

N° d'ordre : 35/2008-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE D'ENSEIGNEMENT ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMÉDIENNE
FACULTÉ DE PHYSIQUE



MÉMOIRE

présenté pour obtenir le diplôme de magister

EN PHYSIQUE

Spécialité : Electronique Quantique

par

HADERBACHE Toufik

Sujet :

ETUDE DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DES TRANSITIONS
 $(1s2s) ^3S \rightarrow (1s2p) ^3P$ et $(1s2s) ^3S \rightarrow (1s3p) ^3P$ DE LA PAIRE $^6\text{He} - ^4\text{He}$

soutenue publiquement le 30/06/2008 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------------------|---|---------------------------|
| M^r. TALEB A. | Professeur (U.S.T.H.B) | <i>Président</i> |
| M^r. INAL M. | Professeur (U. Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen) | <i>Examineur</i> |
| M^r. TRIBECHE M. | Maitre de Conférences (U.S.T.H.B) | <i>Examineur</i> |
| M^r. CHAFA A. | Maitre de Conférences (U.S.T.H.B) | <i>Examineur</i> |
| M^r. NEMOUCHI M. | Maitre de Conférences (U.S.T.H.B) | <i>Directeur de thèse</i> |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 2 |
| 1 Méthode de calcul des fonctions d'onde | 6 |
| 1.1 Introduction | 6 |
| 1.2 Approximation de champ central | 7 |
| 1.3 Au delà de l'approximation du champ central : les fonctions d'état de configuration | 9 |
| 1.4 L'approximation Hartree-Fock | 10 |
| 1.4.1 La méthode variationnelle | 10 |
| 1.4.2 Les équations Hartree-Fock | 11 |
| 1.5 Approche multiconfigurationnelle | 16 |
| 1.5.1 La corrélation électronique | 16 |
| 1.5.2 La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) | 19 |
| 2 Calculs MCHF des fonctions d'onde des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$ de l'atome d'hélium | 24 |
| 2.1 Application de l'approximation Hartree-Fock aux calculs des fonctions d'onde associées aux états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$ | 24 |
| 2.1.1 Équations Hartree-Fock | 24 |
| 2.1.2 Résolution des équations Hartree-Fock | 26 |
| 2.2 Méthode MCHF | 30 |
| 2.2.1 Sélection de l'espace des configurations | 30 |
| 2.2.2 Équation MCHF | 34 |
| 2.3 Programmes de calcul des fonctions d'onde | 37 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Théorie des déplacements isotopiques | 38 |
| 3.1 | Déplacement isotopique de masse | 39 |
| 3.1.1 | Déplacement normal de masse | 41 |
| 3.1.2 | Déplacement de masse spécifique | 42 |
| 3.1.3 | Calcul du déplacement de masse spécifique | 44 |
| 3.2 | Déplacement isotopique de transition | 47 |
| 4 | Résultats et discussion | 50 |
| 4.1 | Fonctions d'onde et énergies des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$. . | 50 |
| 4.1.1 | Approche MCHF avec un espace actif complet | 50 |
| 4.1.2 | Calcul MCHF avec les formes réduites | 60 |
| 4.2 | Paramètres de masse spécifiques des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$. . | 60 |
| 4.3 | Déplacements isotopiques des transitions $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$ et $(1s2s)^3S \rightarrow$ $(1s3p)^3P$ de la paire ${}^6\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ | 63 |
| | Conclusion | 67 |

Remerciements

J'exprime tout d'abord ma reconnaissance à Monsieur NEMOUCHI Messaoud, Maître de Conférences, qui m'a fait connaître et aimer la physique atomique durant l'encadrement de ma thèse de magister. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir encouragé et aidé dans le domaine de cette discipline. Je le remercie enfin pour son soutien, ses conseils et ses encouragements durant ces deux années de thèse.

Je remercie également les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail : Le Professeur TALEB Abdelouahab qui a présidé le jury, Professeur INAL Mokhtar qui a accepté de faire le déplacement à Alger pour participer au jury, ainsi que Monsieur CHAFA Azzedine, Maître de Conférences et Monsieur TRIBECHÉ Mouloud Maître de Conférences.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire d'électronique quantique pour la gentillesse qu'ils ont toujours témoignée à mon égard, et aussi pour m'avoir encouragé à mener ce travail à son terme.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille pour leurs aides financières et morales qu'ils m'ont attribuées. Je remercie aussi ma fiancée pour m'avoir soutenu moralement et financièrement même de loin. Je les remercie de leur patience et je leur exprime toute ma reconnaissance, sans oublier mon cher père à que je dédie ce travail à sa mémoire.

J'adresse mes remerciements à tous les amis de l'université de USTHB et de la cité universitaire (CUB III) et particulièrement les amis qui résident dans les chambre (L48 et I18).

Enfin, à tous ceux que je n'ai pas pu citer et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, j'adresse mes plus vifs remerciements.

Introduction

Les déplacements isotopiques sont d'un intérêt particulier car ils constituent un trait d'union entre les propriétés électroniques et nucléaires d'un atome. En effet, le déplacement isotopique d'une transition est la contribution d'un déplacement isotopique de masse et d'un déplacement isotopique de volume [1]. Le premier provient de la différence entre les masses des deux isotopes, alors que le deuxième a pour origine une différence dans la distribution de leur charge nucléaire. Par conséquent, les liens des déplacements isotopiques avec les propriétés nucléaires sont la masse nucléaire et le rayon de la charge nucléaire.

Le déplacement isotopique de masse est lui même la contribution de deux effets. Le premier est obtenu lorsqu'on remplace la masse de électron par la masse réduite du système ; il s'appelle déplacement normal de masse (Normal Mass Shift). Le deuxième effet s'appelle déplacement spécifique de masse (Specific Mass Shift). Il est dû au mouvement corrélé des différentes paires d'électrons sous l'effet du mouvement du noyau et il est représenté par le terme $\frac{1}{M} \sum_{i < j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j)$, où M est la masse nucléaire. Sur le plan théorique, ce dernier terme est très sensible aux effets de la corrélation électronique. Son calcul, généralement très difficile, constitue en revanche un très bon test de fiabilité pour les modèles théoriques destinés aux calculs de fonctions d'onde électroniques.

La motivation principale de ce travail est une expérience de spectroscopie laser réalisée en 2004 [2], qui a permis d'extraire le rayon de la charge nucléaire de l'isotope ${}^6\text{He}$ à partir du déplacement isotopique de la transition $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s3p) {}^3P_2$ de la paire ${}^6\text{He}$ - ${}^4\text{He}$. Il est en effet intéressant de calculer un tel déplacement afin de bien comprendre les effets de corrélation dans l'atome d'hélium.

L'atome d'hélium est un système à trois corps dont les études théoriques ont commencé

depuis l'apparition de la mécanique quantique [3]. Il a beaucoup servi au développement des méthodes d'approximation. Aujourd'hui, parmi ces méthodes, la méthode variationnelle utilisant les fonctions d'Hylleraas comme fonctions de base, obtient des résultats considérés comme exacts pour l'état fondamental et beaucoup d'autres états excités [4, 5, 6, 7].

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode non-relativiste multiconfigurationnelle Hartree-Fock [8] pour calculer les fonctions d'onde électroniques associées aux états des transitions étudiées, ainsi que leurs énergies. Les fonctions d'onde corrélées sont obtenues par la méthode de l'espace actif en incluant toutes les simples et doubles excitations possibles. Le calcul des énergies des états est indispensable, afin d'évaluer le déplacement normal de masse. Nous avons utilisé une stratégie de calcul qui consiste à introduire progressivement les effets de la corrélation. L'importance de ces effets est alors estimée grâce au degré de convergence des énergies calculées. Nous avons utilisé la même stratégie pour calculer les paramètres spécifiques de masse des états. A partir de ces derniers et des énergies nous avons déduit les déplacements isotopiques des transitions étudiées.

Le plan de la thèse se présente comme suit :

Dans le premier chapitre nous décrivons les méthodes de calcul des fonctions d'onde, basées sur l'approximation Hartree-Fock et l'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock.

L'application de ces méthodes aux états de l'hélium que nous avons étudiés fait l'objet du deuxième chapitre. Nous décrivons également le modèle de corrélation, basé sur la méthode de l'espace actif, qui nous a permis de construire les fonctions d'onde.

Les bases théoriques des déplacements isotopiques sont présentées dans le troisième chapitre, alors que le dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions.

Chapitre 1

Méthode de calcul des fonctions d'onde

1.1 Introduction

Le calcul d'une propriété atomique P revient souvent à un calcul d'éléments de matrice de type :

$$P = \langle \Psi | \mathbf{O} | \Psi' \rangle$$

où Ψ et Ψ' sont les fonctions d'onde associées aux états quantiques de l'atome et \mathbf{O} est l'opérateur qui représentant la propriété. La précision du calcul dépend donc de la qualité des fonctions d'onde Ψ et Ψ' qui sont solutions de l'équation de Schrödinger. Cependant la complexité de l'hamiltonien des atomes polyélectroniques ne permet pas de résoudre exactement l'équation de Schrödinger. Des méthodes d'approximations sont alors nécessaires pour approcher au mieux les fonctions d'onde exactes des atomes polyélectroniques. Parmi ces méthodes nous pouvons citer des approches non relativistes, comme l'approximation multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) [9, 8] et la méthode perturbative 'Many Body Perturbation Theory' (MBPT) [10]. Pour les systèmes où les effets relativistes sont dominants, la méthode variationnelle Multiconfigurationnelle Dirac-Fock (MCDF) est la mieux adaptée [11].

Dans ce chapitre nous allons décrire la méthode MCHF que nous avons utilisée pour calculer les fonctions d'onde associées aux états $(1s2s) {}^3S$, $(1s2p) {}^3P$ et $(1s3p) {}^3P$ de l'atome d'hélium. Auparavant nous présentons (paragraphe 1.2) l'approximation du champ central qui est le point de départ de toutes les méthodes de résolution de l'équation de

Schrödinger relative aux atomes polyélectroniques. Dans le paragraphe (1.4) nous donnons les éléments de base de l'approximation Hartree-Fock qui permettent de comprendre le calcul des fonctions d'onde dans une approche monoconfigurationnelle. Dans le dernier paragraphe nous introduisons l'approximation MCHF.

L'approche non-relativiste de la méthode que nous utilisons est justifiée par le fait que les effets relativistes dans l'hélium sont faibles.

1.2 Approximation de champ central

L'hamiltonien non-relativiste d'un atome à N électrons, possédant un noyau de charge ponctuelle Ze et de masse infinie, s'écrit en unités atomiques :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

où r_i désigne la distance entre l'électron i et le noyau alors que r_{ij} est la distance entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron ($|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$).

Dans cette expression, les trois sommes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, leur énergie potentielle due à l'attraction du noyau et l'énergie de répulsion entre les paires d'électrons.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger tenant compte de l'hamiltonien (1.1) est impossible en raison de la présence du dernier terme, représenté par une somme d'opérateurs à deux corps.

Dans une première approximation, appelée modèle des électrons indépendants, on suppose que chaque électron i se meut dans un potentiel $V(\mathbf{r}_i)$, créée par les $(N - 1)$ autres électrons. Ce potentiel est ensuite supposé à symétrie sphérique de sorte que $V(\mathbf{r}_i) = V(r_i)$. Il s'agit alors de l'approximation du champ central.

L'hamiltonien qui en résulte est alors donné par :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right). \quad (1.2)$$

L'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}_c \Phi = E \Phi \quad (1.3)$$

est maintenant à variables séparables ; elle admet comme solution la fonction d'onde de Hartree qui est un produit d'orbitales mono-électroniques, appelées spin-orbitales :

$$\Phi = \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) \dots \varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) \dots \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \quad (1.4)$$

où $\mathbf{q}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ représente les coordonnées de position et de spin de l'électron i . ν_i est l'ensemble des nombres quantiques $(n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$ qui caractérisent l'état de l'électron i associé à la fonction d'onde φ_{ν_i} , solution de l'équation mono-électronique :

$$\begin{aligned} h_i \varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) \varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) \\ &= \epsilon_i \varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) \end{aligned} \quad (1.5)$$

où ϵ_i est la valeur propre de h_i . Elle représente l'énergie de l'électron i et dépend des nombres quantiques n_i et l_i .

Les valeurs propres de h et \mathcal{H}_c sont reliées entre elles par la relation suivante :

$$E = \sum_i^N \epsilon_i \quad (1.6)$$

Une spin-orbitale peut alors s'écrire comme un produit d'une partie radiale, d'une partie angulaire et d'une fonction de spin :

$$\varphi_{\nu}(q) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{m_l}^l(\theta, \phi) \chi_{\sigma m_s} \quad (1.7)$$

où $P_{nl}(r)$ est solution de l'équation radiale :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\epsilon \right\} P_{nl}(r) = 0. \quad (1.8)$$

$Y_{m_l}^l$ est l'harmonique sphérique, fonction propre de \mathbf{l}^2 et l_z ; $\chi_{\sigma m_s}$ est la fonction de spin, fonction propre de \mathbf{s}^2 et s_z .

L'approximation du champ central nous conduit dans une première étape à la fonction de Hartree ϕ , dont les fonctions d'onde radiales monoélectroniques $P_{n_i l_i}$ sont les inconnues.

La fonction d'onde de Hartree Φ ne vérifie pas la propriété d'antisymétrie imposée par le principe d'indiscernabilité aux fonctions d'onde électroniques (systèmes de fermions). En lui appliquant l'opérateur d'antisymétrisation \mathcal{A} , nous obtenons la fonction d'onde antisymétrique Φ_{AS} :

$$\Phi_{AS} = \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \varphi(\mathbf{q}_i) \quad (1.9)$$

qui peut se mettre sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater :

$$\Phi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_N) \\ \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

où le coefficient $(N!)^{-1/2}$ est un facteur de normalisation reflétant la dégénérescence d'échange.

1.3 Au delà de l'approximation du champ central : les fonctions d'état de configuration

Il s'agit maintenant de tenir compte de l'écart à l'hamiltonien non relativiste (1.1) quand on utilise l'approximation du champ central. Cet écart est donné par :

$$W = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V(r_i)$$

Pour peu que le potentiel $V(r_i)$ soit convenablement choisi, W serait alors traité comme une perturbation. Dans ce schéma, l'hamiltonien H qui s'écrit comme la somme de \mathcal{H}_c et W :

$$H = \mathcal{H}_c + W$$

est invariant par rotation du moment cinétique orbital total \mathbf{L} . Comme par ailleurs il est indépendant des spins électroniques et donc du moment cinétique total de spin \mathbf{S} ,

il commute avec les opérateurs \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_Z et S_Z . Ces relations de commutation sont intéressantes puisqu'elles nous indiquent que les fonctions propres de H que nous recherchons sont aussi fonctions propres de ces opérateurs. La caractérisation des états quantiques, fonctions propres de H peut donc être réalisée par l'attribution des nombres quantiques associés aux opérateurs \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_Z et S_Z . Un tel état quantique sera noté $|\gamma LSM_L M_S\rangle$ où γ représente la configuration et tout autre nombre quantique permettant de désigner complètement le terme LS considéré, comme par exemple la séniorité. La fonction d'onde correspondant à l'état quantique $|\gamma LSM_L M_S\rangle$, notée $\psi(\gamma LSM_L M_S)$, est appelée fonction d'état de configuration (CSF : Configuration State Function). Les CSF sont généralement des combinaisons linéaires de déterminants de Slater. Cependant leur construction est grandement simplifiée par l'utilisation des techniques de couplage des moments angulaires (algèbre de Racah). Ces techniques font intervenir notamment le modèle des coefficients de parenté fractionnelle (cfp) ainsi qu'une procédure d'antisymétrisation adéquate [12, 13, 14]. L'algèbre de Racah qui simplifie le calcul des éléments de matrice est utilisée dans la librairie de programmes MCHF qui nous a permis d'effectuer le calcul des fonctions d'onde.

Dans le chapitre suivant nous donnerons quelques exemples de construction de CSF correspondant à des états de l'hélium que nous avons étudiés.

Le calcul des fonctions d'état de configuration revient à celui des fonctions radiales $P_{n_i l_i}$ monoélectroniques qui sont les seules inconnues. Nous présentons dans le paragraphe suivant une méthode d'approximation qui permet de les calculer.

1.4 L'approximation Hartree-Fock

1.4.1 La méthode variationnelle

En mécanique quantique la méthode variationnelle consiste en une nouvelle formulation du problème aux valeurs propres. En d'autres termes, résoudre l'équation de Schrödinger pour les états liés est équivalent de trouver les fonctions ψ qui laisse la fonctionnelle énergie

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.11)$$

stationnaire par rapport aux variations $\delta\psi$ de ψ .

Si la fonction ψ est une fonction normalisée, la méthode variationnelle devient alors un problème d'optimisation sous contraintes. Selon ce dernier il existe des paramètres λ , appelés paramètres de Lagrange, tels que la fonctionnelle

$$\mathcal{F}(\psi) = E(\psi) + \lambda \langle \psi | \psi \rangle \quad (1.12)$$

est stationnaire par rapport aux variations $\delta\psi$ de ψ .

Pratiquement, la méthode variationnelle consiste à choisir une fonction d'essai ψ_e qui dépend d'un certain nombre de paramètres $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$. Ensuite ces paramètres sont déterminés à partir de la condition de stationnarité de la fonctionnelle

$$\mathcal{F}(\boldsymbol{\alpha}) = E(\psi_e) + \lambda \langle \psi_e | \psi_e \rangle$$

par rapport aux variations de ces mêmes paramètres :

$$\frac{\delta \mathcal{F}(\boldsymbol{\alpha})}{\delta \alpha_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n$$

.

1.4.2 Les équations Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock [15] est basée sur la méthode variationnelle dans laquelle on prend comme fonction d'essai, en accord avec l'approximation du champ central et le principe de Pauli, une fonction d'état de configuration $\psi(\gamma LS)$ (CSF). Les paramètres variationnels de cette fonction sont les fonctions d'onde radiales monoélectroniques.

Nous pouvons donc écrire que la fonction $\psi(\gamma LS)$ est telle que l'énergie correspondante

$$E[\psi(\gamma LS)] = \frac{\langle \psi(\gamma LS) | H | \psi(\gamma LS) \rangle}{\langle \psi(\gamma LS) | \psi(\gamma LS) \rangle} \quad (1.13)$$

soit une quantité stationnaire pour toute variation infiniment petite de chaque fonction radiale.

Supposons que le terme γLS correspond à une configuration électronique de type

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} \dots (n_m l_m)^{w_m} \quad (1.14)$$

où w_i est le nombre d'électrons équivalents dans la sous couche $(n_i l_i)$.

En tenant compte des conditions d'orthonormalisation entre les fonctions radiales

$$\begin{aligned} \langle n_i l | n_j l \rangle &= \int_0^\infty P_{n_i l}(r) P_{n_j l}(r) dr \\ &= \delta_{n_i n_j} , \end{aligned} \quad (1.15)$$

et en appliquant les règles de Slater-Condon [16, 17], nous obtenons l'expression de l'énergie de l'état $|\gamma LS\rangle$ [18] :

$$\begin{aligned} E(\gamma LS) &= \sum_{i=1}^m w_i I(n_i l_i, n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=|l_i - l_j|}^{l_i + l_j} w_i w_j \left[\left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) \right. \\ &\quad \left. \times F^k(n_i l_i, n_j l_j) + (1 - \delta_{ij}) g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \end{aligned} \quad (1.16)$$

$I(n_i l_i, n_i l_i)$ est l'intégrale radiale représentant l'élément de matrice de l'opérateur mono-électronique \mathcal{L} associé à l'énergie cinétique de l'électron et à son énergie potentielle due à l'attraction du noyau :

$$\mathcal{L} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} . \quad (1.17)$$

Elle s'écrit de manière générale comme suit :

$$I(n_i l, n_j l) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i l}(r) \mathcal{L} P_{n_j l}(r) dr . \quad (1.18)$$

Les autres termes de $E(\gamma LS)$ proviennent de l'élément de matrice de l'opérateur bi-électronique $\frac{1}{r_{12}}$ qui s'écrit sous la forme d'un développement de polynômes de Legendre :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P^k(\cos \omega) \quad (1.19)$$

où $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ et ω est l'angle formé par les deux rayons vecteurs $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

F^k et G^k sont des intégrales radiales qui correspondent à des cas particuliers de l'intégrale généralisée de Slater R^k définie par :

$$R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_s l_s, n_t l_t) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_s l_s}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.20)$$

Elles sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Les coefficients f_k et g_k sont le résultat du calcul des intégrales angulaires par rapport aux coordonnées θ , φ et de spin. Leur calcul est grandement simplifié grâce à l'utilisation de l'algèbre des moments angulaires [19].

Connaissant l'expression de l'énergie $E(\gamma LS)$ nous pouvons maintenant appliquer le principe variationnel en tenant compte des conditions d'orthonormalisation des orbitales nl . Celles-ci sont introduites dans la procédure variationnelle par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Soit λ_{ij} le multiplicateur de Lagrange associé à la condition d'orthonormalisation entre les fonctions radiales i et j ayant les mêmes moments angulaires électroniques $l_i = l_j$. Le principe variationnel s'applique alors à la fonctionnelle :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma LS) &= E(\gamma LS) + \sum_{i=1}^m w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r_1) dr_1 \\ &\quad + \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^m \delta_{l_i l_j} w_i w_j \lambda_{ij} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

qui doit rester stationnaire pour toute variation infinitésimale des orbitales radiales. La variation résultante de $\mathcal{F}(\gamma LS)$ pour une variation de l'orbitale $P_{n_i l_i}$ est alors donnée par :

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{F}(\gamma LS) &= w_i \delta I(n_i l_i, n_i l_i) + \sum_{j,k} w_i w_j \left[\frac{1}{1 + \delta_{ij}} \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j} \right) f_k(l_i, l_j) \delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) \right. \\
&\quad \left. + (1 - \delta_{ij}) g_k(l_i, l_j) \delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\
&\quad + 2 w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_i l_i}(r_1) dr_1 \\
&\quad + 2 \sum_{j \neq i} w_i w_j \delta_{l_i l_j} \lambda_{ij} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1
\end{aligned} \tag{1.23}$$

Si on remplace les variables (r_1, r_2) par (r, s) et que l'on introduit les fonctions

$$\begin{aligned}
Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) &= r \int_0^\infty \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\
&= \int_0^r \left(\frac{s}{r} \right)^k P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds + \int_r^\infty \left(\frac{r}{s} \right)^{k+1} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds
\end{aligned} \tag{1.24}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}
F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r) \left(\frac{1}{r} \right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \\
G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \left(\frac{1}{r} \right) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) dr
\end{aligned} \tag{1.25}$$

les variations des différentes intégrales de l'équation (1.23) s'écrivent alors :

$$\delta I(n_i l_i, n_i l_i) = - \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) \mathcal{L} P_{n_i l_i}(r) dr \tag{1.26}$$

$$\begin{aligned}
\delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2(1 + \delta_{n_i l_i, n_j l_j}) \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) \left(\frac{1}{r} \right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \\
\delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \left(\frac{1}{r} \right) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) dr
\end{aligned} \tag{1.27}$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (1.23), on peut voir que celle-ci se met sous la forme :

$$\delta\mathcal{F}(\gamma LS) = \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) Q_{n_i l_i}(r) dr \tag{1.28}$$

Imposer la stationnarité de $\mathcal{F}(\gamma LS)$ pour toute variation $\delta P_{n_i l_i}(r)$ revient à imposer $Q_{n_i l_i}(r) = 0$. Nous obtenons alors l'équation Hartree-Fock pour l'orbitale $P_{n_i l_i}(r)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z - Y(n_i l_i; r)] - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} \right) P_{n_i l_i}(r) \\ = \frac{2}{r} X(n_i l_i; r) + \sum_{j \neq i} \delta_{l_i l_j} \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} P_{n_j l_j}(r) , \end{aligned} \quad (1.29)$$

où $(2/r)Y(n_i l_i; r)$, appelé potentiel coulombien, est tel que :

$$Y(n_i l_i; r) = \sum_{j,k} w_j \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j} \right) f_k(l_i, l_j) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) \quad (1.30)$$

et où $(2/r)X(n_i l_i; r)$, appelé potentiel d'échange, s'écrit :

$$X(n_i l_i; r) = \sum_{j \neq i, k} w_j g_k(l_i, l_j) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) P_{n_j l_j}(r) \quad (1.31)$$

Les paramètres d'énergie diagonal $\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i}$ et non-diagonal $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j}$ sont reliés aux paramètres de Lagrange par les relations suivantes :

$$\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} = 2\lambda_{ii} \quad , \quad \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} = 2w_j \lambda_{ij} \quad . \quad (1.32)$$

A chaque fonction radiale $P_{n_i l_i}(r)$ correspond une équation de type (1.29) qui dépend des autres fonctions radiales $P_{n_j l_j}(r)$ ($i \neq j$). L'ensemble des équations Hartree-Fock forment alors un ensemble d'équations couplées non-linéaires, intégral-différentielles qui vérifient les conditions aux limites ($P_{n_i l_i}(0) = P_{n_i l_i}(\infty) = 0 \forall i$). Pour résoudre ce système d'équations on utilise une procédure itérative car les potentiels Y et X dépendent des distributions radiales recherchées. On commence par choisir un ensemble de spin-orbitales de départ qui nous permettent de calculer les potentiels X et Y , estimer les paramètres d'énergie $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j}$ puis de résoudre les équations (1.29). Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent.

Dans la suite, la fonction d'état de configuration obtenue à partir de l'approximation Hartree-Fock sera notée $\psi^{HF}(\gamma LS)$ et l'énergie correspondante E^{HF} .

1.5 Approche multiconfigurationnelle

1.5.1 La corrélation électronique

Les propriétés atomiques calculées à partir des fonction d'onde, solutions des équations de Hartree-Fock sont souvent en désaccord avec les valeurs expérimentales. Ce n'est pas surprenant dans la mesure où la solution Hartree-Fock est une approximation de la solution exacte de l'équation de Schrödinger. La correction au modèle Hartree-Fock est appelée corrélation électronique, alors que l'énergie de corrélation électronique est définie par la quantité $E^{cor} = E^{HF} - E_{exacte}$. Pour comprendre la manière dont il faut inclure la corrélation électronique, on peut utiliser un traitement perturbatif.

Théorie des perturbations appliquée aux atomes

Si l'on opère le changement de variable $\rho = Zr$ dans l'hamiltonien (1.1) nous pouvons le mettre sous la forme :

$$\mathcal{H} = Z^2(H_0 + Z^{-1}V) \quad (1.33)$$

où

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\Delta_i + \frac{2}{\rho_i} \right) \quad \text{et} \quad V = \sum_{i<j} \frac{1}{\rho_{ij}} \quad (1.34)$$

sont respectivement l'ensemble des opérateurs monoélectroniques indépendants et la somme des opérateurs à deux corps correspondant aux interactions biélectroniques. Z^{-1} est le paramètre naturel de perturbation et l'on peut développer la fonction d'onde exacte décrivant l'état correspondant et son énergie en puissance inverse de la charge nucléaire :

$$\psi = |\psi_0 \rangle + Z^{-1}|\psi_1 \rangle + Z^{-2}|\psi_2 \rangle + \dots \quad (1.35)$$

$$E = Z^2(E_0 + Z^{-1}E_1 + Z^{-2}E_2\dots) \quad (1.36)$$

En introduisant (1.35) et (1.36) dans $H\psi = E\psi$ et en égalisant les termes de même puissance en Z^{-1} , on trouve à l'ordre zéro et aux ordres $k \geq 1$ les équations suivantes :

$$H_0|\psi_0 \rangle = E_0|\psi_0 \rangle \quad (1.37)$$

$$(H_0 - E_0)|\psi_k \rangle + V|\psi_{k-1} \rangle = \sum_{i=1}^k E_i|\psi_{k-1} \rangle \quad (1.38)$$

Tenant compte de la forme de H_0 , les solutions de la première équation sont un produit de fonctions hydrogéoïdes en ce qui concerne la fonction d'onde à l'ordre zéro et une somme d'énergies hydrogéoïdes pour E_0 . Soit alors la fonction d'état de configuration $|(nl)\eta LS \rangle$ construite à partir de ces fonctions hydrogéoïdes. Dans cette fonction (nl) représente l'ensemble des N nombres quantiques $(n_1l_1, n_2l_2, \dots, n_Nl_N)$ et η tout autre nombre quantique additionnel, tel que le schéma de couplage ou la séniorité, permettant de distinguer entre elles les différentes CSF. Nous pouvons donc réécrire l'équation (1.37) comme suit :

$$H_0|(nl)\eta LS \rangle = E_0|(nl)\eta LS \rangle \quad \text{avec} \quad E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{n_i^2}$$

L'énergie E_0 est indépendante des nombres quantiques angulaires, elle est donc dégénérée. Autrement dit, toutes les CSF qui possèdent le même ensemble de nombres quantiques principaux correspondent à la même énergie. Soit $|(n'l')\eta' LS \rangle$ l'ensemble de ces CSF. Selon la théorie des perturbations au premier ordre, appliquée aux états dégénérés, la fonction d'onde à l'ordre zéro ψ_0 est une combinaison linéaire de CSF de type $|(n'l')\eta' LS \rangle$:

$$\psi_0 = \sum_{(l')\eta'} c_{(l')\eta'} |(n'l')\eta' LS \rangle \quad (1.39)$$

où les coefficients $c_{(l')\eta'}$ sont obtenus en diagonalisant la matrice d'interaction $\langle (n'l')\eta' LS | V | (nl)\eta LS \rangle$.

A partir de l'équation (1.38), en posant $k = 1$, on peut déduire la correction au premier ordre ψ_1 en fonction de ψ_0 . Tenant compte de (1.39), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \sum_{\nu} \frac{|\gamma_{\nu}LS \rangle \langle \gamma_{\nu}LS|V|\psi_0 \rangle}{E_0 - E_{\gamma_{\nu}LS}} \\
&= \sum_{(l')\eta'} c_{(l')\eta'} \sum_{\nu} \frac{|\gamma_{\nu}LS \rangle \langle \gamma_{\nu}LS|V|(nl')\eta'LS \rangle}{E_0 - E_{\gamma_{\nu}LS}} \tag{1.40}
\end{aligned}$$

Structure de ψ_1

On voit alors que la correction au premier ordre ψ_1 est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration $\gamma_{\nu}LS$, fonctions propres de H_0 mais n'appartenant pas à l'ensemble $(|(nl')\eta'LS \rangle)^*$.

La formule (1.40) nous permet de préciser la structure de ψ_1 , c'est à dire les CSF de type $(\gamma_{\nu}LS)$ qui peuvent interagir avec ψ_0 à travers l'opérateur de perturbation V . En premier lieu les CSF interagissant entre elles doivent avoir la même parité et la même symétrie LS . En outre, l'opérateur V étant un opérateur à deux corps, les configurations qui interagissent entre elles sont de deux types : celles qui diffèrent par un électron (monoexcitation) et celles qui diffèrent par deux électrons (double excitation).

Désignons par (a_1, a_2, \dots) les orbitales occupées ou spectroscopiques et (a'_1, a'_2, \dots) celles qui sont inoccupées (orbitales virtuelles ou de corrélation) dans une CSF.

Une monoexcitation $a_i \longrightarrow a'_j$ implique alors deux CSF qui peuvent différer :

- par un nombre quantique principal, mais en gardant le même schéma de couplage. On parle alors de corrélation radiale.
- par un nombre quantique principal et schéma de couplage différent. Souvent il s'agit d'un recouplage de spins, auquel cas on parle de polarisation de spin.
- par un moment cinétique orbital et un schéma de couplage différent. Il s'agit alors de polarisation d'orbitales.

Dans le cas d'une double excitation $a_i a_j \longrightarrow a'_k a'_l$, les CSF considérées rendent compte également de plusieurs effets de corrélation :

- $a_i a_j$ sont deux électrons de valence, on parle alors de corrélation de valence.

*. En effet, les CSF appartenant à l'ensemble $(|(nl')\eta'LS \rangle)$ correspondent au même état d'énergie E_0 . Si une des CSF $(\gamma_{\nu}LS)$ appartient à cet ensemble, on aura alors $E_{\gamma_{\nu}LS} = E_0$; ce qui annule le dénominateur de (1.40)

- a_i est un électron du cœur et a_j est un électron de valence, l'effet s'appelle alors polarisation du cœur ou corrélation cœur-valence.
- lorsque $a_i a_j$ sont deux électrons du cœur, l'effet de la double excitation s'appelle corrélation du cœur.

En résumé, le traitement perturbatif nous montre que le calcul de la fonction d'onde d'ordre un et celui d'ordre zéro dans le cas dégénéré requièrent l'utilisation de la superposition de configurations.

L'approximation Hartree-Fock revient à représenter la fonction d'onde exacte par une fonction mono-configurationnelle que nous avons notée $\psi^{HF}(\gamma LS)$. Par rapport à l'étude basée sur la théorie des perturbations, nous pouvons considérer $\psi^{HF}(\gamma LS)$ comme la fonction d'onde à l'ordre zéro ψ_0 . La fonction d'onde $\Psi(\gamma LS)$ permettant d'inclure les effets de corrélation peut alors s'écrire comme suit :

$$\Psi(\gamma LS) = \psi^{HF}(\gamma LS) + \sum_i \psi(\gamma_i LS) \quad (1.41)$$

où les fonctions $\psi(\gamma_i LS)$ sont les CSF qui interagissent[†] avec $\psi^{HF}(\gamma LS)$. C'est justement l'approche utilisée par la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock que nous développons dans le paragraphe suivant.

1.5.2 La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF)

Dans cette méthode la fonction d'onde totale $\Psi(\gamma LS)$, appelée fonction d'état atomique (ASF) ou MCHF, est décrite par une combinaison linéaire de CSF $\psi(\gamma LS)$ formant un ensemble de fonctions orthonormées linéairement indépendantes :

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i^M c_i \psi(\gamma_i LS) \quad \text{avec} \quad \sum_i^M c_i^2 = 1 \quad \text{et} \quad \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle = \delta_{ij} \quad (1.42)$$

M représente le nombre de configurations. Dans $\Psi(\gamma LS)$, les inconnues sont les fonctions radiales $\{P_{n_i l_i}\}$ et les coefficients $\{c_i\}$. Ils sont déterminés en appliquant la méthode variationnelle, comme dans l'approximation Hartree-Fock, mais en optimisant cette fois-ci

[†]. Les CSF qui interagissent entre elles sont celles qui vérifient les conditions énumérées dans le sous paragraphe Structures de ψ_1

l'énergie $E(\gamma LS)$ simultanément par rapport aux distributions radiales $\{P_{n_i l_i}\}$ et aux coefficients $\{c_i\}$.

Expression de l'énergie

L'expression de l'énergie est donnée par :

$$\begin{aligned}
E(\gamma LS) &= \langle \Psi(\gamma LS) | \mathcal{H} | \Psi(\gamma LS) \rangle \\
&= \sum_{st} c_s c_t \langle \psi(\gamma_s LS) | \mathcal{H} | \psi(\gamma_t LS) \rangle \\
&= \sum_{st} c_s c_t \mathcal{H}_{st} \\
&= \sum_s c_s^2 \mathcal{H}_{ss} + 2 \sum_{s < t} c_s c_t \mathcal{H}_{st}
\end{aligned} \tag{1.43}$$

L'élément de matrice \mathcal{H}_{st} de l'hamiltonien non-relativiste \mathcal{H} est non nul si les fonctions d'état de configuration $\psi(\gamma_s LS)$ et $\psi(\gamma_t LS)$:

1. diffèrent au plus de deux orbitales[‡]
2. possèdent la même parité et les mêmes moments cinétiques angulaires L et S .

Comme $H_{st} = H_{ts}$, la somme sur s et t dans l'équation (1.43) peut être limitée aux éléments diagonaux et ceux qui se trouvent en dessous de la diagonale de la matrice $\mathbf{H} = (H_{st})$, appelée matrice d'interaction. Les éléments de la matrice d'interaction peuvent être représentés par une combinaison linéaire d'intégrales généralisées de Slater et d'intégrales mono-électroniques pondérées par des coefficients provenant de l'intégration angulaire :

$$H_{st} = \sum_{ab} q_{ab}^{st} I(a, b) + \sum_{abcd; k} v_{abcd; k}^{st} R^k(ab, cd) \tag{1.44}$$

où a, b, c et d sont les couches interagissantes nl des configurations s et t .

Les éléments diagonaux H_{ss} sont équivalents à l'expression de l'énergie trouvée dans l'approximation Hartree-Fock (équation 1.16) pour chaque configuration γ_s . En substituant

[‡]. En raison du fait que tous les termes de l'hamiltonien \mathcal{H} sont des opérateurs mono-électroniques et bi-électroniques

l'expression de H_{st} dans l'équation (1.43), nous obtenons :

$$E(\gamma LS) = \sum_{ab} q_{ab} I(a, b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k} R^k(ab, cd) \quad (1.45)$$

où

$$q_{ab} = \sum_{s,t} c_s c_t q_{ab}^{st} \quad \text{et} \quad v_{abcd;k} = \sum_{s,t} c_s c_t v_{abcd;k}^{st} \quad (1.46)$$

Équations MCHF

Comme pour la dérivation des équations Hartree-Fock, nous pouvons appliquer le principe variationnel à une fonctionnelle $\mathcal{F}(\gamma LS)$ qui inclut des multiplicateurs de Lagrange pour tenir compte de toutes les contraintes d'orthogonalité et de normalisation :

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a \leq b} \delta_{l_a l_b} \lambda_{ab} \langle a|b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^M c_s^2 \quad (1.47)$$

La somme sur a et b a lieu sur l'ensemble des orbitales occupées de chaque configuration. λ_{ab} est le paramètre de Lagrange associé à l'orthonormalisation des fonctions radiales $P_a(r)$ et $P_b(r)$, et \mathcal{E} est le paramètre de Lagrange associé à la normalisation des coefficients c_i .

En exprimant d'abord la stationnarité de la fonctionnelle \mathcal{F} par rapport aux variations des coefficients c_i , nous obtenons pour chacun d'eux l'équation suivante :

$$c_i (\mathcal{H}_{ii} - \mathcal{E}) + \sum_{j \neq i} c_j \mathcal{H}_{ij} = 0 \quad (1.48)$$

Le paramètre de Lagrange \mathcal{E} est alors identifié à l'énergie totale E de l'atome.

L'ensemble des équations (1.48) constitue le système séculaire qui permet de déterminer les coefficients c_i et que l'on peut mettre sous la forme :

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}\mathcal{S})\mathbf{C} = 0 \quad (1.49)$$

\mathcal{H} et \mathcal{S} sont respectivement les matrices hamiltonien et de recouvrement dont les éléments sont :

$$\mathcal{H}_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | \mathcal{H} | \psi(\gamma_j LS) \rangle \quad \text{et} \quad \mathcal{S}_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle$$

La matrice \mathbf{C} est composée des M vecteurs orthonormés $(c_1, c_2, \dots, c_M)^t$, alors que \mathbf{E} est une matrice diagonale dont les éléments sont les M valeurs des énergies correspondant aux M fonctions propres issues du calcul.

La deuxième étape consiste à imposer la stationnarité de la fonctionnelle \mathcal{F} pour toute variation des distributions radiales. En suivant la même procédure de calcul que dans le paragraphe (1.4.2) nous obtenons, pour chaque fonction d'onde radiale $P_{nl}(r)$, l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \{Z - Y(nl; r)\} - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P_{nl}(r) = \frac{2}{r} (X(nl; r) + I_{nl}(r)) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} P_{n'l}(r) \quad (1.50)$$

L'ensemble des équations (1.50) constituent les équations multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF). Elles ont la même forme que les équations Hartree-Fock (1.29) mis à part le terme $\frac{2}{r} I_{nl}(r)$. Ce terme contient les contributions à la fonction $Q_{nl}(r)$ (définie par l'équation (1.28)) provenant des interactions entre configurations. Ces contributions sont des combinaisons linéaires des termes $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$ et $r \mathcal{L} P_{n_j l_j}(r)$ où la fonction Y^k et l'opérateur \mathcal{L} sont définis respectivement par les équations (1.24) et (1.17). Nous présentons dans le chapitre suivant un exemple détaillé d'équations MCHF.

Dans les équations MCHF, $\varepsilon_{nl, nl}$ et $\varepsilon_{nl, n'l}$ sont les paramètres d'énergie diagonal et non-diagonal. Ils sont reliés aux multiplicateurs de Lagrange par les relations :

$$\varepsilon_{nl, nl} = \frac{2\lambda_{nl, nl}}{q_{nl, nl}}; \quad \varepsilon_{nl, n'l} = \frac{\lambda_{nl, n'l}}{q_{nl, nl}};$$

Les équations MCHF (1.50) et aux valeurs propres (1.49) sont couplées par l'intermédiaire des coefficients d'interaction de configurations qui apparaissent dans les deux systèmes d'équations. En effet les contributions $Y^k(n_i l_i, n_i l_i; r)$ et $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$ aux potentiels de Coulomb $(2/r) Y(nl; r)$ et d'échange $(2/r) X(nl; r)$ sont pondérées par les coefficients diagonaux $c_i^2/q_{nl, nl}$, alors que dans la fonction I_{nl} elles sont pondérées par les coefficients d'interaction $c_i c_j/q_{nl, nl}$. D'autre part les coefficients c_i obtenus par la résolution du système séculaire (1.49) dépendent de la base d'orbitales $\{P_{n_i l_i}\}$ employée pour la construction de la matrice d'interaction de configurations. A cause de l'existence de

ce couplage entre les deux systèmes d'équations, la résolution des équations MCHF se fait par itération, chaque cycle étant composé de deux étapes :

1. A partir d'une base d'orbitales radiales $\{P_{n_i l_i}(r)\}$, on résout le système séculaire (1.49) pour obtenir les coefficients $\{c_i\}$
2. Connaissant cet ensemble de coefficients $\{c_i\}$, on détermine ensuite les fonctions radiales $\{P_{n_i l_i}(r)\}$ en résolvant les équations radiales MCHF (1.50)

Ces deux étapes sont répétées jusqu'à convergence de l'énergie totale, des vecteurs propres et des distributions radiales.

Chapitre 2

Calculs MCHF des fonctions d'onde des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$ de l'atome d'hélium

2.1 Application de l'approximation Hartree-Fock aux calculs des fonctions d'onde associées aux états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$

2.1.1 Équations Hartree-Fock

Pour obtenir les équations Hartree-Fock correspondant aux états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$, on suit la procédure expliquée dans le paragraphe (1.4.2). Nous commençons par exprimer leurs énergies en fonction des intégrales radiales I , F^k et G^k . Comme les états que nous étudions sont du type $(l_1l_2)LS$, l'expression de l'énergie donnée par la formule (1.16) devient :

$$E(l_1l_2LS) = \sum_{i=1}^2 I(n_i l_i) + \sum_{k=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \left[f_k(l_1, l_2) F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + g_k(l_1, l_2) G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \right] \quad (2.1)$$

où les coefficients angulaires f_k et g_k , pour une paire d'électrons non-équivalents, sont donnés par [20] :

$$f_k = (-1)^L \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \quad (2.2)$$

$$g_k = (-1)^S \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \quad (2.3)$$

Les énergies sont alors :

$$\begin{aligned} E(1s2s \ ^3S) &= I(1s, 1s) + I(2s, 2s) + F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s) \\ E(1s2p \ ^3P) &= I(1s, 1s) + I(2p, 2p) + F^0(1s, 2p) - \frac{1}{3}G^1(1s, 2p) \\ E(1s3p \ ^3P) &= I(1s, 1s) + I(3p, 3p) + F^0(1s, 3p) - \frac{1}{3}G^1(1s, 3p) \end{aligned} \quad (2.4)$$

L'étape suivante consiste à introduire pour chaque état la fonctionnelle \mathcal{F} qui inclut les contraintes d'orthonormalisation entre les différentes orbitales (voir équation 1.22). Ainsi pour l'état $(1s2s) \ ^3S$, \mathcal{F} s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(1s2s \ ^3S) &= E(1s2s \ ^3S) + \lambda_{1s,1s} \int_0^\infty P_{1s}^2(r) dr + \lambda_{2s,2s} \int_0^\infty P_{2s}^2(r) dr \\ &+ 2\lambda_{1s,2s} \int_0^\infty P_{1s}(r) P_{2s}(r) dr \end{aligned} \quad (2.5)$$

En imposant la stationnarité de \mathcal{F} pour toute variation des distributions radiales $P_{1s}(r)$ et $P_{2s}(r)$, on obtient les équations Hartree-Fock :

pour l'orbitale 1s

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2s, 2s; r)) - \varepsilon_{1s,1s} \right] P_{1s}(r) = \left[-\frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r) + \varepsilon_{1s,2s} \right] P_{2s}(r) \quad (2.6)$$

et pour l'orbitale 2s

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(1s, 1s; r)) - \varepsilon_{2s,2s} \right] P_{2s}(r) = \left[-\frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r) + \varepsilon_{1s,2s} \right] P_{1s}(r) \quad (2.7)$$

Dans les équations Hartree-Fock ci-dessus $\varepsilon_{1s,1s}$ et $\varepsilon_{2s,2s}$ sont les paramètres d'énergie diagonaux, alors que $\varepsilon_{1s,2s}$ est le paramètre d'énergie non-diagonal. Ils sont liés aux multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{1s,1s}$, $\lambda_{2s,2s}$ et $\lambda_{1s,2s}$ par les relations :

$$\varepsilon_{1s,1s} = 2\lambda_{1s,1s} \quad , \quad \varepsilon_{2s,2s} = 2\lambda_{2s,2s} \quad , \quad \varepsilon_{1s,2s} = 2\lambda_{1s,2s} \quad . \quad (2.8)$$

Les fonctions $Y^0(1s, 1s; r)$, $Y^0(2s, 2s; r)$ et $Y^0(1s, 2s; r)$ sont définies par la relation (1.24).

La fonctionnelle \mathcal{F} pour l'état $(1s2p)^3P$ s'écrit :

$$\mathcal{F}(1s2p^3P) = E(1s2p^3P) + \lambda_{1s,1s} \int_0^\infty P_{1s}^2(r) dr + \lambda_{2p,2p} \int_0^\infty P_{2p}^2(r) dr \quad (2.9)$$

On déduit alors les équations Hartree-Fock pour l'orbitale $1s$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2p, 2p; r)) - \varepsilon_{1s,1s} \right] P_{1s}(r) = -\frac{2}{3r} Y^1(1s, 2p; r) P_{2p}(r) \quad (2.10)$$

et pour l'orbitale $2p$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(1s, 1s; r)) - \varepsilon_{2p,2p} \right] P_{2p}(r) = -\frac{2}{3r} Y^1(1s, 2p; r) P_{1s}(r) \quad (2.11)$$

On obtient les équations Hartree-Fock pour l'état $(1s3p)^3P$, en remplaçant dans les équations (2.10 et 2.11) l'orbitale $2p$ par l'orbitale $3p$.

2.1.2 Résolution des équations Hartree-Fock

Les équations Hartree-Fock sont un ensemble d'équations intégral-différentielles que l'on résout par une procédure itérative. La première étape consiste à choisir un ensemble de fonctions $P_{n_i l_i}(r)$ de départ qui sont dans notre cas des fonctions hydrogénéoïdes. Elles sont ensuite utilisées , dans une deuxième étape, pour calculer les fonctions $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$ apparaissant dans les équations Hartree-Fock. Les paramètres d'énergie diagonaux et non-diagonaux peuvent alors être calculés. En effet, si on prend par exemple l'équation Hartree-Fock (2.6) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2s, 2s; r)) - \varepsilon_{1s,1s} \right] P_{1s}(r) = \left[-\frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r) + \varepsilon_{1s,2s} \right] P_{2s}(r)$$

on multiplie ces deux membres par la fonction $P_{1s}(r)$, puis on intègre sur tout l'espace on obtient la paramètre d'énergie diagonal $\varepsilon_{1s,1s}$:

$$\varepsilon_{1s,1s} = \int_0^\infty P_{1s}(r) \left\{ \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2s, 2s; r)) \right] P_{1s}(r) + \frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r)P_{2s}(r) \right\} dr \quad (2.12)$$

Le paramètre d'énergie non-diagonal est obtenu en multipliant cette fois-ci les deux membres de l'équation par $P_{2s}(r)$. L'intégration par rapport à r sur tout l'espace nous donne alors $\varepsilon_{1s,2s}$:

$$\varepsilon_{1s,2s} = \int_0^\infty P_{2s}(r) \left\{ \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2s, 2s; r)) \right] P_{1s}(r) + \frac{2}{r}Y^1(1s, 2s; r)P_{2s}(r) \right\} dr \quad (2.13)$$

La troisième étape consiste alors à résoudre ces équations pour obtenir un nouvel ensemble de fonctions $P_{n_i l_i}(r)$. Ces trois étapes sont répétées jusqu'à ce que la différence entre les fonctions radiales ainsi que la différence entre les énergies totales obtenues entre deux itérations soient inférieures aux seuils de convergence préalablement fixés.

Les équations Hartree-Fock sont résolues numériquement par la méthode des différences finies [15]. Cette dernière consiste à définir les fonctions radiales ainsi que les opérateurs de différenciation et d'intégration sur un réseau(grille) de points r_j , $j = 1, \dots, P$; chaque équation Hartree-Fock peut alors être résolue en chacun de ces points.

Cette méthode est d'autant plus précise que le pas h du réseau est petit. Mais une augmentation du nombre de points de la grille implique un accroissement proportionnel du temps de calcul . Cependant, il existe un réseau de points logarithmiques défini par la transformation

$$\rho = \log(Zr) \Rightarrow r = \frac{e^\rho}{Z}, \quad (2.14)$$

qui constitue un bon compromis. En effet, cette grille est plus dense aux petites valeurs de r , où la fonction d'onde radiale change rapidement, et comprend des points plus espacés dans les autres régions. Par cette transformation, l'intervalle de variation de la variable ρ est $[-\infty, \infty]$. Afin d'éviter le point à $-\infty$ il est plus judicieux de séparer le domaine de variation de r en deux intervalles $[0, r_1]$ et $[r_1, \infty]$, où r_1 est choisi très proche de zéro, et de transformer uniquement le dernier en fonction de la variable ρ . Dans les programmes de calcul utilisés, les points de la grille sont obtenus avec les paramètres suivants :

$$\begin{cases} \rho_j = -4 + (j - 1)h \\ r_j = \frac{e^{\rho_j}}{Z} \end{cases} \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (2.15)$$

avec $h = 1/16$ et $r_1 = e^{-4}/Z$.

Les figures (2.1, 2.2 et 2.3) montrent les allures des fonctions d'onde radiales $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$ respectivement pour les états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$. Pour calculer ces fonctions nous avons utilisé le programme Hartree-Fock de Charlotte Froese Fischer [8].

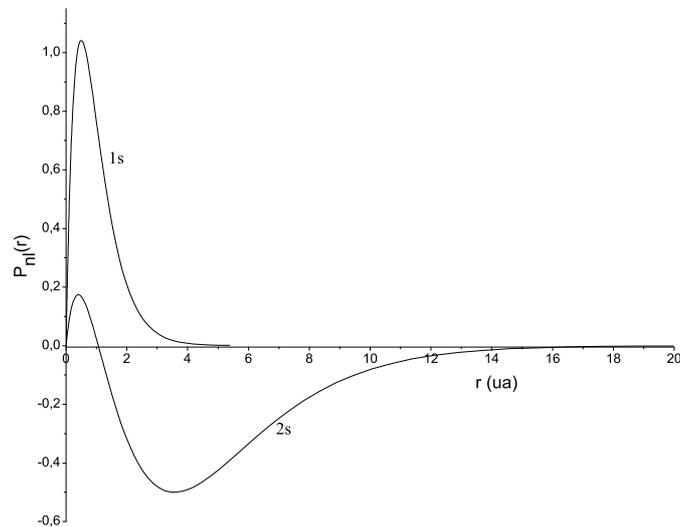


FIGURE 2.1 – Fonctions radiales $P_{1s}(r)$ et $P_{2s}(r)$ pour l'état $(1s2s)^3S$

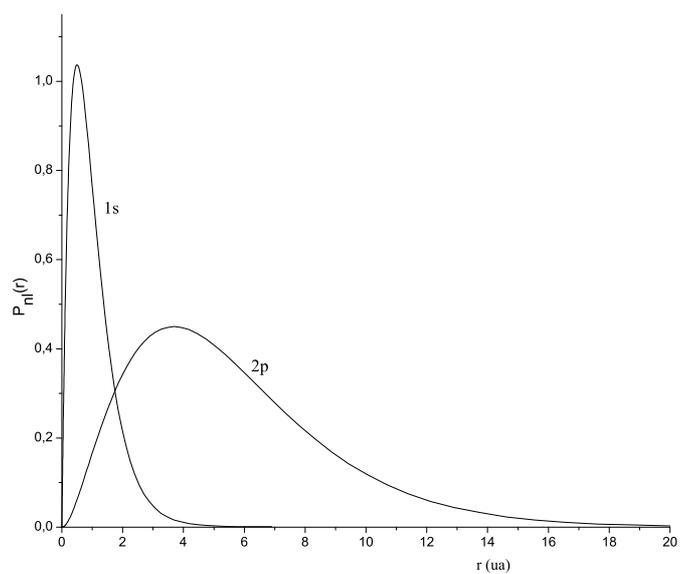


FIGURE 2.2 – Fonctions radiales $P_{1s}(r)$ et $P_{2p}(r)$ pour l'état $(1s2p)^3P$

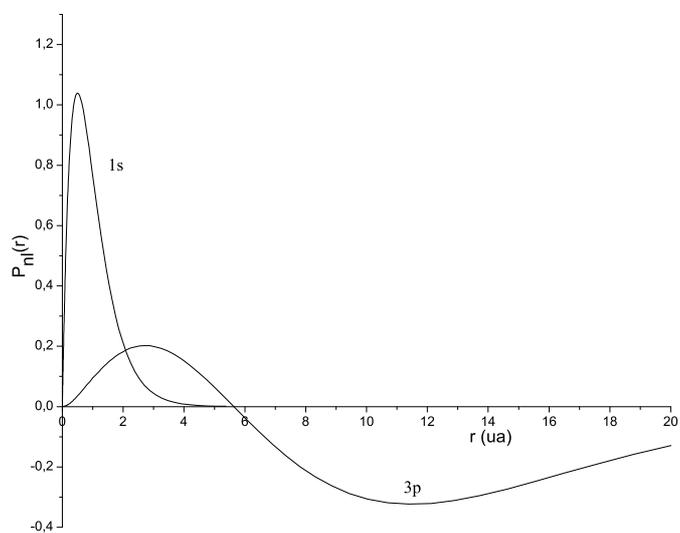


FIGURE 2.3 – Fonctions radiales $P_{1s}(r)$ et $P_{3p}(r)$ pour l'état $(1s3p)^3P$

2.2 Méthode MCHF

2.2.1 Sélection de l'espace des configurations

La fonction d'onde MCHF est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration. L'application de la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock est alors précédée par la construction de l'espace de configuration comprenant l'ensemble des CSF, de mêmes parité ($\pi \equiv (-1)^{\sum_i l_i}$) et symétrie LS , qui interviennent dans le développement de la fonction d'onde MCHF. Nous présentons ci-dessous les deux méthodes que nous avons utilisé pour la construction de l'espace des configurations.

Espace actif complet (CAS)

La première méthode, appelée méthode de l'espace actif [21, 22] consiste à construire l'espace des configurations par des excitations électroniques à partir d'une ou plusieurs configurations de référence vers d'autres configurations, formant un espace actif d'orbitales noté AS (Actif Space). Ce dernier symbolisé par n , le nombre quantique principal le plus élevé, comprend l'ensemble des orbitales $1s, 2s, 2p, \dots, nl_{max}$ avec $l_{max} = n - 1$. Lorsque toutes les excitations possibles sont envisagées à partir d'une configuration de référence vers un ensemble d'orbitales actives, l'ensemble des CSF générées constitue un espace actif complet (CAS : Complete Active Space). En d'autres termes, un "CAS" contient toutes les fonctions d'état de configuration qui interagissent avec la configuration de référence. Ainsi par exemple le "CAS" obtenu à partir de l'état $(1s2s)^3S$ vers l'espace actif d'orbitales correspondant à $n = 4$ contient 10 CSF, alors qu'il est de 165 CSF pour $n = 10$. La taille de l'espace des configurations croît donc très rapidement lorsque nous augmentons l'espace actif des orbitales, mais aussi avec le nombre d'électrons.

Dans les tables (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) nous avons donné des exemples de "CAS" pour $n = 3$ et $n = 4$ pour les deux états $(1s2s)^3S$ et $(1s2p)^3P$ de l'hélium. S'agissant d'un atome à deux électrons, les deux "CAS" $n = 3$ et $n = 4$ sont le résultat de simples et doubles excitations à partir des configurations de référence $(1s2s)$ pour le premier et $(1s2p)$ pour le second.

TABLE 2.1 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif $n = 3$ de la configuration de référence $1s2s\ ^3S$.

| |
|-------------------|
| $1s(1)2s(1)\ ^3S$ |
| $1s(1)3s(1)\ ^3S$ |
| $2s(1)3s(1)\ ^3S$ |
| $2p(1)3p(1)\ ^3S$ |

TABLE 2.2 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif $n = 4$ de la configuration de référence $1s2s\ ^3S$.

| |
|-------------------|
| $1s(1)2s(1)\ ^3S$ |
| $1s(1)3s(1)\ ^3S$ |
| $1s(1)4s(1)\ ^3S$ |
| $2s(1)3s(1)\ ^3S$ |
| $2s(1)4s(1)\ ^3S$ |
| $2p(1)3p(1)\ ^3S$ |
| $2p(1)4p(1)\ ^3S$ |
| $3s(1)4s(1)\ ^3S$ |
| $3p(1)4p(1)\ ^3S$ |
| $3d(1)4d(1)\ ^3S$ |

Forme réduite

La fonction d'onde de type "CAS" pour un système bi-électronique s'écrit :

$$\Psi(n_1l_1n_2l_2LS) = \sum_{\substack{nl\ n'l' \\ nl \leq n'l'}} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'l'LS) \quad (2.16)$$

où la sommation a lieu sur toutes les configurations pouvant engendrer un état LS de parité $(-1)^{l_1+l_2}$.

Il est possible de réduire le nombre de termes dans le développement (2.16) et par conséquent la taille de l'espace de configurations correspondant. Pour cela réécrivons la fonction d'onde 2.16 selon le type de couplage ll' :

$$\Psi(n_1l_1n_2l_2LS) = \sum_{ll'} \left(\sum_{nn'} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'l'LS) \right) \quad (2.17)$$

Chaque somme correspondant à un couplage ll' est appelée fonction de corrélation de paire (PCF).

Ainsi par exemple les fonctions d'onde associées aux états $(1s2s)\ ^3S$ et $(1s2p)\ ^3P$ s'expriment en fonction des différentes PCF comme suit :

TABLE 2.3 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif $n = 3$ de la configuration de référence $(1s2p)^3P$.

| |
|------------------|
| 1s(1)2p(1) 3P |
| 1s(1)3p(1) 3P |
| 2s(1)2p(1) 3P |
| 2s(1)3p(1) 3P |
| 2p(1)3s(1) 3P |
| 2p(1)3d(1) 3P |
| 3s(1)3p(1) 3P |
| 3p(1)3d(1) 3P |

TABLE 2.4 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif $n = 4$ de la configuration de référence $(1s2p)^3P$.

| |
|------------------|
| 1s(1)2p(1) 3P |
| 1s(1)3p(1) 3P |
| 1s(1)4p(1) 3P |
| 2s(1)2p(1) 3P |
| 2s(1)3p(1) 3P |
| 2s(1)4p(1) 3P |
| 2p(1)3s(1) 3P |
| 2p(1)3d(1) 3P |
| 2p(1)4s(1) 3P |
| 2p(1)4d(1) 3P |
| 3s(1)3p(1) 3P |
| 3s(1)4p(1) 3P |
| 3p(1)3d(1) 3P |
| 3p(1)4s(1) 3P |
| 3p(1)4d(1) 3P |
| 3d(1)4p(1) 3P |
| 3d(1)4f(1) 3P |
| 4s(1)4p(1) 3P |
| 4p(1)4d(1) 3P |
| 4d(1)4f(1) 3P |

$$\Psi(1s2s^3S) = \sum_{nn'} c_{nn'}^{ss} \Phi(nsn's^3S) + \sum_{nn'} c_{nn'}^{pp} \Phi(npn'p^3S) + \sum_{nn'} c_{nn'}^{dd} \Phi(ndn'd^3S) + \dots \quad (2.18)$$

$$\Psi(1s2p^3P) = \sum_{nn'} c_{nn'}^{sp} \Phi(nsn'p^3P) + \sum_{nn'} c_{nn'}^{pd} \Phi(npn'd^3P) + \sum_{nn'} c_{nn'}^{df} \Phi(ndn'f^3P) + \dots \quad (2.19)$$

On peut envisager deux types de sommation sur les nombres quantiques principaux n et n' :

$$\begin{aligned}
1. & \sum_{n, n'} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'l'LS) \quad \text{si } l \neq l' \\
2. & \sum_{n \leq n'} c_{nn'}^{ll} \Phi(nln'lLS) \quad \text{si } l = l'
\end{aligned} \tag{2.20}$$

C.F. Fischer a démontré [23] qu'il existe des transformations orthogonales des distributions radiales $P_{n_i l_i}(r) \rightarrow \tilde{P}_{n_i l_i}(r)$ permettant la réduction des sommes données par (2.20). Ces dernières peuvent en effet s'écrire :

$$\begin{aligned}
1. & \sum_{n \geq m} \sum_{n' \geq m'} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'l'LS) = \sum_{n \geq m} c_n \Phi(\tilde{n}l\tilde{n}'l'LS) \quad \text{avec } n' = n + (m' - m) \\
2. & \sum_n \sum_{n' \geq n} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'lLS) = \sum_n c_n \Phi(\tilde{n}l^2LS) \quad \text{pour } L + S \text{ pair} \\
3. & \sum_n \sum_{n' \geq n} c_{nn'}^{ll'} \Phi(nln'lLS) = \sum_{\substack{n \\ \Delta n=2}} c_n \Phi(\tilde{n}l\tilde{n}'lLS) \quad \text{avec } n' = n + 1 \text{ et } L + S \text{ impair}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

où les $\tilde{n}l$ sont les orbitales transformées, appelées orbitales naturelles.

A partir de (2.21) on peut voir que les deux dernières transformations préservent l'orthogonalité des orbitales, mais pas nécessairement dans le premier cas.

Tenant compte de (2.21), les formes réduites des fonctions d'onde associées aux états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$ sont :

$$\begin{aligned}
\Psi(1s2s^3S) = & c_1^{ss} \Phi(1s2s^3S) + c_2^{ss} \Phi(3s4s^3S) + \dots \\
& + c_1^{pp} \Phi(2p3p^3S) + c_2^{pp} \Phi(4p5p^3S) + \dots \\
& + c_1^{dd} \Phi(3d4d^3S) + c_2^{dd} \Phi(5d6d^3S) + \dots
\end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned}
\Psi(1s2p\ ^3P) = & c_1^{sp} \Phi(1s2p_1\ ^3P) + c_2^{sp} \Phi(2s3p_1\ ^3P) + \dots \\
& + c_1^{pd} \Phi(2p_23d_1\ ^3P) + c_2^{pd} \Phi(3p_24d_1\ ^3P) + \dots \\
& + c_1^{df} \Phi(3d_24f_1\ ^3P) + c_2^{df} \Phi(4d_25f_1\ ^3P) + \dots \quad (2.23)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi(1s3p\ ^3P) = & c_1^{sp} \Phi(1s3p_1\ ^3P) + c_2^{sp} \Phi(2s3p_2\ ^3P) + \dots \\
& + c_1^{pd} \Phi(2p_3d_1\ ^3P) + c_2^{pd} \Phi(3p_34d_1\ ^3P) + \dots \\
& + c_1^{df} \Phi(3d_24f_1\ ^3P) + c_2^{df} \Phi(4d_25f_1\ ^3P) + \dots \quad (2.24)
\end{aligned}$$

L'indice inférieur qui apparait devant les orbitales nl permet de distinguer entre deux orbitales naturelles caractérisées par le même couple de nombres quantiques nl .

2.2.2 Équation MCHF

Nous allons dans ce paragraphe illustrer à partir d'un exemple l'établissement des équations MCHF afin de mieux comprendre la procédure de leur résolution.

Considérons la fonction d'onde MCHF associée à l'état $(1s2s)\ ^3S$ telle que :

$$\Psi^{MCHF}(1s2s\ ^3S) = c_1 \Phi(1s2s\ ^3S) + c_2 \Phi(2p3p\ ^3S) \quad (2.25)$$

On rappelle que les étapes qui conduisent aux équations MCHF sont :

- La dérivation de l'énergie de l'état $(1s2s)\ ^3S$ en fonction des intégrales radiales correspondantes.
- Écrire la fonctionnelle donnée par (1.22).
- Exprimer la stationnarité de cette fonctionnelle par rapport aux orbitales radiales $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$, ainsi que par rapport aux coefficients c_1 et c_2 .
- A partir de la formule (1.43), l'énergie de l'état $(1s2s)\ ^3S$ s'écrit :

$$E(1s2s\ ^3S) = c_1^2 \mathcal{H}_{11} + c_2^2 \mathcal{H}_{22} + 2c_1c_2 \mathcal{H}_{12} \quad (2.26)$$

Les éléments de matrice de \mathcal{H} s'expriment en fonction des intégrales radiales I , F^k , G^k et R^k comme suit :

$$\mathcal{H}_{11} = \langle 1s2s^3S | \mathcal{H} | 1s2s^3S \rangle = I(1s) + I(2s) + F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s)$$

$$\mathcal{H}_{22} = \langle 2p3p^3S | \mathcal{H} | 2p3p^3S \rangle = I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) + \frac{2}{5}F^2(2p, 3p) - G^0(2p, 3p) - \frac{2}{5}G^2(2p, 3p)$$

$$\mathcal{H}_{12} = \langle 1s2s^3S | \mathcal{H} | 2p3p^3S \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{3}R^1(1s, 2s; 2p, 3p) + \frac{\sqrt{3}}{3}R^1(1s, 2s; 3p, 2p)$$

D'où l'expression de l'énergie :

$$\begin{aligned} E(1s2s^3S) = & c_1^2 I(1s) + c_1^2 I(2s) + c_2^2 I(2p) + c_2^2 I(3p) & (2.27) \\ & + c_1^2 F^0(1s, 2s) + c_2^2 F^0(2p, 3p) + \frac{2}{5}c_2^2 F^2(2p, 3p) \\ & - c_1^2 G^0(1s, 2s) - c_2^2 G^0(2p, 3p) - \frac{2}{5}c_2^2 G^2(2p, 3p) \\ & - 2\frac{\sqrt{3}}{3}c_1c_2 R^1(1s, 2s; 2p, 3p) + 2\frac{\sqrt{3}}{3}c_1c_2 R^1(1s, 2s; 3p, 2p) \end{aligned}$$

• La fonctionnelle $\mathcal{F}(1s2s^3S)$ qui inclut les contraintes d'orthogonalité des orbitales est :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(1s2s^3S) = & E(1s2s^3S) + \lambda_{1s}\langle 1s|1s \rangle + \lambda_{2s}\langle 2s|2s \rangle + \lambda_{2p}\langle 2p|2p \rangle \\ & + \lambda_{3p}\langle 3p|3p \rangle + \lambda_{1s2s}\langle 1s|2s \rangle \\ & + \lambda_{2p3p}\langle 2p|3p \rangle - \mathcal{E}(c_1^2 + c_2^2) \end{aligned} \quad (2.28)$$

• En imposant la stationnarité à cette fonctionnelle \mathcal{F} par rapport à la variation de chacune des fonction radiale $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$ nous obtenons les équations MCHF, respectivement pour chacune d'elles :

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} (Z - Y^0(2s2s; r)) - \frac{2\lambda_{1s}}{c_1^2} \right] P_{1s}(r) = \\ \left[-\frac{2}{r}Y^0(1s2s; r) + \frac{\lambda_{1s2s}}{c_1^2} \right] P_{2s}(r) \\ -2\frac{\sqrt{3}}{3}\frac{c_2}{c_1}\frac{1}{r}Y^1(2s3p; r)P_{2p}(r) + 2\frac{\sqrt{3}}{3}\frac{c_2}{c_1}\frac{1}{r}Y^1(2s2p; r)P_{3p}(r) \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(Z - Y^0(1s\ 1s; r) \right) - \frac{2\lambda_{2s}}{c_1^2} \right] P_{2s}(r) = \\
& \quad \left[-\frac{2}{r} Y^0(1s\ 2s; r) + \frac{\lambda_{1s2s}}{c_1^2} \right] P_{1s}(r) \\
& -2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_2}{c_1} \frac{1}{r} Y^1(1s\ 2p; r) P_{3p}(r) + 2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_2}{c_1} \frac{1}{r} Y^1(1s\ 3p; r) P_{2p}(r) \quad (2.30)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(Z - Y^0(3p\ 3p; r) - \frac{2}{5} Y^2(3p\ 3p; r) \right) - \frac{2\lambda_{2p}}{c_2^2} \right] P_{2p}(r) = \\
& \quad \left[-\frac{2}{r} Y^0(2p\ 3p; r) - \frac{4}{5} Y^2(2p\ 3p; r) + \frac{\lambda_{2p3p}}{c_2^2} \right] P_{3p}(r) \\
& -2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_1}{c_2} \frac{1}{r} Y^1(2s\ 3p; r) P_{1s}(r) + 2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_2}{c_1} \frac{1}{r} Y^1(2s\ 2p; r) P_{2s}(r) \quad (2.31)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(Z - Y^0(2p\ 2p; r) - \frac{2}{5} Y^2(2p\ 2p; r) \right) - \frac{2\lambda_{3p}}{c_2^2} \right] P_{3p}(r) = \\
& \quad \left[-\frac{2}{r} Y^0(2p\ 3p; r) - \frac{4}{5} Y^2(2p\ 3p; r) + \frac{\lambda_{2p3p}}{c_2^2} \right] P_{2p}(r) \\
& -2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_1}{c_2} \frac{1}{r} Y^1(1s\ 2p; r) P_{2s}(r) + 2\frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_2}{c_1} \frac{1}{r} Y^1(1s\ 2p; r) P_{1s}(r) \quad (2.32)
\end{aligned}$$

• Il reste enfin à exprimer la stationnarité de \mathcal{F} par rapport aux coefficients c_1 et c_2 .
Tenant compte de (2.26 et 2.28), nous obtenons les deux équations séculaires :

$$\begin{aligned}
c_1(\mathcal{H}_{11} - \mathcal{E}) + c_2\mathcal{H}_{12} &= 0 \\
c_1\mathcal{H}_{12} + c_2(\mathcal{H}_{22} - \mathcal{E}) &= 0 \quad (2.33)
\end{aligned}$$

On voit bien que les quatre équations MCHF et les deux équations séculaires sont liées entre elles par l'intermédiaire des coefficients c_1 et c_2 , d'où alors la procédure de résolution que nous avons déjà présentée à la fin du paragraphe (1.5.2).

Notons enfin que nous avons dans ce cas quatre paramètres d'énergie diagonaux qui sont ε_{1s} , ε_{2s} , ε_{2p} et ε_{3p} et deux paramètres non diagonaux ε_{1s2s} et ε_{2p3p} . Ils sont reliés aux multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} par les relations données par (1.5.2), soit :

$$\varepsilon_{1s} = \frac{2\lambda_{1s}}{c_1^2}, \quad \varepsilon_{2s} = \frac{2\lambda_{2s}}{c_1^2}, \quad \varepsilon_{2p} = \frac{2\lambda_{2p}}{c_2^2}, \quad \varepsilon_{3p} = \frac{2\lambda_{3p}}{c_2^2}, \quad \varepsilon_{1s2s} = \frac{\lambda_{1s2s}}{c_1^2}, \quad \varepsilon_{2p3p} = \frac{\lambda_{2p3p}}{c_1^2}$$

2.3 Programmes de calcul des fonctions d'onde

Les programmes de calcul utilisés appartiennent à la librairie MCHF-ASP (MCHF-Atomic Structure Package) de Charlotte Froese Fischer [9]. La librairie MCHF-ASP constituée d'un ensemble de programmes, permet de calculer les fonctions d'onde et plusieurs propriétés atomiques telles que des probabilités de transition, des déplacements isotopiques, des structures hyperfines etc...

Le calcul des fonctions d'onde se fait à l'aide des programmes HF[24], NONH[25], MCHF[26], alors que l'espace des configurations est construit à l'aide du programme LSGEN [27].

1. Le programme NONH effectue l'intégration angulaire des éléments matriciels de l'hamiltonien non relativiste pour une superposition de CSF et produit une liste symbolique d'intégrales radiales mono-électroniques I (1.18) et bi-électroniques F^k , G^k et R^k (1.20-1.21), accompagnées de leurs coefficients angulaires de pondération.
2. Le programme MCHF utilise la liste d'intégrales de NONH pour construire la matrice de l'opérateur hamiltonien en couplage LS . Il résout numériquement les équations intégro-différentielles MCHF (1.50) et détermine les coefficients de mélange c_i de la superposition de CSF ainsi que les distributions radiales $P_{n_i l_i}(r)$ des orbitales constituant les fonctions d'état de configuration $\psi(\gamma_i LS)$.

Chapitre 3

Théorie des déplacements isotopiques

Dans le chapitre 1, les différents hamiltoniens atomiques présentés considèrent un modèle de noyau ponctuel et de masse infinie. En réalité, quand on tient compte de la masse finie du noyau et de la distribution de charge dans un volume fini qui, pour un élément, varie d'un isotope à l'autre, un niveau d'énergie est déplacé par rapport à sa position dans le premier modèle.

En effet un niveau atomique est caractérisé par un moment cinétique de valeur fixe, de sorte que quand on change la masse atomique du système en lui substituant un autre isotope son énergie doit changer. Ce déplacement du niveau d'énergie lié au changement de la masse est appelé déplacement isotopique de masse (MS : Mass Shift) .

D'autre part l'énergie d'un niveau atomique dépend de la taille et de la forme de la distribution de charge nucléaire. Les isotopes d'un élément donné ne possèdent pas la même distribution de protons dans l'espace, affectée par le nombre de neutrons dans le noyau. Cette différence dans les champs électriques produits par les noyaux d'isotopes d'un élément donné entraîne un déplacement du niveau d'énergie, appelé déplacement isotopique de volume (FS : Field Shift).

Le déplacement isotopique total (IS : Isotope Shift) d'un niveau d'énergie est la somme de ces deux effets :

$$IS = MS + FS \tag{3.1}$$

Il est évident que le déplacement isotopique de masse est dominant dans les atomes légers, alors que le déplacement isotopique de volume est plus important dans les systèmes lourds [1]. Notre travail ayant porté sur un atome léger (hélium), nous avons complètement

négligé le déplacement de volume. Nous nous limiterons dans ce chapitre à présenter uniquement la théorie du déplacement de masse.

3.1 Déplacement isotopique de masse

L'hamiltonien non-relativiste \mathcal{H} défini par l'équation (1.1) correspond à un atome à plusieurs électrons de charge nucléaire ponctuelle et de masse nucléaire infinie. Dans la suite de ce chapitre, il sera noté \mathcal{H}_∞ . Si on tient compte de la masse finie du noyau, celui-ci n'est plus le centre de gravité du système noyau-électrons. Dans ce cas l'hamiltonien \mathcal{H}_M^* du système s'obtient en ajoutant l'énergie cinétique du noyau à \mathcal{H}_∞ , soit :

$$\mathcal{H}_M = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{p}_M^2}{2M} \quad (3.2)$$

où \mathbf{p}_i et \mathbf{p}_M sont respectivement les impulsions de l'électron i et du noyau, alors que m et M sont dans l'ordre les masses électronique et nucléaire.

En l'absence de champ extérieur, le mouvement du système (noyau + électrons) s'effectue autour de son centre de masse. Un tel système obéit donc à la loi de la conservation de la quantité de mouvement total [28, 29],

$$\mathbf{p}_M + \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = 0 \quad (3.3)$$

De l'équation (3.3) nous pouvons déduire le carré de la quantité de mouvement nucléaire en fonction des quantités de mouvement électroniques :

$$\mathbf{p}_M^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i \neq j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (3.4)$$

En substituant cette dernière expression dans l'équation (3.2), on obtient l'expression de l'hamiltonien d'un atome de masse nucléaire M , en fonction uniquement des moments électroniques \mathbf{p}_i :

$$\mathcal{H}_M = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (3.5)$$

*. En unités atomiques la masse de l'électron $m = 1$. Mais par souci de clarté, sachant le rôle joué par la masse électronique dans les déplacements isotopiques, nous écrirons explicitement m dans toutes les formules qui vont suivre.

où μ est la masse réduite du système noyau-électrons, définie par

$$\mu = \frac{mM}{m + M} .$$

L'opérateur associé à l'énergie cinétique interne d'un atome à plusieurs électrons dont la masse nucléaire est finie devient alors :

$$\mathcal{H}_{cin} = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (3.6)$$

En le comparant à l'opérateur énergie cinétique d'un atome de masse nucléaire infinie, nous déduisons que le déplacement isotopique de masse est la contribution de deux corrections. La première correction est due au remplacement de la masse électronique m par la masse réduite μ . Le déplacement qui en résulte s'appelle déplacement normal de masse (NMS : Normal Mass Shift) [†]. L'apparition du deuxième terme dans \mathcal{H}_{cin} conduit à une deuxième correction connue sous le nom de déplacement de masse spécifique (SMS : Specific Mass Shift) ou correction de polarisation de masse. Ce dernier, représenté par un terme à deux corps n'existe pas dans les systèmes hydrogénoïdes.

L'équation de Schrödinger correspondant à l'hamiltonien \mathcal{H}_M donné par l'expression (3.5) s'écrit :

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] \Psi_M(\mathbf{r}) = E_M \Psi_M(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

Un changement approprié de facteur d'échelle permet d'évaluer exactement l'énergie associée au déplacement normal de masse, en négligeant dans un premier temps le déplacement de masse spécifique [30, 29]. En traitant ensuite, dans cette nouvelle échelle, l'opérateur spécifique de masse comme une perturbation au premier ordre, on déduit la correction qui lui est associée [31], [29].

Soient les nouvelles variables :

$$\begin{cases} \mathbf{r}'_i = \frac{\mu}{m} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{p}'_i = \frac{m}{\mu} \mathbf{p}_i \end{cases} , \quad (3.8)$$

[†]. Dans certaines littératures, le déplacement normal de masse est appelé déplacement de Bohr ou encore effet de masse réduite.

définissant une nouvelle échelle de longueur et d'impulsion.

L'équation aux valeurs propres (3.7) devient alors :

$$\left\{ \frac{\mu}{m} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}'_i)^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r'_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r'_{ij}} \right] + \frac{\mu}{m} \frac{1}{M+m} \sum_{i<j}^N \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_j \right\} \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = E_M \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad , \quad (3.9)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$[\mathcal{H}_M^{NMS} + \mathcal{H}_M^{SMS}] \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = E_M \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad , \quad (3.10)$$

où \mathcal{H}_M^{NMS} est l'hamiltonien du système en négligeant le déplacement de masse spécifique, alors que ce dernier est représenté par \mathcal{H}_M^{SMS} .

3.1.1 Déplacement normal de masse

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le calcul de la correction en énergie correspondant au déplacement normal de masse peut se faire de manière exacte. En effet, réécrivons l'équation (3.9) en omettant le terme lié au déplacement de masse spécifique et multipliant ces deux membres par $\frac{m}{\mu}$

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}'_i)^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r'_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r'_{ij}} \right] \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = \frac{m}{\mu} E_M^{NMS} \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad (3.11)$$

La comparaison de (3.11) avec l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}_∞ :

$$\mathcal{H}_\infty \Psi_\infty(\mathbf{r}) = E_\infty \Psi_\infty(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

permet après identification, rendue possible de part l'aspect muet des variables moments et positions, de déduire les deux relations liant les valeurs propres et fonctions propres associées aux deux hamiltoniens :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_\infty = \frac{m}{\mu} E_M^{NMS} \\ \Psi_\infty(\mathbf{r}) = \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r} \right) \end{array} \right. \quad (3.13)$$

Le rapport $\frac{m}{\mu}$ étant supérieur à un, on constate donc une dilatation de la fonction d'onde et une diminution de l'énergie de liaison par rapport aux solutions du problème de masse nucléaire infinie. Cette diminution est d'autant plus importante que la masse nucléaire est petite.

La correction en énergie associée au déplacement normal de masse, que l'on notera ΔE_M^{NMS} , est donnée par :

$$\begin{aligned}\Delta E_M^{NMS} &= E_M^{NMS} - E_\infty \\ &= -\frac{m}{m+M} E_\infty \\ &= -\frac{m}{M} E_M^{NMS}\end{aligned}\tag{3.14}$$

Cette correction, toujours positive, a pour effet de destabiliser le niveau de l'isotope M par rapport à celui de l'atome de masse nucléaire infinie. Son calcul revient à celui de E_∞ que l'on obtient par la résolution de l'équation ordinaire de Schrödinger (3.12).

L'énergie de l'hamiltonien normal de masse E_M^{NMS} est parfois approchée par l'énergie expérimentale de l'isotope M [29] mesurée par rapport à la limite d'ionisation complète de l'atome ($E_M^{NMS} = E_M^{exp}$). Dans ces conditions, le déplacement de Bohr est donné par :

$$\Delta E_M^{NMS} \cong -\frac{m}{M} E_M^{exp}\tag{3.15}$$

Notons enfin qu'on écrit souvent la correction en énergie associée au déplacement normal de masse en fonction de la constante de Rydberg de l'isotope M

$$R_M = \frac{M}{M+m} R_\infty.\tag{3.16}$$

3.1.2 Déplacement de masse spécifique

Le terme représentant le déplacement de masse spécifique est un opérateur à deux corps :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_M^{SMS} &= \frac{\mu}{m} \frac{1}{m+M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j \\ &= \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j\end{aligned}\tag{3.17}$$

Il est extrêmement sensible à la corrélation électronique. Son calcul représente un vrai défi pour les théoriciens, d'autant plus qu'il permet de tester la qualité des fonctions d'onde, destinées à évaluer d'autres propriétés atomiques.

L'évaluation de la correction en énergie ΔE_M^{SMS} associée au terme spécifique de masse se fait à l'aide de la théorie des perturbations au premier ordre.

Une première approche consiste à prendre comme fonctions d'onde à l'ordre zéro, les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé \mathcal{H}_M^{NMS} , et de traiter le terme spécifique de masse comme une perturbation.

Nous avons alors :

$$\Delta E_M^{SMS} = \langle \Psi_M^{NMS}(\frac{m}{\mu}r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_M^{NMS}(\frac{m}{\mu}r) \rangle \quad (3.18)$$

Tenant compte des résultats donnés par (3.13), on peut évaluer la valeur moyenne de cette perturbation à partir des fonctions propres de l'hamiltonien H_∞ :

$$\Delta E_M^{SMS} = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (3.19)$$

Une deuxième approche consiste à considérer l'hamiltonien \mathcal{H}_M (équation 3.5) et à prendre comme fonctions d'onde d'ordre zéro, les fonctions propres de H_∞ . Cela signifie que les contributions mono-électroniques et bi-électroniques de l'opérateur de déplacement de masse sont du même ordre de grandeur et en particulier, elles peuvent s'annuler mutuellement de manière significative [32]. Le déplacement total de masse dans ce cas, est donné par :

$$E_M - E_\infty = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{2M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i^2 | \Psi_\infty(r) \rangle + \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (3.20)$$

En mettant le déplacement total de masse obtenu à l'aide de la première approche (équations 3.14 et 3.19) sous la même forme :

$$E_M - E_\infty = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{2(m+M)} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i^2 | \Psi_\infty(r) \rangle + \langle \Psi_\infty(r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (3.21)$$

où le premier terme, représentant le déplacement normal de masse, est obtenu en appliquant le théorème de Viriel [20] ‡ à l'équation (3.13).

Nous remarquons alors que la différence entre (3.20) et (3.21) est tout à fait négligeable, l'effet de la masse de l'électron au dénominateur étant plus petit que la précision expérimentale même pour les éléments légers. Dans notre travail, nous avons adopté la première approche (cf. équation 3.19).

Pour le calcul de la différence dans la contribution du déplacement de masse spécifique entre deux isotopes, il est commode d'introduire le paramètre spécifique de masse S ,

$$S = \langle \Psi_\infty(r) | \sum_{i < j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (3.22)$$

qui ne dépend uniquement que de la fonction d'onde électronique. Le déplacement de masse spécifique est alors donné par :

$$\Delta E_M^{SMS} = \frac{M}{(M+m)^2} S. \quad (3.23)$$

3.1.3 Calcul du déplacement de masse spécifique

Forme tensorielle de \mathcal{H}_M^{SMS}

Le calcul du déplacement de masse spécifique à l'aide des fonctions propres Ψ_∞ , qui dans notre approche sont des fonctions d'état de configuration (voir équation 1.42), exige que l'on mette l'opérateur spécifique de masse \mathcal{H}_M^{SMS} sous une forme tensorielle.

L'opérateur impulsion \mathbf{p} , dont la forme vectorielle en unités atomiques ($\hbar = 1$) est $-i\nabla^{(1)}$, possède la forme tensorielle suivante [33] :

$$\mathbf{p} = \frac{i\sqrt{2}}{r} \{ \mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l} \}^{(1)} - i \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{C}^{(1)}. \quad (3.24)$$

où \mathbf{l} est l'opérateur moment cinétique orbital alors que $\mathbf{C}^{(1)}$ est un opérateur tensoriel de rang 1 agissant sur la partie angulaire de la fonction d'onde. Chaque composante $C_q^{(1)}$ ($q = 0, \pm 1$) est liée à l'harmonique sphérique $Y_q^1(\theta, \varphi)$ par la relation :

$$C_q^{(1)} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_q^1.$$

‡. Le rapport de l'énergie totale à l'énergie cinétique est égal à -1

En utilisant les techniques des opérateurs tensoriels [34], on montre que les éléments de matrice réduits du produit tensoriel $\{\mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l}\}^{(1)}$ peuvent s'exprimer comme suit :

$$\langle l \| \{\mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l}\}^{(1)} \| l' \rangle = \frac{l(l+1) - 2 - l'(l'+1)}{2\sqrt{2}} \langle l \| \mathbf{C}^{(1)} \| l' \rangle. \quad (3.25)$$

L'opérateur impulsion peut alors s'écrire comme le produit d'un opérateur purement radial, soit ∇_r , et de l'opérateur angulaire $\mathbf{C}^{(1)}$:

$$\mathbf{p} = -i\nabla_r \mathbf{C}^{(1)} \quad (3.26)$$

avec

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1) - 2 - l'(l'+1)}{2r}.$$

Finalement, en remplaçant les opérateurs impulsions par leurs expressions ci-dessus dans l'équation (3.17), nous obtenons la forme tensorielle de l'opérateur spécifique de masse, connue dans la littérature sous le nom de forme gradient :

$$\mathcal{H}_M^{SMS} = -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) \quad (3.27)$$

Notons qu'il existe une autre forme tensorielle de \mathcal{H}_M^{SMS} introduite par Vinti [35], appelée forme Slater :

$$\begin{aligned} H_M^{SMS} &= \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \left[\sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)} \right] \\ &+ \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \left[Z r_i r_j \mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)} \left(\frac{1}{r_i^3} + \frac{1}{r_j^3} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Les deux formes de l'opérateur spécifique de masse donnent le même résultat par rapport à des fonctions d'onde non-relativistes exactes. Cependant, elles diffèrent par leurs résultats pour des fonctions d'onde approximatives. Dans beaucoup de cas, il apparaît des effets d'annulation entre les deux termes de la forme Slater qui conduisent à des valeurs imprécises du déplacement total [36]. La forme gradient qui donne des résultats beaucoup plus fiables est celle que nous avons utilisée dans notre travail.

Éléments de matrice de \mathcal{H}_M^{SMS}

L'évaluation de la correction en énergie liée au déplacement de masse spécifique revient donc à calculer les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned}\Delta E_M^{SMS} &= \langle \Psi(\gamma LS) | -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) | \Psi(\gamma LS) \rangle \\ &= \sum_{p,q}^{NCSF} c_p c_q \langle \psi(\gamma_p LS) | -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j}^N \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) | \psi(\gamma_q LS) \rangle\end{aligned}\quad (3.29)$$

L'opérateur ∇_r n'agit que sur la partie radiale des orbitales mono-électroniques de la façon suivante :

$$\langle R_{n_i l_i} | \nabla_r | R_{n_j l_j} \rangle = \int_0^\infty r^2 R_{n_i l_i} \left[\frac{d}{dr} - \frac{l_i(l_i+1) - 2 - l_j(l_j+1)}{2r} \right] R_{n_j l_j} dr \quad (3.30)$$

Cette intégrale, connue sous le nom d'intégrale de Vinti [37], est notée $J(n_i l_i, n_j l_j)$.

L'élément de matrice de l'opérateur $C_q^{(1)}$ entre deux états mono-électroniques s'exprime en appliquant le théorème de Wigner-Eckart [38] :

$$\langle l_i m_{l_i} | C_q^{(1)} | l_j m_{l_j} \rangle = (-1)^{l_i - m_{l_i}} \langle l_i || C^{(1)} || l_j \rangle \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ -m_{l_i} & q & m_{l_j} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

où l'élément de matrice réduit, indépendant des nombres quantiques magnétiques, est donné par :

$$\langle l_i || C^{(1)} || l_j \rangle = (-1)^{l_i} \sqrt{(2l_i+1)(2l_j+1)} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

La présence du symbole $3j \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ impose, grâce à la relation triangulaire $\Delta(l_i 1 l_j)$ et à la condition de parité (somme $(l_i + 1 + l_j)$ paire), les règles de sélection suivantes : $\Delta l = l_i - l_j = \pm 1$. Par conséquent, le déplacement de masse spécifique ne contiendra que des contributions d'intégrales de Vinti impliquant des orbitales dont les nombres quantiques azimutaux diffèrent d'une unité.

En exprimant l'élément de matrice entre deux fonctions d'état de configuration en fonction des intégrales de Vinti, nous obtenons la relation suivante :

$$\langle \psi(\gamma_p LS) | \mathcal{H}_M^{SMS} | \psi(\gamma_q LS) \rangle = \sum_{\alpha} \text{Coeff}(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq} J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha}) J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (3.33)$$

où la somme sur α a lieu sur tous les ensembles de quatre orbitales $nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha}$, les deux premières appartenant à la configuration γ_p , alors que les deux autres appartiennent à γ_q .

En reportant la relation ci dessus dans l'équation (3.29), nous pouvons écrire le déplacement de masse spécifique sous la forme suivante :

$$\Delta E_M^{SMS} = -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{\alpha} \text{COEF}(\alpha) J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha}) J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (3.34)$$

où

$$\text{COEF}(\alpha) = \sum_{p,q}^{NCSF} c_i c_j \text{Coeff}(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq} \quad (3.35)$$

En comparant la forme tensorielle de l'opérateur \mathcal{H}_M^{SMS} (3.27) et celle de l'opérateur d'interaction électrostatique entre les électrons :

$$\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i<j} \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (\mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)}) \quad (3.36)$$

Stone [39] a remarqué que le coefficient $\text{Coeff}(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq}$ est le même que celui qui pondère l'intégrale de Slater $R^1(nl_{1\alpha}nl_{2\alpha}; nl_{3\alpha}nl_{4\alpha})$, intervenant dans l'expression de l'élément de matrice de $\frac{1}{r_{ij}}$ entre deux fonctions d'état de configuration :

$$\beta R^1(nl_{1\alpha}nl_{2\alpha}; nl_{3\alpha}nl_{4\alpha}) \longleftrightarrow -\beta J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha}) J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (3.37)$$

Ainsi les coefficients angulaires de l'opérateur spécifique de masse sont directement reliés aux coefficients des intégrales R^1 et peuvent donc être directement extraits à partir de la liste symbolique d'intégrales bi-électroniques produite par le programme NONH (voir paragraphe 2.3)

3.2 Déplacement isotopique de transition

La mesure expérimentale des déplacements isotopiques ne peut se faire qu'entre différents isotopes et sur une raie spectrale. A partir des déplacements isotopiques de masse et de

volume des niveaux, nous pouvons alors évaluer ce type de déplacement. Par définition le déplacement isotopique de transition (TIS : Transition Isotope Shift) est la différence des énergies de transition entre deux isotopes (voir figure 3.2).

Pour un isotope de masse nucléaire M , l'énergie ΔE_M de la transition entre le niveau supérieur (2) et le niveau inférieur (1) est :

$$\Delta E_M = E_M^{(2)} - E_M^{(1)} \quad (3.38)$$

avec

$$E_M = E_\infty + \Delta E_M^{NMS} + \Delta E_M^{SMS} \quad (3.39)$$

Soit en tenant compte des expressions de ΔE_M^{NMS} et ΔE_M^{SMS} , données respectivement par les équations (3.14) et (3.23), nous obtenons :

$$E_M = \frac{M}{M+m} E_\infty + \frac{M}{(M+m)^2} S, \quad (3.40)$$

qui est l'énergie totale d'un niveau incluant le déplacement isotopique de masse total, mais sans tenir compte du déplacement isotopique de volume.

L'expression de ΔE_M devient alors :

$$\Delta E_M = \frac{M}{M+m} [E_\infty^{(2)} - E_\infty^{(1)}] + \frac{M}{(M+m)^2} [S^{(2)} - S^{(1)}] \quad (3.41)$$

Le déplacement isotopique de transition $\Delta E_{MM'}$, entre deux isotopes M et M' tel que $M > M'$ est alors donné par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta E_{MM'} &= \Delta E_M - \Delta E_{M'} \\ &= \left[E_\infty^{(2)} \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) + S^{(2)} \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) \right] \\ &\quad - \left[E_\infty^{(1)} \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) + S^{(1)} \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) \right] \\ &= \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) [E_\infty^{(2)} - E_\infty^{(1)}] \\ &\quad + \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) [S^{(2)} - S^{(1)}] \end{aligned} \quad (3.42)$$

Dans la deuxième égalité, chaque facteur entre crochets, dans l'équation ci-dessus, définit le déplacement isotopique du niveau supérieur pour le premier et celui du niveau inférieur pour le second. Le déplacement isotopique de transition est donc tout simplement la différence entre les déplacements isotopiques des niveaux supérieur et inférieur.

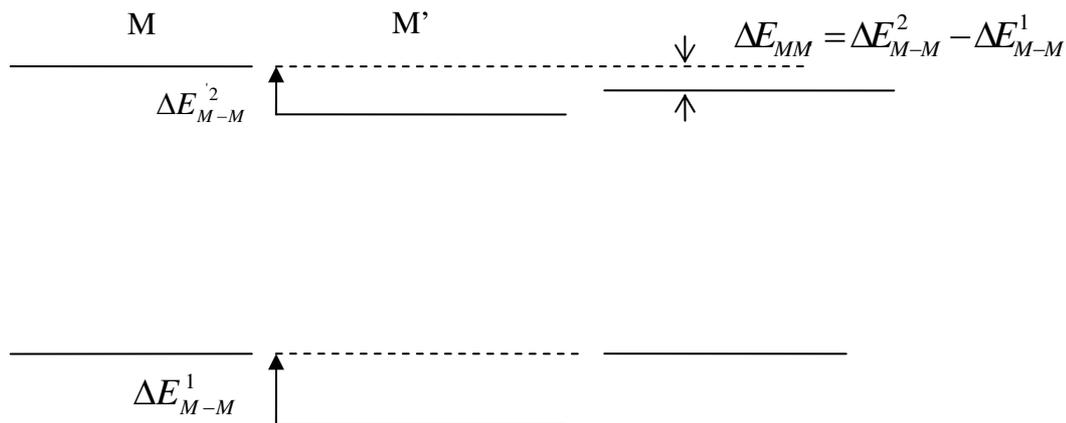


FIGURE 3.1 – Déplacement isotopique d'une transition

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Fonctions d'onde et énergies des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe (2.2.1), nous avons utilisé deux approches multiconfigurationnelle Hartree-Fock pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la première méthode, la fonction d'onde MCHF contient l'ensemble des fonctions d'état de configuration qui interagissent avec la configuration de référence. L'espace des configurations correspondant s'appelle "CAS" (Complet Actif Space). La deuxième méthode utilise une fonction d'onde MCHF simplifiée, car elle est basée sur les formes réduites. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats des calculs MCHF des fonctions d'onde et des énergies que nous avons obtenus à l'aide des deux approches.

4.1.1 Approche MCHF avec un espace actif complet

État $(1s2s)^3S$

A partir de fonctions d'onde radiales hydrogénoïdes $P_{1s}(r)$ et $P_{2s}(r)$, on résout les équations Hartree-Fock pour l'état $(1s2s)^3S$. On obtient alors les fonctions d'onde radiales $P_{1s}^{HF}(r)$ et $P_{2s}^{HF}(r)$ avec lesquelles nous calculons l'énergie Hartree-fock à l'aide de (1.16). On trouve $E^{HF}(1s2s^3S) = -2.174250776 H^*$.

La première fonction d'onde MCHF correspond au "CAS" $n = 3$. Elle s'écrit :

*. H est le Hartree, représentant l'unité atomique des énergies. $1H = 2R_\infty = 2 \times 109737.31534cm^{-1}$

$$\begin{aligned}\Psi(1s2s\ ^3S) = & c_1 \Phi(1s2s\ ^3S) + c_2 \Phi(1s3s\ ^3S) \\ & + c_3 \Phi(2s3s\ ^3S) + c_4 \Phi(2p3p\ ^3S)\end{aligned}\quad (4.1)$$

Dans cette expression les inconnues sont les distributions radiales $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{3s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$, ainsi que les coefficients de mélange c_i . A noter que les deux premières orbitales ($1s$ et $2s$) qui forment la configuration de référence sont des orbitales spectroscopiques alors que les trois autres sont les orbitales de corrélation.

Au début de la procédure MCHF on choisit comme fonctions d'onde de départ les fonctions $P_{1s}^{HF}(r)$, $P_{2s}^{HF}(r)$ et des fonctions hydrogénoïdes pour $P_{3s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$. L'application des étapes de résolution des équations MCHF conduit alors aux nouvelles fonctions radiales $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{3s}(r)$, $P_{2p}(r)$ et $P_{3p}(r)$ optimisées et aux coefficients c_i . Nous avons représenté sur la figure (4.1) les cinq fonctions radiales.

Les valeurs des coefficients de développement sont telles que :

$$\begin{aligned}\Psi(1s2s\ ^3S) = & 0.99980 \Phi(1s2s\ ^3S) + 0.00487 \Phi(1s3s\ ^3S) \\ & + 0.00018 \Phi(2s3s\ ^3S) - 0.01920 \Phi(2p3p\ ^3S)\end{aligned}\quad (4.2)$$

On peut alors déduire à partir de la formule (1.43) l'énergie de l'état $(1s2s)^3S$; on obtient $E^{MCHF}(n=3) = -2.175156508 H$.

Les valeurs des coefficients de mélange c_i dans l'expression (4.2) montrent que parmi les trois fonctions d'état de configuration interagissant avec la configuration de référence $(1s2s)^3S$, la configuration $(2p3p)^3S$ possède une contribution relativement importante aux effets de corrélation. Notons que cette configuration est la seule qui correspond à un couplage angulaire $ll' = pp$, les trois autres étant le résultat d'un couplage de type $ll' = ss$.

La différence entre les énergies Hartree-Fock et MCHF représente la contribution de la corrélation électronique à l'énergie de l'état $(1s2s)^3S$. Sa valeur $E^{HF}(1s2s\ ^3S) - E^{MCHF}(n=3) = 905,7 \mu H = 198.8 \text{ cm}^{-1}$ est considérable. Après le calcul MCHF correspondant à $n=3$, la taille[†] de l'espace actif est augmentée progressivement afin de

†. On rappelle que la taille de l'espace actif représente le nombre de CSF qui interviennent dans le

suivre la convergence des distributions radiales et des énergies calculées. Dans la table (4.2) nous avons reporté pour les différents espaces actifs n , les coefficients d'interaction parmi les plus significatifs de certaines configurations. Pour l'état $(1s2s)^3S$, la configuration $(2p3p)$ semble avoir la plus importante contribution à la corrélation électronique. Remarquons que les signes des coefficients d'une configuration changent parfois de signe le long d'une séquence, comme c'est le cas de la configuration $(1s3s)$.

Les énergies Hartree-Fock et MCHF en fonction de la taille de l'espace actif sont données dans la table (4.1). On remarque que la différence d'énergie diminue progressivement quand on passe de l'espace actif n à l'espace $n + 1$. En effet, cet écart qui vaut $905.7\mu H$ ($198.8cm^{-1}$) entre l'énergie Hartree Fock et l'énergie MCHF pour l'espace actif $n = 3$ devient égal à $0.098\mu H$ ($0.021cm^{-1}$) entre les énergies MCHF correspondant aux espaces actifs $n = 9$ et $n = 10$. Par ailleurs la différence d'énergie $E^{HF} - E^{MCHF}(n = 10)$ est de l'ordre de $978.4\mu H$ ($214.7cm^{-1}$).

Dans la même table nous donnons le résultat de l'énergie non relativiste calculée par G. Drake [7]. Les calculs de G. Drake sont extrêmement précis car il utilise un calcul variationnel où les fonctions d'essais dépendent directement de la distance inter-électronique (Fonctions d'Hylleraas). Ses valeurs sont considérées comme des estimations exactes des énergies non relativistes des états de l'atome d'hélium. Sachant que l'énergie de corrélation est définie par $E^{cor} = E^{HF} - E_{exacte}$ (voir paragraphe 1.5.1), en comparant notre énergie E^{HF} avec la valeur de G. Drake, on déduit que E^{cor} de l'état $(1s2s)^3S$ vaut $214.8 cm^{-1}$. En comparant à nouveau E^{cor} avec notre valeur $E^{HF} - E^{MCHF}(n = 10) = 214.7 cm^{-1}$, on déduit que l'approximation multiconfigurationnelle Hartree-Fock a fourni 99.9% de l'énergie de corrélation. C'est un résultat qui démontre que la méthode MCHF permet d'obtenir des fonctions d'onde de très bonne précision pour les atomes à deux électrons.

développement de la fonction d'onde MCHF. Il y a évidemment autant de coefficients de mélange que de CSF.

État $(1s2p)^3P$

Commençons par faire remarquer que la taille des espaces actifs complets ("CAS") associés à l'état $(1s2p)^3P$ est plus grande que pour l'état $(1s2s)^3S$. Nous obtenons 330 CSF pour $n = 10$, au lieu de 165 CSF formant la fonction d'onde MCHF $\Psi^{MCHF}(1s2s^3S)$. Nous donnons dans la table (4.4) les coefficients de mélange les plus significatifs pour chaque espace actif n . Nous constatons que deux configurations, $(2s3p)$ et $(2p3d)$, sont fortement corrélées à la configuration de référence $(1s2p)$ avec presque le même poids. La figure (4.2) montre l'allure des fonctions d'onde radiales des deux orbitales spectroscopiques $1s$, $2p$ et des orbitales de corrélation $2s$, $3s$, $3p$ et $3d$. Notons que l'allure de l'orbitale spectroscopique $2p$ est complètement différente de l'allure de l'orbitale de corrélation $2p$ présente dans le développement MCHF de l'état $(1s2s)^3S$.

La table (4.3) montre l'évolution de l'énergie de l'état $(1s2p)^3P$ en fonction de la taille de l'espace actif. Le premier calcul MCHF pour $n = 3$ apporte à l'énergie de corrélation une valeur de $347.5cm^{-1}$. Au total cette énergie vaut $E^{HF} - E^{MCHF}(n = 10) = 379.0cm^{-1}$. La différence entre notre valeur et la valeur de G. Drake, de l'ordre de $0.05cm^{-1}$, montre encore une fois la fiabilité de la méthode MCHF dans le calcul des fonctions d'onde électroniques.

État $(1s3p)^3P$

Comme pour les autres états nous donnons sur la figure (4.3) les distributions radiales que nous avons obtenues par un calcul multiconfigurationnel et correspondant au "CAS" $n = 3$. Les coefficients d'interaction de configuration et les énergies sont donnés en fonction de la taille de l'espace actif respectivement dans les tables (4.6) et (4.5). La table de valeurs des coefficients montre que les deux CSF $(2s2p)^3S$ et $(2p3d)^3S$ sont les plus dominantes dans le développement MCHF de la fonction d'onde associée à l'état $(1s3p)^3P$.

En analysant les résultats des énergies Hartree-Fock et MCHF et en les comparant à la valeur de l'énergie de G. Drake, on déduit que presque toute l'énergie de corrélation a été capturée par la procédure multiconfigurationnelle Hartree-Fock. Le manque à gagner est de $E_{exacte} - E^{MCHF}(n = 10) = 0.01cm^{-1}$.

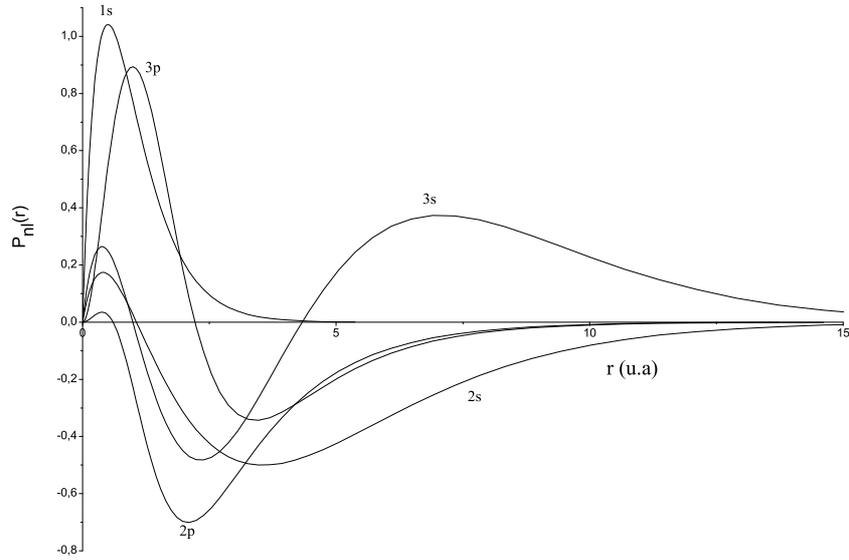


FIGURE 4.1 – Fonctions radiales de la fonction d’onde MCHF $\Psi(1s2s^3S)$ correspondant à l’espace actif $n = 3$

TABLE 4.1 – Énergie totale non relativiste de l’état $(1s2s)^3S$ en fonction de l’espace actif.

| Ensemble actif | $E_{tot}(a.u.)$ | NCSF |
|----------------|-----------------|------|
| HF | -2.174250776 | 1 |
| 3 | -2.175156508 | 4 |
| 4 | -2.175213755 | 10 |
| 5 | -2.175224471 | 20 |
| 6 | -2.175227477 | 35 |
| 7 | -2.175228520 | 56 |
| 8 | -2.175228946 | 84 |
| 9 | -2.175229142 | 120 |
| 10 | -2.175229240 | 165 |
| G. Drake [7] | -2.175229378 | |

TABLE 4.2 – coefficients de mélange c_i de la fonction d'onde MCHF associée à l'état $(1s2s)^3S$.

| $\begin{array}{l} \text{AS} \\ \text{CSF} \end{array} \backslash \begin{array}{l} n \\ \end{array}$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1s2s | 0.99980364 | 0.99981096 | 0.99981030 | 0.99981028 | 0.99981027 | 0.99981048 | 0.99981045 | 0.99981037 |
| 1s3s | 0.00487534 | 0.00176137 | 0.00181380 | 0.00179925 | 0.00180364 | -0.00152995 | -0.00155221 | -0.00161879 |
| 2p3p | -0.01920640 | -0.01904130 | -0.01904248 | -0.01903382 | -0.01903168 | -0.01903047 | -0.01902997 | -0.01902823 |
| 3s4s | | -0.00139771 | -0.00137968 | -0.00138978 | -0.00138797 | 0.00134884 | 0.00135547 | 0.00137006 |
| 3d4d | | -0.00321527 | -0.00318009 | -0.00320606 | -0.00320230 | -0.00320240 | -0.00320171 | -0.00320150 |
| 4p5p | | | 0.00069469 | 0.00068701 | 0.00069863 | 0.00069735 | 0.00069778 | 0.00069708 |
| 4f5f | | | 0.00092425 | 0.00091330 | 0.00093315 | 0.00093142 | 0.00093226 | 0.00093188 |

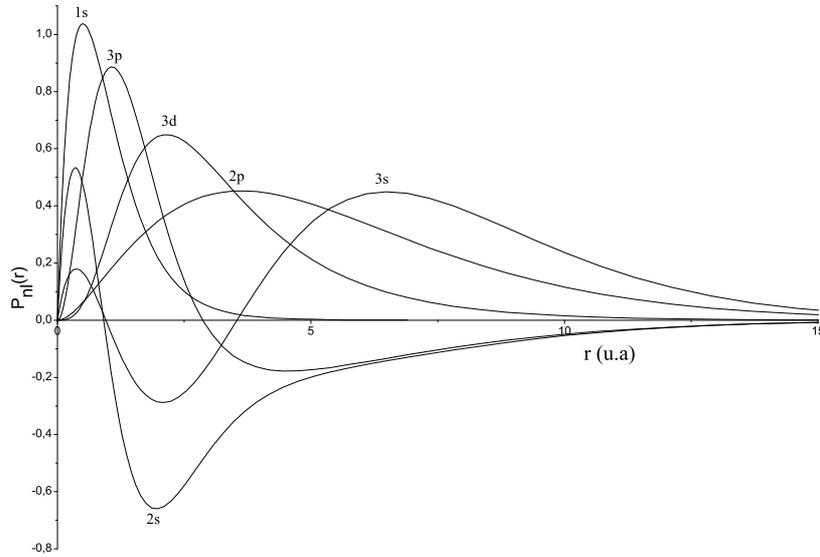


FIGURE 4.2 – Fonctions radiales de la fonction d’onde MCHF $\Psi(1s2p\ ^3P)$ correspondant à l’espace actif $n = 3$

TABLE 4.3 – Énergie total non relativiste de l’état $(1s2p)\ ^3P$ en fonction de l’espace actif.

| Ensemble actif | $E_{tot}(a.u.)$ | NCSF |
|----------------|-----------------|------|
| HF | -2.13143707 | 1 |
| 3 | -2.133020483 | 8 |
| 4 | -2.133135645 | 20 |
| 5 | -2.133155529 | 40 |
| 6 | -2.133160927 | 70 |
| 7 | -2.133162747 | 112 |
| 8 | -2.133163479 | 168 |
| 9 | -2.133163807 | 240 |
| 10 | -2.133163969 | 330 |
| G. Drake [7] | -2.133164191 | |

TABLE 4.4 – coefficients de mélange c_i de la fonction d'onde MCHF associée à l'état $(1s2p)^3P$.

| $\begin{array}{l} AS \\ \backslash \\ CSF \end{array}$ | $\begin{array}{l} AS \\ \backslash \\ CSF \end{array}$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1s2p | AS | 0.99964236 | 0.99962551 | 0.99962379 | 0.99962351 | 0.99962347 | 0.99962346 | 0.99962351 | 0.99962353 |
| 1s3p | CSF | 0.00334044 | 0.00387889 | 0.00398660 | 0.00401821 | 0.00402928 | 0.00403369 | 0.00402491 | 0.00401600 |
| 2s3p | AS | -0.02009991 | -0.02036824 | -0.02036785 | -0.02036443 | -0.02036203 | -0.02036083 | -0.02036115 | -0.02036083 |
| 2p3d | CSF | 0.00534844 | 0.00569684 | 0.00573008 | 0.00573020 | 0.00572937 | 0.00572873 | 0.00572853 | 0.00572849 |
| 3s3p | AS | -0.00388527 | -0.00375075 | -0.00373415 | -0.00373269 | -0.00373240 | -0.00373218 | -0.00372670 | -0.00372641 |
| 3p3d | CSF | 0.01595024 | 0.01571543 | 0.01566164 | 0.01564962 | 0.01564696 | 0.01564616 | 0.01564577 | 0.01564552 |
| 4s4p | AS | | -0.00222149 | -0.00224212 | -0.00223079 | -0.00222747 | -0.00222646 | -0.00222605 | -0.00222531 |
| 4p4d | CSF | | 0.00272479 | 0.00275764 | 0.00274232 | 0.00273704 | 0.00273550 | 0.00273493 | 0.00273464 |
| 4d4f | AS | | -0.00213363 | -0.00205974 | -0.00203347 | -0.00202706 | -0.00202513 | -0.00202451 | -0.00202426 |

TABLE 4.5 – Énergie totale non relativistes de l'état $(1s3p)^3P$ en fonction de l'espace actif.

| Ensemble actif | $E_{tot}(a.u.)$ | NCSF |
|----------------|-----------------|------|
| HF | -2.057590220 | 1 |
| 3 | -2.058040495 | 7 |
| 4 | -2.058073251 | 19 |
| 5 | -2.058078764 | 39 |
| 6 | -2.058080232 | 69 |
| 7 | -2.058080712 | 111 |
| 8 | -2.058080901 | 167 |
| 9 | -2.058080984 | 239 |
| 10 | -2.058081025 | 329 |
| G. Drake [7] | -2.058081084 | |

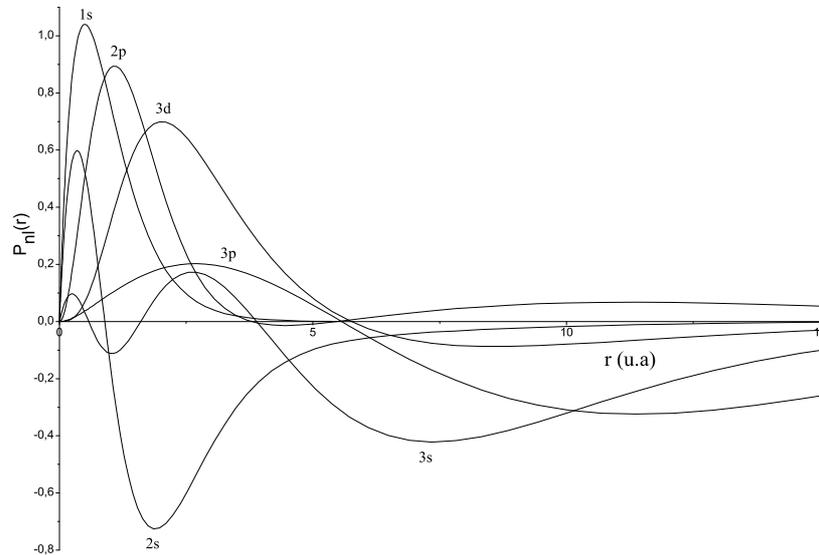


FIGURE 4.3 – Fonctions radiales de la fonction d'onde MCHF $\Psi(1s3p^3P)$ correspondant à l'espace actif $n = 3$

TABLE 4.6 – coefficients de mélange c_i de la fonction d'onde MCHF associée à l'état $(1s3p)^3P$.

| $\begin{array}{l} AS \\ \backslash \\ CSF \end{array}$ | n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1s3p | | 0.99989730 | 0.99989231 | 0.99989182 | 0.99989176 | 0.99989175 | 0.99989176 | 0.99989176 | 0.99989175 |
| 2s2p | | -0.01148814 | -0.01171865 | -0.01173048 | -0.01173052 | -0.01172974 | -0.01172932 | -0.01172981 | -0.01173263 |
| 2s4p | | | 0.00067797 | 0.00078323 | 0.00080331 | 0.00080687 | 0.00080749 | 0.00080827 | 0.00080995 |
| 2p3s | | -0.00206899 | -0.00217437 | -0.00217857 | -0.00217864 | -0.00217853 | -0.00217846 | -0.00217493 | -0.00215912 |
| 2p3d | | 0.00818081 | 0.00803146 | 0.00800075 | 0.00799364 | 0.00799196 | 0.00799138 | 0.00799111 | 0.00799095 |
| 3p3d | | 0.00137514 | 0.00144787 | 0.00145450 | 0.00145426 | 0.00145390 | 0.00145365 | 0.00145350 | 0.00145342 |
| 3d4f | | | -0.00077816 | -0.00086779 | -0.00088057 | -0.00088151 | -0.00088137 | -0.00088112 | -0.00088093 |
| 4s4p | | | -0.00126720 | -0.00130085 | -0.00129732 | -0.00129590 | -0.00129537 | -0.00129370 | -0.00129166 |
| 4p4d | | | 0.00146774 | 0.00149828 | 0.00149212 | 0.00148963 | 0.00148881 | 0.00148847 | 0.00148828 |
| 4d4f | | | -0.00100588 | -0.00095776 | -0.00094264 | -0.00093900 | -0.00093800 | -0.00093775 | -0.00093750 |

4.1.2 Calcul MCHF avec les formes réduites

Dans cette partie nous allons nous limiter aux deux états $(1s2s)^3S$ et $(1s2p)^3P$. Tenant compte des formules (2.22) et (2.23) qui expriment les formes réduites respectivement de états $(1s2s)^3S$ et $(1s2p)^3P$, nous avons utilisé les développements réduits suivants :

$$|1s2s^3S\rangle = |1s2s; 3s4s; 5s6s; 2p3p; 4p5p; 6p7p; 3d4d; 5d6d; 4f5f; 5g6g\rangle \quad (4.3)$$

$$|1s2p^3P\rangle = |1s2p_1; 2s3p_1; 3s4p_1; 4s5p_1; 5s6p_1; 2p_23d_1; 3p_24d_1; 4p_25d_1; 5p_26d_1; 3d_24f_1; 4d_25f_1; 5d_26f_1; 4f_25g_1\rangle \quad (4.4)$$

Dans ces développements les orbitales sont les orbitales naturelles obtenues par transformations orthogonales des orbitales initiales. Après un calcul Hartree-Fock où les fonctions radiales des configurations de référence sont déterminées, on introduit dans l'espace actif les configurations des développements (4.3) et (4.4) une par une, en prévision d'un calcul multiconfigurationnel. Au terme de ce calcul, toutes les fonctions radiales qui constituent l'espace actif sont calculées et optimisées. On continue ce processus jusqu'à épuisement des configurations. Les tables (4.7) et (4.8) donnent respectivement l'évolution des énergie des états $(1s2s)^3S$ et $(1s2p)^3P$. Les résultats obtenus sont nettement moins bons que ceux que nous avons obtenus à l'aide des espaces actifs de type "CAS". Nous déduisons que les développements réduits (4.3) et (4.4) sont insuffisants et doivent être complétés par d'autres configurations.

4.2 Paramètres de masse spécifiques des états $(1s2s)^3S$, $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$.

Nous avons utilisé la même stratégie de calcul pour évaluer les paramètres de masse spécifique. Les résultats sont donnés dans les tables (4.9), (4.10) et (4.11). Un état comme $1s2s^3S$ illustre parfaitement l'importance de la corrélation dans le calcul du paramètre spécifique de masse. Ce paramètre est nul dans l'approche Hartree-Fock. En

TABLE 4.7 – Énergies totales non relativistes de l'état $(1s2s)^3S$ en fonction de la taille des formes réduites.

| Ensemble actif | $E_{tot}(a.u.)$ |
|----------------|-----------------|
| 1s2s | -2.17425078 |
| +3s4s | -2.174264448 |
| +5s6s | -2.174264821 |
| +2p3p | -2.175166937 |
| +4p5p | -2.175171691 |
| +6p7p | -2.175171925 |
| +3d4d | -2.175218749 |
| +5d6d | -2.175220238 |
| +4f5f | -2.175226386 |
| +5g6g | -2.175227687 |

TABLE 4.8 – Énergies totales non relativistes de l'état $(1s2p)^3P$ en fonction de la taille des formes réduites.

| Ensemble actif | $E_{tot}(a.u.)$ |
|-----------------------------------|-----------------|
| 1s2p | -2.13143707 |
| + 2s3p ₁ | -2.132337496 |
| + 3s4p ₁ | -2.132367329 |
| + 4s5p ₁ | -2.132370607 |
| + 5s6p ₁ | -2.132371177 |
| + 2p ₂ 3d ₁ | -2.133057156 |
| + 3p ₂ 4d ₁ | -2.133107812 |
| + 4p ₂ 5d ₁ | -2.133113342 |
| + 5p ₂ 6d ₁ | -2.133114389 |
| + 3d ₂ 4f ₂ | -2.133146859 |
| + 4d ₂ 5f ₂ | -2.133153447 |
| + 5d ₂ 6f ₂ | -2.133154795 |
| + 4f ₂ 5g ₁ | -2.133158931 |

effet, l'élément de matrice (3.29) contient des facteurs angulaires de type :

$$\langle l_i || C^{(1)} || l_j \rangle = (-1)^{l_i} \sqrt{(2l_i + 1)(2l_j + 1)} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

La présence du symbole $3-j \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ impose, grâce à la relation triangulaire $\Delta(l_i 1 l_j)$ et à la condition de parité (somme $(l_i + 1 + l_j)$ paire), les règles de sélection suivantes : $\Delta l = l_i - l_j = \pm 1$. Par conséquent, le paramètre de masse spécifique ne contiendra que des contributions d'intégrales radiales impliquant des orbitales dont les nombres quantiques azimutaux diffèrent d'une unité, ce qui implique que $S(1s2s^3S)$ est nul. Lorsqu'on introduit de la corrélation à travers l'approximation MCHF, $S(1s2s^3S)$ prend une valeur différente de zéro. Pour montrer l'extrême sensibilité à la corrélation électronique de ce paramètre, nous donnons ci-dessous la fonction d'onde $\Psi(1s2s^3S)$ que nous avons obtenue par un calcul MCHF dans le cas $n = 3$:

$$\begin{aligned} \Psi(1s2s^3S) = & 0.99980 \Phi(1s2s^3S) + 0.00487 \Phi(1s3s^3S) \\ & + 0.00018 \Phi(2s3s^3S) - 0.01920 \Phi(2p3p^3S) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dans cette expression $\Phi(1s2s^3S)$, $\Phi(1s3s^3S)$, $\Phi(2s3s^3S)$ et $\Phi(2p3p^3S)$ sont les CSF qui constituent l'espace actif $n = 3$. Les coefficients c_i qui représentent le poids de chaque CSF indiquent que la configuration de référence $\Phi(1s2s^3S)$ est largement dominante. Pourtant, la valeur non nulle de $S(1s2s^3S)$ est principalement le résultat de la présence des trois autres CSF.

Nous remarquons que jusqu'à $n = 6$ correspondant à 35 fonctions d'état de configuration, le paramètre $S(1s2s^3S)$ n'a pas encore complètement convergé. Au delà de $n = 6$, il est presque stable pour atteindre à $n = 10$ une valeur très proche de la valeur de G. Drake. Les paramètres de masse spécifique $S(1s2p^3P)$ et $S(1s3p^3P)$ convergent par contre sans fluctuation et admirablement vers les valeurs de G. Drake. Notons également que les paramètres de masse spécifique des deux états $(1s2p)^3P$ et $(1s3p)^3P$ sont négatifs alors que celui de $(1s2s)^3S$ est positif. Physiquement, cela signifie que dans les deux premiers

TABLE 4.9 – Paramètres spécifiques de masse (en a_0^{-2}) de $(1s2s)^3S$,

| AS | $S(1s2s^3S)$ |
|--------------|--------------|
| HF | 0.00000000 |
| 3 | 0.00751650 |
| 4 | 0.00735802 |
| 5 | 0.00744320 |
| 6 | 0.00743741 |
| 7 | 0.00744233 |
| 8 | 0.00744166 |
| 9 | 0.00744222 |
| 10 | 0.00744208 |
| G. Drake [7] | 0.00744213 |

états les deux électrons ont tendance à se déplacer dans le même sens, alors que dans l'état $(1s2s)^3S$ leur mouvement se fait dans la même direction.

4.3 Déplacements isotopiques des transitions $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$ et $(1s2s)^3S \rightarrow (1s3p)^3P$ de la paire ${}^6\text{He} - {}^4\text{He}$

A partir des énergies et des paramètres de masse spécifique que nous avons calculés nous avons déduit, pour la paire ${}^6\text{He} - {}^4\text{He}$ les déplacements isotopiques des transitions $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$ et $(1s2s)^3S \rightarrow (1s3p)^3P$. Ces derniers sont donnés par la formule (3.42). Les résultats sont reportés dans les tables (4.12) et (4.13). Les masses que nous avons utilisées pour l' ${}^6\text{He}$ et l' ${}^4\text{He}$ sont celles données par Audi et Wapstra [40]. Nos résultats sont comparés à ceux de G. Drake pour les deux transitions et à la valeur expérimentale mesurée par Wang et *al* concernant la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s3p)^3P$. La différence entre le résultat de G. Drake et l'expérience est due au fait que l'effet de volume qui contribue par une valeur de l'ordre de -1.43MHz n'est pas pris en compte. L'écart qui reste encore entre les deux valeurs est attribué à l'incertitude sur la masse

TABLE 4.10 – Paramètres spécifiques de masse (en a_0^{-2}) de $(1s2p)^3P$

| AS | $S(1s2p^3P)$ |
|--------------|--------------|
| HF | -0.06611297 |
| 3 | -0.06403372 |
| 4 | -0.06444995 |
| 5 | -0.06453830 |
| 6 | -0.06455473 |
| 7 | -0.06456583 |
| 8 | -0.06456843 |
| 9 | -0.06457040 |
| 10 | -0.06457114 |
| G. Drake [7] | -0.06457243 |

TABLE 4.11 – Paramètres spécifiques de masse (en a_0^{-2}) de $(1s3p)^3P$

| AS | $S(1s3p^3P)$ |
|--------------|--------------|
| HF | -0.01930690 |
| 3 | -0.01822213 |
| 4 | -0.01833123 |
| 5 | -0.01836044 |
| 6 | -0.01836412 |
| 7 | -0.01836708 |
| 8 | -0.01836759 |
| 9 | -0.01836799 |
| 10 | -0.01836812 |
| G. Drake [7] | -0.01836900 |

TABLE 4.12 – Déplacements normal de masse ($\Delta E_{M-M'}^{NMS}$), spécifique de masse ($\Delta E_{M-M'}^{SMS}$) et isotopique de la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$ ($\Delta E_{MM'}$) de la paire ${}^6\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ (en MHz)

| AS | $\Delta E_{M-M'}^{NMS}$ | $\Delta E_{M-M'}^{SMS}$ | $\Delta E_{MM'}$ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| HF | 12936.597 | 19972.149 | 32908.747 |
| 3 | 12731.829 | 21614.694 | 34346.524 |
| 4 | 12714.330 | 21692.558 | 34406.888 |
| 5 | 12711.559 | 21744.980 | 34456.540 |
| 6 | 12710.837 | 21748.194 | 34459.031 |
| 7 | 12710.602 | 21753.034 | 34463.636 |
| 8 | 12710.509 | 21753.617 | 34464.127 |
| 9 | 12710.470 | 21754.381 | 34464.851 |
| 10 | 12710.450 | 21754.562 | 34465.013 |
| G. Drake [41] | | | 34473.625 |

de l'isotope ${}^6\text{He}$, de l'ordre de $0.8keV/c^2$.

Nos résultats non relativistes, en l'absence de l'effet de volume, sont par contre en très bon accord avec l'expérience. Certes, le résultat expérimental du déplacement isotopique de la transition étudiée [2] comprend en plus des effets non-relativistes, les effets relativistes, QED ainsi que l'effet de volume. Mais la contribution des effets relativistes estimé par G. Drake à 1.33MHz [41] compense presque la contribution de l'effet de volume. D'où l'accord entre notre valeur et celle de l'expérience.

Nous remarquons par ailleurs que le déplacement spécifique de masse $\Delta E_{M-M'}^{SMS}$ est plus important que le déplacement normal de masse $\Delta E_{M-M'}^{NMS}$ dans la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$. C'est plutôt l'effet inverse qui est constaté dans la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s3p)^3P$. Nous pouvons expliquer cela à partir des tables (4.9, 4.10 et 4.11) qui donnent les valeurs des paramètres de masse spécifiques. En effet, en comparant les deux écarts suivants $S(1s3p^3P) - S(1s2s^3S) = -0.0258 a_0^{-2}$ et $S(1s2p^3P) - S(1s2s^3S) = -0.0720 a_0^{-2}$ on déduit que le déplacement spécifique de masse est presque trois fois plus important dans la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s2p)^3P$.

TABLE 4.13 – Déplacements normal de masse ($\Delta E_{M-M'}^{NMS}$), spécifique de masse ($\Delta E_{M-M'}^{SMS}$) et isotopique de la transition $(1s2s)^3S \rightarrow (1s3p)^3P$ ($\Delta E_{MM'}$) de la paire ${}^6\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ (en MHz)

| AS | $\Delta E_{M-M'}^{NMS}$ | $\Delta E_{M-M'}^{SMS}$ | $\Delta E_{MM'}$ |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| HF | 35250.176 | 5832.445 | 41082.622 |
| 3 | 35387.797 | 7775.414 | 43163.212 |
| 4 | 35395.198 | 7760.497 | 43155.695 |
| 5 | 35396.702 | 7795.053 | 43191.823 |
| 6 | 35397.234 | 7794.416 | 43191.651 |
| 7 | 35397.405 | 7796.796 | 43194.201 |
| 8 | 35397.476 | 7796.748 | 43194.225 |
| 9 | 35397.510 | 7797.038 | 43194.549 |
| 10 | 35397.528 | 7797.035 | 43194.563 |
| G. Drake [41] | | | 43196.202(16) |
| Wang et al [2] | | | 43194.772±0.056 |

Conclusion

Dans ce travail, nous avons calculé les déplacements isotopiques de masse des transitions $(1s2s) \ ^3S \rightarrow (1s2p) \ ^3P$ et $(1s2s) \ ^3S \rightarrow (1s3p) \ ^3P$ de la paire $^6\text{He} - ^4\text{He}$. Le choix de ces transitions est motivé par les expériences très récentes de spectroscopie laser, devenues possibles, sur les atomes de l'isotope ^6He . C'est donc une opportunité supplémentaire pour tester la puissance et la fiabilité de l'approche multiconfiguratinelle Hartree-Fock dans l'étude théorique des propriétés des atomes légers.

Trois étapes de calcul sont nécessaires pour arriver au déplacement isotopique de masse. Dans la première étape nous avons calculé précisément les fonctions d'onde associées aux états impliqués dans les transitions étudiées. Pour cela nous avons utilisé la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock combinée avec le concept d'espace actif complet. Ce dernier utilise des fonctions d'onde décrites par des développements multiconfigurationnelle qui contiennent l'ensemble des fonctions d'état de configuration qui interagissent avec la configuration de référence. A partir de ces fonctions d'onde, nous avons déduit les énergies non relativistes des états concernés. Dans la troisième étape nous avons évalué les paramètres spécifiques de masse des trois états $(1s2s) \ ^3S$; $(1s2p) \ ^3P$; et $(1s3p) \ ^3P$. A partir des énergies et paramètres spécifiques de masse nous avons évalué les déplacements isotopiques de masse des deux transitions étudiées. Nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience et le modèle théorique d'Hylleraas, connu pour être très précis dans l'étude des systèmes à trois corps. Dès lors, l'application de la méthode MCHF à la détermination précise des paramètres spécifiques de masse et donc des déplacements isotopiques de transition s'avère d'un intérêt capital. Comme les déplacements isotopiques sont le résultat d'effets nucléaires, ils peuvent conduire à la détermination précise de certaines propriétés nucléaires, comme les rayons de charge nucléaire.

Bibliographie

- [1] W.H. King. *Isotope Shifts in Atomic Spectra*. Plenum Press, NY, 1984.
- [2] L.-B. Wang and al. Laser spectroscopic determination of the ${}^6\text{He}$ nuclear charge radius. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :142501–4, 2004.
- [3] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Springer Verlag, Berlin and New York, 1957.
- [4] G.W.F. Drake and Zong-Chao Yan. *Phys. Rev. A*, 6 :2378–, 1992.
- [5] G.W.F. Drake. *Adv. At. Mol. and Opt. Physics.*, 31 :1, 1993.
- [6] G.W.F. Drake. *Adv. At. Mol. and Opt. Physics.*, 32 :93, 1994.
- [7] G.W.F. Drake. In *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, pages 199–219. Springer, 2005.
- [8] C. Froese Fischer, T. Brage, and P. Jönsson. *Computational Atomic Structure - An MCHF Approach*. Institute of Physics Publishing, Bristol, 1997.
- [9] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64 :369–398, 1991.
- [10] Walker R. Johnson. *Lectures on Atomic Physics*. 2000.
- [11] J.P. Desclaux. Numerical Dirac–Fock calculations for atoms. In G.L. Malli, editor, *Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids*, pages 115–143, NY, 1983. NATO, Plenum Press. Vancouver, August 10–12 1981.
- [12] G. Racah. *Phys. Rev.*, 61 :186–197, 1942.
- [13] G. Racah. Theory of complex spectra. II. *Phys. Rev.*, 62 :438–462, 1942.
- [14] G. Racah. Theory of complex spectra. III. *Phys. Rev.*, 63 :367–382, 1943.
- [15] C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock method for Atoms. A numerical approach*. John Wiley and Sons, New York, 1977.

- [16] E.U. Condon and G.H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge, 1935.
- [17] J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw–Hill, New York, 1960.
- [18] M. Nemouchi. *Contribution à l'étude ab initio des structures hyperfines des niveaux ${}^7,9\text{Be}^-2s2p^2$ ${}^4P_{1/2,3/2,5/2}$ et du déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium. Corrections relativistes à l'opérateur dipolaire magnétique $M1$* . Thèse de Doctorat d'État, USTHB (2004).
- [19] U. Fano. *Phys. Rev. A*, 140 :67–75, 1965.
- [20] R.D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981.
- [21] B.O. Roos, P.R. Taylor, and P.E.M. Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48 :157, 1980.
- [22] J. Olsen, B.O. Roos, P. Jørgensen, and H.J.Aa. Jensen. *J. Chem. Phys.*, 89 :2185–92, 1988.
- [23] C. Froese Fischer. *J. Comput. Phys.*, 13 :502–521, 1973.
- [24] G. Gaigalas and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 98 :255–264, 1996.
- [25] A. Hibbert and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64 :417–430, 1991.
- [26] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64 :431–454, 1991.
- [27] L. Sturesson and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 74 :432, 1993.
- [28] G.K. Woodgate. *Elementary Atomic Structure*. Clarendon Press, Oxford, 1983.
- [29] A.-M. Mårtensson and S. Salomonson. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 15 :2115–2130, 1982.
- [30] D.S. Hughes and C. Eckart. *Phys. Rev.*, 36 :694–698, 1930.
- [31] A. Aspect, J. Bauche, M. Godefroid, P. Grangier, J. E. Hansen, and N. Vaek. Experimental and MCHF isotope shifts of strongly perturbed levels in Ca I and Sr I. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 24 :4077–4099, 1991.
- [32] C.W.P. Palmer. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 :5987–5996, 1987.
- [33] B.R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw–Hill Book Company, Inc., NY, 1963.

- [34] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [35] J.P. Vinti. *Phys. Rev.*, 58 :882–883, 1940.
- [36] C. Froese Fischer, G. Gaigalas, and M. Godefroid. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 30 :3333–3342, 1997.
- [37] J.P. Vinti. *Phys. Rev.*, 56 :1120–1132, 1939.
- [38] A.R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press, New Jersey, 1957.
- [39] A.P. Stone. *Proc. Phys. Soc.*, 68 :1152, 1959.
- [40] G. Audi, A.H. Wapstra, and C. Thibault. *Nucl. Phys.*, A729 :337–676, 2003.
- [41] G. W. F. Drake. Helium. relativity and qed. *Nucl. Phys.*, A737 :25–33, 2004.