

N°d'ordre :04/2023-D/PH

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
FACULTÉ DE PHYSIQUE

## THÈSE de Doctorat en Sciences

*présentée pour l'obtention du grade de*

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : Électronique Quantique

*par*

**AOURIR Nouria**

*Sujet :*

**Contribution à l'étude de structures hyperfines dans  
les atomes d'oxygène et de fluor**

*soutenue publiquement le 16/04/2023, devant le jury composé de :*

|                          |                                    |                           |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| M. MOUSSAOUI Nourredine  | Professeur à l'U.S.T.H.B           | <i>Président</i>          |
| M. NEMOUCHI Messaoud     | Professeur à l'U.S.T.H.B           | <i>Directeur de thèse</i> |
| Mme. S MESSAOUD-ABERKANE | Directrice de Recherche au C.D.T.A | <i>Examinatrice</i>       |
| Mme. DOUMAZ Djamila      | Directrice de Recherche au C.D.T.A | <i>Examinatrice</i>       |
| M. GODEFROID Michel      | Professeur à l'U.L.Bruxelles U.L.B | <i>Examineur</i>          |
| M. CHAFA Azzedine        | Professeur à l'U.S.T.H.B           | <i>Examineur</i>          |

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b>   | <b>5</b>  |
| <b>1 Méthodes de calculs des fonctions d'onde atomiques</b>   | <b>8</b>  |
| 1.1 Approximation du champ central et principe variationnel . . . . .   | 8         |
| 1.2 Méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock . . . . .  | 11        |
| 1.2.1 La méthode Hartree-Fock . . . . .   | 11        |
| 1.2.2 Corrélacion électronique : la méthode multiconfigurationnelle<br>Hartree-Fock . . . . .                           | 14        |
| 1.3 Méthode d'interaction de configurations . . . . .   | 17        |
| 1.4 Méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock . . . . .  | 18        |
| 1.4.1 Équation de Klein-Gordon . . . . .  | 18        |
| 1.4.2 Équations de Dirac pour les atomes hydrogénoïdes . . . . .  | 20        |
| 1.4.3 Équations de Dirac-Hartree-Fock . . . . .   | 26        |
| 1.4.4 Équations Multiconfigurationnelles Dirac-Hartree-Fock . . . . .   | 30        |
| 1.5 Méthode relativiste d'interaction de configuration . . . . .  | 31        |
| 1.6 Approximation de Breit-Pauli . . . . .  | 32        |
| <b>2 Structures hyperfines</b>  | <b>36</b> |
| 2.1 L'interaction dipolaire magnétique . . . . .  | 37        |
| 2.1.1 Interaction entre le moment magnétique nucléaire et les mo-<br>ments magnétiques orbitaux des électrons . . . . . | 38        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.1.2    | Interaction entre le moment magnétique nucléaire et le spin<br>de l'électron . . . . .       | 39        |
| 2.1.3    | Cas des électrons $s$ . . . . .  | 40        |
| 2.1.4    | Hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique . . . . .  | 41        |
| 2.2      | L'interaction quadrupolaire électrique . . . . .   | 42        |
| 2.3      | Éléments de matrice de l'opérateur hyperfin. Les constantes hyper-<br>fines A et B . . . . . | 43        |
| 2.4      | Les paramètres hyperfins . . . . .   | 46        |
| <b>3</b> | <b>Résultats et discussion</b>   | <b>48</b> |
| 3.1      | Les espaces de configurations . . . . .  | 48        |
| 3.1.1    | Méthode single référence . . . . .   | 49        |
| 3.1.2    | Méthode multiréférence . . . . .   | 50        |
| 3.2      | Atome de Fluor . . . . .   | 50        |
| 3.2.1    | $2p^5\ ^2P_{1/2,3/2}^o$ et $2p^4(^3P)3s\ ^2P_{1/2,3/2}^o$ . . . . .                          | 52        |
| 3.2.2    | $2p^4(^3P)3s\ ^4P$ et $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$ . . . . .   | 56        |
| 3.2.3    | Analyse des effets de la relativité sur les constantes hyperfines                            | 61        |
| 3.3      | Atome d'oxygène . . . . .  | 63        |
|          | <b>Conclusion</b>  | <b>66</b> |

# Remerciements

Je remercie de tout cœur le Professeur Nemouchi Messaoud de m'avoir encadré. Durant ces longues années de travail, je retiendrai de lui ses grandes qualités tant scientifiques qu'humaines, sa façon particulière d'encadrer et de résoudre les problèmes liés à la spectroscopie témoignent de ses grandes compétences. Sans sa grande disponibilité et ses encouragements je n'aurais certainement pas pu mener ce travail à terme. Je lui dois beaucoup de respect et je lui serai toujours reconnaissante pour sa patience, sa compréhension, sa sympathie et sa sagesse. Toute ma gratitude pour son aide qui a été vraiment d'un grand secours pour moi et pour la thèse.

Je remercie également le professeur Michel Godefroid de l'Université Libre de Bruxelles pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé dans son laboratoire, pour ses encouragements, ses explications et pour l'appui favorable qu'il a apporté à notre travail. Sa collaboration nous a beaucoup aidé à finaliser nos calculs. Je le remercie également d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Toute ma reconnaissance au Professeur Per Jönsson de l'Université Malmö de Suède qui nous a aidé dans la rédaction de l'article.

C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie le Professeur Moussaoui Nourredine d'avoir accepté de présider mon jury et de l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Je remercie le Professeur Chafa Azzedine, Madame Aberkane Sabrina et Madame Doumaz Djamila d'avoir accepté d'être parmi les examinateurs de ma thèse.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire d'Électronique Quantique : Amirouche, Syhem et Fatima pour leur soutien et encouragements.

Toute ma reconnaissance à ma famille, et tout particulièrement à mes parents qui ont dû s'occuper de mes trois enfants durant mes déplacements à Alger alors que j'habite Bejaia. Encore une fois, je leur suis très reconnaissante, car sans eux tout aurait été beaucoup plus difficile.

Pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

## Introduction

L'interaction hyperfine est une interaction entre les électrons et les moments multipolaires électromagnétiques du noyau [1, 2]. Il s'agit principalement d'une interaction magnétique entre le champ magnétique généré par les électrons et le moment magnétique nucléaire [3], et d'une interaction électrique entre le gradient du champ électrique créé par les électrons et le moment quadripolaire nucléaire [4]. Elle a pour conséquence une apparition d'une structure de niveaux au sein des niveaux  $J$ , appelées structures hyperfines. La mise en évidence expérimentale de telles structures nécessite des méthodes spectroscopiques à très haute résolution. Les spectres hyperfins que l'on enregistre suite à des transitions entre niveaux hyperfins constituent des sources d'informations cruciales sur les atomes. Grâce aux structures hyperfines on peut par exemple accéder à des propriétés nucléaires comme les moments dipolaires magnétiques et les moments quadripolaires nucléaires. Pour cette raison, il est fondamental que les mesures expérimentales de constantes hyperfines soient validées par des modèles théoriques et vice versa. A titre d'exemple on peut citer le cas de spectres hyperfins de l'atome d'azote N I mesurés par Jennerich et *al* [5] à l'aide de la méthode de spectroscopie laser d'absorption saturée. Les constantes hyperfines, caractérisant les structures hyperfines mesurées, ont été calculées par Jönsson et *al* [6] et ont révélé des écarts importants avec les valeurs expérimentales. Grâce à une réinterprétation des spectres hyperfins expérimentaux à partir des constantes hyperfines calculées, il a été démontré [7] que le désaccord est lié à une confusion entre certaines raies hyperfines avec des signaux crossover\*. Cet exemple illustre la fiabilité des méthodes théoriques actuelles dans le calcul des propriétés atomiques. Certes, la puissance des ordinateurs actuels a beaucoup contribué au développement de ces méthodes. Parmi ces dernières nous pouvons citer les méthodes multiconfigurationnelles qui sont des méthodes variationnelles et qui permettent d'obtenir des

\*. Un signal crossover est une caractéristique de la méthode d'absorption saturée qui se place exactement entre deux raies hyperfines.

fonctions d'onde atomiques de grande qualité. Dans notre laboratoire nous utilisons deux approches multiconfigurationnelles implémentées dans deux codes de calculs avec lesquels on peut calculer plusieurs propriétés atomiques.

Le premier code est l'ATSP [8] (Atomic Structure Package) développé par Charlotte Froese Fischer et ses collaborateurs du groupe COMPAS (Computational Atomic Structure) . ATSP utilise la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) [1], une méthode de calcul des fonctions d'onde non relativiste, mais qui permet de traiter les effets relativistes par le biais de l'approximation de Breit-Pauli [1]. Le deuxième code est le GRASP (General Relativistic Atomic Structure Package) [9] qui utilise le formalisme purement relativiste de Dirac dans le calcul des fonctions d'onde et des propriétés atomiques.

Dans le calcul des propriétés atomiques deux effets majeurs doivent faire l'objet d'une attention particulière : les effets de corrélation électronique et les effets relativistes. Les premiers nous renseignent au mieux sur les interactions instantanées des électrons entre eux, alors que les deuxièmes évaluent les effets de la relativité d'Einstein dans l'étude des atomes.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux calculs des constantes hyperfines des états  $2p^3(^4S)3s^5S^o$  et  $2p^3(^4S)3p^5P$  de l'isotope  $^{17}\text{O}$  I et des états  $2p^5^2P^o$ ,  $2p^4(^3P)3s^4P$ ,  $2p^4(^3P)3s^2P$  et  $2p^4(^3P)3p^4S^o$  de l'isotope  $^{19}\text{F}$  I. Nous pouvons citer deux raisons principales qui ont motivé cette étude. Les mêmes auteurs qui ont mesurés les spectres hyperfins de l'azote ont également enregistré des spectres hyperfins des atomes d'oxygène [10], du fluor [11] et du chlore [12]. Il est donc important de s'assurer que la présence de crossover n'a pas affecté les mesures des constantes hyperfines déduites des spectres, d'autant plus que les atomes d'O I et de F I sont voisins de l'atome d'azote dans le tableau périodique. Par ailleurs des calculs de constantes hyperfines de certains états de l'atome de fluor [13] ont fait apparaître des effets assez importants de la relativité sur certaines constantes, alors qu'il s'agit d'un atome léger. Il est donc intéressant d'investiguer davantage ces effets en utili-

sant les stratégies adéquates [14].

Le plan de la présente thèse est formé de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous décrivons les formalismes théoriques des méthodes non relativistes et relativistes que nous avons utilisées dans le calcul des fonctions d'onde atomiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation théorique de l'interaction hyperfine qui conduit aux structures hyperfines dont certaines ont fait l'objet de notre travail de thèse dans les atomes de fluor et d'oxygène.

Les résultats, leurs discussions et analyses sont présentés dans le dernier chapitre.

# Chapitre 1

## Méthodes de calculs des fonctions d'onde atomiques

Dans ce chapitre on se propose de décrire les méthodes de calculs des fonctions d'onde polyélectronique dans les deux formalismes non relativiste et relativiste. Toutes les méthodes que nous présentons reposent sur l'approximation du champ central et le principe variationnel. La combinaison de ces deux méthodes constitue une alternative à l'équation de Schrödinger qu'on ne peut pas résoudre pour les atomes à plusieurs électrons.

La description de l'approximation du champ central ainsi que le principe variationnel sont abondamment abordés dans les ouvrages de physique atomique et de mécanique quantique. Nous consacrerons le premier paragraphe à un bref rappel de ces deux méthodes.

### 1.1 Approximation du champ central et principe variationnel

La difficulté mathématique dans la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger et l'équation relativiste de Dirac relative à un atome polyélectronique réside

dans la présence du terme  $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  dans l'hamiltonien polyélectronique qui empêche la séparation des variables angulaires et des variables radiales. L'approximation du champ central consiste à décrire l'interaction d'un électron  $i$  avec les  $(N - 1)$  autres électrons, où  $N$  est le nombre d'électrons, par un potentiel central  $V(r_i)$ . Ce qui revient à remplacer le terme  $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  dans l'hamiltonien non relativiste ou relativiste par  $\sum_{i=1}^N V(r_i)$ . Dans ce cas on montre alors que la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ , où les  $\mathbf{q}_i$  sont à la fois les coordonnées spatiales et de spin de l'électron  $i$ , est un produit de  $N$  fonctions monoélectroniques  $\phi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i)$  :

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) \quad (1.1)$$

Dans les deux formalismes, non relativiste et relativiste, ces fonctions d'onde monoélectroniques ont des formes différentes. Dans le cas non relativiste, elles sont appelées spin-orbitales et possèdent la forme suivante :

$$\varphi_{\nu}(q) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\sigma m_s} \quad \text{avec } \nu = nlm_l m_s \quad (1.2)$$

C'est un produit d'une partie radiale  $R_{nl} = \frac{1}{r} P_{nl}$  et d'une partie angulaire qui est le produit d'une harmonique sphérique  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  par une fonction de spin  $\chi_{\sigma m_s}$ .

Dans le cas relativiste les fonctions d'onde monoélectroniques sont les 4-spinneurs de Dirac que nous décrirons en détail dans le paragraphe (1.4.2).

La propriété d'antisymétrie imposée par le principe d'indiscernabilité aux fonctions d'onde atomiques transforme l'écriture de  $\Psi$  en un déterminant, appelé déterminant

de Slater, dont les éléments sont les fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_N) \\ \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

Nous verrons plus loin que des fonctions d'onde mieux adaptées aux symétries des hamiltoniens polyélectroniques non relativiste et relativiste que  $\Psi$  sont en général des combinaisons linéaires de déterminants de Slater. Ces fonctions sont appelées fonctions d'état de configuration (CSF).

Dans les expressions des CSF, les inconnues sont les parties radiales des fonctions d'onde monoélectroniques. Dans les approches que nous présentons dans les paragraphes suivants, elles sont déterminées à l'aide de méthodes variationnelles. Ces méthodes qui reposent sur le principe variationnel, sont une autre formulation du problème aux valeurs propres. En effet, selon ce principe toute fonction d'onde  $\Psi$  qui minimise la fonctionnelle énergie

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.4)$$

stationnaire pour toute variation  $\delta\Psi$  est fonction propre de l'hamiltonien  $H$ . Dans les méthodes Hartree-Fock et Dirac-Hartree-Fock, les paramètres variationnels sont les fonctions radiales.

## 1.2 Méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock

La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) est une méthode non relativiste. C'est donc une approche destinée à étudier les atomes légers. Les effets relativistes peuvent néanmoins être introduits par le biais de l'approximation de Breit-Pauli (voir le paragraphe 1.6). Le développement de la méthode multiconfigurationnelle a été précédé par celui de la méthode Hartree-Fock dont on peut trouver tous les détails dans la référence [15]. Nous présentons dans le paragraphe suivant un résumé succinct de cette méthode qui de toute façon est un préambule indispensable à la méthode MCHF.

### 1.2.1 La méthode Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock (HF), qui est une méthode variationnelle, la fonctionnelle énergie (1.4) est la valeur moyenne de l'hamiltonien non relativiste  $H^{nr}$  :

$$H^{nr} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \text{ en unités atomiques.} \quad (1.5)$$

Les fonctions d'état de configuration sont les fonctions propres de l'ECOC formés par  $H^{nr}$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $S_z$ ,  $P$ , où  $\mathbf{L}$ , et  $\mathbf{S}$  sont, respectivement, les moments cinétiques orbital total et de spin total.  $P$  est l'opérateur parité. Les CSF sont notées  $\psi(\gamma LS)$ , où  $\gamma$  est la configuration électronique et tout autre nombre quantique permettant de définir sans ambiguïté la CSF. Pour une configuration  $\gamma$  donnée :

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} \dots (n_m l_m)^{w_m} \quad (1.6)$$

où  $w_i$  est le nombre d'électrons équivalents dans l'orbitale  $(n_i l_i)$ , la fonctionnelle énergie  $E(\gamma LS)$  est alors donnée par l'expression suivante :

$$E(\gamma LS) = \sum_{i=1}^m w_i I(n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=|l_i-l_j|}^{l_i+l_j} w_i w_j \left[ \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) \right. \\ \left. \times F^k(n_i l_i, n_j l_j) + (1 - \delta_{ij}) g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \quad (1.7)$$

où nous supposons que les fonctions radiales vérifient les conditions d'orthonormalisation :

$$\langle n_i l_i | n_j l_j \rangle = \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr = \delta_{n_i n_j}. \quad (1.8)$$

Dans (1.7)  $I(n_i l_i)$ ,  $F^k(n_i l_i, n_j l_j)$  et  $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$  sont des cas particuliers des intégrales monoélectroniques  $I(n_i l_i, n_j l_j)$  et biélectroniques  $R^k(n_i l_i, n_l j; n_s l_s, n_t l_t)$  définies comme suit :

$$I(n_i l_i, n_j l_j) = -\frac{1}{2} \delta_{l_i l_j} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) \mathcal{L} P_{n_j l_j}(r) dr \quad \text{avec} \quad \mathcal{L} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (1.9)$$

$$R^k(n_i l_i, n_l j; n_s l_s, n_t l_t) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_{n_s l_s}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.10)$$

où  $r_< = \min(r_1, r_2)$ ,  $r_> = \max(r_1, r_2)$ .

Les  $R^k$ , appelées intégrales généralisées de Slater, définissent les intégrales  $F^k$  et  $G^k$ , appelées respectivement intégrales directes et d'échange, par les relations suivantes :

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i) \quad (1.11)$$

Enfin,  $f_k$  et  $g_k$  sont appelés coefficients angulaires car leurs valeurs sont le résultats des intégrales angulaires par rapport aux coordonnées  $\theta$ ,  $\varphi$  et de spin.

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. La fonctionnelle énergie est alors remplacée par la fonctionnelle  $\mathcal{F}(\gamma LS)$  tel que :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma LS) = & E(\gamma LS) + \sum_{i=1}^m w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r_1) dr_1 \\ & + \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^m \delta_{l_i l_j} w_i w_j \lambda_{ij} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le deuxième terme représente la condition de normalisation des fonctions radiales pour un ensemble d'électrons équivalents alors que le troisième terme caractérise la condition d'orthogonalité des états monoélectroniques d'électrons non équivalents. Les  $\lambda_{ii}$  et les  $\lambda_{ij}$  sont les paramètres de Lagrange diagonaux et non diagonaux.

Imposer la stationnarité de  $\mathcal{F}(\gamma LS)$  pour toute variation  $\delta P_{n_i l_i}(r)$  conduit alors à l'équation Hartree-Fock pour la fonction radiale  $P_{n_i l_i}(r)$  :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z - Y(n_i l_i; r)] - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} \right) P_{n_i l_i}(r) \\ = \frac{2}{r} X(n_i l_i; r) + \sum_{j \neq i} \delta_{l_i l_j} \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} P_{n_j l_j}(r). \end{aligned} \quad (1.13)$$

En appliquant le processus variationnel à l'ensembles des fonctions radiales nous obtenons un ensemble d'équations couplées intégral-différentielles dépendant de toutes les fonctions radiales.

Dans (1.13)  $(2/r) Y(n_i l_i; r)$  et  $(2/r) X(n_i l_i; r)$  sont, respectivement, les potentiels coulombien et d'échange, avec

$$Y(n_i l_i; r) = \sum_{j,k} w_j \left( 1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j} \right) f_k(l_i, l_j) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) \quad (1.14)$$

$$X(n_i l_i; r) = \sum_{j \neq i, k} w_j g_k(l_i, l_j) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) P_{n_j l_j}(r) \quad (1.15)$$

où

$$\begin{aligned}
Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) &= r \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\
&= \int_0^r \left(\frac{s}{r}\right)^k P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\
&\quad + \int_r^\infty \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds
\end{aligned} \tag{1.16}$$

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

$$\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} = \frac{2\lambda_{ii}}{w_i} \quad , \quad \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} = \frac{\lambda_{ij}}{w_i}. \tag{1.17}$$

La résolution des équations HF est effectuée suivant une procédure itérative. A partir d'un premier ensemble de fonction radiales hydrogénoïdes, on calcule les potentiel  $Y$  et  $X$ , ainsi que les paramètres  $\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i}$  et  $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j}$ . Grâce aux données obtenues nous résolvons le système d'équations. Nous répétons les étapes précédentes avec les nouvelles fonctions radiales, jusqu'à convergence du processus.

### 1.2.2 Corrélation électronique : la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock

Lorsqu'on calcule des propriétés atomiques comme les constantes hyperfines à l'aide de CSF de type  $\psi(\gamma LS)$  issues de calculs HF, on se rend compte de l'insuffisance de la qualité de ces CSF dans la représentation des états atomiques. Le constat est établi en comparant les calculs HF avec les résultats expérimentaux. Ceci est dû au fait que la CSF  $\psi(\gamma LS)$  est le résultat de l'approximation du modèle des électrons indépendants. Ce qui implique que les mouvements des électrons, les uns par rapport aux autres, où en d'autres termes les effets de corrélation électronique ne sont pas pris en charge correctement.

La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock est une correction au modèle Hartree-Fock, qui tient compte des effets de corrélation en considérant que la fonction d'onde  $\Psi(\gamma LS)$  représentant un état atomique devrait s'écrire comme une combinaison linéaire de CSF de type  $\psi(\gamma LS)$  :

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^{N_c} c_i \psi(\gamma_i LS) \quad \text{avec} \quad \sum_i^{N_c} c_i^2 = 1 \quad (1.18)$$

où  $N_c$  est le nombre de CSF dans le développement de  $\Psi$ . La fonction d'onde  $\Psi(\gamma LS)$  est désormais appelée fonction d'état atomique (ASF). La justification de (1.18) peut être obtenue à partir d'un traitement par la théorie des perturbations du terme  $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  [1].

L'expression de la fonction énergie est dans ce cas plus complexe puisqu'elle contient des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux de l'hamiltonien :

$$E(\gamma LS) = \langle \Psi(\gamma LS) | H^{nr} | \Psi(\gamma LS) \rangle = \sum_s c_s^2 H_{ss}^{nr} + 2 \sum_{s<t} c_s c_t H_{st}^{nr} \quad (1.19)$$

Les éléments de matrice diagonaux ont la même forme que l'expression (1.7), alors que les non diagonaux sont des combinaisons linéaires d'intégrales généralisées de Slater et d'intégrales mono-électroniques pondérées par des coefficients provenant de l'intégration angulaire :

$$H_{st} = \sum_{ab} q_{ab}^{st} I(a, b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k}^{st} R^k(ab, cd) \quad (1.20)$$

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

La matrice hamiltonienne  $\tilde{H}^{nr}$  est appelée matrice d'interaction de sorte que lorsque  $H_{st}^{nr} = 0$ , nous dirons que les deux CSF  $\psi(\gamma_s L_s S_s)$  et  $\psi(\gamma_t L_t S_t)$  n'interagissent pas.  $H_{st}^{nr} \neq 0$  si les configurations  $\gamma_s$  et  $\gamma_t$  diffèrent au plus de deux orbitales, possèdent la même parité et si les deux CSF  $\psi(\gamma_s L_s S_s)$  et  $\psi(\gamma_t L_t S_t)$  ont la même symétrie, soit  $L_s = L_t$  et  $S_s = S_t$ .

Le principe variationnel s'applique cette fois-ci à la fonctionnelle  $\mathcal{F}(\gamma LS)$  suivante :

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a \leq b} \delta_{l_a l_b} \lambda_{ab} \langle a|b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^M c_s^2. \quad (1.21)$$

Alors que le deuxième terme exprime les contraintes d'orthonormalisation des fonctions radiales, le troisième impose la vérification de la relation entre les coefficients  $c_i$  (voir équation 1.18).

Lorsqu'on applique la condition de stationnarité à la fonctionnelle  $\mathcal{F}(\gamma LS)$  en faisant varier les fonctions radiales nous obtenons, comme pour les équations HF, un ensemble d'équations couplées intégral-différentielles, appelées équations MCHF, dépendant à la fois des fonctions radiales et des coefficients  $c_i$ .

Imposer la stationnarité à la fonctionnelle énergie par variation de chaque coefficient  $c_i$  conduit au système d'équations suivants :

$$(\tilde{H}_{nr} - \tilde{E}\tilde{I})\tilde{C} = 0 \quad (1.22)$$

où  $\tilde{I}$  est la matrice unitaire formée des éléments suivant :

$$I_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle. \quad (1.23)$$

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

Les équations MCHF et aux valeurs propres (1.22) sont couplées par l'intermédiaire des coefficients d'interaction de configurations qui apparaissent dans les deux systèmes d'équations. En effet les contributions  $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$  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 (1.22) 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 (1.22) 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.

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

### 1.3 Méthode d'interaction de configurations

En théorie le nombre de CSF  $N_c$  dans le développement d'une fonction d'onde atomique est infini pour rendre compte de tous les effets de corrélation électronique. Dans la pratique ce nombre est évidemment fini. La résolution des équations MCHF se complique davantage pour les grandes valeurs de  $N_c$ , d'une part en raison des ressources informatiques qui deviennent de plus en plus "gourmandes" et d'autre part en raison de problèmes de convergence liés aux méthodes numériques de résolution des équations. La méthode d'interaction de configuration (CI) permet d'augmenter le nombre de CSF mais en se limitant uniquement à calculer les coefficients  $c_i$ . Ce qui revient à résoudre le système d'équations (1.22) qui consiste à diagonaliser la matrice hamiltonienne. Les fonctions radiales utilisées dans le calcul des éléments de matrice proviennent de calculs MCHF préalables.

## 1.4 Méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock

Dans la méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock, dont le principe de base est le même que celui de la méthode MCHF, les fonctions radiales monoélectroniques possèdent des formes différentes en raison de leurs caractères relativistes. Dans ce paragraphe nous allons rappeler succinctement les étapes de la théorie relativiste qui conduisent aux équations intégrales différentielles permettant la détermination des fonctions radiales relativistes.

### 1.4.1 Équation de Klein-Gordon

Le point de départ de la théorie relativiste est l'équation de Klein-Gordon qui est l'équivalent relativiste de l'équation de Schrödinger d'une particule libre dépourvue de spin. En mécanique quantique, l'équation d'onde relativiste d'un électron libre décrit par la fonction  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , s'obtient en effectuant les substitutions suivantes :

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.24)$$

$$\mathbf{p} \longrightarrow -i\hbar \nabla \quad (1.25)$$

dans l'expression de l'énergie :

$$E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4 \quad (1.26)$$

soit

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\mathbf{r}, t) = (-\hbar^2 \Delta + m_e^2 c^4) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.27)$$

Pour démontrer que l'équation de Klein-Gordon est un invariant relativiste il est intéressant de donner sa forme covariante. Pour cela on rappelle qu'en mécanique relativiste on définit le 4-vecteur énergie-impulsion par  $p^\mu = (\frac{E}{c}, \mathbf{p})$  qui s'écrit en

mécanique quantique  $p^\mu = \left( i\frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}, -i\hbar\nabla \right) = i\hbar\partial^\mu$  où le vecteur covariant  $\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu}$ , avec  $x^\mu = (x^0, x^1, x^2, x^3) = (ct, x, y, z)$ . L'équation devient alors :

$$\left[ \partial^\mu \partial_\mu + \frac{m_e^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.28)$$

en utilisant la notation d'Einstein  $\partial^\mu \partial_\mu = \sum_{\mu=0}^3 \partial^\mu \partial_\mu$ . En raison de l'invariance de l'opérateur  $\partial^\mu \partial_\mu$  par transformation de Lorentz, l'équation (1.27) est un invariant relativiste.

Parmi les propriétés issues de la résolution de l'équation de Klein-Gordon, nous allons nous intéresser à la densité de probabilité de présence de la particule  $\rho = \Psi^* \Psi$ . Comme dans le formalisme de Schrödinger, la conservation de la probabilité totale est exprimée par l'équation de continuité :

$$\partial_\mu j^\mu = \text{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (1.29)$$

où  $j^\mu = (c\rho, \mathbf{j})$  est le quadrivecteur densité de courant, avec :

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2im_e} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] \quad \text{et} \quad \rho = \frac{i\hbar}{2m_e c^2} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right] \quad (1.30)$$

L'équation de Klein-Gordon étant du second ordre par rapport au temps, sa résolution dépend non seulement de  $\Psi(\mathbf{r}, 0)$  mais aussi de  $\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, 0)}{\partial t}$ . Comme ces deux dernières sont indépendantes l'une de l'autre, rien n'empêche  $\rho$  de prendre des valeurs négatives. Ce mauvais résultat est un échec de l'équation de Klein-Gordon qui a conduit à de nouvelles réflexions pour trouver l'équivalent de l'équation relativiste d'un électron libre. À ce stade, la théorie de Klein-Gordon n'explique pas également la présence des énergies négatives qui découlent de l'équation (1.26) ainsi que le spin de l'électron. Si plus tard le problème des états d'énergie négative a été résolu par la découverte des antiparticules, l'équation de Klein-Gordon ne reste applicable qu'aux particules de spin égal à 0.

### 1.4.2 Équations de Dirac pour les atomes hydrogénoïdes

Afin de résoudre le problème des valeurs négatives des densités de probabilité, Dirac pensa qu'il fallait chercher une équation qui soit d'ordre un par rapport au temps et à l'espace afin de satisfaire une exigence de la relativité qui met sur le même pied d'égalité la coordonnée temporelle et les coordonnées spatiales. L'équation trouvée par Dirac possède la forme suivante :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (c\alpha_1p_1 + c\alpha_2p_2 + c\alpha_3p_3 + \beta mc^2) \Psi = (-i\hbar c\alpha^k\partial_k + \beta m_e c^2) \Psi \quad (1.31)$$

avec  $k = 1, 2, 3$ . À ce niveau les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta$  sont des inconnus. Cette équation doit avoir trois propriétés essentielles : vérifier la relation liant l'énergie totale d'une particule libre à son impulsion, conduire à une équation de continuité de la densité de probabilité et être un covariant de Lorentz. Dirac montra alors que c'est le cas si les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta$  s'écrivent sous la forme de matrices  $4 \times 4$  :

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

où les  $\sigma_i$  sont les matrices  $2 \times 2$  de Pauli, alors que  $\mathbf{1}$  et  $0$  sont, respectivement, les matrices identité et nulle de dimension  $2 \times 2$ .

Par conséquent (1.31) est un ensemble de quatre équations, où la fonction d'onde  $\Psi$  n'est plus un scalaire comme c'est le cas dans l'équation de Schrödinger mais une matrice colonne à quatre composantes appelée quadrispeneur (4-spineur). En général

on écrit  $\Psi$  sous la forme suivante :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \zeta \\ \eta \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

où  $\zeta$  et  $\eta$  sont des bispineurs appelés respectivement grandes composantes et petites composantes. Ces appellations se justifient dans l'utilisation de la limite non relativiste aux équations de Dirac (1.31) où l'on montre que  $\zeta \gg \eta$ .

Comme nous l'avons fait pour l'équation de Klein-Gordon, nous donnons également la forme covariante de l'équation de Dirac à partir de laquelle on démontre son invariance par rapport aux transformations de Lorentz. Pour cela nous introduisons les nouvelles matrices  $\gamma^\mu = (\gamma^0, \gamma^i)$ , avec :

$$\gamma^0 \equiv \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad \gamma^i \equiv \beta\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

La forme covariante de l'équation de Dirac est alors :

$$\left[ -i\gamma^\mu \partial_\mu + \frac{m_e c}{\hbar} \right] \Psi = 0 \quad (1.35)$$

Nous écrirons dans la suite l'équation de Dirac (1.31) pour une particule libre comme suit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \Psi \quad \text{avec} \quad \boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3). \quad (1.36)$$

L'hamiltonien de Dirac pour une particule libre est donc donné par :

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (1.37)$$

L'hamiltonien de Dirac décrivant un électron soumis à un champ électromagnétique

représenté par le potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  et le potentiel scalaire  $\phi(r)$  s'obtient en effectuant dans (1.37) les substitutions suivantes :

$$\begin{aligned} H_D &\longrightarrow H_D - q\phi \\ \mathbf{p} &\longrightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad \text{avec} \quad q = -e \end{aligned}$$

soit :

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + \beta mc^2 - e\phi \quad (1.38)$$

Ci-dessous nous rappelons l'expression de l'hamiltonien non relativiste de Schrödinger pour un électron soumis au même champ électromagnétique :

$$H_S = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\phi \quad (1.39)$$

La comparaison est intéressante pour indiquer que dans le formalisme de Schrödinger le spin de l'électron est complètement absent alors qu'il est présent naturellement dans celui de Dirac. En effet l'application de la limite non relativiste à l'hamiltonien (1.38) conduit à l'hamiltonien de Pauli qui s'écrit :

$$H_P = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\phi - g \frac{e\hbar}{2m} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (1.40)$$

On reconnaît dans le dernier terme l'interaction du moment magnétique de spin  $M_s = g \frac{e\hbar}{2m} \mathbf{s}$  avec le champ magnétique externe  $\mathbf{B}$ , où  $g$  est le facteur de Landé électronique dont la valeur est approximativement égal à 2.

Pour l'électron de l'atome d'hydrogène soumis à un potentiel  $\phi(r) = -\frac{Z}{r}$  en unités atomiques, en l'absence de potentiel vecteur ( $\mathbf{A} = 0$ ), l'hamiltonien s'écrit :

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - \frac{Z}{r} \quad (1.41)$$

En raison des relations de commutation qui existent entre  $H_D$  et les moments ciné-

tiques orbital  $\mathbf{l}$  ( $[H_D, \mathbf{l}] = -i\boldsymbol{\alpha} \wedge \mathbf{p}$ ), spin  $\mathbf{s}$  ( $[H_D, \mathbf{s}] = i\boldsymbol{\alpha} \wedge \mathbf{p}$ ) et total  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  ( $[H_D, \mathbf{j}] = 0$ ), nous déduisons que l'ensemble des trois observables  $H_D$ ,  $\mathbf{j}^2$  et  $j_z$  constituent un ECOC auquel nous lui rajoutons l'opérateur parité  $P$  qui s'écrit dans le cas relativiste  $\beta P$ . Une fonction propre commune à l'ECOC  $\{H_D, \mathbf{J}^2, J_z, \beta P\}$  qui tiendrait compte des symétries de l'hamiltonien  $H_D$  pourrait s'écrire comme suit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \zeta(\mathbf{r}) \\ \eta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P(r)\Omega_{ljm_j}(\theta, \phi) \\ iQ(r)\Omega_{l'jm_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix}, \quad (1.42)$$

$P(r)$  et  $Q(r)$  sont, respectivement, les fonctions radiales de la grande composante et de la petite composante, alors que  $\Omega_{ljm_j}(\theta, \phi)$  sont les bi-spineurs de Dirac. Ils s'expriment en fonction des harmoniques sphériques  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  et des fonctions de spin  $\chi_s(m_s)$  comme suit :

$$\Omega_{ljm_j}(\theta, \phi) = \sum_{m_l, m_s} \langle lm_l \frac{1}{2}m_s | jm_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_s(m_s). \quad (1.43)$$

Dans (1.42)  $l$  et  $l'$  sont reliées par les relations suivantes :

$$l' = \begin{cases} l + 1 & \text{pour } j = l + \frac{1}{2} \\ l - 1 & \text{pour } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.44)$$

Elles expriment le fait que la grande composante et la petite composante ont des parités opposées.

En théorie relativiste on définit le nombre quantique  $\kappa$  :

$$\kappa = \pm \left( j + \frac{1}{2} \right) \quad \text{pour } l = j \pm \frac{1}{2}. \quad (1.45)$$

Dans la table 1.1 nous donnons les valeurs possibles de  $\kappa$  déduites à partir des valeurs de  $l$  et de  $j$ .

TABLE 1.1 – Valeurs de  $\kappa$  déduite des valeurs de  $l$  et  $j$ .

|          |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $l$      | $s$           | $p$           | $p$           | $d$           | $d$           | $f$           | $f$           | $g$           | $g$           |
| $j$      | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ |
| $\kappa$ | -1            | 1             | -2            | 2             | -3            | 3             | -4            | 4             | -5            |

$\kappa$  permet de remplacer à la fois  $j$  et  $l$ . Ainsi les bi-spineurs de Dirac  $\Omega_{ljm_j}(\theta, \phi)$  deviennent  $\Omega_{\kappa m}(\theta, \phi)$  où  $m = m_j$ .

Tenant compte de (1.41), (1.32) et (1.42), l'équation de Dirac :

$$H_D \Psi = E \Psi \quad (1.46)$$

conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \eta(\mathbf{r}) + \left( mc^2 - \frac{Z}{r} \right) \zeta(\mathbf{r}) &= E \zeta(\mathbf{r}) \\ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \zeta(\mathbf{r}) - \left( mc^2 + \frac{Z}{r} \right) \eta(\mathbf{r}) &= E \eta(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.47)$$

qui permettent de déterminer les fonctions radiales et les énergies associées aux états propres des systèmes hydrogénoïdes.

En effet en remplaçant  $\zeta(\mathbf{r})$  et  $\eta(\mathbf{r})$  par leurs expressions et en explicitant l'action de l'opérateur  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$  sur ces fonctions [16], nous obtenons les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P(r) - \frac{1}{\hbar c} \left( E + mc^2 + \frac{Z}{r} \right) Q(r) &= 0 \\ \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) Q(r) + \frac{1}{\hbar c} \left( -E + mc^2 - \frac{Z}{r} \right) P(r) &= 0 \end{aligned} \quad (1.48)$$

On peut trouver le détail de la résolution de ces équations différentielles de type hy-

perg om etrique dans les références [17] et [18]. Les fonctions radiales  $\zeta(r)$  et  $\eta(r)$ , solutions de ces équations, s'expriment à l'aide de fonctions hypergéométriques. Leurs expressions complètes sont données dans la page 69 de la référence [17]. Elles dépendent des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $j$  ou de  $n$  et  $\kappa$ . La condition d'orthonormalisation des fonctions radiales s'expriment comme suit :

$$\int_0^\infty (P_a P_b + Q_a Q_b) dr = \delta_{ab} \text{ avec } a = (n_a, \kappa_a) \text{ et } b = (n_b, \kappa_a), \quad (1.49)$$

l'égalité  $\kappa_a = \kappa_b$  étant imposée par l'orthonormalisation des harmoniques sphériques. Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Dirac, en fonction des nombres quantiques  $n$ ,  $\kappa$  et  $m$  s'écrivent comme suit :

$$\psi_{n\kappa m}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \zeta_{n\kappa m}(\mathbf{r}) \\ \eta_{n\kappa m}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{P_{n\kappa}(r)}{r} \Omega_{\kappa m}(\theta, \phi) \\ i \frac{Q_{n\kappa}(r)}{r} \Omega_{-\kappa m}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

Nous les appellerons désormais les 4-spineurs de Dirac.

La résolution des équations (1.48) conduit également aux spectres des atomes hydrogénoïdes. Les énergies sont données par l'expression suivante :

$$E_{nj}^D = mc^2 \left[ \left\{ 1 + \left( \frac{\alpha Z}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (1.51)$$

en prenant comme référence des énergies, l'énergie au repos  $mc^2$  de l'électron.

Enfin nous terminons ce rappel sur la théorie de Dirac relative aux atomes hydrogénoïdes en donnant un exemple d'écriture de 4-spineurs de Dirac (1.42) pour un électron  $2p$  pour lequel les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $j$  et  $l'$  prennent les valeurs suivantes :

$$n = 2, l = 1, j = \frac{1}{2}, l' = 0$$

Dans ce cas la fonction de Dirac pour  $m_j = \frac{1}{2}$  s'écrit :

$$\psi_{2p_{1/2}m_j=1/2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{2\frac{1}{2}}(r) \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) Y_{10}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(1/2) \\ P_{2\frac{1}{2}}(r) \left(-\frac{\sqrt{6}}{3}\right) Y_{11}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(-1/2) \\ iQ_{2\frac{1}{2}}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(1/2) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

Pour  $j = \frac{3}{2}$ ,  $l' = 2$ . Dans ce cas la fonction d'onde pour  $m_j = \frac{1}{2}$  s'écrit :

$$\psi_{2p_{3/2}m_j=1/2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{2\frac{3}{2}}(r) \left(\frac{\sqrt{6}}{3}\right) Y_{10}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(1/2) \\ P_{2\frac{3}{2}}(r) \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) Y_{11}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(-1/2) \\ iQ_{2\frac{3}{2}}(r) \left(-\frac{2}{\sqrt{10}}\right) Y_{20}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(1/2) \\ iQ_{2\frac{3}{2}}(r) \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right) Y_{21}(\theta, \phi) \chi_{1/2}(-1/2) \end{pmatrix} \quad (1.53)$$

### 1.4.3 Équations de Dirac-Hartree-Fock

#### Hamiltonien polyélectronique relativiste

Une première généralisation de la théorie de Dirac aux atomes à plusieurs électrons est de prendre l'hamiltonien  $H_{DC}$  de Dirac-Coulomb :

$$H_{DC} = \sum_i H_D(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.54)$$

Le deuxième terme dans l'hamiltonien de Dirac-Coulomb qui représente l'interaction instantanée de Coulomb est insuffisant pour décrire l'interaction électron-électron. En effet, les interactions magnétiques entre les différents moments magnétiques des électrons sont absentes. De plus, en raison de la vitesse finie de la lumière en relativité, il faudra également tenir compte des effets de retard. Tous ces effets sont inclus

dans l'opérateur de Breit, appelé également interaction de Breit, qui pour une paire d'électrons  $(i, j)$  s'écrit :

$$H_{B_{ij}} = -\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right] \quad (1.55)$$

Le premier terme représente les interactions magnétiques au sein de la paire d'électrons alors que les termes entre crochets sont dûs aux effets de retard. Pour les  $N$  électrons de l'atome, l'opérateur de Breit s'écrit :

$$H_B = -\sum_{i < j}^N \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (1.56)$$

L'hamiltonien total qui est la somme de l'opérateur de Dirac-Coulomb et l'opérateur de Breit, noté  $H_{DCB}$  et appelé hamiltonien Dirac-Coulomb-Breit, s'écrit alors :

$$H_{DCB} = \sum_i H_D(i) + \sum_{i < j} \left( \frac{1}{r_{ij}} + H_{B_{ij}} \right) \quad (1.57)$$

### Fonctions d'onde polyélectroniques relativistes

Comme pour l'équation de Schrödinger relative à un atome polyélectronique, la résolution de l'équation de Dirac  $H_{DC}\Psi = E\Psi$  est impossible en raison de la présence du terme  $\sum \frac{1}{r_{ij}}$  dans l'hamiltonien  $H_{DC}$ . L'utilisation de l'approximation du champ central où l'on remplace ce terme par un potentiel central conduit, comme solution de la fonction d'onde, à un produit antisymétrisé de 4-spineurs de Dirac (1.50) qui a la forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater (DS) :

$$\text{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1 \kappa_1 m_1}(\mathbf{q}_1) & \psi_{n_1 \kappa_1 m_1}(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_{n_1 \kappa_1 m_1}(\mathbf{q}_N) \\ \psi_{n_2 \kappa_2 m_2}(\mathbf{q}_1) & \psi_{n_2 \kappa_2 m_2}(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_{n_2 \kappa_2 m_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \psi_{n_N \kappa_N m_N}(\mathbf{q}_1) & \psi_{n_N \kappa_N m_N}(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_{n_N \kappa_N m_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.58)$$

Comme pour les atomes hydrogéoïdes, l'ECOC polyélectronique est formé par les observables  $H, \mathbf{J}^2, J_z, \beta P$ , où  $H$  est l'hamiltonien de l'approximation du champ central,  $\mathbf{J}$  est le moment cinétique électronique total et  $\beta P$  l'opérateur d'inversion dans sa version relativiste. La construction des états propres communs aux éléments de l'ECOC est effectuée en couplage  $jj$ . Les fonctions d'onde qui tiennent compte des symétries de l'hamiltonien polyélectronique sont en général des combinaison de déterminants de Slater (1.58). Elles sont appelées fonction d'état de configuration (CSF) et sont notées  $\psi(\gamma J M_J \pi)$ , où  $\pi$  est la parité :

$$\psi(\gamma J M_J \pi) = \sum_i a_i (\text{DS})_i \quad (1.59)$$

## Équations de Dirac-Hartree-Fock

Les équations Dirac-Hartree-Fock (DHF) sont l'analogie relativiste des équations Hartree-Fock. Elles permettent de calculer les fonctions radiales qui sont présentes dans les déterminants de Slater qui forment les développements des CSF  $\psi(\gamma J M_J \pi)$ . Elles sont obtenues par application du principe variationnel en utilisant l'hamiltonien de Dirac-Coulomb  $H_{DC}$ . Les effets contenus dans l'opérateur de Breit sont traités indépendamment par la théorie des perturbations.

L'expression générale d'un élément de matrice  $H_{rs}$  de  $H_{DC}$  dans la base des CSF  $\{\psi(\gamma J M_J \pi)\}$  s'écrit comme des produits de facteurs angulaires et d'intégrales ra-

diales :

$$H_{rs} = \sum_a t(a, b) I(a, b) \delta_{\kappa_a, \kappa_b} + \sum_{abcd; k} v_{rs}^k(abcd) R^k(ab, cd) \quad (1.60)$$

Les lettres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  représentent les états monoélectroniques caractérisés par les nombres quantiques  $n$  et  $\kappa$ .  $t(a, b)$  et  $v_{rs}^k(abcd)$  sont les coefficients angulaires alors que  $I(a, b)$  et  $R^k(ab, cd)$  sont respectivement les intégrales monoélectroniques et les intégrales généralisées de Slater. Ces dernières s'expriment comme suit :

$$I(a, b) = \int_0^\infty \left\{ c Q_a(r) \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right) P_b(r) - c P_a(r) \left( \frac{d}{dr} - \frac{\kappa_a}{r} \right) Q_b(r) - \frac{Z}{r} \left( P_a(r) P_b(r) + Q_a(r) Q_b(r) \right) - 2mc^2 Q_a(r) Q_b(r) \right\} dr \quad (1.61)$$

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ P_a(r_1) P_c(r_1) + Q_a(r_1) Q_c(r_1) \right] \times \frac{r^k}{r_{>}^{k+1}} \left[ P_b(r_2) P_d(r_2) + Q_b(r_2) Q_d(r_2) \right] dr_1 dr_2 \quad (1.62)$$

où  $r_< = \min(r_1, r_2)$ ,  $r_> = \max(r_1, r_2)$ .

L'approche Dirac-Hartree-Fock étant monoconfigurationnelle (la fonction d'onde est formée d'une seule CSF  $\psi$ ), il existe un seul élément de matrice de l'hamiltonien  $H_{DC}$  que l'on identifie à l'énergie  $E = \langle \psi | H_{DC} | \psi \rangle$ . Dans ce cas l'intégrale monoélectronique  $I(a, b)$  devient  $I(a, a) = I(a)$  alors que l'intégrale généralisée  $R^k(ab, cd)$  conduit à deux intégrales particulières :

$$F^k(ab) = R^k(ab, ab) \quad \text{et} \quad G^k(ab) = R^k(ab, ba)$$

L'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie  $E$  tout en exigeant l'orthonormalisation des fonctions d'onde monoélectroniques par la méthode des multiplicateurs de Lagrange conduit aux équations de Dirac-Hartree-Fock :

$$\begin{pmatrix} -\frac{Z}{r} + Y(a; r) + X(a; r) & -c \left[ \frac{d}{dr} - \frac{\kappa_a}{r} \right] \\ c \left[ \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right] & -\frac{Z}{r} + Y(a; r) + X(a; r) - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_a(r) \\ Q_a(r) \end{pmatrix} = \sum_b \epsilon_{ab} \delta_{\kappa_a \kappa_b} \begin{pmatrix} P_b(r) \\ Q_b(r) \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

$\epsilon_{ab} = \frac{\lambda_{ab}}{q_a}$  où  $\lambda_{ab}$  sont les paramètres de Lagrange et  $q_a$  est le nombre d'électrons dans l'orbitale  $a$ .

C'est un ensemble d'équations intégro-différentielles qui dépend de toutes les fonctions radiales des orbitales relativistes que l'on résout, comme pour les équations HF, par une procédure du champ auto-cohérent. Les fonctions de départ sont soit des fonctions hydrogénoïdes, soit des fonctions issues du modèle de Thomas-Fermi [19].

#### 1.4.4 Équations Multiconfigurationnelles Dirac-Hartree-Fock

L'approche multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) permet de tenir compte des effets de corrélations qui sont ignorés dans la méthode DHF. Dans la méthode MCDHF un état atomique est décrit par une fonction d'onde, appelée fonction d'onde atomique (ASF)  $\Psi(\gamma JM_J \pi)$  qui s'écrit comme une superposition de CSF  $\psi(\gamma JM_J \pi)$  (1.59) :

$$\Psi(\gamma \pi JM_J \pi) = \sum_{i=1}^{N_c} c_i \psi(\gamma_i JM_J \pi) \quad (1.64)$$

où  $N_c$  est le nombre de CSF dans le développement de l'ASF.

Les conditions de normalisation de l'ASF et de l'orthonormalisation des CSF im-

posent la relation suivante pour les coefficients de mélange :

$$\sum_{i=1}^{N_c} c_i^2 = 1 \quad (1.65)$$

Comme dans la méthode MCHF nous avons deux types d'inconnues dans l'expression de la fonction d'onde (1.64), les fonctions radiales et les coefficients  $c_i$ . Les équations MCDHF sont obtenues en imposant la stationnarité de la fonctionnelle énergie en faisant varier les coefficients  $c_i$  d'une part et les fonctions radiales d'autre part. La matrice associée à l'hamiltonien de Dirac-Coulomb est de dimension  $N_c \times N_c$ . La forme générale des éléments de matrice est donnée par (1.60). Le processus variationnel lié aux fonctions radiales conduit à autant d'équations intégrées-différentielles que d'orbitales définissant le développement de la fonction d'onde atomique (1.64) alors que celui lié aux coefficients  $c_i$  conduit à des équations de type (1.22). Ces dernières expriment la diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien qui aboutit aux calculs de ces coefficients. La même procédure itérative de résolution pour obtenir à la fois les fonctions radiales et les coefficients  $c_i$  expliquée dans la méthode MCHF est valable pour l'approche MCDHF.

## 1.5 Méthode relativiste d'interaction de configuration

Comme expliqué dans le paragraphe 1.3, les calculs d'interaction de configurations permettent d'augmenter la taille du développement des fonctions d'onde atomiques et donc d'inclure plus d'effets de corrélation. Sauf que cette fois-ci on se limite à calculer uniquement les coefficients  $c_i$  en diagonalisant la matrice hamiltonienne, les fonctions radiales utilisées sont celles obtenues au préalable dans des calculs multiconfigurationnels.

Mais dans les calculs RCI le code de calcul GRASP nous permet aussi de calculer

les corrections liées à l'opérateur de Breit et d'introduire éventuellement d'autres corrections d'électrodynamique quantique, appelés en général effets QED, comme la self-énergie et la polarisation du vide. La self-énergie est le résultat d'une interaction de l'électron avec le champ associé au photon virtuel émis et réabsorbé par l'électron lui-même alors que la polarisation du vide est due à la création d'une paire virtuelle électron-positron par l'échange d'un photon virtuel entre l'électron et le noyau [20]. Il existe une deuxième méthode de type RCI que l'on note RCI-P où la lettre P fait référence à l'approximation de Pauli qui consiste à utiliser la limite non relativiste dans laquelle la grande composante  $P_{n\kappa}(r)$  devient la fonction radiale  $P_{nl}(r)$  de la théorie de Schrödinger. Ainsi on utilise les équations ci-dessous pour convertir les fonctions radiales non relativistes obtenues à l'aide de calculs MCHF en fonctions radiales relativistes [21, 20, 22] :

$$Q_{n\kappa}(r) \simeq \frac{\alpha}{2} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa}(r) \quad (1.66)$$

mais où

$$P_{n\kappa}(r) = P_{nl}^{\text{MCHF}}(r).$$

## 1.6 Approximation de Breit-Pauli

L'approximation de Breit-Pauli est une simplification de la théorie relativiste de Dirac par application de la limite non relativiste. Par conséquent son utilisation est réservée principalement aux atomes légers.

Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir la limite non-relativiste de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit, il existe la transformation de Foldy-Wouthuysen [23]. Cette dernière est une application d'une série de transformations unitaires qui a pour but d'annihiler la petite composante du 4-spineur de Dirac. L'hamiltonien

ainsi obtenu est appelé hamiltonien de Breit-Pauli. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{BP} = H^{nr} + H_{NFS} + H_{FS} \quad (1.67)$$

où  $H^{nr}$  est l'hamiltonien non relativiste.

L'opérateur de structure non-fine  $H_{NFS}$  commute avec  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$ , respectivement les moments cinétiques orbital et de spin. Il provoque seulement un déplacement des niveaux d'énergie caractérisés par les nombres quantiques  $L$  et  $S$ . Il s'écrit :

$$H_{NFS} = H_{MC} + H_{D_1} + H_{D_2} + H_{OO} + H_{SSC} \quad (1.68)$$

où le terme  $H_{MC}$  représente la correction relativiste à l'énergie cinétique :

$$H_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^4, \quad (1.69)$$

et les termes  $H_{D_1}$  et  $H_{D_2}$ , opérateurs de Darwin respectivement à un corps et deux corps,

$$H_{D_1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_i} \right), \quad (1.70)$$

$$H_{D_2} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i<j} \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (1.71)$$

représentent la correction relativiste à l'énergie potentielle.

$H_{OO}$  est le terme d'interaction orbite-orbite

$$H_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i)\mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right\} \quad (1.72)$$

alors que  $H_{SSC}$  est le terme de contact des spins électroniques

$$H_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.73)$$

L'opérateur  $H_{FS}$ , appelé opérateur de structure fine, décrit les interactions entre les moments cinétiques de spin et orbitaux des électrons. Il ne commute pas avec  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  mais seulement avec le moment cinétique total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  et est responsable de la décomposition des termes  $LS$  en niveaux  $LSJ$ . Il s'écrit comme la somme de trois termes :

$$H_{FS} = H_{SO} + H_{SOO} + H_{SS} . \quad (1.74)$$

$H_{SO}$  est l'interaction spin-orbite :

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.75)$$

entre le moment magnétique de spin de l'électron  $i$  et le mouvement orbital du même électron.

$H_{SOO}$  est l'interaction spin-autre-orbite (spin-other-orbit) :

$$H_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j). \quad (1.76)$$

Le premier terme représente l'interaction spin-orbite de l'électron  $i$  dans le champ d'un autre électron  $j$  alors que le deuxième terme est l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron  $j$  avec le mouvement orbital de l'électron  $i$ .

Enfin,  $H_{SS}$  est l'interaction spin-spin :

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (1.77)$$

La constante  $\alpha$  qui apparaît dans les termes de  $H_{NFS}$  et  $H_{FS}$  est la constante de structure fine définie par la relation :  $\alpha \equiv v_0/c \approx 1/137$ , où  $v_0$  est la vitesse de l'électron de l'atome de l'hydrogène sur la première orbite de Bohr.

En raison des symétries de l'hamiltonien de Breit-Pauli la fonction d'onde dans l'approximation de Breit-Pauli est une combinaison linéaire de CSF exprimées dans

la base  $\{\gamma_i L_i S_i J\}$  :

$$\Psi(\gamma\pi J) = \sum_{i=1}^{N_c} c_i \psi(\gamma_i \pi L_i S_i J) \quad (1.78)$$

Dans cette expression les seules inconnues sont les coefficients de mélange  $c_i$ . Ils sont calculés en diagonalisant la matrice associée à l'hamiltonien Breit-Pauli. Les fonctions radiales utilisées dans le calcul des éléments de matrice proviennent de calculs MCHF préalables.

## Chapitre 2

# Structures hyperfines

Lorsqu'on observe avec une résolution suffisante une raie issue d'une transition entre deux niveaux  $J$  appartenant à deux structures fines différentes, il peut apparaître une structure de plusieurs raies due à une structure hyperfine au sein même des deux niveaux  $J$ . Ces structures hyperfines s'expliquent par une interaction entre les moments nucléaires et le champ électromagnétique créé au noyau par les électrons. L'hamiltonien de structure hyperfine s'écrit :

$$H_{hfs} = \sum_{k \geq 1} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{M}^{(k)} \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{T}^{(k)}$  et  $\mathbf{M}^{(k)}$  sont des opérateurs tensoriels de rang  $k$  qui agissent respectivement dans les espaces des fonctions d'onde électroniques  $|\gamma JM_J\rangle$  et nucléaires  $|\nu IM_I\rangle$ . Le premier terme  $\mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)}$  correspondant à  $k = 1$  est le terme d'interaction hyperfine dipolaire magnétique. Il sera noté dans la suite par  $H_{hfs}^{dm}$ . Il représente l'interaction magnétique entre le moment dipolaire magnétique nucléaire et les électrons. Le terme  $\mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)}$  correspondant à  $k = 2$  est l'interaction hyperfine quadripolaire électrique que nous noterons  $H_{hfs}^{qe}$ . Il représente l'interaction électrique entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient du champ électrique créé au niveau du noyau par les électrons. Les termes suivants du développement multipolaire comme

par exemple l'interaction hyperfine octupolaire magnétique ( $k = 3$ ) ou hexadécapolaire électrique sont souvent négligés, mais peuvent être inclus dans les calculs si l'on cherche une très grande précision [24, 25]. En ce qui nous concerne nous nous limitons aux deux premiers termes :

$$H_{hfs} = H_{hfs}^{dm} + H_{hfs}^{qe} \quad (2.2)$$

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter la théorie de l'interaction hyperfine dans le contexte non relativiste. En d'autres termes, l'opérateur hyperfin qui en découle est non relativiste. Si l'opérateur hyperfin quadrupolaire électrique  $H_{hfs}^{qe}$  garde la même expression dans les deux théories non relativiste et relativiste, ce n'est pas le cas de l'opérateur hyperfin dipolaire magnétique  $H_{hfs}^{dm}$ . En effet, ce dernier se présente comme la contribution de trois termes en théorie non relativiste, alors qu'il est formé d'un seul terme en théorie relativiste. Un développement complet de l'interaction hyperfine relativiste est donné dans la référence [26].

## 2.1 L'interaction dipolaire magnétique

Comme nous l'avons mentionné plus haut, c'est le premier terme du développement multipolaire (2.1). Plus précisément il représente l'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique produit par les électrons à l'intérieur du noyau. L'opérateur moment magnétique nucléaire est relié au moment cinétique nucléaire  $\mathbf{I}$  par la relation suivante :

$$\mathbf{M}^{(1)} = \mu_N g_I \mathbf{I} \quad (2.3)$$

où  $\mathbf{I}$  est exprimé en unité  $\hbar$ ,  $\mu_N = e\hbar/2M_p$  ( $M_p$  est la masse du proton) est le magnéton nucléaire et  $g_I$  le facteur de Landé nucléaire. Dans la suite nous noterons  $\mathbf{M}^{(1)}$  par  $\mathbf{M}_N$ .

L'opérateur tensoriel  $\mathbf{T}^{(1)}$  représente alors le champ magnétique produit par les électrons. Ces derniers sont la source de trois types de champ magnétique : le champ magnétique produit par leur mouvement orbital, celui produit par leur moment magnétique de spin et enfin le champ magnétique produit particulièrement par les électrons  $s$ , dont la probabilité de présence à l'intérieur du noyau est non nulle.

Pour obtenir l'expression de l'opérateur hyperfin dipolaire magnétique, nous pouvons partir de l'hamiltonien de Dirac (1.38), appliquer la limite non relativiste et déduire l'hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique [16]. Une autre façon de dériver l'expression de  $H_{hfs}^{dm}$  est d'utiliser un modèle semi-classique où l'énergie d'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique produit par les électrons à l'origine (au niveau du noyau) est donné simplement par  $-\mathbf{B}(0) \cdot \mathbf{M}_N$ . Les détails des calculs des champs magnétiques produits par les mouvements orbitaux des électrons, par leurs spins et par les électrons  $s$  peuvent être trouvés dans la référence [27]. Nous nous limitons à rappeler les différentes expressions.

### 2.1.1 Interaction entre le moment magnétique nucléaire et les moments magnétiques orbitaux des électrons

Le champ magnétique produit par le mouvement orbital d'un électron au niveau du noyau est donné par [27] :

$$\mathbf{B}_l = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3} \quad (2.4)$$

où  $\mathbf{l}$  est le moment cinétique orbital de l'électron mesuré en unité  $\hbar$ ,  $\mathbf{r}$  son vecteur position et  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  le magnéton de Bohr.

L'interaction avec les champs  $\mathbf{B}_{l_i}$  des  $N$  électrons de l'atome s'écrit :

$$H_{hfs}^{dm-orb} = - \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{l_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (2.5)$$

L'expression finale de  $H_{hfs}^{dm-orb}$ , appelé terme orbital, est :

$$H_{hfs}^{dm-orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B \mu_N g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3}. \quad (2.6)$$

Pour exprimer  $H_{hfs}^{dm-orb}$  en unités atomiques\*, on remplace dans l'équation ci-dessus  $\mu_N$  par  $\mu_B(m_e/M_p)$ , puis on utilise la relation  $(\mu_0/4\pi)(\mu_B^2/a_0^3 2Ryd) = \alpha^2/4$ , où  $a_0 = \hbar/m_e\alpha c$  est le rayon de Bohr et  $Ryd = e^2/2a_0$  est l'énergie de Rydberg qui vaut 1/2 en unités atomiques :

$$H_{hfs}^{dm-orb} = \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3}. \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Interaction entre le moment magnétique nucléaire et le spin de l'électron

Le champ magnétique produit par le moment magnétique de spin électronique  $\mathbf{M}_s$  au niveau du noyau, est donné par [27] :

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \left[ \frac{\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right] \quad (2.8)$$

Dans un atome polyélectronique, c'est le champ magnétique produit par l'ensemble de moments magnétiques de spin électronique, au niveau du noyau, qui interagit avec le moment magnétique nucléaire  $\mathbf{M}_N$  :

$$H_{hfs}^{dm-sd} = - \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{s_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (2.9)$$

Le moment magnétique de spin de l'électron  $\mathbf{M}_s$  est relié au moment cinétique de spin électronique  $\mathbf{s}$  par la relation  $\mathbf{M}_s = g_s \mu_B \mathbf{s}$  où  $g_s = 2.0023193$  est le rapport gyromagnétique de spin, légèrement différent de la valeur  $g_s = 2$  prédite par la

\*. L'unité atomique de l'énergie est le Hartree( $H$ ). Il est relié au Rydberg( $Ryd$ ) par la relation  $1H = 2Ryd$ .

théorie de Dirac. La forme finale de  $H_{hfs}^{dm-sd}$ , appelé terme spin-dipolaire, est :

$$\begin{aligned}
H_{hfs}^{dm-sd} &= \frac{\mu_0}{4\pi} g_s g_I \mu_B \mu_N \sum_{i=1}^N \left[ \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \\
&= \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I g_s \sum_{i=1}^N \left[ \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \quad (\text{en u.a}) \quad (2.10)
\end{aligned}$$

### 2.1.3 Cas des électrons $s$

Les expressions des champs magnétiques données par les équations (2.4) et (2.8) ne s'appliquent pas à un électron  $s$ . Ce dernier, ayant une probabilité non nulle à l'intérieur du noyau, crée par l'intermédiaire de son moment magnétique de spin, un champ magnétique au sein même du noyau. Son expression est donnée par [27] :

$$\mathbf{B}_c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 g_s \mu_B \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

où  $\delta(\mathbf{r})$  est la distribution de Dirac à trois dimensions dont la valeur moyenne n'est autre que le carré de la fonction d'onde électronique en  $\mathbf{r} = 0$ , soit :

$$\oint \Psi^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = |\Psi(\mathbf{0})|^2$$

En passant à l'atome polyélectronique, l'interaction de la résultante des champs magnétiques  $\mathbf{B}_{c_i}$  avec le moment magnétique nucléaire conduit au troisième terme de l'hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique,  $H_{hfs}^c$ , appelé terme de contact :

$$\begin{aligned}
H_{hfs}^{dm-c} &= \sum_{i=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_B \mu_N g_s \frac{m_e}{M_p} g_I \delta(\mathbf{r}_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \\
&= \frac{\alpha^2}{4} \frac{m_e}{M_p} \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} g_s g_I \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \quad (\text{en u.a}) \quad (2.12)
\end{aligned}$$

Dans le deuxième membre de droite de l'équation ci-dessus, nous avons appliqué la relation entre les distributions de Dirac à trois dimensions et une seule dimension,

$$4\pi r_i^2 \delta(\mathbf{r}_i) = \delta(r_i) .$$

### 2.1.4 Hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique

L'hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique est donc la somme des trois termes orbital, spin-dipolaire et de contact :

$$H_{hfs}^{dm} = H_{hfs}^{dm-orb} + H_{hfs}^{dm-sd} + H_{hfs}^{dm-c} \quad (2.13)$$

Les expressions des trois termes de  $H_{hfs}^{dm}$  ont été données en fonction d'opérateurs vectoriels. Cependant, dans le calcul des éléments matriciels, nous utilisons l'algèbre de Fano-Racah qui exige la mise sous forme tensorielle de tous les opérateurs de l'hamiltonien total [28]. Si la forme tensorielle des opérateurs  $H_{hfs}^{dm-orb}$  et  $H_{hfs}^{dm-c}$  est évidente, celle de  $H_{hfs}^{dm-sd}$ , ou plus exactement du champ magnétique  $\mathbf{B}_s$ , peut être obtenue en utilisant l'algèbre des moments angulaires.  $\mathbf{B}_s$  se met alors sous la forme d'un produit tensoriel de l'harmonique sphérique renormalisée  $\mathbf{C}^{(2)}$  et du spin  $\mathbf{s}^{(1)}$  dont la résultante est un tenseur d'ordre 1 :

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{r^3} \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} \quad (2.14)$$

L'hamiltonien décrivant l'interaction hyperfine dipolaire magnétique totale pour un système polyélectronique s'écrit en unités atomiques :

$$\begin{aligned} H_{hfs}^{dm} &= \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} \\ &= \frac{\alpha^2}{4} \frac{m_e}{M_p} g_I \mathbf{I} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{2t_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

avec

$$\mathbf{T}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right], \quad (2.16)$$

que l'on écrit désormais comme la somme de trois termes :

$$\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_{orb}^{(1)} + \mathbf{T}_{sd}^{(1)} + \mathbf{T}_c^{(1)}. \quad (2.17)$$

Notons que les électrons occupant une couche électronique fermée ne contribuent pas à l'interaction magnétique hyperfine, puisque leurs moments angulaires orbital total et de spin total sont nuls.

## 2.2 L'interaction quadropolaire électrique

Le développement multipolaire de l'hamiltonien l'interaction électrostatique entre un proton et un électron, dont les positions sont notées respectivement par les vecteurs  $\mathbf{r}_p$  et  $\mathbf{r}_e$ , est donné en unités atomiques par :

$$\begin{aligned} H_e &= -\frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|} \\ &= -\sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_p^k}{r_e^{k+1}} \mathbf{C}^{(k)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(k)}(p), \end{aligned} \quad (2.18)$$

où les  $C^{(k)}$  sont des harmoniques sphériques renormalisées [29, 30]. Le premier terme dans le développement correspond à  $k = 0$  et exprime simplement l'interaction de la charge de l'électron avec le potentiel central  $\frac{1}{r}$  produit par la charge du noyau, supposée ponctuelle. Il est déjà présent dans l'hamiltonien non-relativiste (1.5) sous la forme de l'interaction attractive de Coulomb électron(s)-noyau. Le deuxième terme correspondant à  $k = 1$  est nul puisque le noyau ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent. Le terme d'ordre 2 représente l'interaction entre le moment quadropolaire électrique du noyau et le gradient du champ électrique crée par les

électrons. Il s'écrit comme suit :

$$H^{qe} = -\frac{r_p^2}{r_e^3} \mathbf{C}^{(2)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p) \quad (2.19)$$

Pour un atome polyélectronique ( $Z$  protons et  $N$  électrons), la contribution totale à l'hamiltonien hyperfin est :

$$H_{hfs}^{qe} = \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} = -\sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^N \frac{r_{p_i}^2}{r_{e_j}^3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p_i) \quad (2.20)$$

Dans cette expression l'opérateur tensoriel quadrupolaire nucléaire est défini par :

$$\mathbf{M}^{(2)} = \sum_{i=1}^Z r_{p_i}^2 \mathbf{C}^{(2)}(e_i) \quad (2.21)$$

alors que l'opérateur tensoriel  $T^{(2)}$  qui représente le gradient du champ électronique est défini par :

$$\mathbf{T}^{(2)} = -\sum_{j=1}^N r_j^{-3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \quad (2.22)$$

## 2.3 Éléments de matrice de l'opérateur hyperfin.

### Les constantes hyperfines A et B

L'ECOC polyélectronique incluant l'interaction hyperfine est formé de l'ensemble des opérateurs  $\mathbf{I}^2$ ,  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{F}^2$ ,  $F_z$  et l'opérateur d'inversion, où  $\mathbf{I}$  et  $\mathbf{J}$  sont, respectivement, les moments nucléaire et électronique et  $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$  est le moment cinétique total. Une fonction d'onde décrivant un niveau hyperfin est une combinaison linéaire des états électronique  $|\gamma JM_J\rangle$  et nucléaire  $|\nu IM_I\rangle$  non couplés :

$$|\gamma \nu J I F M_F \pi\rangle = \sum_{M_I M_J} \langle J I M_J M_I | J I F M_F \rangle |\gamma J M_J\rangle |\nu I M_I\rangle \quad (2.23)$$

L'interaction hyperfine étant faible, la correction qu'elle introduit sur l'énergie peut être calculée par la théorie des perturbations. Si l'on note cette correction  $\Delta E_{hfs}(JIF)$ , elle s'écrit :

$$\Delta E_{hfs}(JIF) = E_{M_1}(JIF) + E_{E_2}(JIF) \quad (2.24)$$

avec

$$E_{M_1}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu JIFM_F | \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma \nu J'IFM_F \rangle \quad (2.25)$$

$$E_{E_2}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu JIFM_F | \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} | \gamma \nu J'IFM_F \rangle \quad (2.26)$$

Utilisant l'algèbre tensorielle de Racah [31], nous pouvons expliciter les éléments de matrice dans (2.25), nous obtenons alors les expressions suivantes :

$$E_{M_1}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ & & \\ 1 & J' & I \end{array} \right\} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(1)} | \gamma J' \rangle \langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle \quad (2.27)$$

$$E_{E_2}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ & & \\ 2 & J' & I \end{array} \right\} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(2)} | \gamma J' \rangle \langle \nu I | \mathbf{M}^{(2)} | \nu I \rangle \quad (2.28)$$

Nous pouvons alors mettre la correction  $\Delta E_{hfs}(JIF)$  sous la forme suivante :

$$\Delta E_{hfs}(JIF) = \frac{1}{2} A_J C + B_J \frac{3C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)J(2J-1)} \quad (2.29)$$

avec  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$  et où  $A_J$  et  $B_J$  sont des constantes indépendantes de  $F$ , appelées constantes hyperfines diagonales, respectivement, dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

Si on définit le moment dipolaire magnétique nucléaire  $\mu_I$  et le moment quadru-

polaire nucléaire  $Q$  comme les valeurs moyennes, respectivement, des opérateurs  $\mathbf{M}^{(1)}$  et  $\mathbf{M}^{(2)}$  dans l'état nucléaire  $|\nu II\rangle$ , correspondant à la composante maximale  $M_I = I$  du spin nucléaire :

$$\begin{aligned}\mu_I &= \langle \nu II | M_0^{(1)} | \nu II \rangle \\ Q &= 2 \langle \nu II | M_0^{(2)} | \nu II \rangle ,\end{aligned}\tag{2.30}$$

l'application du théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice des équations (2.30), conduit aux éléments de matrice réduits de  $\mathbf{M}^{(1)}$  et  $\mathbf{M}^{(2)}$  qui s'expriment en fonction de  $\mu_I$  et  $Q$  comme suit :

$$\begin{aligned}\langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle &= \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \\ \langle \nu I | \mathbf{M}^{(2)} | \nu I \rangle &= \frac{Q}{2} \sqrt{\frac{(I+1)(2I+1)(2I+3)}{I(2I-1)}}\end{aligned}\tag{2.31}$$

De la deuxième équation nous déduisons que le moment quadrupolaire  $Q$  est nécessairement nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire nul ou un demi.

Tenant compte des expressions des éléments de matrice réduits de  $\mathbf{M}^{(1)}$  et  $\mathbf{M}^{(2)}$ , nous obtenons les formules suivantes de  $A_J$  et  $B_J$  :

$$A_J = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(1)} | \gamma J \rangle\tag{2.32}$$

$$B_J = 2Q \left[ \frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(2)} | \gamma J \rangle\tag{2.33}$$

Les constantes hyperfines, qui sont proportionnelles au moment magnétique nucléaire  $\mu_I$  et au moment quadrupolaire nucléaire  $Q$ , sont accessibles à la mesure expérimentale grâce à l'enregistrement de spectres hyperfins. Sur le plan théorique, le calcul des fonctions d'onde par les méthodes présentées dans le premier chapitre permet d'estimer les éléments de matrice réduits qui se trouvent dans les formules

(2.32) et (2.33) . La combinaison des résultats expérimentaux et des calculs théoriques permet d'extraire les valeurs de  $\mu_I$  et de  $Q$ .

Les relations (2.32) et (2.33) donnent les constantes hyperfines diagonales en  $J$ . A partir des relations (2.27) et (2.28), on peut voir qu'il existe des constantes hyperfines non diagonales. En effet, la présence de symboles  $6j$  montre que pour  $E_{M_1}$ , il existe la constante  $A_{J,J-1}$  telle que :

$$A_{J,J-1} = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(2J-1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J, J-1 \rangle, \quad (2.34)$$

alors que pour  $E_{E_2}$ , il existe les constantes  $B_{J,J-1}$  et  $B_{J,J-2}$  telles que :

$$B_{J,J-1} = \frac{Q}{2} \left[ \frac{J(J-1)}{(2J-1)(J+1)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-1 \rangle \quad (2.35)$$

$$B_{J,J-2} = \frac{Q}{4} \left[ \frac{J(J-1)(2J-1)}{(2J-3)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-2 \rangle$$

## 2.4 Les paramètres hyperfins

Tenant compte de (2.17), on peut voir que la constante hyperfine dipolaire magnétique est aussi la contribution de trois termes :

$$A_J = A_J^{orb} + A_J^{sd} + A_J^c \quad (2.36)$$

En explicitant les éléments de matrice réduits des trois opérateurs  $\mathbf{T}_{orb}^{(1)}$ ,  $\mathbf{T}_{sd}^{(1)}$  et  $\mathbf{T}_c^{(1)}$  [2, 32], nous obtenons les expressions des trois constantes  $A_J^{orb}$ ,  $A_J^{sd}$  et  $A_J^c$  :

$$A_J^{orb} = G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_{orb} \frac{\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle}{LJ(J+1)}, \quad (2.37)$$

$$A_J^{sd} = \frac{1}{2} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_{sd} \frac{3 \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle \langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle - L(L+1) \langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle}{SL(2L-1)J(J+1)}, \quad (2.38)$$

$$A_J^c = \frac{1}{6} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_c \frac{\langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle}{SJ(J+1)}, \quad (2.39)$$

$$B_J = -G_q Q b_q \frac{6\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle^2 - 3\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle - 2L(L+1)J(J+1)}{L(2L-1)(J+1)(2J+3)}, \quad (2.40)$$

Dans ces expressions, les valeurs moyennes des produits scalaires sont calculées dans la base  $\{LSJ\}$ . Ainsi, par exemple :

$$\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]. \quad (2.41)$$

$a_{orb}$ ,  $a_{sd}$ ,  $a_c$  et  $b_q$  sont des constantes indépendantes de  $J$ , appelées paramètres hyperfins. Ils sont définis par les relations suivantes :

$$a_{orb} = \sqrt{\frac{L}{(L+1)(2L+1)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle, \quad (2.42)$$

$$a_{sd} = \sqrt{\frac{LS(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)(S+1)(2S+1)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_i^{(2)} s_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle, \quad (2.43)$$

$$a_c = \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N 2\mathbf{s}_i^{(1)} \delta(r_i) r_i^{-2} \| \gamma LS \rangle, \quad (2.44)$$

$$b_q = \sqrt{\frac{L(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N 2\mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle. \quad (2.45)$$

# Chapitre 3

## Résultats et discussion

### 3.1 Les espaces de configurations

Le calcul de propriétés atomiques dépend des développements des fonctions d'onde associées aux différentes méthodes que nous avons présentées dans le chapitre précédent. Ces développements sont des combinaisons linéaires de CSFs, qui sont choisies selon le modèle de corrélation envisagé dans l'étude de la propriété considérée. Dans ce paragraphe, nous allons préciser les règles qui nous ont permis de générer les espaces de configurations formés par les CSFs qui interviennent dans les différents développements des fonctions d'onde (1.18), (1.64) et (1.78).

Ces règles de construction s'appuient sur la méthode de l'espace actif [33, 34, 35], où des excitations d'électrons sont effectuées à partir d'orbitales appartenant à des configurations de référence vers d'autres orbitales. En théorie, toutes les classes d'excitation (simple, double, triple, etc...) sont permises. Dans la pratique, on se limite aux simples et doubles excitations, d'une part parce qu'elles représentent les effets les plus importants dans le traitement de la corrélation et d'autre part elles conduisent à des tailles de développements des fonctions d'onde manipulables par les ressources informatiques. En général les effets dominants sont capturés en considérant les simples et doubles excitations à partir d'orbitales effectivement occupées

appartenant à la configuration de référence principale. Il s'agit du modèle single référence (monoréférence) que l'on note SR. Des effets d'ordre supérieurs peuvent être introduits en utilisant plusieurs configurations de référence : c'est le modèle multiréférence que l'on notera MR.

L'ensemble des orbitales vers lesquelles sont excités les électrons ainsi que les orbitales de départ définissent un espace actif noté AS et symbolisé par  $[n_{\max}l]$ , où  $n_{\max}l$  est l'orbitale ultime que l'on peut atteindre par les processus d'excitation, avec  $l \leq n_{\max} - 1$ . Par exemple l'espace actif  $[5f] = \{1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 3d\ 4s\ 4p\ 4f\ 5s\ 5p\ 5d\ 5f\}$

### 3.1.1 Méthode single référence

Dans ce travail, les SR que nous avons utilisées sont  $1s^22s^22p^5$ ,  $1s^22s^22p^43s$  et  $1s^22s^22p^43p$  pour l'atome de fluor. Elles représentent les configurations de référence principales associées, respectivement, aux états  $2p^5\ ^2P^o$ ,  $2p^4(^3P)3s\ ^4P$ ,  $2p^4(^3P)3s\ ^2P$  et  $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$  qui sont l'objet de notre étude. Pour l'atome d'oxygène, les deux configurations de référence principales sont  $1s^22s^22p^33s$  et  $1s^22s^22p^33p$ , associées, respectivement, aux états  $2p^3(^4S)3s\ ^5S^o$  et  $2p^3(^4S)3p\ ^3P$ .

Dans la suite, les calculs MCHF, BP, MCDHF et RCI effectués avec des SR seront notés, respectivement, SR-MCHF, SR-BP, SR-MCDHF et SR-RCI. Le développement de la fonction d'onde en CSF sera précisé par la définition de l'espace actif. Ainsi, par exemple le calcul SR-MCHF[10g] effectué sur l'état fondamental du fluor, signifie que la fonction d'onde est une combinaison linéaire de CSF obtenues par simples et doubles excitations à partir des orbitales de la configuration de référence  $1s^22s^22p^5$  vers les orbitales de toutes les configurations, générant la même symétrie  $^2P$  avec les limites  $n_{\max} = 10$  et  $l = g$ .

Il est à noter que dans les développements des fonctions d'onde Breit-Pauli (1.78), toutes les symétries  $LS$  sont incluses.

### 3.1.2 Méthode multiréférence

Dans cette approche on choisit d'abord les configurations qui forment la MR. Pour cela on prend les configurations dont les poids cumulés  $w_k = \sum_i (c_i^k)^2$  sont les plus grands dans les calculs SR-MCHF. La sommation s'effectue sur l'ensemble des CSFs  $i$  issues de la configuration  $k$  mais correspondant à des couplages différents. Les six configurations les plus importantes obtenues, en triant les composantes du vecteur propre correspondant selon leurs poids  $w_k$ , sont reportées dans la Table 3.1 pour tous les états considérés dans les atomes F I et O I. Une fois ce tri effectué, différentes multiréférences contenant  $x$  configurations, choisies parmi celles qui ont le plus grand poids, peuvent être définies. Nous noterons ces multiréférences MR $x$ , où nous avons pris  $2 \leq x \leq 6$ . La génération de CSF à partir d'une MR $x$  est le résultat de processus de simples et doubles excitations à partir de chacune des  $x$  configuration, mais seules les CSF interagissant avec au moins une CSF sont retenues dans les développements. Si l'on note par SD-MR $x$  l'espace des CSF générées, cela se traduit par :

$$\Phi_i \in \text{SD-MR}x\text{-expansion} \Leftrightarrow \exists \{\Phi_k\} \in \text{MR}x, \quad \text{avec } \langle \Phi_k | H | \Phi_i \rangle \neq 0 ,$$

où  $H$  est l'hamiltonien non relativiste de Schrödinger ou l'hamiltonien de Dirac-Coulomb.

## 3.2 Atome de Fluor

Dans ce paragraphe nous présentons nos résultats de calculs des constantes hyperfines des états  $2p^5 \ ^2P_{1/2,3/2}^o$ ;  $2p^4(^3P)3s \ ^2P_{1/2,3/2}$ ,  $2p^4(^3P)3s \ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$  et  $2p^4(^3P)3p \ ^4S_{3/2}^o$  de l'atome de fluor. Ces résultats seront analysés et discutés par rapport à l'influence des effets de corrélation et relativistes sur ces constantes.

TABLE 3.1 – Liste des six configurations ayant le plus grand poids  $w_k$  (voir texte) obtenues à partir des calculs SR-MCHF[10g] pour  $2p^3(^4S)3s^5S^o$  et  $2p^3(^4S)3p^5P$  de O I et  $2p^5^2P$ ,  $2p^4(^3P)3s^4P$ ,  $2p^4(^3P)3s^2P$  et  $2p^4(^3P)3p^4S$  de F I.

| Oxygène            |                   |        | Fluor               |                     |        |
|--------------------|-------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|
| Terme              | Configuration     | $w_k$  | Terme               | Configuration       | $w_k$  |
| $2p^3(^4S)3s^5S^o$ | 1. $2s^22p^33s$   | 0.9847 | $2p^5^2P^o$         | 1. $2s^22p^5$       | 0.9810 |
|                    | 2. $2s2p^33s3d$   | 0.1093 |                     | 2. $2s^22p^33p^2$   | 0.1026 |
|                    | 3. $2s2p^23s3p4s$ | 0.0502 |                     | 3. $2s^22p^33d^2$   | 0.0809 |
|                    | 4. $2s^22p3s3p^2$ | 0.0450 |                     | 4. $2s2p^43s3p$     | 0.0693 |
|                    | 5. $2s^22p3s3d^2$ | 0.0423 |                     | 5. $2s2p^53d$       | 0.0638 |
|                    | 6. $2s2p^43p$     | 0.0414 |                     | 6. $2s^22p^43p$     | 0.0361 |
| $2p^3(^4S)3p^5P$   | 1. $2s^22p^33p$   | 0.9857 | $2p^4(^3P)3s^4P$    | 1. $2s^22p^43s$     | 0.9844 |
|                    | 2. $2s2p^33p3d$   | 0.1102 |                     | 2. $2s2p^43s3d$     | 0.1939 |
|                    | 3. $2s2p^23s3p4p$ | 0.0537 |                     | 3. $2s^22p^23s3p^2$ | 0.0685 |
|                    | 4. $2s2p^33s3p$   | 0.0467 |                     | 4. $2s^22p^23s3d^2$ | 0.0612 |
|                    | 5. $2s^22p3p3d^2$ | 0.0425 |                     | 5. $2s2p^33s3p4s$   | 0.0530 |
|                    | 6. $2s^22p3p4p^2$ | 0.0416 |                     | 6. $2s^22p^33s3p$   | 0.0364 |
| $2p^4(^3P)3s^2P$   |                   |        | $2p^4(^3P)3p^4S^o$  | 1. $2s^22p^43s$     | 0.9847 |
|                    |                   |        |                     | 2. $2s2p^43s3d$     | 0.0860 |
|                    |                   |        |                     | 3. $2s^22p^23s3p^2$ | 0.0683 |
|                    |                   |        |                     | 4. $2s^22p^23s3d^2$ | 0.0612 |
|                    |                   |        |                     | 5. $2s2p^33s3p4s$   | 0.0451 |
|                    |                   |        |                     | 6. $2s^22p^33s3p$   | 0.0399 |
|                    |                   |        | 1. $2s^22p^43p$     | 0.9856              |        |
|                    |                   |        | 2. $2s2p^43p3d$     | 0.0863              |        |
|                    |                   |        | 3. $2s^22p^23p4p^2$ | 0.0650              |        |
|                    |                   |        | 4. $2s^22p^23p3d^2$ | 0.0615              |        |
|                    |                   |        | 5. $2s2p^33s3p4p$   | 0.0556              |        |
|                    |                   |        | 6. $2s^22p^33p4p$   | 0.0304              |        |

### 3.2.1 $2p^5\ ^2P_{1/2,3/2}^o$ et $2p^4(^3P)3s\ ^2P_{1/2,3/2}^o$

Les constantes hyperfines  $A_J$  de l'état fondamental  $2p^5\ ^2P_{1/2,3/2}^o$  et de l'état excité  $2p^4(^3P)3s\ ^2P_{1/2,3/2}^o$  sont reportées dans la Table 3.2. Ces constantes sont calculées en utilisant, pour l'isotope  $^{19}\text{F}$  I, les paramètres nucléaires suivants : le moment cinétique nucléaire  $I = 1/2$  et  $\mu(^{19}\text{F}) = 2.628868$  nm (magnéton nucléaire) pour le moment dipolaire magnétique [36]. Comme  $I = 1/2$ , d'après la formule (2.31) le moment quadrupolaire nucléaire  $Q$  est nul. Les structures hyperfines observées dans les états de l'isotope  $^{19}\text{F}$  I sont donc dues seulement à l'interaction hyperfine dipolaire magnétique.

Après un calcul Hartree-Fock nous avons effectué progressivement plusieurs calculs SR-MCHF, correspondant aux espaces actifs [3d] jusqu'à [10g]. La valeur maximale de  $l$  a été limitée à 4, soit en notation spectroscopique  $l = g$ , car les constantes hyperfines ne varient quasiment pas au delà de cette valeur. Ainsi pour les espaces actifs  $[nl]$  tel que  $n \geq 6$ , nous nous limitons aux seules orbitales  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ , et  $ng$ . Pour chaque espace actif des simples et doubles excitations sont réalisées à partir des configurations de référence correspondantes. Dans la table nous reportons les valeurs des constantes hyperfines pour le calcul SR-MCHF[10g] correspondant à l'espace des configurations le plus élevé. La taille  $N_c$  de cet espace est égale à 12912 et 36581, respectivement, pour les états  $2p^5\ ^2P^o$  et  $2p^4(^3P)3s\ ^2P$

Dans les calculs MR4-MCHF les quatre configurations de référence sont les quatre premières configurations que l'on voit dans la Table 3.1, pour chacun des états. Nous avons effectué des excitations simple et double jusqu'à [10g] à partir de chacune d'entre elles. Nous remarquons que le nombre de CSF a considérablement augmenté avec l'espace actif [10g], puisque nous obtenons 244639 et 274316 CSF, respectivement, pour les deux états  $2p^5\ ^2P^o$  et  $2p^4(^3P)3s\ ^2P$

Cette procédure n'est pas appliquée aux calculs MR4-BP, MR4-MCDF et MR4-RCI. Pour MR4-BP, les excitations s'effectuent jusqu'à [10g] pour les deux premières références, et jusqu'à [7g] pour les deux dernières afin de maintenir un nombre total

TABLE 3.2 – Constantes des structures hyperfines  $A_J$  (en MHz) de  $2p^5\ ^2P_{1/2,3/2}^o$  et  $2p^4(^3P)3s\ ^2P_{1/2,3/2}$  de  $^{19}\text{F}$  I.  $N_c$  est le nombre de CSF. AS est l'espace actif

| Méthode                   | AS              | $2p^5\ ^2P^o$ |             |            | $2p^4(^3P)3s\ ^2P$ |           |            |
|---------------------------|-----------------|---------------|-------------|------------|--------------------|-----------|------------|
|                           |                 | $N_c$         | $A_{1/2}$   | $A_{3/2}$  | $N_c$              | $A_{1/2}$ | $A_{3/2}$  |
| Non relativiste           |                 |               |             |            |                    |           |            |
| HF                        |                 | 1             | 10099.08    | 2018.06    | 1                  | 2077.27   | 3235.20    |
| SR-MCHF                   | [10g]           | 12912         | 10271.61    | 1974.79    | 36581              | 1711.21   | 3096.34    |
| MR4-MCHF                  | [10g]           | 244639        | 10194.28    | 2012.07    | 274316             | 1655.93   | 3098.89    |
| Relativiste               |                 |               |             |            |                    |           |            |
| SR-BP                     | [10g]           | 74902         | 10361.53    | 1975.99    | 271413             | 1834.22   | 3030.35    |
| SR-RCI-P                  | [10g]           | 111720        | 10344.56    | 1974.13    | 291032             | 1833.41   | 3028.26    |
| SR-MCDHF                  | [10g]           | 111720        | 10350.43    | 1971.54    | 291032             | 1840.42   | 3026.27    |
| MR4-BP                    | [10g,10g,7g,7g] | 826947        | 10283.74    | 2012.38    | 689301             | 1774.85   | 3036.90    |
| MR4-MCDHF                 | [10g,5f,5f,5f]  | 350905        | 10282.81    | 2004.67    | 450703             | 1792.39   | 3038.99    |
| MR4-RCI                   | [10g,5g,5g,5g]  | 615148        | 10278.47    | 2005.48    | 456781             | 1775.16   | 3036.62    |
| Autre théorie             |                 |               |             |            |                    |           |            |
| Glass et Hibbert [37]     |                 |               | 10210.9     | 2014.1     |                    |           |            |
| Exp.                      |                 |               |             |            |                    |           |            |
| Radford <i>et al</i> [38] |                 |               |             | 2009.99(1) |                    |           |            |
| Harvey [39]               |                 |               | 10244.21(3) |            |                    |           |            |
| Tate et Aturaliye [11]    |                 |               |             |            |                    | 1737.1(4) | 3057.9(21) |
| Huo <i>et al</i> [40]     |                 |               |             |            |                    | 1550(200) | 3048(10)   |

de CSF raisonnable. D'où la notation MR4-BP[10g,10g,7g,7g]. Pour les calculs relativistes MCDHF et RCI le nombre d'orbitales intervenant dans la construction des CSF est plus élevé que dans les cas non relativistes. En effet, à chaque couple  $(nl)$  correspond deux orbitales relativistes définies par  $j = l \pm 1/2$ . Ainsi, pour un espace actif  $[nl]$ , le nombre de CSF dans le cas relativiste est beaucoup plus grand que dans le cas non relativiste. Pour cette raison les espaces actifs utilisés dans les calculs MR4-MCDF et MR4-RCI sont, respectivement, [10g,5f,5f,5f] et [10g,5g,5g,5g].

Comme on peut le voir dans la Table 3.2, les valeurs MR4-BP de l'état fondamental

sont en accord avec l'expérience [38, 39] et les prédictions théoriques précédentes [37]. Par ailleurs les valeurs des constantes hyperfines obtenues par les deux approches, SR-RCI-P et SR-BP, s'accordent presque parfaitement les unes avec les autres. C'est un très bon test de fiabilité des valeurs obtenues, car les deux approches sont complètement différentes. Les résultats obtenus avec les calculs purement relativistes SR-MCDHF et MR4-RCI confirment ceux obtenus avec les méthodes, respectivement, SR-BP et MR4-BP.

En ce qui concerne l'état excité  $2p^4(^3P)3s^2P$ , les valeurs que nous avons calculées avec les trois approches MR4-BP, MR4-MCDHF et MR4-RCI sont cohérentes entre elles et en bon accord ( $\simeq 1\%$  pour  $A_{1/2}$  et moins que  $0.1\%$  pour  $A_{3/2}$ ) avec les constantes hyperfines expérimentales de Tate et Aturaliye [11] et celles encore plus récentes de Huo *et al* [40].

Soit  $\Delta(a, b) = \frac{a - b}{a}$ , l'écart relatif entre les valeurs  $a$  et  $b$ . Nous donnons dans la Table 3.3, en pourcentage, les écarts relatifs entre les valeurs des constantes hyperfines  $A_{1/2}$  obtenues suivant différentes méthodes et également ceux de  $A_{3/2}$ . L'analyse des écarts relatifs pour  $A_{1/2}$  et  $A_{3/2}$  de l'état fondamental de  $^{19}\text{F}$  montre que les effets de corrélation atteignent au mieux la valeur de  $2.2\%$  comme on le voit dans les colonnes 2-4 de la table. Les deux dernières colonnes révèlent que les effets relativistes sont encore plus faibles, puisque les écarts relatifs sont inférieurs à  $1\%$ . Il est à noter que la constante hyperfine non diagonale  $A_{3/2,1/2} = 446(10)\text{MHz}$ , déterminée expérimentalement par Radford *et al* [38], est en bon accord avec nos valeurs théoriques qui sont de  $455\text{ MHz}$ ,  $459\text{ MHz}$  et  $468\text{ MHz}$ , correspondant respectivement aux méthodes de calculs MR4-MCHF, MR4-BP et MR4-MCDHF.

En ce qui concerne les deux niveaux  $2p^4(^3P)3s^2P_{1/2,3/2}$ , on peut déduire à partir des colonnes 2-4 que la plupart des effets de corrélation sont capturés par les calculs monoréférence (SR). Ils sont plus importants pour la constante  $A_{1/2}$  que pour  $A_{3/2}$ . Les effets relativistes, contrairement à l'état fondamental, sont plus importants (voir colonnes 5 et 6) et ne peuvent pas donc être négligés, en particulier pour la

composante  $J = 1/2$ .

TABLE 3.3 – Écart relatifs  $\Delta(a, b) = (a - b)/a$  (in %) entre constantes hyperfines  $A_J$  calculées avec les approches  $a$  et  $b$ . Voir le texte en ce qui concerne les différentes notations des approches. Dans la table SR-M $\equiv$ SR-MCHF et MR4-M $\equiv$ MR4-MCHF.

| $A_J$                         | $\Delta(\text{SR-M, HF})$ | $\Delta(\text{MR4-M, SR-M})$ | $\Delta(\text{MR4-M, HF})$ | $\Delta(\text{SR-BP, SR-M})$ | $\Delta(\text{MR4-BP, MR4-M})$ |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| $2p^5 \ ^2P_{1/2,3/2}^o$      |                           |                              |                            |                              |                                |
| $A_{1/2}$                     | 1.68                      | -0.76                        | 0.93                       | 0.87                         | 0.87                           |
| $A_{3/2}$                     | -2.19                     | 1.85                         | -0.30                      | 0.06                         | 0.02                           |
| $2p^4(^3P)3s \ ^2P_{1/2,3/2}$ |                           |                              |                            |                              |                                |
| $A_{1/2}$                     | -21.39                    | -3.33                        | -25.44                     | 6.71                         | 6.70                           |
| $A_{3/2}$                     | -4.49                     | 0.08                         | -4.40                      | -2.18                        | -2.04                          |
| $2p^4(^3P)3s \ ^4P$           |                           |                              |                            |                              |                                |
| $A_{1/2}$                     | -192.52                   | -48.00                       | -333.34                    | 27.02                        | 35.49                          |
| $A_{3/2}$                     | 24.71                     | 7.31                         | 30,21                      | 6.08                         | 5.43                           |
| $A_{5/2}$                     | 3.99                      | 0.74                         | 4.70                       | 0.01                         | 0.                             |
| $2p^4(^3P)3p \ ^4S^o$         |                           |                              |                            |                              |                                |
| $A_{3/2}$                     |                           | 29.41                        |                            | 146.40                       | 181.58                         |

### 3.2.2 $2p^4(^3P)3s^4P$ et $2p^4(^3P)3p^4S^o$

Les résultats obtenus pour les structures hyperfines des deux états  $2p^4(^3P)3s^4P$  et  $2p^4(^3P)3p^4S^o$  montrent qu'elles sont beaucoup plus sensibles aux effets de corrélation et relativistes que l'état fondamental et l'état excité  $2p^4(^3P)3s^2P$ . C'est particulièrement vrai pour  $^4P_{1/2}$  et  $^4S^o_{3/2}$ .

Les constantes hyperfines de l'état  $2p^4(^3P)3s^4P$  sont données dans la Table 3.4, alors que leurs écarts relatifs entre différents modèles sont reportés dans la Table 3.3. On peut voir que les modèles HF et SR-MCHF conduisent à des valeurs complètement différentes de la constante  $A_{1/2}$ . Plus encore, la contribution des effets de corrélation demeure importante au delà de la méthode SR-MCHF. Elle est de l'ordre de 48% quand on compare les valeurs obtenues avec les deux approches MR4-MCHF[10g] et SR-MCHF[10g]. Il est donc intéressant d'aller au delà des calculs MR4-MCHF afin d'explorer davantage les effets de corrélation et étudier leur convergence, sauf que la méthode utilisée jusque là pour construire les espaces de configuration conduit, au delà de MR4, à des espaces inexploitable, car leurs dimensions deviennent gigantesques. Nous avons alors adopté une autre stratégie afin de déduire les constantes hyperfines correspondant aux calculs MR6-MCHF[10g], MR8-MCHF[10g], MR6-BP[10g] et MR8-BP[10g]. Nous commençons par effectuer les calculs SR et MR $x$ -MCHF ( $x = 3, 4$ ) avec les espaces actifs [8g] et [10g] pour estimer les différences  $|\Delta A_J^{[10g-8g]}(\alpha) = A_J^{[10g]}(\alpha) - A_J^{[8g]}(\alpha)$  en utilisant le modèle de calcul  $\alpha$  ( $\alpha = \text{SR-MCHF, MR3-MCHF et MR4-MCHF}$ ). Ces différences étant quasiment constantes quand on passe d'un modèle  $\alpha$  à un autre (moins que 0.4 MHz), on ajoute la moyenne des différences :

$$\Delta A_J(10g - 8g) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \Delta A_J^{[10g-8g]}(\alpha)$$

aux valeurs issues des calculs MR6-MCHF[8g] et MR8-MCHF[8g]. Ces valeurs estimées sont reportées dans la Table 3.4 en leur affectant l'indice *est*. Nous appliquons

la même stratégie pour déduire les constantes hyperfines  $A_J$  associées aux calculs MR4-BP[10g], MR6-BP[10g] et MR8-BP[10g], en utilisant les différences obtenues d'une part entre SR-MCHF[10g] et SR-BP[10g] et d'autre part MR3-MCHF[10g] et MR3-BP[10g].

Comme on peut le voir dans la Table 3.3, l'apport des effets relativistes sur la constante  $A_{1/2}$  dépasse les 35% lorsqu'on passe de MR4-MCHF à MR4-BP. La constante  $A_{3/2}$  est également sensible aux effets de corrélation et à un degré moindre (de l'ordre de 6%), aux effets relativistes. Par contre  $A_{5/2}$  est très peu sensible aux effets de corrélation et quasiment insensible aux effets relativistes. Toutes ces observations sont confirmées par les calculs SR-MCDHF, SR-RCI-P et MR3-RCI-P. Nous pourrions également noter un accord satisfaisant entre les approches SR-RCI-P et SR-BP et MR3-RCI-P et MR3-BP. Les valeurs théoriques que nous recommandons pour les trois constantes  $A_{1/2}$ ,  $A_{3/2}$  et  $A_{5/2}$  caractérisant les structures hyperfines de l'état  $2p^4(^3P)3s^4P$  sont, respectivement,  $-276.30$  MHz,  $484.54$  MHz et  $2643.97$  MHz. Il n'existe pas de valeurs expérimentales pour les deux premières constantes alors que pour la constante  $A_{5/2}$  notre valeur théorique est en excellent accord avec celle mesurée par fluorescence induite par laser et par pompage optique modulé [41].

La Table 3.5 présente les résultats des calculs de la constante hyperfine  $A_{3/2}$  pour l'état  $2p^4(^3P)3p^4S^o$  obtenus suivant différentes approches multiconfigurationnelles. Il n'existe pas de valeur expérimentale correspondant à cette constante. Il est à noter que les contributions hyperfines orbitale  $A_{orb}$ , spin-dipolaire  $A_{sd}$  et de contact  $A_c$  données, respectivement, par les équations (2.37), (2.38) et (2.39), sont nulles dans l'approximation monoconfigurationnelle Hartree-Fock. Les paramètres hyperfins J-indépendants définis par les formules (2.42), (2.43) et (2.44) constituent une bonne source d'informations pour les constantes hyperfines  $A_{orb}$ ,  $A_{sd}$  et  $A_c$ . La présence du facteur  $\sqrt{L}$  dans les deux paramètres  $a_l$  et  $a_{sd}$  permet d'expliquer leur valeur nulle même d'ailleurs au delà du modèle Hartree-Fock. Par contre  $a_c$  est nulle en raison de l'absence de d-orbitale  $s$  dans la configuration considérée. Mais dans les

TABLE 3.4 – Constantes de structure hyperfine  $A_J$  (en MHz) de  $2p^4(^3P)3s\ ^4P$  de  $^{19}\text{F}$  I.  $N_c$  est le nombre de CSF. AS représente l'espace actif (voir texte).

| Method                 | AS                    | $N_c$   | $A_{1/2}$ | $A_{3/2}$ | $A_{5/2}$ |
|------------------------|-----------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| Non Relativiste        |                       |         |           |           |           |
| HF                     |                       | 1       | -908.68   | 305.90    | 2503.96   |
| SR-MCHF                | [8g]                  | 16547   | -305.23   | 412.97    | 2611.21   |
| SR-MCHF                | [10g]                 | 31161   | -310.64   | 406.27    | 2608.12   |
| MR3-MCHF               | [8g]                  | 123861  | -213.26   | 445.17    | 2633.06   |
| MR3-MCHF               | [10g]                 | 236829  | -218.76   | 438.12    | 2629.65   |
| MR4-MCHF               | [8g]                  | 135265  | -204.31   | 445.39    | 2630.99   |
| MR4-MCHF               | [10g]                 | 260638  | -209.69   | 438.29    | 2627.49   |
| MR6-MCHF               | [8g]                  | 295222  | -170.46   | 462.37    | 2646.14   |
| MR6-MCHF               | [10g] <sub>est.</sub> |         | -175.89   | 455.42    | 2642.81   |
| MR8-MCHF               | [8g]                  | 331429  | -155.53   | 465.92    | 2647.36   |
| MR8-MCHF               | [10g] <sub>est.</sub> |         | -160.96   | 458.97    | 2644.03   |
| Relativiste            |                       |         |           |           |           |
| SR-MCDHF               | [10g]                 | 366764  | -502.70   | 404.39    | 2576.51   |
| SR-RCI-P               | [10g]                 | 716054  | -441.08   | 426.60    | 2599.17   |
| MR3-RCI-P              | [10g,10g,6g]          | 1095434 | -356.42   | 455.36    | 2618.79   |
| SR-BP                  | [10g]                 | 370941  | -425.65   | 432.22    | 2608.39   |
| MR3-BP                 | [10g]                 | 594890  | -334.46   | 463.30    | 2629.26   |
| MR4-BP                 | [10g] <sub>est.</sub> |         | -325.03   | 463.86    | 2627.43   |
| MR6-BP                 | [10g] <sub>est.</sub> |         | -291.23   | 480.99    | 2642.75   |
| MR8-BP                 | [10g] <sub>est.</sub> |         | -276.30   | 484.54    | 2643.97   |
| Exp.                   |                       |         |           |           |           |
| Levy <i>et al</i> [41] |                       |         |           |           | 2643 ± 1  |

TABLE 3.5 – Constantes de structure Hyperfine  $A_{3/2}$  (en MHz) de  $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$  de  $^{19}\text{F}$  I, ainsi que les trois contributions  $A_{orb}$ ,  $A_{sd}$  et  $A_c$  (voir Eqs. 2.37-2.39 pour les définitions).

| Méthode                                | AS              | $N_c$   | $A_{orb}$ | $A_{sd}$ | $A_c$  | $A_{3/2}$ |
|--|-----------------|---------|-----------|----------|--------|-----------|
| Non Relativiste                        |                 |         |           |          |        |           |
| HF                                     |                 | 1       | 0.        | 0.       | 0.     | 0.        |
| SR-MCHF                                | [10g]           | 27119   | 0.        | 0.       | 95.52  | 95.52     |
| MR3-MCHF                               | [10g]           | 137533  | 0.        | 0.       | 135.32 | 135.32    |
| MR4-MCHF                               | [10g]           | 211516  | 0.        | 0.       | 132.68 | 132.68    |
| Relativiste                            |                 |         |           |          |        |           |
| $(2p^43p + 2p^5)$ -MCDHF               |                 | 9       |           |          |        | -358.64   |
| SR-MCDHF                               | [10d7f6g]       | 226288  |           |          |        | -248.64   |
| MR3-RCI                                | [10d7f6g,5g,5g] | 1288207 |           |          |        | -156.87   |
| SR-RCI-P                               | [10g]           | 621284  |           |          |        | -206.32   |
| SR-RCI-P*                              | [10g]           | 621284  |           |          |        | -211.52   |
| $(2p^43p + 2p^5)$ -BP                  |                 | 9       | -401.12   | 22.68    | 0.     | -378.44   |
| $(2p^43p + 2p^5)$ -BP ( $^4P^o$ exclu) |                 | 8       | 0.56      | -11.21   | 0.     | -10.64    |
| SR-BP                                  | [10g]           | 621272  | -307.38   | 6.61     | 94.93  | -205.84   |
| MR3-BP                                 | [10g,5g,5g]     | 816353  | -296.86   | 3.69     | 132.61 | -160.56   |
| MR4-BP                                 | [10g,5g,5g,5g]  | 1011587 | -296.19   | 3.53     | 130.02 | -162.64   |

approches multiconfigurationnelles ce type d'orbitales sont en général présentes à travers les excitations  $1s, 2s \rightarrow ns$ , ce qui explique ses valeurs non nulles au delà de Hartree-Fock [42]. On peut voir dans la Table 3.5 que la constante  $A_c$  passe de la valeur nulle à 95 MHz suite au modèle de calcul SR-MCHF et atteint même la valeur de 132 MHz grâce au calcul MR4-MCHF. Dans la partie relativiste de la Table 3.5 nous pouvons remarquer des effets énormes sur la constante hyperfine  $A_{3/2}$  quand on tient compte des effets relativistes. Les effets de ces derniers sont bien visibles dans la dernière ligne de la Table 3.3. En effet, l'écart relatif entre les calculs MR4-BP et MR4-MCHF atteint la valeur de 182%. Dans la table, le premier calcul relati-

viste  $(2p^43p + 2p^5)(3/2)^o$ -MCDHF, ciblant le cinquième vecteur propre de symétrie  $J = (3/2)^o$ , donne une valeur plus grande et à l’opposé de celle obtenue dans les calculs MR-MCHF. Certes, l’inclusion des effets de corrélation, comme on le voit à travers les calculs SR-MCDHF et MR3-RCI, réduit un peu l’écart mais demeure encore très grand. Ces effets, a priori surprenant dans un atome léger, pourrait être expliqué en analysant les détails des différentes contributions hyperfines  $A_{orb}$ ,  $A_{sd}$  et  $A_c$  à la constante  $A_{3/2}$  dans le cadre de l’approximation de Breit-Pauli. En effectuant le calcul  $(2p^43p + 2p^5)$ -BP, où nous avons inclus toutes les symétries  $LS$  de plus basses énergies que l’état  $2p^43p \ ^4S^o$  pour  $J = 3/2$ , nous avons obtenu une contribution négative très grande de  $A_{orb}$  en raison du mélange relativiste avec l’état  $^4P^o$ . On peut voir, en effet, dans la Table 3.5 que la différence des résultats sur la constante  $A_{3/2}$  entre  $(2p^43p + 2p^5)$ -BP et  $(2p^43p + 2p^5)$ -BP ( $^4P^o$  exclu) montre clairement l’effet du mélange de  $^4P^o$ . Par ailleurs le très bon accord obtenu entre les deux calculs  $(2p^43p + 2p^5)$ -BP et  $(2p^43p + 2p^5)(3/2)^o$ -MCDHF, la différence est de 20 MHz, est une confirmation du résultat obtenu dans l’approximation Breit-Pauli. D’autant plus que l’opérateur hyperfin relativiste est complètement différent de l’opérateur non relativiste, il ne contient qu’un seul terme [26, 16]. Au delà de ces modèles où les effets de corrélation sont faibles, on observe un bon accord entre les calculs mono-référence SR-MCDHF, SR-BP et SR-RCI-P mais également entre les calculs multiréférences MR3-RCI et MR3-BP. Pour le calcul SR-MCDHF, la notation de l’espace actif [10d7f6g] signifie que  $l_{\max} = 2$  pour  $n = 8, 9, 10$ ,  $l_{\max} = 3$  pour  $n = 7$ ,  $l_{\max} = 4$  pour  $n \leq 6$ . Dans le calcul SR-RCI-P\*, nous avons ignoré les effets QED afin d’estimer leur importance. La différence par rapport au résultat du calcul SR-RCI-P, de l’ordre de 5 MHz, montre qu’ils sont très faibles.

### 3.2.3 Analyse des effets de la relativité sur les constantes hyperfines

Afin d'investiguer les effets relativistes différentiels sur les constantes hyperfines pour les différentes valeurs de  $J$ , nous reportons dans la Table 3.6, pour tous les états considérés, les trois contributions  $A_{orb}$ ,  $A_{sd}$  et  $A_c$  à la constante hyperfine  $A_J$  ainsi que les écarts relatifs définis comme suit :

$$\frac{\Delta A_i}{A_J} = \frac{A_i(\text{MR4-BP}) - A_i(\text{MR4-MCHF})}{A_J(\text{MR4-BP})} \quad \text{avec } i = orb, sd, c.$$

Alors que les effets relativistes sont très faibles sur les structures hyperfines de l'état fondamental, pour les trois types d'interaction hyperfine dipolaire magnétique, elles ne sont pas négligeables pour  $A_{sd}$  et  $A_c$  des états  $2p^4(^3P)3s^2P_{1/2,3/2}$ . Les corrections dues aux effets relativistes sont de même signe pour la constante  $A_{1/2}$  mais de différents signes pour  $A_{3/2}$ . Elles sont de l'ordre de 7% pour  $J = 1/2$ , mais baissent jusqu'à 2% pour  $J = 3/2$ . Les effets enregistrés sur les contributions spin-dipolaire et de contact sur les constantes  $A_{1/2}$  et  $A_{3/2}$ , caractérisant les structures hyperfines de l'état  $2p^4(^3P)3s^4P$ , sont par contre nettement plus importants. Les écarts relatifs sont, respectivement, de l'ordre de 14% et 18% pour  $A_{1/2}$  et 15% et 9% pour  $A_{3/2}$ . En ce qui concerne  $A_{1/2}$  les deux effets s'ajoutent, alors qu'ils se compensent pour ce qui est de  $A_{3/2}$ , réduisant l'effet global à moins de 6%.

L'état  $2p^4(^3P)3p^4S^o$  est certainement le cas le plus remarquable. En effet, comme nous pouvons le voir dans la Table 3.6, l'écart relatif dû aux effets relativistes excède la valeur de 180%. Nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe précédent, cet effet est le résultat du mélange  $^4S^o - ^4P^o$  qui affecte principalement la contribution hyperfine orbitale.

TABLE 3.6 – Détails des différentes contributions (en MHz) à la constante hyperfine  $A_J$  : orbital ( $A_{orb}$ ), spin-dipolaire ( $A_{sd}$ ) et de contact ( $A_c$ ) ainsi que les écarts relatifs  $\Delta A_i/A_J$  dus à l'inclusion des corrections relativistes (voir texte).

|                | $J = 1/2$ |          |                  | $J = 3/2$ |          |                  | $J = 5/2$ |         |                  |         |
|----------------|-----------|----------|------------------|-----------|----------|------------------|-----------|---------|------------------|---------|
|                | MR4-MCHF  | MR4-BP   | $\Delta A_i/A_J$ | MR4-MCHF  | MR4-BP   | $\Delta A_i/A_J$ | MR4-MCHF  | MR4-BP  | $\Delta A_i/A_J$ |         |
| $2p^5 \ ^2P^o$ | $A_{orb}$ | 4905.88  | 4948.86          | 0.42 %    | 2452.94  | 2453.66          | 0 %       |         |                  |         |
|                | $A_{sd}$  | 5386.16  | 5428.31          | 0.41 %    | -538.62  | -538.44          | 0 %       |         |                  |         |
|                | $A_c$     | -97.75   | -93.43           | 0.04 %    | 97.75    | 97.16            | 0 %       |         |                  |         |
|                | $A_J$     | 10194.28 | 10283.74         | 0.87 %    | 2012.07  | 2012.38          | 0 %       |         |                  |         |
| $3s \ ^2P$     | $A_{orb}$ | 5610.41  | 5611.23          | 0.05 %    | 2805.20  | 2802.40          | -0.09 %   |         |                  |         |
|                | $A_{sd}$  | -4067.54 | -4032.05         | 2 %       | 406.75   | 296.24           | -3.64 %   |         |                  |         |
|                | $A_c$     | 113.06   | 195.68           | 4.66 %    | -113.06  | -61.74           | 1.69 %    |         |                  |         |
|                | $A_J$     | 1655.93  | 1774.85          | 6.71 %    | 3098.89  | 3036.90          | -2.04 %   |         |                  |         |
| $3s \ ^4P$     | $A_{orb}$ | -2815.60 | -2829.30         | 4.21 %    | 1126.24  | 1124.49          | -0.46 %   | 1689.36 | 1691.64          | 0.09 %  |
|                | $A_{sd}$  | 1019.20  | 975.10           | 13.57 %   | -1386.11 | -1317.02         | 14.89 %   | 366.91  | 354.89           | -0.46 % |
|                | $A_c$     | 1586.72  | 1529.13          | 17.72 %   | 698.16   | 656.39           | -9.00 %   | 571.22  | 580.90           | 0.37 %  |
|                | $A_J$     | -209.69  | -325.03          | 35.49 %   | 438.29   | 463.86           | 5.89 %    | 2627.49 | 2627.43          | 0 %     |
| $3p \ ^4S$     | $A_{orb}$ |          |                  |           | 0.       | -296.19          | 182.13 %  |         |                  |         |
|                | $A_{sd}$  |          |                  |           | 0.       | 3.52             | -2.16 %   |         |                  |         |
|                | $A_c$     |          |                  |           | 132.68   | 130.02           | 1.64 %    |         |                  |         |
|                | $A_J$     |          |                  |           | 132.68   | -162.64          | 181.58 %  |         |                  |         |

### 3.3 Atome d'oxygène

Les constantes hyperfines des états  $2p^3(4S)3s\ ^5S^o$  et  $2p^3(4S)3p\ ^5P$  de l'isotope de l'oxygène  $^{17}\text{O}$  I ont été calculées précédemment par la méthode non relativiste multiconfigurationnelle Hartree-Fock [42, 43]. Mais les résultats obtenus sont en désaccord avec l'expérience [44, 10], atteignant quelquefois des écarts supérieurs à 20%. Dans le présent travail nous avons revisité le calcul théorique de ces constantes, en nous intéressant particulièrement sur l'importance relative des effets de corrélation et relativistes, comme nous l'avons fait pour l'atome de fluor. Les paramètres nucléaires de  $^{17}\text{O}$  I utilisés dans les calculs sont :  $I = 5/2$ ,  $\mu = -1.89379$  nm et  $Q = -0.02579$  barn [36].

La Table 3.7 donne les valeurs de la constante dipolaire magnétique  $A_2$  pour l'état  $2p^3(4S)3s\ ^5S_2^o$ . Dans la même table nous reportons également les valeurs du paramètre hyperfin de contact  $a_c$ , le seul paramètre différent de zéro,  $a_l$  et  $a_{sd}$  étant nuls en raison de la valeur nulle de  $L$ .

Nous pouvons déduire à partir des écarts relatifs  $\Delta(\text{SR-BP}, \text{SR-MCHF})$ , de l'ordre de 0.5%, que les effets relativistes sur la constante  $A_2$  sont faibles. Nous avons donc focalisé notre étude sur les effets de corrélation. Pour cela nous avons effectué les calculs MR $x$ -MCHF, où  $x = 3, 4, 6$  fait référence à la taille de la multiréférence utilisée (voir paragraphe 3.1.2). Nous remarquons que par rapport aux calculs MR3-MCHF, MR4-MCHF et MR6-MCHF, la convergence de la constante  $A_2$  se situe autour de 1%. Nous avons ensuite inclus des effets de corrélation d'ordre supérieur, en combinant l'espace correspondant à MR6-MCHF avec un espace de configurations généré en effectuant des triples et quadruples excitations à partir de la configuration de référence  $1s^22s^22p^33s$  jusqu'à [6f]. Dans la Table 3.7 ce calcul est noté MR6  $\cup$  TQ-CI. Les valeurs de  $a_c$  et  $A_2$  varient à peine de 2% quand on passe de SR-MCHF à MR6  $\cup$  TQ-CI. Nous pouvons alors considérer que ces constantes ont atteint une convergence de l'ordre de quelques pour cent. Si nous rajoutons la différence

TABLE 3.7 – Paramètre hyperfin  $a_c$  (en u.a.) et constante hyperfine  $A_J$  (en MHz) de  $2p^3(^4S)3s\ ^5S_2^o$  dans O I.  $N_c$  est le nombre de CSF. AS l’espace actif (voir texte pour les notations).

| Méthode                     | AS    | $N_c$  | $a_c$  | $A_2$      |
|-----------------------------|-------|--------|--------|------------|
| HF                          |       | 1      |        | −63.62     |
| SR-MCHF                     | [10g] | 8701   | 7.3981 | −89.22     |
| MR3-MCHF                    |       | 38413  | 7.8812 | −95.05     |
| MR4-MCHF                    |       | 44855  | 7.8675 | −94.88     |
| MR6-MCHF                    |       | 61278  | 7.9532 | −95.91     |
| MR6 $\cup$ TQ-CI            |       | 661468 | 8.1128 | −97.84     |
| SR-BP                       | [10g] | 303286 |        | −89.71     |
| Ce travail                  |       |        |        | −98.33     |
| Autres théories             |       |        |        |            |
| Godefroid et <i>al</i> [42] |       |        |        | −96.70     |
| Jönsson et Godefroid [43]   |       |        |        | −91.95     |
| Observation                 |       |        |        |            |
| Marin et <i>al</i> [44]     |       |        |        | −98.59(43) |
| Jennerich et Tate [10]      |       |        |        | −97.93(10) |

$A_2(\text{SR-BP}) - A_2(\text{SR-MCHF})$ , représentant la correction relativiste, à la valeur de la constante correspondant au calcul MR6  $\cup$  TQ-CI, nous obtenons  $A_2 = -98.33$  MHz, en excellent accord avec l’expérience [44, 10]. Les constantes hyperfines dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques sont reportées dans la Table 3.8. Nos résultats montrent que l’interaction quadripolaire électrique est faible devant l’interaction dipolaire magnétique, conformément au résultat expérimental de Jennerich et Tate [10]. Les écarts relatifs  $\Delta(\text{SR-BP}, \text{SR-MCHF})$  pour  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  de  $2p^3(^4S)3p\ ^5P$  sont, respectivement, 10%, 3% et 4%. Les effets relativistes sur les constantes hyperfines de ce terme ne peuvent donc pas être négligés.

TABLE 3.8 – Constantes des structures hyperfines  $A_J$  et  $B_J$  (en MHz) de  $2p^3(^4S)3p^5P_{1,2,3}$  de  $^{17}\text{O}$  I.  $N_c$  est le nombre de CSF. AS désigne l'espace actif (voir texte pour les notations).

| Méthode                   | AS    | $N_c$   | $A_1$      | $A_2$      | $A_3$     | $B_1$   | $B_2$  | $B_3$   |
|---------------------------|-------|---------|------------|------------|-----------|---------|--------|---------|
| HF                        |       | 1       | 5.40       | -3.18      | -2.21     | -0.0278 | 0.2785 | -0.2785 |
| SR-MCHF                   | [10g] | 46826   | -15.16     | -17.97     | -13.60    | -0.0439 | 0.4394 | -0.4394 |
| MR3-MCHF                  | [10g] | 215838  | -27.24     | -24.81     | -19.09    | -0.0447 | 0.4465 | -0.4465 |
| MR4-MCHF                  | [10g] | 241908  | -27.93     | -25.17     | -19.38    | -0.0447 | 0.4468 | -0.4468 |
| MR6-MCHF                  | [10g] | 298454  | -26.84     | -24.60     | -18.92    | -0.0442 | 0.4422 | -0.4422 |
| SR-BP                     | [10g] | 845623  | -13.84     | -17.40     | -13.04    | -0.0441 | 0.4406 | -0.4399 |
| MR3-BP                    | [10g] | 1336911 | -25.52     | -24.01     | -18.34    | -0.0447 | 0.4470 | -0.4462 |
| Observation :             |       |         |            |            |           |         |        |         |
| Jennerich et Tate [10]    |       |         | -25.83(10) | -24.47(11) | -18.70(5) | 0.0(2)  | 0.9(8) | -0.2(5) |
| Marin et <i>al</i> [44]   |       |         | -26.39     |            |           |         |        |         |
| Autre théorie :           |       |         |            |            |           |         |        |         |
| Jönsson et Godefroid [43] |       |         | -18.73     | -19.88     | -15.16    |         |        |         |

On peut considérer que l'espace MR3-MCHF[10g] a quasiment capturé les effets de corrélation, ce qui nous a conduit à effectuer le calcul MR3-BP[10g] afin d'inclure les corrections relativistes. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec l'expérience.

# Conclusion

L'objectif principal de ce travail était d'investiguer l'influence des effets relativistes sur des structures hyperfines dans l'atome de fluor, suite à des travaux antérieurs [13] qui ont montré des effets non négligeables de ces derniers.

Nous avons calculé les constantes hyperfines caractérisant les structures hyperfines des états  $2p^5\ ^2P^o$ ,  $2p^4(^3P)3s\ ^2P$ ,  $2p^4(^3P)3s\ ^4P$  et  $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$  de  $^{19}\text{F}$  I. Les effets de la corrélation électronique et de la relativité ont été évalués à l'aide des méthodes multiconfigurationnelles Hartree-Fock (MCHF) et Dirac-Hartree-Fock (MCDHF). La méthode MCHF étant non relativiste, les effets relativistes ont été inclus par le biais de l'approximation de Breit-Pauli.

De larges effets dus à la corrélation électronique et la relativité ont été mis en évidence sur les structures hyperfines de certains états du fluor. C'est le cas particulièrement de  $A_{3/2}$  ( $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$ ),  $A_{1/2}$  ( $2p^4(^3P)3p\ ^4P^o$ ) de F I. L'inclusion des effets de corrélation d'ordre supérieur à travers l'utilisation de multiréférences s'est avérée nécessaire. Pour les cas où les effets relativistes sont importants, nous avons diversifié l'emploi des méthodes relativistes afin de confirmer les résultats obtenus. Ces méthodes sont l'approximation de Breit-Pauli, l'approche MCDHF mais aussi l'interaction de configuration relativiste employée dans le cadre de l'approximation de Pauli.

Tous nos résultats théoriques sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles existent. L'analyse de l'influence des effets relativistes, notamment sur l'état ( $2p^4(^3P)3p\ ^4S^o$ ) a montré qu'elle est liée à un effet de mélange de termes  $LS$ .

Pour un atome léger ce résultat n'est pas surprenant. En effet, les effets relativistes agissent sur les fonctions d'onde de deux manières : par la contraction des orbitales et le mélange des termes. Mais les effets de contraction sont importants pour les atomes lourds, ils sont négligeables pour un atome comme le fluor.

Nous tenons à signaler que ces effets de mélange des termes  $LS$  sur les structures hyperfines de l'atome de fluor ont été remarquablement mis en évidence et judicieusement analysés dans des travaux récents sur d'autres états de l'atome de fluor, dans le cadre de la thèse de doctorat de Mademoiselle Boualili Fatima Zahra [16, 45].

Dans ce travail, nous avons revisité également le calcul des constantes hyperfines des états  $2p^3(^4S)3s\ ^5S^o$  et  $2p^3(^4S)3p\ ^5P$  de l'isotope de l'oxygène  $^{17}\text{O}$  I. Le but était de comprendre le désaccord entre les valeurs théoriques, pourtant calculées avec l'approche MCHF mais sans les corrections Breit-Pauli, et les valeurs expérimentales. Notre stratégie a consisté à construire des espaces de configurations où un maximum de corrélation électronique est inclus. Pour cela nous avons utilisé des multiréférences à six composantes pour effectuer des calculs MCHF, combinés avec des calculs d'interaction de configurations. Ensuite l'inclusion des effets de mélange de termes  $LS$  par le biais de calculs Breit-Pauli a conduit à un excellent accord avec l'expérience pour toutes les constantes hyperfines de deux états  $2p^3(^4S)3s\ ^5S^o$  et  $2p^3(^4S)3p\ ^5P$ .

# Bibliographie

- [1] C. Froese Fischer, T. Brage, and P. Jönsson. *Computational Atomic Structure : An MCHF Approach*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997.
- [2] A. Hibbert. Developments in atomic structure calculations. *Rep. Prog. Phys.*, 38 :1217–1338, 1975.
- [3] W. Pauli. Zur frage der theoretischen deutung der satelliten einiger spektrallinien und ihrer beeinflussung durch magnetische felder. *Naturwissenschaften*, 12 :741–743, 1924.
- [4] H. Schüler and T. Schmidt. Das kernmoment des scandiums (sc45). *Naturwiss.*, 22 :758, 1934.
- [5] R.M. Jennerich, A.N. Keiser, and D.A. Tate. Hyperfine structure and isotope shifts in near-infrared transitions of atomic nitrogen. *Eur. Phys. J. B*, 40 :81–89, 2006.
- [6] P. Jönsson, T. Carette, M. Nemouchi, and M. Godefroid. Ab initio calculations of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  hyperfine structures. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :115006, 2010.
- [7] T. Carette, M. Nemouchi, P. Jönsson, and M. Godefroid. Saturation spectra of low lying states of nitrogen : reconciling experiment with theory. *Eur. Phys. J. D*, 60 :231–242, 2010.

- [8] C. Froese Fischer, G. Tachiev, G. Gaigalas, and M.R. Godefroid. An mchf atomic-structure package for large-scale calculations. *Comput. Phys. Comm.*, 176 :559–579, 2007.
- [9] C. Froese Fischer, G. Gaigalas, P. Jönsson, and J. Bieroń. Grasp2018-a fortran 95 version of the general relativistic atomic structure package. *Comput. Phys. Comm.*, 237 :184 – 187, 2019.
- [10] R. M. Jennerich and D. A. Tate. Hyperfine-structure intervals and isotope shifts in the  $2p^33s^5S_2 \rightarrow 2p^33p^5P_{J'}$  transitions of atomic oxygen. *Phys. Rev. A*, 62 :042506, 2000.
- [11] D. A. Tate and D. N. Aturaliye. Hyperfine structure intervals and absolute frequency measurement in the  $2p^43s^2P_J \rightarrow 2p^43p^2D_{J'}$  fine-structure multiplet of atomic fluorine by diode laser spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 56 :1844–1854, 1997.
- [12] D.A. Tate and J.P. Walton. Hyperfine-structure intervals and isotope shifts in the  $3p^44s\ ^4P_J - 3p^44p\ ^4D'_J$  fine-structure multiplet of atomic chlorine by diode laser spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 59 :1170, 1999.
- [13] T. Carette, M. Nemouchi, J. Li, and M. Godefroid. Relativistic effects on the hyperfine structures of  $2p^4(^3P)3p,^2D^o,^4D^o$ , and  $^4P^o$  in  $^{19}\text{F I}$ . *Phys. Rev. A*, 88 :042501, 2013.
- [14] T. Carette and M. R. Godefroid. Theoretical study of the  $\text{C}^- \ ^4S_{3/2}^o$  and  $^2D_{3/2,5/2}^o$  bound states and c ground configuration : Fine and hyperfine structures, isotope shifts, and transition probabilities. *Phys. Rev. A*, 83 :062505, 2011.
- [15] C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock Method for Atoms. A numerical approach*. John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [16] Fatima Boualili. *Calculs relativistes des structures hyperfines des états  $2p^4(^3P)3d\ ^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor  $^{19}\text{F I}$* . PhD thesis, USTHB, 2022.

- [17] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Springer Verlag, Berlin and New York, 1957.
- [18] A.F. Nikiforov and V.B. Uvarov. *Special Functions of Mathematical Physics*. Springer Basel AG, 1988.
- [19] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, volume 16 of *International Series of Monographs on Chemistry*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [20] I.P. Grant. *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. Theory and Computation*. Atomic, Optical and Plasma Physics. Springer, New York, USA, 2007.
- [21] W.R. Johnson. *Atomic Structure Theory : Lectures on Atomic Physics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag edition, 2007.
- [22] Ian P. Grant. Relativistic calculation of atomic properties. *Comput. Phys. Commun.*, 84(1) :59 – 77, 1994.
- [23] Leslie L. Foldy and Siegfried A. Wouthuysen. On the dirac theory of spin 1/2 particles and its non-relativistic limit. *Phys. Rev.*, 78 :29–36, 1950.
- [24] O. Becker, K. Enders, G. Werth, and J. Dembczynski. Hyperfine-structure measurements of the  $^{151,153}\text{Eu}^+$  ground state. *Phys. Rev. A*, 48 :3546–3554, 1993.
- [25] K. Beloy, A. Derevianko, V. A. Dzuba, G. T. Howell, B. B. Blinov, and E. N. Fortson. Nuclear magnetic octupole moment and the hyperfine structure of the  $5D_{3/2,5/2}$  states of the  $\text{Ba}^+$  ion. *Phys. Rev. A*, 77 :052503, 2008.
- [26] I. Lindgren and A. Rosén. Relativistic self-consistent-field calculations with application to atomic hpf interaction. *Case Stud. At. Phys.*, 4 :93–196, 1974.
- [27] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*, volume 2. CNRS Editions, Paris, 2018.

- [28] B.R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw–Hill Book Company, Inc., NY, 1963.
- [29] Charles Schwartz. Theory of hyperfine structure. *Phys. Rev.*, 97 :380–395, 1955.
- [30] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [31] A.R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press, New Jersey, 1957.
- [32] P. Jönsson, C.-G. Wahlström, and C. Froese Fischer. A program for computing m1 and e2 hfs constants from mchf wavefunctions. *Comput. Phys. Commun.*, 74 :399–414, 1993.
- [33] C. Froese Fischer, Michel Godefroid, Tomas Brage, Per Jönsson, and Gediminas Gaigalas. Advanced multiconfiguration methods for complex atoms : I. Energies and wave functions. *J. Phys. B*, 49(18) :182004, 2016.
- [34] B.O. Roos, P.R. Taylor, and P.E.M. Siegbahn. A complete active space {SCF} method (casscf) using a density matrix formulated super-ci approach. *Chem. Phys.*, 48(2) :157 – 173, 1980.
- [35] Jeppe Olsen, Björn O. Roos, Poul Jorgensen, and Hans Jorgen Aa. Jensen. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *The Journal of Chemical Physics*, 89(4) :2185–2192, 1988.
- [36] N.J. Stone. Table of nuclear electric quadrupole moments. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 111-112(Supplement C) :1 – 28, 2016.
- [37] R. Glass and A. Hibbert. The hyperfine structure of the ground states of first-row atoms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys*, 11 :2257–2265, 1978.
- [38] H. E. Radford, V. W. Hughes, and V. Beltran-Lopez. Microwave zeeman spectrum of atomic fluorine. *Phys. Rev.*, 123 :153–160, 1961.

- [39] J. S. M. Harvey. Hyperfine structure in ground multiplets of  $^{17}\text{O}$  and  $^{19}\text{F}$ . *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 285(1403) :581–596, 1965.
- [40] Xiaoxue Huo, Lunhua Deng, L. Windholz, Xiuli Mu, and Hailing Wang. Hyperfine structure of atomic fluorine. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 205(Supplement C) :1 – 6, 2018.
- [41] C.D.P. Levy, T.E. Cocolios, J.A. Behr, K. Jayamanna, K. Minamisono, and M.R. Pearson. Feasibility study of in-beam polarization of fluorine. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580(3) :1571 – 1577, 2007.
- [42] M.R. Godefroid, G. Van Meulebeke, P. Jönsson, and C. Froese Fischer. Large-scale mchf calculations of hyperfine structures in nitrogen and oxygen. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 42(3) :193–201, 1997.
- [43] P. Jönsson and M. Godefroid. Theoretical studies of isotope shifts, hyperfine structures and oscillator strengths in transitions between low-lying levels in O I. *Mol. Phys.*, 98 :1141–1149, 2000.
- [44] F. Marin, C. Fort, M. Prevedelli, M. Inguscio, G.M. Tino, and J. Bauche. Hyperfine structure and isotope shift of the 3s-3p transitions of atomic oxygen. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 25 :191–200, 1993.
- [45] Fatima Zahra Boualili, Messaoud Nemouchi, Michel Godefroid, and Per Jönsson. Weak correlation and strong relativistic effects on the hyperfine interaction in fluorine. *Phys. Rev. A*, 104 :062813, 2021.