, le rayonnement émis excitait simultanément plusieurs transitions. Le spectre de fluorescence obtenu est constitué de groupes de doublets (R,P) ou de triplets (R,Q,P) caractérisés par la même séparation R-P. Ces multiplets proviennent de transitions à partir du même état supérieur vers divers états rovibroniques inférieurs. En supposant que la constante de rotation de ces états inférieurs est de l'ordre de 0.35 cm^{-1} , qui est une valeur typique de tous les états analysés, l'expression suivante fournit la valeur de J des niveaux excités par le laser :

$$(V-3) \quad \Delta\nu_{RP} = \nu_R - \nu_P = 2B'' (2J'+1).$$

Dans la région de la longueur d'onde du laser (figure 5-2) on a pu identifier trois triplets correspondant à $J' = 41, 49$ et 12 . Les nombres d'ondes mesurés des raies de ces deux triplets sont en bon accord avec les valeurs obtenues en émission pour les mêmes valeurs de J' pour les bandes (0,0) et (1,1) de la transition $h_2^3 \rightarrow U_2$. Le laser excitait également la raie P(63) de la transition $f_2^4 \leftarrow X_2^3(0,0)$.

D'autres multiplets exhibant des séparations R-P identiques ont été identifiés dans d'autres régions spectrales, ils sont localisés autour des longueurs d'onde moyennes de 446 nm (i), 492 nm (ii), 507 nm (iii) et 528 nm (iv).

★ La lecture de ce paragraphe sera facilitée si l'on se reporte à la figure 5-5.

Tableau V-IV : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $h_2 3 \rightarrow U_2(0,0)$ de CeO ($[22.5] 3 \rightarrow W_2 2$).

J	R	Q	P
2	21 588.30		
3	88.97		
4	89.63		
5	90.28		
6	20.92		
7	91.55		
8	92.17		
9	92.79		
10	93.39		
11	93.99	21 585.43	
12	94.58	85.30	21 576.74
13	95.16	85.17	75.89
14	95.73	85.03	75.04
15	96.29	84.88	74.18
16	96.85	84.72	73.31
17	97.39	84.56	72.43
18	97.93	84.38	71.55
19	98.46	84.20	70.65
20	98.98	84.01	69.75
21	99.50	83.82	68.85
22	600.00	83.61	67.93
23	00.50	83.40	67.01
24	00.99	83.18	66.08
25	01.47	82.95	65.17
26	01.94	82.72	64.20
27	02.41	82.47	63.25
28	02.87	82.23	62.29
29	03.32	81.97	61.33
30	03.77	81.71	60.36
31	04.21	81.44	59.38
32	04.64	81.16	
33	05.07	80.88	57.40
34	05.49	80.60	56.13
35	05.90	80.30	
36	06.31	80.00	54.40
37	06.71	79.70	53.39
38	07.10	79.39	52.38
39	07.49	79.06	51.35
40	07.88	78.76	50.33



Tableau V-IV (Suite)

J	R	Q	P
41	21 608.26	21 578.43	21 549.31
42	08.63	78.10	48.27
43	09.00	77.77	47.24
44	09.36	77.43	46.20
45	09.73	77.09	45.14
46	10.08	76.75	
47	10.43	76.40	
48	10.78	76.05	
49	11.13	75.69	
50	11.47	75.35	
51	11.81	74.97	
52		74.61	
53		74.25	
54		73.88	
55		73.54	
56		73.16	
57		72.77	
58		72.41	
59		72.04	



Tableau V-V : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande
 $h_2 3 \rightarrow U_2(1,1)$ de CeO ($[22.5] 3 \rightarrow W_2 2$).

J	R	Q	P
2	21 557.56		
3	58.23		
4	58.88		
5	59.52		
6	60.14	21 555.17	
7	60.76	55.08	21 550.11
8	61.37	54.98	49.31
9	61.97	54.87	48.47
10	62.56	54.75	47.65
11	63.14	54.62	46.81
12	63.71	54.48	45.96
13	64.27	54.33	45.14
14	64.82	54.17	44.23
15	65.36	54.00	43.35
16	65.89	53.83	42.47
17	66.41	53.64	41.58
18	66.92	53.44	40.67
19	67.43	53.24	39.76
20	67.92	53.03	38.84
21	68.41	52.80	37.91
22	68.88	52.57	36.96
23	69.35	52.33	36.02
24	69.80	52.08	35.06
25	70.25	51.82	34.10
26	70.69	51.55	33.12
27	71.12	51.28	32.14
28	71.55	51.00	31.16
29	71.96	50.71	30.16
30	72.37	50.42	29.17
31	72.77	50.11	28.16
32	73.16	49.80	27.14
33	73.54	49.47	25.11
34	73.92	49.15	25.08
35	74.29	48.82	24.06
36	74.65	48.47	23.00
37	75.00	48.13	
38	75.35	47.77	
39	75.69	47.41	
40	76.02	47.05	



Tableau V-V (Suite)

J	R	Q	P
41	21 576.35	21 546.67	
42	76.67	46.30	
43	76.99	45.91	
44	77.30	45.52	
45	77.60	45.13	
46	77.90	44.73	
47	78.20	44.33	
48	78.48	43.92	
49	78.76	43.51	
50	79.06	43.09	
51	79.32	42.67	
52	79.60	42.25	
53	79.86	41.83	
54	80.13	41.42	
55	80.39		
56	80.65		
57	80.88		
58	81.16		
59	81.41		
60	81.66		



Figure 5-2 : Partie du spectre de fluorescence de CeO au voisinage de la raie du laser pour une longueur d'onde du laser de 463.35 nm (laser continu).

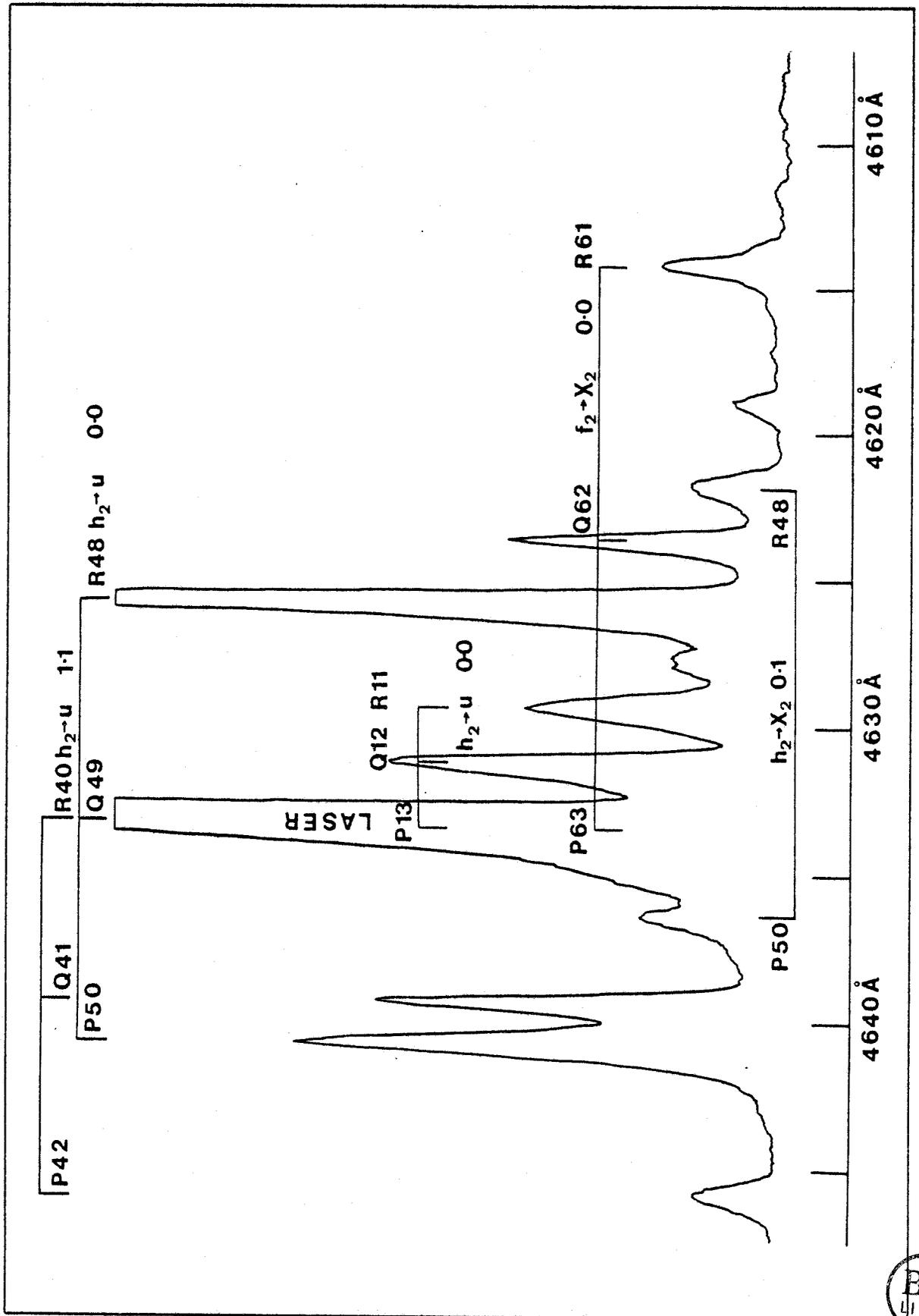


Figure 5-3 : Partie du spectre de fluorescence de CeO obtenu pour une longueur d'onde du laser de 463.35 nm (laser continu).

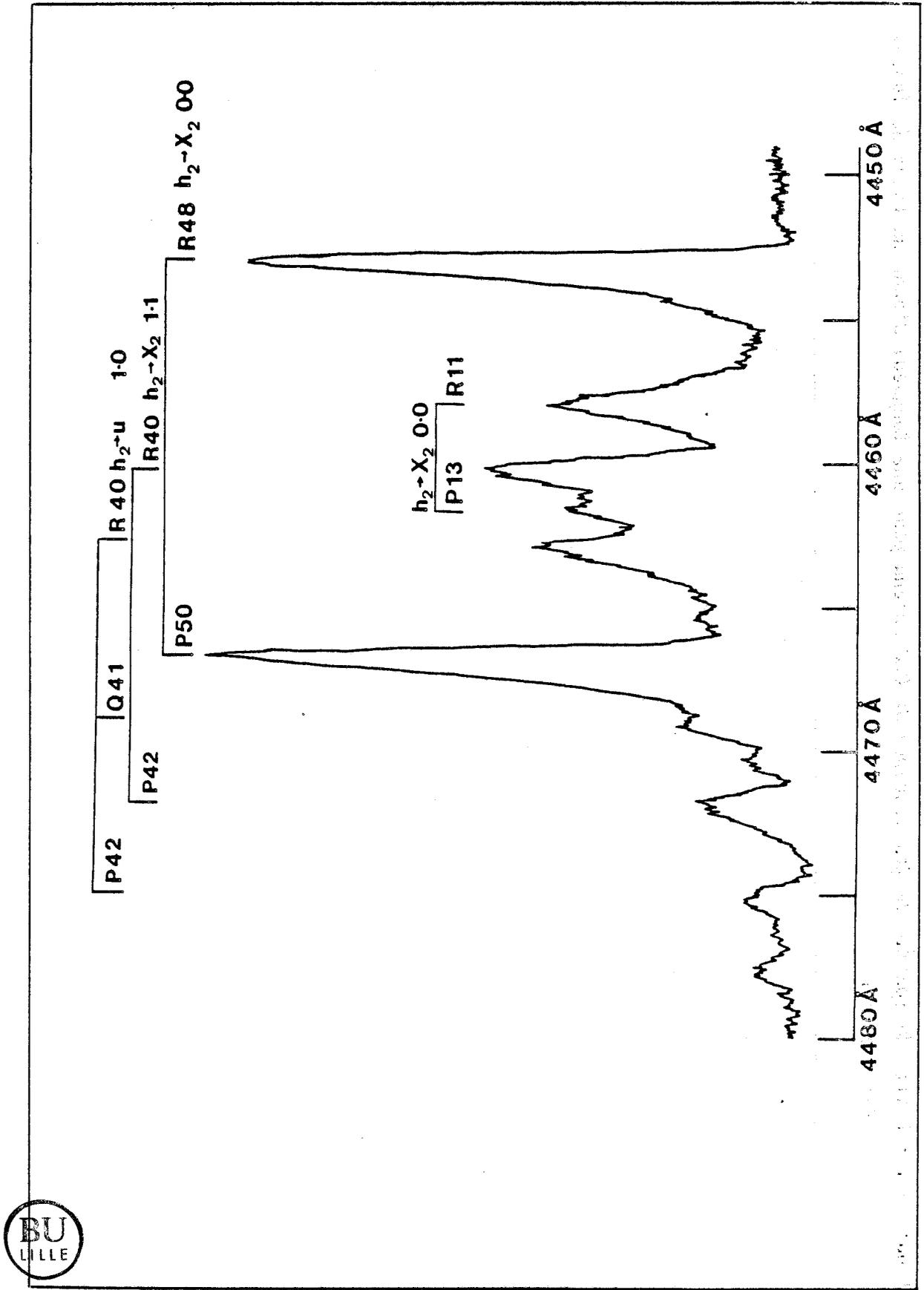


Figure 5-4 : Partie du spectre de fluorescence de CeO obtenu pour une longueur d'onde du laser de 463.35 nm (laser continu).

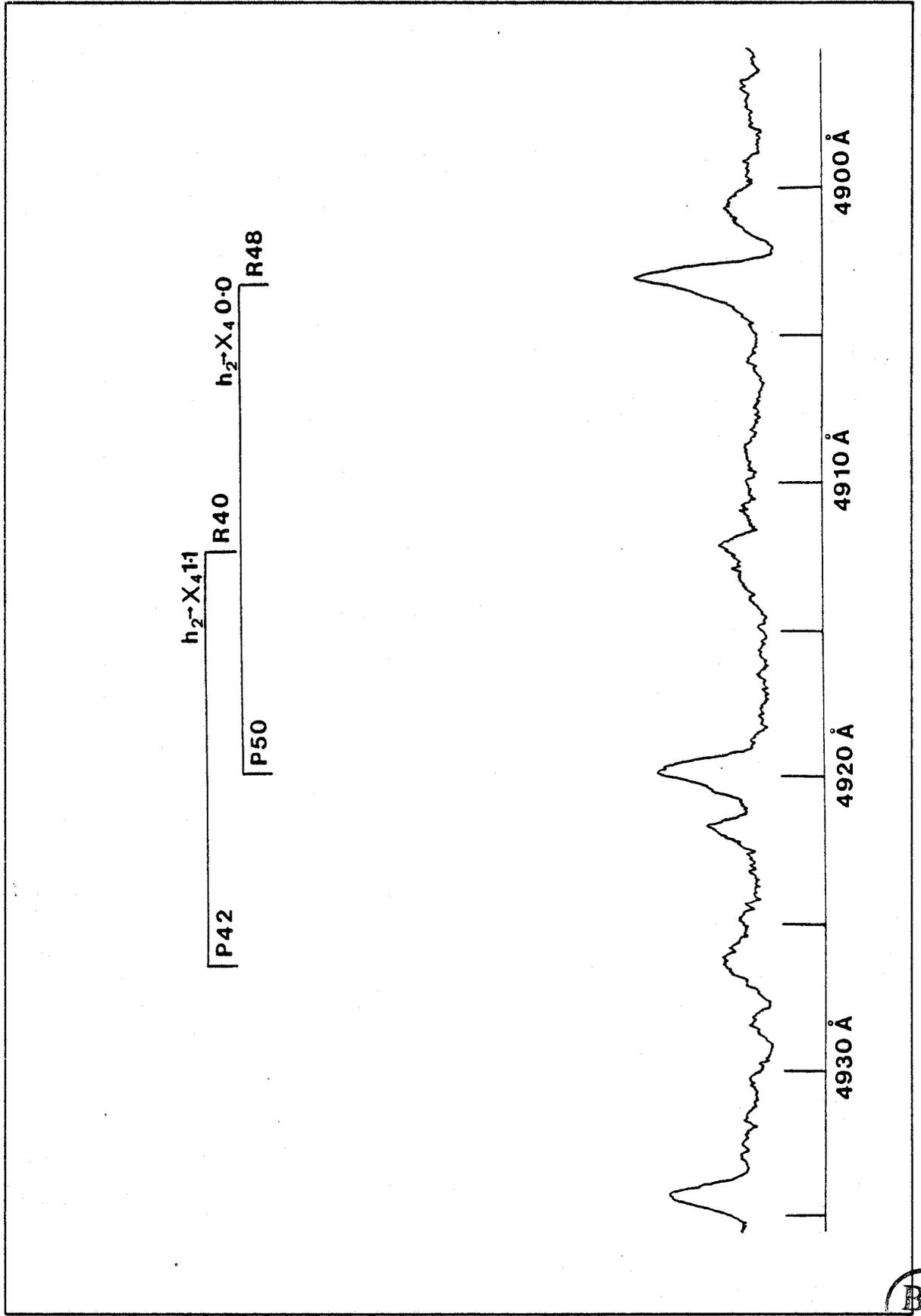


Figure 5-5 : Partie du spectre de fluorescence de CeO obtenu pour une longueur d'onde du Laser de 463.35 nm
(laser continu).

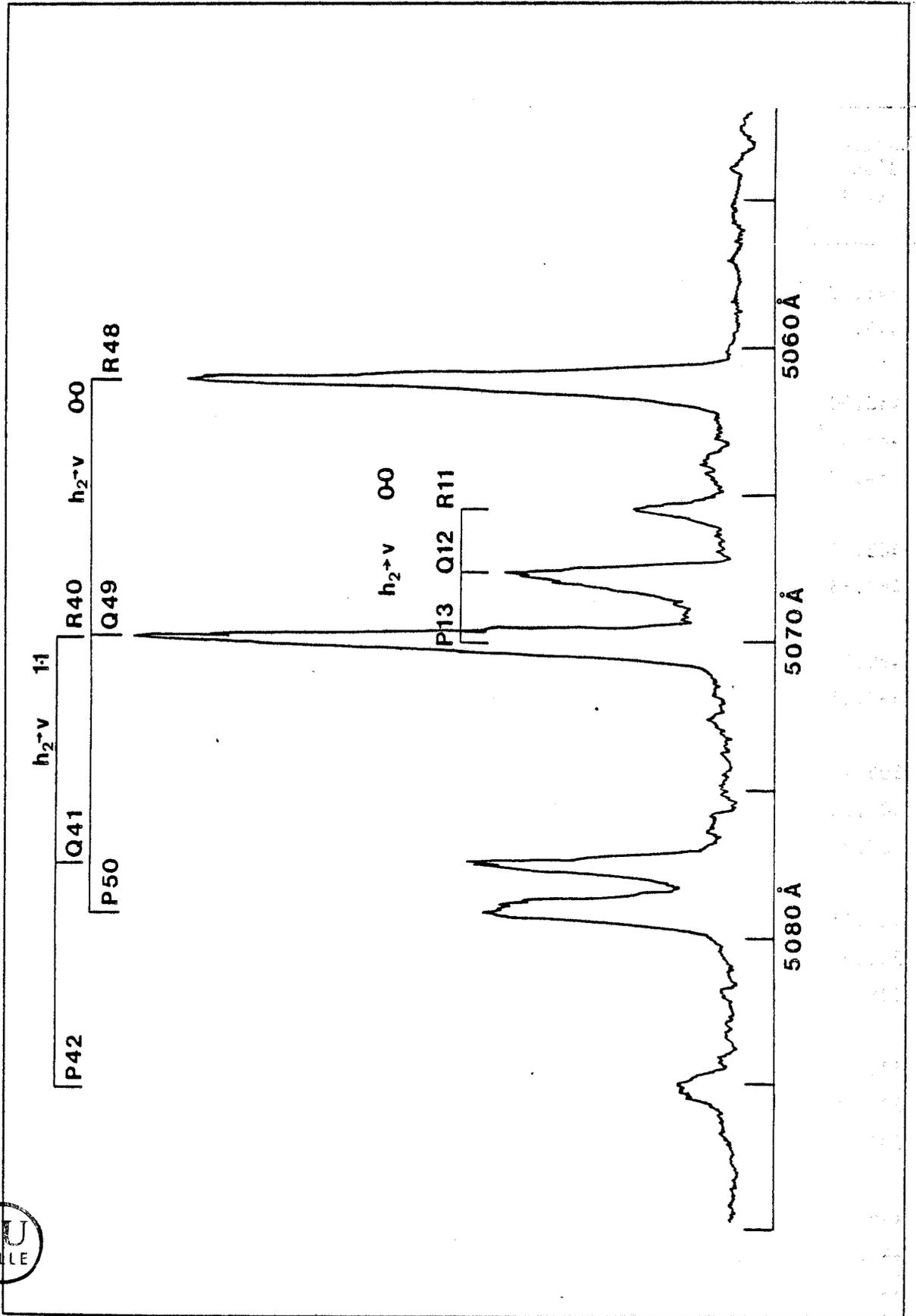


Tableau V-VII : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état h_2^3 ([22.5] 3) de CeO pour une longueur d'onde d'excitation de 463.35 nm (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Identification
	observé	tableaux V-IV et V-V	
445.33	22 448.8		R(48) $0,0 h_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([22.5] 3 $\rightarrow X_2^3$)
446.71	22 379.5		P(50)
462.60	21 610.8	21 610.78	R(48) $0,0 h_2^3 \leftrightarrow U_2$ ([22.5] 3 $\leftrightarrow W_2^2$)
463.35*	21 575.8	21 575.69	Q(49)
464.12	21 539.9		P(50)
462.18	21 630.4		R(48) $0,1 h_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([22.5] 3 $\rightarrow X_2^3$)
463.65	21 561.8		P(50)
490.34	20 388.2		R(48) $0,0 h_2^3 \rightarrow X_4^3$ ([22.5] 3 $\rightarrow X_4^3$)
492.01	20 319.0		P(50)
506.13	19 752.2		R(48) $0,0 h_2^3 \rightarrow V_2$ ([22.5] 3 $\rightarrow W_4^2$)
507.02	19 717.5		Q(49)
507.96	19 681.0		P(50)
524.11	19 074.9		R(48) $0,0 h_2^3 \rightarrow V_3^2$ ([22.5] 3 $\rightarrow V_3^2$)
525.09	19 039.3		Q(49)
526.05	19 004.6		P(50)
528.10	18 930.5		R(48) $0,1 h_2^3 \rightarrow V_2$ ([22.5] 3 $\rightarrow W_4^2$)
529.05	18 896.5		Q(49)
530.04	18 861.2		P(50)
446.32	22 399.0		R(40) $1,0 h_2^3 \rightarrow U_2$ ([22.5] 3 $\rightarrow W_2^2$)
446.94	22 368.0		Q(41)
447.54	22 338.0		P(42)
446.05	22 412.6		R(40) $1,1 h_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([22.5] 3 $\rightarrow X_2^3$)
447.20	22 355.0		P(42)

* Raie laser



Tableau V-VII (Suite)

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	observé	tableaux V-IV et V-V	
463.35*	21 575.8	21 576.02	R(40) 1,1 h ₂ 3 ↔ U2 ([22.5] 3 ↔ W ₂ 2)
463.97	21 547.0	21 546.67	Q(41)
464.53	21 516.4		
491.24	20 350.9		R(40) 1,1 h ₂ 3 → X ₄ 3 ([22.5] 3 → X ₄ 3)
492.75	20 288.5		P(42)
507.02	19 717.5		R(40) 1,1 h ₂ 3 → V2 ([22.5] 3 → W ₄ 2)
505.24	19 687.2		Q(41)
508.55	19 658.2		P(42)
525.09	19 039.3		R(40) 1,1 h ₂ 3 → V ₃ 2 ([22.5] 3 → V ₃ 2)
525.88	19 010.7		Q(41)
526.68	18 981.9		P(42)
445.83	22 424.2		R(11) 0,0 h ₂ 3 → X ₂ 3 ([22.5] 3 → X ₂ 3)
446.19	22 406.1		P(13)
463.16	21 593.5	21 593.99	R(11) 0,0 h ₂ 3 ↔ U2 ([22.5] 3 ↔ W ₂ 2)
462.98	21 585.1	21 585.30	Q(12)
463.35*	21 575.8	21 575.89	P(13)
462.78	21 602.8		R(11) 0,0 h ₂ 3 → X ₂ 3 ([22.5] 3 → X ₂ 3)
462.98	21 585.1		P(13)
488.55	20 463.3		R(11) 0,0 h ₂ 3 → X ₃ 4 ([22.5] 3 → X ₃ 4)
488.70	20 457.0		Q(12)
488.93	20 447.4		P(13)
506.59	19 734.6		R(11) 0,0 h ₂ 3 → V2 ([22.5] 3 → W ₄ 2)
506.82	19 725.7		Q(12)
507.03	19 717.5		P(13)

* Raie laser

(i) Multiplets situés vers 446 nm (figure 5-3) : Le spectre est constitué dans cette zone par quatre multiplets. On identifie facilement un triplet (RQP) correspondant à $J' = 41$. Sa distance énergétique au triplet analogue de la zone d'excitation est de 824 cm^{-1} qui est une valeur plausible pour un quantum de vibration $\Delta G_1''$. Ce triplet est donc identifié comme appartenant à la transition $h_2 3 \rightarrow U_2(1,0)$. Les trois autres multiplets sont des doublets de séparation R-P caractéristiques de $J' = 41, 49$ et 12 , ils appartiennent donc à des transitions des états supérieurs $h_2 3(v=0)$ et $h_2 3(v=1)$ vers des états inférieurs de même valeur de Ω (l'absence de raie Q implique que $\Delta\Omega = 0$).

(ii) Multiplets situés vers 492 nm (figure 5-4) : Il s'agit de deux doublets (RP) de séparations caractéristiques de $J' = 41$ et 49 . Les deux transitions se font donc vers des états de nombres quantiques Ω égaux à 3 . Les distances de ces deux niveaux aux deux niveaux $\Omega = 3$ identifiés ci-dessus (2060 cm^{-1}) permet d'identifier ces quatre états aux deux couples d'états $X_2 3(v=0 \text{ et } 1)$ et $X_4 3(v=0 \text{ et } 1)$. Un triplet (RQP) de séparation R-P caractéristique de $J' = 13$, avec une raie P plus intense que la raie R, témoigne de l'existence d'une transition vers un état de $\Omega = 4$ identifié à $X_3 4$.

(iii) Multiplets situés vers 507 nm (figure 5-5) : On observe cette fois trois multiplets (RQP) pour $J' = 41, 49$ et 12 . Les raies P étant plus intenses que les raies R, $\Delta\Omega < 0$ et cet état a un nombre quantique Ω égal à 2 . Il s'agit d'un nouvel état V_2 .

(iv) Multiplets situés vers 528 nm : Dans cette zone spectrale on se trouve en présence de deux triplets (RQP) de J' respectifs 41 et 49 qui mettent en évidence des transitions vers des états $v'' = 0$ et $v'' = 1$ de $\Omega = 2$ identifié précédemment. On obtient ainsi $\Delta G_1 = 820.6 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état V_2 et la position d'un troisième état $\Omega = 2$ baptisé V_3 par la suite.

Les résultats concernant les fluorescences observées à partir de l'état supérieur $h_2 3$ ou $[22.5] 3$ sont rassemblés dans le tableau V-VII. Le diagramme des transitions correspondantes est présenté dans la

Figure 5-6 : Diagramme des transitions de CeO observées pour une longueur d'onde du laser de 463.35 nm (laser continu).

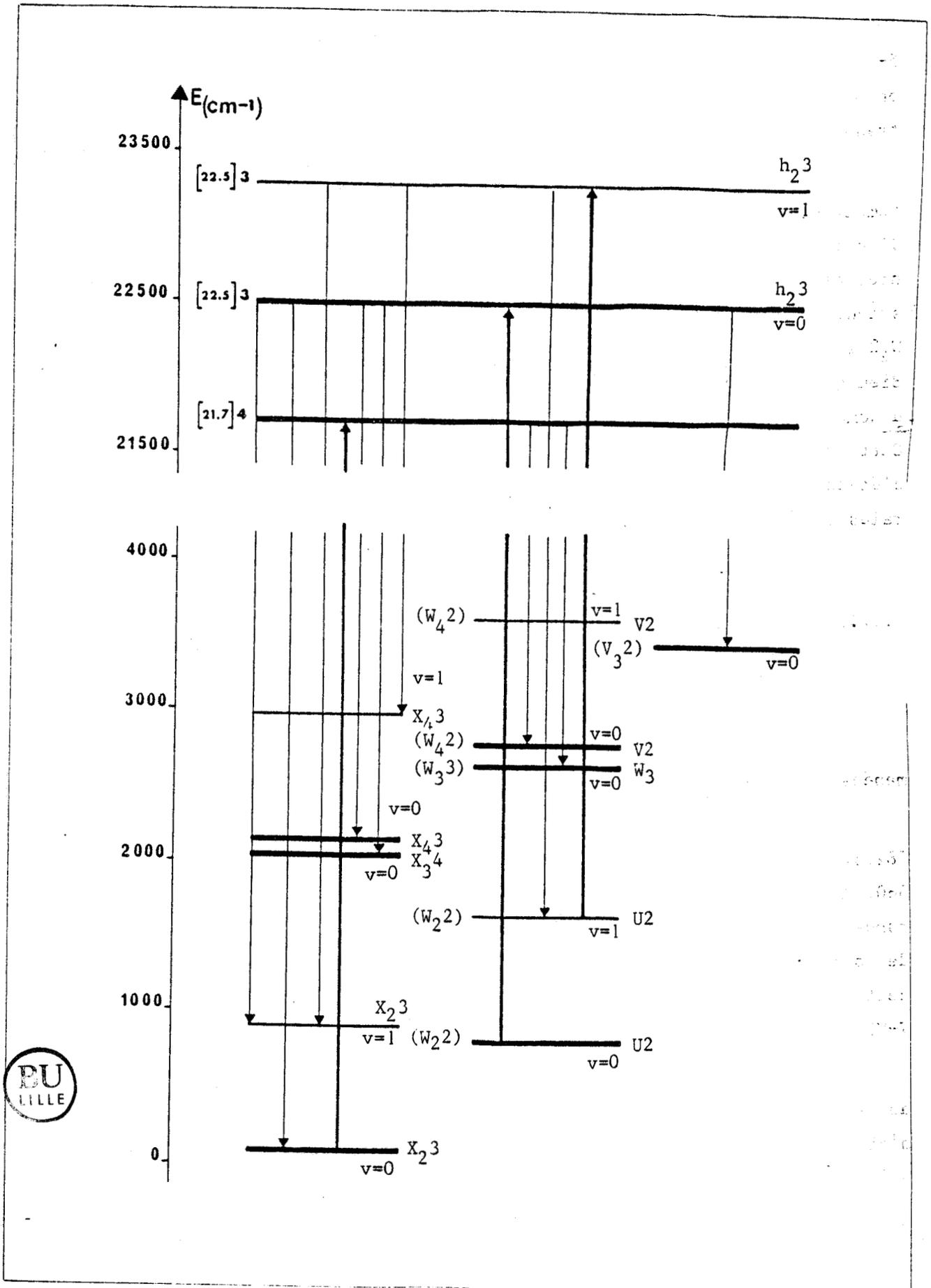


figure 5-6 en utilisant la double notation des références (11) et (12), ce qui permet ainsi d'établir le lien entre le tableau V-VII et les figures 5-2 à 5-5. Les dispositions relatives des états X_2^3 et U_2 ainsi déterminées, on peut identifier un doublet observé dans la région d'excitation avec la transition $h_2^3 \rightarrow X_2^3(0,1)$ (figure 5-2).

Le laser excitait également la transition $f_2^4 \leftarrow X_2^3(0,0)$ comme en témoigne l'existence d'un triplet de séparation R-P correspondant à $J' = 62$ dont les raies peuvent être facilement identifiées aux raies fournies par la référence (12). On observe également deux triplets analogues autour de 524 nm et de 529 nm qui permettent à nouveau d'observer l'état W_4^2 et de mettre en évidence un nouvel état $W(W_3^3)$ de $\Omega = 3$ (figure 5-6). Bien que la transition $f_2^4 \rightarrow W_4$ soit en principe interdite, il suffit d'admettre que l'état f_2^4 a un certain caractère $\Omega = 3$ qui la rend possible. Cette circonstance n'a rien d'étonnant, étant donnée la grande quantité d'états excités envisageables pour CeO. Les mesures concernant ces diverses raies de fluorescence sont consignées dans le tableau V-VIII.

5.2.3. - Fluorescence résultant de la transition $e_2^3 \leftarrow X_1^2$ ($[17.2]_3 \leftarrow X_1^2$)

(0,0)

Ces expériences de fluorescence induite par laser pulsé ont été menées à bien en utilisant le matériel décrit au chapitre IV, paragraphe 4.3.1.

La longueur d'onde du laser avait été ajustée aux longueurs d'onde 582.64 nm, 582.84 nm et 582.51 nm situées dans le domaine de la Rhodamine 580. A chaque fois on observait des raies de fluorescence appartenant à la bande (0,0) de la transition $e_2^3 \rightarrow X_2^3$ qui avait été analysée par des moyens de spectroscopie ordinaire. Les nombres d'onde des raies de rotation de cette bande sont collectés dans le tableau V-IX. On trouvera dans le tableau V-VI les constantes de rotation de l'état e_2^3 ($[17.2]_3$), $v = 0$.

Le rayonnement du laser excitait une raie P et plusieurs raies Q appartenant à la transition $e_2^3 \leftarrow X_1^2(0,0)$. Autour de la raie laser on n'observe aucune raie de fluorescence, la transition de l'état supérieur e_2^3 vers le niveau inférieur situé environ 80 cm^{-1} au-dessous de l'état X_2^3

Tableau V-VIII : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état $f_2^4([21.7]4)$ de CeO pour une longueur d'onde d'excitation de 463.35 nm (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	observé	référence (12)	
461.44	21 665.5	21 664.47	R(61) 0,0 $f_2^4 \leftrightarrow X_2^3$ ($[21.7]4 \leftrightarrow X_2^3$)
462.39	21 621.0	21 620.48	Q(62)
463.35 [*]	21 575.8	21 675.73	P(63)
522.74	19 124.9		R(61) 0,0 $f_2^4 \rightarrow W_3$ ($[21.7]4 \rightarrow W_3$)
523.95	19 080.8		Q(62)
525.19	19 035.7		P(63)
527.20	18 963.1		R(61) 0,0 $f_2^4 \rightarrow V_2$ ($[21.7]4 \rightarrow W_4^2$)
528.56	18 914.3		Q(62)
529.70	18 873.6		P(63)

* Raie laser



Tableau V-IX : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $e_2^3 \rightarrow X_2^3(0,0)$ de CeO ([17.2] 3 \rightarrow X_2^3).

J	R	Q	P
3	17 091.85		
4	92.50		
5	93.15		17 085.43
6	93.76		84.66
7	94.35		83.86
8	94.94		83.05
9	95.50		82.21
10	96.05		81.37
11	96.58		80.50
12	97.10		79.63
13	97.60		78.73
14	98.11		77.83
15	98.60		76.90
16	99.06		75.99
17	99.51		75.05
18	99.95		74.08
19	100.38		73.10
20	00.77		72.12
21	01.19		71.11
22	01.57		70.10
23	01.95		69.08
24	02.31		68.04
25	02.66		66.99
26	02.99		65.93
27	03.31		64.87
28	03.61		63.78
29	03.92		62.64
30	04.24		61.55
31	04.49		60.45
32	04.73		59.33
33	04.98		58.13
34	05.20		56.98
35	05.45		55.82
36	05.73		54.61
37	05.95		53.43
38	06.13		52.30
39	06.30		51.10
40	06.47		49.87



Tableau V-IX (Suite)

J	R	Q	P
41	17 106.64		17 048.62
42			47.37
43			46.12
44			44.86
45			43.56
46			42.29
47			40.98
48			39.68
49			38.36
50			37.06
51			35.65
52			34.35
53			32.96



est trop faible pour être détectée. Des considérations théoriques exposées plus loin permettent d'affirmer que l'état le plus bas de CeO est l'état X_12 . On peut donc conclure que l'état observé ici est cet état (affirmation d'ailleurs confirmée par des expériences menées dans d'autres zones spectrales. La figure 5-7 montre le spectre de fluorescence obtenu avec le laser réglé à 582.64 nm. L'ensemble des mesures effectuées dans cette zone est fourni dans le tableau V-X.

5.2.4. - Positions relatives des états X et des états $\Omega = 2$ et 3 de basse énergie

énergie

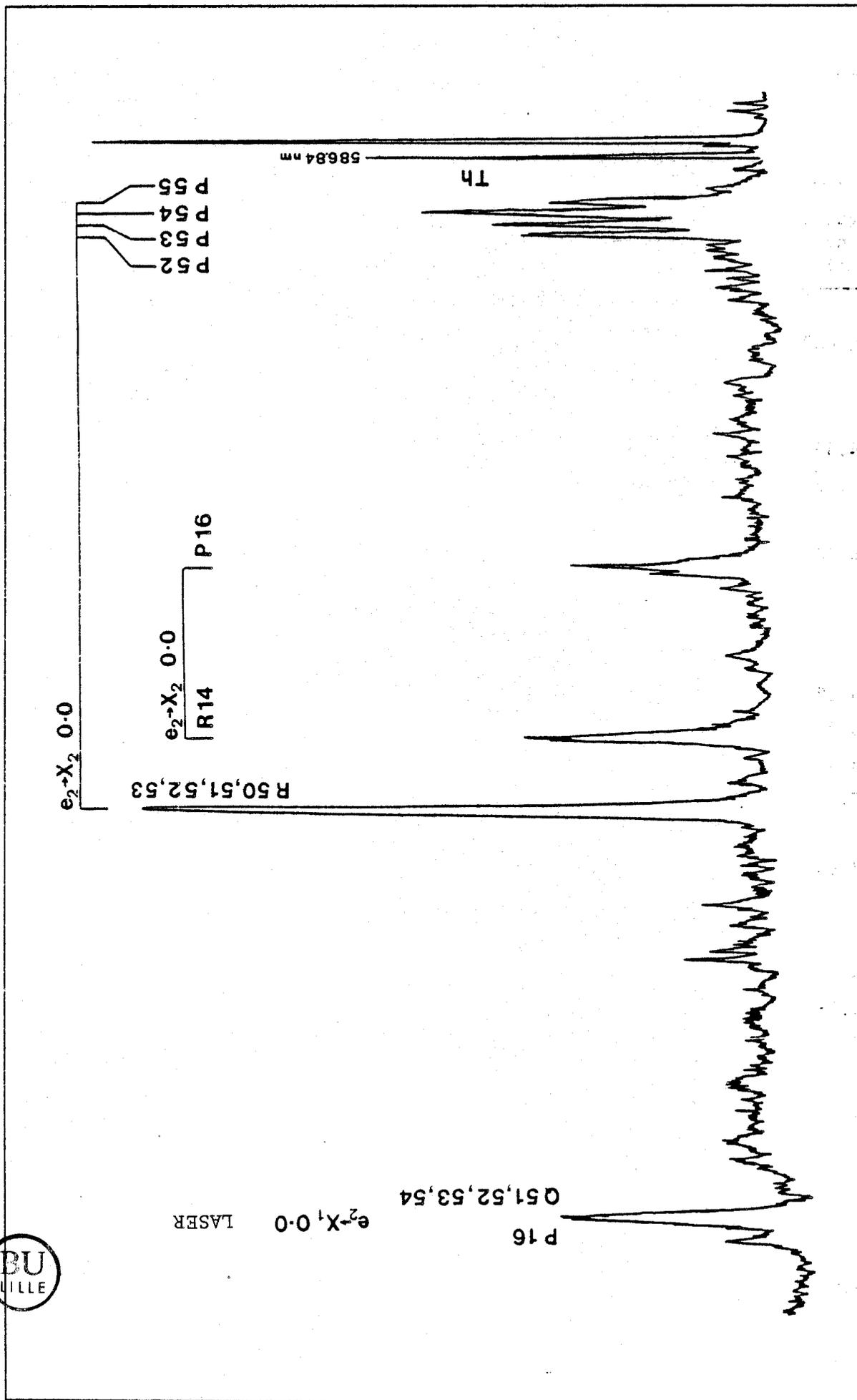
Les expériences précédentes ont permis d'établir les séparations des divers états X du complexe fondamental de CeO. L'état le plus bas est l'état X_12 . L'état X_23 se trouve 82 cm^{-1} au-dessus de X_12 . L'écart entre les états X_23 et X_43 est confirmé comme étant égal à 2060 cm^{-1} . Enfin, l'état X_34 se situe 96 cm^{-1} au-dessous de l'état X_43 . Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des écarts estimés par le calcul présenté en 5.1.

On a mis également en évidence quatre autres états que l'on peut placer dans le diagramme d'énergie des états les plus bas de CeO, les états $U_2(W_22)$, $W_3(W_33)$, $V_2(W_42)$, et V_32 dont les énergies par rapport au fondamental sont respectivement de 912 cm^{-1} , 2620 cm^{-1} , 2780 cm^{-1} et 3463 cm^{-1} .

5.3 - Etude des états $\Omega = 1$ et 0 de basse énergie

Clements (7) et Barrow et al. (8) ont mis en évidence l'existence d'états de $\Omega = 1$ et 0 parmi les états de basse énergie de CeO. Des manipulations de fluorescence induite par laser ont permis de localiser certains de ces états par rapport aux états X.

Figure 5-7 : Spectre de fluorescence de CeO obtenu avec le laser réglé à 582.64 nm (laser pulsé).



La largeur de fente utilisée pour enregistrer la raie du laser était de 15 μm et de 100 μm ailleurs.

Tableau V-X : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état e_2^3 ([17.2] 3), $v=0$ de CeO (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Identification
	observé	Tableau V-IX	
582.64*	17 158.5		P(16) $0,0 e_2^3 \leftrightarrow X_1^2$ ([17.2] 3 \leftrightarrow X_1^2) Q(51),Q(52),Q(53),Q(54)
584.69	17 098.4	17 098.11	R(14) $0,0 e_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([17.2] 3 \rightarrow X_2^3)
585.45	17 076.1	17 075.99	P(16)
584.38	17 107.5	17 107.55 ^c	R(50) $0,0 e_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([17.2] 3 \rightarrow X_2^3)
		17 107.64 ^c	R(51)
		17 107.72 ^c	R(52)
		17 107.80 ^c	R(53)
586.88	17 034.4	17 034.35	P(52)
586.93	17 033.1	17 032.96	P(53)
586.98	17 031.6	17 031.67 ^c	P(54)
587.03	17 030.3	17 030.33 ^c	P(55)
582.84*	17 158.5		P(15) $0,0 e_2^3 \leftrightarrow X_1^2$ ([17.2] 3 \leftrightarrow X_1^2) Q(49),Q(50),Q(51),Q(52)
584.73	17 097.1	17 097.60	R(13) $0,0 e_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([17.2] 3 \rightarrow X_2^3)
585.06	17 087.4		Q(14)
585.43	17 076.6	17 076.90	P(15)
584.39	17 107.01	17 107.62 ^c	R(48) $0,0 e_2^3 \rightarrow X_2^3$ ([17.2] 3 \rightarrow X_2^3)
		17 107.53 ^c	R(49)
		17 107.43 ^c	R(50)
		17 107.33 ^c	R(51)
586.80	17 036.43	17 037.06	P(50)
586.85	17 035.27	17 035.65	P(51)
586.90	17 033.91	17 034.35	P(52)
586.95	17 032.54	17 032.96	P(53)

* Raie laser

^c Valeur calculée à partir des constantes de rotation des états concernés



Tableau V-X (Suite)

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	observé	Tableau V-IX	
582.51	17 162.35		P(12) 0,0 e ₂ 3 ↔ X ₁ 2 ([17.2] 3 ↔ X ₁ 2) Q(40),Q(41),Q(42),Q(43),Q(44),Q(45)
584.78	17 095.6	17 096.05	R(10) 0,0 e ₂ 3 → X ₂ 3 ([17.2] 3 → X ₂ 3)
585.05	17 087.8		Q(11)
585.32	17 079.9	17 079.63	P(12)
584.42	17 106.1	17 106.30	R(39) 0,0 e ₂ 3 → X ₂ 3 ([17.2] 3 → X ₂ 3)
		17 106.47	R(40)
		17 106.64	R(41)
		17 106.77 ^c	R(42)
		17 106.92 ^c	R(43)
		17 107.06 ^c	R(44)
586.42	17 048.0	17 048.62	P(41)
586.44	17 047.2	17 047.37	P(42)
586.49	17 045.9	17 046.12	P(43)
586.53	17 044.6	17 044.86	P(44)
586.58	17 043.3	17 043.56	P(45)
586.62	17 042.0	17 042.29	P(46)

^c Valeur calculée à partir des constantes de rotation des états concernés.



5.3.1.* - Fluorescence résultant des transitions $0_4 0^- \leftarrow y1 \left([22.7] 0^- \leftarrow W_1 1 \right)$

 et $0_7 0^+ \leftarrow y1 (W_1 1)$

Dans cette expérience réalisée à l'aide du laser accordable pulsé, la longueur d'onde du laser avait été ajustée pour exciter des raies appartenant à la bande dont la tête est située à 456.30 nm (8). Pour une longueur d'onde de pompe de 455.94 nm on obtenait un spectre de fluorescence assez complexe. On identifie cependant aisément autour de 475 nm un doublet (RP) appartenant à la transition $0_4 0^- \rightarrow 0_1 0^- \left([22.7] 0^- \rightarrow V_1 0^- \right)$ analysée par Barrow et al (12). Il lui correspond un triplet (RQP) de même séparation R-P dans la zone d'excitation (figures 5-8 et 5-9). L'état supérieur étant un état 0^- l'état inférieur de la transition que l'on pompe est donc un état $\Omega = 1$, baptisé $y1(W_1 1)$ qui est situé 866 cm^{-1} au-dessous de $0_1 0^- (V_1 0^-)$. La symétrie attribuée à l'état 0_1 résulte de considérations théoriques que nous verrons plus tard. Nous admettrons pour l'instant les symétries que nous affecterons aux états $\Omega = 0$ au fur et à mesure de leur rencontre. Un second doublet de séparation R-P correspondant à $J' = 33$ permet d'identifier un nouvel état 0^- situé à un quantum de vibration au-dessus du premier. Il s'agit donc de l'état $0_1 0^- (V_1 0^-)$, $v = 1$ ($\Delta G_1 = 823 \text{ cm}^{-1}$). Enfin une raie Q unique située à 479.10 nm permet de repérer un état $\Omega = 1$ ($V_2 1$) proche et au-dessus du premier. Cette position de l'état $V_2 1$ sera confirmée par la suite. Les figures 5-10 et 5-11 donnent les diverses possibilités de multiplets observables dans la transition d'un état supérieur 0 ou 1 vers un état inférieur 0 ou 1.

La longueur d'onde adoptée excitait également une autre transition vers un état supérieur inconnu probablement de $\Omega = 0$ qui transite vers l'état $V_1 0^-$. Les mesures correspondant à l'expérience qui vient d'être décrite sont rassemblées dans le tableau V-XI.

Toujours pour une même longueur d'onde d'excitation on obtenait une série de multiplets pour $J' = 3$ qui permettent cette fois de localiser un état $\Omega = 0$ baptisé $q0^+ (U_1 0^+)$ légèrement au-dessus de l'état $p1 (V_2 1)$ (figure 5-12). Les mesures relatives à ces transitions de fluorescence apparaissent dans les tableaux V-XI et V-XII.

* La lecture de ce paragraphe sera facilitée si l'on se réfère périodiquement à la figure 5-13.

Figure 5-8 : Partie du spectre de fluorescence de CeO au voisinage de la raie du laser pour une longueur d'onde du laser de 455.94 nm (laser pulsé).

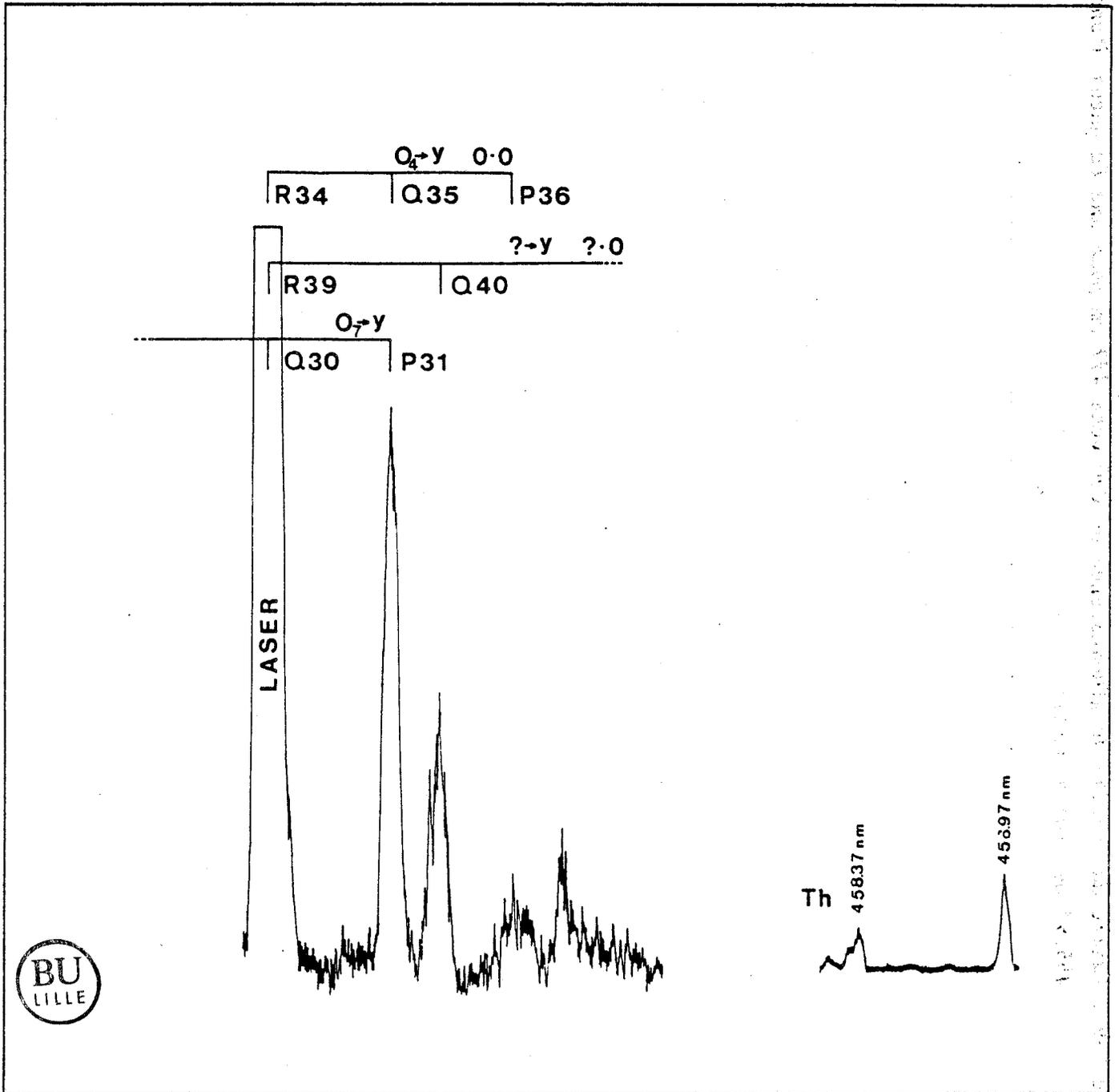


Figure 5-9 : Partie du spectre de fluorescence de CeO vers 477 nm pour une longueur d'onde du laser de 455.94 nm (laser pulsé).

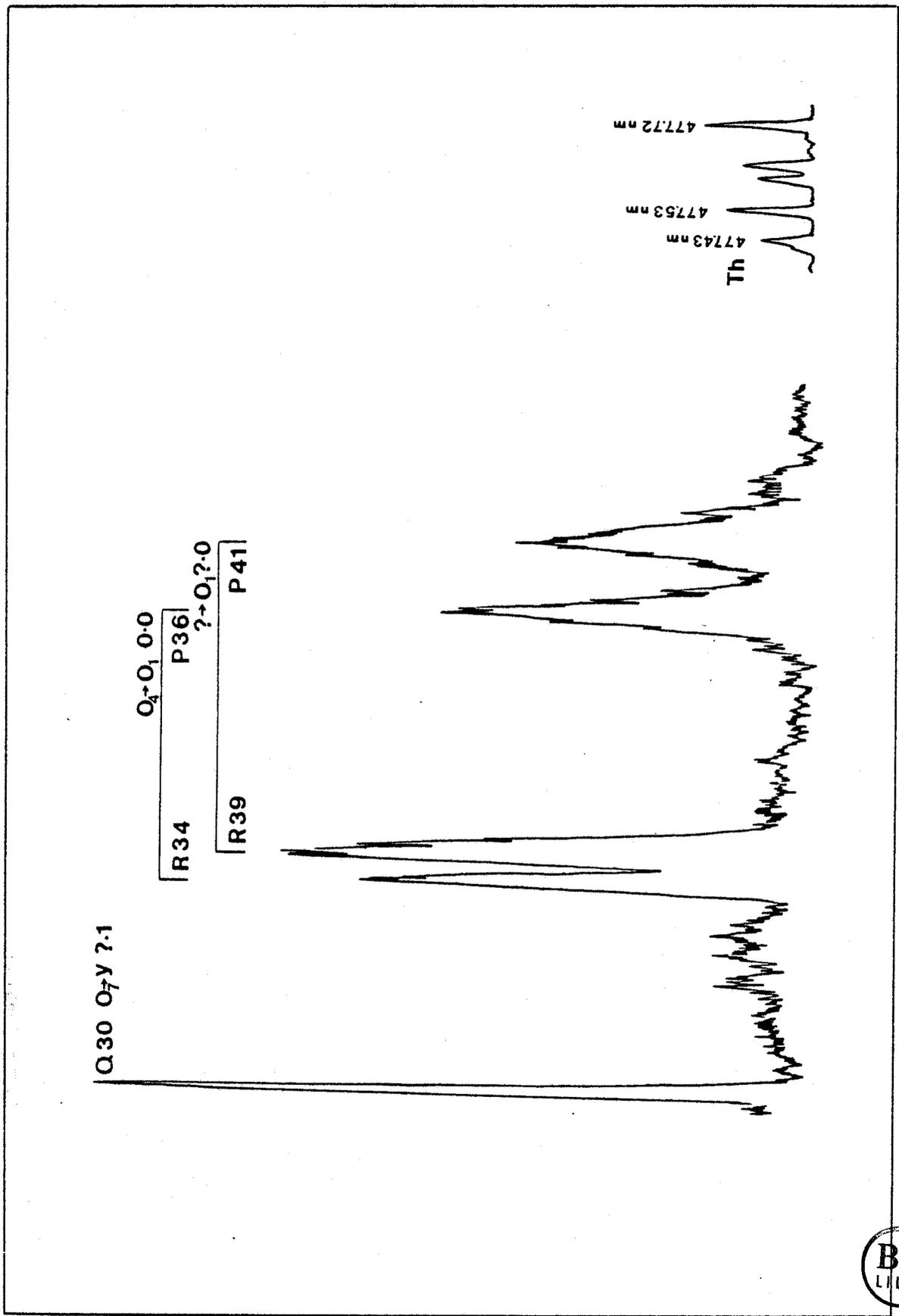
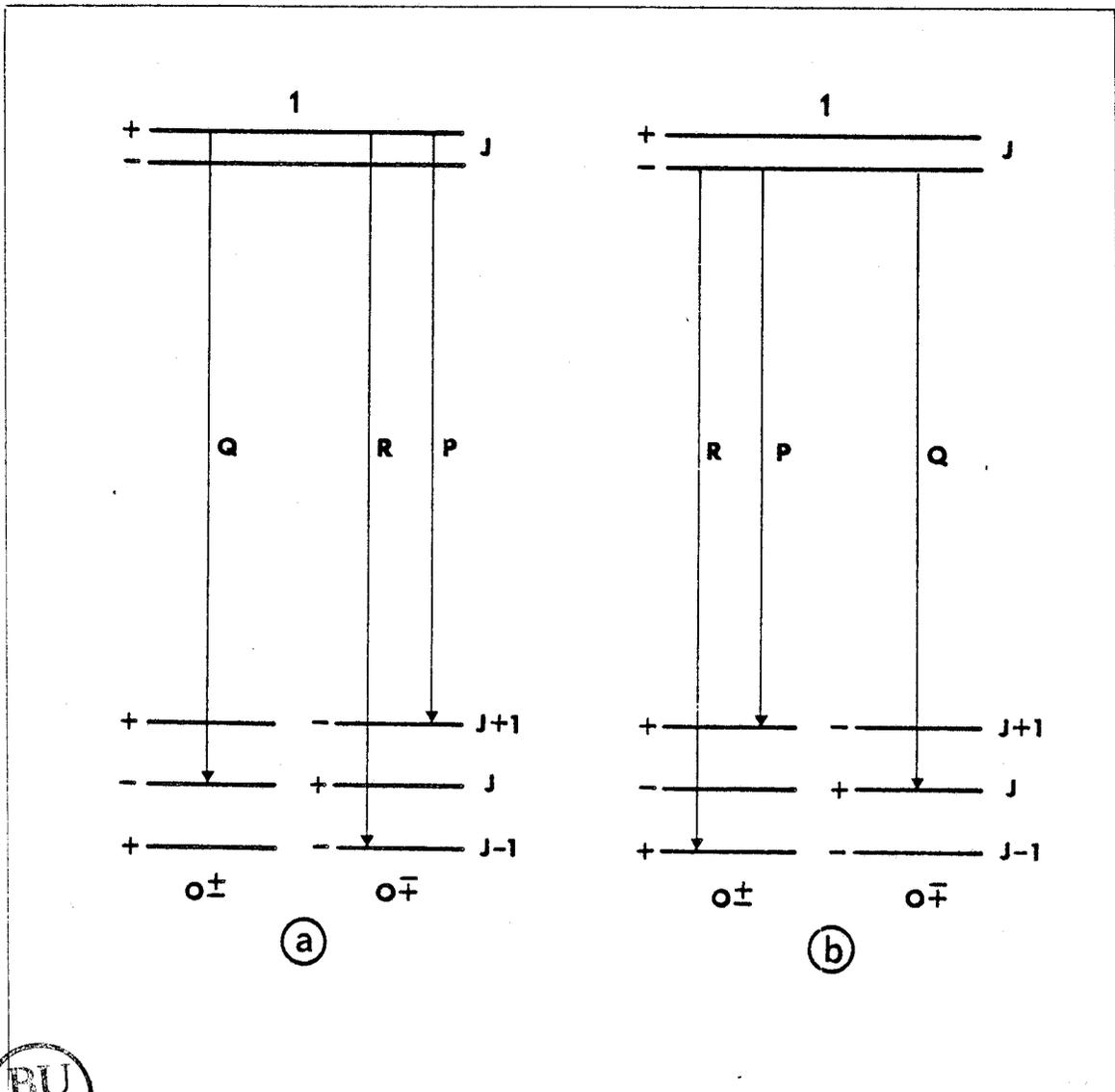
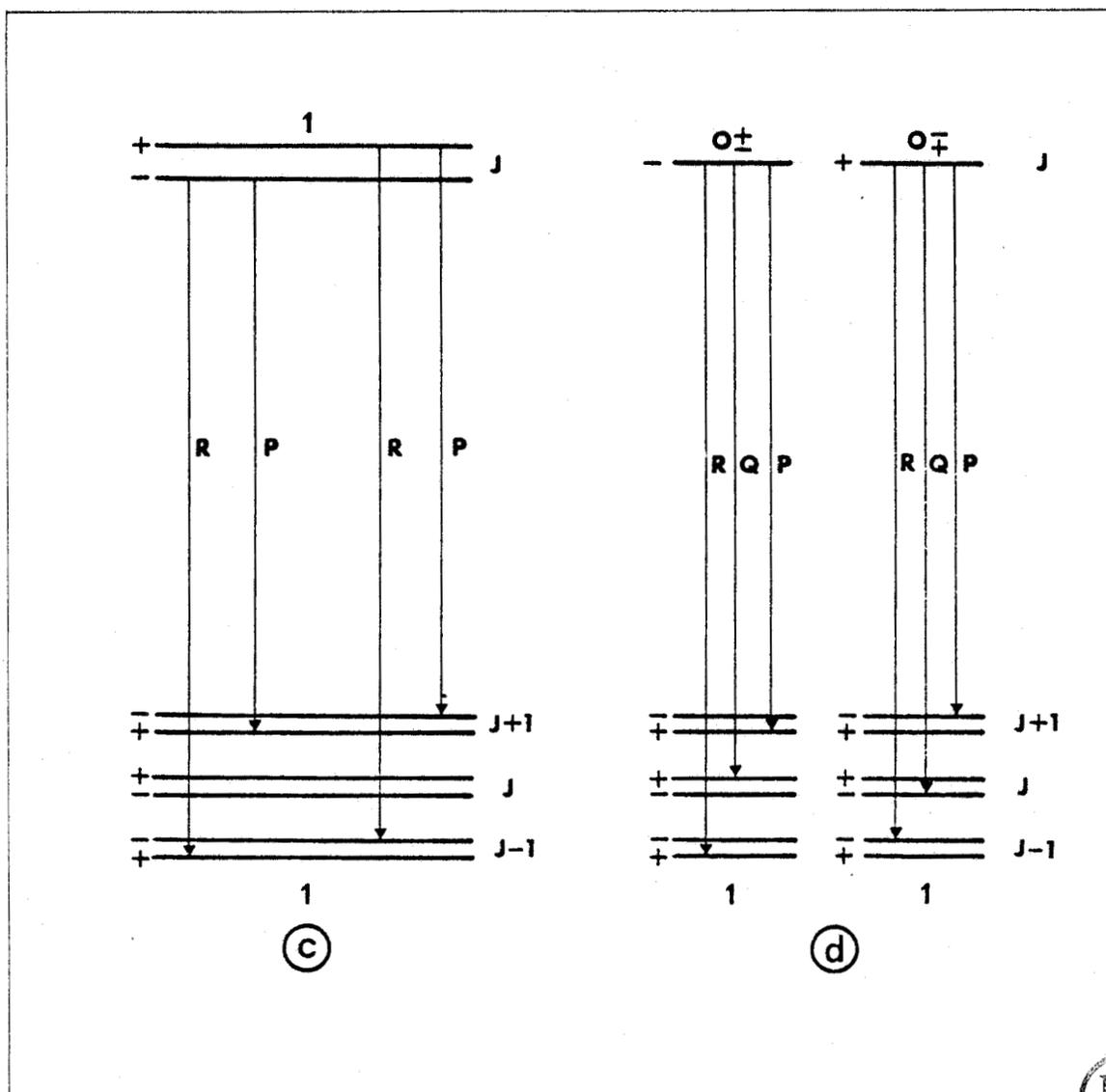


Figure 5-10



- (a) Si l'un des sous-niveaux d'une symétrie donnée d'un état supérieur $\Omega = 1$ est peuplé par le laser, les transitions de cet état vers deux états inférieurs 0 de symétries différentes seront caractérisées par un singulet Q et un doublet RP en accord avec la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\pm \leftrightarrow \mp$).
- (b) Si c'est un sous-niveau de symétrie différente qui est peuplé par le laser les doublet et singulet sont échangés.

Figure 5-11



- (c) Si le laser peuple l'un des sous-niveaux d'une symétrie donnée d'un état supérieur $\Omega = 1$, les transitions de cet état vers un état inférieur $\Omega = 1$ seront caractérisées par un doublet RP quelle que soit la symétrie du sous-niveau supérieur, en accord avec la règle de sélection $\Delta J = \pm$ ($\pm \leftrightarrow \mp$).
- (d) Si le laser peuple un niveau de rotation donné d'un état supérieur 0, les transitions de cet état vers un état inférieur $\Omega = 1$ seront caractérisées par un triplet RQP asymétrique en accord avec la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\pm \leftrightarrow \mp$).

Figure 5-12 : Partie du spectre de fluorescence de CeO vers 478 nm pour une longueur d'onde du laser de 455.94 nm (laser pulsé).

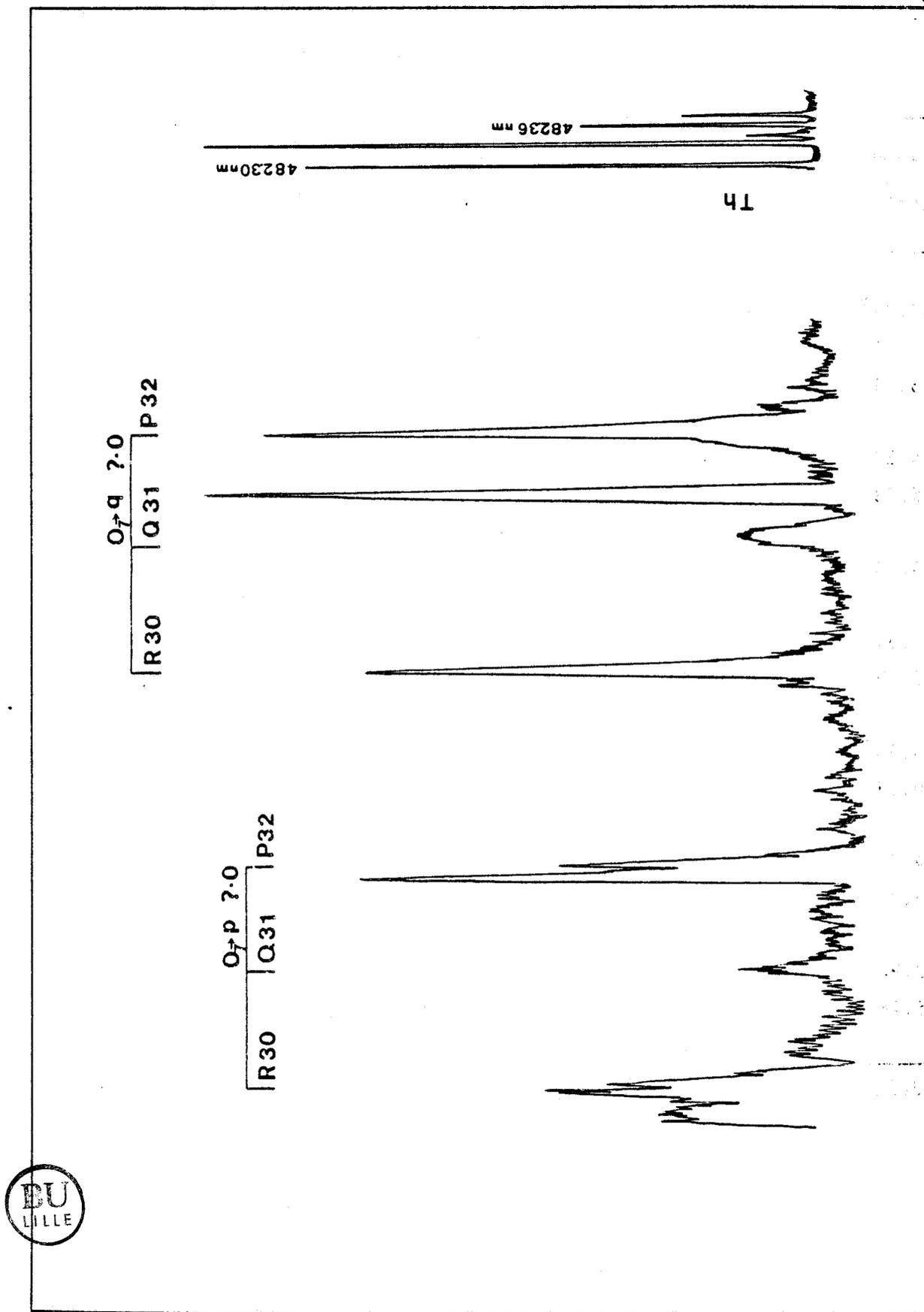


Tableau V-XI : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état $0_4 0^-$ ($[22.7] 0^-$) de CeO pour une longueur d'onde d'excitation de 455.94 nm (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Identification
	observé	référence (12)	
455.94*	21 926.7		R(34) $0,0 0_4 0^- \leftrightarrow y1$ ($[22.7] 0^- \leftrightarrow w_1 1$)
456.50	21 904.2		Q(35)
456.85	21 882.9		P(36)
474.27	21 063.5	21 063.67	R(34) $0,0 0_4 0^- \rightarrow 0_1 0^-$ ($[22.7] 0^- \rightarrow v_1 0^-$)
475.78	21 012.1	21 012.98	P(36)
479.10	20 866.7		Q(35) $0,0 0_4 0^- \rightarrow P1$ ($[22.7] 0^- \rightarrow v_2 1$)
493.94	20 239.6		R(34) $0,1 0_4 0^- \rightarrow 0_1 0^-$ ($[22.7] 0^- \rightarrow v_1 0^-$)
495.09	20 192.9		P(36)
455.94*	21 926.7		R(39) $?,0 ? \leftrightarrow y1$ ($? \leftrightarrow w_1 1$)
456.59	21 895.5		Q(40)
474.77	21 056.9		R(39) $?,0 ? \rightarrow 0_1 0^-$ ($? \rightarrow v_1 0^-$)
476.08	20 998.9		P(41)
493.94	20 239.6		R(39) $?,1 ? \rightarrow 0_1 0^-$ ($? \rightarrow v_1 0^-$)
495.48	20.176.7		P(41)

☆ Raie laser



Tableau V-XII : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état 0_7^+ de CeO pour une longueur d'onde d'excitation de 455.94 nm (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Identification
455.94 [*]	21 926.7	Q(30) $?_0 0_7 0^+ \leftrightarrow y1 (0_7 0^+ \leftrightarrow W_1 1)$
456.41	21 904.2	P(31)
473.66	21 106.1	Q(30) $?_1 0_7 0^+ \rightarrow y1 (0_7 0^+ \rightarrow W_1 1)$
478.17	20 907.0	R(29) $?_0 0_7 0^+ \rightarrow p1 (0_7 0^+ \rightarrow V_2 1)$
478.69	20 884.7	Q(30)
479.14	20 865.1	P(31)
480.01	20 827.3	R(29) $?_0 Q_7 0^+ \rightarrow q0^+ (Q_7 0^+ \rightarrow U_1 0^+)$
480.55	20 803.8	Q(30)
481.04	20 782.4	P(31)

* Raie laser



5.3.2. - Fluorescence obtenue à partir de la transition $b_1 1 \leftarrow U_2(W_2 2)$

Des expériences de fluorescence induite ont été réalisées à l'aide du laser pulsé afin d'interpréter les résultats d'une expérience menée au M.I.T. à l'aide d'un laser continu accordable réglé pour émettre une longueur d'onde appartenant à la transition $D_1 1 \rightarrow X_1 2$ ($[21.4] 1 \rightarrow X_1 2$).

Dans cette première manipulation la longueur d'onde du laser était de 466.68 nm et excitait les raies R(85) et R(73) de la bande $D_1 1 \leftrightarrow X_1 2(0,0)$ en raison du dédoublement λ de l'état $D_1 1$ supérieur. On observe autour de 486 nm la bande 0-1 de la même transition électronique (figures 5-13 et 5-14). Les mesures correspondant aux raies de fluorescence de ces transitions sont rassemblées dans le tableau V-XIII.

Le laser excitait également une autre transition. Cette transition se manifeste sur les enregistrements par un triplet très faible dans la région d'excitation, caractérisé par une séparation R-P correspondant à $J' = 66$. On observe des triplets analogues dans la région de 485 nm et une raie Q unique. L'ensemble de ces raies s'inscrit exactement dans le schéma précédent des états $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$ les plus bas. Le tableau V-XIV et les figures 5-13 et 5-14 rendent compte de l'ensemble des raies observées.

Afin de préciser ces résultats on a réalisé des expériences à l'aide du laser pulsé de Lille dont on avait réduit la largeur de raie à 0.001 nm en utilisant un étalon de Pérot-Fabry intra-cavité. Avec une longueur d'onde de pompe de 466.85 nm (dans le domaine de la Coumarine 460) on excitait une transition autre que la transition $D_1 1 \leftarrow X_1 2$ ($[21.4] 1 \leftarrow X_1 2$). L'enregistrement des raies de fluorescence voisines de la raie du laser montre que le laser excitait deux raies R puisque l'on observe deux raies P intenses (de J égaux respectivement à 53 et 67). On distingue en outre quatre raies Q faibles (figure 5-15). Le spectre de fluorescence dans la zone de 485 nm est tout à fait analogue à celui qui avait été obtenu à l'aide d'un rayonnement d'excitation continu. On distingue deux triplets (PQR) possédant la même séparation R-P que celle de l'un des triplets de la zone d'excitation, celui de $J' = 52$ (figure 5-16).*

* Deux raies Q sont attribuées aux transitions $b_1 1 \rightarrow 0_1 0^-(V_1 0^-)(0,0)$ et $b_1 1 \rightarrow X_2(0,2)$. Les mesures sont présentées dans le tableau V-XV.

Figure 5-13 : Partie du spectre de fluorescence de CeO vers 468 nm pour une longueur d'onde du laser de 466.68 nm (laser continu).

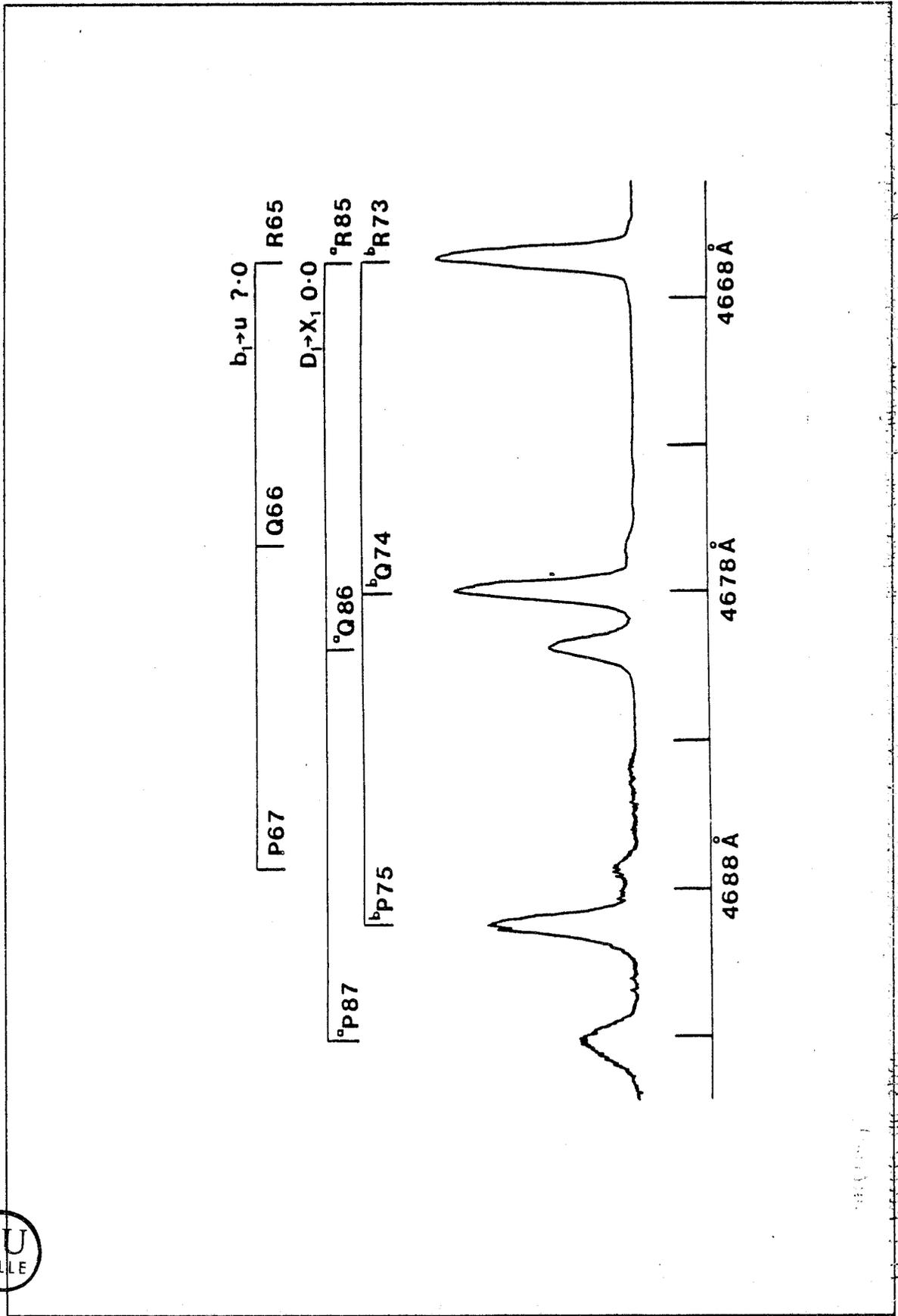


Figure 5-14 : Partie du spectre de fluorescence de CeO vers 485 nm pour une longueur d'onde du laser de 466.68 nm (laser continu).

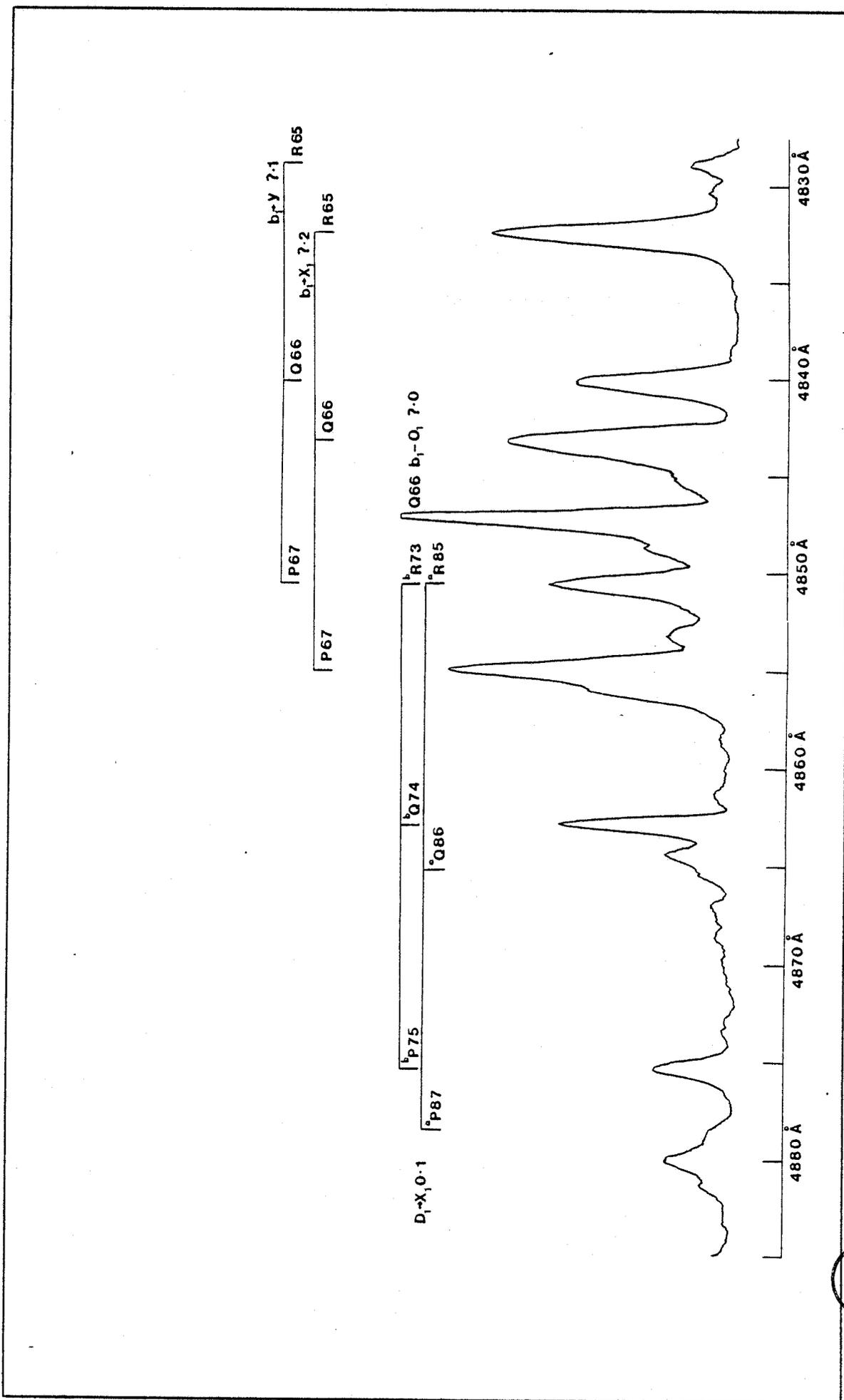


Tableau V-XIII : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état $D_1 1$ ([21.4] 1) de CeO (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Identification
	observé	référence (12)	
466.68 [*]	21 422.0	21 422.21	$R_a(85)+R_b(73) 0,0 D_1 1 \leftrightarrow X_1 2$ ([21.4] 1 \rightarrow $X_1 2$)
467.83	21 369.3	21 370.14	$Q_b(74)$
468.01	21 361.1	21 361.85	$Q_a(85)$
468.94	21 318.7	21 317.41	$P_b(75)$
469.33	21 301.0	21 300.78	$P_a(87)$
485.07	20 609.8		$R_a(85)+R_b(73) 0,1 D_1 1 \rightarrow X_1 2$ ([21.4] 1 \rightarrow $X_1 2$)
486.31	20 557.3		$Q_b(74)$
486.47	20 550.4		$Q_a(85)$
486.56	20 504.6		$P_b(75)$
487.91	20 489.9		$P_a(87)$

* Raie laser

Les composantes de l'état supérieur, dues au dédoublement λ sont notées a et b.



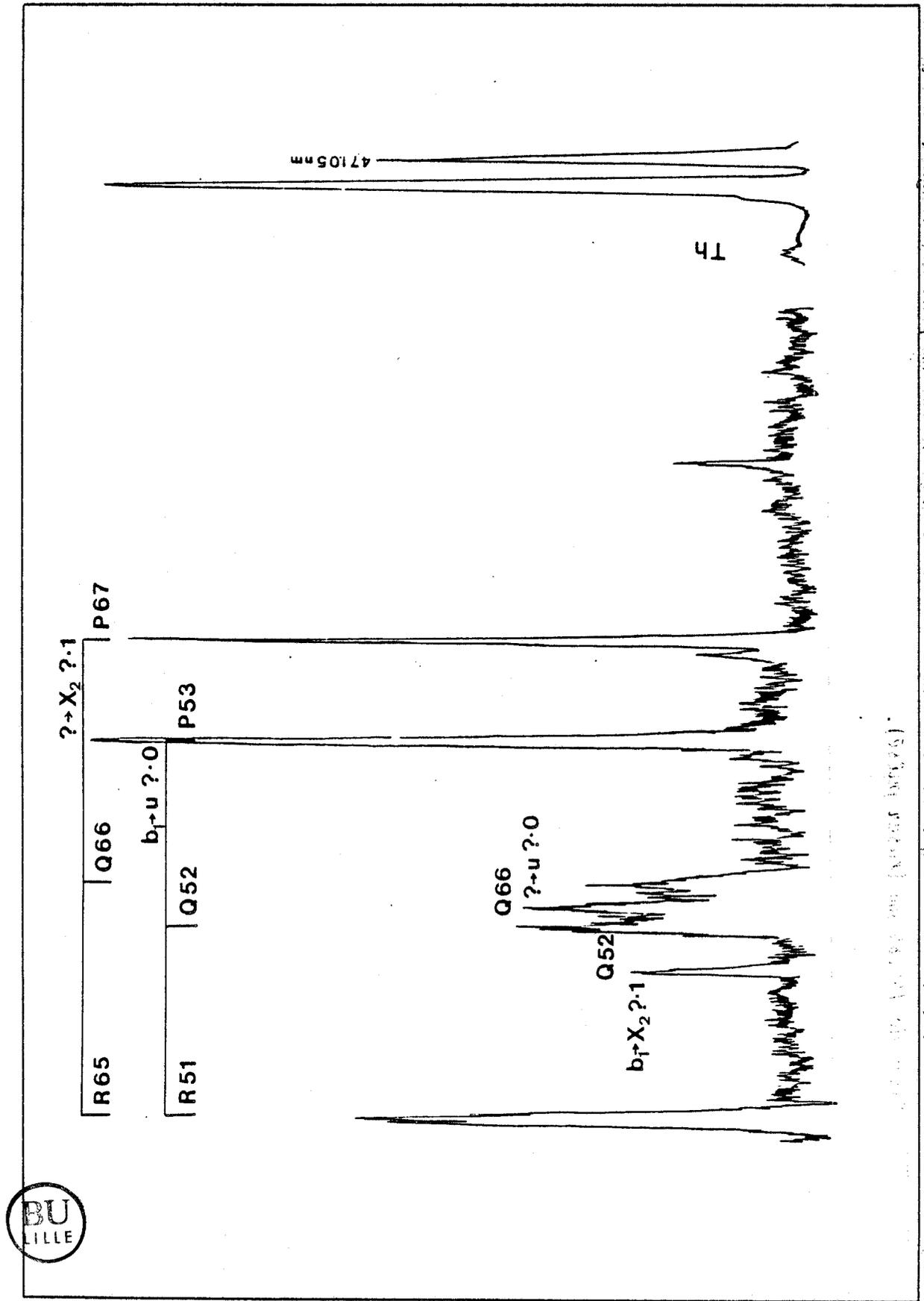
Tableau V-XIV : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état b_11 de CeO
(laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Identification
(S ₁) [*] 466.68	21 422.0	R(65) ? ₀ $b_11 \leftrightarrow U2$ ($b_11 \leftrightarrow W_22$)
467.69	21 375.5	Q(66)
468.75	21 327.1	P(67)
483.25	20 687.6	R(65) ? ₂ $b_11 \rightarrow X_12$
484.36	20 640.1	Q(66)
485.52	20 590.6	P(67)
(S ₁) [*] 482.91	20 702.0	R(65) ? ₀ $b_11 \rightarrow y1$ ($b_11 \rightarrow W_11$)
484.02	20 654.5	Q(66)
485.07	20 609.8	P(67)
484.73	20 624.1	Q(66) ? ₀ $b_11 \rightarrow 0_10^-$ ($b_11 \rightarrow v_10^-$)

* Raie laser



Figure 5-15 : Partie du spectre de fluorescence de CeO au voisinage de la raie du laser fixée à 466.85 nm (laser pulsé).



La largeur de fente utilisée pour enregistrer la raie du laser était de 15 μm et de 100 μm ailleurs.

Figure 5-16 : Partie du spectre de fluorescence de CeO au voisinage de 485 nm pour une longueur d'onde du laser de 466.85 nm (laser pulsé).

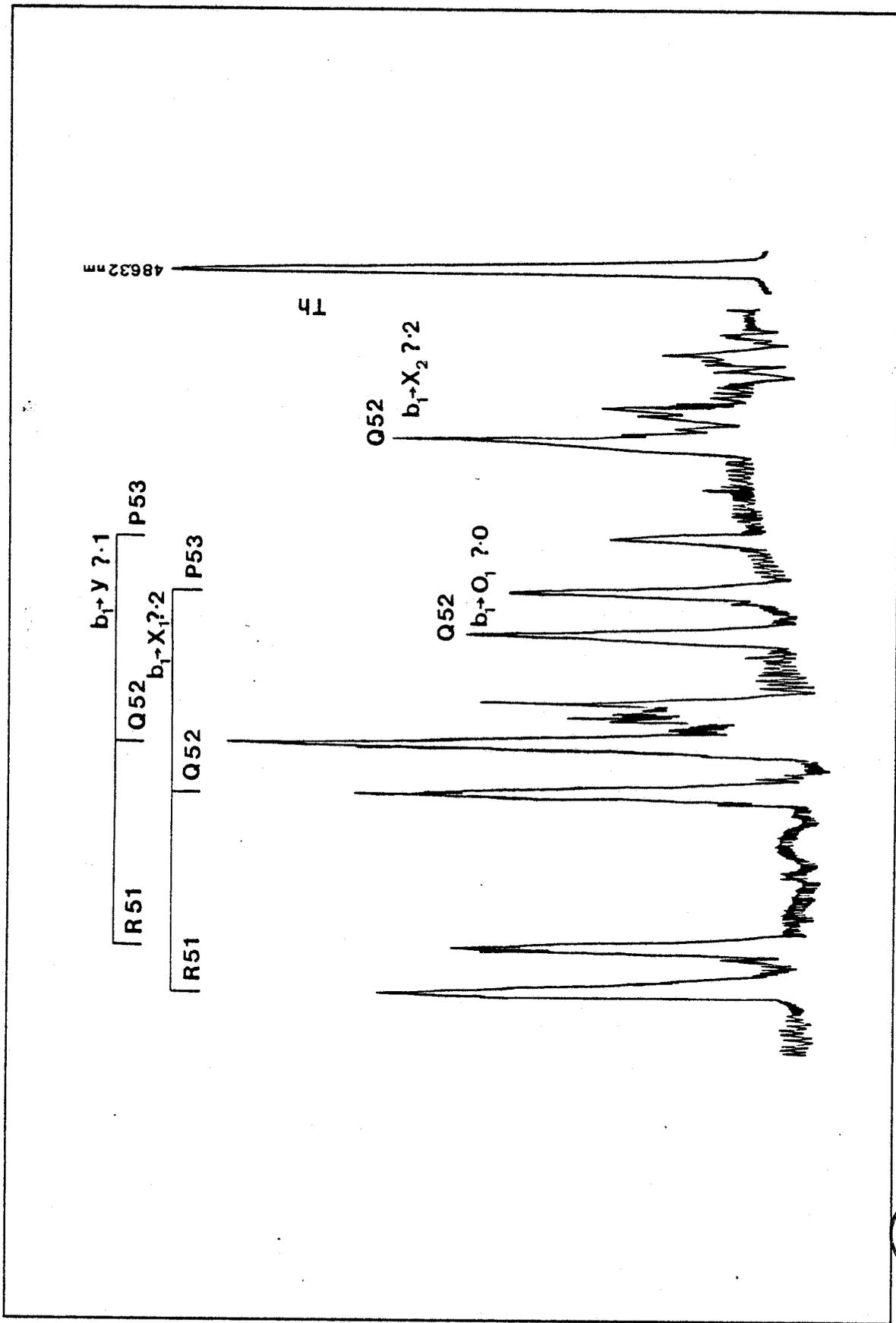


Tableau V-XV : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état b_1^1 de CeO (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Identification
466.85*	21 414.0	R(51) $?,0 b_1^1 \leftrightarrow U_2 (b_1^1 \leftrightarrow W_2^2)$
467.66	21 376.6	Q(52)
468.48	21 339.6	P(53)
466.85*	21 414.0	R(65) $?,1 ?1 \leftrightarrow X_2^3$
467.86	21 367.8	Q(66)
468.92	21 319.7	P(67)
467.48	21 385.1	Q(52) $?,1 b_1^1 \rightarrow X_2^3$
467.77	21 372.2	Q(66) $?,1 ?1 \rightarrow U_2 (?1 \rightarrow W_2^2)$
483.19	20 690.0	R(51) $?,1 b_1^1 \rightarrow y1 (b_1^1 \rightarrow W_1^1)$
484.09	20 651.5	Q(52)
484.94	20 615.5	P(53)
483.39	20 681.4	R(51) $?,2 b_1^1 \rightarrow X_1^2$
484.29	20 643.2	Q(52) P(53)
484.77	20 622.5	Q(52) $?,0 b_1^1 \rightarrow 0_1 0^- (b_1^1 \rightarrow v_1 0^-)$
485.92	20 583.5	Q(52) $?,2 b_1^1 \rightarrow X_2^3$
486.40	20 543.7	P(53)

* Raie laser



Au cours d'une seconde expérience la longueur d'onde du laser avait été ajustée à 468.48 nm qui est la longueur d'onde d'une raie P identifiée précédemment, à savoir la raie P(53) de la transition $b_1 1 \rightarrow U2(W_2 2)$. On obtient à nouveau le spectre de fluorescence résultant de l'excitation à 466.85 nm (figure 5-17). Cette vérification permet d'affirmer que le spectre de fluorescence est bien dû à des transitions ayant pour origine l'état supérieur impliqué dans l'existence du triplet (RQP) auquel appartient la raie P pompée localisée à 468.48 nm. Deux triplets (RQP) situés dans la région de 485 nm sont séparés d'environ 10 cm^{-1} . Les raies Q de ces triplets sont les raies les plus intenses et les raies P sont plus intenses que les raies R. Ce fait implique que $\Delta\Omega = -1$. On peut expliquer l'existence d'une raie Q dans la transition de l'état supérieur $b_1 1$ vers l'état inférieur $y_1(W_1 1)$, $v = 1$ par un caractère $\Omega = 2$ partiel de l'état y_1 . De la même façon, l'attribution d'un caractère $\Omega = 2$ partiel à l'état $X_2 3$, $v = 2$ peut autoriser la transition de l'état $b_1 1$ supérieur vers cet état $X_2 3$, $v = 2$ inférieur. Les deux raies Q supplémentaires apparaissant dans la zone d'excitation de l'expérience précédente proviennent probablement de transitions de l'état $b_1 1$ supérieur vers l'état $X_2 3$, $v = 1$ inférieur et d'un état supérieur inconnu vers l'état inférieur $U2(W_2 2)$. Les mesures concernant cette seconde expérience sont rassemblées dans le tableau V-XVI. La figure 5-18 résume les différentes transitions qui mettent en évidence les états de $\Omega = 0$ et 1.

5.4 - Diagramme des niveaux de basse énergie de CeO tel qu'il résulte des expériences de fluorescence induite par laser

Les expériences décrites plus haut ont permis de mettre en évidence onze états dans le complexe fondamental de CeO et d'obtenir leurs dispositions relatives. Le diagramme d'énergie qui en résulte est présenté dans la figure 5-19. Le tableau V-XVII résume les caractéristiques de ces états. Il apparaît clairement que le diagramme des niveaux d'énergie que les états notés W sont regroupés d'une façon analogue aux états X. Ce type de disposition est caractéristique d'un cas de couplage (c) de Hund.

Figure 5-17 : Partie du spectre de fluorescence de CeO au voisinage de 485 nm pour une longueur d'onde du laser de 468.48 nm
 (laser pulsé).

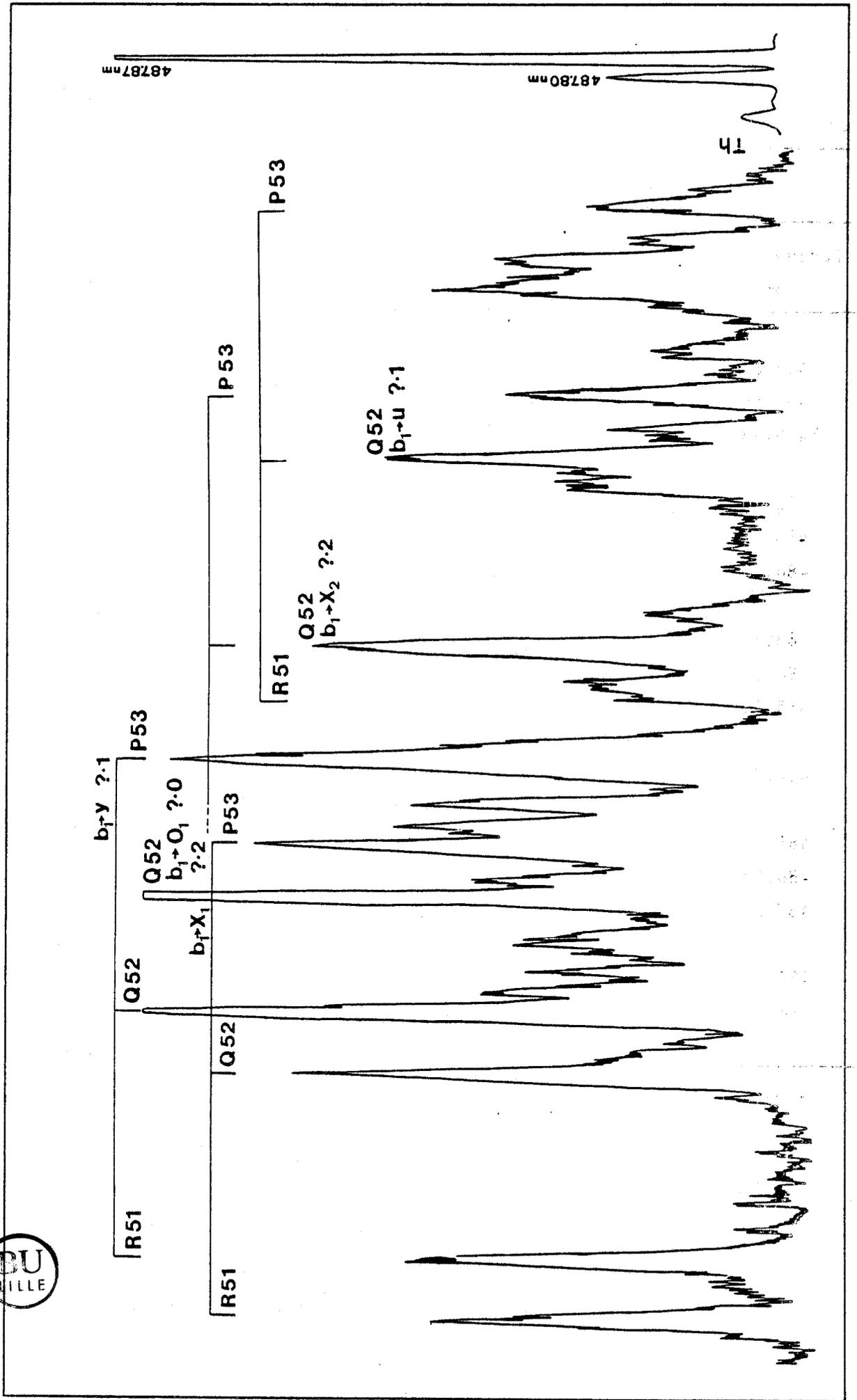


Tableau V-XVI : Transitions de fluorescence observées à partir de l'état b_11 de CeO (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Identification
466.85	21 414.0	R(51) ?,0 $b_11 \leftrightarrow U2$ ($b_11 \leftrightarrow W_22$)
467.66	21 376.6	Q(52)
468.48	21 339.6	P(53)
483.20	20 689.6	R(51) ?,1 $b_11 \rightarrow y1$ ($b_11 \rightarrow W_11$)
484.11	20 650.7	Q(52)
484.96	20 614.6	P(53)
483.41	20 680.7	R(51) ?,2 $b_11 \rightarrow X_12$
484.34	20 640.9	Q(52)
485.28	20 600.8	P(53)
484.76	20 622.9	Q(52) ?,0 $b_11 \rightarrow 0_10^-$ ($b_11 \rightarrow v_10^-$)
485.45	20 593.6	R(51) ?,1 $b_11 \rightarrow U2$ ($b_11 \rightarrow W_22$)
486.40	20 553.4	Q(52)
487.34	20 513.9	P(53)
485.69	20 583.5	Q(52) ?,2 $b_11 \rightarrow X_23$
486.63	20 543.7	P(53)

★ Raie laser



Figure 5-18 : Diagramme des transitions observées à partir des états supérieurs $0_7 0^+$, $0_4 0^-$ et $b_1 1$ de CeO .

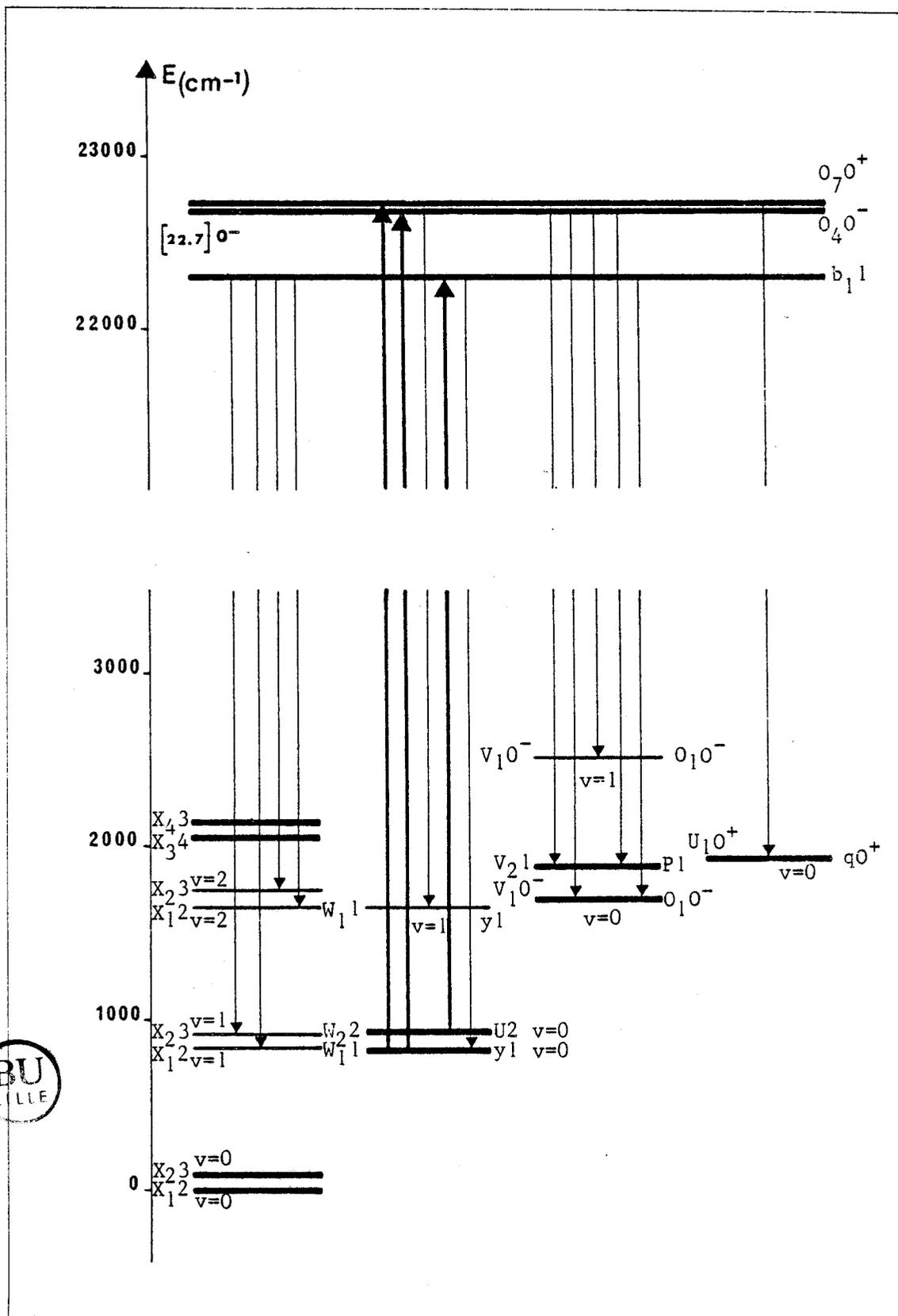


Figure 5-19 : Diagramme des niveaux de basses énergies de CeO mis en évidence par des expériences de fluorescence induite par laser.

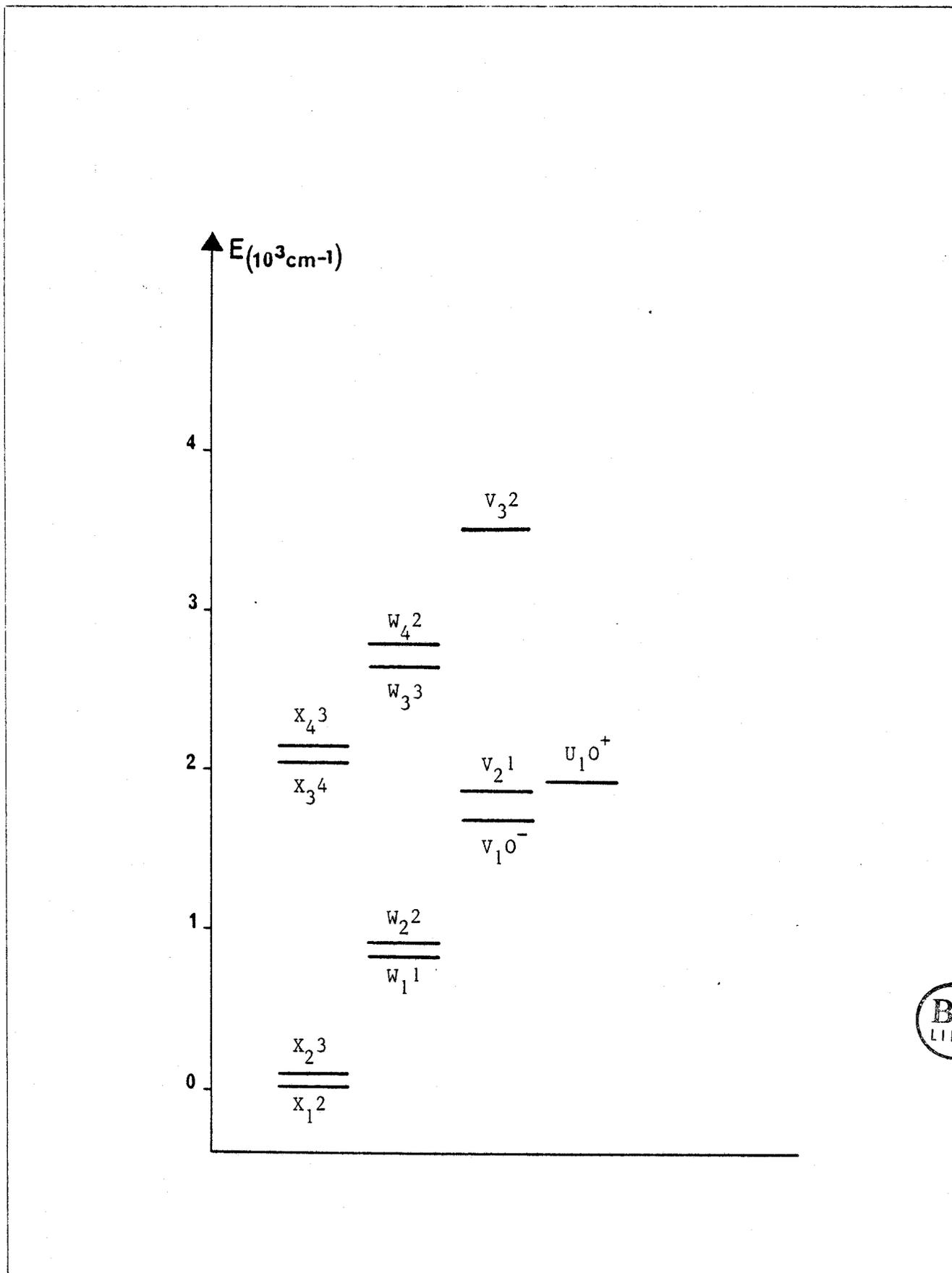


Tableau V-XVII : Energies des différents états de basse énergie de CeO mis en évidence dans les expériences de fluorescence induite par laser.

Etat		Ω	Energie (cm ⁻¹) ^c	$\Delta G_{\frac{1}{2}}$ (cm ⁻¹)
a	b			
	V ₃	2	3 463	
V	W ₄	2	2 780	822
W	W ₃	3	2 620	
X ₄	X ₄	3	2 137	
X ₃	X ₃	4	2 041	
q	U ₁	0 ⁺	1 935	
P	V ₂	1	1 854	
O ₁	V ₁	0 ⁻	1 665	824
U	W ₂ ^o	2	912	
y	W ₁	1	812	821
X ₂	X ₂	3	82	818
X ₁	X ₁	2	0	

a - Ancienne notation d'origine expérimentale

b - Nouvelle notation à partir de la théorie du champ de ligand

c - Ces valeurs sont les valeurs brutes tirées des expériences de fluorescence induite sans extrapolation pour J = 0. On trouvera dans la référence (12) des valeurs extrapolées à J = 0 pour la plupart des états de basse énergie de CeO.



C'est dans ce cas de couplage que l'étude de CeO a été entreprise dans le cadre de la théorie du champ de ligand.

5.5 - Résultats de spectroscopie ordinaire et états de basse énergie non encore identifiés

L'identification de tous les niveaux de basse énergie de CeO nécessite d'avoir le maximum d'information concernant toutes les bandes moléculaires attribuées à cette molécule aussi bien par des moyens de spectroscopie laser que par des moyens de spectroscopie ordinaire.

Le tableau V-VI présente les constantes de rotation de quelques états supplémentaires obtenus à partir de spectres fournis par une lampe à cathode creuse. Les mesures qui s'y rapportent sont fournies dans les tableaux V-XVIII à V-XXIV. Les états inférieurs baptisés m et k n'ont pas encore été identifiés à l'un des états du fondamental de CeO.

5.6 - Interprétation de la structure du complexe fondamental de CeO par la théorie du champ de ligand

5.6.1. - Nature des états fondamentaux de CeO

Le nombre d'états mis en évidence expérimentalement dans le complexe fondamental de CeO est suffisant pour formuler raisonnablement l'hypothèse selon laquelle ces états appartiennent à l'ensemble des seize états issus de la configuration $4f6s$ de l'ion libre Ce^{2+} par l'action du champ électrique à symétrie axiale du ligand O^{2-} . Des calculs estimatifs menés par les moyens théoriques exposés dans le chapitre II montrent que pour la plupart des monoxydes de lanthanides le réarrangement des niveaux de l'ion libre par l'action du champ de ligand conduit à des complexes fondamentaux issus de

Tableau V-VI : Constantes des états électroniques de CeO analysés par des moyens de spectroscopie ordinaire.

Etat		Ω	ν	T_v	B_v	$10^7 D_v$	
a	b						
[22.5] 3	h ₂	3	0	21 586.24	$0.35682 \pm 6 \times 10^{-5}$	4.98 ± 0.18	
				21 555.53	$0.35510 \pm 5 \times 10^{-5}$	5.05 ± 0.14	
W ₂ ²	U	2	0	0	$0.36172 \pm 8 \times 10^{-5}$	7.69 ± 0.22	
			1	0	$0.3606 \pm 1.1 \times 10^{-4}$	7.78 ± 0.28	
[21.1] 2	g ₂	2	0	20 981.51	$0.3566 \pm 1.5 \times 10^{-4}$	4.0 ± 0.4	
X ₂ ²	X ₂	3	0	0	$0.3569 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	2.7 ± 0.34	
[22.5] 1		1	0	20 826.37	$0.35740 \pm 5 \times 10^{-5}$	5.58 ± 0.2	
V ₁ ⁰⁻	O ₁	0	0	0	$0.35762 \pm 7 \times 10^{-5}$	6.81 ± 0.24	
			m ₄	1?	0	$0.34933 \pm 5 \times 10^{-5}$	2.65 ± 0.15
			m	2?	0	$0.35208 \pm 8 \times 10^{-5}$	2.4 ± 0.18
[20.9] 4	F ₂	4	1	20 762.61	$0.3534 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	7.2 ± 1	
			3	1	0	$0.3551 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	2.6 ± 0.4
[20.3] 3	C ₁	3	1	20 233.81	$0.3490 \pm 2 \times 10^{-4}$	7.7 ± 0.9	
			2	1	0	$0.3544 \pm 2 \times 10^{-4}$	2.5 ± 0.8
[19.3] 3		3	0	17 146.16	$0.3486 \pm 2 \times 10^{-4}$	0.4 ± 0.1	
			3	0	0	$0.3564 \pm 2 \times 10^{-4}$	2.7 ± 0.2
[17.2] 3	e ₂	3	0	17 089.15	$0.3499 \pm 3.8 \times 10^{-4}$	1.44 ± 1	
			0	0	$0.3570 \pm 3.8 \times 10^{-4}$	2.99 ± 1	
			2?	0	15 128.98	$0.35924 \pm 7 \times 10^{-5}$	1.75 ± 0.16
			1	0	0	$0.36035 \pm 6 \times 10^{-5}$	0.32 ± 0.14



a- Nouvelle notation en accord avec la théorie du champ de ligand.
 b- Ancienne notation d'origine expérimentale.

Tableau V-XVIII : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $g_2^2 \rightarrow X_2(0,0)$ de CeO ([21.1] 2 \rightarrow X_2^3).

J	R	Q	P
Branche non résolue			
3	20 984.36		Ar
4	85.07		Ar
5	85.78		Ar
6	86.65		Ar
7	87.20		20 976.50
8	87.91		75.78
9	88.61		75.07
10	89.32		74.35
11	90.02		73.63
12	90.73		72.90
13	91.43		72.18
14	92.83		71.46
15	92.83		70.74
16	93.53		70.01
17	94.23		69.29
18	94.92		68.56
19	95.62		67.83
20	96.31		67.10
21	97.01		66.37
22	97.70		65.64
23	98.39		64.91
24	99.08		64.18
25	99.76		63.44
26	21 000.45		62.71
27	01.13		61.97
28	01.81		61.23
29	02.49		60.49
30	03.17		59.75
31	03.84		59.01
32	04.51		58.27
33	05.18		57.52
34	05.85		56.77
35	06.52		56.02
36	07.18		55.27
37	07.84		54.51
38	05.80		53.76
39			53.00
40			52.23
41			51.47
42			50.70
43			49.94



Ar - Raies masquées par une raie intense de l'Argon

Tableau V-XIX : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de
la bande $[22.5]1 \rightarrow V_1 0^-$ de CeO .

J	R	Q	P
Branche non résolue			
10			20 819.15
11	20 834.86		18.42
12	35.55		17.68
13	36.25		16.95
14	36.94		16.22
15	37.63		15.48
16	38.32		14.75
17	39.00		14.01
18	39.69		13.27
19	40.39		12.53
20	41.07		11.78
21	41.75		11.04
22	42.41		10.29
23	43.10		09.54
24	43.77		08.79
25	44.44		08.04
26	45.11		07.29
27	45.77		06.53
28	46.43		05.76
29	47.09		
30	47.75		
31	48.40		
32	49.05		
33	49.69		
34	50.33		
35	50.97		
36	51.60		799.64
37	52.24		98.86
38	52.86		98.08
39	53.48		97.29
40	54.10		96.50
41	54.71		95.71
42	55.32		94.92
43	55.93		94.12
44	56.53		93.32
45	57.12		92.52



Tableau V-XX : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $m_4(1?) \rightarrow m(2?) (0,0)$ de CeO .

J	R	Q	P
2	20 794.37		
3	95.05		
4	95.72		20 789.44
5	96.40		88.72
6	97.06		87.99
7	97.72		87.25
8	98.37		86.51
9	99.02		85.76
10	99.66		85.01
11	800.30		84.25
12	00.93		83.48
13	01.56		82.71
14	02.18		81.94
15	02.79	20 791.63	81.15
16	03.40	91.55	80.37
17	04.00	91.45	79.58
18	04.61	91.33	78.78
19	05.19	91.24	77.97
20	05.78	91.12	77.17
21	06.39	91.01	76.37
22	06.94	90.90	75.53
23	07.51	90.76	74.72
24	08.07	90.62	73.87
25	08.63	90.48	73.03
26	09.18	90.34	72.19
27	09.73	90.18	71.34
28	10.27	90.04	70.49
29	10.81	89.88	69.63
30	11.32	89.71	68.78
31	11.83	89.54	67.91
32	12.38	89.36	67.02
33	12.88	89.18	66.16
34	13.39	88.99	65.28
35	13.91	88.79	64.38
36	14.41	88.59	63.49
37	14.86	88.38	62.59
38	15.36	88.18	61.67
39	15.84	87.96	60.75
40	16.31	87.74	59.86



Tableau V-XX (Suite)

J	R	Q	P
41	20 816.78	20 787.51	20 758.93
42	17.24	87.28	58.01
43	17.69	87.03	57.08
44	18.13	86.79	56.14
45	18.57	86.53	55.19
46	19.00	86.27	54.23
47	19.41	86.01	53.27
48		85.74	52.32
49		85.46	51.35
50		85.17	50.37
51		84.88	49.39
52		84.59	48.40
53		84.28	47.41
54		83.96	46.40
55		83.64	45.39
56		83.32	44.38
57		82.99	43.36
58		82.66	42.34
59			41.31



Tableau V-XXI : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $F_2^4 \rightarrow X_2^3(1,1)$ de CeO ([20.9]4 \rightarrow X_2^3).

J	R	Q	P
3	20 765.42		
4	66.12		
5	66.80		
6	67.48		
7	68.16		
8	68.84		20 756.85
9	69.52		56.11
10	70.19		55.37
11	70.85		54.62
12	71.52		53.87
13	72.18		53.12
14	72.83		52.37
15	73.47		51.61
16	74.12		50.84
17	74.75		50.07
18	75.40		49.30
19	76.02		48.52
20	76.64		47.73
21	77.26		46.95
22	77.88	20 761.65	46.15
23	78.48	61.56	45.32
24	79.08	61.45	44.53
25	79.67	61.34	43.72
26	80.24	61.22	42.90
27	80.82	61.10	42.07
28	81.38	60.97	41.25
29	81.94	60.81	40.40
30	82.50	60.66	39.54
31	83.04	60.53	38.71
32	83.57	60.36	37.85
33	84.09	60.19	36.97
34	84.60	59.99	36.09
35	85.11	59.80	35.20
36	85.64	59.61	34.30
37	86.11	59.42	33.39
38	86.59	59.19	32.49
39	87.04	58.95	31.53
40	87.49	58.69	30.60



Tableau V-XXI (Suite)

J	R	Q	P
41	20 787.92	20 758.44	20 729.64
42	88.34	58.16	28.68
43	88.74	57.88	27.70
44	89.13	57.57	26.71
45	89.51	57.26	25.70
46	89.79	56.93	24.68
47		56.51	23.65
48		56.16	
49			
50			
51		54.91	
52		54.52	
53		54.07	
54		53.59	
55		53.10	



Tableau V-XXII : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $C_1^3 \rightarrow X_1^2(1,1)$ de CeO ($[20.3]_3 \rightarrow X_1^2$).

J	R	Q	P
2	20 235.87		
3	36.53		
4	37.18		
5	37.82		
6	38.45		
7	39.07		
8	39.67		
9	40.27		
10	40.85		
11	41.42		
12	41.98		
13	42.52		20 223.73
14	43.06	20 232.62	22.86
15	43.58	32.45	22.00
16	44.09	32.26	21.12
17	44.59	32.07	20.22
18	45.07	31.84	19.32
19	45.55	31.63	18.40
20	46.01	31.40	17.47
21	46.45	31.15	16.52
22	46.88	30.88	15.56
23	47.30	30.60	14.58
24	47.71	30.30	13.60
25	48.10	30.01	12.60
26	48.47	29.67	11.58
27	48.84	29.34	10.55
28	49.18	29.00	09.51
29	49.52	28.63	08.45
30	49.83	28.25	07.37
31	50.14	27.87	06.28
32	50.42	27.45	05.18
33	50.69	27.02	04.06
34		26.59	02.92
35		26.09	01.76
36		25.60	00.59
37		25.09	199.40
38		24.56	98.20
39		24.01	96.97
40		23.44	95.73
41		22.86	94.46
42		22.23	93.18
43		21.60	91.88
44		20.94	90.56
45			89.22



Tableau V-XXIII : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de
la bande $[19.3] 3 \rightarrow X_4 3$ de CeO .

J	R	P
2	17 148.89	
3	49.51	
4	50.17	
5	50.81	
6	51.41	
7	52.00	17 141.55
8	52.57	40.75
9	53.12	39.88
10	53.67	39.04
11	54.19	38.16
12	54.69	37.27
13	55.17	36.37
14	55.67	35.44
15	56.12	34.49
16	56.56	33.57
17	56.98	32.61
18	57.40	31.60
19	57.79	30.61
20	58.17	29.64
21	58.53	28.61
22	58.89	27.56
23	59.22	26.48
24	59.55	25.42
25	59.88	24.32
26	60.16	23.24
27	60.46	22.14
28	60.72	20.99
29	60.97	19.83
30		18.71
31		17.54
32		16.37
33		15.19
34		13.94
35		12.76
36		11.51
37		10.28



Tableau V-XXIV : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande $k_2(2?) \rightarrow k_1(0,0)$ de CaO .

J	R	Q	P
1	15 130.41		
2	31.13		
3	31.84		
4	32.55		
5	32.25		
6	33.96		
7	34.66		
8	35.36		
9	36.06		
10	36.75		
11	37.44		
12	38.13		
13	38.82		
14	39.50		15 118.67
15	40.18		17.92
16	40.86		17.60
17	41.54	15 128.61	16.40
18	42.21	28.57	15.64
19	42.88	28.52	14.87
20	43.55	28.47	14.10
21	44.21	28.41	13.33
22	44.87	28.36	12.56
23	45.53	28.30	11.78
24	46.18	28.23	11.00
25	46.83	28.16	10.21
26	47.48	28.10	09.43
27	48.13	28.03	08.64
28	48.77	27.95	07.84
29	49.40	27.87	07.05
30	50.03	27.78	06.25
31	50.66	27.69	05.44
32	51.29	27.61	04.64
33	51.91	27.51	03.82
34	52.52	27.40	03.01
35	53.13	27.30	02.19
36	53.74	27.19	01.36
37	54.35	27.09	00.53
38	54.94	26.96	15 099.71
39	55.53	26.84	98.86
40	56.12	26.71	98.02



Tableau V-XXIV (Suite)

J	R	Q	P
41	15 156.71	15 126.59	15 097.17
42	57.28	26.44	96.33
43	57.85	26.30	95.46
44	58.42	26.15	94.61
45	58.98	26.00	93.73
46	59.54	25.85	92.86
47	60.09	25.68	91.98
48	60.63	25.51	91.09
49	61.16	25.32	90.20
50	61.69	25.14	89.31
51	62.22	24.96	88.41
52	62.73	24.76	87.50
53	63.24	24.55	86.57
54	63.75	24.35	85.66
55		24.13	84.73
56		23.90	83.79



la super configuration $4f^N 6s$. La configuration $4f6s$ de l'ion libre Ce^{++} présente le cas de couplage JJ parce que l'interaction spin-orbite associée à l'orbitale $4f$ est beaucoup plus importante que l'interaction électrostatique qui est responsable de la séparation des triplets et des singulets dans un schéma de couplage LS. Cet effet est essentiellement imputable à la différence importante des dimensions des orbitales $6s$ et $4f$ et doit subsister dans la molécule CeO qui exhibe les caractéristiques d'un cas de couplage (c) de Hund dans ses états de basse énergie.

La valeur du nombre quantique du moment cinétique orbital du coeur $4f$ est $L_c = 3$ et son spin est $S_c = \frac{1}{2}$, donc $J_c = \frac{5}{2}$ et $\frac{7}{2}$. Le couplage du moment cinétique total du coeur avec l'orbitale unique $6s$ donne $J_a = J_c \pm \frac{1}{2}$. Les niveaux (J_c, J_a) de $CeIII$ qui en résultent sont $(\frac{5}{2}, 2)$, $(\frac{5}{2}, 3)$, $(\frac{7}{2}, 3)$ et $(\frac{7}{2}, 4)$. Finalement, les états moléculaires de CeO tirent leur origine de la décomposition par le champ de ligand des niveaux atomiques de $CeIII$ en leurs projections $|M_{J_a}| = \Omega$ le long de l'axe internucléaire. Pour un nombre d'électrons de coeur variant de 1 à 3 et de 8 à 10 et un ligand de charge négative les énergies des états moléculaires caractérisés par Ω croissent quand on passe de $\Omega = J_a$ à $\Omega = J_a - 1$ et ainsi de suite. Cette propriété est à l'origine de la répétition de groupes de quatre niveaux observée dans le diagramme d'énergie des niveaux fondamentaux de CeO et sert de base à la nouvelle nomenclature de ces états qui sont désignés par les lettres Xi, Wi, Vi, Ui, Ti suivant que $\Omega = J_a, J_a - 1, J_a - 2, J_a - 3$ et $J_a - 4$ respectivement. L'indice i indique l'ordre de l'état à partir du plus bas de la série, numéroté 1. Enfin on associe à la droite de ce symbole la valeur de Ω . Ainsi, par exemple, l'état $W_2 2$ est caractérisé par $\Omega = J_a - 1$, il est le deuxième état W à partir du plus bas en énergie et sa valeur de Ω est de 2.

Les symétries des états $0, 0^+$ ou 0^- sont déterminées par la parité de la somme $J_c + J_p + \sum \ell_c + \sum \ell_p$ (15) où J_c et J_p sont les nombres quantiques des moments cinétiques totaux du coeur et des électrons périphériques, ℓ_c et ℓ_p les valeurs de ℓ pour les électrons du coeur et pour les électrons périphériques. Dans le cas de l'état $V_1 0$, par exemple, $J_c = \frac{5}{2}$, $J_p = \frac{1}{2}$, $\sum \ell_c = 3$, $\sum \ell_p = 0$ et la somme est impaire ; il s'agit donc d'un état 0^- . L'application de cette règle aux autres états 0, conduit aux symétries suivantes $U_1 0^+, U_3 0^+$ et $T_1 0^-$. Les symétries des états excités se déduisent de celles des

états fondamentaux par la règle de sélection $0^{\pm} \leftrightarrow 0^{\pm}$.

5.6.2. - Calcul des énergies des états fondamentaux de CeO

Le calcul des énergies des états fondamentaux de CeO présenté ici a été effectué par la méthode développée au chapitre II. Les coefficients radiaux $B_o^k(n, \ell; n', \ell')$ ont été évalués en utilisant des fonctions d'onde du type Mac Lean (combinaisons linéaires de fonctions de Slater) dont on trouvera la carte dans le tableau V-XXV. Le tableau V-XXVI, quant à lui, fournit les valeurs des coefficients radiaux $B_o^k(n, \ell; n', \ell')$. L'ensemble de la structure électronique du complexe fondamental de CeO est reconstitué d'une façon tout à fait satisfaisante (avec une valeur de $Z\ell$ effectif = 0.5) par le calcul de champ de ligand comme en témoignent les résultats répertoriés dans le tableau V-XXVII qui donne en outre les énergies des termes de la configuration $4f6s$ de l'ion libre CeIII qui servent de point de départ au calcul semi-empirique. Les valeurs des coefficients radiaux $B_o^k(n, \ell; n', \ell')$ obtenues en utilisant une valeur de la charge de ligand de 2 sont environ 4 fois plus élevées que les valeurs obtenues par M. Dulick (16) par ajustement. Si on refait le calcul en utilisant une valeur de $Z\ell$ de 0.5 on fait passer l'écart moyen entre valeurs calculées et valeurs expérimentales des énergies de 214 cm^{-1} à 113 cm^{-1} . La figure 5-20 établit la comparaison entre les valeurs calculées des niveaux fondamentaux de CeO et les valeurs expérimentales telles qu'elles apparaissent dans la référence (12).

5.7 - Conclusion

Les expériences décrites dans ce chapitre ont permis de caractériser de façon définitive les états du complexe fondamental de CeO et de montrer au moyen de la théorie du champ de ligand qu'ils proviennent de la superconfiguration $4f6s$. Si le calcul des énergies des états fondamentaux se révèle relativement simple et précis, il n'en est pas de même des énergies des états excités qui proviennent très probablement de plusieurs configura-

Tableau V-XXV : Cartes des paramètres des fonctions de Slater utilisées dans le calcul de champ de ligand des niveaux d'énergie de CeO avec sept configurations de CeIII. Les STO de poids inférieur à 0.05 ne sont pas prises en compte.

n'		1	2	3	4	5	6	7
6s Ce	α		0.06	-0.12	0.13	-0.25 -0.05	0.571 0.546	
	ζ		24.99	13.62	8.04	4.11 2.75	1.65 0.98	
6s Ce ⁺⁺	α		0.06	-0.11	0.13	-0.25 -0.05	0.56 0.53	
	ζ		24.99	13.62	8.04	4.11 2.75	2.00 1.41	
7s Ce ⁺⁺	α					0.05	0.12 0.12	-0.49 -0.62
	ζ					2.75	2.00 1.41	0.84 0.54
5p Ce	α		-0.09	0.29	-0.27 -0.29	0.66 0.49		
	ζ		24.96	12.04	9.29 6.29	3.74 2.32		
6p Ce ⁺⁺	α				-0.11 -0.11	0.26 0.19	-0.50 -0.64	
	ζ				9.29 6.29	3.74 2.32	1.72 1.15	
5d Ce	α		0.11	-0.16	-0.16	0.52 0.63		
	ζ		13.08	8.20	5.34	3.07 1.63		
5d Ce ⁺⁺	α		0.11	-0.16	-0.16	0.50 0.64		
	ζ		13.08	8.20	5.34	3.32 1.91		
6d Ce ⁺⁺	α			-0.06	-0.06	0.18 0.23	-0.43 -0.74	
	ζ			8.20	5.34	3.32 1.91	1.42 0.83	
4f Ce	α				0.41 0.73			
	ζ				8.17 3.58			
4f Ce ⁺⁺	α				0.41 0.73			
	ζ				8.17 3.58			
5f Ce ⁺⁺	α				0.13 0.23	-0.28 -0.89		
	ζ				8.17 3.58	2.98 1.37		



Tableau V-XXVI : Coefficients radiaux B_o^k ($n, l; n', l'$) de CeIII (en cm^{-1}) pour les sept configurations de plus basse énergie.

n	l	n'	l'	k	Coefficient radial B_o^k
4	3	4	3	0	65 813.00
				2	6 447.00
				4	1 209.00
				6	342.00
4	3	5	3	0	-470.00
				2	-3 439.00
				4	-1 819.00
				6	-1 063.00
4	3	5	2	1	13 013.00
				3	4 321.00
				5	1 808.00
4	3	6	2	1	2 859.00
				3	714.00
				5	144.00
4	3	6	1	2	668.00
				4	-274.00
4	3	6	0	3	1 547.00
4	3	7	0	3	740.00
5	3	5	3	0	55 774.00
				2	34 506.00
				4	24 475.00
				6	18 663.00
5	3	5	2	1	-35 072.00
				3	-22 452.00
				5	-16 105.00
5	3	6	2	1	14 580.00
				3	9 380.00
				5	6 586.00
5	3	6	1	2	25 360.00
				4	18 333.00
5	3	6	0	3	-29 539.00
5	3	7	0	3	-4 894.00



Tableau V-XXVI (Suite)

n	ℓ	n'	ℓ'	k	Coefficient radial B_o^k
5	2	5	2	0	62 845.00
				2	29 408.00
				4	17 201.00
5	2	6	2	0	1 916.00
				2	-2 754.00
				4	-3 330.00
5	2	6	1	1	-14 309.00
				3	-12 618.00
5	2	6	0	2	25 217.00
5	2	7	0	2	6 003.00
6	2	6	2	0	35 392.00
				2	12 436.00
				4	5 713.00
6	2	6	1	1	22 180.00
				3	11 220.00
6	2	6	0	2	-13 444.00
6	2	7	0	2	2 026.00
6	1	6	1	0	46 857.00
				2	25 078.00
6	1	6	0	1	-34 406.00
6	1	7	0	1	-105.00
6	0	6	0	0	54 877.00
6	0	7	0	0	4 599.00
7	0	7	0	0	21 595.00



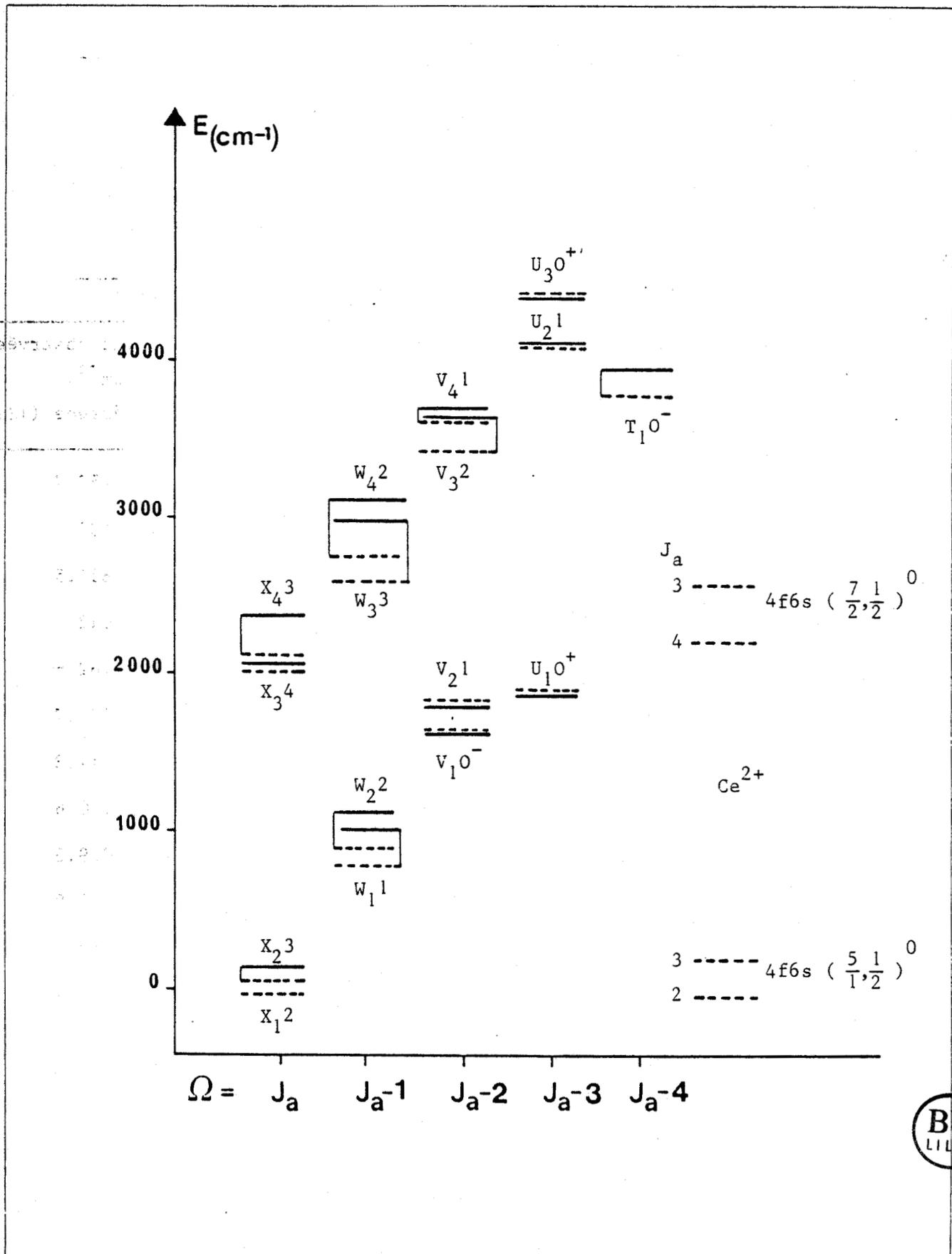
Tableau V-XXVII : Energies des termes de la configuration 4f6s de CeIII(a) et énergies calculées des états fondamentaux de CeO(b).

(a)	Configuration	Terme	J _a	Energie (cm ⁻¹)
	4f(² F ₅ ⁰)6s _{1/2}	$(\frac{5}{2}, \frac{1}{2})^0$	2	19 236.23 (4)
			3	19 464.46 (2)
	4f(² F ₇ ⁰)6s _{1/2}	$(\frac{7}{2}, \frac{1}{2})^0$	4	21 476.46 (1)
			3	21 849.47 (3)

(b) Etat	Energie calculée (cm ⁻¹)		Composition (pour Z _ℓ =0.5) en % de (1), (2), (3) et (4)	Energie observée (cm ⁻¹) référence (12)
	Z _ℓ =2	Z _ℓ =0.5		
U ₃ 0 ⁺	4 476	4 352	100(3)	4 457.7
U ₂ 1	4 391	4 202	77(3) + 21(1)	4 133
T ₁ 0 ⁻	4 109	3 980	100(1)	3 821.5
V ₄ 1	3 724	3 733	77(1) + 21(3)	3 642
V ₃ 2	3 944	3 726	52(3) + 46(1)	3 462.6
W ₄ 2	2 994	3 146	52(1) + 12(4)	2 771.7
W ₃ 3	3 268	2 991	69(1) + 30(3)	2 617.3
X ₄ 3	2 146	2 410	71(3) + 30(1)	2 140.6
X ₃ 4	2 495	2 111	100(1)	2 039.8
U ₁ 0 ⁺	1 978	1 886	100(2)	1 931.8
V ₂ 1	1 919	1 823	77(2) + 22(4)	1 869.7
V ₁ 0 ⁻	1 756	1 657	100(4)	1 679.4
W ₂ 2	1 160	1 133	86(2)	912.2
W ₁ 1	1 026	1 003	77(4) + 21(2)	811.6
X ₂ 3	197	191	98(2)	80.3
X ₁ 2	0	0	88(4)	0



Figure 5-20 : Niveaux d'énergie calculés (—) et observés (---) du complexe fondamental de CeO.

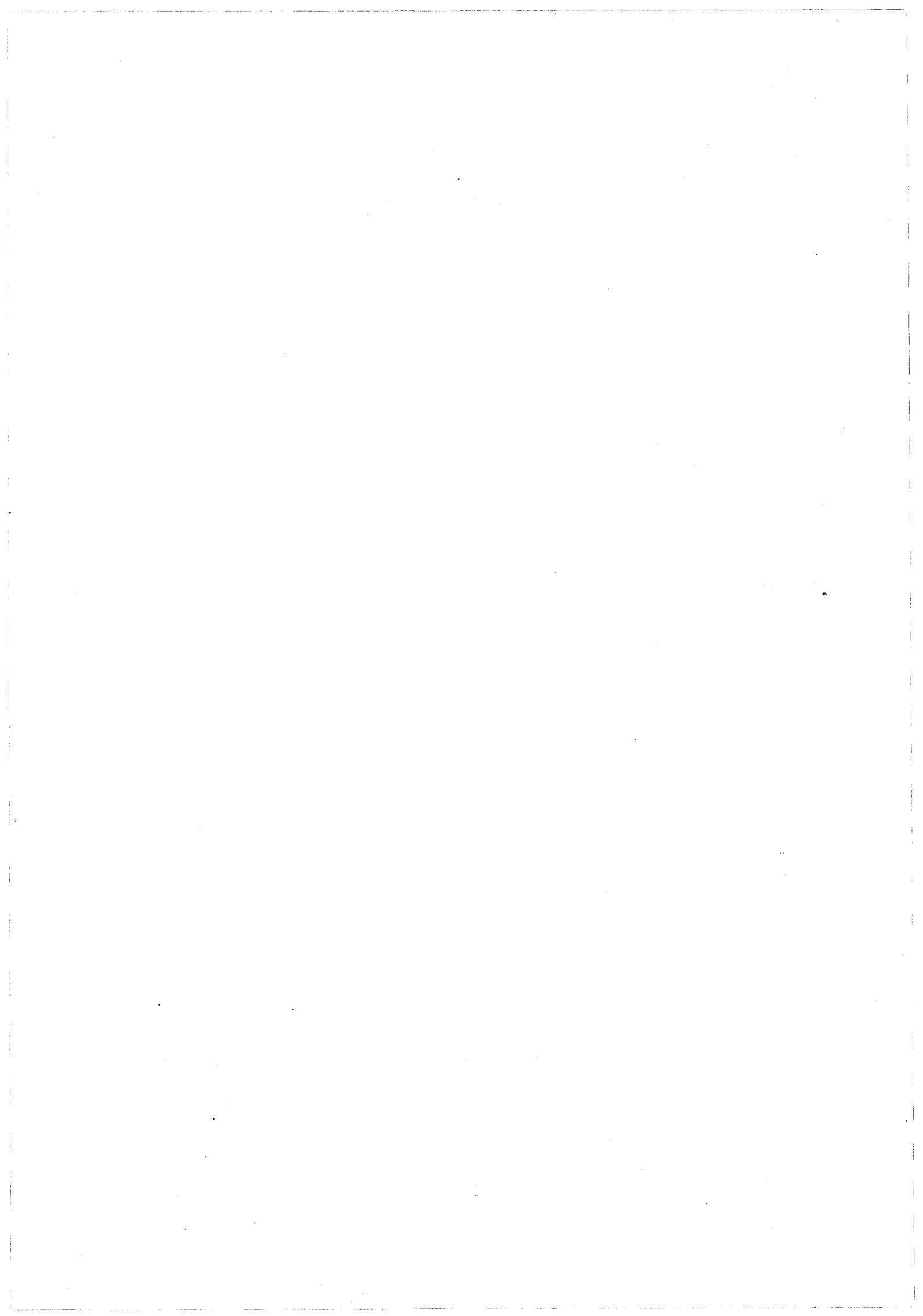


tions de Ce^{2+} et il n'est pas sûr qu'un lien puisse être établi avec les configurations atomiques d'origine tant les interactions de configurations doivent être importantes entre les configurations $4f^2$, $4f5d$ et $4f6p$. Les tentatives de calcul effectuées jusqu'à maintenant, rendues difficiles par l'existence de différents types de couplages (JJ pour $4f6p$, LS pour $4f5d$ et f^2) et l'existence de deux coeurs différents, n'ont pas donné de résultats convaincants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

=====

1. S. WYCKOFF and P.A. WEHINGER, *Astrophys. J.* 212, L139 (1977).
2. S. WYCKOFF and R.E.S. CLEGG, *Mon. Not. R. Astronom. Soc.* 184, 127 (1978).
3. R.E.S. CLEGG and D.L. LAMBERT, *Astrophys. J.* 226, 931-936 (1978).
4. W.W. WATSON, *Phys. Rev.* 53, 639 (1938).
5. A. GATTERER, J. JUNKES, E.W. SALPETER, and B. ROSEN, "Molecular Spectra of Metallic Oxides", Ed. *Specola Vaticana* (1957).
6. L.L. AMES and R.F. BARROW, *Proc. Phys. Soc.* 90, 869 (1967).
7. R.M. CLEMENTS, *Thesis, Oxford University* (1969).
8. R.F. BARROW, R.M. CLEMENTS, S.M. HARRIS, and P.P. JENSON, *Astrophys. J.* 229, 439 (1979).
9. J. SUGAR, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 33 (1965).
10. J.Cl. BEAUFILS, P. CARETTE et J.M. DELAVAL, "Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution", Tours, France (1977).
11. C. LINTON, M. DULICK, R.W. FIELD, P. CARETTE, and R.F. BARROW, *J. Chem. Phys.* 74, 189 (1981).
12. C. LINTON, M. DULICK, R.W. FIELD, P. CARETTE, P.C. LEYLAND, and R.F. BARROW, *J. Mol. Spectrosc.* 102, 441 (1983).
13. R. BACIS, *J. Phys. E* 9, 1081 (1976).
14. J.B. WEST, R.S. BRADFORD, Jr., J.D. EVERSOLE, and C.R. JONES, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 165 (1975).
15. R.S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.* 4, 3 (1932).
16. M. DULICK, *Ph. D. Thesis, M.I.T.* (1982).



CHAPITRE VI

LE MONOXYDE DE DYSPROSIUM DyO

Le Dysprosium ($Z = 66$) fut découvert par Lecoq de Boisbaudran en 1886. Il tire son nom du grec "dysprositos" qui signifie difficile à obtenir en raison des difficultés de séparation de son oxyde de l'oxyde d'Holmium.

6.1 - Introduction

Les données spectroscopiques concernant le monoxyde de Dysprosium DyO sont encore jusqu'à ce jour peu abondantes.

Les premiers travaux effectués à faible dispersion sur cette molécule avaient abouti à la compilation par Gatterer et al (1) des têtes de bandes observées. Plus récemment Kaledin et Shenyavskaya (2) ont effectué une étude à haute résolution de quatre bandes d'absorption correspondant à des transitions $\Omega = 9 \leftarrow \Omega = 8$. Trois de ces bandes ont été attribuées par ces derniers à des transitions (0,0) à partir du même état inférieur $\Omega = 8$ supposé être le fondamental, la dernière bande étant la bande (1,1) de l'une des transitions précédentes. La connaissance de la structure électronique de DyO se limitait donc jusqu'à maintenant à trois niveaux excités et à un niveau inférieur tenu pour le fondamental.

Cette situation peut trouver son origine dans la difficulté prévisible d'une étude détaillée du spectre de DyO. En effet le Dysprosium naturel possède quatre isotopes d'abondances équivalentes, les isotopes ^{161}Dy (18.9 %), ^{162}Dy (25.5 %), ^{163}Dy (25.0 %) et ^{164}Dy (28.2 %). D'autre part, deux de ces isotopes (^{161}Dy et ^{163}Dy) possèdent un spin nucléaire $I = \frac{5}{2}$ de telle sorte que les raies de rotation de ces isotopes doivent être élargies par la présence de six composantes hyperfines.

6.2 - Calcul a priori des niveaux d'énergie du complexe d'états fondamental de DyO

6.2.1. - Principes du calcul

Comme les coefficients $B_0^k(n, \ell; n', \ell')$ introduits par la théorie du champ de ligand ont pour la couche 4f une influence plus faible que celle des interactions électrostatique et spin-orbite en raison de la contraction

de cette couche, les niveaux les plus bas du complexe d'états issus de la configuration $4f^{N-1}6s$ proviennent de l'état le plus bas de la configuration de coeur. Par conséquent, conformément à ce qui se passe pour la plupart des lanthanides, le complexe fondamental de DyO doit être issu de la configuration $4f^9(^6H)6s$ de Dy^{2+} (3). L'état de plus faible énergie du multiplet 6H est l'état $^6H_{7.5}$ car cet état est inversé. Les autres composantes, en raison de l'importance de l'interaction spin-orbite, donneront naissance à des états situés à des énergies plus élevées. Le couplage du moment angulaire de coeur de nombre quantique $J_c = 7.5$ avec l'électron $6s$ donne deux états atomiques caractérisés par $J_a = 7$ et 8 . Ces états atomiques, séparés par l'interaction électrostatique, éclatent en états moléculaires $\Omega = J_a, J_a - 1, \dots, 0$ par projection de J_a sur l'axe internucléaire en raison de la quantification imposée par le champ dû au ligand O^{2-} . Les états les plus bas sont ceux qui correspondent à $\Omega = J_a$ et l'état fondamental de DyO doit être un état $\Omega = 8$.

Pour calculer les niveaux d'énergie moléculaires de DyO issus de la super configuration $4f^9(^6H)6s$ on considérera cette configuration comme isolée, comme cela a été fait pour CeO, c'est-à-dire que l'on négligera les interactions de configuration, quitte à introduire une valeur effective de la charge de ligand Z_ρ destinée à compenser l'effet de cette simplification.

Dans le cas du Dysprosium, on ne dispose pas de données expérimentales concernant les niveaux d'énergie de l'ion libre Dy^{++} . On est donc obligé de calculer les énergies de ces niveaux a priori. Le fait de se limiter au terme fondamental 6H simplifie beaucoup le calcul de la matrice énergie de l'ion libre puisque l'on élimine ainsi tous les termes dus à l'interaction électrostatique interne à la couche $4f$. Dans ces conditions la matrice énergie de l'ion libre ne dépend plus que des deux paramètres ζ_{4f} et $G^{(3)}(4f,6s)$.

Dans la base $|J_c J_T\rangle$ les éléments de matrice diagonaux du Hamiltonien de l'interaction électrostatique $4f6s$ sont donnés par la relation :

$$(VI-1) \quad \langle (4f)^{N-1} S_c L_c J_c; 6s; J_T | H_{el} | (4f)^{N-1} S_c L_c J_c; 6s; J_T \rangle \\ = \pm G(4f,6s) \frac{L_c(L_c+1) - S_c(S_c+1) - J_c(J_c+1)}{2J_T+1},$$

selon Wybourne (4), avec le signe + si $J_T = J_C + \frac{1}{2}$, le signe - si $J_T = J_C - \frac{1}{2}$ et où $G_3(4f,6s) = \frac{G^{(3)}(4f,6s)}{7}$ est le coefficient normalisé introduit par Condon et Shortley (5).

Les éléments hors diagonale de l'interaction électrostatique 4f6s sont donnés par la formule :

$$(VI-2) \quad \langle (4f)^{N-1} S_c L_c J_c = J_T \mp \frac{1}{2}; 6s; J_T | H_{el} | (4f)^{N-1} S_c L_c J_c = J_T \pm \frac{1}{2}; 6s; J_T \rangle$$

$$= G_3(4f,6s) \frac{\sqrt{(S_c + L_c + J_T + \frac{3}{2})(S_c + L_c - J_T + \frac{1}{2})(L_c - S_c + J_T + \frac{1}{2})(S_c - L_c + J_T + \frac{1}{2})}}{2J_T + 1}$$

Enfin, les éléments diagonaux du Hamiltonien d'interaction spin-orbite du coeur s'écrivent :

$$(VI-3) \quad \langle (4f)^{N-1} S_c L_c J_c; 6s; J_T | H_{SO} | (4f)^{N-1} S_c L_c J_c; 6s; J_T \rangle$$

$$= \pm \zeta_{4f} \frac{S_c}{4} \{ J_c(J_c + 1) - L_c(L_c + 1) - S_c(S_c + 1) \}$$

avec le signe + si $N-1 \leq 7$ et le signe - si $N-1 \geq 7$.

6.2.2. - Résultats du calcul

Les paramètres des orbitales de type Slater qui ont servi de fonctions radiales sous forme d'orbitales de Mac Lean pour le calcul des coefficients radiaux $B_o^k(n, \ell; n', \ell')$ sont donnés dans le tableau VI-I. En ce qui concerne strictement le calcul des énergies du complexe fondamental les données se réduisent aux cinq paramètres ζ_{4f} , $G^{(3)}(4f,6s)$, $B^2(4f,4f)$, $B^4(4f,4f)$ et $B^6(4f,4f)$. Le problème consiste donc à estimer les valeurs des

paramètres ζ_{4f} et $G^{(3)}(4f,6s)$ qui sont inconnues dans le cas de Dy^{2+} . Les valeurs de ζ_{4f} sont heureusement connues pour un certain nombre d'ions Ln^{2+} et varient assez régulièrement dans la série. On peut donc en déduire des valeurs approchées par interpolation pour les membres de la famille pour lesquels ces valeurs sont inconnues. On obtient pour Dy^{2+} une valeur estimée de ζ_{4f} de 1900 cm^{-1} . Les calculs effectués par M. Dulick (6) sur CeO et PrO ont conduit à des valeurs ajustées de $G_3(4f,6s)$ de 100 cm^{-1} pour CeO et de 150 cm^{-1} pour PrO . Nous avons adopté par analogie une valeur de 150 cm^{-1} pour DyO . Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau VI-II et apparaissent sous forme de diagramme d'énergie dans la figure 6-1.

6.3 - Expériences de fluorescence induite par laser pulsé

Les moyens expérimentaux employés étaient ceux décrits dans les chapitres précédents.

La longueur d'onde du laser, dans une première expérience, balayait de façon continue la zone comprise entre 457.0 nm et 457.9 nm en utilisant un Pérot-Fabry intra-cavité dont la variation d'inclinaison était asservie à la rotation du réseau. La zone de détection du spectromètre était fixée autour de 495 nm où on avait enregistré un signal intense, avec une largeur de fente de sortie très importante ($700 \mu\text{m}$). Le spectre d'excitation obtenu est présenté dans la figure 6-2. Seule la branche P est résolue et la première raie observée correspond à $J = 9$, ce qui indique que $\Omega' = 8$. Comme d'autre part la branche Q semble très faible, ce résultat suggère que $\Omega'' = 8$.

La longueur d'onde du laser avait été ensuite fixée à 457.06 nm pour exciter une raie particulière de la bande observée précédemment. On observe au voisinage de la raie du laser un triplet (RQP) avec une séparation RP correspondant à $J' = 21$. La raie Q est très faible et la raie P légèrement plus intense que la raie R (figure 6-3).

On observe également une série de multiplets ayant le même écart RP dans diverses zones spectrales :

Tableau VI-I : Carte des paramètres des fonctions de Slater utilisés dans le calcul de champ de ligand des niveaux d'énergie du complexe fondamental de DyO. Les fonctions de Slater de poids inférieur à 0.05 sont négligées.

n'	1	2	3	4	5	6	7
6sDy		0.06	-0.11	0.12	-0.22	0.55	
	ζ	29.00	16.02	9.62	4.75	1.83	0.57
6sDy ⁺⁺		0.06	-0.11	0.12	-0.21	0.53	
	ζ	29.00	16.02	9.62	4.75	2.21	0.57
7sDy ⁺⁺							0.41
	ζ						0.93
5pDy	α	-0.09	-0.20	-0.29	0.64	0.47	0.66
	ζ	28.19	15.98	10.69	4.33	1.90	1.24
6pDy ⁺⁺	α		0.07	0.10	-0.23	0.47	
	ζ		15.98	10.69	4.33	1.90	
5dDy	α		0.09	-0.16	0.51		
	ζ		15.57	9.81	3.37		
5dDy ⁺⁺	α		0.09	-0.16	0.49	0.66	
	ζ		15.57	9.81	3.64	1.97	
6dDy ⁺⁺	α			0.06	-0.20	0.42	0.77
	ζ			9.81	3.64	1.57	0.90
4fDy	α			0.44			
	ζ			10.54	4.83		
4fDy ⁺⁺	α			0.44	0.70		
	ζ			10.54	4.83		
5fDy ⁺⁺	α			-0.10	-0.15	0.26	0.86
	ζ			10.54	4.83	3.27	1.66



Tableau VI-II : Niveaux d'énergie calculés du complexe fondamental de DyO.

$$\zeta = 1900. \text{ cm}^{-1} ; G_3 = 150. \text{ cm}^{-1}$$

$$B_O^2 = 7817. \text{ cm}^{-1} ; B_O^4 = 1189. \text{ cm}^{-1} ; B_O^6 = 367. \text{ cm}^{-1}$$

Ω	E (en cm^{-1})	Vecteur propre $J_C J_T$ >		
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 >
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 >



Tableau VI - II (Suite)

Ω	E (en cm^{-1})	Vecteur propre $J_C J_T$ >		
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 >
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 >



Tableau VI - II (Suite)

Ω	E (en cm^{-1})	Vecteur propre $ J_C J_T \rangle$		
6.0	2140.	0.71 $ 7.5, 7.0 \rangle$	-0.63 $ 7.5, 8.0 \rangle$	-0.25 $ 6.5, 6.0 \rangle$
6.0	1356.	0.70 $ 7.5, 8.0 \rangle$	0.62 $ 7.5, 7.0 \rangle$	-0.28 $ 6.5, 7.0 \rangle$
7.0	3779.	0.96 $ 6.5, 7.0 \rangle$	0.29 $ 7.5, 8.0 \rangle$	-0.00 $ 7.5, 7.0 \rangle$
7.0	1161.	0.72 $ 7.5, 7.0 \rangle$	-0.67 $ 7.5, 8.0 \rangle$	0.20 $ 6.5, 7.0 \rangle$
7.0	572.	0.70 $ 7.5, 7.0 \rangle$	0.69 $ 7.5, 8.0 \rangle$	-0.20 $ 6.5, 7.0 \rangle$
8.0	0.	1.00 $ 7.5, 8.0 \rangle$		



BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES - QUÉBEC

Figure 6-1 : Dy^0 - Etats issus de $4f^9(^6H)6s$ de Dy^{III} .

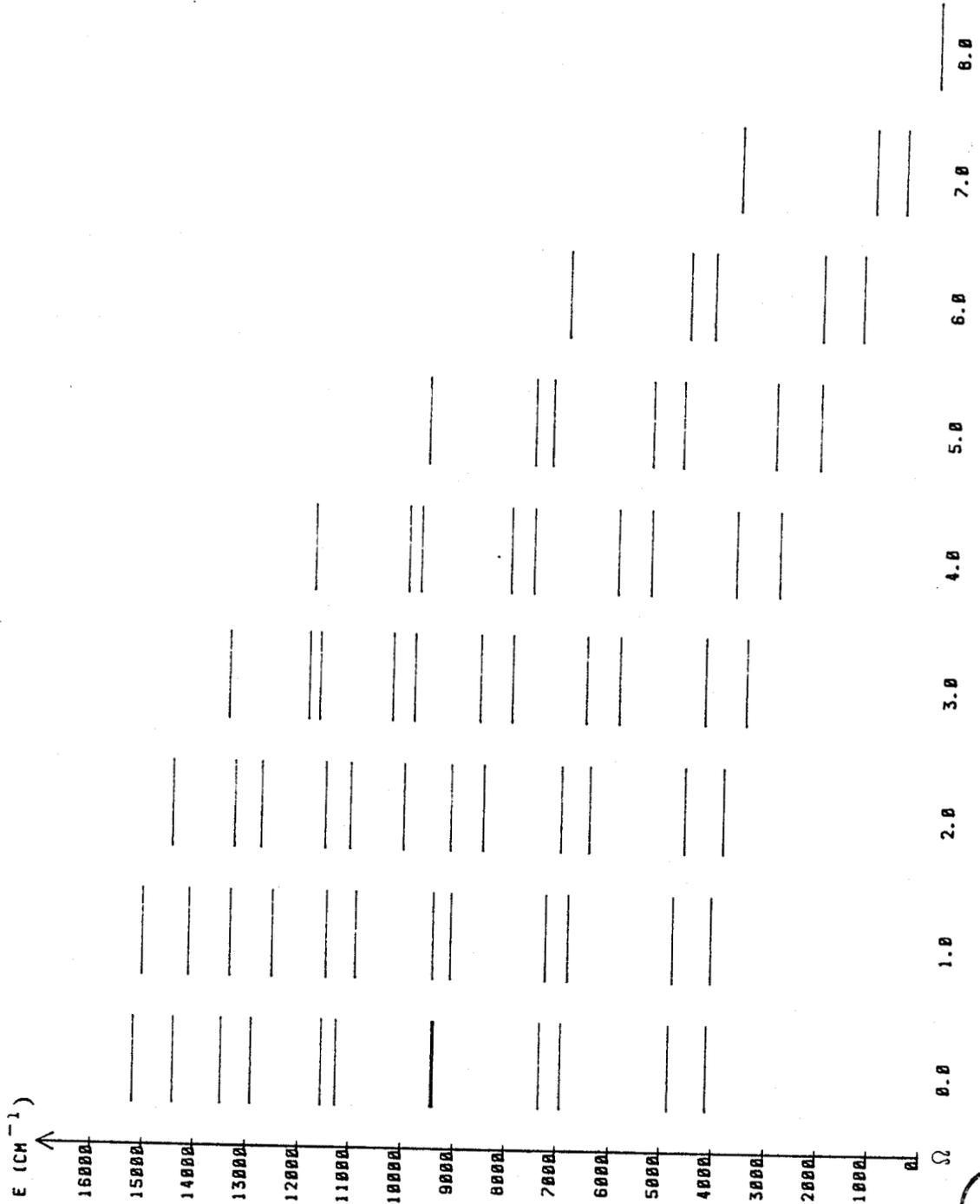


Figure 6-2 : Spectre d'excitation de D_{10} par un balayage du laser pulsé entre 457.0 et 457.9 nm. Spectromètre placé à 495 nm.

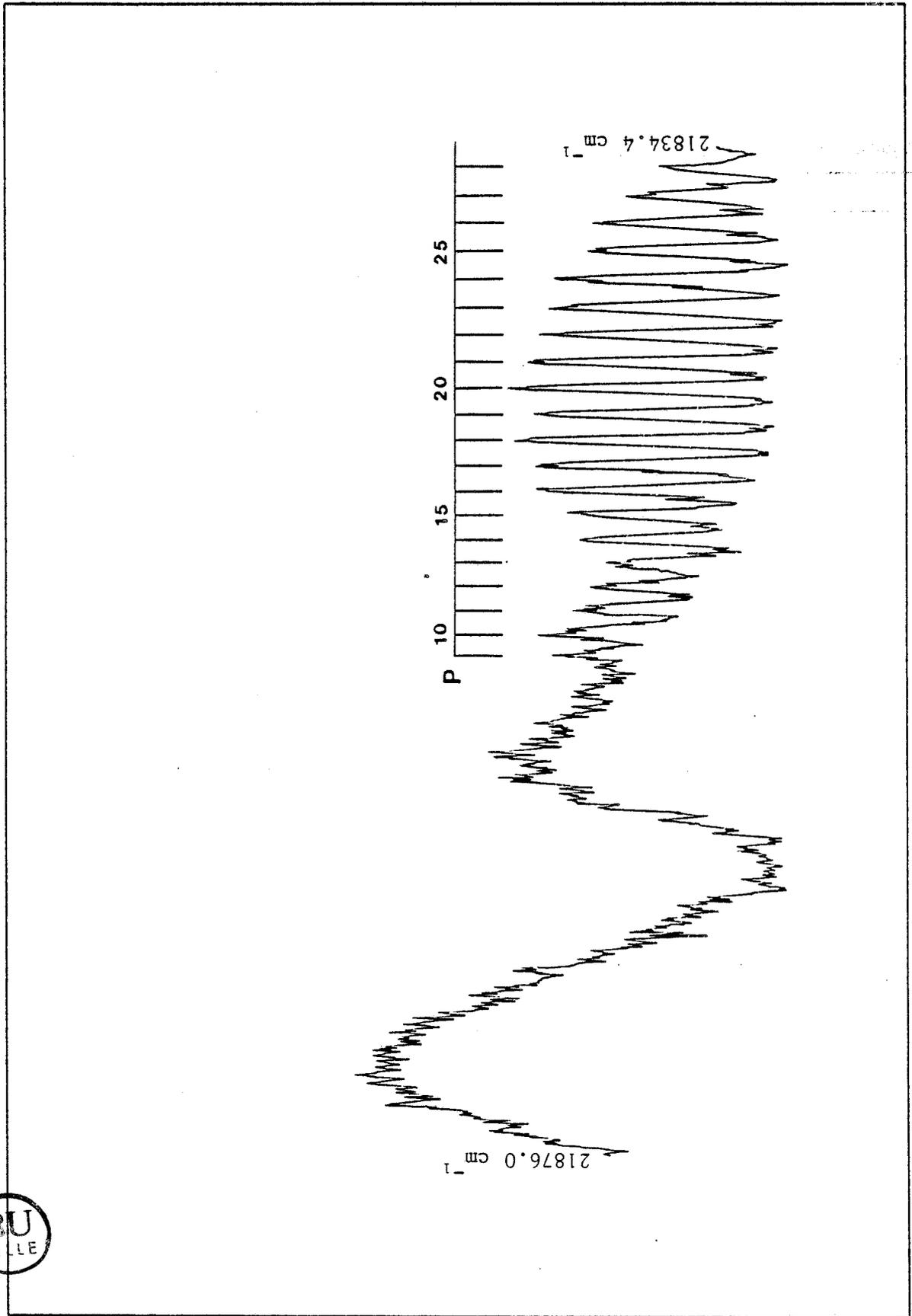
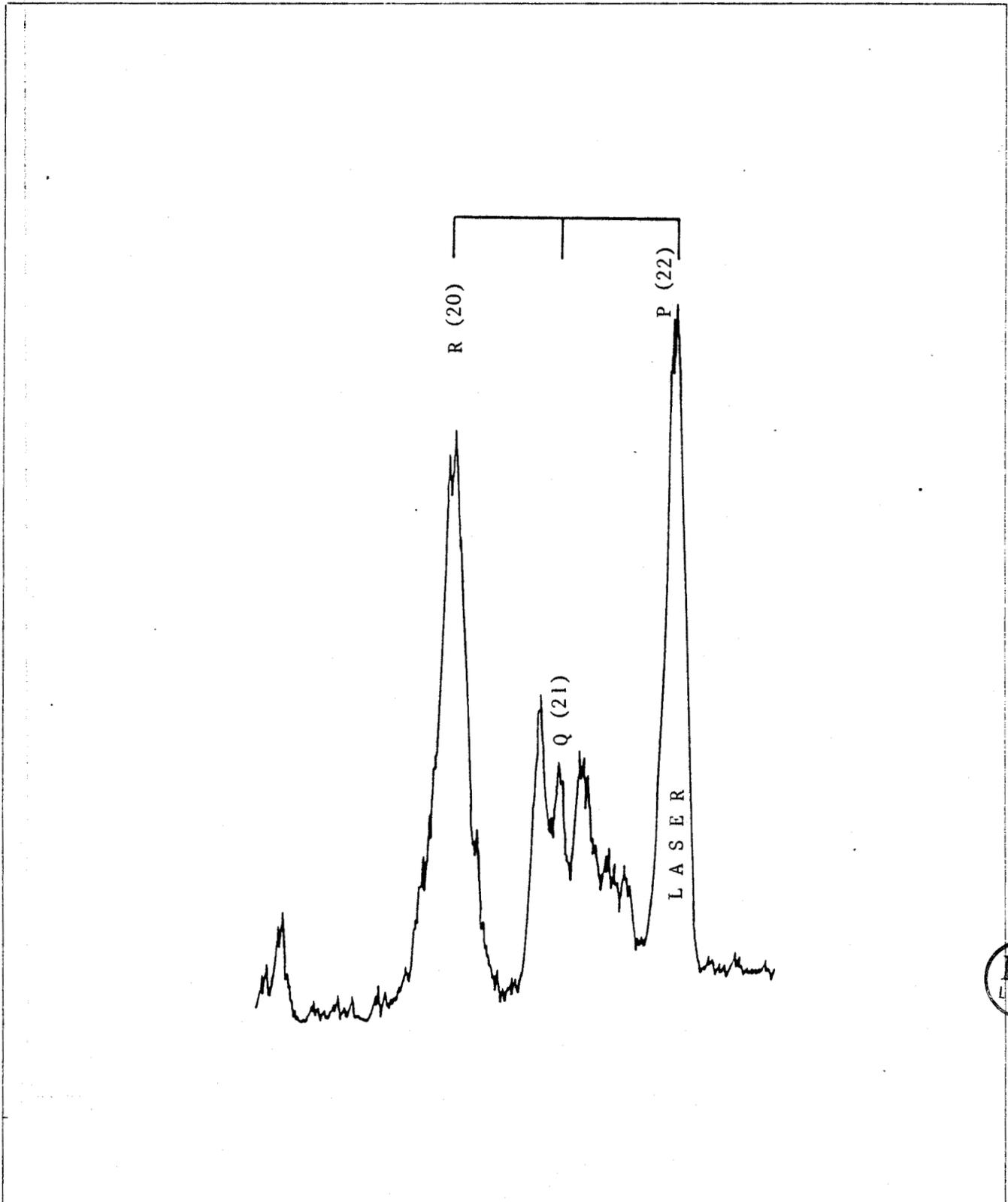


Figure 6-3 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de la raie du laser fixée à 457.70 nm (laser pulsé).



(i) vers 475 nm il s'agit d'un triplet avec une raie R beaucoup plus intense que la raie P. On est donc en présence d'une transition $\Omega' = 8 \rightarrow \Omega'' = 7$, mais l'intensité de la raie Q est anormalement faible (figure 6-4).

(ii) autour de 474 nm on observe un triplet muni d'une raie P extrêmement faible et d'une raie Q plus faible que la raie R ; l'écart de ce triplet au triplet origine (843 cm^{-1}) suggère qu'il s'agit là d'un triplet appartenant à la bande (0,1) de la transition excitée par le laser (figure 6-5).

(iii) autour de 495 nm on note à nouveau la présence d'un faux doublet (RQ) qui est en réalité un triplet dont la raie P est extrêmement faible. Cette fois encore les intensités relatives des raies sont anormales, la raie R est plus intense que la raie Q. On est en présence d'une transition $\Omega' = 8 \rightarrow \Omega'' = 7$ (figure 6-6).

(iv) un triplet situé au voisinage de 515 nm (figure 6-7) est plus difficile à interpréter. En effet le calcul de champ de ligand ne prévoit pas de niveau $\Omega = 7$ pouvant donner lieu à une transition correspondant à cette longueur d'onde. Par contre la théorie indique la présence d'un état $\Omega = 6$ à l'endroit souhaité. L'état supérieur $\Omega = 8$ possède probablement un caractère partiel $\Omega = 7$ suffisamment prononcé dû à une interaction de Coriolis avec un état $\Omega = 7$ pour autoriser une transition vers un état inférieur $\Omega = 6$. D'ailleurs les anomalies dans les rapports d'intensité des éléments des multiplets indiquent un mélange important des états.

(v) un triplet localisé autour de 537 nm possède un état inférieur situé à 821 cm^{-1} au dessus de l'état inférieur de la transition qui donne naissance au triplet identifié vers 515 nm. Il s'agit donc probablement de raies appartenant à la bande 0,1 de la même transition, la valeur de 821 cm^{-1} étant une valeur plausible pour un quantum de vibration de DyO .

(vi) autour de 540 nm on observe un système de raies assez difficiles à regrouper en multiplets caractéristiques des transitions analysées ici. On verra plus loin comment on peut interpréter cette zone du spectre de

Figure 6-4 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de 475 nm pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).

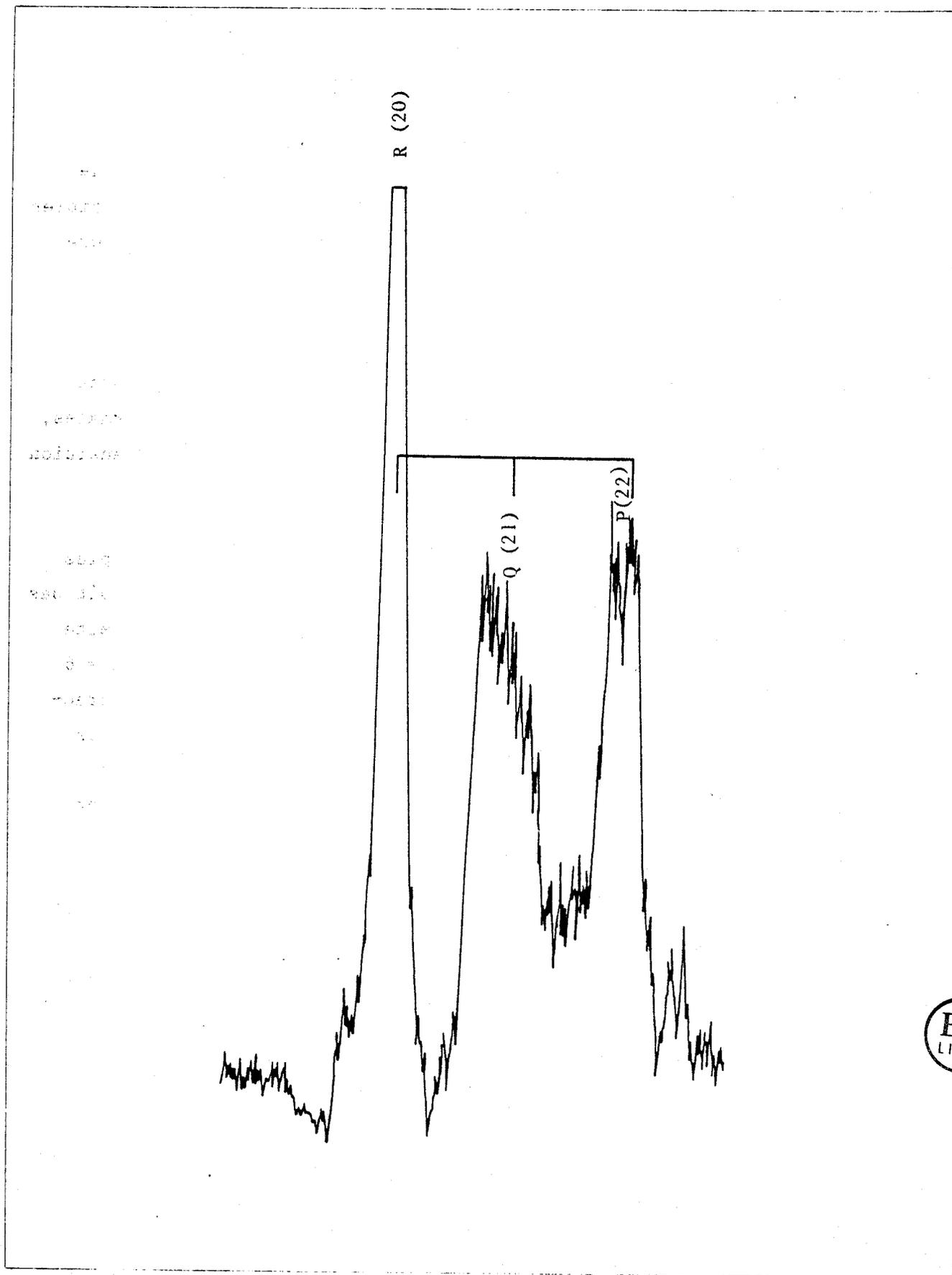


Figure 6-5 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de 474 nm pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).

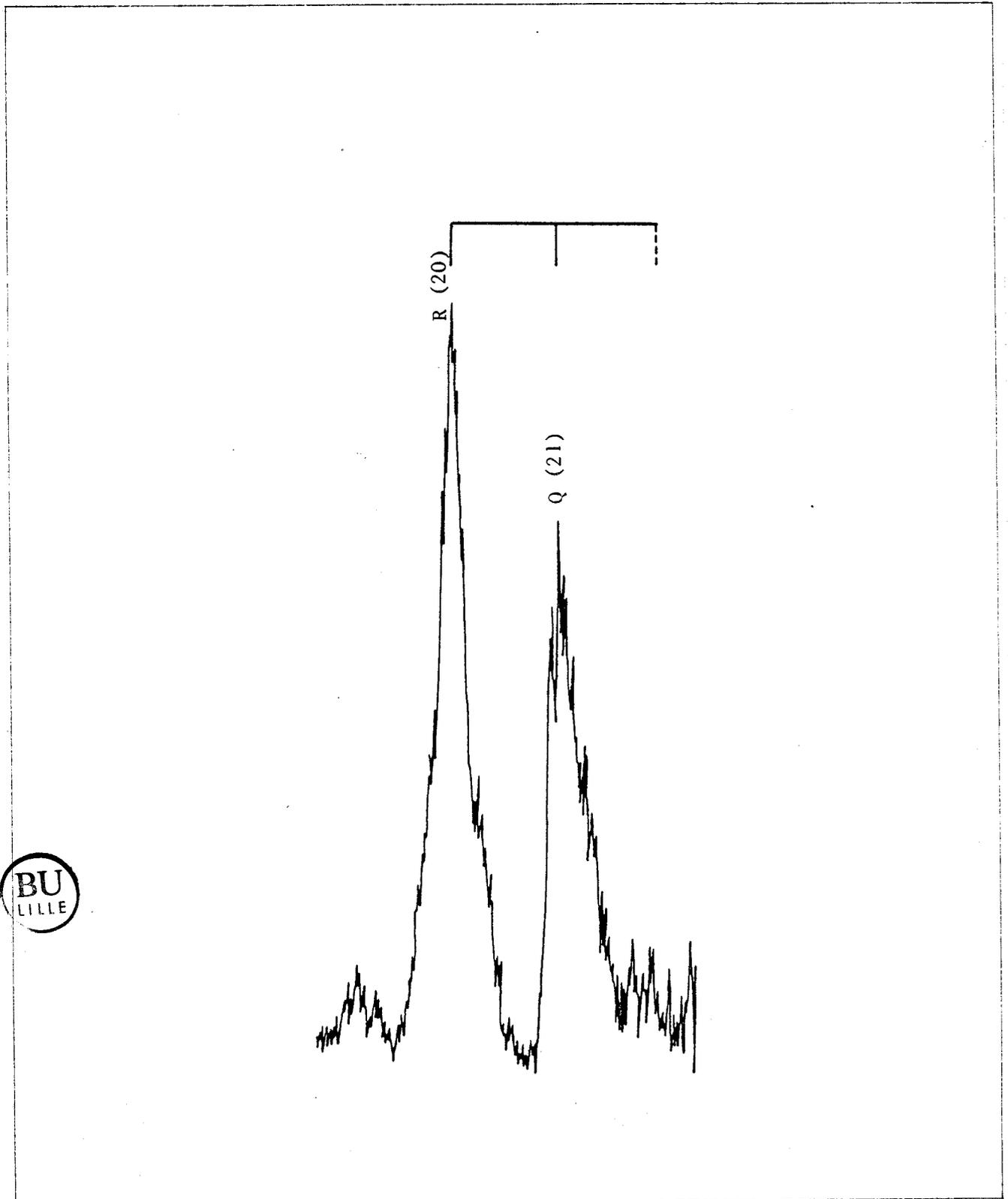


Figure 6-6 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de 495 nm pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).

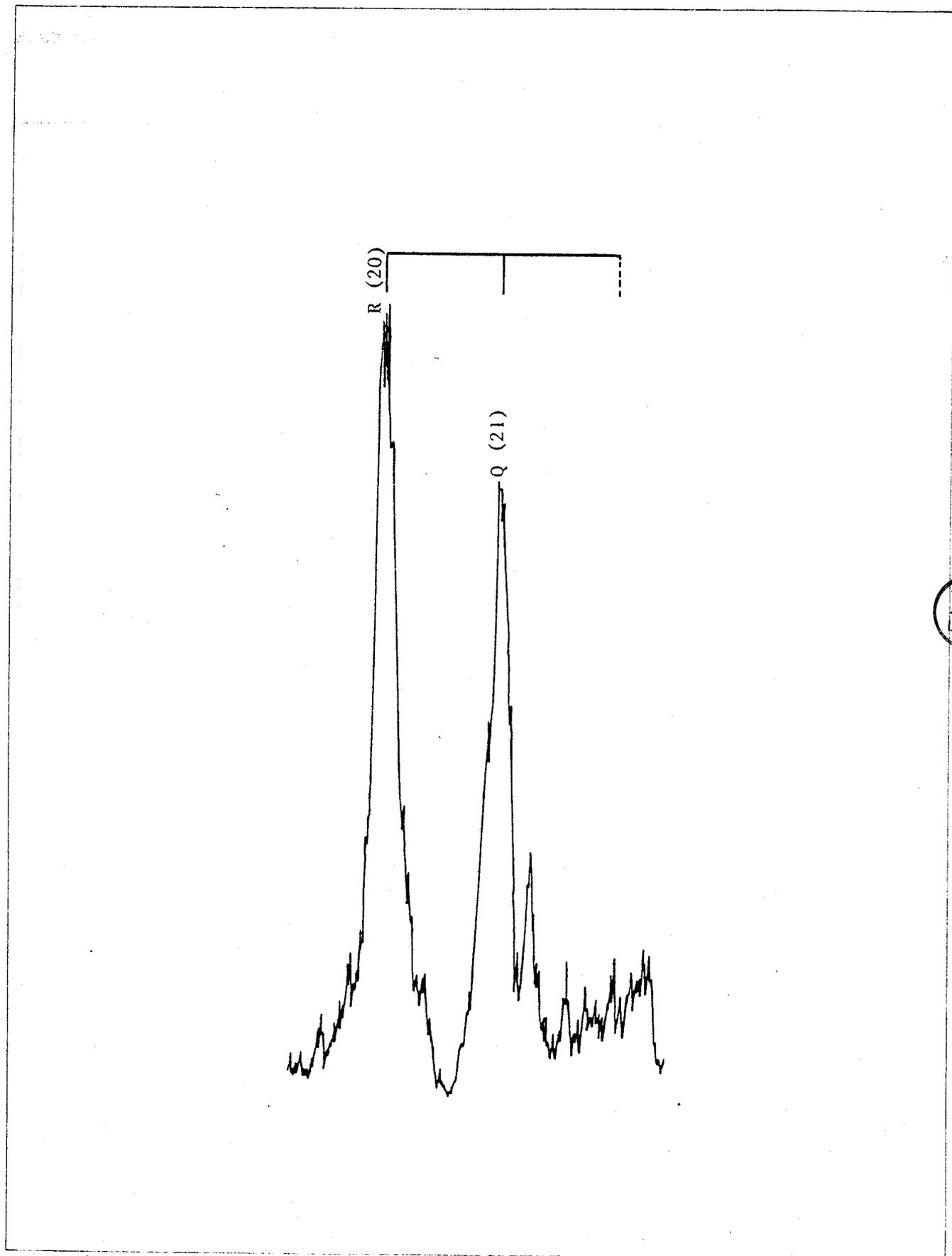
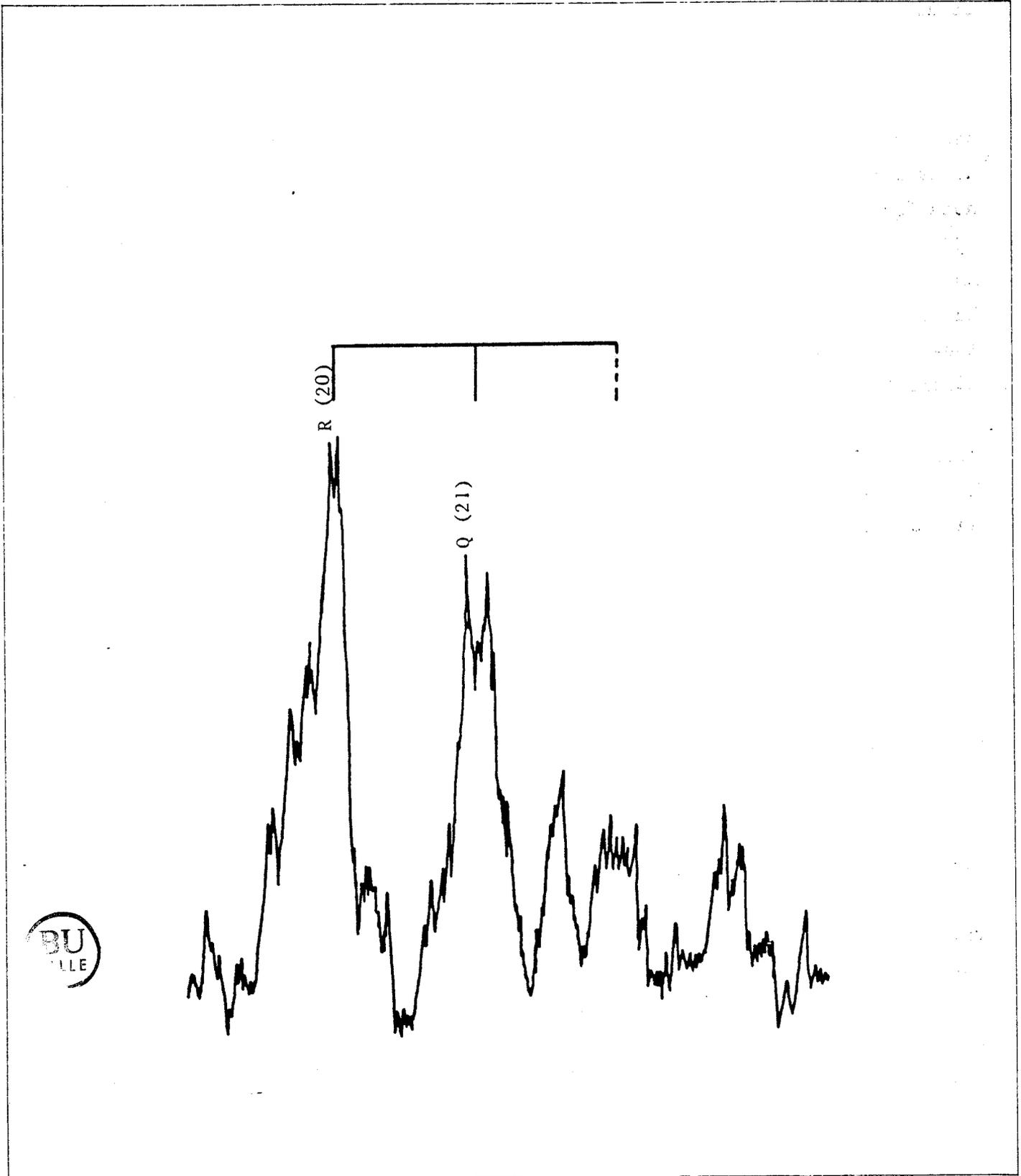


Figure 6-7 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de 515 nm pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).



BU
LLE

fluorescence de DyO par des expériences réalisées en mode continu.

(vii) enfin vers 578 nm on observe un faux doublet (RQ) que l'on attribue à nouveau à une transition $\Omega' = 8 \rightarrow \Omega' = 6$ (figure 6-8) compte-tenu des résultats des expériences réalisées en onde continue et de l'identification des raies de la zone de 540 nm.

Il existe d'autres détails qui n'entrent pas dans ce schéma. On note, dans la zone d'excitation, la présence de raies supplémentaires au voisinage de la raie Q qui suggèrent que le laser excitait plusieurs transitions. On note également les présences d'un doublet vers 517 nm, d'un doublet vers 537 nm et d'un triplet vers 540 nm qui n'ont pas été identifiés pour l'instant. En déplaçant la fréquence du laser vers le rouge dans une région voisine de la région d'excitation initiale on observe un triplet situé dans la gamme des longueurs d'ondes de la transition $\Omega' = 8 \rightarrow X_1 8$ excitées dans l'expérience décrite plus haut (figure 6-9). Le laser excitait donc probablement cette transition lors de la première expérience et les multiplets qui sont répertoriés dans le tableau VI-III sont ceux qui concernent la transition $\Omega' = 8 \leftarrow X_1 8$ et qui ont été confirmés par des manipulations de fluorescence en onde continue.

6.4 - Expériences de fluorescence induite par laser continu

Ces manipulations ont été réalisées à l'aide du matériel décrit au chapitre IV, paragraphe 4.4.1.

Afin de préciser les résultats obtenus au moyen du laser pulsé on a fixé la longueur d'onde du laser continu dans la zone de 540 nm. On observe au voisinage de la raie laser, un triplet caractérisé par l'existence d'une raie Q intense. On ne peut juger de l'intensité de la raie P excitée par le laser en raison de la diffusion de la lumière du laser qui sature le détecteur. Il s'agit d'une transition caractérisée en tout cas par $\Delta\Omega = \pm 1$. La valeur de J' correspondant à la séparation RP est de 30. On observe également dans d'autres régions spectrales les détails suivants qui confirment le schéma

Figure 6-8 : Partie du spectre de fluorescence de DyO au voisinage de 457.70 nm (laser pulsé).

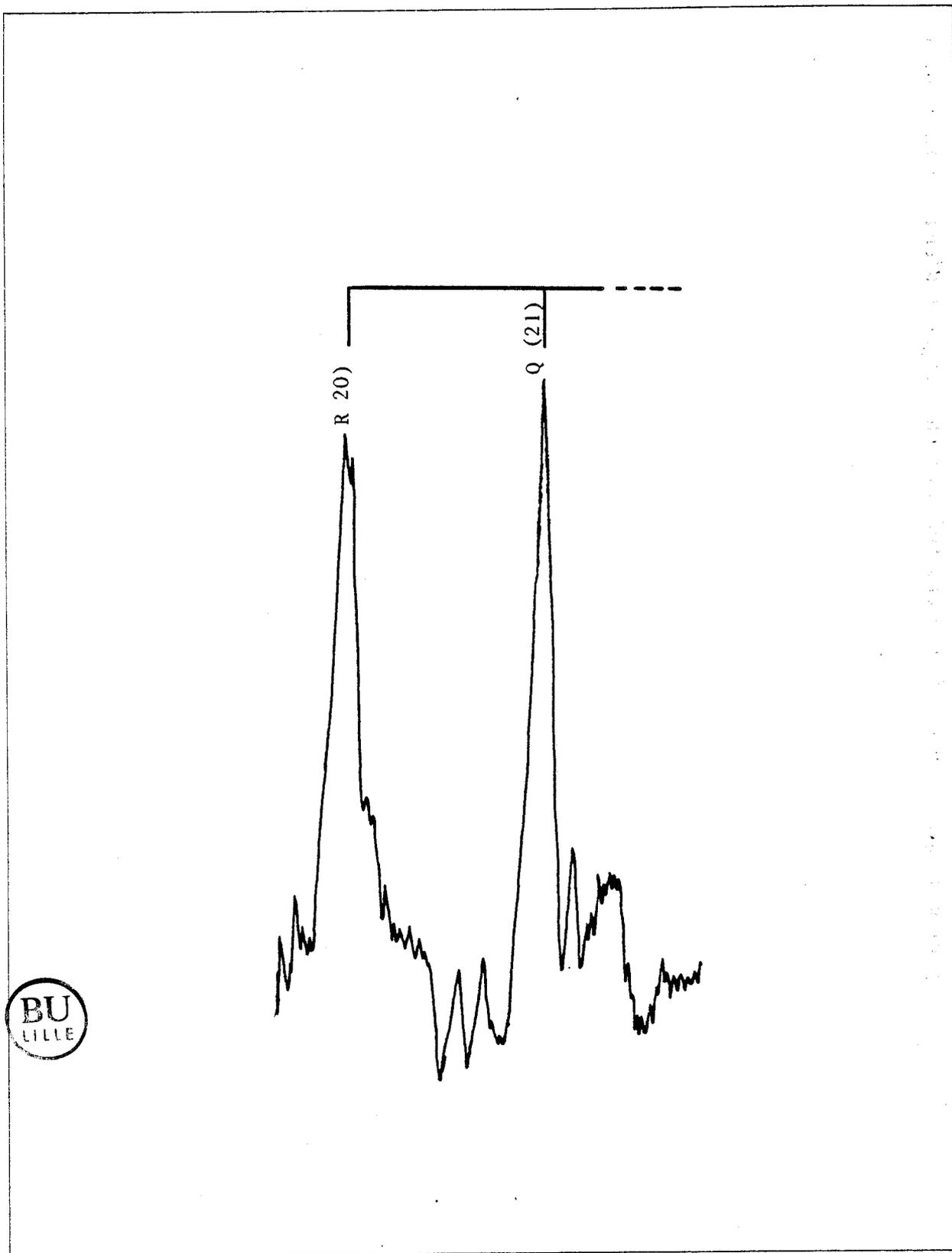


Figure 6-9 : Partie du spectre de fluorescence de Dy⁰ observé pour une longueur d'onde du laser de 459.43 nm (laser pulsé).

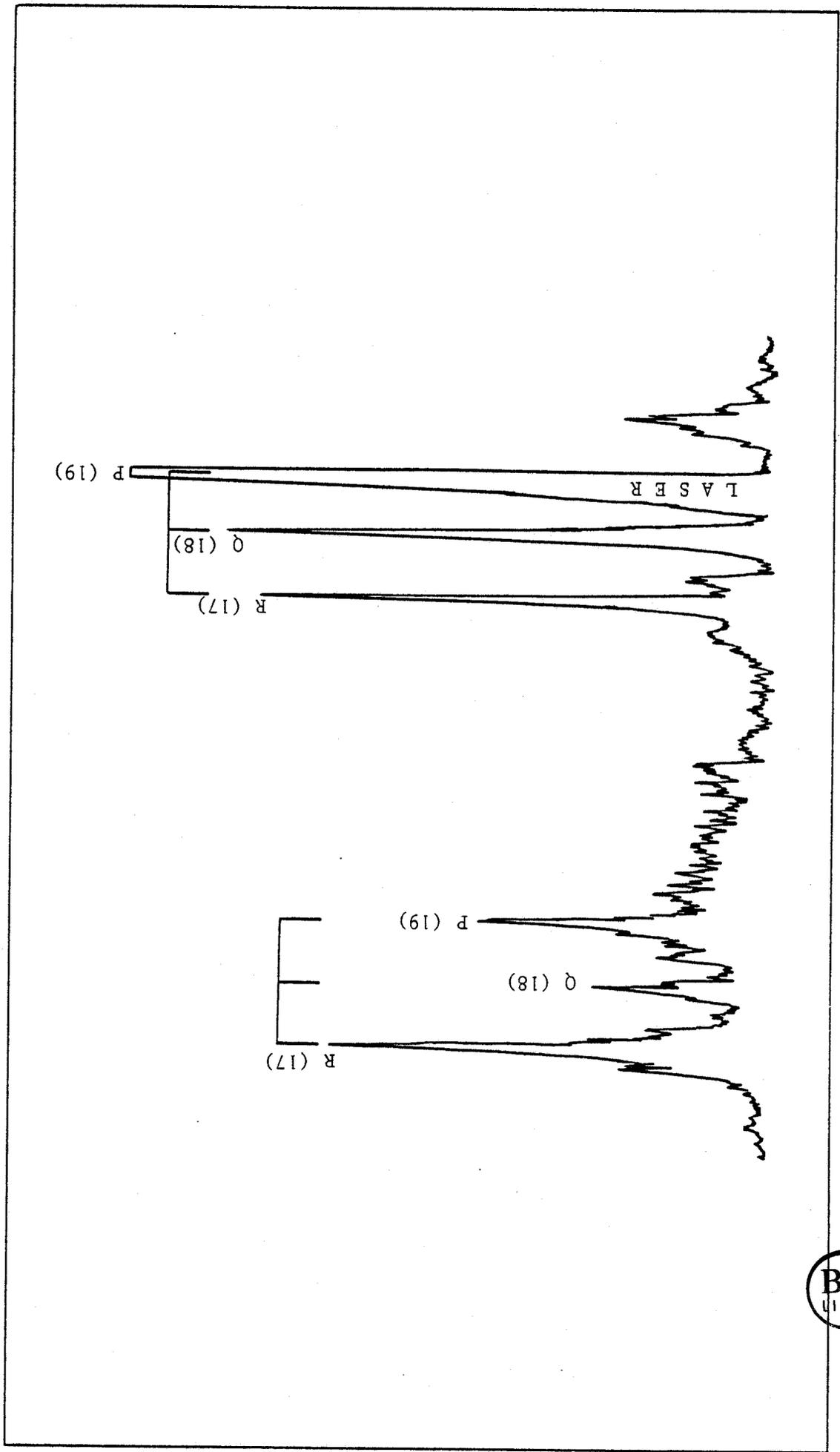


Tableau VI-III : Transitions de fluorescence de DyO observées pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Identification ^a
457.06	21 873.0	R(20) 0,0 Ω' = 8 ↔ X ₁ 8 (X)
457.36	21 858.5	Q(21)
457.70*	21 842.4	P(22)
473.77	21 101.4	R(20) 0,0 Ω' = 8 → W ₁ 7 (A)
474.08	21 087.7	Q(21)
475.35	21 031.3	R(20) 0,i Ω' = 8 → X ₁ 8 (X)
475.71	21 015.3	Q(21)
476.08	20 998.8	P(22)
495.15	20 190.1	R(20) 0,0 Ω' = 8 → X ₂ 7 (C)
495.52	20 175.0	Q(21)
514.15	19 444.3	R(20) 0,0 Ω' = 8 → W ₂ 6 (D)
514.61	19 431.8	Q(21)
536.81	18 623.4	R(20) 0,1 Ω' = 8 → W ₂ 6 (D)
537.25	18 608.2	Q(21)
537.80	18 588.9	P(22)
577.46	17 312.5	0,0 Ω' = 8 W ₄ 6
577.84	17 300.9	

* Raie laser

a La notation utilisée pour désigner les états est celle qui découle de la théorie du champ de ligand comme elle a été définie au chapitre V à propos de CeO. La notation entre parenthèses est celle initialement adoptée par Linton et al. (7).



Tableau VI-IV : Transitions de fluorescence de DyO observées pour une longueur d'onde du laser de 457.70 nm (laser pulsé).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Identification
457.11	21 870.6	R(11) 0,0 $\Omega' = 8 \leftrightarrow X_1 8$ (X)
457.30	21 861.1	Q(12)
457.48*	21 852.8	P(13)
473.80	21 100.0	R(11) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow W_1 7$ (A)
474.03	21 090.00	Q(12)
474.19	21 082.5	P(13)
475.41	21 028.7	R(11) 0,1 $\Omega' = 8 \rightarrow X_1 8$ (X)
475.62	21 019.3	Q(12)
475.82	21 010.5	P(13)
495.27	20 185.4	R(11) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow X_2 7$ (C)
495.46	20 177.7	Q(12)
495.67	20 169.1	P(13)
514.16	19 443.8	R(11) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow W_2 6$ (D)
514.46	19 432.6	Q(12)
577.57	17 309.0	R(11) $\Omega' = 8 \rightarrow W_4 6$
577.93	17 302.4	Q(12)

* Raie laser



général établi en régime pulsé :

(i) un faux doublet (RQ) localisé vers 514 nm (figure 6-10).

(ii) un triplet vers 495 nm (figure 6-11).

(iii) un doublet (RP) vers 475 nm accompagné d'une faible raie Q (figure 6-11).

(iv) un faux doublet (RQ) situé vers 474 nm (figure 6-12).

(v) un doublet (RP) avec une raie Q faible situé exactement dans la zone d'excitation de l'expérience initiale menée à l'aide du laser pulsé.

En consultant le tableau VI-V qui rassemble les mesures concernant cette expérience on se rend compte que l'on observe bien les transitions obtenues en régime pulsé et l'on précise la position du multiplet de la zone située autour de 540 nm. L'état inférieur de la transition mise en cause par ce multiplet est identifié à l'état W_3^7 qui est l'état le plus proche prévu par la théorie.

Le laser excitait également une autre transition qui se manifeste par la présence d'un second triplet caractérisé par $J' = 24$ dans la zone d'excitation (figure 6-10), par un doublet au voisinage de 514 nm (figure 6-10) et par un faux doublet QP vers 495 nm (figure 6-11). Le tableau VI-VI donne les mesures correspondant à ces transitions ainsi que leur identification.

Enfin, en réglant la longueur d'onde du laser à 541.37 nm, on excitait une nouvelle transition et le spectre de fluorescence obtenu est composé d'un triplet dans la zone d'excitation (figure 6-13) et de deux triplets au voisinage de 538 nm et 515 nm. L'écart énergétique entre les triplets situés à 515 nm et 538 nm (826 cm^{-1}) indique que ces raies émanent de la transition d'un même état supérieur vers les états de vibration $v = 1$ et $v = 0$ du même état électronique inférieur (figure 6-14). D'autre part, l'écart entre les triplets situés à 515 nm et 540 nm (912 cm^{-1}) indique que ces deux états sont probablement les états W_1^7 et X_2^7 . Cette hypothèse sera confirmée

Figure 6-10 : Partie du spectre de fluorescence de DyO pour une longueur d'onde du laser de 540.41 nm (laser continu).

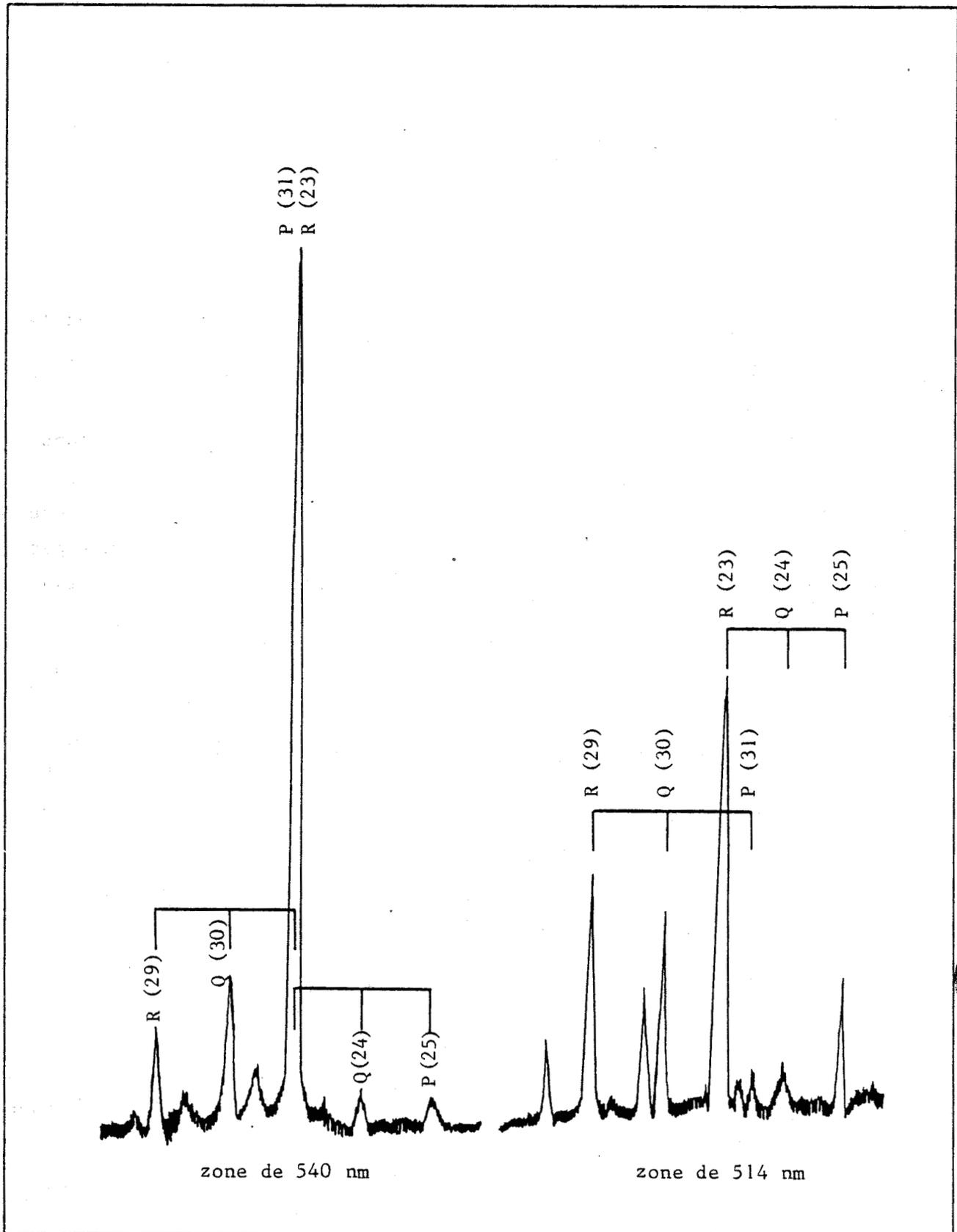


Figure 6-11 : Partie du spectre de fluorescence de DyO pour une longueur d'onde du laser de 540.41 nm (laser continu).

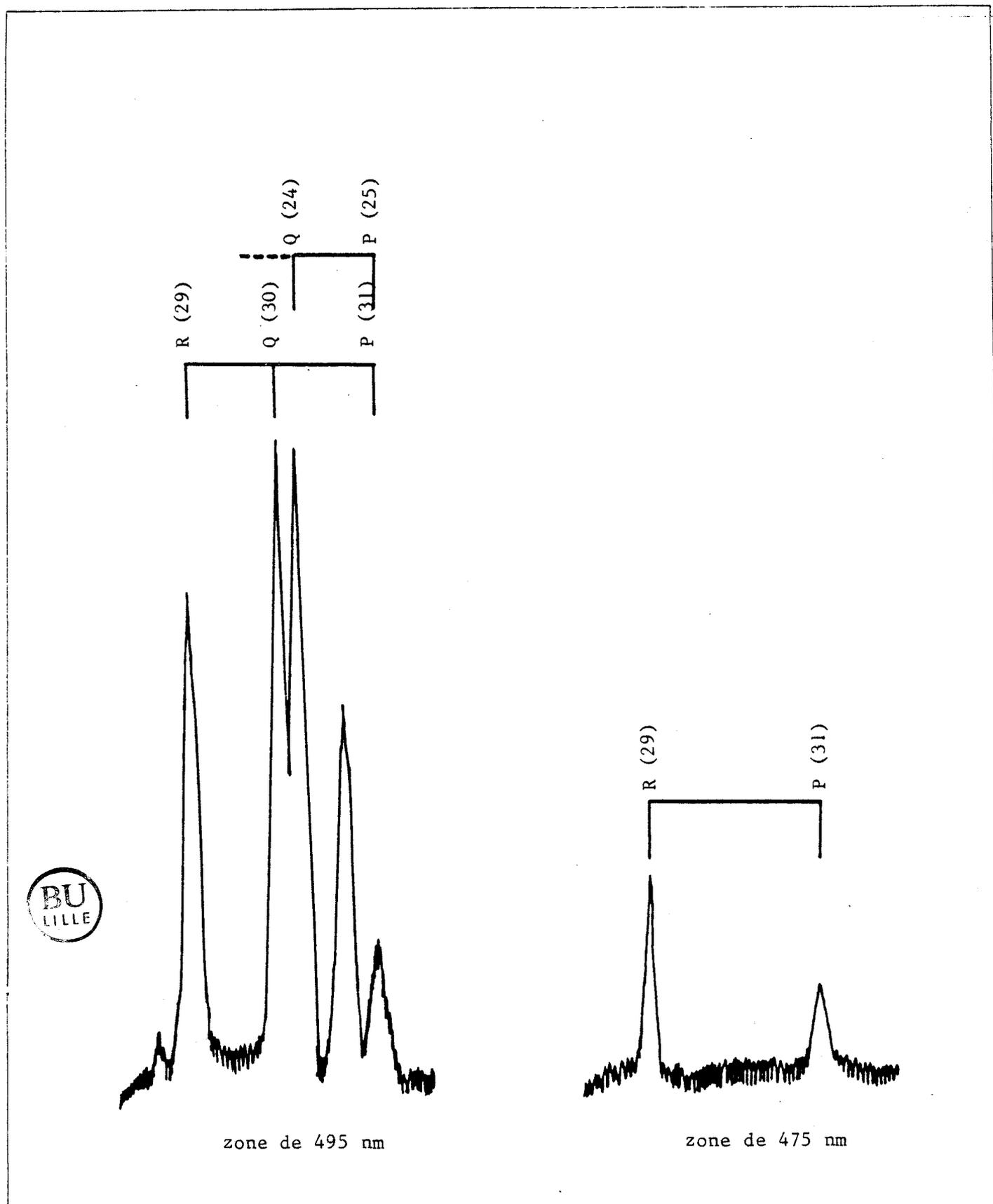


Figure 6-12 : Partie du spectre de fluorescence de DyO pour une longueur d'onde du laser de 540.41 nm (laser continu).

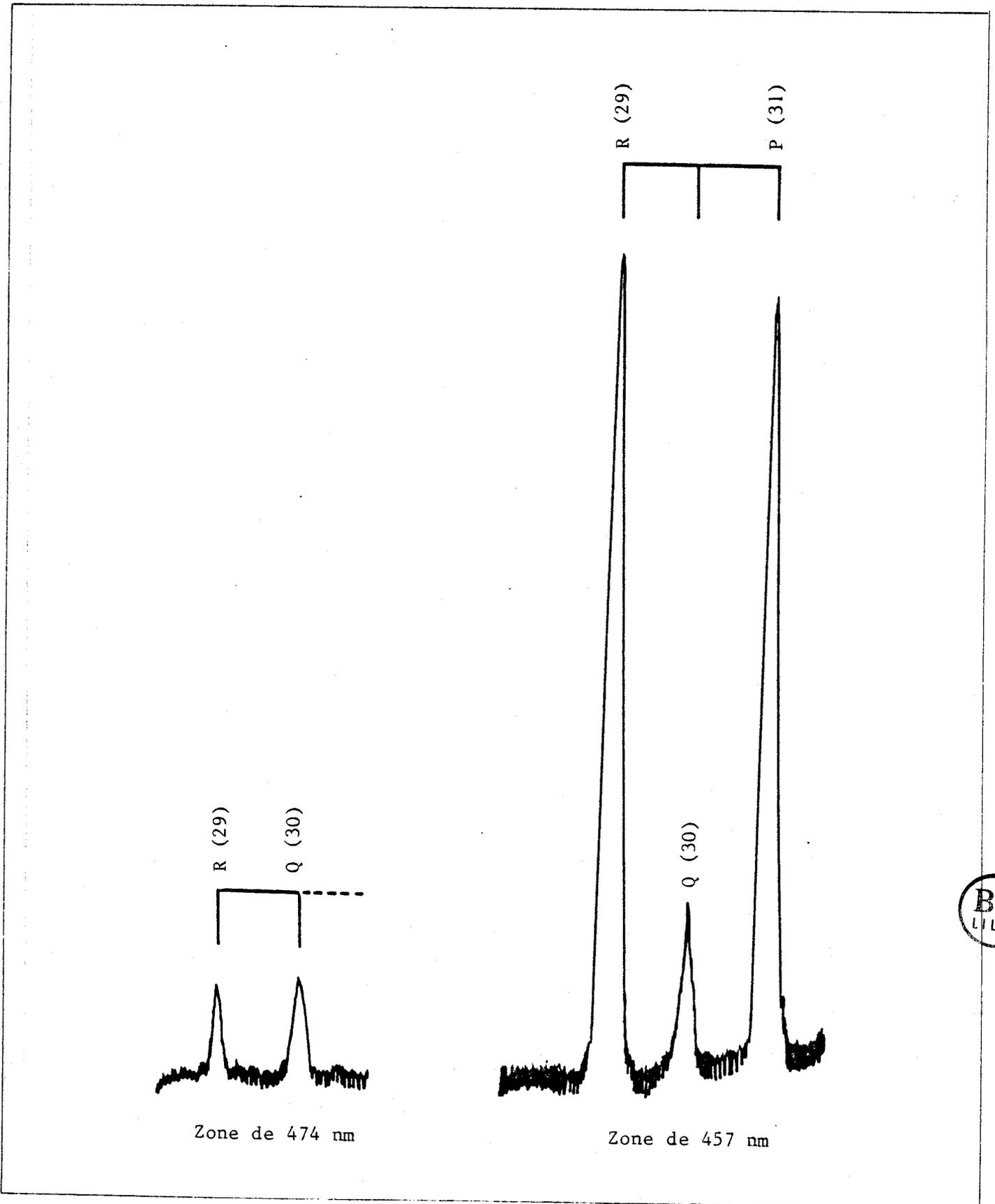


Tableau VI-V : Transitions de fluorescence de DyO observées pour une longueur d'onde du laser de 540.41 nm (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Identification
457.03	21 874.2	R(29) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow X_1 8$ (X)
457.44	21 854.5	Q(30)
457.92	21 831.8	P(31)
473.66	21 106.3	R(29) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow W_1 7$ (A)
474.09	21 086.9	Q(30)
475.24	21 036.1	R(29) 0,1 $\Omega' = 8 \rightarrow X_1 8$ (X)
476.16	20 995.4	P(31)
495.13	20 190.9	R(29) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow X_2 7$ (C)
495.70	20 170.9	Q(30)
496.14	20 150.1	P(31)
514.02	19 449.2	R(29) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow W_2 6$ (D)
514.56	19 428.7	Q(30)
539.37	18 535.0	R(29) 0,0 $\Omega' = 8 \leftrightarrow W_3 7$
539.91	18 516.6	Q(30)
540.41 [*]	18 499.3	P(31)

* Raie laser



Tableau VI-VI : Transitions de fluorescence de DyO observées pour une longueur d'onde du laser de 540.41 nm (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Identification
495.73	20 166.5	Q(24) 0,0 $\Omega' = 7 \rightarrow X_1 8$ (X)
495.97	20 150.1	P(25)
515.01	19 411.5	R(23) 0,0 $\Omega' = 7 \rightarrow W_1 7$ (A)
515.47	19 394.3	Q(24)
515.93	19 376.9	P(25)
540.41 [*]	18 499.3	R(23) 0,0 $\Omega' = 7 \leftrightarrow X_2 7$ (C)
540.89	18 483.0	Q(24)
541.42	18 464.8	P(25)

* Raie laser



Figure 6-13 : Partie du spectre de fluorescence de DyO pour une longueur d'onde du laser de 541.37 nm (laser continu). Zone d'excitation.

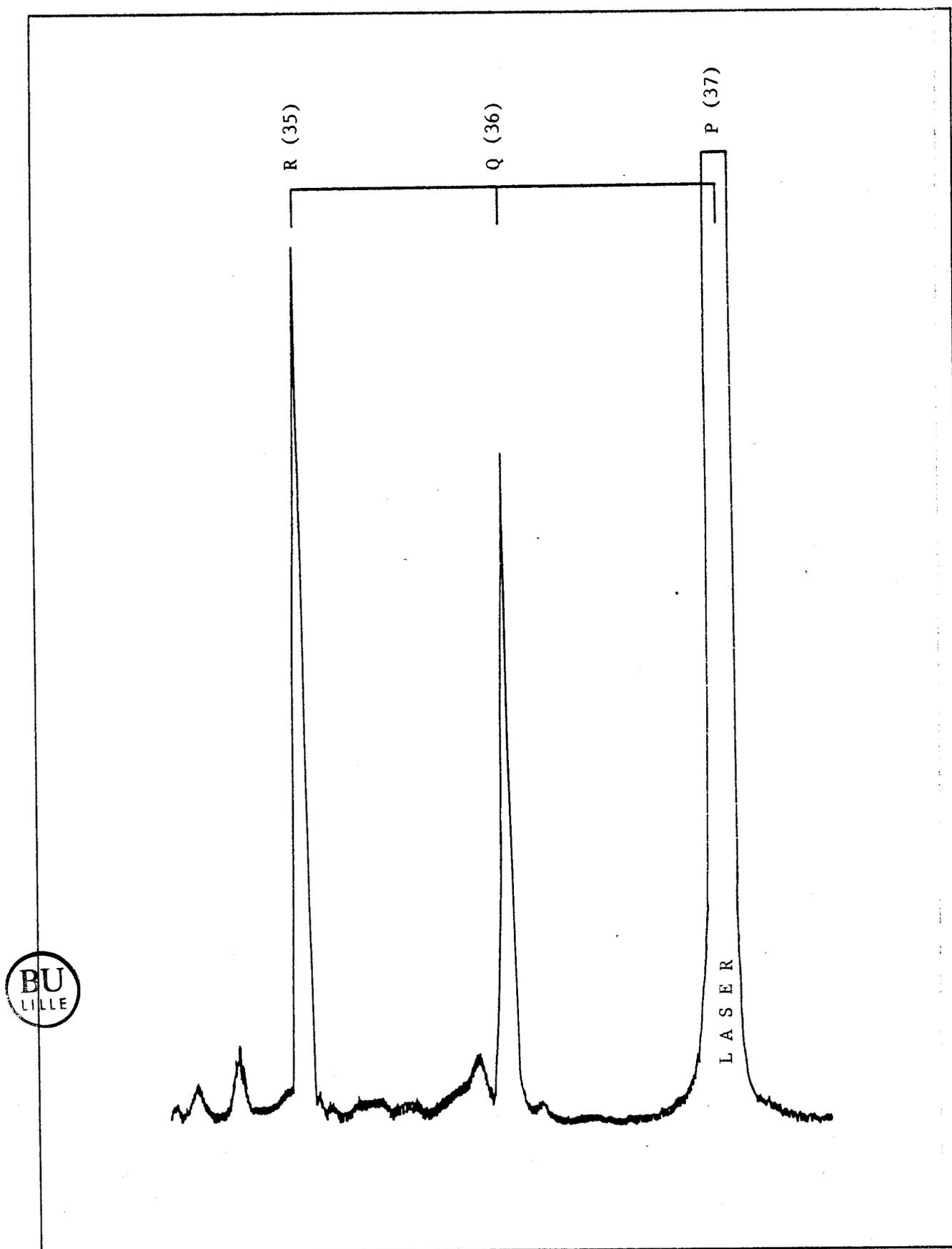
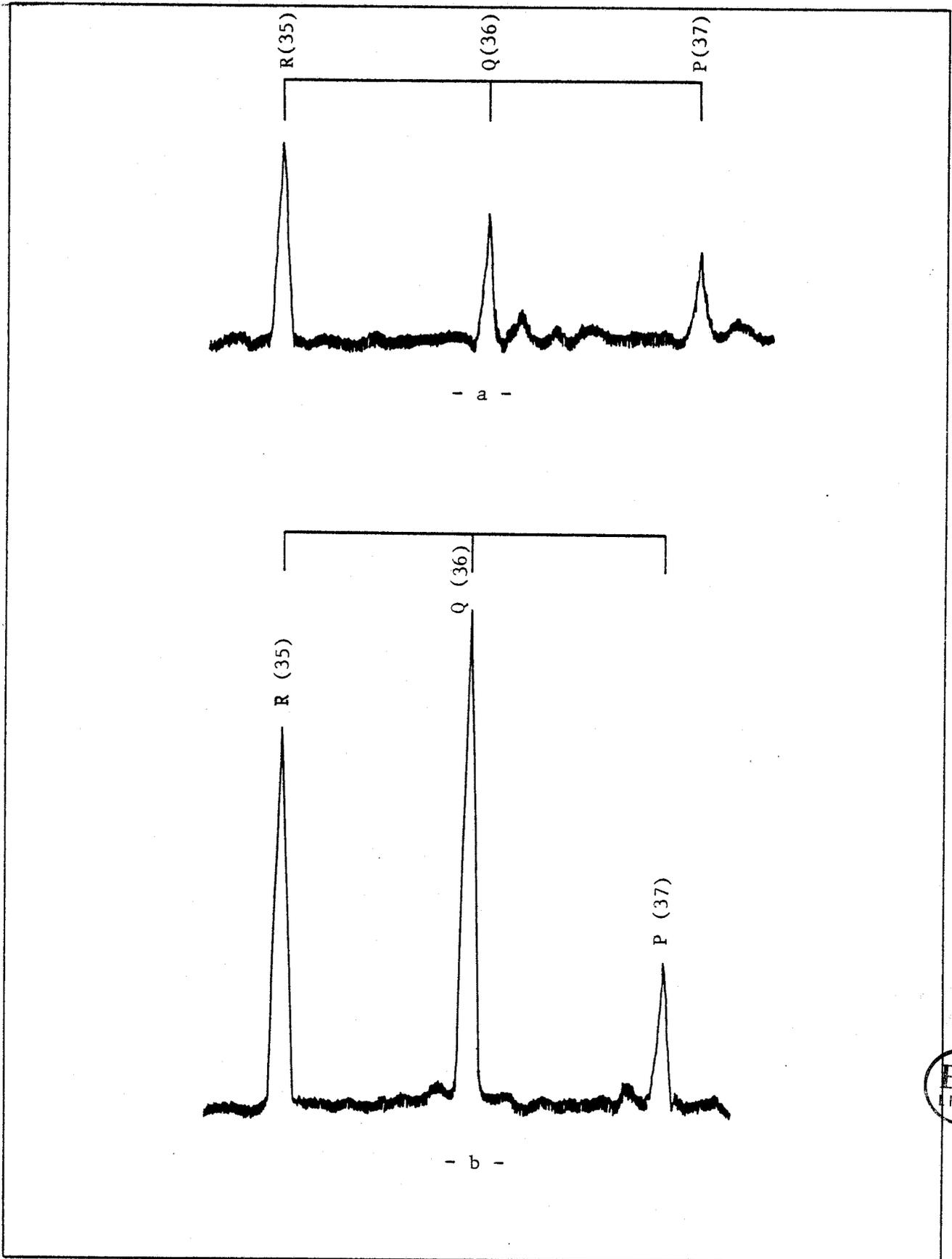


Figure 6-14 : Partie du spectre de fluorescence de DyO pour une longueur d'onde du laser de 541.37 nm (laser continu).

(a) - Région de 538 nm ; (b) - Région de 515 nm.



par la suite. Les mesures concernant cette manipulation sont présentées dans le tableau VI-VII.

6.5 - Niveaux du complexe d'états fondamental de DyO identifiés expérimentalement

Les quelques expériences décrites ci-dessus nous ont permis de mettre en évidence 6 des 72 niveaux du complexe d'états fondamental de DyO. On a regroupé les principales caractéristiques de ces états dans le tableau récapitulatif VI-VIII. La figure 6-15 donne le diagramme des niveaux d'énergie observés classés par colonnes correspondant aux valeurs de la projection du moment angulaire J_a le long de l'axe internucléaire.

6.6 - Spectre d'excitation à haute résolution de la bande (0,0) [20.2] 8 ↔ X₂7

Au cours de cette manipulation le laser continu accordable avait balayé en fréquence, par incréments de 30 cm^{-1} , la zone de 540 nm afin d'exciter la transition $\Omega' = 8 \leftarrow X_2 7$ mise en évidence lors des expériences de fluorescence décrites précédemment. La longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur était située autour de 515 nm et la largeur de fente était de 500 μm .

Le spectre d'excitation obtenu comporte trois branches R, Q et P. Les intensités relatives des branches indiquent que $\Delta\Omega = +1$. De façon tout à fait inattendue la première raie observée dans la branche R est la raie R(8) et visiblement les premières raies R sont perturbées jusque $J = 11$. Certaines de ces raies semblent résolues en leurs composantes isotopiques et on note la présence de nombreuses extra raies. La première raie Q observée est la raie Q(12). Toute tentative pour observer les raies Q de J inférieur à 12 a été infructueuse y compris en réglant le monochromateur sur la

Tableau VI-VII : Transitions de fluorescence de DyO observées pour une longueur d'onde du laser de 541.37 nm (laser continu).

Longueur d'onde (nm)	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Identification
	Fluorescence	Haute résolution (tableaux VI-VIII à VI-XI)	
514.48	19 431.5		R(35) 0,0 $\Omega' = 8 \rightarrow W_1 7$ (A)
515.11	19 406.0		Q(36)
515.84	19 380.5		P(37)
537.32	18 605.7		R(35) 0,1 $\Omega' = 8 \rightarrow W_1 7$ (A)
538.05	18 580.6		Q(36)
538.83	18 553.6		P(37)
539.80	18 520.3		R(35) 0,0 $\Omega' = 8 \leftrightarrow X_2 7$ (C)
540.58	18 493.5	{ 18 493.769 93.825 93.965 94.053	Q(36)
541.37*	18 466.6	{ 18 467.233 67.294 67.399 67.478	P(37)

* Raie laser

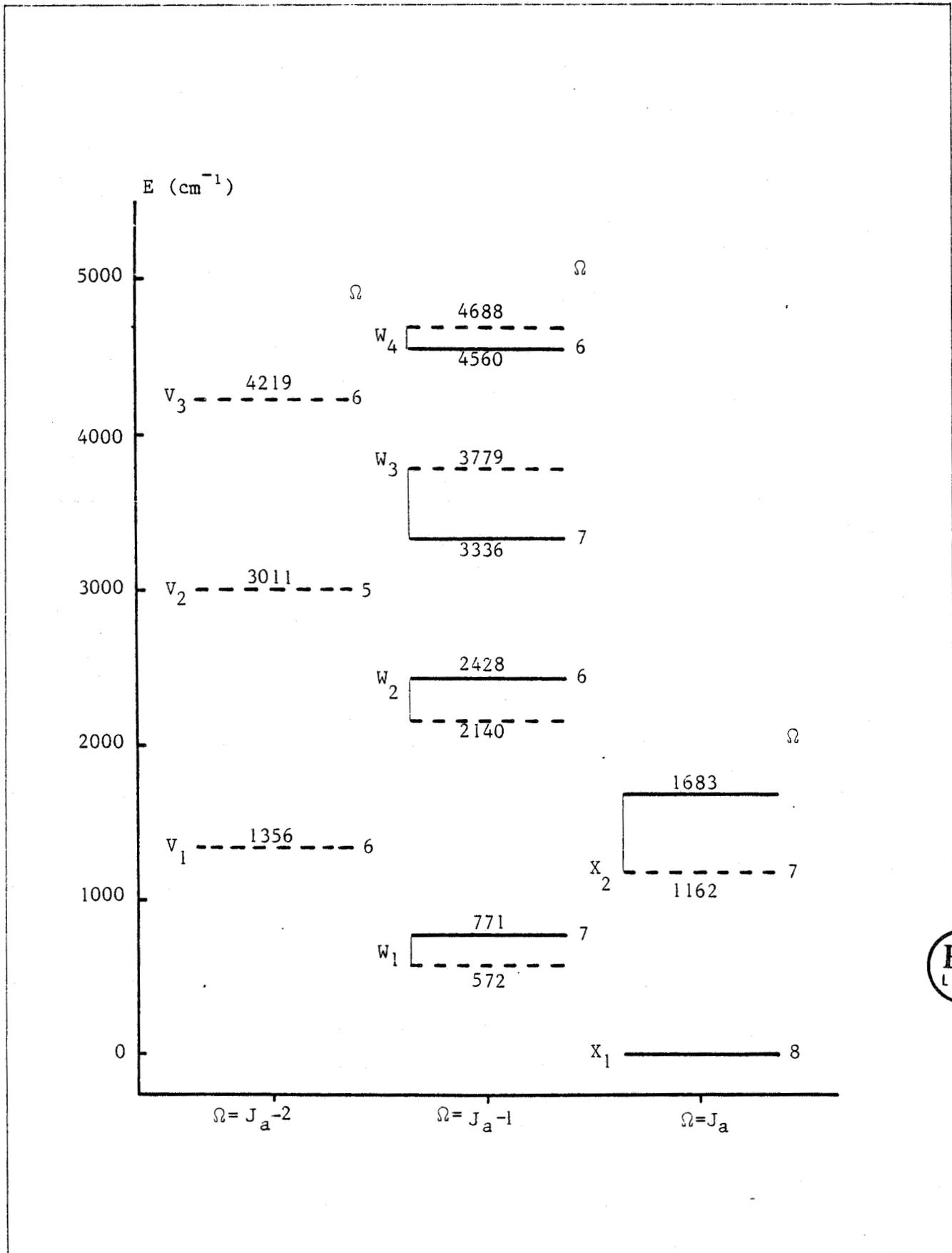


Tableau VI-VIII : Principales caractéristiques des niveaux observés du complexe d'états fondamental de DyO.

Etat	Ω	Energie observée (cm^{-1})	Energie calculée (cm^{-1})	$\Delta G_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1})
X ₁	8	0	0	842.4
W ₁	7	771	572	826
X ₂	7	1 683	1 162	
W ₂	6	2 428	2 140	822
W ₃	7	3 336	3 779	
W ₄	6	4 560	4 688	



Figure 6-15 : Niveaux d'énergie observés (—) et calculés (---) les plus bas de DyO .



longueur d'onde de la tête Q, avec des largeurs de fentes réduites, et en balayant le laser dans la branche R. Pour des valeurs de J suffisamment élevées on sépare parfaitement les quatre composantes dues aux différents isotopes du Dysprosium qui ont des abondances notables. Une perturbation, caractérisée par un affaiblissement des raies concernées, du niveau $J' = 19$ des isotopes ^{164}Dy et/ou ^{163}Dy et du niveau $J' = 22$ de l'état supérieur des isotopes ^{162}Dy et/ou ^{161}Dy facilite la numérotation des branches. La figure 6-16 donne un aperçu de la tête Q de cette bande et montre la perturbation en intensité de la raie Q(19). Quant à la figure 6-17, elle montre la structure isotopique résolue de la raie P(41). Les nombres d'ondes des raies de rotation des branches relatives aux quatre isotopes sont fournis par les tableaux VI-IX, VI-X, VI-XI et VI-XII. Les constantes de rotation des états $[20.2]8$ ($v=0$) et X_27 ($v=0$) ont été obtenues à partir des différences de combinaisons habituelles. Ces paramètres moléculaires sont fournis dans le tableau VI-XIII. Les valeurs des constantes de l'état X_27 sont en bon accord avec celles de Linton et al. (7) qui ont réalisé simultanément à nous des manipulations de spectroscopie laser en onde continue sur DyO dans d'autres zones spectrales. La valeur de la constante de distorsion centrifuge de l'état supérieur $[20.2]8$ est anormalement élevée et témoigne de la perturbation de cet état.

6.7 - Conclusion

Dans le cas de DyO la théorie du champ de ligand a démontré sa capacité à prévoir le schéma global des niveaux du complexe fondamental qui doit comporter 72 états différents. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ces prévisions et ont permis l'identification de 6 de ces états. L'état le plus bas est bien un état $\Omega = 8$ comme l'avaient annoncé L.A. Kaledin et al. (2). L'étude à haute résolution de la bande (0,0) de la transition $[20.2]8 \rightarrow X_27$ montre que l'état supérieur est perturbé pour des valeurs de J inférieures à 12. L'existence de perturbations dans les états supérieurs de DyO est d'ailleurs un phénomène fréquent comme le montrent l'analyse à haute résolution effectuée sur plusieurs bandes par Linton et al. (7) et les

Figure 6-16 : Premières raies observées dans la branche Q de la transition $[20.2] 8 \rightarrow X_2 7(0,0)$ de DyO . Spectre d'excitation obtenu à l'aide du laser accordable continu.

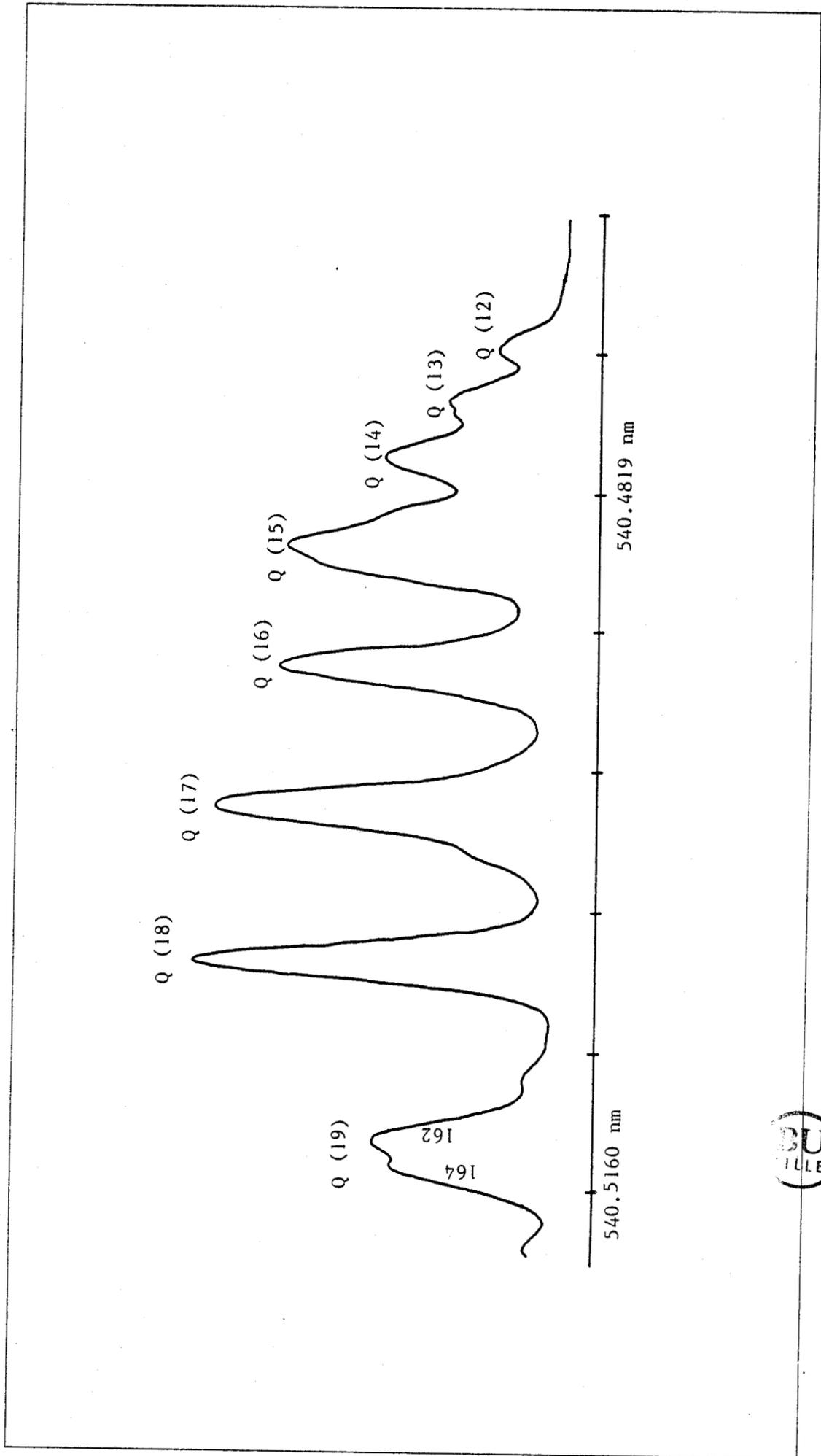


Figure 6-17 : Structure isotopique résolue de la raie P (41) de la transition $[20.2] 8 \rightarrow X_2 7 (0,0)$ de DyO .

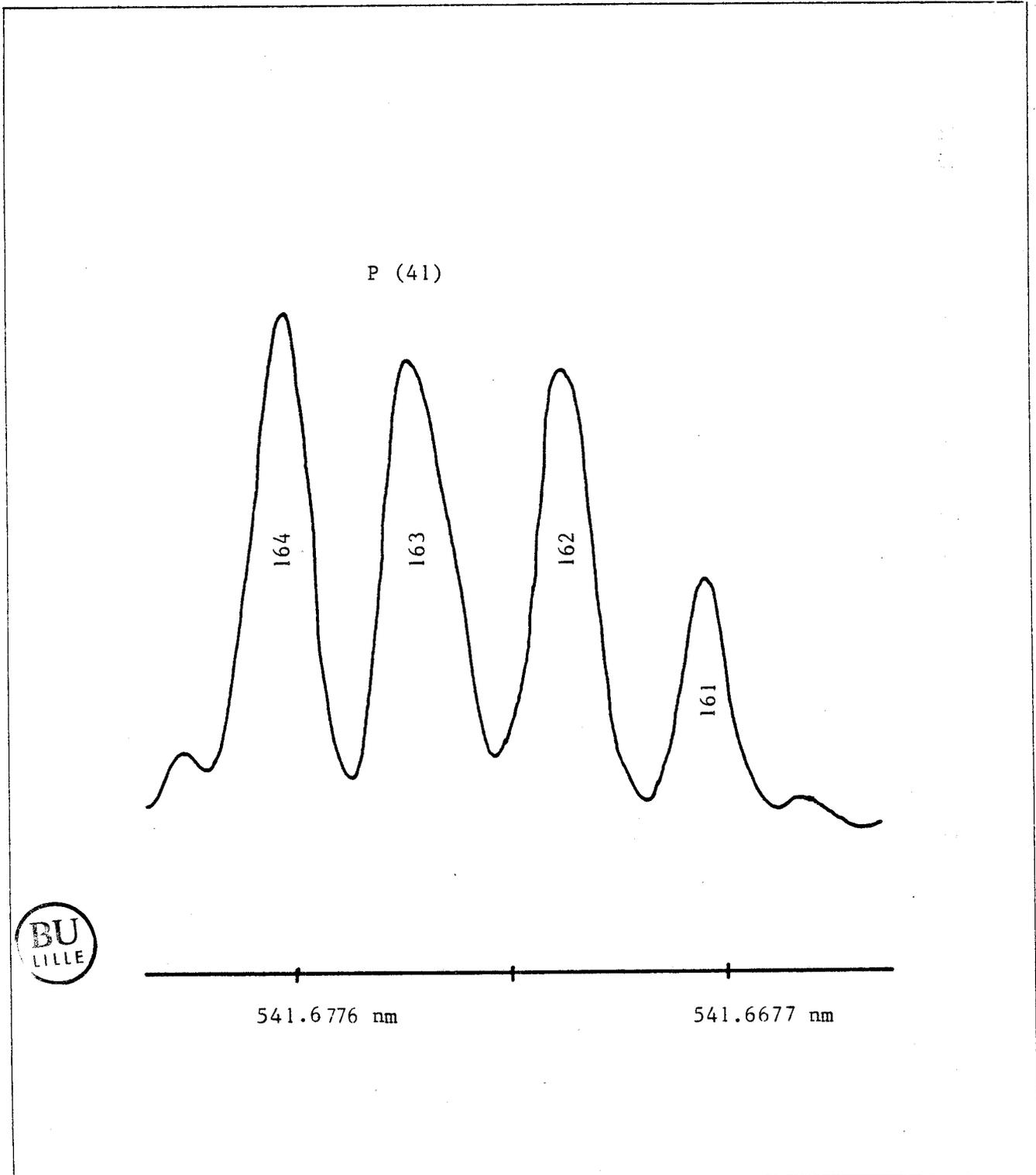


Tableau VI-IX : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande
 $(0,0) [20.2] 8 \rightarrow X_2^7$ de $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$.

J	R	Q	P
7			
8	508.438 ^P		
9	509.094 ^P		
10	509.767 ^P		
11	510.458 ^P		
12	511.139	501.842	
13	511.716	501.782	492.519
14	512.356	501.718	491.774
15	512.965	501.580	490.939
16	513.517	501.463	490.101
17	514.052 [*]	501.294	489.236
18	514.551	501.112 [*]	488.349
19	515.068	500.874 [*]	487.448 [*]
20	515.566	500.686	486.490 [*]
21	516.009	500.474	485.595
22	516.467	500.209	484.662
23	516.878	499.935	483.676
24	517.292	499.654	482.684
25	517.675	499.354	481.688
26	518.039	499.009	480.671
27	518.369	398.655	479.628
28	518.659	498.268	478.562
29	518.924	497.856	477.468
30	519.143	497.397	476.340
31	519.320	496.901	475.155
32	519.455	496.364	473.941
33	519.552	495.785	472.688
34		495.161	471.389
35		494.495	470.056
36		493.769	468.671
37		493.069	467.233
38		492.282	465.822
39		491.437	464.312
40		490.546	462.764
41		489.576	461.151
42		488.540	459.473
43		487.448	457.740
44		486.201	455.732
45		485.070	453.964
46		483.835	452.111
47			450.142

^P Raie perturbée

^{*} Raie perturbée en intensité



Tableau VI-X : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande
 $(0,0) [20.2] 8 \rightarrow X_2^7$ de ^{163}DyO .

J	R	Q	P
7			
8	508.438 ^P		
9	509.094 ^P		
10	509.767 ^P		
11	510.458 ^P		
12	511.139	501.842	
13	511.716	501.782	492.519
14	512.393	501.718	491.774
15	512.965	501.603	490.939
16	513.517	501.459	490.101
17	514.052	501.293	489.236
18	514.551 [*]	501.109	488.349
19	515.068	500.874 [*]	487.448
20	515.566	500.687	486.490 [*]
21	516.044	500.474	485.595
22	516.467	500.809	484.662
23	516.908	499.935	483.676
24	517.321	499.654	482.684
25	517.718	499.354	481.688
26	518.082	499.030	480.671
27	518.422	498.677	479.628
28	518.733	498.300	478.562
29	518.972	497.891	477.468
30	519.216	497.453	476.352
31	519.398	496.969	475.167
32	519.552	496.428	474.000
33	519.645	495.855	472.766
34	519.706	495.243	471.453
35	519.645	494.579	470.128
36		493.825	468.749
37		493.168	467.294
38		492.407	465.921
39		491.575	464.413
40		490.658	462.870
41		489.691	461.247
42		488.700	459.561
43		487.582	457.873
44		486.412	456.047
45		485.240	454.142
46			452.263
47			450.275



□ Raie perturbée
 * Raie perturbée en intensité

Tableau VI-XI: Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande
 (0,0) [20.2] 8 \rightarrow X₂7 de ¹⁶²DyO.

J	R	Q	P
7			
8	508.438 ^P		
9	509.094 ^P		
10	509.767 ^P		
11	510.458 ^P		
12	511.139	501.842	
13	511.716	501.782	492.519
14	512.393	501.718	491.774
15	512.965	501.580	490.939
16	513.517	501.463	490.102
17	514.052	501.294	489.239
18	514.551	501.112	488.349
19	515.068	500.904	487.451
20	515.566	500.684	486.531
21	516.119 [*]	500.474	485.595
22	516.467	500.299 [*]	484.662
23	516.908	499.935	483.751 [*]
24	517.321	499.654	482.684
25	517.718	499.354	481.688
26	518.082	499.030	480.671
27	518.422	498.677	479.628
28	518.733	498.300	478.562
29	519.003	497.891	477.468
30	519.250	497.453	476.340
31	519.455	496.969	475.186
32	519.604	496.462	473.988
33	519.710	495.901	472.766
34	519.801	495.297	471.478
35	519.801	494.656	470.167
36	519.801	493.965	468.803
37		493.251	467.399
38		492.481	465.970
39		491.658	464.491
40		490.793	462.958
41		489.844	461.361
42		488.820	459.707
43		487.727	457.976
44		486.602	456.181
45		485.349	454.269
46			452.350
47			450.142

^p Raie perturbée

^{*} Raie perturbée en intensité



Tableau VI-XII : Nombres d'ondes (en cm^{-1}) des raies de rotation de la bande
 $(0,0) [20.2] 8 \rightarrow X_2 7$ de ^{161}DyO .

J	R	Q	P
7			
8	508.438 ^P		
9	509.094 ^P		
10	509.767 ^P		
11	510.458 ^P		
12	511.139	501.842	
13	511.716	501.782	492.519
14	512.393	501.713	491.774
15	512.965	501.580	490.939
16	513.517	501.463	490.101
17	514.052	501.294	489.236
18	514.551	501.112	488.349
19	515.068	500.904	487.448
20	515.566	500.686	486.535
21	516.119 [*]	500.474 [*]	485.595
22	516.467	500.299 [*]	484.662 [*]
23	516.940	499.935	483.751
24	517.363	499.654	482.684
25	517.757	499.354	481.688
26	518.129	499.030	480.671
27	518.472	498.680	479.628
28	518.788	498.345	478.562
29	519.063	497.938	477.468
30	519.320	497.493	476.340
31	519.548	497.026	475.186
32	519.649	496.518	474.033
33	519.801	495.967	472.802
34	519.883	495.375	471.531
35	519.923	494.733	470.227
36		494.053	468.873
37		493.330	467.478
38		492.592	466.029
39		491.774	464.571
40		490.893	463.060
41		489.973	461.475
42		488.973	459.832
43		487.883	458.117
44		486.718	456.320
45		485.595	454.425
46			452.555
47			450.574

^P Raie laser

^{*} Raie perturbée en intensité



Tableau VI-XIII : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge des états [20.2] 8 et X₂⁷ de DyO.

Isotope	Etat	T ₀ (cm ⁻¹)	B ₀ (cm ⁻¹)	D ₀ (cm ⁻¹)
	[20.2] 8	18 502.398		
¹⁶⁴ Dy			0.35624	2.76x10 ⁻⁶
¹⁶³ Dy			0.35644	2.77x10 ⁻⁶
¹⁶² Dy			0.35676	2.78x10 ⁻⁶
¹⁶¹ Dy			0.35692	2.77x10 ⁻⁶
	X ₂ ⁷	0.000		
¹⁶⁴ Dy			0.35929	2.71x10 ⁻⁷
¹⁶³ Dy			0.35950	2.71x10 ⁻⁷
¹⁶² Dy			0.35970	2.72x10 ⁻⁷
¹⁶¹ Dy			0.35990	2.73x10 ⁻⁷

Rapports isotopiques $\rho_i^2 = \frac{i_{B_0}}{164_{B_0}}$

Etat	[20.2] 8	X ₂ ⁷	Rapport théorique
¹⁶⁴ Dy	1.00000	1.00000	1.00000
¹⁶³ Dy	1.00056	1.00058	1.00055
¹⁶² Dy	1.00146	1.00114	1.00110
¹⁶¹ Dy	1.00190	1.00170	1.00166

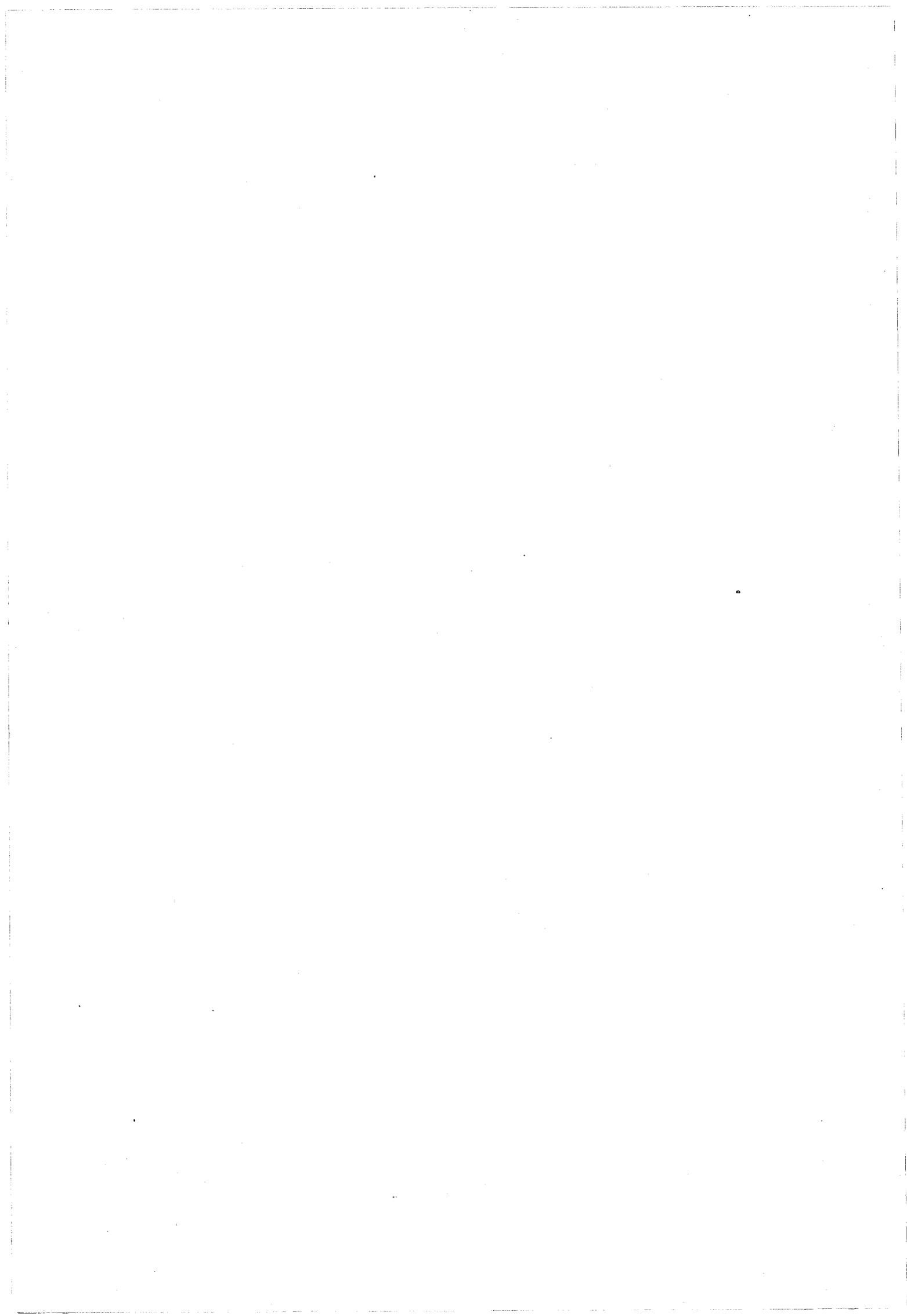


rapports d'intensité anormaux qui existent pratiquement dans tous les multiplets observés dans les expériences de fluorescence dispersée. Ce phénomène n'a rien d'étonnant compte-tenu du nombre considérable d'états prévisibles pour cette molécule.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

=====

1. A. GATTERER, J. JUNKES, E.W. SALPETER, and B. ROSEN, "*Molecular Spectra of Metallic Oxides*", *Specola Vaticana, Cité du Vatican* (1957).
2. L.A. KALÉDIN and E.A. SHENYAVSKAYA, *J. Mol. Spectrosc.* 90, 590 (1981).
3. L. BREWER, *J. Opt. Soc. Am.* 61, 1666 (1971).
4. B.G. WYBOURNE, "*Spectroscopic Properties of Rare Earths*", *Interscience Publishers* (1965).
5. E.U. CONDON and G.H. SHORTLEY, "*Theory of Atomic Spectra*", *Cambridge University Press* (1935).
6. M. DULICK, *Ph. D. Thesis, M.I.T.* (1982).
7. C. LINTON, D.M. GAUDET, and H. SCHALL, *J. Mol. Spectrosc.* 115, 58 (1986).



C O N C L U S I O N

Le présent travail donne un aperçu de la puissance d'investigation apportée par l'association des moyens de la spectroscopie laser et des prévisions de la théorie du champ de ligand. Mais on mesure également l'ampleur de la tâche qui reste à accomplir pour connaître de façon complète la structure électronique des monoxydes de lanthanides. En effet, à l'exception de ce que nous avons fait pour les monoxydes de Lanthane et de Gadolinium, on n'a pas encore réussi à donner une interprétation complète des états d'énergie excités et même dans le cas du monoxyde de Cérium pour lequel on dispose d'un nombre important de données, tous les niveaux de basse énergie ne sont pas encore complètement caractérisés.

Sur le plan théorique on pourrait envisager un raffinement du modèle en introduisant un certain degré de covalence dans la liaison entre l'atome de lanthanide et l'atome d'oxygène, c'est-à-dire en faisant intervenir un faible recouvrement des orbitales atomiques des deux atomes. Mais les estimations du degré de covalence que l'on peut faire à partir des valeurs effectives des coefficients radiaux B_0^k obtenues par ajustage en l'absence d'interaction de configurations ou à partir des valeurs des coefficients d'interaction spin-orbite sont sujettes à caution. En effet les résultats obtenus pour LaO et GdO en tenant compte des interactions de configurations montrent que le modèle brut rend bien compte des énergies des états observés avec une valeur de $Z\lambda$ égale à 2, i.e. dans le cas d'une liaison purement ionique. Mieux encore, si l'on prend la précaution d'utiliser des valeurs convenables des coefficients d'interaction spin-orbite hors-diagonale $\zeta_{nn'l}$, on a montré à propos de LaO que le modèle était capable de rendre compte de façon satisfaisante des coefficients d'interaction spin-orbite, d'interaction spin-rotation et de dédoublement Λ . En d'autres termes, le modèle dans son état actuel se révèle déjà capable de prévoir non seulement les énergies des niveaux moléculaires mais aussi certaines de leurs propriétés électroniques. Ce résultat est à rapprocher des résultats récents obtenus par H. Schall et al.^{*} par des expériences de spectroscopie Zeeman sub-Doppler réalisées sur la molécule de monoxyde de Cérium. Ils ont pu vérifier sur les états X du

H. SCHALL, J.A. GRAY, M. DULICK, and R.W. FIELD, *J. Chem. Phys.* 85, 751 (1986).

complexe d'états fondamental les valeurs des coefficients g calculés à partir des vecteurs propres du Hamiltonien de champ de ligand effectif.

La qualité des prévisions de la théorie du champ de ligand est liée, dans le cas des monoxydes de lanthanides, à la faible extension spatiale des orbitales $4f$. Une adaptation du modèle présenté dans le chapitre II de cet ouvrage à la série des actinides, ces terres rares caractérisés par le remplissage progressif de la couche électronique $5f$, n'est pas évidente en raison des dimensions plus importantes des orbitales $5f$. Il existe en général un recouvrement appréciable de ces orbitales et de celles des atomes liés à la terre rare dans les molécules contenant ces éléments. C'est certainement dans ce cas que l'introduction d'un caractère covalent dans la liaison ion-ligand sera nécessaire.

