



HAL
open science

Étude théorique des configurations $5p5(6s + 5d)$ et $5p 5(6p + 7p)$ du xénon I et de leur structure hyperfine

Sylvain Liberman

► **To cite this version:**

Sylvain Liberman. Étude théorique des configurations $5p5(6s + 5d)$ et $5p 5(6p + 7p)$ du xénon I et de leur structure hyperfine. *Journal de Physique*, 1969, 30 (1), pp.53-62. <10.1051/jphys:0196900300105300>. <jpa-00206764>

HAL Id: jpa-00206764

<https://hal.science/jpa-00206764v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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



HAL Authorization

ÉTUDE THÉORIQUE DES CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$ ET $5p^5(6p + 7p)$ DU XÉNON I ET DE LEUR STRUCTURE HYPERFINE

Par SYLVAIN LIBERMAN,

Laboratoire Aimé Cotton, Bâtiment 505, C.N.R.S. II, Faculté des Sciences, 91-Orsay.

(Reçu le 23 juillet 1968, révisé le 28 octobre.)

Résumé. — Une étude paramétrique des niveaux d'énergie des configurations $5p^5(6s + 5d)$ et $5p^5(6p + 7p)$ de Xe I est présentée, ainsi que les résultats de calculs sur les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine. On montre qu'il est nécessaire de tenir compte des corrections relativistes et des interactions avec des configurations lointaines.

Abstract. — A parametric study of the energy levels of the Xe I configurations $5p^5(6s + 5d)$ and $5p^5(6p + 7p)$, and results of calculations on the experimental values of h.f.s. constants are presented. It is shown that relativistic corrections and configuration interactions must be taken into account.

I. Introduction. — La structure hyperfine du spectre d'arc de l'isotope 129 du xénon a été étudiée expérimentalement par différents auteurs : tout d'abord G. Jones [1] et simultanément Kopfermann [2] puis A. Bohr et coll. [3], Faust et McDermott [4] qui ont fait des mesures très précises par une méthode de résonance magnétique sur le niveau 3P_2 de $5p^56s$. Récemment, Schlossberg et A. Javan [5] ont mesuré la structure hyperfine d'une raie laser infrarouge $\lambda = 3,37 \mu$. Nous avons étudié nous-même les structures hyperfines de près de 20 raies laser infrarouges, ce qui nous a permis la détermination des constantes de structure hyperfine de 12 niveaux, dont 8 appartiennent à la configuration $5p^55d$ [6].

Pour interpréter les résultats de ces mesures, nous avons entrepris l'étude théorique des configurations mises en jeu dans les transitions analysées expérimentalement, $5p^55d$ et $5p^56p$ en particulier, entre lesquelles se produisent les transitions laser les plus intenses.

II. Étude paramétrique des énergies des niveaux.

— Tous les niveaux d'énergie excités du xénon se répartissent sur $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ seulement, à $70\,000 \text{ cm}^{-1}$ environ du fondamental, de sorte que toutes les configurations nécessairement voisines les unes des autres interagissent fortement entre elles. On peut espérer cependant qu'à la faveur d'approximations raisonnables des calculs effectués selon les méthodes de Racah [7], [8] permettront la détermination de paramètres effectifs rendant compte de façon cohérente de l'ensemble des données expérimentales.

Nous avons calculé les énergies des niveaux des configurations $5p^56p$ et $5p^55d$ en tenant compte, pour

chacune d'elles, de l'interaction avec la configuration la plus proche, soit respectivement $5p^57p$ et $5p^56s$. Les matrices des coefficients ont été construites, dans

TABLEAU I

VALEURS DES PARAMÈTRES
POUR LES CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$
AVEC $\alpha^2 = 0,0510_5$, $\beta^2 = 0,25$

ÉCART QUADRATIQUE MOYEN $\overline{\Delta E} = 22 \text{ cm}^{-1}$

PARAMÈTRES	VALEURS CALCULÉES (en cm^{-1})
—	—
A	81 849,0 \pm 10,7
F_2	168,4 \pm 2,8
G_0	633,9 \pm 6,4
G_2	34,3 \pm 4,1
ζ_{5p}	6 928,6 \pm 11,9
ζ_{6p}	353,7 ($= \alpha^2 \cdot \zeta_{5p}$)
S	10 073,1 \pm 15,8
F'_2	49,3 \pm 3,2
G'_0	158,5 ($= \beta^2 \cdot G_0$)
G'_2	8,6 ($= \beta^2 \cdot G_2$)
ζ'_{5p}	6 928,6 ($= \zeta_{5p}$)
ζ'_{7p}	88,4 ($= \alpha^2 \beta^2 \cdot \zeta_{5p}$)
R_0	Fixé à 0
R_2	80,5 \pm 2,3
R'_0	316,9 ($= \beta \cdot G_0$)
R'_2	17,1 ($= \beta \cdot G_2$)
ζ_{6p7p}	176,8 ($= \alpha^2 \beta \cdot \zeta_{5p}$)

TABLEAU II

CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$

NOM DU NIVEAU (*)	ÉNERGIE EXP. (en cm^{-1})	ÉNERGIE CALC. (en cm^{-1})	g EXP.	g CALC.	PURETÉ Jl (%)
$6p[1/2]1$	77 269,649	77 278,19	1,852	1,853	96
$6p[5/2]2$	78 120,303	78 122,05	1,106	1,115	92
$6p[5/2]3$	78 403,562	78 392,82	1,336	1,333	100
$6p[3/2]1$	78 956,538	78 958,35	1,022	1,024	97,2
$6p[3/2]2$	79 212,970	79 216,60	1,379	1,378	91,8
$6p[1/2]0$	80 119,474	80 113,94			98,6
$6p'[3/2]1$	88 379,647	88 341,22	0,790	0,797	65,2
$6p'[3/2]2$	89 162,880	89 158,23	1,195	1,202	89,7
$6p'[1/2]1$	89 279,233	89 294,40	1,552	1,558	78,8
$6p'[1/2]0$	89 860,538	89 868,28			83,5
$7p[1/2]1$	87 927,652	87 944,35	1,728	1,699	77,9
$7p[5/2]2$	88 352,201	88 369,78	1,123	1,124	87,4
$7p[5/2]3$	88 469,732	88 453,27	1,348	1,333	100
$7p[3/2]1$	88 745,081	88 773,19	0,903	0,916	68
$7p[3/2]2$	88 687,020	88 681,17	1,347	1,345	80,8
$7p[1/2]0$	88 842,781	88 823,31			83,4

(*) Notation Racah [9].

le cas des configurations $5p^56p$ et $5p^57p$, à partir des valeurs tabulées des éléments de matrice de l'interaction électrostatique et du couplage spin-orbite, en couplage Russell-Saunders. Pour les configurations $5p^56s$ et $5p^55d$, nous avons pu disposer d'une bibliothèque (sur bande magnétique) établie par G. Racah et coll., sur laquelle ces matrices étaient déjà constituées.

A. CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$. — Les paramètres que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau I. Dans le tableau II sont donnés les énergies et les facteurs de Landé (expérimentaux et calculés), ainsi que la pureté des niveaux calculée par rapport au couplage Jl pur.

Les paramètres sont classés en trois groupes successifs :

- Les paramètres de la configuration $5p^56p$, le paramètre A donnant la hauteur moyenne de la configuration;
- Les paramètres de la configuration $5p^57p$, le paramètre S donnant la hauteur moyenne relativement à celle de la configuration $5p^56p$;
- Les paramètres d'interaction $R_0(5p6p, 5p7p)$ et $R_2(5p6p, 5p7p)$ pour les intégrales directes, $R'_0(5p6p, 7p5p)$ et $R'_2(5p6p, 7p5p)$ pour les intégrales d'échange, ζ_{6p7p} pour l'interaction spin-orbite.

On compte au total 17 paramètres pour 16 niveaux expérimentaux connus. Pour réduire le nombre de paramètres, nous avons été amené à lier la valeur de

plusieurs d'entre eux, ainsi qu'il est indiqué dans le tableau I. Le nombre des paramètres « libres » se trouve alors réduit à 8.

Justifications : 1. Paramètre $R_0(5p6p, 5p7p)$. — Au second ordre de perturbation par rapport au champ central, l'effet de ce paramètre revient à déplacer l'ensemble des niveaux d'une configuration par rapport à l'ensemble des niveaux de l'autre. Cet effet peut être pris en compte par les paramètres A et S . Nous avons donc fixé R_0 à la valeur nulle.

2. Paramètre ζ_{5p} du couplage spin-orbite (dont la valeur est liée directement à l'intervalle d'énergie séparant les niveaux du doublet de l'ion $5p^5$). — Nous avons choisi d'égaliser $\zeta_{5p}(5p7p)$ à $\zeta_{5p}(5p6p)$ (hypothèse qui serait vérifiée si l'approximation du champ central était rigoureuse), car les 4 niveaux les plus élevés de la configuration $5p^57p$ construits sur le niveau $^2P_{1/2}$ ne sont pas connus, étant situés très probablement au-dessus du premier potentiel d'ionisation.

3. Paramètres d'échange et de couplage spin-orbite. — Nous avons admis les relations (voir justifications en appendice) :

$$\begin{aligned} \zeta_{6p} &= \alpha^2 \zeta_{5p} ; & G'_0 &= \beta^2 G_0 ; & R'_0 &= \beta G_0 \\ \zeta'_{7p} &= \alpha^2 \beta^2 \zeta_{5p} ; & G'_2 &= \beta^2 G_2 ; & R'_2 &= \beta G_2 \\ \zeta_{6p7p} &= \alpha^2 \beta \zeta_{5p} \end{aligned}$$

qui diminuent de 5 le nombre des paramètres. En outre, pour des raisons techniques de calcul, nous

avons fait jouer un rôle particulier aux paramètres α et β , qui ont été déterminés par une suite d'essais. Les valeurs retenues $\alpha^2 = 0,051$ et $\beta^2 = 0,25$ sont sensiblement celles qui minimisent l'erreur quadratique moyenne. Le programme utilisé est ainsi fait que la valeur de l'erreur quadratique moyenne est à multiplier par le facteur $(10/8)^{1/2}$, pour tenir compte de ce que les paramètres α et β sont en réalité des paramètres libres.

Le jeu de paramètres auquel on parvient à la suite de ces calculs interprète l'ensemble des niveaux d'énergie des configurations $5p^56p$ et $5p^57p$, répartis sur près de $13\,000\text{ cm}^{-1}$, avec un écart quadratique moyen de 22 cm^{-1} , soit $0,17\%$ de l'étendue du domaine des niveaux interprétés. L'écart quadratique moyen $\overline{\Delta E}$ est défini par :

$$\overline{\Delta E} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (E_{0i} - E_{ci})^2}{N - p} \right]^{1/2}$$

avec E_{0i} : énergie expérimentale du niveau i ,
 E_{ci} : énergie calculée du niveau i ,
 N : nombre de niveaux,
 p : nombre de paramètres libres.

Les valeurs calculées des facteurs de Landé concordent avec les valeurs observées à généralement mieux que 1% près. L'accord obtenu peut donc être considéré comme excellent.

On peut exprimer les vecteurs propres du calcul en couplage réel sur une base de vecteurs propres correspondant au couplage Jl pur. Le coefficient de pureté est alors défini comme le carré du coefficient du vecteur propre prépondérant dans le développement précédent. Le calcul montre que les coefficients de pureté sont de l'ordre de 80% , ou plus, pour la plupart des niveaux, exception faite pour les niveaux $6p'[3/2]1$ et $7p[3/2]1$ qui sont très mélangés. Condon et Shortley [10], après un traitement en couplage intermédiaire, ont proposé un jeu de paramètres, obtenu en échangeant les classifications respectives ci-dessus indiquées des deux niveaux, et qui interprétait l'ensemble des niveaux de la configuration $6p$ de façon meilleure. Le résultat de nos calculs montre en effet un accord satisfaisant entre les paramètres que nous avons obtenus et ceux proposés par Condon et Shortley, mais les coefficients de pureté Jl calculés n'imposent pas un échange des classifications des deux niveaux.

B. CONFIGURATIONS $5p^56s$ ET $5p^55d$. — Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau III pour les valeurs des paramètres et dans le tableau IV pour les niveaux. Les paramètres sont classés en trois groupes :

- a) Les paramètres de la configuration $5p^55d$;
- b) Les paramètres de la configuration $5p^56s$, S donnant la différence des hauteurs moyennes de $5p^56s$ et $5p^55d$;

TABLEAU III

VALEURS DES PARAMÈTRES
 POUR LES CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$
 ÉCART QUADRATIQUE MOYEN $\overline{\Delta E} = 72,9\text{ cm}^{-1}$

PARAMÈTRES	VALEURS CALCULÉES (en cm^{-1})
A	$83\,990,4 \pm 90$
F_2	$285,2 \pm 11,7$
G_1	$324,0 \pm 8,1$
G_3	$20,4 \pm 1,9$
ζ_{5p}	$6\,929,4 \pm 33$
ζ_{5d}	Fixé à 0
S	$-12\,637,6 \pm 134,5$
G'_1	$710,8 \pm 77,8$
ζ'_{5p}	$6\,780,7 \pm 96,4$
J	$-1\,200,8 \pm 51,7$
K	$666,2 \pm 370,3$
X_1	$15,9 \pm 10,3$

- c) Les paramètres d'interaction entre les deux configurations :

$$J = 1/5R^2(5p6s, 5p5d)$$

$$K = 1/3R^1(5p6s, 5d5p)$$

auxquels s'ajoute encore le paramètre X_1 dont la dépendance angulaire est en $L(L + 1)$ [11]. Ce paramètre permet de tenir compte d'une partie des effets des configurations lointaines.

Au total, 12 paramètres pour 16 niveaux expérimentaux. On peut chercher ici encore à réduire le nombre des paramètres. En l'absence de relations empiriques ou théoriques, nous avons d'abord laissé libres tous les paramètres dans notre calcul. On attend pour ζ_{5d} une valeur faible, et lorsque ce paramètre est laissé libre la valeur effectivement très faible obtenue n'est, de plus, pas significative. Nous avons donc supposé ce paramètre nul.

Le paramètre d'interaction K , que nous n'avons pu lier par aucune relation, est déterminé avec une précision très médiocre. Cela n'est pas surprenant si l'on considère que la configuration $5p^56s$ n'apporte que 4 niveaux expérimentaux, mais intéresse 5 paramètres indépendants (S, ζ_{5p}, G_1, J, K).

Par ailleurs, tous les niveaux des deux configurations interviennent explicitement dans le calcul, il n'est donc pas possible cette fois d'égaliser *a priori* la valeur de $\zeta_{5p}(5p5d)$ à celle de $\zeta_{5p}(5p6s)$. Le fait de ne pas égaliser à $\zeta_{5p}(5p6s)$ le paramètre $\zeta_{5p}(5p5d)$, paramètre qui joue le rôle essentiel dans la séparation des niveaux de $5p^55d$ et $5p^55d'$, permet de tenir compte lui aussi d'une partie des effets des configurations lointaines. D'ailleurs, le calcul donne en effet :

$$\zeta_{5p}(5p6s) < \zeta_{5p}(5p5d)$$

TABLEAU IV

CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$

NOM DU NIVEAU (*)	ÉNERGIE EXP. (en cm^{-1})	ÉNERGIE CALC. (en cm^{-1})	g EXP.	g CALC.	PURETÉ Jl (%)
6s[3/2]1	68 045,663	68 049,22	1,204	1,208	98,4
6s[3/2]2	67 068,047	67 064,25	1,500	1,500	98,7
6s'[1/2]0	76 197,292	76 201,07			65,9
6s'[1/2]1	77 185,560	77 182,9	1,321	1,312	72,0
5d[1/2]0	79 771,798	79 782,99			65,9
5d[1/2]1	79 987,16	79 970,94	1,395	1,396	52,7
5d[7/2]4	80 197,16	80 145,73	1,254	1,250	100
5d[7/2]3	80 970,93	80 950,34	1,070	1,078	86,3
5d[3/2]2	80 323,28	80 356,37	1,376	1,371	95,9
5d[3/2]1	83 890,47	83 960,39		0,763	73,8
5d[5/2]2	81 926,04	81 952,41	0,929	0,938	98,8
5d[5/2]3	82 430,72	82 380,81		1,216	86,7
5d'[3/2]2	91 447,99	91 403,68	1,274	1,230	96,6
5d'[3/2]1	93 618,75	93 545,58		0,821	96,8
5d'[5/2]2	91 153,16	91 205,17		0,795	98,7
5d'[5/2]3	91 747,07	91 809,26	1,126	1,123	99,0

(*) Notation Racah [9].

ce qui s'explique bien par l'effet d'écran normalement plus important pour l'électron 6s, plus proche du noyau que l'électron 5d.

On donne dans le tableau III le jeu de paramètres obtenu. Ce jeu interprète les niveaux d'énergie répartis sur $26\,500\text{ cm}^{-1}$ environ, avec un écart quadratique moyen de 73 cm^{-1} , soit $0,27\%$ de l'étendue du domaine des niveaux interprétés.

De même que pour les configurations paires, nous avons évalué la pureté du couplage Jl pour chacun des niveaux. Le coefficient de pureté est de l'ordre de 85% pour tous les niveaux à l'exception de 5 d'entre eux.

III. Calculs de structures hyperfines. — L'isotope de nombre de masse 129 du xénon possède un spin nucléaire $I = 1/2$ et pas de moment quadrupolaire. Seule intervient dans ce cas la structure hyperfine magnétique dont l'opérateur hamiltonien classique est :

$$H = 2\beta\beta_N\mu_N \frac{1}{I} \sum_i \mathbf{l} \left[\frac{\mathbf{N}_i}{r_i^3} + \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_i) \mathbf{s}_i \right]$$

où β : magnéton de Bohr,
 β_N : magnéton nucléaire,
 μ_N : moment magnétique nucléaire exprimé en magnétions nucléaires,

avec pour l'électron i :

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{l}_i - \sqrt{10} \cdot (s^{(1)} \cdot C^{(2)})_i^{(1)}.$$

Le calcul des constantes de structure hyperfine magnétique des niveaux peut s'effectuer en principe au moyen d'un paramètre par orbitale et d'un paramètre supplémentaire dû à l'interaction entre les deux configurations. Au total, 4 paramètres pour $5p^5(6p + 7p)$, soit : a_{5p} , a_{6p} , a_{7p} , a_{6p7p} ; et 4 paramètres pour $5p^5(6s + 5d)$, soit : a_{5p} , a_{6s} , a_{5d} et a_{6s5d} . Le calcul consiste à déterminer les coefficients de ces paramètres pour chaque niveau, d'abord en couplage Russell-Saunders, puis, après diagonalisation, dans le couplage réel précédemment calculé. On a alors un système de p équations linéaires à 4 inconnues (les 4 paramètres de structure hyperfine) dont les seconds membres sont les constantes de structure hyperfine de p niveaux, obtenues expérimentalement. La résolution de ce système par une méthode de moindres carrés donne les valeurs des paramètres de structure hyperfine.

Nous pouvons remarquer que la proportionnalité des paramètres de structure hyperfine en $\langle 1/r^3 \rangle_{nl}$ indique que pour différentes orbitales les mêmes paramètres de structure hyperfine seront entre eux approximativement comme les ζ_{nl} correspondants. Nous poserons donc dans le cas des configurations $5p^5(6p + 7p)$:

$$\frac{a_{6p}}{a_{5p}} = \alpha^2; \quad \frac{a_{7p}}{a_{5p}} = \alpha^2\beta^2; \quad \frac{a_{6p7p}}{a_{5p}} = \alpha^2\beta.$$

Les résultats de ce calcul, effectué sur les constantes de structure hyperfine mesurées de 8 niveaux de $5p^56p$,

ne sont pas donnés ici, mais nous ont montré un très mauvais accord théorie-expérience. Cet accord devient par contre excellent si l'on traite séparément les 5 niveaux mesurés construits sur $5p^5 \ ^2P_{3/2}$ et les 3 autres construits sur $5p^5 \ ^2P_{1/2}$. Mais alors les deux valeurs ainsi obtenues pour a_{5p} diffèrent d'environ 50 %.

Pour expliquer ce fait, on peut penser, à la suite des travaux de Judd [12], qu'il est nécessaire de faire intervenir successivement des corrections dues aux effets relativistes et aux interactions avec les configurations lointaines.

L'hamiltonien effectif de structure hyperfine magnétique à utiliser, si l'on veut n'employer que des états non relativistes classiques, est alors donné par [12] :

$$H = \mathbf{0} \cdot \mathbf{I} = (\mathbf{0}_1 + \mathbf{0}_2) \cdot \mathbf{I}$$

où :

$$\mathbf{0}_1 = a_{5p} \mathbf{s} + b_{5p} \mathbf{l} - c_{5p} \sqrt{10} (s^{(1)} \cdot C^{(2)})^{(1)}$$

pour le « trou $5p$ »

(pour la structure hyperfine magnétique, trous et électrons conduisent à des résultats identiques), et :

$$\mathbf{0}_2 = a_{nl} \mathbf{s} + b_{nl} \mathbf{l} - c_{nl} \sqrt{10} (s^{(1)} \cdot C^{(2)})^{(1)}$$

pour l'électron nl .

On a cette fois trois paramètres de structure hyperfine par orbitale, auxquels s'ajoutent trois paramètres dus à l'interaction entre les configurations, soit au total 12 paramètres. On impose alors, comme plus haut, les relations :

$$\frac{a_{6p}}{a_{5p}} = \frac{b_{6p}}{b_{5p}} = \frac{c_{6p}}{c_{5p}} = \alpha^2$$

$$\frac{a_{7p}}{a_{5p}} = \frac{b_{7p}}{b_{5p}} = \frac{c_{7p}}{c_{5p}} = \alpha^2 \beta^2$$

$$\frac{a_{6p7p}}{a_{5p}} = \frac{b_{6p7p}}{b_{5p}} = \frac{c_{6p7p}}{c_{5p}} = \alpha^2 \beta$$

pour les configurations $5p^5(6p + 7p)$. Le nombre des paramètres libres est alors réduit à 3 : a_{5p} , b_{5p} , c_{5p} .

TABLEAU V

VALEURS CALCULÉES DES PARAMÈTRES DE STRUCTURE HYPERFINE DES CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$, EXPRIMÉES EN mK

$b_{5p} = -119 \pm 0,6$	$c_{5p} = -183,6 \pm 1,2$	$a_{5p} : \text{fixé à } 0$
$b_{6p} = -6,08 (= \alpha^2 b_{5p})$	$c_{6p} = -9,4 (= \alpha^2 c_{5p})$	$a_{6p} : \text{fixé à } 0$
$b_{7p} = -1,5 (= \alpha^2 \beta^2 b_{5p})$	$c_{7p} = -2,35 (= \alpha^2 \beta^2 c_{5p})$	$a_{7p} : \text{fixé à } 0$
$b_{6p7p} = -3,03 (= \alpha^2 \beta b_{5p})$	$c_{6p7p} = -4,7 (= \alpha^2 \beta c_{5p})$	$a_{6p7p} : \text{fixé à } 0$

TABLEAU VI

CONSTANTES DE STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX DES CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$

NOM DU NIVEAU	VALEURS MESURÉES DE A (mK)		VALEURS CALCULÉES DE A (mK)
	L'AUTEUR	AUTRES	
$6p[1/2]1$	— 46,6	— 46	— 46,4
$6p[5/2]2$	— 45,1	— 44,8	— 46,1
$6p[5/2]3$		— 28,97	— 28,9
$6p[3/2]1$	— 44	— 42,67	— 43,9
$6p[3/2]2$	— 30	— 29,32	— 29,6
$6p[1/2]0$			
$6p'[3/2]1$		— 149,1	— 150,4
$6p'[3/2]2$		— 96,64	— 95,9
$6p'[1/2]1$		+ 66	+ 65,7
$6p'[1/2]0$			
$7p[1/2]1$		— 51	— 39,7
$7p[5/2]2$		— 42	— 42,7
$7p[5/2]3$		— 22	— 27,4
$7p[3/2]1$		— 89	— 87,9
$7p[3/2]2$		— 30	— 32,8
$7p[1/2]0$			

Dans le cas des configurations $5p^5(6s + 5d)$, la valeur de ζ_{5d} ayant été fixée à 0, il semble raisonnable de négliger aussi les paramètres de structure hyperfine de l'orbitale $5d$ dont la contribution est très faible devant celle des orbitales $5p$ et $6s$, ainsi que le paramètre c_{6s5d} de l'interaction entre les configurations (a_{6s5d} et b_{6s5d} sont évidemment nuls). Le nombre des paramètres libres pour ces deux configurations se trouve dans ce cas réduit à 4 : a_{5p} , b_{5p} , c_{5p} et a_{6s} .

a) CONFIGURATIONS $5p^5(6p + 7p)$. — Les valeurs calculées des paramètres de structure hyperfine sont données dans le tableau V. Les valeurs des constantes de structure hyperfine des niveaux sont données dans le tableau VI. Aucune valeur n'est donnée pour a_{5p} , car la valeur obtenue n'est pas significative (écart type largement plus grand que $|a_{5p}|$). Sur les valeurs expérimentales des niveaux $7p$ données par G. Jones [1], nous n'avons retenu que celle du niveau $7p[3/2]1$ avec lequel nous avons une transition laser intense ($4,15 \mu$), les autres ne paraissent plus avoir maintenant la précision suffisante. Les résultats du calcul sur les niveaux présentent cette fois une grande cohérence d'ensemble : l'écart quadratique moyen sur l'ensemble des constantes de structure hyperfine calculées est de 0,7 mK.

b) CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$. — Les résultats sont présentés dans le tableau VII pour les paramètres de structure hyperfine (ici encore nous n'avons pas obtenu une valeur de a_{5p} significative).

TABLEAU VII

VALEURS CALCULÉES DES PARAMÈTRES
DE STRUCTURE HYPERFINE
DES CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$ EXPRIMÉES EN mK
ÉCART QUADRATIQUE MOYEN = 3,3 mK

$$b_{5p} = -117,7 \pm 2,7$$

$$c_{5p} = -166,0 \pm 6$$

$$a_{6s} = -155,2 \pm 8$$

Les valeurs ainsi calculées des constantes de structure hyperfine des niveaux sont données dans la dernière colonne du tableau VIII.

Les résultats sur les niveaux présentent une cohérence d'ensemble satisfaisante, mais toutefois moins bonne que dans le cas des configurations paires (écart quadratique moyen égal à 3,3 mK).

IV. Discussion des résultats. — 1. Paramètre a_{6s} . — La valeur obtenue $a_{6s} = -155,2 \pm 8$ mK est très voisine de celle qu'on peut calculer empiriquement au moyen de la formule de Fermi-Segrè-Goudsmit [14], en prenant $\mu_N = -0,777$ [3], ce qui donne :

$$a_{6s} = -148,1 \text{ mK.}$$

Les valeurs obtenues précédemment par d'autres auteurs sont :

$$a_{6s} = -149,7 \pm 7,5 \text{ mK [4]}$$

$$a_{6s} = -156,0 \text{ mK [3].}$$

TABLEAU VIII

CONSTANTES DE STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX DES CONFIGURATIONS $5p^5(6s + 5d)$

NOM DU NIVEAU	VALEURS MESURÉES DE A (mK)		VALEURS CALCULÉES DE A (mK)
	L'AUTEUR	AUTRES	
6s[3/2]1	—	32,1	— 32,5
6s[3/2]2	—	79,54	— 79,8
6s'[1/2]0	—	—	—
6s'[1/2]1	—	193,1	— 194,3
5d[1/2]0	—	—	—
5d[1/2]1	— 80,7	—	— 75,7
5d[7/2]4	— 19,4	—	— 21,1
5d[7/2]3	— 29,0	—	— 28,5
5d[3/2]2	0	—	— 4,9
5d[3/2]1	—	—	—
5d[5/2]2	— 27,6	— 29,7	— 26,5
5d[5/2]3	— 15,8	—	— 16,9
5d'[3/2]2	—	—	—
5d'[3/2]1	—	—	—
5d'[5/2]2	— 88,7	—	— 86,2
5d'[5/2]3	— 57,2	—	— 62,3

2. En utilisant les expressions développées par Judd [13] et à l'aide des tables de Kopfermann [14] (pour $Z = 54 - 4 = 50$), on obtient les rapports :

$$a_{5p}/b_{5p} = -0,04 \quad \text{et} \quad c_{5p}/b_{5p} = 1,22.$$

Le premier montre que la contribution a_{5p} à la structure hyperfine des électrons p pour l'opérateur \mathbf{s} peut être raisonnablement négligée devant celle des autres opérateurs. Il explique que nous n'ayons pas obtenu de valeur significative pour ce paramètre.

Pour le rapport c_{5p}/b_{5p} , on obtient deux valeurs expérimentales :

$$\begin{aligned} 1,54 & \text{ pour } 5p^5(6p + 7p) \\ 1,41 & \text{ pour } 5p^5(6s + 5d). \end{aligned}$$

Ces deux valeurs sont plus élevées que 1,22; de nouvelles corrections seraient donc nécessaires.

Or, d'après Judd [12] :

$$c/b = \langle r_s^{-3} \rangle / \langle r_l^{-3} \rangle = \frac{1 + \xi_s}{1 + \xi_l} \cdot \frac{1 + \eta_s}{1 + \eta_l} \cdot \frac{1 + \lambda_s}{1 + \lambda_l}$$

avec : $\frac{1 + \lambda_s}{1 + \lambda_l} = 1,22$ correction relativiste;

η : paramètre qui rend compte des excitations d'électrons du cœur du type $p \rightarrow p'$. Le cas de p^5 étant très favorable puisque le calcul donne, quel que soit le terme :

$$\frac{1 + \eta_s}{1 + \eta_l} = \frac{1 + 22x}{1 + 10x} > 1 \quad (x \geq 0)$$

ξ : paramètre qui rend compte des excitations d'électrons du cœur du type $s \rightarrow d$. Ici $\xi_l = 0$ et si comme dans le cas du fluor ou de l'oxygène on a $\xi_s > 0$, on explique alors bien le fait que $c/b > 1,22$.

Nous n'avons malheureusement aucun moyen d'évaluer même grossièrement les paramètres x et ξ_s .

3. Il est facile, à partir de nos paramètres, de trouver les valeurs des constantes de structure hyperfine des niveaux ${}^2P_{3/2}$ et ${}^2P_{1/2}$ de l'ion; on a :

$$\begin{aligned} A({}^2P_{3/2}) &= 2/3b_{5p} - 2/15c_{5p} \\ &= -54,9 \text{ mK pour } 5p^5(6p + 7p) \\ &= -56,3 \text{ mK pour } 5p^5(6s + 5d). \end{aligned}$$

Les valeurs données par d'autres auteurs sont :

$$\begin{aligned} A({}^2P_{3/2}) &= -56,0 \text{ mK} \pm 2,8 \text{ [4]} \\ A({}^2P_{3/2}) &= -53,8 \text{ mK [3]}. \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} A({}^2P_{1/2}) &= 4/3b_{5p} + 4/3c_{5p} \\ &= -402,7 \text{ mK pour } 5p^5(6p + 7p) \\ &= -378,3 \text{ mK pour } 5p^5(6s + 5d). \end{aligned}$$

Une valeur donnée précédemment est [3] :

$$A({}^2P_{1/2}) = -334,8 \text{ mK}.$$

Ces valeurs montrent qu'apparemment les interactions de configurations, non envisagées explicitement dans les références [3] et [4], affectent nettement plus la valeur de c_{5p} que celle de b_{5p} . Les interactions du type $s \rightarrow d$ (effets nuls sur b_{5p}) semblent donc nettement plus importants que ceux des interactions du type $p \rightarrow p'$ (effet sur c_{5p} approximativement double de celui sur b_{5p}).

En dernier lieu, il nous faut noter la différence entre les valeurs de c_{5p} obtenues pour $5p^5(6p + 7p)$ et $5p^5(6s + 5d)$. Les interactions de configurations que nous venons de considérer, intéressant le cœur $1s^2 \dots 5p^5$, ne permettent pas d'expliquer cette différence.

APPENDICE

On s'intéresse aux intégrales de Slater du type $(np, n'p)$ semblables à celles étudiées dans le Xe I.

1. On définit « l'amplitude » A_0 des fonctions radiales par :

$$A_0 = \left[\frac{P(nl, r)}{r^{l+1}} \right]_{r \rightarrow 0}$$

où $\frac{P(nl, r)}{r}$: fonctions radiales de l'électron nl .

2. Les grandeurs à comparer sont :

- $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$;
- ζ_{nl} ;
- Les intégrales de Slater.

Une propriété bien connue selon laquelle les fonctions radiales des électrons nl et $(n+1)l$ sont approximativement affines près du noyau, sur leurs $(n-l-1)$ premières « bosses », permet d'espérer des relations remarquables entre ces grandeurs et A_0 .

Les valeurs présentées ci-dessous sont extraites des résultats de calculs sur Ba I $6s6p$ [15] effectués par la méthode de Hartree-Fock.

3. Pour $\langle 1/r^3 \rangle$, les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous (les valeurs sont données en unités atomiques).

	<u>2p</u>	<u>3p</u>	<u>4p</u>	<u>5p</u>	<u>6p</u>
$\langle 1/r^3 \rangle$	5 820	1 130	228	29,2	1,73
$10^4 \cdot \frac{\langle 1/r^3 \rangle}{A_0^2}$	3,40	2,97	2,89	2,89	2,89

La valeur moyenne $\langle 1/r^3 \rangle$ est remarquablement proportionnelle au carré de l'amplitude A_0^2 dès $n = 3$. Ce résultat n'est pas surprenant, car le domaine des valeurs de r qui détermine $\langle 1/r^3 \rangle$ est celui des petites valeurs de r , c'est-à-dire la région dans laquelle les fonctions radiales sont affines.

Ce résultat peut être étendu aux grandeurs proportionnelles à $1/r^3$, soit par exemple aux paramètres de structure hyperfine, ainsi qu'à ceux du couplage spin-orbite. On a en effet pour les ζ_{nl} la relation [13] :

$$\zeta_{nl} = \frac{Z_{\text{eff.}} H \hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \langle 1/r^3 \rangle_{nl}.$$

4. Pour l'intégrale d'échange $G^k(np, n'p)$ qui est une intégrale de recouvrement, définie par :

$$G^k(nl, n'l) = \int R_{nl}(1) R_{n'l}(2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n'l}(1) R_{nl}(2) dr_1 dr_2$$

où intervient seulement le produit $\mathcal{R}(1)\mathcal{R}(2)$ ($\mathcal{R} \equiv R_{nl}(1) \cdot R_{n'l}(1)$), on peut penser que des lois aussi simples vont être valables.

Les tableaux ci-dessous présentent en effet les quantités $G^k(np, n'p)/A_0^2(np) A_0^2(n'p)$ et montrent qu'elles sont approximativement constantes, pour np fixé bien plus interne que $n'p$.

Dans chaque case :

— Les valeurs au-dessus de la diagonale sont celles de $G^0(np, n'p)$ exprimées en unités atomiques.

— Les valeurs au-dessous de la diagonale sont celles de $10^{14} \cdot G^0(np, n'p)/A_0^2(np) A_0^2(n'p)$ en u.a.

— Les valeurs remarquables sont soulignées et reliées entre elles.

5. Pour l'intégrale directe, définie par :

$$F^k(np, n'p) = \int R_{np}(1) R_{n'p}(2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{np}(1) R_{n'p}(2) dr_1 dr_2$$

ce n'est pas une intégrale de recouvrement; on ne peut donc pas espérer voir apparaître, dans ce cas, une loi analogue à celle trouvée pour les G^k , ce que montre en effet le tableau suivant, construit de façon identique à ceux des intégrales d'échange.

6. En conclusion, nous avons donc, pour les configurations paires $5p^56p$ et $5p^57p$ du Xe I, posé les rapports :

$$\frac{\zeta_{6p}}{\zeta_{5p}} = \frac{\langle 1/r^3 \rangle_{6p}}{\langle 1/r^3 \rangle_{5p}} = \frac{a_{6p}}{a_{5p}} = \frac{b_{6p}}{b_{5p}} = \frac{c_{6p}}{c_{5p}} = \alpha^2$$

$$\frac{\zeta_{7p}}{\zeta_{5p}} = \frac{\langle 1/r^3 \rangle_{7p}}{\langle 1/r^3 \rangle_{5p}} = \frac{a_{7p}}{a_{5p}} = \frac{b_{7p}}{b_{5p}} = \frac{c_{7p}}{c_{5p}} = \alpha^2 \cdot \beta^2$$

$$\frac{G_0(5p7p)}{G_0(5p6p)} = \frac{G_2(5p7p)}{G_2(5p6p)} = \beta^2$$

$$\frac{R_0(5p6p, 7p5p)}{G_0(5p6p)} = \frac{R_2(5p6p, 7p5p)}{G_2(5p6p)} = \beta$$

$$\frac{\zeta_{6p7p}}{\zeta_{5p}} = \alpha^2 \beta$$

$G^0(np, n'p)$

	2p	3p	4p	5p
2p	9,20 3,15			
3p	0,372 0,572	3,05 21,1		
4p	0,0639 0,475	0,107 3,57	1,24 200	
5p	0,00795 0,460	0,0118 3,07	0,0271 34,1	0,465 4 560
6p	0,000468 0,457	0,000688 3,02	0,00147 31,2	0,00544 899

$$G^2(np, n'p)$$

	2p	3p	4p	5p
2p	4,39 1,50			
3p	0,406 0,625	1,54 10,7		
4p	0,0742 0,551	0,129 4,31	0,653 105	
5p	0,00932 0,540	0,0150 3,91	0,0355 44,6	0,253 2 480
6p	0,00055 0,537	0,000875 3,84	0,00198 42	0,00735 1 220

$$F^0(np, n'p)$$

	2p	3p	4p	5p
2p	9,20 3,15			
3p	4,06 6,25	3,05 21,1		
4p	1,75 13	1,57 52,4	1,24 200	
5p	0,647 37,5	0,624 162	0,587 738	0,465 4 560
6p	0,192 188	0,191 839	0,189 4 010	0,182 30 100

avec : $\alpha = \frac{A_0(6p)}{A_0(5p)}$ et $\beta = \frac{A_0(7p)}{A_0(6p)}$.

Remerciements. — Cette étude n'aurait pu être menée à bien sans le concours inlassable de MM. J. Bau-

che et Y. Bordarier, je les prie d'accepter ici de bien sincères remerciements. J'exprime ma profonde gratitude à M. le Professeur Brochard qui n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail ses conseils éclairés et bienveillants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JONES (E. G.), *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **144**, 587 ;
Proc. Phys. Soc., 1934, **46**, 634.
- [2] KOPFERMANN (H.) et RINDAL (E.), *Z. Physik*, 1934, **87**, 460.
- [3] BOHR (A.), KOCH (J.) et RASMUSSEN (E.), *Arkiv för Fys.*, 1952, B **4**, 29.
- [4] FAUST (W. L.) et MCDERMOTT (M. N.), *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 1.
- [5] SCHLOSSBERG (H. R.) et JAVAN (A.), *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, 25.
- [6] LIBERMAN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1968, **266**, 236-9.
- [7] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 438.
- [8] JUDD (B. R.), *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1962.
- [9] MOORE (Ch. E.), *Atomic Energy Levels* NBS, 1952.
- [10] CONDON (E. U.) et SHORTLEY (G. H.), *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1959.
- [11] FENEUILLE (S.), Thèse, Paris, 1967.
- [12] JUDD (B. R.), Colloque C.N.R.S., La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules, Paris, 1966.
- [13] BORDARIER (Y.), JUDD (B. R.) et KLAPISCH (M.), *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **289**, 81.
- [14] KOPFERMANN (H.), *Nuclear Moments*, Academic Press, 1958.
- [15] KLAPISCH (M.), Communication personnelle.