

N° d'ordre : 81/2022-C/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédienne  
Faculté de Physique



## THÈSE DE DOCTORAT

*présentée pour obtenir du grade de Docteur*

*En : Physique*

*Spécialité : Physique des Rayonnements*

*par : BOUALILI Fatima Zahra*

*Sujet :*

Calculs relativistes des structures hyperfines des états  
 $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor  $^{19}\text{F I}$

*soutenue publiquement le 06/07 /2022 devant le jury composé de :*

M. CHAMI Ahmed Chafik	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>
M <sup>me</sup> MESSACI Samira	Directrice de Recherche au CDTA	<i>Examinatrice</i>
M <sup>me</sup> OUZIANE Souhila	Professeur à l'U.S.T.H.B	<i>Examinatrice</i>
M. HACHEMANE Mahmoud	Professeur à l'U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>
M. GODEFROID Michel	Professeur à l'U.L.Bruxelles	<i>Invité</i>

# Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu, mon directeur de thèse et mon enseignant le Professeur M. NEMOUCHI qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant le sujet de cette thèse et en assurant de manière exceptionnelle la direction. Par sa pédagogie, sa patience et sa rigueur, il a su me permettre d'avancer quand je croyais la situation bloquée. Sa disponibilité est légendaire, ses conseils et ses encouragements ont été remarquables, jusqu'aux derniers moments. Je lui suis extrêmement reconnaissante de l'aide considérable qu'il m'a accordée. Qu'il trouve aussi ici bien plus encore que des remerciements de circonstance. Sa gentillesse, ses qualités humaines, sa modestie n'ont rien d'égal que sa compétence. Qu'il soit aussi remercié pour son enseignement en licence et master qui m'a permis de développer un intérêt tout particulier pour la physique atomique. Il m'est impossible de lui exprimer toute ma gratitude en seulement quelques lignes. Mes sincères remerciements au Professeur Michel GODEFROID de l'Université Libre de Bruxelles pour la collaboration et les échanges très enrichissants, qui je l'espère se poursuivront. J'ai beaucoup appris à son contact. Je veux ici lui témoigner toute ma gratitude. Je suis reconnaissante envers lui pour sa sympathie, sa modestie, ses explications et son soutien au cours de cette thèse. Je le remercie également pour sa participation à mon jury.

Je remercie aussi le Professeur Per Jönsson de l'université de Malmö de Suède d'avoir accepté de nous aider à effectuer les calculs MCDHF+RCI qui nécessitaient des moyens de calculs que nous n'avons pas au niveau de notre laboratoire. Je le remercie également pour son aide, sa disponibilité, et de toutes ses remarques éclairantes.

Pour le grand honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail je remer-

cie :

le Professeur A. C. CHAMI, d'avoir accepté de présider mon jury et de bien vouloir porter intérêt à ce travail, Madame S. MESSACI, Professeur S. OUZIANE et Professeur M. HACHEMANE d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse, ainsi que de leur intérêt pour mes travaux.

Je souhaite également dire toute ma reconnaissance pour mes collègues de notre équipe de recherche Amirouche, Nora et Syhem. Je souhaite remercier l'ensemble des membres du laboratoire d'Électronique quantique qui m'ont accueilli parmi eux. Je remercie particulièrement valid pour son soutien et son aide.

Mes remerciements les plus profonds et les plus chaleureux vont à mes parents, qui m'ont toujours soutenu du mieux qu'ils le pouvaient. J'espère vous avoir rendu fiers, et je n'en serais pas là aujourd'hui sans vous. Je remercie également mon frère et mes soeurs pour leur soutien durant ces quatre ans. Je tiens à remercier ma chère amie et soeur HANA pour les bons moments que nous avons passés ensemble ainsi que tous mes amis.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui de près ou de loin ont permis la réalisation de cette thèse.

## ملخص

من المعروف أن التأثيرات النسبية في الذرات الخفيفة ضعيفة وكذلك تأثيرها على الخصائص الذرية. هذا هو الحال على وجه الخصوص في التفاعل فائق الدقة، حيث استخدمت في معظم أعماله النظرية، حتى وقت قريب، طرقاً غير نسبية. ومع ذلك، خلصت الاعمال الاخيرة المكرسة لحسابات منذ البدء لثوابت فائقة الدقة لحالات معينة من ذرات الآزوت والفلور إلى أن تأثيرات النسبية على التفاعل فائق الدقة ، غير متوقعة مسبقاً مثل هذه الأنظمة الخفيفة، يمكن أن تهيمن إلى حد كبير على تأثيرات الارتباط الإلكتروني.

لسوء الحظ ، لم تكن الثوابت فائقة الدقة التي لوحظت من أجلها التأثيرات المهمة للنسبية موضوعاً لقياسات تجريبية لتأكيد أو إبطال مثل هذه النتائج. في الآونة الأخيرة ، نشر مؤلفون قياسات لثوابت فائقة الدقة للحالات  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  لذرة الفلور. فقمنا بانتهاز فرصة هذه القياسات الجديدة لحساب هذه الثوابت في سياق نسبي من أجل دراسة تأثيرات النسبية على البنيات فائقة الدقة لهذه الحالات. استخدمنا ثلاث طرق لحساب الدوال الموجية المرتبطة بالحالات  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  والتي سيتم استخدامها لاحقاً لحسابات الثوابت فائقة الدقة.

الطريقة الأولى هي مقارنة هارترى-فوك متعددة التوزيع الإلكتروني غير النسبية (MCHF) المستخدمة في سياق التحسين المتزامن المدموجة مع المعالجة المضطربة القائمة على تقريب بريت-باولي لإدراج التأثيرات النسبية. الطريقة الثانية هي المقارنة النسبية البحتة ديرك-هارترى-فوك متعددة التوزيع الإلكتروني (MCDHF). قمنا أيضاً بإدراج تأثيرات كهروديناميكا الكم في دراستنا. أخيراً، استخدمنا حسابات نسبية لتفاعل التوزيعات الإلكترونية، بناءً على تقريب باولي، حيث يتم الحصول على دوال الموجة النسبية عن طريق تحويل بسيط لدوال الموجة الغير نسبية MCHF.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بالطرق الثلاث ، والتي تتوافق بشكل جيد جداً مع التجربة ، تأثيرات هائلة للنسبية على جميع الثوابت فائقة الدقة تقريباً. هذه النتائج ، على حد علمنا ، هي الأولى من نوعها في ذرة خفيفة مثل الفلور. تمثلت الخطوة الثانية من عملنا في شرح أصل هذه التأثيرات. لهذا ، قمنا بتحليل عناصر المصفوفة للمؤثرين الثلاثة فائقي الدقة الذين يصفون التفاعلات فائقة الدقة ثنائية القطب المغناطيسية المدارية ، ثنائية القطب المغزلية ، والتلامس ، من خلال اقتصرنا على دوال موجة بريت-باول المرتبطة بالحالات الوحيدة  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$ . أصبحت هذه المنهجية ممكنة من ناحية ، من خلال حقيقة أن غالبية التأثيرات النسبية يتم التقاطها من خلال مساحة دوال حالة التوزيع الإلكتروني  $\{2p^4(^3P)3d LS\}$  ومن ناحية أخرى من خلال عدم وجود تأثيرات ارتباطية لجميع الحالات. أدى تحليل حساباتنا إلى نوعين من النتائج. تؤدي التفاعلات القوية جداً بين المستويات الناتجة عن التوزيع الإلكتروني  $2p^4(^3P)3d$  إلى تأثيرات خلط نسبية لحالات  $2p^4(^3P)3d LS$  التي تؤثر بشدة على هيكلها فائقة الدقة. النوع الثاني من النتائج يتعلق بتأثيرات التداخل التي لوحظت بين الإسهامات فائقة الدقة المدارية وثنائية الأقطاب والتي يمكن أن تؤدي إلى تأثيرات الإلغاء والتي بدورها يمكن أن تقلل من تأثيرات الاختلاط بين الحالات.

## Résumé

Il est bien connu que les effets relativistes dans les atomes légers sont faibles ainsi que leur influence sur les propriétés atomiques. C'est le cas notamment de l'interaction hyperfine, dont la plupart des travaux théoriques, jusqu'à récemment, utilisent des méthodes non relativistes. Cependant des travaux récents consacrés à des calculs *ab initio* de constantes hyperfines de certains états des atomes d'azote et de fluor avaient conclu que les effets de la relativité sur l'interaction hyperfine, à priori inattendus pour de tels systèmes légers, peuvent même largement dominer les effets de la corrélation électronique. Malheureusement, les constantes hyperfines, pour lesquelles les effets importants de la relativité ont été constatés, n'ont pas fait l'objet de mesures expérimentales pour confirmer ou infirmer de tels résultats.

Récemment des auteurs ont publié des mesures des constantes hyperfines des états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor. Nous avons alors saisi l'opportunité de ces nouvelles mesures pour calculer ces constantes dans un contexte relativiste afin d'étudier les effets de la relativité sur les structures hyperfines de ces états. Nous avons utilisé trois méthodes pour calculer les fonctions d'onde associés aux états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  qui nous serviront par la suite aux calculs des constantes hyperfines.

La première méthode est l'approche non relativiste Multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) utilisée dans un contexte d'optimisation simultanée combinée avec un traitement perturbatif basé sur l'approximation de Breit-Pauli pour inclure les effets relativistes. La deuxième méthode est l'approche purement relativiste Multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock (MCDHF). Nous avons également inclus dans notre étude des effets d'électrodynamique quantique. Enfin, nous avons utilisé des calculs relativistes d'interaction de configurations, basés sur l'approximation de Pauli, où les fonctions d'onde relativistes sont obtenues par simple conversion des fonctions d'onde MCHF non relativistes.

Les résultats obtenus par les trois méthodes, qui sont en très bon accord avec l'expérience, ont montré des effets gigantesques de la relativité sur quasiment toutes les constantes hyperfines. Ces résultats constituent à notre connaissance les premiers dans leur genre dans un atome léger tel que le fluor. La deuxième étape de notre travail a consisté à expliquer l'origine de ces effets. Pour cela, nous avons analysé les éléments de matrice des trois opérateurs hyperfins décrivant les interactions

hyperfines dipolaire magnétique, orbitale, spin-dipolaire et de contact en nous limitant aux fonctions d'onde Breit-Pauli associées aux seuls états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$ . Cette démarche est rendue possible d'une part par le fait que la quasi majorité des effets relativistes sont capturés par l'espace des fonctions d'état de configuration  $\{|2p^4(^3P)3d LS\rangle\}$  et d'autre part par l'absence d'effets de corrélation pour l'ensemble des états. L'analyse de nos calculs a conduit à deux types de résultats. Les très fortes interactions entre niveaux issus de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  se traduisent par des effets de mélanges relativistes des états  $2p^4(^3P)3d LS$  qui influencent fortement leurs structures hyperfines. Le deuxième type de résultats concerne des effets d'interférence observés entre les contributions hyperfines orbitale et spin-dipolaire pouvant entraîner des effets d'annulation qui peuvent à leur tour minimiser les effets des mélanges entre états.

## Abstract

It is well known that the relativistic effects in light atoms are weak as well as their influence on atomic properties. This is the case in particular of hyperfine interaction, most of which theoretical work, until recently, uses nonrelativistic methods. However, recent work devoted to ab-initio calculations of hyperfine constants of some states of nitrogen and fluorine atoms had concluded that the effects of relativity on hyperfine interaction, a priori unexpected for such light systems, can even largely dominate the effects of electronic correlation. Unfortunately, the hyperfine constants for which the important effects of relativity have been observed have not been the subject of experimental measurements to confirm or invalidate such results.

Recently some authors have published measurements of the hyperfine constants of the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  states of the fluorine atom. We then seized the opportunity of these new measurements to calculate these constants in a relativistic context in order to study the effects of relativity on the hyperfine structures of these states. We used three methods to calculate the wave functions associated with the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  states which will be used later to calculate the hyperfine constants.

The first method is the non-relativistic Multiconfigurational Hartree-Fock (MCHF) approach used in a simultaneous optimization context combined with a perturbative treatment based on the Breit-Pauli approximation to include relativistic effects. The second method is the fully relativistic Multiconfigurational Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) approach. We have also included in our study some quantum electrodynamic effects. Finally, we used relativistic configuration interaction calculations, based on the Pauli approximation, where relativistic wave functions are obtained by simple conversion of non-relativistic MCHF wave functions.

The results obtained by the three methods, which are in very good agreement with the experiment, have shown huge effects of relativity on almost all hyperfine constants. To our knowledge, these results are the first of their kind in a light atom such as fluorine. The second stage of our work was to explain the origin of these effects. For this purpose, we analyzed the matrix elements of the three hyperfine operators describing orbital, spin-dipolar and contact spin hyperfine interactions by limiting ourselves to the Breit-Pauli wave functions built from the restricted space  $\{2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J\}$  states. This approach is made possible on one hand by the fact

that majority of relativistic effects are captured by  $\{|2p^4(^3P)3d LS\rangle\}$  space, On the other hand by the absence of correlation effects for all states. The analysis of our calculations led to two types of results. The very strong interactions between levels resulting from the  $2p^4(^3P)3d$  configuration lead in mixing effects of the  $2p^4(^3P)3d LS$  states that strongly influence their hyperfine structures. The second type of results relates to observed interference effects between orbital and spin-dipolar hyperfine contributions that can lead to cancellation effects that can in turn minimize the effects of mixtures between states.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Théorie Quantique Non Relativiste des Atomes : La Méthode Multiconfigurationnelle Hartree-Fock</b>	<b>7</b>
1.1 La méthode Hartree-Fock . . . . .	7
1.1.1 Fonctions d'état de configuration . . . . .	7
1.1.2 Les équations Hartree-Fock . . . . .	9
1.2 La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock . . . . .	11
1.2.1 Fonction d'onde atomique (ASF) . . . . .	12
1.2.2 Les équations MCHF . . . . .	13
1.2.3 Stratégie d'optimisation simultanée . . . . .	14
<b>2 Théorie Quantique Relativiste des Atomes : la Méthode Multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock et l'approximation de Breit-Pauli</b>	<b>16</b>
2.1 Cas des atomes hydrogénoïdes . . . . .	17
2.1.1 L'équation de Dirac . . . . .	17
2.1.2 L'Ensemble Complet d'Observables qui Commutent . . . . .	19
2.1.3 Équations radiales . . . . .	20
2.1.4 Limite non relativiste - Approximation de Pauli . . . . .	22
2.2 Cas des atomes polyélectroniques . . . . .	22
2.2.1 Hamiltonien relativiste . . . . .	22
2.2.2 Équations de Dirac-Hartree-Fock . . . . .	24
2.2.3 La méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock . . . . .	26
2.2.4 Interaction de configurations relativiste RCI et RCI-P . . . . .	28
2.2.5 L'approximation de Breit-Pauli . . . . .	28

<b>3</b>	<b>Structures hyperfines des niveaux</b>	<b>31</b>
3.1	Opérateur hyperfin non relativiste . . . . .	32
3.2	Opérateur hyperfin relativiste . . . . .	37
3.3	Constantes hyperfines A . . . . .	38
3.4	Facteur de Landé . . . . .	40
3.4.1	Facteur de Landé en couplage intermédiaire . . . . .	40
3.4.2	Facteur de Landé en couplage $jj$ . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Résultats et Discussions</b>	<b>43</b>
4.1	Construction des espaces de configurations . . . . .	44
4.2	Stratégie d'optimisation simultanée . . . . .	46
4.3	Constantes hyperfines . . . . .	52
4.4	Éléments de matrice de l'opérateur dipolaire magnétique dans l'espace $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$ . . . . .	58
4.5	Discussions des résultats . . . . .	60
	<b>Conclusion</b>	<b>71</b>
<b>A</b>	<b>Éléments de matrice des opérateurs hyperfins dipolaires magné- tiques</b>	<b>73</b>
A.1	Terme orbital . . . . .	73
A.2	Terme spin-dipolaire . . . . .	77
A.3	Terme de contact . . . . .	90

# Introduction

Le développement des théories relativistes appliquées aux atomes a largement contribué à améliorer l'accord entre théorie et expérience. Parmi les méthodes prenant en compte la relativité, on peut citer l'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) combinée avec l'approximation de Breit-Pauli (BP) [1, 2] et l'approche multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) incluant l'opérateur de Breit et les effets d'électrodynamique quantique (QED) [3, 4]. En plus des effets relativistes, ces méthodes permettent également d'évaluer les effets de corrélation grâce à des choix appropriés des espaces de configurations définissant les développements des fonctions d'onde.

Les effets de corrélation sont traditionnellement présentés comme dominants dans les atomes légers, tandis que les effets relativistes devraient être plus importants dans les atomes lourds. Cependant, il est aujourd'hui reconnu que la relativité doit être prise en compte dans l'étude de propriétés atomiques, même pour les atomes légers [5, 6]. D'où l'importance de trouver les bonnes stratégies de calculs permettant de mettre en évidence, à la fois les effets de corrélation électronique ainsi que les effets relativistes. Parmi les outils dont nous disposons pour élaborer de telles stratégies, nous pouvons citer les deux codes de calculs ATSP (Atomic Structure Package) [7] et GRASP (General Relativistic Atomic Structure Package) [8, 9] qui s'appuient, respectivement, sur les méthodes MCHF+BP et MCDHF+Breit+QED. Les effets de la relativité sur l'interaction hyperfine dans les atomes légers ont été étudiés dans plusieurs travaux [6, 10, 11, 12]. Dans les calculs purement relativistes, comme dans la méthode MCDHF, l'influence de la relativité conduit à deux effets [13, 14]. Le premier est un effet direct qui se traduit par la contraction des orbitales radiales par rapport aux orbitales non relativistes. C'est le cas notamment des orbitales caractérisées par des faibles valeurs de  $l$ , en l'occurrence  $s$  et  $p$ . Le second, un

effet indirect, est une conséquence du premier, qui se manifeste par une dilatation des autres orbitales radiales, en raison de l'écrantage des orbitales relativistes  $s$  et  $p$ . Ces effets, résultant de l'application de méthodes purement relativistes, ont une faible influence sur les propriétés atomiques des éléments légers. Ainsi par exemple si l'on considère l'orbitale  $1s$  de la configuration excitée de l'atome de fluor, son rayon moyen, calculé par les théories Dirac-Hartree-Fock et Hartree-Fock, vaut, respectivement,  $\langle r \rangle^{\text{DHF}_{1s}} = 0.17543$  et  $\langle r \rangle^{\text{HF}_{1s}} = 0.17567$  en unités atomiques, soit une différence relative de l'ordre de 0.14%. Cette différence est faible devant celle de l'orbitale  $1s$  de la configuration fondamentale de l'atome d'or qui atteint 13%, alors qu'elle est de l'ordre de 17% pour l'orbitale  $6s$  en raison d'effets de contraction et de dilatation combinés [15, 16].

Dans l'approximation BP, les effets relativistes sont des corrections résultant d'un traitement perturbatif. Les fonctions radiales sont issues de calculs non relativistes, alors que les effets relativistes sont capturés par le mélange des termes LS pour une même valeur de  $J$ . Pour les atomes légers, l'inclusion des effets relativistes à l'aide de l'approximation de BP est généralement suffisante pour estimer avec précision les propriétés atomiques.

Des calculs MCHF à grande échelle combinés à des calculs d'interaction de configurations non relativistes de constantes hyperfines ont été effectués avec succès pour des atomes légers [17, 18, 19, 20, 21]. Dans certaines travaux, afin d'améliorer l'accord avec l'observation, les effets relativistes sont inclus par le biais de l'approximation de Breit-Pauli ou en utilisant l'approche d'interaction de configurations relativiste RCI [22, 23, 24, 25]. Dans tous ces travaux, les corrections relativistes n'étaient pas négligeables mais restaient relativement faibles, modifiant les constantes hyperfines de moins de quelques pour cent. Cependant, des écarts importants inattendus ont été mis en évidence dans l'étude des structures hyperfines des niveaux  $2p^4 3p \ ^4P_{3/2,5/2}^o$  de l'atome de fluor, pour lesquelles les effets relativistes sur les constantes hyperfines  $A_{3/2}$  et  $A_{5/2}$  ont été estimés à environ 30% [26]. Des effets relativistes encore plus importants ont été trouvés pour d'autres niveaux [12], de l'ordre de 35% pour  $A(2p^4 3s \ ^4P_{1/2})$  et de façon encore plus spectaculaires, atteignant 182% pour  $A(2p^4 3p \ ^4S_{3/2}^o)$ . Aourir *et al.* [12] ont montré que dans certains cas, bien que la relativité puisse avoir des effets importants sur les différentes contributions à l'interaction hyperfine, son effet global peut devenir relativement faible en raison d'effets de com-

pensation. Les valeurs théoriques de Carette *et al.* [26] pour  $A_{3/2}$  et  $A_{5/2}$  des niveaux  $2p^4 3p \ ^4P_{3/2,5/2}^o$ , tous deux fortement affectés par la relativité, ont été confirmées expérimentalement [27], alors qu'il n'y a pas de valeurs expérimentales disponibles pour comparer les deux autres constantes  $A(2p^4 3s \ ^4P_{1/2})$  et  $A(2p^4 3p \ ^4S_{3/2}^o)$ .

Des valeurs de constantes hyperfines pour les niveaux  $2p^4(^3P)3d \ ^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor ont été déterminées récemment à partir d'expériences de spectroscopie d'absorption par modulation de concentration [27], ce qui constitue une bonne opportunité afin d'étudier à nouveau les effets que nous venons d'évoquer. Les résultats que nous avons obtenus sur ces effets ont largement dépassé nos attentes, puisque les écarts relatifs entre les valeurs non relativistes et celles qui tiennent compte de la relativité atteignent dans certains cas plusieurs centaines de pour cent. Par exemple les calculs non relativistes, incluant les effets de corrélation, des constantes hyperfines  $A(^4F_{3/2}) = 1333 \text{ MHz}$ ,  $A(^4F_{5/2}) = 956 \text{ MHz}$  et  $A(^4F_{7/2}) = 995 \text{ MHz}$  deviennent  $A(^4F_{3/2}) = 122 \text{ MHz}$ ,  $A(^4F_{5/2}) = 252 \text{ MHz}$  et  $A(^4F_{7/2}) = 263 \text{ MHz}$  lorsqu'on inclut les effets relativistes. Les trois valeurs relativistes sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales, qui sont respectivement, égales à  $110 \pm 10$ ,  $304 \pm 50$  et  $276 \pm 10 \text{ MHz}$ .

Dans ce travail [28], nous avons étudié et expliqué l'origine des effets relativistes sur les constantes hyperfines calculées. Nous avons utilisé la méthode MCHF pour estimer les constantes hyperfines des niveaux  $2p^4(^3P)3d \ ^{2S+1}L_J$ , dans le cadre d'une approche non relativiste. Un schéma d'optimisation simultanée a été appliqué dans la procédure non relativiste variationnelle pour obtenir une base d'orbitales commune pour décrire l'ensemble de termes  $2p^4(^3P)3d \ ^{2S+1}L$  qui se mélangent dans l'approximation de Breit-Pauli. Les effets relativistes ont été évalués à l'aide de calculs Breit-Pauli (MCHF+BP), que nous avons confirmés par des calculs d'interaction de configurations relativistes effectués dans l'approximation de Pauli (RCI-P). Nous avons également effectué des calculs MCDHF et RCI entièrement relativistes basés sur des modèles de corrélation similaires.

Les approches théoriques que nous avons utilisées et les résultats que nous avons obtenus dans ce travail sont organisés dans ce document selon le plan suivant :

Dans le premier chapitre nous décrivons la méthode non relativiste MCHF dans sa version classique, mais également dans sa nouvelle version qui utilise la stratégie d'optimisation simultanée, pour obtenir un ensemble commun d'orbitales pour un

ensemble de niveaux ciblés par la procédure d'optimisation. Le deuxième chapitre est consacré aux formalismes relativistes appliqués aux atomes. Nous rappelons d'abord le cas des atomes monoélectroniques afin de généraliser, ensuite le formalisme aux atomes polyélectroniques. Nous présentons en particulier les quatre méthodes que nous avons employées dans les calculs des fonctions atomiques : MCDHF, RCI, RCI-P ainsi que l'approximation de Breit-Pauli. L'interaction hyperfine est l'objet du troisième chapitre dans lequel nous donnerons les expressions des opérateurs non relativistes et relativistes des différentes contributions à cette interaction. Dans ce même chapitre nous faisons une brève introduction sur le calcul du facteur de Landé caractérisant un état atomique. Nous avons utilisé cette propriété pour identifier clairement certains niveaux d'énergie de la configuration  $2p^4(^3P)3d$ . Dans le dernier chapitre nous présentons et analysons les résultats que nous avons obtenus. Enfin, dans une annexe nous justifions les expressions des éléments de matrice des différents opérateurs hyperfins non relativistes que nous avons utilisés dans le dernier chapitre.

# Chapitre 1

## Théorie Quantique Non Relativiste des Atomes : La Méthode Multiconfigurationnelle Hartree-Fock

Dans ce chapitre nous décrirons les méthodes de calculs non relativistes des fonctions d'onde polyélectroniques que nous avons utilisées dans ce travail. Nous introduirons la méthode monoconfigurationnelle Hartree-Fock, ensuite l'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) dans sa version d'optimisation d'un seul état et dans sa nouvelle version d'optimisation simultanée de plusieurs états.

### 1.1 La méthode Hartree-Fock

#### 1.1.1 Fonctions d'état de configuration

La méthode Hartree-Fock [29] est une méthode, basée sur le principe variationnel, qui permet de calculer les fonctions radiales monoélectroniques non relativistes d'une fonction d'onde atomique polyélectronique, obtenue dans le cadre de l'approximation du champ central. Dans cette approximation la fonction d'onde polyélectronique d'un état atomique est une fonction d'état de configuration (CSF)  $\psi(\gamma LS)$  qui s'écrit en général comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Ces derniers, notés  $\phi_{AS}$ , sont les solutions antisymétrisées de l'hamiltonien  $H_0$  du champ central qui s'écrit :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right). \quad (1.1)$$

$H_0$  s'obtient en remplaçant dans l'hamiltonien non relativiste  $H_{\text{nr}}$  d'un atome polyélectronique :

$$H_{\text{nr}} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.2)$$

l'interaction coulombienne entre une paire d'électrons par un potentiel central  $V(r_i)$ . Les fonctions propres  $\Psi^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  de  $H_0$ , où les  $\mathbf{q}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$  sont les coordonnées spatiales et de spin de l'électron  $i$ , s'écrivent comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i)$  :

$$\Psi^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) \dots \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \quad (1.3)$$

$\varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i)$ , appelée spin-orbitale de l'électron  $i$ , est fonction propre de l'hamiltonien monoélectronique  $h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + V(r_i)$  avec la valeur propre  $\varepsilon_{n_i l_i}$ . Elle s'écrit comme un produit d'une partie radiale, d'une harmonique sphérique et d'une fonction de spin :

$$\varphi_{\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{sm_s} \quad (1.4)$$

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\varepsilon \right\} P_{nl}(r) = 0. \quad (1.5)$$

Pour les états liés, elle satisfait les conditions aux limites :  $P_{nl}(0) = 0$  et  $P_{nl}(r) \rightarrow 0$  quand  $r \rightarrow \infty$ .

Les valeurs propres  $E_0$  de  $H_0$  sont données par la somme des énergies monoélectroniques :

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_{n_i l_i} \quad (1.6)$$

L'antisymétrisation de  $\Psi^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  s'obtient en appliquant l'opérateur d'antisymétrisation  $\mathcal{A}$ , ce qui donne le déterminant de Slater :

$$\Phi_{AS} = \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \varphi(\mathbf{q}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_N) \\ \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

Jusque-là nous n'avons pas tenu compte des symétries de l'hamiltonien  $H_{\text{nr}} \approx H_0$ . Il commute avec les moments cinétiques totaux orbital  $\mathbf{L}$  et de spin  $\mathbf{S}$ , mais aussi avec l'opérateur d'inversion  $I$ , avec  $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i$ ,  $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i$  et  $I\Psi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi^0(-\mathbf{r}_1, \dots, -\mathbf{r}_N)$ . Ces relations de commutation permettent de dégager l'ECOC  $H_0$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $S_z$ ,  $I$  avec lequel nous pouvons construire une fonction d'onde commune à l'ensemble des opérateurs, meilleure que le déterminant de Slater car ce dernier n'est pas toujours fonction propre de  $\mathbf{L}^2$  et  $\mathbf{S}^2$ . Une telle fonction d'onde qui est en général une combinaison linéaire de déterminants de Slater dépend de l'ensemble des nombres quantiques  $\{n_i l_i\}$ , définissant la configuration électronique  $\gamma$ , et des nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  et la parité  $\pi = (-1)^{\sum l_i}$ .  $\gamma$ ,  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  et  $\pi$  caractérisent, respectivement les valeurs propres de  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$ , et  $I$ . Nous donnons à cette fonction d'onde le nom de fonction d'état de configuration (CSF) et sera notée  $\Psi(\gamma L S \pi)$ . A noter que la forme générale de la configuration  $\gamma$  pour un atome à  $N$  électrons est :

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} \dots (n_m l_m)^{w_m}, \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^m w_i = N \quad (1.8)$$

### 1.1.2 Les équations Hartree-Fock

Dans une CSF  $\psi(\gamma L S)$  (dorénavant on omettra la parité dans l'écriture d'une CSF) les inconnues sont les fonctions radiales monoélectroniques  $P_{n_i l_i}(r)$ . Elles sont calculées à l'aide des équations Hartree-Fock qui sont obtenues en appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle

$$E[\psi(\gamma L S)] = \langle \psi(\gamma L S) | H_{\text{nr}} | \psi(\gamma L S) \rangle, \quad (1.9)$$

où nous avons supposé que les CSF sont orthonormalisées.

Selon ce principe, la fonction  $\psi(\gamma L S)$  est telle que l'énergie correspondante soit

une quantité stationnaire pour toute variation infiniment petite de chaque fonction d'onde radiale.

Le calcul des éléments de matrice de  $H_{nr}$  conduit à l'introduction de certaines intégrales radiales.

L'intégrale radiale monoélectronique :

$$I(n_i l, n_j l) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i l}(r) \mathcal{L} P_{n_j l}(r) dr \quad (1.10)$$

où l'opérateur différentiel  $\mathcal{L}$  est défini comme suit :

$$\mathcal{L} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (1.11)$$

Les intégrales radiales biélectroniques sont obtenues en utilisant le développement de l'opérateur  $\frac{1}{r_{12}}$  en fonction de polynômes de Legendre :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P^k(\cos \omega) \quad (1.12)$$

où  $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ ,  $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ . L'utilisation de ce développement conduit à la définition des intégrales généralisées de Slater  $R^k$  :

$$R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_s l_s, n_t l_t) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_s l_s}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (1.13)$$

et aux intégrales particulières de Slater  $F^k$  et  $G^k$  :

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \quad (1.14)$$

$$G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i) \quad (1.15)$$

appelées, respectivement intégrales directes et intégrales d'échange.

Nous déduisons l'expression de l'énergie pour un terme  $\gamma LS$  en fonction des intégrales de Slater :

$$E(\gamma LS) = \sum_a w_a I(a, a) + \sum_{abk} [f_{abk} F^k(ab) + g_{abk} G^k(ab)], \quad (1.16)$$

où  $a \equiv n_a l_a$  et  $b \equiv n_b l_b$ .

Les coefficients angulaires  $f_{abk}$  et  $g_{abk}$  sont déterminés en utilisant les règles de Condon-Slater [30] ou l'algèbre de Fano-Racah [31]. L'application du principe variationnel doit tenir compte de l'orthonormalisation des spin-orbitales. Tenant compte

de celle des harmoniques sphériques et fonctions de spin, l'orthonormalisation ne devrait être imposée qu'aux fonctions radiales  $P_{nl}(r)$  qui possèdent la même symétrie. Cette contrainte est incluse à travers certains multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_{ij}$  dans la fonctionnelle qui subit la procédure variationnelle. Pour un terme  $\gamma LS$ , la fonctionnelle, que nous noterons  $\mathcal{F}(P; \gamma LS)$ , s'écrit :

$$\mathcal{F}(P; \gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{i \geq j} \delta_{l_i l_j} \lambda_{ij} \langle n_i l_i | n_j l_j \rangle \quad (1.17)$$

La condition de stationnarité appliquée à la fonctionnelle  $\mathcal{F}(P; \gamma LS)$  pour toute variation infinitésimale des orbitales radiales conduit aux équations de Hartree-Fock. L'équation Hartree-Fock pour la fonction radiale  $P_{n_i l_i}(r)$  est :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z - Y(n_i l_i; r)] - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} \right) P_{n_i l_i}(r) \\ = \frac{2}{r} X(n_i l_i; r) + \sum_j \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_i} P_{n_j l_j}(r), \end{aligned} \quad (1.18)$$

$Y(n_i l_i; r)$  et  $X(n_i l_i; r)$  sont respectivement les potentiels direct et d'échange [1].

En fait il s'agit d'un ensemble d'équations intégral-différentielles dont les fonctions radiales  $P_{n_i l_i}(r_i)$  sont les solutions recherchées. Leur résolution requiert l'utilisation d'une procédure itérative. On choisit des fonctions radiales d'essais, en général des fonctions hydrogénoïdes, avec lesquelles on calcule les potentiels  $Y(n_i l_i; r)$  et  $X(n_i l_i; r)$ , ainsi que les paramètres  $\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i}$  et  $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_i}$ . On résout l'ensemble des équations, en calculant l'énergie de l'état étudié avec les fonctions obtenues. On répète ensuite la procédure jusqu'à convergence des fonctions radiales et de l'énergie.

## 1.2 La méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock

Nous avons vu que la méthode Hartree-Fock est une méthode variationnelle basée sur l'approximation du champ central dans laquelle la fonction d'onde est une fonction d'état de configuration et dont les spin-orbitales sont optimisées. Chaque électron se meut à l'intérieur d'un champ moyen, à symétrie sphérique, déterminé par la distribution des autres  $(N - 1)$  électrons et qui est indépendant de la position instantanée de ces derniers. Cette approximation de CSF unique prédit de nombreuses propriétés atomiques remarquablement bien, mais lorsqu'elle est analysée avec soin, des écarts systématiques peuvent être observés. Cette méthode représente

souvent environ 98 – 99% de l'énergie non relativiste d'un état. Pour les états fondamentaux ou les états faiblement excités, il y a habituellement beaucoup d'électrons qui occupent des sous-couches fermées et forment une distribution de charge sphérique, renforçant ainsi la validité de l'approximation du champ central. Cependant, les propriétés chimiques et physiques des atomes sont généralement déterminées par les quelques électrons extérieurs qui ressentent fortement la nature non-sphérique de l'interaction inter-électronique. Par conséquent, dans de nombreux cas, la méthode HF est insuffisante pour prévoir correctement certaines quantités caractérisant le système. La notion de "corrélacion dans le mouvement des électrons" c-à-d la partie de la structure électronique qui ne peut pas être reproduite par le modèle HF est entièrement négligée, on suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ déterminé par les autres électrons. Pour cette raison, l'erreur sur l'énergie que l'on commet en adoptant le modèle Hartree-Fock a été désignée par Löwdin [32], comme l'énergie de corrélacion, définie par :

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{ex}} - E^{\text{HF}} \quad (1.19)$$

où  $E^{\text{ex}}$  est l'énergie exacte. Celle-ci ne correspond pas à l'énergie observée mais à la solution exacte de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien (1.2).

Au delà de l'approche Hartree-Fock, le modèle théorique devrait donc inclure les effets de corrélacion électronique. Nous avons utilisé dans notre travail la méthode Multiconfigurationnelle Hartree-Fock que nous présentons dans la suite de ce chapitre.

### 1.2.1 Fonction d'onde atomique (ASF)

La méthode HF est monoconfigurationnelle, ce qui signifie que la fonction d'onde qui représente un état atomique est représentée par une CSF unique. C'est la conséquence du modèle de l'approximation du champ central qui ignore les interactions instantanées entre les électrons, ou en d'autres termes la corrélacion électronique. On montre à partir d'un traitement perturbatif [1] que pour tenir compte des effets de corrélacion, la fonction d'onde doit s'écrire comme une combinaison linéaire de CSF de même parité et de même symétrie  $LS$  :

$$\Psi(\gamma\pi LS) = \sum_{i=1}^{\text{NCSF}} c_i \psi(\gamma_i\pi LS) \quad (1.20)$$

où NCSF est le nombre total de CSF et  $\pi$  la parité. La fonction d'onde  $\Psi(\gamma LS)$  est appelée fonction d'état atomique (ASF).

Les éléments de matrice de l'hamiltonien  $H_{nr}$  étant diagonaux en  $L$  et  $S$ , toutes les CSF dans le développement (1.20) doivent avoir la même symétrie  $LS$ . En raison de l'orthonormalisation des CSF  $\psi(\gamma_i LS)$  et la condition de normalisation de l'ASF, les coefficients  $c_i$  vérifient la relation :

$$\sum c_i^2 = 1 \quad (1.21)$$

On notera que l'ensemble des orbitales  $n_i l_i$  qui constituent l'ensemble des configurations électroniques  $\gamma_i$  est appelé espace actif. Les orbitales qui définissent la configuration  $\gamma$ , appelée configuration de référence, sont appelées orbitales spectroscopiques, les autres constituent les orbitales virtuelles ou de corrélation.

A la différence de la fonction d'onde monoconfigurationnelle dont les seules inconnues sont les fonctions radiales, dans la fonction d'onde multiconfigurationnelle les inconnues sont à la fois les fonctions radiales et les coefficients  $c_i$ .

## 1.2.2 Les équations MCHF

Comme pour la méthode HF, on utilise une approche basée sur le principe variationnel pour déterminer les fonctions radiales et les coefficients  $c_i$ . Toutefois, dans la méthode MCHF, la fonctionnelle  $\mathcal{F}(\Psi(\gamma LS))$ , en plus de la fonctionnelle énergie  $E(\Psi(\gamma LS))$  et des contraintes d'orthonormalisation entre les orbitales, doit inclure également des contraintes sur les coefficients  $c_i$  pour que la relation reste valable lors du processus variationnel.

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a \leq b} \delta_{l_a l_b} \lambda_{ab} \langle a | b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^{\text{NCSF}} c_s^2 \quad (1.22)$$

L'expression de l'énergie contient des éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien équivalents à l'expression de l'énergie trouvée dans l'approximation Hartree-Fock (1.16), mais aussi des éléments non diagonaux qui sont des combinaisons linéaires d'intégrales généralisées de Slater et d'intégrales monoélectroniques pondérées par des coefficients provenant de l'intégration angulaire.

Pour un ensemble de coefficients  $c_i$  donnés, en imposant la stationnarité à la fonctionnelle  $\mathcal{F}$  pour toute variation  $\delta P_{n_i l_i}$  des fonctions radiales, nous obtenons un ensemble

d'équations intégro-différentielles couplées similaire aux équations Hartree-Fock [2]. La différence avec ces dernières réside dans la présence d'autres types d'intégrales radiales en raison de l'expression de l'énergie  $E(\gamma LS)$  qui est différente. Ces derniers peuvent être déduits en appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle  $\mathcal{F}$  en imposant sa stationnarité par rapport à la variation de chaque coefficient  $c_i$ , tout en respectant la condition de normalisation de la fonction  $\Psi(\gamma LS)$ . Nous sommes alors conduits à résoudre le système séculaire :

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (1.23)$$

où les matrices  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{S}$  sont formées, respectivement, des éléments :

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \psi(\gamma_i LS) | H | \psi(\gamma_j LS) \rangle \\ S_{ij} &= \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle \end{aligned}$$

Nous devons alors résoudre deux types d'équations qui sont couplées entre elles par l'intermédiaire des coefficients  $c_i$  qui apparaissent dans les deux systèmes d'équations.

La procédure de résolution des équations se fait en deux étapes. On part d'un ensemble de fonctions radiales d'essais, en général issu d'un calcul Hartree-Fock, avec lesquelles on résout l'équation séculaire pour obtenir les coefficients  $c_i$ . Comme pour la résolution des équations HF, on calcule les potentiels directs, d'échanges, et les paramètres d'énergie diagonaux et non diagonaux, avant de résoudre les équations MCHF. Cette procédure est répétée jusqu'à convergence des quantités calculées.

### 1.2.3 Stratégie d'optimisation simultanée

La procédure habituelle d'optimisation des orbitales dans la méthode MCHF repose sur la fonctionnelle d'énergie du terme  $LS$  considéré. Cette procédure est utilisée lorsque le terme en question est le plus bas en énergie de sa symétrie et n'interagit quasiment pas avec d'autres termes de même symétrie et de même parité. Une stratégie d'optimisation simultanée [33, 34] s'impose lorsqu'on s'intéresse à la description simultanée d'un ensemble de termes issus d'une même configuration et interagissant fortement entre eux. Dans ce cas la procédure d'optimisation est basée sur une fonctionnelle d'énergie  $\mathcal{E}$  qui est une combinaison linéaire des fonctionnelles d'énergie

$\mathcal{E}(T_i)$  pour chaque terme  $T_i$  de la configuration. En effet, dans l'approximation Breit-Pauli le développement de la fonction d'onde associée à un niveau  $J$  contient toutes les symétries ou termes  $LS$  de la configuration qui nous intéressent. Par conséquent les calculs BP exigent que la base des fonctions radiales soit commune à l'ensemble des termes, d'où l'utilisation de la stratégie d'optimisation simultanée. De plus, nous devons inclure également tous les termes de plus basses énergies que les termes de la configuration étudiée afin de satisfaire le théorème d'Hylleraas-Undheim-MacDonald [35, 36] dans la procédure variationnelle. La fonctionnelle  $\mathcal{E}$  s'écrit alors comme suit :

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_i w_{T_i} \mathcal{E}(T_i)}{\sum_i w_{T_i}} \quad (1.24)$$

## Chapitre 2

# Théorie Quantique Relativiste des Atomes : la Méthode Multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock et l'approximation de Breit-Pauli

Dans ce chapitre nous présentons les théories qui permettent de tenir compte des effets de la relativité sur les fonctions d'onde atomiques ainsi que les propriétés atomiques qu'on se propose d'étudier. Nous commencerons par décrire la théorie de Dirac appliquée aux atomes hydrogénoïdes qui constitue le préambule indispensable à la théorie relativiste des atomes à plusieurs électrons. Le point de départ de cette dernière est l'identification de l'hamiltonien relativiste polyélectronique. Comme dans l'approche non relativiste, l'application du principe variationnel nous conduira aux équations de Dirac-Hartree-Fock dont les inconnues sont les fonctions d'onde radiales relativistes. L'introduction des effets de corrélation électronique se fera à travers la méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock (MCDHF). Il est bien connu que cette dernière est utilisée principalement dans l'étude des atomes lourds dans lesquels les effets relativistes sont importants. Dans les atomes légers les effets relativistes, en général faibles, sont traités dans l'approximation de Breit-Pauli qui est le résultat de la limite non relativiste de la théorie de Dirac. Nous décrirons

également dans ce chapitre l'approximation de Breit-Pauli (BP) ainsi que la méthode d'interaction de configurations relativiste (RCI). L'utilisation de ces trois méthodes est rendue nécessaire pour confirmer et valider les résultats surprenants sur l'importance des effets relativistes sur les structures hyperfines des états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor, considéré pourtant comme un atome léger.

## 2.1 Cas des atomes hydrogénéoïdes

Même si historiquement la première équation d'onde relativiste fût établie par Schrödinger mais non publiée [37] car elle ne décrivait pas correctement les structures fines dans l'atome d'hydrogène, c'est en 1926 qu'une équation de ce type pour un électron libre fût publiée indépendamment par plusieurs auteurs [38, 39, 40, 41]. Cette équation qui a pris le nom d'équation de Klein-Gordon a été dans un premier temps abandonnée en raison de valeurs négatives de densités de probabilités et d'énergies auxquelles elle conduisait. A cette époque, personne ne réalisait que cette équation relativiste décrirait à la fois une particule et son antiparticule et ce n'est qu'en 1934 qu'elle a été correctement réinterprétée par Pauli et Weisskopf [42] comme l'équation de la mécanique quantique relativiste pour les particules de spin zéro [43, 44, 45].

### 2.1.1 L'équation de Dirac

La théorie quantique relativiste de l'électron libre est l'œuvre de P.A.M Dirac [46] qui a proposé de remplacer l'équation de Schrödinger dépendante du temps par l'équation :

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{p} = -i\nabla$  est l'opérateur quantité de mouvement,  $\boldsymbol{\alpha}$  et  $\beta$  sont des matrices carrées de dimension  $4 \times 4$ , appelées matrice de Dirac.  $\boldsymbol{\alpha}$  s'exprime à l'aide des matrices  $2 \times 2$  de Pauli alors que  $\beta$  s'écrit en fonction de la matrice unité  $\mathbb{1}_2$  de dimension  $2 \times 2$  :

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

L'équation de Dirac est du même ordre pour toutes les variables, espace et temps. À cause des dimensions des matrices  $\boldsymbol{\alpha}$  et  $\beta$ , elle est constituée de quatre équations où la fonction d'onde  $\Psi$  est un spineur à quatre composantes :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$\text{où} \quad \Psi_L = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad \Psi_S = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

sont deux bi-spineurs que nous appellerons grande composante (d'où l'indice L pour 'large') et petite composante (d'où l'indice S pour 'small'). On montre en effet que l'application de la limite non relativiste à l'équation (2.1) conduit à  $\Psi_S \ll \Psi_L$ .

L'équation de Dirac a permis de pallier aux insuffisances de l'équation de Klein-Gordon en ce qui concerne le signe de la densité de probabilité. En effet on trouve que cette dernière est bien égale à  $\Psi\Psi^* = \Psi_L\Psi_L^* + \Psi_S\Psi_S^*$  et est donc positive. Par ailleurs Dirac a judicieusement interprété les états d'énergies négatives en les associant pour la première fois à de nouvelles particules qui sont les antiparticules de l'électron, connues sous le nom de positrons [47].

En présence d'un champ électromagnétique décrit par le potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r}, t)$  et le potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , l'équation de Dirac dépendante du temps pour l'électron devient :

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 - e\phi(\mathbf{r}, t)] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

où  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  est l'opérateur moment généralisé.

Dans le cas d'un atome hydrogéoïde, si l'on néglige l'effet du magnétisme nucléaire sur l'électron, nous obtenons l'équation de Dirac en posant dans l'équation (2.5)  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$  et  $\phi(\mathbf{r}, t) = V(r)$ , où  $V(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$  est le potentiel coulombien dû à l'attraction nucléaire. L'équation de Dirac pour les états stationnaires d'un atome hydrogéoïde s'écrit donc :

$$\left[ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

alors que l'hamiltonien de Dirac  $H_D$  pour ce type d'atomes est :

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.7)$$

Tenant compte de (2.2), (2.3) et (2.6), l'équation (2.7) devient :

$$\begin{aligned} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \Psi_S(\mathbf{r}) + (mc^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r})\Psi_L(\mathbf{r}) &= E\Psi_L(\mathbf{r}) \\ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \Psi_L(\mathbf{r}) - (mc^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r})\Psi_S(\mathbf{r}) &= E\Psi_S(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

### 2.1.2 L'Ensemble Complet d'Observables qui Commutent

On se propose de rechercher l'ECOC permettant de conduire à la meilleure fonction d'onde de Dirac incluant toutes les symétries de l'atome.

Si on pose  $\boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} = 2\mathbf{S}$ , on peut montrer que l'hamiltonien de Dirac  $H_D$  ne commute ni avec le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$ , ni avec le spin  $\mathbf{S}$ . En effet nous avons :

$$[H, \mathbf{L}] = -[H, \mathbf{S}] = -i\boldsymbol{\alpha} \wedge \mathbf{p}. \quad (2.9)$$

Par contre d'après (2.9) on déduit que  $[H, \mathbf{J}] = 0$  où  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  est le moment cinétique total.

Dans la théorie de Dirac on définit l'opérateur  $K = -\beta(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{L} + 1)$ , appelé d'ailleurs opérateur de Dirac et contribuant à une écriture plus claire de la partie angulaire des fonctions de Dirac.

Par ailleurs la parité dans la théorie de Dirac est définie par l'opérateur  $P = \beta I$ , où  $I$  est l'opérateur d'inversion.  $P$  commute avec le moment cinétique total  $\mathbf{J}$  et l'opérateur de Dirac  $K$ .

Tenant compte des relations de commutation ci-dessus, la fonction d'onde que nous recherchons est donc fonction propre commune des éléments de l'ECOC formé par les opérateurs  $\{H_D, \mathbf{J}^2, J_z, K, P\}$ . Nous pouvons l'écrire comme suit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_L(\mathbf{r}) \\ \Psi_S(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P(r)\mathcal{Y}_{l_L}^{jm_j}(\theta, \varphi) \\ iQ(r)\mathcal{Y}_{l_S}^{jm_j}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Les fonctions angulaires  $Y_l^{jm_j}(\theta, \varphi)$  sont les bi-spineurs harmoniques sphériques :

$$\mathcal{Y}_l^{jm_j}(\theta, \varphi) = \sum_{m_l m_s} \langle l \frac{1}{2} m_l m_s | j m_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}}(m_s) \quad (2.11)$$

On notera que l'application de l'opérateur parité  $P$  montre que  $\Psi_L(\mathbf{r})$  et  $\Psi_S(\mathbf{r})$  ont des parités  $(-1)^l$  qui sont opposées. Nous déduisons alors que dans (2.10)  $l_L$  et  $l_S$  sont telles que  $l_L = l_S \pm 1$ . Ce qui permet de réécrire :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P(r) \mathcal{Y}_l^{jm_j}(\theta, \varphi) \\ iQ(r) \mathcal{Y}_{l'}^{jm_j}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

avec  $l' = l \pm 1$ . Plus précisément, tenant compte du fait que pour une valeur de  $j$  fixe,  $l$  prend deux valeurs possibles  $l = j \pm \frac{1}{2}$ , alors :

$$l' = \begin{cases} l + 1 & \text{pour } l = j + \frac{1}{2} \\ l - 1 & \text{pour } l = j - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.13)$$

On utilise souvent les valeurs propres  $\kappa$  de l'opérateur  $K$  pour caractériser les fonctions  $Y_l^{jm_j}(\theta, \varphi)$ . On montre que ces dernières sont reliées à  $j$  et  $l$  par les relations suivantes :

$$\kappa = \pm \left( j + \frac{1}{2} \right) \quad \text{pour } l = j \pm \frac{1}{2} \quad (2.14)$$

Le nombre  $\kappa$  peut donc remplacer à la fois  $j$  et  $l$  dans la description de la fonction d'onde que l'on réécrit comme suit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P(r) \mathcal{Y}_{\kappa m}(\theta, \varphi) \\ iQ(r) \mathcal{Y}_{-\kappa m}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

### 2.1.3 Équations radiales

Nous obtenons les équations différentielles que vérifient les fonctions radiales  $P(r)$  et  $Q(r)$  en commençant par exprimer l'opérateur  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$  afin de trouver son action sur les fonctions  $\Psi_L$  et  $\Psi_S$  (voir les équations 2.8). Pour cela, en partant du double produit vectoriel  $\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{p})$  nous pouvons mettre  $\mathbf{p}$  sous la forme :

$$\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar}{r^2} (\mathbf{r} \wedge \mathbf{l}) \quad (2.16)$$

où  $\mathbf{l}$  est le moment cinétique orbital de l'électron exprimé en unités  $\hbar$ . En utilisant ensuite l'identité  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{A} \wedge \mathbf{B})$ , appliquée à  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{l}$ , nous déduisons l'expression de l'opérateur  $c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$  :

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar c\sigma_r \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{K' + 1}{r} \right) \quad (2.17)$$

où dans cette formule l'opérateur  $K'$  est défini par  $K' = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} - 1$  et  $\sigma_r = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r}$ . Enfin, utilisant le résultat de l'action de l'opérateur  $\sigma_r$  sur les spineurs harmoniques sphériques [48] :

$$\sigma_r \mathcal{Y}_{\kappa m}(\theta, \varphi) = -\mathcal{Y}_{-\kappa m}(\theta, \varphi) \quad (2.18)$$

nous obtenons les équations différentielles radiales recherchées :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P(r) - \frac{1}{\hbar c} \left( E + mc^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) Q(r) &= 0 \\ \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) Q(r) + \frac{1}{\hbar c} \left( -E + mc^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) P(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

La résolution de ces équations conduit aux fonctions radiales  $P(r)$  et  $Q(r)$ , qui dépendent des nombres quantiques  $n$  et  $\kappa$  et pour lesquelles la condition d'orthonormalisation s'écrit :

$$\int_0^\infty (P_{n\kappa}(r)P_{n'\kappa}(r) + Q_{n\kappa}(r)Q_{n'\kappa}(r)) dr = \delta_{nn'}, \quad (2.20)$$

ainsi qu'aux énergies des états liés  $E_{n\kappa}$  tel que :

$$E_{n\kappa} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n-|\kappa| + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n-j-\frac{1}{2} + \sqrt{(j+\frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2})^2}}}, \quad (2.21)$$

avec  $|\kappa| = j + \frac{1}{2}$ .

Les énergies de la théorie de Dirac mettent en évidence la structure fine observée expérimentalement sur les niveaux  $n$  de la théorie de Schrödinger. Cependant la formule (2.21) conduit à une dégénérescence des énergies pour les états de même  $n$  et  $\kappa$  ou  $J$  comme par exemple  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$ . Mais l'expérience et l'électrodynamique quantique ont montré qu'en réalité cette dégénérescence n'existe pas. Dans

l'atome d'hydrogène l'écart entre les deux niveaux  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$ , de l'ordre de 1057 MHz, est appelé Lamb shift du nom du physicien qui l'a mesuré expérimentalement, pour la première fois, en 1947. Selon l'électrodynamique quantique les contributions principales au Lamb shift sont la self-énergie et la polarisation du vide[49, 50, 51].

### 2.1.4 Limite non relativiste - Approximation de Pauli

Dans les atomes hydrogénoïdes légers les énergies cinétiques et les énergies potentielles sont faibles devant l'énergie au repos. En d'autres termes les effets relativistes sont faibles. Pour de tels systèmes la théorie de Dirac se simplifie considérablement. En effet lorsque  $c \rightarrow \infty$ , la théorie de Dirac devrait tendre vers la théorie non relativiste de Schrödinger. La petite composante  $\Psi_S$  devient négligeable devant la grande composante  $\Psi_L$ . Nous aboutissons à une équation où  $\Psi_L$  devient la fonction d'onde non relativiste de l'équation de Schrödinger. Il en résulte un hamiltonien que nous appellerons hamiltonien de Pauli et que l'on note  $H_P$ , avec :

$$H_P = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Les trois derniers termes représentent respectivement la correction relativiste à l'énergie cinétique, l'interaction spin-orbite et l'opérateur de Darwin. Le calcul des corrections en énergie des trois termes par la théorie des perturbations conduit à l'énergie totale  $E_{nj}$  :

$$E_{nj} = E_n \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad \text{où} \quad E_n = -\frac{1}{2} m\alpha^2 c^2 \frac{Z^2}{n^2}. \quad (2.23)$$

Nous retrouvons cette énergie en faisant un développement limité en puissance de  $\alpha$  jusqu'à l'ordre un de  $E_{n\kappa}$  puis en retranchant  $mc^2$ .

## 2.2 Cas des atomes polyélectroniques

### 2.2.1 Hamiltonien relativiste

#### Hamiltonien de Dirac-Coulomb

L'hamiltonien le plus simple décrivant un atome à plusieurs électrons dans le cadre d'une théorie purement relativiste devrait contenir pour chaque électron l'hamil-

tonien de Dirac (2.7) des systèmes hydrogénoïdes et l'interaction électrostatique coulombienne entre l'ensemble des paires d'électrons. Un tel hamiltonien est appelé hamiltonien de Dirac-Coulomb et est noté  $H_{\text{DC}}$ . Il s'écrit en unités atomiques :

$$H_{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \left( c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + (\beta_i - 1)c^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j} V_{ij} \quad (2.24)$$

où  $V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$  est l'interaction électrostatique instantanée entre deux électrons.

### Opérateur de Breit - Hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit

En réalité nous savons qu'un traitement rigoureux de l'interaction entre deux charges électriques devrait se faire dans le cadre de l'électrodynamique quantique (QED). En traitant le champ électromagnétique quantifié à l'ordre le plus bas dans la théorie des perturbations, l'interaction entre une paire d'électrons décrite par l'échange d'un seul photon transverse conduit à l'opérateur de Breit dans sa forme générale [52, 4] :

$$H_{\text{Breit}} = - \sum_{i<j}^N \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \frac{\cos(\omega_{ij}r_{ij}/c)}{r_{ij}} + (\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \nabla_i) (\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \nabla_j) \frac{\cos(\omega_{ij}r_{ij}/c) - 1}{\omega_{ij}^2 r_{ij}/c^2} \right] \quad (2.25)$$

où  $\omega_{ij}$  est l'énergie du photon virtuel échangé entre les deux électrons.

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde nous obtenons l'expression originale de l'opérateur de Breit qui décrit la correction relativiste à l'interaction coulombienne entre une paire d'électrons  $i$  et  $j$  [52, 4] :

$$H_{\text{B}_{ij}} = - \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.26)$$

Le premier terme, appelé terme de Gaunt [53], exprime l'interaction magnétique entre la paire d'électrons, alors que le deuxième terme entre crochets est le terme de retard qui tient compte de la vitesse finie de la lumière sur les interactions coulombienne et magnétique. Pour les  $N$  électrons de l'atome, l'opérateur de Breit s'écrit :

$$H_{\text{B}} = - \sum_{i<j}^N \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.27)$$

Ajoutant l'opérateur de Breit à l'hamiltonien de Dirac-Coulomb nous obtenons l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit que l'on notera  $H_{\text{DCB}}$  :

$$H_{\text{DCB}} = H_{\text{DC}} + H_{\text{B}} \quad (2.28)$$

L'électrodynamique quantique introduit, en plus de l'interaction de Breit, d'autres effets QED dont deux sont implémentés dans GRASP. Il s'agit d'une première correction  $H_{SE}$ , due à l'interaction de l'électron avec le champ associé au photon virtuel émis et réabsorbé par l'électron lui-même, appelée self-énergie [54]. La deuxième correction est la polarisation du vide ( $H_{VP}$ ). Elle est due à la création d'une paire virtuelle électron-positron par l'échange d'un photon virtuel entre l'électron et le noyau [54].

L'hamiltonien d'un atome polyélectronique que nous obtenons dans le cadre d'une théorie de l'électrodynamique quantique s'écrit alors :

$$H = H_{DCB} + H_{SE} + H_{VP} \quad (2.29)$$

### 2.2.2 Équations de Dirac-Hartree-Fock

Comme l'approche HF, la théorie Dirac-Hartree-Fock (DHF) est basée sur le modèle des électrons indépendants où l'on remplace dans l'hamiltonien  $H_{DC}$  le potentiel d'interaction entre une paire d'électrons par un potentiel central. Le résultat de cette approximation est une fonction d'onde monoélectronique qui a la forme d'un spineur de Dirac (2.15), alors que la fonction d'onde polyélectronique est un déterminant de Slater dont les éléments sont les spineurs de Dirac. En tenant compte des symétries de l'hamiltonien, mises en évidence par l'ECOC polyélectronique  $H, \mathbf{J}^2, J_z, \beta I$ , où  $H$  est l'hamiltonien de l'approximation du champ central,  $\mathbf{J}$  est le moment cinétique électronique total et  $\beta I$  l'opérateur d'inversion dans sa version relativiste, la fonction d'onde que l'on obtient est une CSF qui s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Nous noterons dans la suite cette CSF par  $\Phi(\gamma\pi J)$  où  $\pi$  est la parité\*.

Comme dans les CSF non relativistes, les inconnues dans les CSF relativistes sont les fonctions radiales  $P_{n\kappa}(r)$  et  $Q_{n\kappa}(r)$ . Pour obtenir l'équivalent des équations Hartree-Fock qui portent le nom d'équations Dirac-Hartree-Fock on applique le principe variationnel à la fonctionnelle  $\mathcal{F}(P, Q; \gamma J)$  incluant, en plus de la fonctionnelle énergie  $E(\gamma J)$ , les contraintes d'orthonormalisation des fonctions radiales :

---

\*. Dans la suite le nombre quantique  $\pi$  associée à la parité sera inclus dans  $\gamma$ . D'ailleurs nous supposons que  $\gamma$  contient tout autre nombre quantique ou information permettant de préciser sans ambiguïté l'état atomique

$$\mathcal{F}(P, Q; \gamma J) = E(\gamma J) + \sum_{ab} \lambda_{ab} \mathcal{N}_{ab}. \quad (2.30)$$

où

$$\mathcal{N}_{ab} = \int_0^\infty (P_a P_b + Q_a Q_b) dr = \delta_{ab} \text{ avec } a = (n_a, \kappa_a) \text{ et } b = (n_b, \kappa_b), \quad (2.31)$$

exprime la condition d'orthonormalisation des fonctions radiales. L'égalité  $\kappa_a = \kappa_b$  est imposée en raison de l'orthonormalisation des bi-spineurs harmoniques sphériques.

L'expression de l'énergie totale  $E$  s'obtient en développant l'élément de matrice diagonal de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb  $H_{\text{DC}}$  :

$$E = \langle \gamma J | H_{\text{DC}} | \gamma J \rangle$$

Elle s'écrit comme une somme d'intégrales radiales relativistes de Slater, monoélectroniques et biélectroniques :

$$E = \langle \gamma J | H_{\text{DC}} | \gamma J \rangle = \sum_a q_a I(a) + \sum_{abk} [f_{abk} F^k(ab) + g_{abk} G^k(ab)] \quad (2.32)$$

Les intégrales monoélectroniques  $I(a)$  sont les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique de Dirac (2.7). Leur expression générale (élément de matrice non diagonal  $I(a, b)$ ) est :

$$I(a, b) = \delta_{\kappa_a \kappa_b} \int_0^\infty \left\{ c Q_a(r) \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right) P_b(r) - c P_a(r) \left( \frac{d}{dr} - \frac{\kappa_a}{r} \right) Q_b(r) - \frac{Z}{r} \left( P_a(r) P_b(r) + Q_a(r) Q_b(r) \right) - 2c^2 Q_a(r) Q_b(r) \right\} dr \quad (2.33)$$

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

sont les intégrales particulières des intégrales généralisées relativistes de Slater  $R^k(ab, cd)$ . Ces dernières sont les éléments de matrice de l'opérateur à deux corps  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui, dans sa forme tensorielle s'écrit [55] :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathbf{C}^k(i) \cdot \mathbf{C}^k(j) \quad (2.34)$$

où  $r_< = \min(r_i, r_j)$ ,  $r_> = \max(r_i, r_j)$ .

Développés dans la base des spineurs de Dirac, nous obtenons :

$$R^k(ab, cd) = \int \frac{1}{r} Y^k(ac, r) [P_b(r)P_d(r) + Q_b(r)Q_d(r)] dr \quad (2.35)$$

avec

$$Y^k(ac, r) = r \int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} [P_a(r)P_c(r) + Q_a(r)Q_c(r)] dr \quad (2.36)$$

La stationnarité de la fonctionnelle (2.30) imposée par les variations  $\delta P_a(r)$  et  $\delta Q_a(r)$  des fonctions radiales conduit aux équations DHF [2] :

$$q_a \begin{pmatrix} V(a; r) & -c \left[ \frac{d}{dr} - \frac{\kappa_a}{r} \right] \\ c \left[ \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right] & V(a; r) - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_a(r) \\ Q_a(r) \end{pmatrix} = \sum_b \epsilon_{ab} \delta_{\kappa_a \kappa_b} \begin{pmatrix} P_a(r) \\ Q_a(r) \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

où  $V(a; r) = -\frac{Z}{r} + Y(a; r) + X(a; r)$ .  $Y(a; r)$  et  $X(a; r)$  sont les potentiels direct et d'échange.

Il s'agit d'un ensemble d'équations qui dépend de toutes les fonctions radiales ( $P_a(r), Q_a(r)$ ) caractérisant les états monoélectroniques. Leur résolution suit la même procédure que celle des équations Hartree-Fock. Pour les fonctions d'essais de la première itération, il est possible de choisir des fonctions hydrogénoïdes ou des fonctions calculées à partir du modèle de Thomas-Fermi.

### 2.2.3 La méthode multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock

Afin de tenir compte des effets de corrélation, la fonction d'onde, appelée fonction d'onde atomique (ASF), s'exprime comme une combinaison linéaire de CSF de type  $\Phi(\gamma\pi J)$  :

$$\Psi(\gamma\pi JM_J) = \sum_{i=1}^{\text{NCSF}} c_i \Phi(\gamma_i\pi JM_J) \quad (2.38)$$

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

Les conditions de normalisation de l'ASF et de l'orthonormalisation des CSF imposent la relation suivante pour les coefficients de mélange :

$$\sum_{i=1}^{\text{NCSF}} c_i^2 = 1 \quad (2.39)$$

Dans (2.38) les inconnues sont les coefficients de mélange  $c_i$  et les fonctions radiales  $P_a(r)$  et  $Q_a(r)$ . La méthode MCDHF telle qu'elle est implémentée dans les versions du code GRASP s'appuie sur des équations qui dérivent de la stationnarité de l'énergie calculée avec l'hamiltonien de Dirac-Coulomb. On déduit que l'énergie de l'état ciblé est :

$$E_\gamma = \sum_{i=1}^{\text{NCSF}} \sum_{j=1}^{\text{NCSF}} c_i c_j \langle \Phi(\gamma_i \pi J M_J) | H_{\text{DC}} | \Phi(\gamma_j \pi J M_J) \rangle \quad (2.40)$$

La différence entre MCDHF et DHF réside dans la présence des coefficients de mélange dans (2.38) qui conduisent, après l'application du principe variationnel, à l'équation :

$$(\mathbf{H}_{\text{DC}} - \mathbf{E}\mathbf{I}) \mathbf{C} = 0 \quad (2.41)$$

ainsi qu'à des équations intégral-différentielles similaires à celles obtenues pour les équations DHF, mais avec des formes de potentiels direct et d'échange qui sont différentes.

Dans l'équation (2.41)  $\mathbf{H}_{\text{DC}}$  est une matrice de dimension  $\text{NCSF} \times \text{NCSF}$ , formée par les éléments de matrice de  $H_{\text{DC}}$  exprimés dans la base  $\{\Phi(\gamma_i \pi J M_J)\}$ .  $\mathbf{E}$  est une matrice diagonale formée par les énergies associées aux différentes CSF du développement de l'ASF.  $\mathbf{C}$  est un vecteur colonne contenant les NCSF coefficients  $c_i$  alors que  $\mathbf{I}$  est la matrice identité de dimension  $\text{NCSF} \times \text{NCSF}$ .

L'approche que nous avons utilisée dans le processus d'optimisation des orbitales est celle que l'on appelle "layer-by-layer" (couche par couche). Elle consiste à optimiser les orbitales de la couche  $n$ , quand on passe de l'espace actif  $[(n-1)l]$  à l'espace actif  $[nl]$ , en figeant toutes les orbitales appartenant aux couches  $n-1$ . Par ailleurs, comme dans la méthode MCHF, il existe dans la version du code GRASP la possibilité d'une procédure d'optimisation simultanée, appelée "Extended Optimal Level" (EOL), qui permet d'optimiser simultanément un ensemble d'orbitales communes à un ensemble d'ASF et d'obtenir ainsi l'ensemble du spectre formé par les niveaux  $J$ . Dans ce cas la fonctionnelle sur laquelle on applique le principe variationnel est une combinaison linéaire des fonctionnelles des états ciblés par la procédure d'optimisation :

$$\mathcal{F} = \sum_{r=1}^{\text{NCSF}} \sum_{s=1}^{\text{NCSF}} d_{rs} H_{\text{DC}_{rs}} + \mathcal{L} \quad (2.42)$$

où  $\mathcal{L}$  contient les paramètres de Lagrange qui imposent les contraintes d'orthonormalisation aux fonctions radiales et

$$d_{rs} = \left( \sum_{i=1}^{\text{NCSF}} (2J_i + 1) c_{ri} c_{si} \right) / \left( \sum_{i=1}^{\text{NCSF}} (2J_i + 1) \right) \quad (2.43)$$

### 2.2.4 Interaction de configurations relativiste RCI et RCI-P

Dans les méthodes d'interactions de configurations, non relativiste ou relativiste, on se limite à résoudre, respectivement, les équations séculaires (1.23) et (2.41) pour un ensemble d'orbitales figées ne rentrant pas dans la procédure des variations. Par conséquent ces approches consistent à calculer seulement les coefficients de mélange  $c_i$  dans (1.20) pour le cas non relativiste et (2.38) pour la cas relativiste. Dans le cas relativiste (RCI), les coefficients  $c_i$  sont obtenus en diagonalisant l'hamiltonien  $H_{\text{DCB}} = H_{\text{DC}} + H_{\text{B}}$ , avec la possibilité d'inclure les effets QED comme la self-énergie et la polarisation du vide. Le calcul des éléments de matrice est effectué avec des fonctions radiales issues de calculs MCDHF réalisés préalablement.

Nous avons utilisé dans notre travail une deuxième méthode d'interaction de configurations relativiste (RCI-P) où cette fois-ci la base des fonctions relativistes formées par les spineurs de Dirac est obtenue en utilisant l'approximation de Pauli. Cette dernière est la limite non relativiste de la théorie de Dirac. Elle conduit à une relation entre la petite composante et la grande composante [56, 4, 3] :

$$Q_{n\kappa}(r) \simeq \frac{\alpha}{2} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa}(r) \quad (2.44)$$

mais où

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

### 2.2.5 L'approximation de Breit-Pauli

#### Hamiltonien de Breit-Pauli

L'étude de la limite non relativiste de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit à l'aide de la transformation de Foldy-Wouthuysen [57] conduit à l'hamiltonien de Breit-Pauli ( $H_{\text{BP}}$ ). Ce dernier se met sous la forme suivante :

$$H_{\text{BP}} = H_{\text{NR}} + H_{\text{NFS}} + H_{\text{FS}} \quad (2.45)$$

où  $H_{NR}$  est l'hamiltonien non relativiste donné par (1.2).

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 :

$$H_{NFS} = H_{MC} + H_{D1} + H_{D2} + H_{OO} + H_{SSC} \quad (2.46)$$

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

$$H_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^4, \quad (2.47)$$

et les termes  $H_{D1}$  et  $H_{D2}$ , opérateurs de Darwin respectivement à un corps et deux corps,

$$H_{D1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_i} \right), \quad (2.48)$$

$$H_{D2} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i<j} \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.49)$$

représentent la correction relativiste à l'énergie potentielle.

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

$$H_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i)\mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right\} \quad (2.50)$$

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

$$H_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.51)$$

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 :

$$H_{FS} = H_{SO} + H_{SOO} + H_{SS} . \quad (2.52)$$

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

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.53)$$

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

$$H_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j). \quad (2.54)$$

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

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (2.55)$$

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.

### Fonction d'onde Breit-Pauli

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

$$\Psi(\gamma\pi J) = \sum_{i=1}^{NCSF} c_i \psi(\gamma_i \pi L_i S_i J) \quad (2.56)$$

Comme dans les calculs d'interaction de configurations, seuls les coefficients de mélange  $c_i$  sont déterminés en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien Breit-Pauli. Les fonctions radiales utilisées proviennent de calculs MCHF.

# Chapitre 3

## Structures hyperfines des niveaux

Lorsqu'on observe avec une bonne résolution la structure fine d'un niveau, nous mettons souvent en évidence une présence d'une autre structure au sein des niveaux  $J$ , appelée structure hyperfine. La première étude sur la structure hyperfine des niveaux fut publiée par Pauli en 1924 [58] qui l'explique par une interaction du champ magnétique créé par les électrons avec le moment magnétique nucléaire. Cette interaction explique les spectres hyperfins qui présentent une certaine régularité qui correspond en réalité à la règle de l'intervalle de Landé. Mais en 1935 Schüller et Schmidt [59] ont observé des écarts à cette règle sur les spectres hyperfins des isotopes  $^{151}\text{Eu}$  et  $^{153}\text{Eu}$ . Ils furent conduits à postuler l'existence d'une interaction entre le gradient du champ électrique créé au niveau du noyau par les électrons et le moment quadripolaire nucléaire, pour améliorer la description des structures hyperfines observées.

La connaissance des structures hyperfines des niveaux atomiques avec une grande précision s'est avérée cruciale dans le domaine de l'astrophysique où l'identification des éléments atomiques repose sur les spectres observés [60, 61]. Malheureusement, il arrive que l'expérience soit incapable d'obtenir des spectres hyperfins complètement résolus ou d'accéder à des portions de spectres hyperfins afin d'extraire les paramètres caractérisant de telles structures. Dans ces cas, le recours à des modèles théoriques devient nécessaire pour aider à interpréter les spectres stellaires observés. On se propose dans ce chapitre de donner les éléments théoriques qui permettent de comprendre l'interaction hyperfine.

Nous finirons ce chapitre par l'introduction de la notion de facteur de Landé caracté-

risant un état donné. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, c'est une propriété qui peut s'avérer utile dans l'identification d'une portion de spectre lorsque les états correspondants interagissent fortement entre eux.

### 3.1 Opérateur hyperfin non relativiste

La structure hyperfine observée dans les spectres atomiques est due à des interactions électriques et magnétiques entre les moments nucléaires et le champ électromagnétique créé par les électrons. L'hamiltonien associé à cette interaction, appelé hamiltonien hyperfin, s'écrit comme un développement multipolaire d'ordre  $k$  :

$$H_{\text{hfs}} = \sum_{k \geq 1} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{M}^{(k)} \quad (3.1)$$

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  $|\gamma J M_J\rangle$  et nucléaires  $|\nu I M_I\rangle$ .  $I$  et  $J$  sont les nombres quantiques associés, respectivement, aux moments cinétiques électronique  $\mathbf{J}$  et nucléaire  $\mathbf{I}$ .

Le premier terme  $\mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)}$  correspondant à  $k = 1$  représente l'interaction magnétique entre le moment dipolaire magnétique nucléaire et les électrons.  $\mathbf{T}^{(1)}$  est l'opérateur tensoriel caractérisant le champ magnétique produit par les électrons, alors que  $\mathbf{M}^{(1)}$  est l'opérateur tensoriel associé au moment magnétique nucléaire. Le terme  $\mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)}$  correspondant à  $k = 2$  représente l'interaction électrique entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient du champ électrique créé au niveau du noyau par les électrons. Les autres termes d'ordres supérieurs sont très petits et sont souvent négligés [62].

L'isotope 19 de l'atome de fluor ( $^{19}\text{F}$ ), unique isotope stable du fluor, qui a fait l'objet de notre travail, a un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  et un moment magnétique nucléaire  $\mu_I = 2.628868\mu_N$  [63] mais un moment quadripolaire nul ( $Q = 0$ ). Par conséquent, les niveaux hyperfins ont pour seule origine l'interaction hyperfine dipolaire magnétique, représentée dans l'hamiltonien hyperfin par le terme d'ordre un, soit :

$$H_{\text{hfs}}^{\text{dm}} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} \quad (3.2)$$

## Expression de l'opérateur hyperfin dipolaire magnétique

L'interaction hyperfine dipolaire magnétique est une interaction magnétique entre le noyau et les électrons. Lorsque des interactions magnétiques impliquent le spin électronique, l'équation de Dirac représente la meilleure façon d'obtenir les termes qui les représentent dans l'hamiltonien total. Cette rigueur, que ne possède pas les méthodes classiques, s'explique par la présence naturelle du spin dans l'équation de Dirac. Cependant, il existe des approches classiques qui obtiennent les mêmes expressions que la théorie de Dirac. On peut citer par exemple la méthode qui consiste à calculer le champ magnétique produit par les électrons à l'intérieur du noyau, puis à évaluer l'énergie d'interaction entre ce champ magnétique et le moment magnétique nucléaire. Comme le champ magnétique produit par les électrons a trois origines différentes, nous obtenons trois contributions dans l'opérateur  $H_{\text{hfs}}^{\text{dm}}$  [64, 65, 66] :

1. L'interaction du moment dipolaire nucléaire avec le champ magnétique produit par le mouvement orbital des électrons.
2. L'interaction du moment dipolaire nucléaire avec le champ magnétique produit, au niveau du noyau, par le spin des électrons.
3. L'interaction des électrons  $s$ , qui possèdent une probabilité de présence non nulle à l'intérieur du noyau, avec le moment magnétique nucléaire.

En se basant sur la théorie de Dirac, on part de l'équation de Dirac stationnaire (voir formule 2.5) :

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 - e\phi(\mathbf{r}, t)] \Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.3)$$

qui se scinde en deux équations lorsqu'on utilise (2.3) :

$$\begin{aligned} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_S(\mathbf{r}) + (mc^2 - e\phi) \Psi_L(\mathbf{r}) &= E\Psi_L(\mathbf{r}) \\ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_L(\mathbf{r}) - (mc^2 + e\phi) \Psi_S(\mathbf{r}) &= E\Psi_S(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

qui deviennent, après avoir effectué le changement d'échelle suivant  $E \rightarrow E + mc^2$  sur l'énergie :

$$\begin{aligned} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_S(\mathbf{r}) - e\phi\Psi_L(\mathbf{r}) &= E\Psi_L(\mathbf{r}) \\ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_L(\mathbf{r}) - (2mc^2 + e\phi) \Psi_S(\mathbf{r}) &= E\Psi_S(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Nous rappelons que  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  où  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  et  $\phi(\mathbf{r})$  sont les potentiels vecteur et scalaire qui caractérisent le champ électromagnétique nucléaire avec lequel interagit l'électron.

A la limite non relativiste  $E$  et  $e\phi$  sont faibles devant l'énergie au repos  $mc^2$  de l'électron. Il est facile de déduire que la petite composante  $\Psi_S(\mathbf{r})$  et la grande composante  $\Psi_L(\mathbf{r})$  sont dans un rapport de l'ordre de  $\frac{v}{c}$ , où  $v$  est la vitesse de l'électron. En d'autres termes  $\Psi_S(\mathbf{r})$  devient négligeable devant  $\Psi_L(\mathbf{r})$ . En éliminant  $\Psi_S(\mathbf{r})$  de la 2<sup>ème</sup> équation de (3.5) :

$$\Psi_S(\mathbf{r}) = \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}}{2mc^2 + E + e\phi} \Psi_L(\mathbf{r}) = \frac{1}{2mc} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_L(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

$$\text{avec } \mathcal{K}(\mathbf{r}) = \frac{2mc^2}{2mc^2 + E + e\phi},$$

nous obtenons une équation pour  $\Psi_L(\mathbf{r})$  :

$$\left[ E + e\phi - \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \right] \Psi_L(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.7)$$

qui se met sous la forme :

$$H \Psi_L(\mathbf{r}) = E \Psi_L(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

avec

$$H = \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} - e\phi$$

L'équation (3.8) présente des similitudes avec l'équation de Pauli, appelée aussi équation de Schrödinger-Pauli, dans le sens où la grande composante est identique au spineur à deux composantes de Pauli. Par contre l'hamiltonien de Pauli  $H_p$  dont l'expression est donnée par :

$$H_p = \frac{1}{2m} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}]^2 - e\phi,$$

est contenu dans l'hamiltonien  $H$ . En effet, à la limite non relativiste si on néglige  $E$  et  $e\phi$  devant  $mc^2$ , nous avons  $\mathcal{K}(\mathbf{r}) \approx 1$  et  $H \approx H_p$ . Parmi les termes complémentaires apparaissant dans  $H$ , nous retrouvons les termes de l'interaction hyperfine dipolaire magnétique. Pour cela remplaçons  $\boldsymbol{\pi}$  par son expression dans  $H$ , nous obtenons [67] :

$$H = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

avec

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - e\phi \\ \mathcal{H}_1 &= \frac{e}{2m} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] \\ \mathcal{H}_2 &= \frac{e^2}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \mathcal{K}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}\end{aligned}$$

Le terme  $\mathcal{H}_0$  contient l'énergie potentielle de l'électron ainsi que son énergie cinétique avec la correction relativiste et l'interaction spin-orbite. L'interaction hyperfine est représentée par le terme  $\mathcal{H}_1$ .

Comme  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  et  $\mathcal{K}(\mathbf{r}) = \mathcal{K}(r)$ , nous avons la relation suivante :

$$\mathbf{p}\mathcal{K}(r) = \mathcal{K}(r)\mathbf{p} - i\hbar \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\mathcal{K}}{dr} \quad (3.9)$$

Utilisant l'identité remarquable :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \quad (3.10)$$

où  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  sont des opérateurs vectoriels qui commutent avec  $\boldsymbol{\sigma}$ , il est aisé de voir que  $\mathcal{H}_1$  se transforme comme suit :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 &= \frac{e}{2m} \left\{ \mathcal{K}(r) [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \wedge \mathbf{A} + \mathbf{A} \wedge \mathbf{p})] \right. \\ &\quad \left. + \frac{d\mathcal{K}}{dr} \left[ -\frac{i\hbar}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} + \frac{\hbar}{r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r} \wedge \mathbf{A} \right] \right\} \quad (3.11)\end{aligned}$$

Pour un noyau de charge  $Ze$  et de moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_I$  nous avons :

$$\phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{et} \quad \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_I \wedge \mathbf{r}}{r^3} \quad (3.12)$$

Par ailleurs le moment magnétique nucléaire est relié au moment cinétique nucléaire par la relation :

$$\boldsymbol{\mu}_I = \mu_N g_I \mathbf{I} \quad (3.13)$$

où  $\mu_N$  et  $g_I$  sont, respectivement, le magnéton nucléaire et le facteur nucléaire.

En substituant  $\mathbf{A}$  par son expression ci-dessus et moyennant de laborieuses transformations nous arrivons à l'expression finale de  $\mathcal{H}_1$  :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{hfs}^{orb} + \mathcal{H}_{hfs}^{sd} + \mathcal{H}_{hfs}^c \quad (3.14)$$

où

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B \mu_N g g_I \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}}{r^3}, \quad (3.15)$$

est le terme orbital.

$$\mathcal{H}_{hfs}^{sd} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_s g_I \mu_B \mu_N \left[ \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^5} - \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \right], \quad (3.16)$$

est le terme spin-dipolaire, et

$$\mathcal{H}_{hfs}^c = \frac{2\mu_0}{3} \mu_B \mu_N g_s g_I \delta(\mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}) \quad (3.17)$$

est le terme de contact.

Dans ces expressions nous avons introduit le facteur orbital de l'électron  $g_l = 2$  et le facteur de spin électronique  $g_s = 2.00232$ .

Les codes avec lesquels nous avons développé nos calculs utilisent l'algèbre de Fano-Racah pour les calculs des éléments de matrice des opérateurs. Il est donc préférable de convertir les expressions ci-dessus dans leurs formes tensorielles. Appliqué à un atome polyélectronique nous obtenons l'expression finale de l'opérateur hyperfin dipolaire magnétique non relativiste en unités atomiques, que nous écrirons désormais  $\mathcal{H}_{hfs}^{dm}$  [68, 69] :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{dm} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} = \frac{\alpha^2 m_e}{4 M_p} g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \left[ \frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r_i^3} \left[ \mathbf{C}_i^{(2)} \otimes \mathbf{s}_i^{(1)} \right]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \quad (3.18)$$

avec

$$\mathbf{M}^{(1)} = \mu_N \sum_i^N \nabla \left( r_i \mathbf{C}^{(1)}(i) \right) \left( g_l \mathbf{l}^{(1)}(i) + g_s \mathbf{s}^{(1)}(i) \right),$$

et

$$\mathbf{T}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ 2\mathbf{l}^{(1)}(i) r_i^{-3} - g_s \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)}(i) \times \mathbf{s}^{(1)}(i)]^{(1)} r_i^{-3} + g_s \frac{8}{3} \pi \delta(\mathbf{r}_i) \mathbf{s}^{(1)}(i) \right\} \quad (3.19)$$

Dans  $\mathbf{T}^{(1)}$  on retrouve les trois contributions orbitale, spin-dipolaire et de contact :

$$\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_{orb}^{(1)} + \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} + \mathbf{T}_c^{(1)} \quad (3.20)$$

avec

$$\mathbf{T}_{\text{orb}}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N 2\mathbf{l}^{(1)}(i) r_i^{-3} \quad (3.21)$$

$$\mathbf{T}_{\text{s-d}}^{(1)} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N g_s \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)}(i) \times \mathbf{s}^{(1)}(i)]^{(1)} r_i^{-3} \quad (3.22)$$

$$\mathbf{T}_{\text{c}}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N g_s \frac{8}{3} \pi \delta(\mathbf{r}_i) \mathbf{s}^{(1)}(i) \quad (3.23)$$

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

## 3.2 Opérateur hyperfin relativiste

L'interaction hyperfine d'un électron relativiste avec les potentiels scalaire et vectoriel générés par les moments nucléaires est donnée dans l'équation (3.3) par [70, 56, 71] :

$$h_{hfs}(\mathbf{r}) = e\phi(\mathbf{r}) - ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

On rappelle que le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  et le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_I$  sont reliés par la relation :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_I \wedge \mathbf{r}}{r^3} \quad (3.25)$$

Il est commode d'exprimer l'interaction  $-ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$  dans une base sphérique. Pour cela, nous utilisons les relations :

$$\boldsymbol{\alpha} \cdot [\boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{r}] = [\mathbf{r} \wedge \boldsymbol{\alpha}] \cdot \boldsymbol{\mu} = \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} [\mathbf{r} \wedge \boldsymbol{\alpha}]_{\lambda} \mu_{-\lambda} \quad (3.26)$$

Pour un vecteur arbitraire  $\mathbf{v}$ , on peut montrer :

$$[\mathbf{r} \wedge \mathbf{v}]_{\lambda} = -i\sqrt{2}r \mathbf{C}_{1\lambda}^{(0)}(\hat{r}) \cdot \mathbf{v} \quad (3.27)$$

où  $\mathbf{C}_{1\lambda}^{(0)}(\hat{r})$  est une harmonique sphérique renormalisée définie par :

$$\mathbf{C}_{kq}^{(0)}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \mathbf{Y}_{kq}^{(0)}(\hat{r}) \quad (3.28)$$

En utilisant cette relation, nous pouvons écrire l'interaction hyperfine magnétique comme suit :

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} \frac{i\sqrt{2} [\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{C}_{1\lambda}^{(0)}(\hat{r})]}{cr^2} \mu_{-\lambda} \quad (3.29)$$

La quantité  $[\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{C}_{1\lambda}^{(0)}(\hat{r})]$  est un opérateur tensoriel irréductible de rang 1 agissant dans l'espace des coordonnées électroniques et du spin. En mécanique quantique,  $\mu_{\lambda}$  est un opérateur tensoriel irréductible de rang 1 agissant dans l'espace des coordonnées nucléaires et du spin. Le moment magnétique nucléaire  $\mu$  est la valeur moyenne de la composante  $M_0^1$  de l'opérateur moment nucléaire dans l'état nucléaire  $|\nu II\rangle$  :

$$\mu = \langle \nu II | M_0^{(1)} | \nu II \rangle \quad (3.30)$$

Le moment magnétique nucléaire  $\mu$  est mesuré en unités de magnéton nucléaire  $\mu_N$  comme dans le cas non relativiste.

L'hamiltonien d'interaction hyperfine pour un électron relativiste avec les moments nucléaire dipolaire magnétique est ainsi exprimé en termes d'opérateurs tensoriels (forme générale pour tous les rangs  $k$ ). Il prend la forme :

$$h_{hfs}(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} \frac{i\sqrt{2} [\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{C}_{1\lambda}^{(0)}(\hat{r})]}{cr^2} \mu_{-\lambda} \right\} = \sum_{k\lambda} (-1)^{\lambda} t_{\lambda}^k(\hat{r}) T_{-\lambda}^k \quad (3.31)$$

où  $t_q^k(\mathbf{r})$  est un opérateur tensoriel irréductible de rang  $k$  qui agit sur les coordonnées et le spin des électrons, et  $T_q^k$  est un opérateur tensoriel irréductible de rang  $k$  qui agit sur les coordonnées et le spin nucléaires. Ici,  $k = 1$  pour l'interaction magnétique dipolaire.

Pour un atome polyélectronique l'opérateur hyperfin est la somme des opérateurs hyperfins monoélectroniques :

$$H_{hfs} = \sum_{i=1}^N h_{hfs}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} T_{\lambda}^k T_{-\lambda}^k \quad \text{avec} \quad T_{\lambda}^k = \sum_{i=1}^N t_{\lambda}^k(\mathbf{r}_i) \quad (3.32)$$

### 3.3 Constantes hyperfines A

Lorsqu'on ajoute les contributions des termes de  $\mathcal{H}_{hfs}$  à l'hamiltonien électronique, l'hamiltonien total ne commute plus avec le moment cinétique électronique total  $\mathbf{J}$  et le moment nucléaire  $\mathbf{I}$ . C'est l'ensemble des opérateurs  $\mathbf{I}^2$ ,  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{F}^2$ ,  $F_z$  et

l'opérateur d'inversion qui définissent la base de fonctions dans laquelle l'hamiltonien total est représenté, où  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$  est le moment cinétique total. Une fonction d'onde décrivant un niveau hyperfin peut s'écrire comme :

$$|\gamma \nu J I F M_F \pi\rangle = \sum_i c_i |\gamma_{J_i} \nu J_i I F M_F \pi\rangle \quad (3.33)$$

L'interaction hyperfine étant très faible, la correction en énergie qui lui est associée peut être calculée, dans une bonne approximation, par la théorie des perturbations. Les éléments de matrice de l'opérateur hyperfin, dipolaire magnétique sont définis par :

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu J I F M_F | \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma \nu J' I F M_F \rangle \quad (3.34)$$

L'algèbre tensorielle [72] permet de transformer ces éléments de matrice comme suit :

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(1)} | \gamma J' \rangle \langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle \quad (3.35)$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice, on peut voir que les éléments de matrice réduits de  $\mathbf{M}^{(1)}$  s'expriment en fonction de  $\mu_I$  comme suit :

$$\langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle = \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \quad (3.36)$$

La présence du symbole 6- $j$  dans l'expression de  $E_{M1}(JIF, J'IF)$  impose des règles de sélection sur  $J$  et  $J'$  qui sont, en supposant  $J' \leq J$  :

$$J' = J, J - 1 \text{ pour } E_{M1}$$

En explicitant les 6- $j$ , on exprime habituellement les énergies des niveaux hyperfins en termes des constantes d'interaction hyperfine  $A$  diagonales et non diagonales en  $J$ . Pour les constantes dipolaires magnétiques, nous avons :

$$A_J = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(1)} | \gamma J \rangle \quad (3.37)$$

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

Comme  $\mathbf{T}^{(1)}$  est la somme de trois termes (orbital, spin-dipolaire et de contact), les constantes hyperfines  $A_J$  et  $A_{J,J-1}$  sont également la somme de trois termes que nous noterons  $A_J^{orb}$ ,  $A_J^{sd}$ ,  $A_J^c$  pour la constante diagonale et  $A_{J,J-1}^{orb}$ ,  $A_{J,J-1}^{sd}$ ,  $A_{J,J-1}^c$  pour la constante non-diagonale.

En fonction des constantes hyperfines  $A$ , les éléments matriciels (3.35) deviennent :

$$E_{M1}(J, J) = \frac{1}{2}A_J C \tag{3.38}$$

$$E_{M1}(J, J-1) = -\frac{1}{2}A_{J,J-1} \sqrt{(s+1)(s-2I)(s-2F)(s-2J+1)}.$$

avec  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$  et  $s = I + J + F$ .

Les éléments de matrice des éléments de matrice réduits des trois contributions, orbital, spin-dipolaire et de contact de  $\mathbf{T}^{(1)}$  sont explicités dans l'annexe A.

## 3.4 Facteur de Landé

Le facteur de Landé  $g$  est une propriété atomique qui caractérise la structure de niveaux résultant de l'application d'un champ magnétique externe sur les atomes, connue sous le nom d'effet Zeeman [73]. Ce dernier est dû à une interaction entre le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  de l'atome et le champ magnétique externe  $\mathbf{B}$ . Cette interaction s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \tag{3.39}$$

Le facteur de Landé  $g$ , comme nous le verrons ci-dessous, est une caractéristique de cette structure Zeeman.

### 3.4.1 Facteur de Landé en couplage intermédiaire

Dans l'approximation de Breit-Pauli (couplage intermédiaire), il y a deux contributions au moment magnétique ; la première est liée au moment cinétique orbital total  $\mathbf{L}$  alors que la deuxième a pour origine le moment cinétique total de spin  $\mathbf{S}$  :

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \tag{3.40}$$

où  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  est le magnéton de Bohr et  $g_s = 2.00232$  est le facteur  $g$  du spin corrigé par les effets d'électrodynamiques quantiques (QED).

L'effet Zeeman est observé avec des champs magnétiques faibles de sorte que la structure Zeeman obtenue est petite devant la structure fine des niveaux. Dans ce cas  $\mathcal{H}_m$  peut être traité par la théorie des perturbations au premier ordre en prenant comme fonctions d'onde d'ordre zero les fonctions propres de l'hamiltonien de Breit-Pauli. En choisissant la direction du champ externe dans la direction de l'axe  $Oz$ , l'opérateur  $\mathcal{H}_m$  devient :

$$\mathcal{H}_m = \mu_B B (L_z + g_s S_z) \quad (3.41)$$

La correction  $\Delta E(\gamma J M_J)$  sur l'énergie des niveaux est alors :

$$\begin{aligned} \Delta E(\gamma J M_J) &= \langle \gamma J M_J | \mathcal{H}_m | \gamma J M_J \rangle \\ &= \mu_B B \langle \gamma J M_J | L_z + g_s S_z | \gamma J M_J \rangle \end{aligned} \quad (3.42)$$

Tenant compte de la forme des fonctions d'onde Breit-Pauli (2.56) nous obtenons :

$$\Delta E(\gamma J M_J) = \mu_B B \sum_{i,k} c_i c_k \langle \phi(\gamma_i L_i S_i M_J) | L_z + g_s S_z | \phi(\gamma_k L_k S_k M_J) \rangle \quad (3.43)$$

Le calcul des éléments de matrice dans l'expression ci-dessus s'effectue aisément à l'aide du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle \phi(\gamma L S M_J) | L_z + g_s S_z | \phi(\gamma' L' S' M_J) \rangle = \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} g_J(LS) M_J \quad (3.44)$$

où :

$$g_J(LS) = 1 + (g_s - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.45)$$

est le facteur de Landé  $g_J(LS)$  en l'absence du mélange de termes (couplage  $LS$  pur).

En effectuant la sommation sur l'ensemble des éléments de matrice, la correction sur l'énergie devient :

$$\Delta E(\gamma L S M_J) = g_J(LS) \mu_B B M_J \quad (3.46)$$

où

$$g_J(LS) = \sum_i c_i^2 g_J(L_i S_i) \quad (3.47)$$

est le facteur de Landé en couplage intermédiaire.

### 3.4.2 Facteur de Landé en couplage $jj$

En théorie purement relativiste l'interaction d'un électron avec un champ magnétique représenté par son potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  est contenu dans le terme  $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}$  dans l'équation de Dirac (2.5). L'opérateur  $\mathcal{H}_M$  relativiste s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_m = \sum_{j=1}^N \alpha_j \left( \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_j \right) \quad (3.48)$$

que l'on peut mettre sous la forme d'un produit scalaire [74] :

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2} \mathbf{N} \cdot \mathbf{B} \quad (3.49)$$

où :

$$N_q^{(1)} = - \sum_{j=1}^N i \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r_j \alpha_j \cdot Y_{1q}^{(0)}(\hat{r}_j) \quad (3.50)$$

est un opérateur de même forme tensorielle que l'opérateur hyperfin dipolaire magnétique relativiste (2.5).

Tenant compte de (3.39),  $\mathcal{H}_m$  prend également la forme :

$$\mathcal{H}_m = g_J(jj) \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (3.51)$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart pour le produit scalaire  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}$  nous déduisons le facteur de Landé en couplage  $jj$  :

$$g_J(jj) = \frac{1}{2\mu_B} \frac{\langle \gamma_J J || N^{(1)} || \gamma_J J \rangle}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \quad (3.52)$$

Si l'on inclut les effets d'électrodynamique quantique dans la théorie de Dirac l'opérateur  $\mathcal{H}_m$  est corrigé de la quantité [75, 76] :

$$\Delta \mathcal{H}_m = \frac{g_s - 2}{2} \mu_B \beta \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (3.53)$$

où  $\beta$  et  $\boldsymbol{\Sigma}$  sont les matrices de Dirac définies dans le chapitre 2. En introduisant l'opérateur  $\Delta \mathbf{N}$  défini par :

$$\Delta N_q^{(1)} = \sum_{j=1}^N \beta_j \boldsymbol{\Sigma}_{qj}, \quad (3.54)$$

on obtient la correction QED sur le facteur de Landé :

$$\Delta g_J(jj) = \frac{g_s - 2}{2} \frac{\langle \gamma_J J || \Delta N^{(1)} || \gamma_J J \rangle}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \quad (3.55)$$

# Chapitre 4

## Résultats et Discussions

Nous pensons qu'il est important de rappeler la motivation principale de ce travail avant de donner les résultats que nous avons obtenus et les analyses que nous en avons déduites. L'histoire de ce projet de recherche a débuté lorsque dans des travaux antérieurs sur l'étude théorique de structures hyperfines dans les atomes d'azote [23] et de fluor [26, 12] à l'aide des méthodes multiconfigurationnelle Hartree-Fock et Breit-Pauli (MCHF+ BP) et multiconfigurationnelle Dirac-Hartree-Fock (MCDHF), il a été constaté que dans certains cas les effets de la relativité sur l'interaction hyperfine sont importants. Dans ces travaux, les effets de corrélation étant importants, la taille des espaces de configurations était énorme, d'où la difficulté d'extraire les détails sur l'origine de ces effets relativistes.

En 2018, Huo et al [27] ont observé un spectre d'absorption à haute résolution du fluor neutre  $^{19}\text{F}$  autour de 800 nm en utilisant la spectroscopie d'absorption par modulation de concentration avec un laser Ti :Saphire accordable. Quinze constantes hyperfines des états de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  ont été mesurées pour la première fois. Ces travaux nous offrent une une bonne opportunité d'étudier théoriquement ces structures dans un contexte non relativiste et relativiste en espérant observer les mêmes effets et en expliquer l'origine.

Nous avons organisé ce chapitre selon le plan suivant :

1. Dans la première partie nous expliquons la stratégie de construction des espaces de configurations, qui conduit aux développement des fonctions d'onde atomiques non relativistes et relativistes, une étape importante dans l'exploration des effets de corrélation et relativistes.

2. Dans la deuxième partie nous reportons les énergies des niveaux  $J$  ainsi que les structures fines des termes  $LS$ , calculées avec les méthodes MCHF+BP et MCDHF+RCI, que nous comparons à la base de données du NIST, afin de juger la qualité de nos fonctions d'onde. Les facteurs de Landé des niveaux  $J$  sont également donnés car ils peuvent permettre d'identifier des niveaux quand leurs énergies sont très proches.
3. La troisième section est consacrée aux résultats de nos calculs des constantes hyperfines des 17 états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$ , que nous avons obtenus à l'aide des quatre méthodes présentées dans les chapitres 1 et 2.
4. Enfin, dans la dernière partie nous discutons les résultats obtenus et présentons notamment nos analyses basées sur le calcul des éléments de matrice des deux opérateurs hyperfins orbital et spin-dipolaire. Comme nous l'expliquerons dans la suite, les effets de l'opérateur hyperfin de contact sont nuls ou négligeables.

## 4.1 Construction des espaces de configurations

Dans les méthodes multiconfigurationnelles la fonction d'onde est un développement de CSF dont le nombre est théoriquement infini. Dans nos calculs, ce nombre est évidemment fini. L'ensemble des CSF constitue l'espace des configurations. Le choix des CSF est important car il détermine la nature des effets de corrélation que l'on inclut. Nous avons utilisé la méthode de l'espace actif [77, 78] pour générer les développements des fonctions d'onde des états étudiés. Dans cette méthode, l'espace des configurations est obtenu en excitant les électrons à partir d'orbitales spectroscopiques (qui constituent la configuration de référence) vers d'autres orbitales spectroscopiques ou de corrélation. Si les excitations s'effectuent à partir :

1. d'orbitales de valence, la corrélation est dite corrélation valence-valence
2. d'orbitales du cœur et de valence, elle est dite cœur-valence
3. d'orbitales du cœur elle est dite cœur-cœur

Les excitations d'un seul électron (simples excitations que l'on notera S) ou de deux électrons (doubles excitations que l'on notera D) à partir de la configuration de référence permettent en général de capturer la quasi majorité des effets de cor-

relation. En effet dans une étude par la théorie des perturbations de l'hamiltonien (1.2), la correction à l'ordre un de la fonction d'onde s'écrit :

$$|\psi_1\rangle = \sum_i \frac{|\gamma_i LS \rangle \langle \gamma_i LS| V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_{\gamma_i LS}} \quad (4.1)$$

où  $\psi_0$  est la fonction d'onde à l'ordre zéro, issue de la configuration de référence et qui correspondrait à la fonction Hartree-Fock, alors que  $V = \frac{1}{r_{ij}}$  représente la perturbation.

La formule (4.1) nous permet de préciser la structure de  $\psi_1$ , c'est à dire les CSF de type  $(\gamma_i LS)$  qui peuvent interagir avec  $\psi_0$  à travers l'opérateur de perturbation  $V$ . En premier lieu les CSF interagissant entre elles doivent avoir la même parité (car  $V$  est un opérateur scalaire) et la même symétrie  $LS$ . En outre, l'opérateur  $V$  étant un opérateur à deux corps, les configurations qui interagissent entre elles sont de deux types : celles qui diffèrent par un électron (simple excitation) et celles qui diffèrent par deux électrons (double excitation). D'où l'importance des simples et doubles excitations mises en évidence par la théorie des perturbations à l'ordre un. À l'ordre deux de la théorie des perturbations, nous faisons apparaître les triples et quadruples excitations qui contribuent aux effets de corrélation d'ordre supérieur. Ces derniers sont introduits en général de deux façons différentes : soit en effectuant des triples et quadruples excitations à partir de la configuration de référence, soit en effectuant de simples et doubles excitations mais à partir de plusieurs configurations de référence, appelées une multiréférence et notée MR.

Cette procédure de construction des espaces de configurations par le biais des excitations des électrons s'applique également dans la construction des fonctions d'onde relativistes.

Comme nous l'avons noté auparavant (voir paragraphe 1.2.1), l'ensemble des orbitales  $n_i l_i$  qui interviennent dans la construction des CSF de l'espace de configurations est appelé espace actif et est noté AS. Nous le symboliserons par  $[nl]$  si on adopte une limitation à la valeur de  $l$ , sinon  $[n]$  si  $l = l_{\max} = n - 1$ . Ainsi par exemple l'AS [4] est constitué des orbitales  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f$  alors que [5f] contient les orbitales  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 5f$ , excluant l'inclusion de l'orbitale  $5g$ . Dans les approches purement relativistes (MCDHF, RCI ou RCI-P), chaque orbitale  $nl$  non relativiste devient deux orbitales relativistes  $nlj$  (pour  $l \neq 0$ ),

que l'on notera  $nl_+$  pour  $j = l + \frac{1}{2}$  et  $nl_-$  pour  $j = l - \frac{1}{2}$ . Ainsi l'espace actif [3] contient les orbitales relativistes :  $1s, 2s, 2p_-, 2p_+, 3s, 3p_-, 3p_+, 3d_-, 3d_+$ .

## 4.2 Stratégie d'optimisation simultanée

Dans notre étude, la stratégie d'optimisation simultanée des orbitales s'impose parce que les niveaux d'énergie issus de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  occupent une bande très étroite. En effet, selon la base de données Atomic Spectra du NIST [79], les 17 niveaux :

$$2p^4(^3P)3d \quad ^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2}, \quad ^2D_{5/2,3/2}, \quad ^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}, \quad ^2F_{7/2,5/2}, \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2}, \quad ^2P_{3/2,1/2},$$

résultant des six termes  $\{2p^4(^3P)3d \text{ LS}\}$ , se trouvent tous dans la fenêtre spectrale  $128064.10 - 128712,30 \text{ cm}^{-1}$  comme il est illustré dans la figure 4.1.

$2s^22p^4(^3P)3d$	$^4D$	$7/2$	128 064.10
		$5/2$	128 087.83
		$3/2$	128 122.72
		$1/2$	128 184.99
$2s^22p^4(^3P)3d$	$^2D$	$5/2$	128 140.48
		$3/2$	128 219.83
$2s^22p^4(^3P)3d$	$^4F$	$9/2$	128 219.13
		$7/2$	128 514.75
		$5/2$	128 525.35
		$3/2$	128 611.92
$2s^22p^4(^3P)3d$	$^2F$	$7/2$	128 220.36
		$5/2$	128 697.89
$2s^22p^4(^3P)3d$	$^4P$	$1/2$	128 338.72
		$3/2$	128 523.28
		$5/2$	128 606.09
$2s^22p^4(^3P)3d$	$^2P$	$1/2$	128 520.22
		$3/2$	128 712.30

FIGURE 4.1 – les énergies correspondantes aux six états issus de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  de l'atome de  $^{19}FI$  extraite de la base de données NIST .

De plus, ils se situent au-dessus des niveaux générés par les cinq termes :

$$2p^4(^3P)3s^4P, 2p^4(^3P)3s^2P, 2p^4(^1D)3s^2D, 2p^4(^3P)4s^4P, 2p^4(^3P)4s^2P$$

de même parité. Il est donc nécessaire d'inclure ces derniers dans la procédure variationnelle MCHF afin de satisfaire le théorème d'Hylleraas-Undheim-MacDonald (voir le chapitre 1). La base d'orbitales optimisées simultanément que nous obtenons ainsi est indispensable aux calculs Breit-Pauli. En effet, en raison des contraintes d'orthogonalité des orbitales imposées par le code ATSP, la même base de fonctions radiales doit être utilisée dans les calculs Breit-Pauli. On rappelle que dans ces derniers la fonction d'onde est un mélange de symétries différentes ayant toutes la même parité et la même valeur de  $J$ . Nous avons donc adopté un schéma d'optimisation simultanée pour les calculs MCHF, optimisant simultanément les  $6 + 5 = 11$  termes de parité paire. La base d'orbitales résultante a été ensuite utilisée pour déterminer les niveaux d'énergie dépendants de  $J$  dans le cadre de l'approximation BP.

Ce schéma d'optimisation simultanée utilisé dans le cadre d'un calcul Hartree-Fock, ciblant les 11 termes LS issus des configurations  $\{2p^43d, 2p^43s, 2p^44s\}$  aboutit à l'ensemble d'orbitales spectroscopiques orthonormées suivant :  $(1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s)$ . L'espace actif formé par les orbitales spectroscopiques sera noté [MR], alors que le calcul correspondant sera noté HF[MR]. Le calcul effectué avec le même espace actif dans le cadre de l'approximation de Pauli sera écrit BP[MR]. L'ensemble des 6 CSF issues de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  sera désigné par  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$ .

Les trois configurations  $\{2p^43d, 2p^43s, 2p^44s\}$  forment la multiréférence (MR) à partir de laquelle nous avons inclus les effets de corrélation en utilisant la méthode de l'espace actif expliquée dans le paragraphe précédent. Les espaces de configurations sont construits en effectuant des simples (S) et doubles (D) excitations à partir des trois configurations de la MR en augmentant progressivement les espaces actifs [AS] de [4] jusqu'à [9f]. Au delà de  $n = 5$  nous avons limité la valeur de  $l$  à 3 (orbitale  $nf$ ) étant donné la faible influence des orbitales  $g$  sur les constantes hyperfines. En effet, les écarts entre les résultats obtenus avec [nf] et [ng] ne dépassent guère 1 MHz pour toutes les constantes.

Nous adopterons les notations suivantes pour les différents calculs que nous avons effectués avec ces espaces de configurations : SD-MR-MCHF[AS] pour les calculs MCHF, SD-MR-BP[AS] pour les calculs BP, SD-MR-MCDHF[AS] pour les calculs

MCDHF, SD-MR-MCDHF+RCI lorsqu'on fait suivre les calculs MCDHF par des calculs RCI et SD-MR-RCI-P pour les calculs RCI dans l'approximation de Pauli. Dans la table 4.2, nous donnons le nombre d'orbitales non relativistes et relativistes associées à chaque espace actif  $[nl]$  ainsi que le nombre de CSF générés par les SD excitations à partir de la multiréférence  $\{2p^43d, 2p^43s, 2p^44s\}$ . Comme nous l'avons mentionné à la fin du paragraphe précédent le nombre d'orbitales obtenues en couplage  $jj$  est largement supérieur au cas non relativiste, ce qui explique que la taille des espaces de configurations dans les calculs MCDHF et RCI croît considérablement lorsque  $n$  augmente.

TABLE 4.1 – Nombre d'orbitales actives (Nw) non relativistes et relativistes en fonction de l'espace actif  $[nl]$  et le nombre de CSF (NCSF) correspondant dans les méthodes SD-MR-MCHF, SD-MR-BP et SD-MCDHF

AS	SD-MR-MCHF		SD-MR-BP		SD-MCDHF+RCI	
	Nw	NCSF	Nw	NCSF	Nw	NCSF
[MR]	6	18	6	20	8	44
[4]	10	29 567	10	53 143	16	138 955
[5 <i>f</i> ]	14	85 009	14	156 092	23	407 921
[6 <i>f</i> ]	18	169 287	18	313 663	30	819 427
[7 <i>f</i> ]	22	282 431	22	525 856	37	1 373 473
[8 <i>f</i> ]	26	424 441	26	792 671	44	2 070 059
[9 <i>f</i> ]	30	595 310	30	1 114 108	51	2 909 185

Dans la table 4.2 nous reportons les valeurs des structures fines des six symétries  $LS$  de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  en fonction de l'espace actif  $[nl]$ , ainsi que les valeurs expérimentales affichées sur le site du NIST [79] (dernière colonne). La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales permet d'estimer la qualité des fonctions d'onde en ce qui concerne le calcul des structures fines. Nous remarquons qu'il existe un bon accord entre les valeurs calculées à l'aide de l'espace actif  $[9f]$  avec les deux méthodes SD-MR-BP et SD-MCDHF+RCI et l'expérience. Par ailleurs nous pouvons noter que les valeurs des structures fines ne sont pas très sensibles à l'augmentation de la taille de l'espace actif. Dans la figure 4.2 nous donnons le diagramme des niveaux de structures fines conformément à nos calculs et l'expérience.

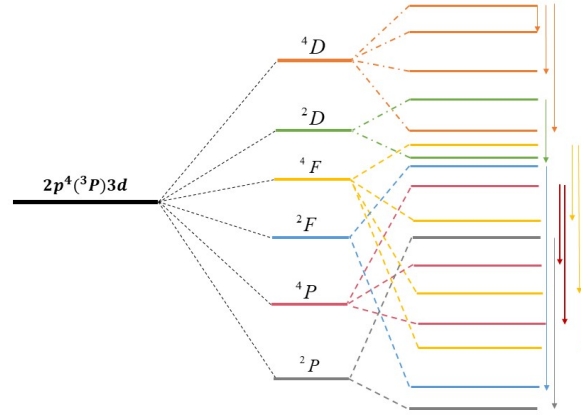


FIGURE 4.2 – Diagramme des niveaux de structures fines des six états issus de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  de l’atome de  $^{19}FI$ .

TABLE 4.2 – Structures fines théoriques  $\Delta E_{SD-MR-BP}$  et  $\Delta E_{MCDHF+RCI}$  des niveaux  $2p^4(^3P)3d\ 2^{S+1}L$  comparées avec les structures fines expérimentales  $\Delta E_{NIST}$  [79] en  $\text{cm}^{-1}$

$LS$	$J$	[4]		[5f]		[6f]		[7f]		[8f]		[9f]		$\Delta E_{NIST}$
		a†	b†	a†	b†	a†	b†	a†	b†	a†	b†	a†	b†	
$^4D$	7/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5/2	22.04	22.07	22.15	21.95	22.36	22.03	22.48	22.03	22.55	22.07	22.6	22.00	23.7
	3/2	55.47	55.16	55.70	54.86	56.11	55.11	56.28	55.09	56.37	55.2	56.4	55.16	58.6
	1/2	115.96	117.42	117.08	115.94	118.04	116.79	118.37	116.68	118.56	117.05	118.6	116.89	120.9
$^2D$	5/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3/2	75.23	76.83	76.37	76.22	77.33	76.95	77.83	76.93	78.09	77.3	78.1	77.24	79.4
$^4F$	9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	7/2	296.38	294.45	299.91	296.57	300.72	298.47	299.85	297.75	299.44	297.43	299.2	297.37	295.6
	5/2	307.49	304.17	310.70	306.39	311.28	308.27	310.18	307.52	309.60	307.15	309.3	306.98	306.2
	3/2	387.38	386.53	392.00	388.10	393.93	390.65	393.74	389.97	393.73	390.02	393.6	389.87	392.8
$^2F$	7/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5/2	468.85	469.62	475.58	472.03	478.60	474.84	478.84	474.18	479.16	473.67	478.9	474.65	477.5
$^4P$	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3/2	188.14	185.59	191.01	189.56	191.14	190.34	190.20	189.8	189.87	188.85	189.7	189.2	184.6
	5/2	267.06	267.62	271.17	271.60	271.81	273.35	271.05	272.5	271.14	272.24	271.4	271.6	267.4
$^2P$	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3/2	187.80	189.37	190.38	190.74	191.41	191.9	191.44	191.41	191.79	191.36	192.0	191.02	192.1

†a=SD-MR-BP et b=MCDHF+RCI

La table 4.3 montre les développements des fonctions d’onde Breit-Pauli pour les états  $2p^4(^3P)3d\ 2^{S+1}L_J$  que nous avons obtenus avec l’espace actif [9f] mais que

nous avons limités aux CSF issues de la configuration  $2p^4(^3P)3d$ . Dans la deuxième colonne nous donnons les énergies d'excitation des 17 niveaux  $J$  selon la base de données du NIST. Ces dernières montrent que les niveaux d'énergie sont très proches les uns des autres. Le plus grand écart en énergie, de l'ordre de  $385 \text{ cm}^{-1}$  est observé entre les niveaux  $^4F_{5/2}$  et  $^2D_{5/2}$  alors que  $52 \text{ cm}^{-1}$  est le plus faible écart que l'on observe entre  $^2D_{5/2}$  et  $^4D_{5/2}$ .

Ces faibles écarts se traduisent par de fortes interactions entre niveaux de même  $J$  appartenant à la configuration  $2p^4(^3P)3d$  comme le montrent les valeurs élevées des coefficients de mélange  $c_i$  dans la table. Nous remarquons, pour l'ensemble des états  $2p^4(^3P)3d \ ^{2S+1}L_J$  que :

$$\sum_i c_i^2 \approx 0.97 ,$$

ce qui illustre que les contributions des CSF dans les fonctions d'onde Breit-Pauli, autres que celles appartenant à la configuration  $2p^4(^3P)3d$ , sont au total de l'ordre de 3%, autrement dit faibles. Il faut rappeler que dans une base de CSF dans laquelle on exprime un état ciblé, le poids de ce dernier à lui seul est en général supérieur à 90%, ce qui est loin d'être le cas des états de la table 4.3. Si nous prenons l'exemple de  $^2P_{3/2}$  la table montre que les états  $^4F_{3/2}$ ,  $^2D_{3/2}$ ,  $^4D_{3/2}$  et  $^4P_{3/2}$  contribuent pour  $\sum c_i^2 - c_1^2 = 50.4\%$ . Un exemple intéressant est celui de l'état  $^2F_{5/2}$  qui perd même son caractère dominant au détriment de  $^4P_{5/2}$  avec lequel il interagit très fortement. On notera qu'une situation similaire a été signalée dans le cas de la configuration  $3p^54p$  de l'atome d'argon entre les états  $^1D_2$  et  $^3P_2$  d'une part, et les états  $^3D_1$  et  $^1P_1$  d'autre part [80, 81].

TABLE 4.3 – Énergies d'excitation expérimentales en  $\text{cm}^{-1}$  selon le NIST [79] et coefficients de mélange  $c_i$  des états  $2p^4(3P)3d^{2S+1}L_J$  extraits de l'espace SD-MR-BP[9f]

Terme	$J$	Energie	coefficients de mélange									
$^4D$	7/2	128 064.10	0.905 $^4D_{7/2}$	+	0.340 $^4F_{7/2}$	+	0.193 $^2F_{7/2}$					
	5/2	128 087.83	0.847 $^4D_{5/2}$	+	0.326 $^4F_{5/2}$	+	0.248 $^4P_{5/2}$	-	0.283 $^2D_{5/2}$	-	0.083 $^2F_{5/2}$	
	3/2	128 122.72	0.784 $^4D_{3/2}$	-	0.399 $^2D_{3/2}$	+	0.282 $^4P_{3/2}$	-	0.259 $^2P_{3/2}$	+	0.226 $^4F_{3/2}$	
	1/2	128 184.99	-0.831 $^4D_{1/2}$	+	0.407 $^2P_{1/2}$	-	0.338 $^4P_{1/2}$					
$^2D$	5/2	128 140.48	0.827 $^2D_{5/2}$	+	0.342 $^2F_{5/2}$	+	0.283 $^4P_{5/2}$	+	0.273 $^4D_{5/2}$	-	0.121 $^4F_{5/2}$	
	3/2	128 219.83	-0.717 $^2D_{3/2}$	-	0.345 $^2P_{3/2}$	-	0.464 $^4P_{3/2}$	-	0.338 $^4D_{3/2}$	+	0.090 $^4F_{3/2}$	
$^4F$	9/2	128 219.13	$^4F_{9/2}$									
	7/2	128 514.75	0.782 $^4F_{7/2}$	+	0.455 $^2F_{7/2}$	-	0.391 $^4D_{7/2}$					
	5/2	128 525.35	-0.679 $^4F_{5/2}$	+	0.567 $^2F_{5/2}$	-	0.387 $^2D_{5/2}$	+	0.198 $^4D_{5/2}$	-	0.034 $^4P_{5/2}$	
	3/2	128 611.92	0.821 $^4F_{3/2}$	+	0.514 $^2P_{3/2}$	-	0.183 $^4P_{3/2}$	-	0.020 $^2D_{3/2}$	-	0.012 $^4D_{3/2}$	
$^2F$	7/2	128 220.36	0.853 $^2F_{7/2}$	-	0.495 $^4F_{7/2}$	+	0.004 $^4D_{7/2}$					
	5/2	128 697.89	-0.442 $^2F_{5/2}$	-	0.671 $^4P_{5/2}$	-	0.362 $^4F_{5/2}$	+	0.372 $^4D_{5/2}$	+	0.237 $^2D_{5/2}$	
$^4P$	1/2	128 338.72	0.815 $^4P_{1/2}$	+	0.551 $^2P_{1/2}$	-	0.061 $^4D_{1/2}$					
	3/2	128 523.28	0.762 $^4P_{3/2}$	-	0.410 $^4D_{3/2}$	-	0.412 $^2D_{3/2}$	+	0.232 $^2P_{3/2}$	+	0.008 $^4F_{3/2}$	
	5/2	128 606.09	-0.614 $^4P_{5/2}$	+	0.575 $^2F_{5/2}$	+	0.509 $^4F_{5/2}$	+	0.051 $^4D_{5/2}$	+	0.030 $^2D_{5/2}$	
$^2P$	1/2	128 520.22	-0.708 $^2P_{1/2}$	-	0.525 $^4D_{1/2}$	+	0.440 $^4P_{1/2}$					
	3/2	128 712.30	-0.684 $^2P_{3/2}$	+	0.489 $^4F_{3/2}$	+	0.358 $^2D_{3/2}$	-	0.274 $^4D_{3/2}$	+	0.249 $^4P_{3/2}$	

La table 4.4 présente les valeurs des facteurs de Landé  $g_J(\text{LS})$  en couplage LS pur (voir formule 3.45),  $g_J(\text{LSJ})$  en couplage intermédiaire (voir formule 3.47) et  $g_J(jj)$  en couplage  $jj$  (voir formule 3.52). Nous avons fait appel aux facteurs de Landé pour distinguer les niveaux  $^4P_{5/2}$  et  $^2F_{5/2}$ . En couplage intermédiaire la table 4.3 montre que  $^2F_{5/2}$  perd son caractère dominant au détriment de  $^4P_{5/2}$ . En couplage  $jj$ , après calcul et passage au couplage intermédiaire, en utilisant les matrices de transformations  $jj\text{-LSJ}$ , nous avons soupçonné une interversion dans les énergies des états  $^4P_{5/2}$  et  $^2F_{5/2}$ . Ces derniers étant clairement identifiés en couplage intermédiaire, nous avons utilisé les valeurs de leurs facteurs de Landé pour procéder à leur identification dans nos calculs MCDHF, grâce à l'excellent accord que nous avons entre les deux approches, comme on le voit dans la table (quatrième et cinquième colonnes).

TABLE 4.4 – Facteurs de Landé  $g_J(\text{LS})$ ,  $g_J(\text{LSJ})$ ,  $g_J(\text{jj})$  des états  $2p^4(^3P)3d$ 

$LS$	$2J$	$g_J(\text{LS})$	$g_J(\text{LSJ})$	$g_J(\text{jj})$
$^4D$	7	1.429565	1.395859	1.395669
$^4D$	5	1.372290	1.331452	1.331010
$^4D$	3	1.200463	1.145497	1.145245
$^2D$	5	1.200463	1.202909	1.203008
$^4D$	1	-0.002319	0.425042	0.42432
$^4F$	9	1.334106	1.334082	1.334013
$^2D$	3	0.799536	1.116440	1.116078
$^2F$	7	1.143188	1.167205	1.167119
$^4P$	1	2.670532	2.033718	2.033991
$^4F$	7	1.238647	1.248284	1.248214
$^2P$	1	0.665893	0.875310	0.875748
$^4P$	3	1.735034	1.457775	1.458077
$^4F$	5	1.028637	1.012744	1.012661
$^4P$	5	1.601391	1.193753	1.193464
$^4F$	3	0.398608	0.698918	0.698445
$^2F$	5	1.601391	1.318685	1.318967
$^2P$	3	1.334106	1.049065	1.049535

### 4.3 Constantes hyperfines

Dans ce paragraphe nous donnons les résultats de nos calculs relatifs aux 17 constantes hyperfines des 17 niveaux d'énergie  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  obtenus avec les quatre approches SD-MR-MCHF, SD-MR-BP, SD-MR-MCDHF+RCI (MCDHF+RCI dans les tables) et SD-MR-RCI-P (RCI-P dans les tables). Les tables 4.5 et 4.6 contiennent les constantes hyperfines, respectivement, de  $2p^4(^3P)3d^2D$ ,  $^4D$ ,  $^2P$  et  $2p^4(^3P)3d^4P$ ,  $^2F$  et  $^4F$  calculées avec MCHF et MCHF+BP, alors que les tables 4.7 et 4.8 présentent les mêmes constantes hyperfines calculées avec MCDHF+RCI et RCI-P. Dans les quatre tables les constantes sont données en fonction de l'espace actif  $[nl]$ ,  $n$  variant de  $n = 4$  jusqu'à  $n = 9$ . On rappelle que l'espace actif  $[\text{MR}]$  est formé par les orbitales spectroscopiques ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s$ ) (voir paragraphe précédent), calculées dans le cadre de calculs HF.

Nous remarquons que les constantes hyperfines ne varient pas beaucoup suivant les colonnes des tables 4.5 et 4.6 dans les deux approches SD-MR-MCHF et SD-MR-BP. Par contre nous observons des sauts de valeurs importants quand on passe de l'approche MCHF à l'approche BP pour le même espace actif.

En ce qui concerne la quasi-constance des constantes hyperfines dans les calculs MCHF, nous concluons que les effets de corrélation globaux sont faibles et bien décrits. Pour souligner cet état de fait nous donnons dans la table les écarts re-

latifs (MR-MCHF[9f], HF[MR]) \* entre les constantes hyperfines calculées par les méthodes MR-MCHF[9f] et HF[MR]. Ces écarts relatifs sont inférieurs à 5% pour neuf constantes hyperfines et compris entre 6 et 14.5% pour les autres. L'absence des effets de corrélation sur les constantes hyperfines n'explique pas le désaccord total entre les valeurs des constantes hyperfines calculées par MR-MCHF[9f] et l'expérience, comme on peut le voir dans les tables 4.5 et 4.6, à l'exception  $^2D_{3/2}$ .

Lorsqu'on compare dans les tables 4.5 et 4.6 les lignes correspondant aux mêmes espaces actifs (par exemple [MR] ou [9f]) dans les deux approches SD-MR-MCHF et SD-MR-BP, il apparaît que l'approximation de Breit-Pauli introduit des effets considérables sur les constantes hyperfines. Ces effets sont visibles dans la table 4.9 où l'on donne les écarts relatifs (BP[MR], HF[MR]). Ces écarts atteignent les valeurs de 1872%, 898%, 614%, 300% et 316% pour, respectivement,  $A(^4P_{5/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4F_{3/2})$ ,  $A(^4F_{5/2})$ ,  $A(^4P_{1/2})$ . Enfin, les derniers écarts relatifs (MR-BP[9f], BP[MR]) que nous donnons dans la même table permettent de mesurer l'apport des CSF introduites au delà de l'espace actif [MR]. En d'autres termes ils permettent de connaître l'évolution des effets relativistes sur les constantes hyperfines en fonction de la taille des espaces de configurations. À l'exception des quatre constantes  $A(^4P_{1/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4P_{5/2})$  et  $A(^4F_{3/2})$  pour lesquelles les écarts relatifs sont importants ( respectivement, de l'ordre de 58%, 20%, 19% et 74%) nous pouvons conclure que les effets relativistes sont efficacement capturés en se limitant à l'espace  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$ .

Enfin nous pouvons voir également dans les tables 4.5 et 4.6, à l'opposé de l'approche SD-MR-MCHF, que les valeurs des constantes hyperfines obtenues avec BP[MR] ou SD-MR-BP[9f] sont presque toutes en accord avec l'expérience [27].

Ces effets inattendus de la relativité, introduite par le biais de l'approximation de Breit-Pauli, sur les constantes hyperfines méritent d'être vérifiés par d'autres approches. Dans les tables 4.7 et 4.8, nous présentons les résultats des calculs des mêmes constantes hyperfines à l'aide de SD-MR-MCDHF jusqu'à [9f], sauf que le calcul SD-MR-MCDHF[9f] est suivi d'un calcul RCI dans lequel nous avons inclus l'opérateur de Breit plus les deux effets QED, la self-énergie et la polarisation du vide. Les mêmes tables contiennent également les résultats des calculs SD-MR-RCI-P. On rappelle que la différence entre RCI et RCI-P se situe dans la façon d'obtenir

\*. Nous définissons l'écart relatif entre deux valeurs  $a$  et  $b$  par  $(a, b) = \left| \frac{a-b}{a} \right|$

les fonctions radiales  $P_{n\kappa}(r)$  et  $Q_{n\kappa}(r)$ . Dans RCI les fonctions radiales proviennent de calculs SD-MR-MCDHF alors que dans RCI-P elles sont obtenues en appliquant la limite non relativiste à l'hamiltonien de Dirac-Coulomb. Les deux approches diffèrent complètement l'une de l'autre et diffèrent radicalement de l'approximation de Breit-Pauli, puisque dans ce dernier cas l'opérateur hyperfin est non relativiste alors que dans les deux premiers cas il est relativiste.

Il est remarquable de noter l'excellent accord que nous obtenons entre les calculs RCI-P et Breit-Pauli. En ce qui concerne les calculs MR-MCDHF-RCI[9f], l'accord global est de l'ordre de 4.7%. Les écarts relatifs les plus importants sont observés pour les constantes  $A(^2P_{3/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4F_{3/2})$  et  $A(^4P_{5/2})$  qui sont, respectivement, de 6.8%, 9.4%, 19.7% et 33.3%. Les valeurs MCDHF-RCI et RCI-P pour  $A(^2P_{3/2})$  se trouvent dans l'intervalle d'incertitude de la valeur expérimentale. C'est presque aussi le cas pour  $A(^2F_{5/2})$  et  $A(^4F_{3/2})$ , alors que le cas de  $A(^4P_{5/2})$ , dont la valeur est faible, est plus problématique comme nous le verrons dans la suite.

Si on définit la valeur moyenne des deux constantes hyperfines obtenues à l'aide des deux approches MR-MCDHF-RCI[9f] et MR-BP[9f] par :

$$\text{RCI-BP}[9f] = \frac{\text{MR-BP}[9f] + \text{MR-MCDHF-RCI}[9f]}{2}$$

et l'écart relatif entre cette valeur moyenne et l'expérience par (RCI-BP[9f], Exp), nous voyons dans la table 4.9 que l'accord global moyenné sur les deux approches et l'expérience est de 3.5% si on exclut les deux constantes  $A(^4P_{1/2})$  et  $A(^4P_{3/2})$ . En incluant ces deux dernières nous obtenons un écart de l'ordre de 20%.

En conclusion de ce paragraphe nous pouvons affirmer que les effets relativistes sur les structures hyperfines des états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  de l'atome de fluor sont effectivement importants. Ces résultats qui semblent à priori surprenants s'expliquent en réalité par les effets de mélange très forts entre ces mêmes états. Nous saisissons l'opportunité que la quasi-majorité des effets relativistes sont efficacement capturés par l'espace  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  pour calculer, dans cet espace, les éléments de matrice des différentes contributions de l'opérateur hyperfin non relativiste afin d'en extraire une analyse permettant d'expliquer les effets observés. Les seules orbitales de type  $s$  ( $1s$  et  $2s$ ) que contient l'espace  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  sont complètes, nous concluons que l'interaction hyperfine de contact est nulle dans cet espace. Par contre dans les calculs HF[MR] l'interaction hyperfine de contact n'est pas rigoureusement nulle

puisque l'espace actif [MR] contient deux orbitales  $s$  ouvertes,  $3s$  et  $4s$ . Au delà de cet espace, l'introduction des effets de corrélation, impliquant l'apparition d'autres orbitales  $s$  ouvertes se traduit également par des éléments de matrice de l'opérateur hyperfin de contact non nuls. Dans la table 4.10 nous donnons les trois constantes  $A_J^{\text{orb}}$ ,  $A_J^{\text{sd}}$  et  $A_J^{\text{c}}$  ainsi que  $A_J = A_J^{\text{orb}} + A_J^{\text{sd}} + A_J^{\text{c}}$  calculées à l'aide de SD-MR-BP[9f]. Nous pouvons remarquer qu'à l'exception de 5 constantes hyperfines où la contribution de l'interaction de contact à la valeur totale est de l'ordre de 10%, pour toutes les autres elle ne dépasse pas 3%.

TABLE 4.5 – Constantes hyperfines en MHz des états  $2p^4(^3P)3d\ ^2D$ ,  $^4D$  et  $^2P$  calculées avec les méthodes SD-MR-MCHF SD-MR-BP

	$^2D$		$^4D$				$^2P$	
	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$
	HF[MR]							
[MR]	1734	373	3554	1422	778	169	-3346	-1435
	SD-MR-MCHF							
[4f]	1618	406	3330	1443	832	228	-3345	-1249
[5f]	1437	605	2876	1563	1027	441	-3708	-927
[6f]	1744	310	3643	1434	762	125	-3232	-1411
[7f]	1678	368	3479	1454	812	188	-3319	-1314
[8f]	1674	369	3471	1451	811	189	-3317	-1314
[9f]	1675	370	3472	1453	813	190	-3320	-1312
	BP							
[MR]	1574	1066	4860	2304	1474	865	-2354	-565
	SD-MR-BP							
[4f]	1579	1076	4614	2291	1494	886	-2271	-491
[5f]	1484	1209	4465	2523	1738	1081	-2134	-292
[6f]	1680	1033	4733	2210	1402	805	-2348	-558
[7f]	1649	1067	4658	2263	1462	854	-2317	-506
[8f]	1652	1066	4647	2260	1460	852	-2325	-503
[9f]	1654	1067	4646	2262	1461	852	-2327	-496
Exp	$1582 \pm 50$	$1046 \pm 50$	$4541 \pm 50$	$2290 \pm 50$	$1481 \pm 20$	$793 \pm 20$	$-2378 \pm 80$	$-498 \pm 80$

TABLE 4.6 – Constantes hyperfines en MHz des états  $2p^4(^3P)3d^4P$ ,  $^2F$  et  $^4F$  calculées avec les méthodes SD-MR-MCHF SD-MR-BP

	$^4P$			$^2F$		$^4F$			
	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{9/2}$
	HF[MR]								
[MR]	1574	- 724	-848	1285	1437	1515	1021	1015	1184
	SD-MR-MCHF								
[4f]	1823	- 565	-699	1156	1439	1295	962	1010	1207
[5f]	2667	- 206	-406	1017	1594	995	978	1135	1384
[6f]	1460	- 741	-841	1218	1390	1416	950	961	1146
[7f]	1694	- 634	-755	1178	1427	1334	956	994	1190
[8f]	1693	- 634	-755	1180	1427	1337	957	994	1189
[9f]	1699	- 632	-753	1178	1428	1333	956	995	1191
	BP								
[MR]	-730	-1029	-43	-161	1457	212	255	282	1176
	SD-MR-BP								
[4f]	-530	- 995	-30	-174	1494	149	267	280	1201
[5f]	-491	-910	-39	- 93	1716	48	383	353	1377
[6f]	-509	-1048	-41	-220	1420	146	201	230	1139
[7f]	-482	-1028	-34	-203	1477	130	244	258	1184
[8f]	-469	-1033	-32	-205	1477	129	250	262	1184
[9f]	-462	-1033	-36	-202	1480	122	252	263	1185
Exp.	$-226 \pm 50$	$-1035 \pm 50$	$-17 \pm 10$	$-190 \pm 10$		$110 \pm 10$	$304 \pm 50$	$276 \pm 10$	

TABLE 4.7 – Constantes hyperfines en MHz des états  $2p^4(^3P)3d^2D$ ,  $^4D$  et  $^2P$  calculées avec les méthodes MR-MCDHF+RCI MR-RCI-P

	$^2D$		$^4D$				$^2P$	
	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$
	MCDHF+RCI							
[4f]	1596	1069	4629	2262	1478	871	-2252	-419
[5f]	1492	1203	4413	2503	1724	1067	-2129	-256
[6f]	1694	1018	4705	2179	1377	783	-2360	-513
[7f]	1661	1058	4649	2249	1451	841	-2323	-467
[8f]	1669	1047	4633	2224	1429	828	-2335	-481
[9f]	1649	1066	4608	2257	1463	855	-2312	-463
	RCI-P							
[9f]	1652	1065	4640	2258	1458	850	-2326	-497
Exp [27]	$1582 \pm 50$	$1046 \pm 50$	$4541 \pm 50$	$2290 \pm 50$	$1481 \pm 20$	$793 \pm 20$	$-2378 \pm 80$	$-498 \pm 80$

TABLE 4.8 – Constantes hyperfines en MHz des états  $2p^4(^3P)3d^4P$ ,  $^2F$  et  $^4F$  calculées avec les méthodes MR-MCDHF+RCI et MR-RCI-P

	$^4P$			$^2F$		$^4F$			
	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{9/2}$
MCDHF+RCI									
[4f]	-469	-995	-48	-155	1496	91	286	284	1197
[5f]	-443	-912	-50	-80	1716	20	392	356	1373
[6f]	-474	-1056	-67	-197	1405	104	209	231	1126
[7f]	-460	-1033	-59	-179	1472	91	248	258	1179
[8f]	-450	-1042	-55	-184	1454	103	249	259	1165
[9f]	-445	-1026	-48	-183	1483	98	259	266	1188
RCI-P									
[9f]	-461	-1033	-34	-202	1478	124	252	263	1183
Exp[27]	$-226 \pm 50$	$-1035 \pm 50$	$-17 \pm 10$	$-190 \pm 10$		$110 \pm 10$	$304 \pm 50$	$276 \pm 10$	

TABLE 4.9 – Écarts relatifs (MR-MCHF[9f], HF), (BP[HF], HF), et (MR-BP[9f], BP[HF]) en pourcentage

$^2D$		$^4D$				$^2P$		$^4P$			$^2F$		$^4F$			
$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{9/2}$
$\frac{\text{MR-MCHF[9f]} - \text{HF[MR]}}{\text{MR-MCHF[9f]}}$																
3.5	0.8	2.4	2.1	4.3	11	0.8	9.3	7.3	14.5	12.6	9.0	0.6	13.6	6.7	2.0	0.5
$\frac{\text{BP[MR]} - \text{HF[MR]}}{\text{BP[MR]}}$																
10.1	65.0	26.8	38.2	47.2	80.4	42.1	153.9	315.6	29.6	1872	898.1	1.3	614	300.3	259.9	0.6
$\frac{\text{MR-BP[9f]} - \text{BP[MR]}}{\text{MR-BP[9f]}}$																
4.8	0.0	4.6	1.8	0.9	1.5	1.2	13.9	58.0	0.4	19.4	20.2	1.5	73.7	1.2	7.2	0.7
$\frac{\text{RCI-BP[9f]} - \text{Exp}}{\text{Exp}}$																
4.4	1.2	1.9	1.3	1.3	7.6	2.5	3.7	100.7	0.5	147.1	1.3		0.0	16.0	4.2	

TABLE 4.10 – Constantes hyperfines  $A_J^{\text{orb}}$ ,  $A_J^{\text{sd}}$  et  $A_J^{\text{c}}$  des états  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  calculées par MR-BP[9f]

$LS$	$2J$	$A^{\text{orb}}$	$A^{\text{sd}}$	$A^{\text{c}}$	$A^{\text{tot}}$
$^4D$	7	729	82	-14	851
	5	1197	253	51	1461
	3	1706	507	49	2262
	1	3184	1499	-37	4646
$^2D$	5	843	197	27	1067
	3	1118	563	-26	1654
$^4F$	9	951	198	36	1185
	7	799	-553	16	262
	5	990	-764	25	252
	3	1184	-1000	-16	122
$^2F$	7	1187	247	45	1480
	5	-400	180	18	-202
$^4P$	5	585	-622	-2	-36
	3	-1333	281	19	-1033
	1	-351	-115	4	-462
$^2P$	3	-916	382	39	-496
	1	-2024	467	31	-2327

#### 4.4 Éléments de matrice de l'opérateur dipolaire magnétique dans l'espace $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$

On se propose dans ce paragraphe d'exprimer les éléments de matrice des deux contributions hyperfines orbitale et spin-dipolaire dans l'espace  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  et d'en déduire les constantes  $A_J^{\text{orb}}$  et  $A_J^{\text{sd}}$ . Dans cet espace la fonction d'onde représentant un état de la configuration  $2p^4(^3P)3d$  s'écrit en couplage intermédiaire :

$$\Psi(\gamma^{2S+1}L_J) = \sum_i c_i \phi(\gamma L_i S_i J) \quad \text{où } \gamma = 2p^4(^3P)3d, \quad (4.2)$$

Les développements ci-dessus sont ceux que l'on voit dans la table 4.3 pour les six symétries de  $\gamma$ . L'interaction hyperfine de contact étant nulle, la constante totale est réduite à la somme des deux constantes hyperfines orbitale et spin-dipolaire :

$$A(^{2S+1}L_J) = A^{\text{orb}}(^{2S+1}L_J) + A^{\text{sd}}(^{2S+1}L_J), \quad (4.3)$$

où

$$A^{orb}(2^{S+1}L_J) = \sum_{ij} A_J^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) \quad \text{et} \quad A^{sd}(2^{S+1}L_J) = \sum_{ij} A_J^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) \quad (4.4)$$

Les sommes dans 4.4 contiennent des éléments diagonaux ( $i = j$ ) et non diagonaux  $i \neq j$  de la matrice d'interaction couplant les CSF de la base  $\{2p^4(3P)3d L_i S_i\}$ .

$A_J^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A_J^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  sont proportionnels, respectivement, aux éléments de matrice réduits  $\langle \gamma L_i S_i J \| \mathbf{T}_{orb}^{(1)} \| \gamma L_j S_j J \rangle$  et  $\langle \gamma L_i S_i J \| \mathbf{T}_{sd}^{(1)} \| \gamma L_j S_j J \rangle$  et au produit des coefficients  $c_i c_j$ . En appliquant les formules développées dans l'annexe A dans le cas de la configuration  $2p^4(3P)3d$ , nous avons :

$$A_J^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \frac{1}{2} c_i c_j G_\mu \frac{\mu_I}{I} M^{orb} \quad \text{et} \quad A_J^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \frac{1}{2} c_i c_j G_\mu \frac{\mu_I}{I} M^{sd}, \quad (4.5)$$

avec [70, 69]

$$M^{orb} = \delta_{S_i S_j} (-1)^{L_i + S_i + J + L_j + 1} 2 \sqrt{\frac{(2L_i + 1)(2L_j + 1)(2J + 1)}{J(J + 1)}} \begin{Bmatrix} L_i & S_i & J \\ J & 1 & L_j \end{Bmatrix} \\ \times \left[ \begin{Bmatrix} 1 & 2 & L_i \\ L_j & 1 & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{6} \langle 2p^4 \ ^3P \| \mathbf{U}^{(1)} \| 2p^4 \ ^3P \rangle \langle 2p | r^{-3} | 2p \rangle \right. \\ \left. + \begin{Bmatrix} 2 & 1 & L_i \\ L_j & 1 & 2 \end{Bmatrix} \sqrt{30} \langle 3d \ ^2D \| \mathbf{U}^{(1)} \| 3d \ ^2D \rangle \langle 3d | r^{-3} | 3d \rangle \right], \quad (4.6)$$

et

$$\begin{aligned}
M^{sd} &= (-1)^{S_j+L_j+1/2} \\
&\times \sqrt{\frac{(2S_i+1)(2S_j+1)(2L_i+1)(2L_j+1)(2J+1)}{J(J+1)}} g_s \sqrt{30} \begin{Bmatrix} L_i & S_i & J \\ L_j & S_j & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\
&\times \left[ -\sqrt{\frac{6}{5}} \begin{Bmatrix} 1 & 1/2 & S_i \\ S_j & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & L_i \\ L_j & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle 2p^4 \ ^3P \| \mathbf{V}^{(21)} \| 2p^4 \ ^3P \rangle \langle 2p | r^{-3} | 2p \rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{10}{7}} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & S_i \\ S_j & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & L_i \\ L_j & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle 3d \ ^2D \| \mathbf{V}^{(21)} \| 3d \ ^2D \rangle \langle 3d | r^{-3} | 3d \rangle \right].
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Dans ces formules le facteur numérique  $G_\mu = 95.41068$  permet d'obtenir les constantes hyperfines en MHz, lorsque  $M^{orb}$  et  $M^{sd}$  sont exprimés en unités atomiques ( $a_0^{-3}$ ) et  $\mu_I$  en magnétons nucléaires ( $\mu_N$ ).  $\mathbf{U}^{(1)}$  et  $\mathbf{V}^{(21)}$  sont respectivement les opérateurs tensoriels unité et double unité [82].

## 4.5 Discussions des résultats

Les valeurs de  $c_i c_j$ ,  $M^{orb}$ ,  $M^{sd}$  permettant de calculer  $A_J^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A_J^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  ainsi que leur somme à l'aide des formules (4.5) et (4.4) sont reportées dans les tables 4.11–4.26. Dans les mêmes tables nous donnons aussi les contributions totales de  $A_J^{orb}(^{2S+1}L_L)$ ,  $A_J^{sd}(^{2S+1}L_L)$  et la valeur de la constante totale  $A_J(^{2S+1}L_J)$ . Les valeurs des coefficients  $c_i$  et  $c_j$  que nous avons utilisées sont celles obtenues dans les calculs SD-MR-BP[9f].

Les deux lignes avant la dernière affichent les valeurs de  $A_J^{orb}$ ,  $A_J^{sd}$  et  $A_J$  correspondant respectivement, aux calculs HF[MR] et SD-MR-BP[9f], alors que la dernière ligne donne la valeur expérimentale. Dans la suite de ce paragraphe nous discutons en détail les tables relatives à la composante  $J = 1/2$  et nous nous arrêtons sur certains points concernant les autres composantes  $J$ . Nous indiquons que le cas

de la composante  ${}^4F_{9/2}$  ne sera pas discuté pour la simple raison que dans la base  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  l'état correspondant est un état pur.

### Discussion des résultats relatifs à la composante $J = 1/2$

Les trois termes  $LS$  comprenant une composante  $J = 1/2$  sont  ${}^4D, {}^4P$  et  ${}^2P$ . Les éléments de la matrice d'interaction sont  $({}^2P, {}^2P)$ ,  $({}^4D, {}^4D)$ ,  $({}^4P, {}^4P)$  pour les éléments diagonaux et  $({}^2P, {}^4D), ({}^2P, {}^4P), ({}^4D, {}^4P)$  pour les éléments non diagonaux. La table 4.11 présente les résultats pour  ${}^4D_{1/2}$ . Lorsqu'on compare les valeurs de  $A_{1/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  entre les différents éléments de matrice il apparaît que l'élément non diagonal  $({}^4D, {}^4P)$  possède une contribution à la constante orbitale totale  $A^{\text{orb}}({}^4D_{1/2})$  largement supérieure à l'élément de matrice diagonal principal  $({}^4D, {}^4D)$ . En effet nous avons  $A_{1/2}^{\text{orb}}({}^4D, {}^4D) = 1002$  MHz et  $A_{1/2}^{\text{orb}}({}^4D, {}^4P) = 2431$  MHz. La contribution totale des éléments de matrice autre que l'élément principal est  $-479 + 164 + 2431 = 2116$  MHz, soit environ 68% de  $A^{\text{orb}}({}^4D_{1/2}) = 3118$  MHz, en dépit d'un effet de compensation due à la valeur négative de  $A_{1/2}^{\text{orb}}({}^2P, {}^2P) = -479$  MHz. L'interaction hyperfine spin-dipolaire dans l'état  ${}^4D_{1/2}$  est un très bel exemple illustrant le rôle que peuvent jouer les effets de compensation entre différents éléments de matrice. En effet la valeur  $A_{1/2}^{\text{sd}}({}^4D, {}^4D) = 1401$  MHz, comparée à la valeur totale  $A^{\text{sd}}({}^4D_{1/2}) = 1400$  MHz, laisse penser que les effets des autres éléments de matrice sont quasiment nuls. Pourtant la table montre des contributions importantes des éléments de matrice non diagonaux  $({}^2P, {}^4D)$  et  $({}^4D, {}^4P)$  qui donnent  $A_{1/2}^{\text{sd}}({}^2P, {}^4D) = -416$  MHz et  $A_{1/2}^{\text{sd}}({}^4P, {}^4D) = 487$  MHz, mais dont les effets sont camouflés à cause de leurs valeurs proches et de signes opposés.

Nous remarquons que les contributions orbitale et spin-dipolaire pour toutes les éléments de matrice sont dans le même sens. En d'autres termes les deux interactions ne s'opposent pas entre elles en ce qui concerne l'état  ${}^4D_{1/2}$ .

La valeur  $A({}^4D_{1/2}) = 4518$  MHz, qui est la somme des deux contributions orbitale et spin-dipolaire, est obtenue avec l'espace de configurations restreint  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$ . Elle est en excellent accord avec l'expérience, mais aussi avec celle obtenue avec l'espace des configurations associé à l'espace actif [9f]. C'est cette situation qui nous a permis de développer nos calculs dans un espace de configurations limité afin de mettre en avant les effets de mélange.

On compare également la valeur de la constante totale à la valeur obtenue avec le

calcul HF[MR] où les effets de mélange sont absents. L'écart relatif est de 26.8% (voir table 4.9).

Toutes les remarques que nous venons de faire, nous les observons aussi dans les tables 4.12 et 4.13 pour les deux états  $^4P_{1/2}$  et  $^2P_{1/2}$ .

TABLE 4.11 – Constantes hyperfines  $A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4D_{1/2})$ ,  $A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$   $A^{sd}(^4D_{1/2})$ ,  $A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4D_{1/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2P, ^2P)$	0.1658	-11.5084	-479	-1.5389	-64	-543
$(^4P, ^4P)$	0.1138	5.7542	164	0.3838	11	175
$(^4D, ^4D)$	0.6919	5.7720	1002	8.0746	1401	2403
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times -0.1373$	00	00	0.2727	-19	-19
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times -0.3387$	00	00	2.4490	-416	-416
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.2806$	17.2734	2431	3.4580	487	2918
			$A^{orb}(^4D_{1/2})$		$A^{sd}(^4D_{1/2})$	$A(^4D_{1/2})$
			3118		1400	4518
[MR]			1481		2073	3554
MR-BP[9f]			3183		1499	4646
Exp [27]						$4541 \pm 50$

TABLE 4.12 – Constantes hyperfines de  $A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4P_{1/2})$ ,  $A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$   $A^{sd}(^4P_{1/2})$ ,  $A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4P_{1/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2P, ^2P)$	0.3036	-11.5084	-876	-1.5389	-117	-993
$(^4P, ^4P)$	0.6636	5.7542	958	0.3838	64	1022
$(^4D, ^4D)$	0.0037	5.7720	5	8.0746	7	12
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times 0.4488$	00	00	0.2727	61	61
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times -0.0336$	00	00	2.4490	-41	-41
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.0496$	17.2734	-430	3.4580	-86	-516
			$A^{orb}(^4P_{1/2})$		$A^{sd}(^4P_{1/2})$	$A(^4P_{1/2})$
			-343		-112	-455
[MR]			1474		99	1574
MR-BP[9f]			-351		-115	-462
Exp [27]						$-226 \pm 50$

TABLE 4.13 – Constantes hyperfines de  $A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2P_{1/2})$ ,  $A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2P_{1/2})$ ,  $A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2P_{1/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{1/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{1/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2P, ^2P)$	0.5020	-11.5084	-1449	-1.5389	-194	-1643
$(^4P, ^4P)$	0.1934	5.7542	279	0.3838	19	298
$(^4D, ^4D)$	0.2760	5.7720	400	8.0746	559	959
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times -0.3116$	00	00	0.2727	-43	-43
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times 0.3722$	00	00	2.4490	457	457
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.2311$	17.2734	-2003	3.4580	-401	-2404
			$A^{orb}(^2P_{1/2})$		$A^{sd}(^2P_{1/2})$	$A(^2P_{1/2})$
			-2773		397	-2376
[MR]			-2949		-398	-3346
MR-BP[9f]			-2824		-467	-2327
Exp [27]						-2378 ± 80

### Discussion des composantes $J = 3/2, 5/2, 7/2$

Les tables 4.14–4.26 donnent le même type de résultats que les trois précédentes. Nous voudrions juste préciser une situation nouvelle que l'on rencontre dans certains cas. Dans les trois exemples précédents les effets d'annulation rencontrés dans les tables sont "verticaux", c'est à dire qu'ils se produisent au sein de l'interaction hyperfine orbitale ou spin-dipolaire. Dans les tables ci-dessous nous avons des d'effets d'annulation "horizontaux", où les interactions hyperfine orbitale et spin-dipolaire se compensent mutuellement. Nous pouvons citer l'exemple de l'état  $^4F_{3/2}$  dont les valeurs des constantes  $A_{3/2}^{orb}(^4F, ^4F) = 1559$  MHz et  $A_{3/2}^{sd}(^4F, ^4F) = -561$  MHz sont opposées.

De façon générale, les effets de mélange dépendent des signes des différentes contributions hyperfines, de sorte que lorsque des états interagissent fortement entre eux, le mélange qui en résulte dans la fonction d'onde de l'état ciblé pourrait s'avérer sans effet sur l'interaction hyperfine en raison d'effets d'annulation.

La valeur du coefficient  $c_1$  dans le développement des fonctions d'onde de la table 4.3 est un bon indicateur de l'importance des effets relativistes. Si les coefficients  $c_i$  sont déduits d'un calcul Breit-Pauli limité à l'espace  $\{2p^4(^3P)3dL_i S_i\}$  tel que  $\sum_i c_i^2 = 1$ , le poids  $c_1^2$  peut être écrit comme :

$$c_1^2 = \frac{A_J^{orb}(LS, LS)}{A^{orb}(2S+1L_J)[HF]} = \frac{A_J^{sd}(LS, LS)}{A^{sd}(2S+1L_J)[HF]} = \frac{A_J(LS, LS)}{A(2S+1L_J)[HF]}, \quad (4.8)$$

où  $c_1^2 = 1$  correspondrait à un calcul HF. Lorsque  $|c_1|$  diminue, la différence relative entre  $A_J(LS, LS)$  et  $A(2S+1L_J)[HF]$  augmente, ce qui révèle de grands effets de

mélange de termes. Ceci peut-être illustré par l'exemple de  ${}^2F_{5/2}$  pour lequel nous avons  $|c_1| = 0.442$  avec :  $A_{5/2}^{orb}({}^2F, {}^2F) = 323$  MHz,  $A_{5/2}^{sd}({}^2F, {}^2F) = -77$  MHz,  $A_{5/2}({}^2F, {}^2F) = 246$  MHz and  $A^{orb}({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = 1691$  MHz,  $A^{sd}({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = -406$  MHz,  $A({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = 1285$  MHz.

On peut se rendre compte que (4.8) n'est pas rigoureusement vérifié car les coefficients de mélange dans le développement de la fonction d'onde pris dans la table 4.3 proviennent d'un calcul des vecteurs propres obtenus dans le cadre du calcul SD-MR-BP[9f] et par conséquent satisfont la relation  $\sum_i c_i^2 = 1$  pour l'ensemble des CSF du développement qui sont au nombre de 1 114 108 (voir table 4.2).

Pour tous les états, les constantes hyperfines que nous obtenons à l'aide des calculs SD-MR-BP[9f] et MR-MCDHF[9f] sont en bon accord avec l'expérience à l'exception de  ${}^4P_{1/2}$  et  ${}^4P_{5/2}$ , que nous avons d'ailleurs déjà mentionné. En ce qui concerne la constante  $A({}^4P_{1/2})$  nous pouvons voir dans la table 4.11 un effet d'annulation important entre les contributions diagonales  $A_{1/2}({}^2P, {}^2P) = -993$  MHz et  $A_{1/2}({}^4P, {}^4P) = 1022$  MHz permettant à l'élément non diagonal  $A_{1/2}({}^4P, {}^4D) = -516$  MHz de se distinguer. De même  $A({}^4P_{5/2})$  affiche un effet d'annulation très élevée entre les contributions orbitale et spin-dipolaire comme on peut le voir dans la table 4.22, alors que sa valeur est faible. Elle est donc encore plus sensible aux effets d'annulation.

TABLE 4.14 – Constantes hyperfines de  $A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4D_{3/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
$(^2D, ^2D)$	0.1595	3.4612	138	3.2288		129	267
$(^2P, ^2P)$	0.0669	-5.7542	-97	0.1539		3	-94
$(^4P, ^4P)$	0.0797	-2.3016	-46	-0.5220		-10	-56
$(^4F, ^4F)$	0.0511	9.2212	118	-3.3199		-43	75
$(^4D, ^4D)$	0.6142	2.3074	355	3.2298		498	853
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times 0.1033$	3.4540	179	-1.3844		-72	107
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times -0.1128$	00	00	0.1549		-9	-9
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0903$	00	00	-2.3147		105	105
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times -0.3130$	00	00	0.8069		-127	-127
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times -0.0731$	00	00	-0.2242		8	8
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times -0.0585$	00	00	-1.1580		34	34
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times -0.2027$	00	00	1.0390		-106	-106
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.2213$	6.1800	686	00		00	686
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times 0.1771$	3.8538	342	00		00	342
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.0638$	00	00	2.0711		66	66
			$A^{orb}(^4D_{3/2})$		$A^{sd}(^4D_{3/2})$		$A(^4D_{3/2})$
			1675		476		2151
[MR]			592		829		1422
MR-BP[9f]			1706		507		2262
Exp [27]							$2290 \pm 50$

TABLE 4.15 – Constantes hyperfines de  $A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2D_{3/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
$(^2D, ^2D)$	0.5145	3.4612	447	3.2288		417	864
$(^2P, ^2P)$	0.1187	-5.7542	-171	0.1539		5	-166
$(^4P, ^4P)$	0.2156	-2.3016	-124	-0.5220		-28	-152
$(^4F, ^4F)$	0.0081	9.2212	19	-3.3199		-7	12
$(^4D, ^4D)$	0.1143	2.3074	66	3.2298		93	159
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times 0.2472$	3.4540	428	-1.3844		-172	256
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.3330$	00	00	0.1549		26	26
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0645$	00	00	-2.3147		75	75
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.2425$	00	00	0.8069		98	98
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times 0.1600$	00	00	-0.2242		-18	-18
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times -0.0310$	00	00	-1.1580		18	18
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times 0.1165$	00	00	1.0390		61	61
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.1570$	6.1800	487	00		00	487
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0304$	3.8538	-59	00		00	-59
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.0417$	00	00	2.0711		-43	-43
			$A^{orb}(^2D_{3/2})$		$A^{sd}(^2D_{3/2})$		$A(^2D_{3/2})$
			1093		525		1618
[MR]			910		825		1734
MR-BP[9f]			1118		563		1654†
Exp [27]							$1582 \pm 50$

TABLE 4.16 – Constantes hyperfines de  $A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4P_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4P_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  des  $A(^4P_{3/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
$(^2D, ^2D)$	0.1687	3.4612	146	3.2288		137	283
$(^2P, ^2P)$	0.0539	-5.7542	-78	0.1539		2	-76
$(^4P, ^4P)$	0.5805	-2.3016	-335	-0.5220		-76	-411
$(^4F, ^4F)$	0.0001	9.2212	00	-3.3199		-00	00
$(^4D, ^4D)$	0.1680	2.3074	97	3.2298		136	233
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times -0.0954$	3.4540	-165	-1.3844		66	-99
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times -0.3129$	00	00	0.1549		-24	-24
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0034$	00	00	-2.3147		4	4
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.1683$	00	00	0.8069		68	68
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times 0.1769$	00	00	-0.2242		-20	-20
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times 0.0020$	00	00	-1.1580		-1	-1
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times -0.0952$	00	00	1.0390		-50	-50
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.3123$	6.1800	-968	00		00	-968
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0034$	3.8538	-7	00		00	-7
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.0064$	00	00	2.0711		7	7
			$A^{orb}(^4P_{3/2})$		$A^{sd}(^4P_{3/2})$		$A(^4P_{3/2})$
			-1310		249		-1061
[MR]			-589		-135		-724
MR-BP[9f]			-1333		281		-1033
Exp [27]							-1035 ± 50

TABLE 4.17 – Constantes hyperfines de  $A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4F_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4F_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4F_{3/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
$(^2D, ^2D)$	0.0004	3.4612	00	3.2288		00	00
$(^2P, ^2P)$	0.2639	-5.7542	-381	0.1539		10	-371
$(^4P, ^4P)$	0.0334	-2.3016	-19	-0.5220		-4	-23
$(^4F, ^4F)$	0.6739	9.2212	1559	-3.3199		-561	998
$(^4D, ^4D)$	0.0001	2.3074	00	3.2298		00	00
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times -0.0104$	3.4540	-18	-1.3844		7	-11
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.0037$	00	00	0.1549		00	00
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0167$	00	00	-2.3147		19	19
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.0002$	00	00	0.8069		00	00
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times -0.0939$	00	00	-0.2242		11	11
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times 0.4217$	00	00	-1.1580		-245	-245
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times -0.0060$	00	00	1.0390		-3	-3
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.0021$	6.1800	7	00		00	7
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0095$	3.8538	-18	00		00	-18
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.1500$	00	00	2.0711		-156	-156
			$A^{orb}(^4F_{3/2})$		$A^{sd}(^4F_{3/2})$		$A(^4F_{3/2})$
			1130		-922		208
[MR]			2367		-852		1515
MR-BP[9f]			1146		-1009		122†
Exp [27]							110 ± 10

TABLE 4.18 – Constantes hyperfines de  $A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2P_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2P_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2P_{3/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{3/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{3/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.1280	3.4612	111	3.2288		104
$(^2P, ^2P)$	0.4680	-5.7542	-675	0.1539		18
$(^4P, ^4P)$	0.0618	-2.3016	-36	-0.5220		-8
$(^4F, ^4F)$	0.2386	9.2212	552	-3.3199		-199
$(^4D, ^4D)$	0.0750	2.3074	43	3.2298		61
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times -0.2448$	3.4540	-424	-1.3844		170
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.0889$	00	00	0.1549		7
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times 0.1748$	00	00	-2.3147		-203
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times -0.0980$	00	00	0.8069		-40
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times -0.1701$	00	00	-0.2242		19
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times -0.3342$	00	00	-1.1580		194
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times 0.1874$	00	00	1.0390		98
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.0681$	6.1800	-211	00		00
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.1338$	3.8538	-259	00		00
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.1214$	00	00	2.0711		126
			$A^{orb}(^2P_{3/2})$		$A^{sd}(^2P_{3/2})$	$A(^2P_{3/2})$
			-899		347	-552
[MR]			-1474		40	-1435
MR-BP[9f]			-916		382	-496
Exp [27]						$-498 \pm 80$

TABLE 4.19 – Constantes hyperfines de  $A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4D_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.0801	2.3074	46	-0.9225		-18
$(^2F, ^2F)$	0.0069	6.5866	11	-1.5820		-3
$(^4P, ^4P)$	0.0616	-3.4526	-53	0.1382		2
$(^4F, ^4F)$	0.1060	5.5986	149	-1.6204		-43
$(^4D, ^4D)$	0.7171	1.8130	326	1.2194		219
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times 0.0235$	1.2310	15	1.9724		23
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times -0.0702$	00	00	-0.3794		13
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0921$	00	00	-1.2125		56
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times -0.2397$	00	00	1.0475		-126
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times -0.0206$	00	00	0.4052		-4
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times -0.0271$	00	00	-0.6195		8
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times -0.0704$	00	00	0.1317		-5
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.2101$	3.0342	320	-1.0124		-107
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times 0.2757$	2.3542	326	1.1791		163
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.0808$	00	00	1.4495		59
			$A^{orb}(^4D_{5/2})$		$A^{sd}(^4D_{5/2})$	$A(^4D_{5/2})$
			1140		237	1377
[MR]			465		313	778
MR-BP[9f]			1157		253	1461
Exp [27]						$1481 \pm 20$

TABLE 4.20 – Constantes hyperfines de  $A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2D_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.6846	2.3074	396	-0.9225	-158	238
$(^2F, ^2F)$	0.1170	6.5866	193	-1.5820	-46	147
$(^4P, ^4P)$	0.0804	-3.4526	-70	0.1382	3	-67
$(^4F, ^4F)$	0.0145	5.5986	20	-1.6204	-6	14
$(^4D, ^4D)$	0.0748	1.8130	34	1.2194	23	57
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times 0.2831$	1.2310	175	1.9724	280	455
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.2346$	00	00	-0.3794	-45	-45
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0998$	00	00	-1.2125	61	61
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.2263$	00	00	1.0475	119	119
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times 0.0970$	00	00	0.4052	20	20
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times -0.0413$	00	00	-0.6195	13	13
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.0936$	00	00	0.1317	6	6
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.0775$	3.0342	118	-1.0124	-39	79
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0330$	2.3542	-39	1.1791	-20	-59
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.0342$	00	00	1.4495	-25	-25
			$A^{orb}(^2D_{5/2})$			$A(^2D_{5/2})$
			827			1013
					$A^{sd}(^2D_{5/2})$	
					186	
					$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
					1046 ± 50	
					[MR]	
					1734	
					-236	
					373	
					MR-BP[9f]	
					843	
					197	
					1067	
					Exp [27]	
					1046 ± 50	

TABLE 4.21 – Constantes hyperfines de  $A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4F_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4F_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4F_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.1495	2.3074	87	-0.9225	-35	52
$(^2F, ^2F)$	0.3214	6.5866	531	-1.5820	-128	403
$(^4P, ^4P)$	0.0012	-3.4526	-1	0.1382	00	-1
$(^4F, ^4F)$	0.4608	5.5986	647	-1.6204	-187	460
$(^4D, ^4D)$	0.0390	1.8130	18	1.2194	11	29
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times -0.2192$	1.2310	-135	1.9724	-217	-352
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.0133$	00	00	-0.3794	-3	-3
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times 0.2624$	00	00	-1.2125	-160	-160
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times -0.0764$	00	00	1.0475	-40	-40
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times -0.0195$	00	00	0.4052	-4	-4
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times -0.3848$	00	00	-0.6195	120	120
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.1120$	00	00	0.1317	7	7
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.0068$	3.0342	-10	-1.0124	3	-7
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.1341$	2.3542	-159	1.1791	-79	-237
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.0234$	00	00	1.4495	17	17
			$A^{orb}(^4F_{5/2})$			$A(^4F_{5/2})$
			979			284
					$A^{sd}(^4F_{5/2})$	
					-695	
					$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	
					1021	
					[MR]	
					1437	
					-416	
					1021	
					MR-BP[9f]	
					990	
					-764	
					252	
					Exp [27]	
					304 ± 50	

TABLE 4.22 – Constantes hyperfines de  $A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4P_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4P_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4P_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.0009	2.3074	1	-0.9225	00	1
$(^2F, ^2F)$	0.3311	6.5866	547	-1.5820	-131	416
$(^4P, ^4P)$	0.3775	-3.4526	-327	0.1382	13	-314
$(^4F, ^4F)$	0.2595	5.5986	364	-1.6204	-105	259
$(^4D, ^4D)$	0.0026	1.8130	1	1.2194	1	2
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times 0.0174$	1.2310	11	1.9724	17	28
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times -0.0186$	00	00	-0.3794	4	4
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times 0.0154$	00	00	-1.2125	-9	-9
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.0015$	00	00	1.0475	1	1
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times -0.3535$	00	00	0.4052	-72	-72
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times 0.2931$	00	00	-0.6195	-91	-91
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.0292$	00	00	0.1317	2	2
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.0312$	3.0342	-47	-1.0124	16	-31
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times 0.0259$	2.3542	31	1.1791	15	46
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.1330$	00	00	1.4495	-228	-228
			$A^{orb}(^4P_{5/2})$		$A^{sd}(^4P_{5/2})$	$A(^4P_{5/2})$
			581		-567	14
[MR]			-884		36	-848
MR-BP[9f]			589		-622	-36
Exp [27]						-17 ± 10

TABLE 4.23 – Constantes hyperfines de  $A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2F_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2F_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2F_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{5/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{5/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.0562	2.3074	33	-0.9225	-13	20
$(^2F, ^2F)$	0.1953	6.5866	323	-1.5820	-77	246
$(^4P, ^4P)$	0.4505	-3.4526	-390	0.1382	16	-374
$(^4F, ^4F)$	0.1310	5.5986	184	-1.6204	-53	131
$(^4D, ^4D)$	0.1383	1.8130	63	1.2194	42	105
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times -0.1048$	1.2310	-65	1.9724	-104	-169
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times -0.1591$	00	00	-0.3794	30	30
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0858$	00	00	-1.2125	58	58
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.0882$	00	00	1.0475	46	46
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times 0.2966$	00	00	0.4052	60	60
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times 0.1600$	00	00	-0.6195	-50	-50
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times -0.1643$	00	00	0.1317	-11	-11
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times -0.2496$	3.0342	-380	-1.0124	27	-253
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.1346$	2.3542	-159	1.1791	-80	-239
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times 0.2430$	00	00	1.4495	177	177
			$A^{orb}(^2F_{5/2})$		$A^{sd}(^2F_{5/2})$	$A(^2F_{5/2})$
			-391		162	-229
[MR]			1691		-406	1285
MR-BP[9f]			-400		180	-202
Exp [27]						-190 ± 10

TABLE 4.24 – Constantes hyperfines de  $A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4D_{7/2})$ ,  $A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4D_{7/2})$ ,  $A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4D_{5/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$ME^{orb}$	$A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$ME^{sd}$	$A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2F, ^2F)$	0.0372	4.9398	46	0.6592	6	52
$(^4F, ^4F)$	0.1156	4.3910	127	-0.4391	-13	114
$(^4D, ^4D)$	0.8188	1.6482	338	-0.9887	-203	135
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times 0.0656$	00	00	-0.6664	-22	-22
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.1746$	00	00	0.9687	61	61
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times 0.3077$	1.3432	207	1.6146	249	456
			$A^{orb}(^4D_{7/2})$		$A^{sd}(^4D_{7/2})$	$A(^4D_{7/2})$
			718		78	796
[MR]			423		-254	169
MR-BP[9f]			729		82	852
Exp [27]						$793 \pm 20$

TABLE 4.25 – Constantes hyperfines de  $A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^4F_{7/2})$ ,  $A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^4F_{7/2})$ ,  $A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^4F_{7/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2F, ^2F)$	0.2076	4.9398	257	0.6592	34	291
$(^4F, ^4F)$	0.6115	4.3910	673	-0.4391	-67	606
$(^4D, ^4D)$	0.1528	1.6482	63	-0.9887	-38	25
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times 0.3563$	00	00	-0.6664	-119	-119
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times -0.1781$	00	00	0.9687	-62	-62
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.3057$	1.3432	-206	1.6146	-248	-454
			$A^{orb}(^4F_{7/2})$		$A^{sd}(^4F_{7/2})$	$A(^4F_{7/2})$
			787		-500	287
[MR]			1427		-113	1014
MR-BP[9f]			799		-553	263
Exp [27]						$276 \pm 10$

TABLE 4.26 – Constantes hyperfines de  $A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{orb}(^2F_{7/2})$ ,  $A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{sd}(^2F_{7/2})$ ,  $A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  et  $A(^2F_{7/2})$  en MHz

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{orb}$	$A_{7/2}^{orb}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{sd}$	$A_{7/2}^{sd}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2F, ^2F)$	0.7269	4.9398	901	0.6592	120	1021
$(^4F, ^4F)$	0.2447	4.3910	270	-0.4391	-27	243
$(^4D, ^4D)$	0.0000	1.6482	00	-0.9887	00	00
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times -0.4218$	00	00	-0.6664	141	141
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.0035$	00	00	0.9687	1	1
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0020$	1.3432	-1	1.6146	-2	-3
			$A^{orb}(^2F_{7/2})$		$A^{sd}(^2F_{7/2})$	$A(^2F_{7/2})$
			1170		233	1403
[MR]			1268		169	1437
MR-BP[9f]			1187		247	1480

# Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté les résultats de calculs variationnels *ab initio* de constantes hyperfines pour 17 niveaux de l'atome de fluor  $^{19}\text{F}$ , tous issus des six termes  $^4D$ ,  $^2D$ ,  $^4F$ ,  $^2F$ ,  $^4P$ ,  $^2P$  de la configuration  $2p^4(^3P)3d$ . Le choix de ces niveaux est justifié par la publication récente de valeurs expérimentales  $A_J$  pour 15 de ces 17 niveaux, extraites d'expériences de spectroscopie d'absorption par modulation de concentration [27]. Ces travaux nous offraient une belle opportunité de mener des investigations profondes sur des effets surprenants de la relativité sur les structures hyperfines de certains niveaux de l'atome de fluor mis en évidence dans des travaux précédents [26, 12].

L'accord global théorie-observation est très bon (de l'ordre de 3,5%) pour 13 niveaux, compte tenu de l'incertitude expérimentale relativement grande de l'ordre de 5%. Le désaccord le plus important observé pour  $A(^4P_{1/2})$  et  $A(^4P_{5/2})$  peut être entièrement compris en termes d'importants effets d'annulation et d'interférence qui rendent leur estimation particulièrement difficile.

Les résultats que nous avons obtenus, que nous estimons satisfaisants en raison de leur accord avec l'expérience, sont venus confirmer les observations faites sur d'autres niveaux dans des travaux antérieurs cités ci-dessus.

Notre étude révèle en effet, contrairement à ce qui est a priori attendu pour les atomes légers, de faibles effets de corrélation électronique mais de grands effets relativistes sur les constantes hyperfines. Pour expliquer cette dernière observation, nous avons étudié les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction hyperfine dipolaire magnétique dans un espace de configuration restreint  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$ , mais en affectant aux vecteurs propres les poids des CSF obtenus à l'aide de calculs effectués avec des espaces beaucoup plus larges. L'analyse détaillée, qui en a résulté, combinant les compositions de la fonction d'onde Breit-Pauli, avec les ingrédients

---

analytiques de l'algèbre de Racah, à magnifiquement illustré le rôle crucial du mélange relativiste des termes dans l'estimation théorique des constantes hyperfines. Elle a également apporté un éclairage inestimable sur le mécanisme d'interférence entre les contributions orbitale et spin-dipolaire et entre les contributions relativistes du couplage des termes aux valeurs des constantes hyperfines, nous permettant de comprendre leur amplitude relative.

Nous concluons que les corrections relativistes devraient être systématiquement pris en compte dans les calculs de structures hyperfines de niveaux interagissant fortement entre eux à travers l'hamiltonien relativiste, même dans les systèmes atomiques légers. Cette observation est particulièrement pertinente pour les régions excitées des spectres où la densité des niveau d'énergie est élevée. Pour les systèmes atomiques non relativistes, ainsi qualifiés car la théorie de Schrödinger se présente comme une bonne approximation d'ordre zéro, l'approximation de Breit-Pauli reste une excellente approche pour démêler les mécanismes d'interférence complexes impliqués dans les valeurs théoriques de  $A$ , reproduisant de manière satisfaisante les résultats relativistes MCDHF. Par ailleurs, la parfaite cohérence entre les calculs Breit-Pauli et l'approches RCI-P a été démontrée. Les contraintes d'orthogonalité entre orbitales imposées dans les calculs BP et qui impose l'utilisation d'une stratégie d'optimisation simultanée dans l'approche MCHF, et l'approche couche par couche utilisée pour résoudre les problèmes de convergence dans le schéma MCDHF entièrement relativiste [83] sont les facteurs limitatifs actuels pour garantir un bon accord entre les deux approches. L'accord global entre les deux méthodes est cependant bon lorsque les listes de configurations et les espaces actifs utilisés sont similaires pour construire les espaces destinés aux calculs variationnels.

# Annexe A

## Éléments de matrice des opérateurs hyperfins dipolaires magnétiques

Nous donnons dans cette annexe le détail des calculs des éléments de matrice des trois contributions orbitale, spin-dipolaire et de contact de l'opérateur hyperfin.

### A.1 Terme orbital

Le terme orbital est donné par la formule (3.21). Son élément de matrice réduit s'écrit :

$$\langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{orb}^{(1)} || \gamma(LS)J \rangle = \left\langle \gamma(LS)J || \sum_{i=1}^N 2 \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} || \gamma(LS)J \right\rangle \quad (\text{A.1})$$

En utilisant l'équation (11.38) dans [84], nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{orb}^{(1)} || \gamma(L'S)J \rangle &= (-1)^{L+S+J+1} 2(2J+1) \left\{ \begin{array}{ccc} L & S & J \\ J & 1 & L' \end{array} \right\} \\ &\times \left\langle \gamma L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \right\| \gamma L' \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

À cause de la présence du  $6j$ , cet élément de matrice est non nul pour :

$$L' = L \pm 1, \quad L.$$

$$1- \quad L' = L - 1 :$$

Tenant compte de l'expression du  $6j$  pour  $L' = L - 1$  [72] :

$$\begin{aligned} \left\langle \gamma(LS)J \parallel \mathbf{T}_{orb}^{(1)} \parallel \gamma(L-1S)J \right\rangle &= -2(2J+1) \\ \frac{[(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle + LJ)(LJ + L - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle)]^{1/2}}{[J(J+1)(2J+1)L(2L-1)(2L+1)]^{1/2}} &\left\langle \gamma L \parallel \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \parallel \gamma L - 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

2-  $L' = L$  :

$$\begin{aligned} \left\langle \gamma(LS)J \parallel \mathbf{T}_{orb}^{(1)} \parallel \gamma(LS)J \right\rangle &= 2(2J+1) \\ \frac{\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle}{(L(L+1)(2L+1)J(J+1)(2J+1))^{1/2}} &\left\langle \gamma LS \parallel \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \parallel \gamma LS \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

3-  $L' = L + 1$  :

$$\begin{aligned} \left\langle \gamma(LS)J \parallel \mathbf{T}_{orb}^{(1)} \parallel \gamma(L+1S)J \right\rangle &= 2(2J+1) \\ \frac{[(LJ + J - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle)(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle + LJ + L + J + 1)]^{1/2}}{[(L+1)(2L+1)(2L+3)J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} &\left\langle \gamma L \parallel \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \parallel \gamma L + 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

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

**Calcul de l'élément**  $\left\langle \gamma L \parallel \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \parallel \gamma L' \right\rangle$  **pour une configuration**  
 $((n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 LS)$

L'élément de matrice orbital est défini par :

$$\left\langle \gamma L \parallel \mathbf{T}_{orb}^{(1)} \parallel \gamma L' \right\rangle = \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \parallel \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \parallel (n'_1 l'_1)^{w'_1} L'_1 (n'_2 l'_2)^{w'_2} L'_2 L' \right\rangle \quad (\text{A.6})$$

À partir des équations (11.38) et (11.56) dans [84], cet élément de matrice réduit est nul si  $(n_1 l_1)^{w_1} \neq (n'_1 l'_1)^{w'_1}$  où  $(n_2 l_2)^{w_2} \neq (n'_2 l'_2)^{w'_2}$  et si  $L_1 \neq L'_1$  où  $L_2 \neq L'_2$ . Selon les propriétés des  $6j$  [72], l'élément de matrice orbital peut se simplifier :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \middle| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \middle| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L' \right\rangle = \\
 & (-1)^{L_1+L_2+L'+1} [L, L']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} L_1 & L_2 & L \\ L' & 1 & L_1 \end{array} \right\} \left\langle (nl)^{w_1} L_1 \middle| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \middle| (nl)^{w_1} L_1 \right\rangle \\
 & + (-1)^{L_1+L_2+L'+1} [L, L']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} L_2 & L_1 & L \\ L' & 1 & L_2 \end{array} \right\} \left\langle (n'l') L_2 \middle| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \middle| (n'l') L_2 \right\rangle
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

soit après une autre simplification :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \middle| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \middle| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L' \right\rangle = \\
 & (-1)^{L_1+L_2+L'+1} [L, L']^{1/2} \\
 & \left[ \left\{ \begin{array}{ccc} L_1 & L_2 & L \\ L' & 1 & L_1 \end{array} \right\} \left[ \frac{(L_1(L_1+1)(2L_1+1))}{l_1(l_1+1)(2l_1+1)} \right]^{1/2} \sqrt{l_1(l_1+1)(2l_1+1)} \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} \right. \\
 & \left. + \left\{ \begin{array}{ccc} L_2 & L_1 & L \\ L' & 1 & L_2 \end{array} \right\} \left[ \frac{(L_2(L_2+1)(2L_2+1))}{l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \right]^{1/2} \sqrt{l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right]
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

On obtient alors pour :

$$1- L' = L - 1 :$$

$$\begin{aligned}
 & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \middle| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{1}_i^{(1)}}{r_i^3} \middle| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L - 1 \right\rangle = \\
 & \frac{1}{2} \left[ \frac{(L+L_2-L_1)(L+L_1-L_2)(L_1+L_2-L+1)(L_1+L_2+L+1)}{L} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right]
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

$$2- L' = L :$$

$$\left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \right\| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \right\rangle = \left[ \frac{(2L+1)}{L(L+1)} \right]^{1/2} \left[ \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.10})$$

3-  $L' = L + 1$  :

$$\left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} \right\| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L + 1 \right\rangle = -\frac{1}{2} \left[ \frac{(L + L_2 + L_1 + 2)(L + L_2 - L_1 + 1)(L + L_1 - L_2 + 1)(L_2 + L_1 - L)}{(L + 1)} \right]^{1/2} \left[ \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.11})$$

D'où la constante hyperfine magnétique dipolaire associée au terme orbital :

1-  $L' = L - 1$

$$A_J^{orb} = G_\mu \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{2} \left[ \frac{(L + L_2 - L_1)(L + L_1 - L_2)(L_1 + L_2 - L + 1)(L_1 + L_2 + L + 1)}{L} \right]^{1/2} - \frac{[(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle + LJ)(LJ + L - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle)]^{1/2}}{J(J+1) [L(2L-1)(2L+1)]^{1/2}} \left[ \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.12})$$

2-  $L' = L$

$$A_J^{orb} = G_\mu \frac{\mu_I}{I} \frac{\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle}{J(J+1)(L(L+1)(2L+1))^{1/2}} \left[ \frac{(2L+1)}{L(L+1)} \right]^{1/2} \left[ \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.13})$$

3-  $L' = L + 1$

$$A_J^{orb} = -G_\mu \frac{\mu_I}{I}$$

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{(L + L_2 + L_1 + 2)(L + L_2 - L_1 + 1)(L + L_1 - L_2 + 1)(L_2 + L_1 - L)}{(L + 1)} \right]^{1/2}$$

$$\frac{[(LJ + J - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle)(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle + LJ + L + J + 1)]^{1/2}}{J(J + 1)[(L + 1)(2L + 1)(2L + 3)]^{1/2}} \left[ \langle r_i^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \langle r_i^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right]$$

(A.14)

## A.2 Terme spin-dipolaire

Le terme spin-dipolaire est donné par la formule (3.21). Son élément de matrice réduit s'écrit :

$$\left\langle \gamma(LS)J \parallel \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} \parallel \gamma(L'S')J \right\rangle = \left\langle \gamma(LS)J \parallel -g_s \sqrt{10} \sum_{i=1}^N [\mathbf{C}_i^{(2)} \otimes \mathbf{s}_i^{(1)}]^{(1)} r_i^{-3} \parallel \gamma(L'S')J \right\rangle$$

(A.15)

D'après (11.37) de [84], nous pouvons écrire le terme spin-dipolaire comme suit :

$$\left\langle \gamma(LS)J \parallel \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} \parallel \gamma(L'S')J \right\rangle = -g_s \sqrt{30} (2J + 1) \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L' & S' & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix}$$

$$\left\langle \gamma L \parallel \mathbf{C}^{(2)} \parallel \gamma L' \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \mathbf{s}^{(1)} \parallel \gamma S' \right\rangle$$

(A.16)

À cause de la présence du coefficient  $9j$  l'élément de matrice réduit de  $\mathbf{T}_{s-d}^{(1)}$  est non nul pour  $L - 2 \leq L' \leq L + 2$  et  $S - 1 \leq S' \leq S + 1$ . Nous déduisons les expressions des éléments de matrice réduits diagonaux et non diagonaux de  $\mathbf{T}_{s-d}^{(1)}$  :

1-  $L' = L - 2$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L'S')J \rangle &= \frac{2g_s\sqrt{2}(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \\
 &\quad \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L' \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S' \rangle \\
 \times \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS - S - L - J - 1)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS - L - S + J))}{(2L-3)(2L-1)(L-1)L(2L+1)} \right]^{1/2} \\
 \times \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS - S - L)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L)}{(2S-1)(2S+1)S} \right]^{1/2} \quad (\text{A.17})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L-2S)J \rangle &= \frac{g_s\sqrt{6}(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \\
 &\quad \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L - 2 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S \rangle \\
 &\quad [(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS + 2L - S - 1)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L)]^{1/2} \\
 &\quad \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS - S - L)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS)}{(2L-3)(2L-1)(L-1)L(2L+1)S(2S+1)(S+1)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.18})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L-2S+1)J \rangle &= \frac{g_s\sqrt{6}(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \\
 &\quad \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L - 2 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S + 1 \rangle \cdot \\
 \times \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS + 3L - 2S - 3))}{(2L-3)(2L-1)(L-1)L(2L+1)(2S+1)(S+1)(2S+3)} \right]^{1/2} \\
 \times [(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS + 2L - S - 1)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L)]^{1/2} \quad (\text{A.19})
 \end{aligned}$$

2-  $L' = L - 1$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L-1S-1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L - 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S - 1 \rangle \\
 &\quad \frac{-g_s\sqrt{3}(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \frac{[(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS - L - S)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS)]^{1/2}}{[L(2L-1)(2L+1)S(2S-1)(2S+1)]^{1/2}} \\
 &\quad \left[ \frac{2\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (LS + L + S + 1)}{(L-1)(L+1)} + (L+1)(L-1) \right] \quad (\text{A.20})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L-1S)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L - 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S \rangle \\ &\frac{-g_s \sqrt{3} (2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L)}{L(2L-1)(2L+1)S(2S+1)(S+1)} \right]^{1/2} \\ &\left[ 4 \frac{2\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + L + 1}{(L+1)(L-1)} + (L+1)(L-1) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L-1S+1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L - 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S + 1 \rangle \\ &\frac{-g_s \sqrt{3} (2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \left[ \frac{(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 2L - S - 1) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L)}{L(2L-1)(2L+1)(2S+1)(S+1)(2S+3)} \right]^{1/2} \\ &\left[ \frac{2\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle - LS - S}{(L-1)(L+1)} + (L-1)(L+1) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

3-  $L' = L$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(LS-1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S - 1 \rangle \\ &\frac{g_s (2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + S)}{L(L+1)(2L+1)(2S-1)S(2S+1)} \right]^{1/2} \\ &\left[ \frac{6(2\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S + 1)}{(2L-1)(2L+3)} + (2L-1)(2L+3) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(LS)J \rangle &= \frac{2g_s(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \\ &\langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S \rangle \\ &\times \frac{3\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle - L(L+1)\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle}{[L(L+1)(2L+1)(2L-1)(2L+3)S(S+1)(2S+1)]^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(LS+1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S + 1 \rangle \\ &\frac{g_s(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} [-6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + 3S + (2L+3)(2L-1)] \\ &\left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (L+1)(S+1)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + L(S+1))}{L(L+1)(2L+1)(S+1)(2S+1)(2S+3)(2L+3)(2L-1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

4-  $L' = L + 1$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L+1S-1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S - 1 \rangle \\ &\frac{-\sqrt{3}g_s(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle - L(S+1) + L(L+2)] \\ &\left[ \frac{(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S(L+1)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS - L - 2S - 1)}{(2L+1)(L+1)(2L+3)(2S-1)S(2S+1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L+1S)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S \rangle \\ &\frac{-\sqrt{3}g_s(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} [-2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + L + L(L+2)] \\ &\left[ \frac{(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S(L+1)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (L+1)(S+1))}{(2L+1)(L+1)(2L+3)S(2S+1)(S+1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L+1S+1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 1 \rangle \langle \gamma S || \mathbf{s}^{(1)} || \gamma S + 1 \rangle \\ &\frac{-\sqrt{3}g_s(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L(L+2)] \\ &\left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 2L + 2S + 3) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + L + S + 1)}{(2L+1)(L+1)(2L+3)(2S+1)(S+1)(2S+3)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

5-  $L' = L + 2$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L + 2S - 1)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 2 \rangle \langle \gamma S || s^{(1)} || \gamma S - 1 \rangle \\
 &\times \frac{-\sqrt{6}g_s(2J + 1)}{[J(J + 1)(2J + 1)]^{1/2}} [(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS - L + 2S - 1) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S(L + 1))]^{1/2} \\
 &\times \left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (L + 1)(S + 1)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 3S - 2L - 3)}{(2L + 1)(L + 1)(2L + 3)(L + 2)(2L + 5)(2S - 1)S(2S + 1)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.29})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L + 2S)J \rangle &= \langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 2 \rangle \langle \gamma S || s^{(1)} || \gamma S \rangle \\
 &\frac{\sqrt{6}g_s(2J + 1)}{[J(J + 1)(2J + 1)]^{1/2}} [(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 2S - L - 1) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S(L + 1))]^{1/2} \\
 &\left[ \frac{(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (L + 1)(S + 1)) (\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 2L + 2S + 3)}{(2L + 1)(L + 1)(2L + 3)(L + 2)(2L + 5)(2S - 1)S(2S + 1)(S + 1)(2S + 3)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.30})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_{s-d}^{(1)} || \gamma(L + 2S + 1)J \rangle &= \frac{-\sqrt{6}g_s(2J + 1)}{[J(J + 1)(2J + 1)]^{1/2}} \\
 &\langle \gamma L || \mathbf{C}^{(2)} || \gamma L + 2 \rangle \langle \gamma S || s^{(1)} || \gamma S + 1 \rangle \\
 &\times [(-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 2S + 2L + 3) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + (L + 1)(S + 1))]^{1/2} \\
 &\times \left[ \frac{(\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + S(L + 1)) (-\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle + LS + 3L + 3S + 6)}{(2L + 1)(L + 1)(2L + 3)(L + 2)(2L + 5)(2S + 1)(S + 1)(2S + 3)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.31})
 \end{aligned}$$

**Calcul de  $B = \langle \gamma L \| \mathbf{C}^{(2)} \| \gamma L' \rangle \langle \gamma S \| \mathbf{s}^{(1)} \| \gamma S' \rangle$  pour une configuration  $((n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 L S)$**

$$\begin{aligned}
 B &= \left\langle \gamma L \left\| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \right\| \gamma L' \right\rangle \left\langle \gamma S \left\| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \right\| \gamma S' \right\rangle = \\
 &\left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 L \left\| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \right\| (n'_1 l'_1)^{w'_1} L'_1 (n'_2 l'_2)^{w'_2} L'_2 L' \right\rangle \\
 &\times \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} S_1 (n_2 l_2)^{w_2} S_2 S \left\| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \right\| (n'_1 l'_1)^{w'_1} S'_1 (n'_2 l'_2)^{w'_2} S'_2 S' \right\rangle \quad (\text{A.32})
 \end{aligned}$$

$B$  est non nul pour  $:(n'_1 l'_1)^{w'_1} = (n_1 l_1)^{w_1}$  et  $(n'_2 l'_2)^{w'_2} = (n_2 l_2)^{w_2}$  et si  $L'_1 = L_1$  et  $L'_2 = L_2$ . En appliquant les formules (11.64) du [84] et les deux formules (11.23) page 309 et (5.13) page 145 dans [84]  $B$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 B &= (-1)^{L_1+L_2+L'+S_1+S_2+S'} [L, L', S, S']^{1/2} \\
 &\left[ \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L' & 2 & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ S' & 1 & S_1 \end{matrix} \right\} \left[ \frac{2(l_1+1)(2l_1+1)}{(2l_1+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 &\quad \times \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 &\left. \left\{ \begin{matrix} L_2 & L_1 & L \\ L' & 2 & L_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_2 & S_1 & S \\ S' & 1 & S_2 \end{matrix} \right\} \left[ \frac{2(l_2+1)(2l_2+1)}{(2l_2+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 &\quad \times \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \quad (\text{A.33})
 \end{aligned}$$

1-  $L' = L - 2$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L - 2 \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S \rangle = \frac{-1}{4} \\
 & \left[ (L + L_2 - L_1 - 1)(L + L_2 - L_1)(L + L_1 + L_2)(L + L_1 + L_2 + 1) \right. \\
 & \quad \left. \times (S + S_1 - S_2)(S + S_2 - S_1)(S_1 + S_2 - S + 1)(S + S_1 + S_2 + 1) \right]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L_1 + L_2 - L + 2)(L + L_1 - L_2 - 1)(L + L_1 - L_2)}{(L - 1)(2L - 1)LS} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \left. \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.34})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L - 2 \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S \rangle = \frac{-1}{2} \\
 & [(L + L_2 - L_1 - 1)(L + L_2 - L_1)(L + L_1 + L_2)(L + L_1 + L_2 + 1)(2S + 1)]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L_1 + L_2 - L + 2)(L + L_1 - L_2 - 1)(L + L_1 - L_2)}{(L - 1)(2L - 1)LS(S + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_1 \rangle \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \left. \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_2 \rangle \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.35})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
& \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L - 2 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S + 1 \right\rangle = \frac{1}{4} \\
& [(L + L_2 - L_1 - 1)(L + L_2 - L_1)(L + L_1 + L_2)(L + L_1 + L_2 + 1)]^{1/2} \\
& \times [(S + S_1 - S_2 + 1)(S + S_2 - S_1 + 1)(S_1 + S_2 - S)(S + S_1 + S_2 + 2)]^{1/2} \\
& \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L_1 + L_2 - L + 2)(L + L_1 - L_2 - 1)(L + L_1 - L_2)}{(L - 1)(2L - 1)L(S + 1)} \right]^{1/2} \\
& \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
& \quad \left. \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \right. \\
& \quad \left. \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
& \quad \left. \left\langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right]
\end{aligned} \tag{A.36}$$

2-  $L' = L - 1$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
& \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L - 1 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S - 1 \right\rangle = \\
& [(S + S_1 - S_2)(S + S_2 - S_1)(S_1 + S_2 - S + 1)(S + S_1 + S_2 + 1)]^{1/2} \\
& \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L + L_1 - L_2)(L + L_2 - L_1)(L_1 + L_2 + L + 1)}{2(L - 1)L(L + 1)S} \right]^{1/2} \\
& \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
& \quad [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle] \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
& \quad \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \\
& \quad [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle] \left\langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \left. \right]
\end{aligned} \tag{A.37}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \left\| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \right\| \gamma L - 1 \right\rangle \left\langle \gamma S \left\| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \right\| \gamma S \right\rangle = \\
 & \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L + L_1 - L_2)(L + L_2 - L_1)(L_1 + L_2 + L + 1)(2S + 1)}{S(S + 1)(L - 1)L(L + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{2(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)S(S + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \\
 & [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_1 \rangle \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \left[ \frac{2(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)[S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \\
 & [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_2 \rangle \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \Big] \quad (\text{A.38})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \left\| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \right\| \gamma L - 1 \right\rangle \left\langle \gamma S \left\| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \right\| \gamma S + 1 \right\rangle = \\
 & - [(S + S_1 - S_2 + 1)(S + S_2 - S_1 + 1)(S_1 + S_2 - S)(S + S_1 + S_2 + 2)]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L_1 + L_2 - L + 1)(L + L_1 - L_2)(L + L_2 - L_1)(L_1 + L_2 + L + 1)}{2(S + 1)(L - 1)L(L + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2l_1 + 3)} \right]^{1/2} \\
 & [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle] \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{1/2} \\
 & [(L + 1) - 2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle] \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \Big] \quad (\text{A.39})
 \end{aligned}$$

3-  $L' = L$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S - 1 \rangle = \\
 & - \left[ \frac{(2L+1)(S+S_1-S_2)(S+S_2-S_1)(S_1+S_2-S+1)(S+S_1+S_2+1)}{2(2L-1)L(L+1)(2L+3)S} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1+1)(2l_1+1)}{(2L_1-1)L_1(2L_1+1)(L_1+1)(2L_1+3)S_1(S_1+1)(2S_1+1)(2l_1+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle - 2L(L+1)L_1(L_1+1)] \\
 & \quad \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2+1)(2l_2+1)}{(2L_2-1)L_2(2L_2+1)(L_2+1)(2L_2+3)S_2(S_2+1)(2S_2+1)(2l_2+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle - 2L(L+1)L_2(L_2+1)] \\
 & \quad \left. \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.40})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S \rangle = \\
 & - \left[ \frac{2(2S+1)(2L+1)}{(2L-1)L(L+1)(2L+3)S(S+1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1+1)(2l_1+1)}{(2l_1+3)(2L_1-1)L_1(2L_1+1)(L_1+1)(2L_1+3)S_1(S_1+1)(2S_1+1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle - 2L(L+1)L_1(L_1+1)] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_1 \rangle \\
 & \quad \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2+1)(2l_2+1)}{(2l_2+3)(2L_2-1)L_2(2L_2+1)(L_2+1)(2L_2+3)S_2(S_2+1)(2S_2+1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle - 2L(L+1)L_2(L_2+1)] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_2 \rangle \\
 & \quad \left. \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.41})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S + 1 \rangle = \\
 & \left[ \frac{(2L+1)(S+S_1-S_2+1)(S+S_2-S_1+1)(S_1+S_2-S)(S+S_1+S_2+2)}{2(2L-1)L(L+1)(2L+3)(S+1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1+1)(2l_1+1)}{(2L_1-1)L_1(2L_1+1)(L_1+1)(2L_1+3)S_1(S_1+1)(2S_1+1)(2l_1+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle - 2L(L+1)L_1(L_1+1)] \\
 & \quad \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2+1)(2l_2+1)}{(2L_2-1)L_2(2L_2+1)(L_2+1)(2L_2+3)S_2(S_2+1)(2S_2+1)(2l_2+3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [6 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle^2 - 3 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle - 2L(L+1)L_2(L_2+1)] \\
 & \quad \left. \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.42})
 \end{aligned}$$

4-  $L' = L + 1$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma L \| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma L + 1 \rangle \langle \gamma S \| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \| \gamma S - 1 \rangle = \frac{1}{2} \\
 & [(S+S_1-S_2)(S+S_2-S_1)(S_1+S_2-S+1)(S+S_1+S_2+1)]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L+L_1-L_2+1)(L+L_2-L_1+1)(L_1+L_2-L)(L+L_1+L_2+2)}{L(L+1)(L+2)S} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1+1)(2l_1+1)}{2(2l_1+3)(2L_1-1)L_1(2L_1+1)(L_1+1)(2L_1+3)S_1(S_1+1)(2S_1+1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle + L] \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left. \left[ \frac{(l_2+1)(2l_2+1)}{2(2l_2+3)(2L_2-1)L_2(2L_2+1)(L_2+1)(2L_2+3)S_2(S_2+1)(2S_2+1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \left. [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle + L] \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \| \mathbf{V}^{21} \| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.43})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L + 1 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S \right\rangle = \\
 & \left[ \frac{3(L + L_1 - L_2 + 1)(L + L_2 - L_1 + 1)(L_1 + L_2 - L)(L + L_1 + L_2 + 2)(2S + 1)}{L(L + 1)(L + 2)S(S + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{2(2l_1 + 3)(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)(2L_1 + 3)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle + L] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_1 \rangle \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{2(2l_2 + 3)(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \quad \left. [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle + L] \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_2 \rangle \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.44})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L + 1 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S + 1 \right\rangle = \frac{-1}{2} \\
 & [(S + S_1 - S_2 + 1)(S + S_2 - S_1 + 1)(S_1 + S_2 - S)(S + S_1 + S_2 + 2)]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L + L_1 - L_2 + 1)(L + L_2 - L_1 + 1)(L_1 + L_2 - L)(L + L_1 + L_2 + 2)}{L(L + 1)(L + 2)(S + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{2(2l_1 + 3)(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)(2L_1 + 3)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 \rangle + L] \langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \quad \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{2(2l_2 + 3)(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)(2L_2 + 3)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \quad \left. [2 \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2 \rangle + L] \langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.45})
 \end{aligned}$$

5-  $L' = L + 2$  :

a-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L + 2 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S - 1 \right\rangle = \frac{-1}{4} \\
 & \left[ (S + S_1 - S_2)(S + S_2 - S_1)(S_1 + S_2 - S + 1)(S + S_1 + S_2 + 1) \right. \\
 & \quad \left. \times (L + L_2 + L_1 + 2)(L + L_2 + L_1 + 3)(L_1 + L_2 - L - 1)(L_1 + L_2 - L) \right]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L + L_1 - L_2 + 1)(L + L_1 - L_2 + 2)(L + L_2 - L_1 + 1)(L + L_2 - L_1 + 2)}{(L + 1)(2L + 3)(L + 2)S} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2l_1 + 3)(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2l_2 + 3)(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \quad \left. \left\langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.46})
 \end{aligned}$$

b-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \gamma L \parallel \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \parallel \gamma L + 2 \right\rangle \left\langle \gamma S \parallel \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \parallel \gamma S \right\rangle = \frac{-1}{2} \\
 & [(L + L_2 + L_1 + 2)(L + L_2 + L_1 + 3)(L_1 + L_2 - L - 1)(L_1 + L_2 - L)(2S + 1)]^{1/2} \\
 & \left[ \frac{3(L + L_1 - L_2 + 1)(L + L_1 - L_2 + 2)(L + L_2 - L_1 + 1)(L + L_2 - L_1 + 2)}{(L + 1)(2L + 3)(L + 2)S(S + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2l_1 + 3)(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \quad \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_1 \rangle \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
 & \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2l_2 + 3)(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)} \right]^{1/2} \\
 & \quad \left. \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_2 \rangle \left\langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \parallel \mathbf{V}^{21} \parallel (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.47})
 \end{aligned}$$

c-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned}
& \left\langle \gamma L \left\| \sum_i^N \mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \right\| \gamma L + 2 \right\rangle \left\langle \gamma S \left\| \sum_i^N \mathbf{s}_i^{(1)} \right\| \gamma S + 1 \right\rangle = \frac{1}{4} \\
& \left[ (L + L_2 + L_1 + 2)(L + L_2 + L_1 + 3)(L_1 + L_2 - L - 1)(L_1 + L_2 - L) \right. \\
& \left. (S + S_1 - S_2 + 1)(S + S_2 - S_1 + 1)(S_1 + S_2 - S)(S + S_1 + S_2 + 2) \right]^{1/2} \\
& \left[ \frac{3(L + L_1 - L_2 + 1)(L + L_1 - L_2 + 2)(L + L_2 - L_1 + 1)(L + L_2 - L_1 + 2)}{(L + 1)(2L + 3)(L + 2)(S + 1)} \right]^{1/2} \\
& \left[ \left[ \frac{(l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{(2l_1 + 3)(2L_1 - 1)L_1(2L_1 + 1)(L_1 + 1)S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)} \right]^{1/2} \right. \\
& \quad \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \left\| \mathbf{V}^{21} \right\| (n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_1 l_1} + \\
& \left. \left[ \frac{(l_2 + 1)(2l_2 + 1)}{(2l_2 + 3)(2L_2 - 1)L_2(2L_2 + 1)(L_2 + 1)S_2(S_2 + 1)(2S_2 + 1)} \right]^{1/2} \right. \\
& \quad \left. \left\langle (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \left\| \mathbf{V}^{21} \right\| (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 \right\rangle \langle r^{-3} \rangle_{n_2 l_2} \right] \quad (\text{A.48})
\end{aligned}$$

### A.3 Terme de contact

$$\left\langle \gamma(LS)J \left\| \mathbf{T}_c^{(1)} \right\| \gamma(LS)J \right\rangle = \left\langle \gamma(L'S')J \left\| \sum_{i=1}^N g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{S}_i^{(1)} \right\| \gamma(L'S')J \right\rangle \quad (\text{A.49})$$

Pour le calcul de ce terme on utilise les mêmes étapes de calcul que pour le terme orbital . L'application de la formule (11.38) dans [84] nous donne :

$$\left\langle \gamma(LS)J \left\| \mathbf{T}_c^{(1)} \right\| \gamma(LS')J \right\rangle = (-1)^{L+S+J+1} g_s \frac{2}{3} (2J + 1) \begin{Bmatrix} S & L & J \\ J & 1 & S' \end{Bmatrix} \left\langle \gamma S \left\| \mathbf{T}_c^{(1)} \right\| \gamma S' \right\rangle \quad (\text{A.50})$$

Le terme de contact est nul sauf pour  $L' = L$  et  $S' = S, S \pm 1$ .

1-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma(LS-1)J \rangle &= -g_s \frac{2}{3} (2J+1) \langle \gamma S || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma S-1 \rangle \\ &\times \left[ \frac{(-\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle + S(J+1)) (\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle + SJ)}{J(J+1)(J+1)S(2S-1)(2S+1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

2-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma(LS)J \rangle &= g_s \frac{2}{3} (2J+1) \langle \gamma S || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma S \rangle \\ &\frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle}{[S(S+1)(2S+1)J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

3-  $S' = S+1$  :

$$\begin{aligned} \langle \gamma(LS)J || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma(LS+1)J \rangle &= g_s \frac{2}{3} (2J+1) \langle \gamma S || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma S+1 \rangle \\ &\left[ \frac{(-\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle + J(S+1)) (\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle + (J+1)(S+1))}{(2S+1)(S+1)(2S+3)J(2J+1)(J+1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

avec :  $\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]$

**Calcul de l'élément  $\langle \gamma S || \mathbf{T}_c^{(1)} || \gamma S \rangle$  pour une configuration**

$((n_1 l_1)^{w_1} L_1 S_1 (n_2 l_2)^{w_2} L_2 S_2 L S J)$

Le terme de contact est non nul pour :  $\gamma = \gamma' = (n_1 l_1)^{w_1} {}^{2S_1+1}L {}^{n_s} {}^{2S} {}^{2S+1}L$   
d'où :

$$\begin{aligned} &\left\langle (n_1 l_1)^{w_1} {}^{2S_1+1}L {}^{n_s} {}^{2S} {}^{2S+1}L \left| \sum_{i=1}^N \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{S}_i^1 \right| (n_1 l_1)^{w_1} {}^{2S_1+1}L {}^{n_s} {}^{2S} {}^{2S'+1}L \right\rangle \\ &= (-1)^{S_1+\frac{1}{2}+S'+1} [S, S']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & S_1 & S \\ S' & 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\} (n_s || \mathbf{S}^1 || n_s) AZ(n_s) AZ(n_s) \\ &= (-1)^{S_1+\frac{1}{2}+S'+1} \sqrt{\frac{3}{2}} [S, S']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & S_1 & S \\ S' & 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\} AZ^2(n_s) \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

où  $AZ(ns)$  est la pente à l'origine de la fonction radiale  $P_{ns}(r)$ .

D'après la formule (36) dans [85] :

1-  $S' = S - 1$  :

$$\begin{aligned} & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S+1 L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{S}_i^1 \right\| (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S-1 L \right\rangle \\ &= \frac{-1}{2} \left[ \frac{(S + S_1 - \frac{1}{2})(S + \frac{1}{2} - S_1)(S_1 + \frac{3}{2} - S)(S + S_1 + \frac{3}{2})}{S} \right]^{1/2} AZ^2(ns) \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

2-  $S' = S$  :

$$\begin{aligned} & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S+1 L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{S}_i^1 \right\| (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S+1 L \right\rangle \\ &= \left[ \frac{(2S + 1)}{S(S + 1)} \right]^{1/2} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \rangle AZ^2(ns) \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

3-  $S' = S + 1$  :

$$\begin{aligned} & \left\langle (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S+1 L \left\| \sum_{i=1}^N \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{S}_i^1 \right\| (n_1 l_1)^{w_1} 2S_1+1 L n_s 2S 2S+3 L \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{(S + S_1 + \frac{5}{2})(S + \frac{1}{2} + S_1)(S_1 + \frac{1}{2} - S)(S - S_1 + \frac{3}{2})}{(S + 1)} \right]^{1/2} AZ^2(ns) \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

# 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] 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.
- [3] Ian P. Grant. Relativistic calculation of atomic properties. *Comput. Phys. Commun.*, 84(1) :59 – 77, 1994.
- [4] I.P. Grant. *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. Theory and Computation*. Atomic, Optical and Plasma Physics. Springer, New York, USA, 2007.
- [5] Jacek Bieroń, Charlotte Froese Fischer, Stephan Fritzsche, Gediminas Gaigalas, Ian P Grant, Paul Indelicato, Per Jönsson, and Pekka Pyykkö. Ab initio MCDHF calculations of electron-nucleus interactions. *Phys. Scr.*, 90(5) :054011, apr 2015.
- [6] Jacek Bieroń, Per Jönsson, and C. Froese Fischer. Large-scale multiconfiguration dirac-fock calculations of the hyperfine-structure constants of the  $2s^2s_{1/2}$ ,  $2p^2p_{1/2}$ , and  $2p^2p_{3/2}$  states of lithium. *Phys. Rev. A*, 53 :2181–2188, Apr 1996.
- [7] C. Froese Fischer, Georgio Tachiev, Gediminas Gaigalas, and Michel R. Godefroid. An MCHF atomic-structure package for large-scale calculations. *Comput. Phys. Commun.*, 176(8) :559–579, 2007.
- [8] P. Jönsson, G. Gaigalas, J. Bieroń, C. Froese Fischer, and I.P. Grant. New version : Grasp2K relativistic atomic structure package. *CPC*, 184 :2197, 2013.

- 
- [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. Commun.*, 237 :184 – 187, 2019.
- [10] Jacek Bieroń, Per Jönsson, and C. Froese Fischer. Effects of electron correlation, relativity, and nuclear structure on hyperfine constants of  $Be^+$  and  $F^{6+}$ . *Phys. Rev. A*, 60 :3547–3557, Nov 1999.
- [11] P. Jönsson and J. Bieroń. Relativistic configuration interaction calculations of energy levels, isotope shifts, hyperfine structures, and transition rates in the  $2s^2.2p^2 - 2s.2p^3$  transition array for the carbon-like sequence. *J. Phys. B*, 43(7) :074023, 2010.
- [12] Nouria Aourir, Messaoud Nemouchi, Michel Godefroid, and Per Jönsson. Theoretical hyperfine structures of  $^{19}F$  I and  $^{17}O$  I. *Phys. Rev. A*, 97 :032506, Mar 2018.
- [13] Jean-Paul Desclaux. Relativistic treatment of outer electron orbitals. *Int. J. Quantum Chem.*, 6(S6) :25–41, 1972.
- [14] Pekka Pyykko. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.*, 88(3) :563–594, 1988.
- [15] J.P. Desclaux. Relativistic Dirac-Fock expansion values for atoms with  $Z=1$  to  $Z=120$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 12 :311–406, 1973.
- [16] Jochen Autschbach. Perspective : Relativistic effects. *J. Chem. Phys.*, 136(15) :150902, 2012.
- [17] Jörgen Carlsson, Per Jönsson, and C. Froese Fischer. Large multiconfigurational hartree-fock calculations on the hyperfine-structure constants of the  $^7Li$   $2s^2 S$  and  $2p^2 P$  states. *Phys. Rev. A*, 46 :2420–2425, Sep 1992.
- [18] P. Jönsson and C. Froese Fischer. Large-scale mchf calculations of hyperfine-interaction constants for low-lying states in Be, B and C. *Phys. Rev. A*, 48 :4113–4123, 1993.
- [19] P. Jönsson, C. Froese Fischer, and M. Godefroid. Accurate calculations of transition probabilities, isotope shifts, and hyperfine structures for... in B I, C II and C I. *J. Phys. B*, 29 :2393–2412, 1996.

- 
- [20] P. Jönsson, A. Ynnerman, C. Froese Fischer, M. Godefroid, and J. Olsen. Large-scale MCHF and CI calculations of transition probabilities and hyperfine structures in the sodium resonance transition. *Phys. Rev. A*, 53 :4021–30, 1996.
- [21] M.R. Godefroid, G. Van Meulebeke, P. Jönsson, and C. Froese Fischer. Large-scale mchf calculations of hyperfine structures in nitrogen and oxygen. *Z. Phys. D*, 42(3) :193–201, 1997.
- [22] V.A. Yerokhin. Hyperfine structure of Li and  $Be^+$ . *Phys. Rev. A*, 78 :012513, 2008.
- [23] P. Jönsson, T. Carette, M. Nemouchi, and M. Godefroid. Ab initio calculations of  $^{14}N$  and  $^{15}N$  hyperfine structures. *J. Phys. B*, 43 :115006, 2010.
- [24] T. Carette and M. R. Godefroid. Theoretical study of the  $C^- 4S_{3/2}^o$  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, Jun 2011.
- [25] T. Carette and M. R. Godefroid. Ab initio calculations of the  $^{33}S 3p^4 P_J$  and  $^{33}S^- / ^{37,35}Cl 3p^5 2P_J^o$  hyperfine structures. *J. Phys. B*, 44(10) :105001, 2011.
- [26] 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  $^{19}F$  I. *Phys. Rev. A*, 88 :042501, Oct 2013.
- [27] Xiaoxue Huo, Lunhua Deng, L. Windholz, Xiuli Mu, and Hailing Wang. Hyperfine structure of atomic fluorine (f i). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 205(Supplement C) :1 – 6, 2018.
- [28] 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, Dec 2021.
- [29] C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock Method for Atoms. A numerical approach*. John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [30] J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure - Vol.I*. McGraw–Hill, New York, 1960.
- [31] U. Fano. Interaction between configurations with several open shells. *Phys. Rev. A*, 140 :67–75, 1965.
-

- 
- [32] Per-Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. iii. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*, 97 :1509–1520, Mar 1955.
- [33] C. Froese Fischer and Xinghong He. Transition energies and transition rates for the  $2p^4(^3p)3p - 2p^4(^3p)3d$  transitions in Ne II. *Can. J. Phys.*, 77(3) :177–195, 1999.
- [34] Georgio Tachiev and C Froese Fischer. Breit-pauli energy levels, lifetimes, and transition data : beryllium-like spectra. *J. Phys. B*, 32(24) :5805, 1999.
- [35] E.A. Hylleraas and B. Undheim. Numerische berechnung der 2s-terme von ortho- und par-helium. *Z. Phys.*, 65(11-12) :759–772, 1930.
- [36] J. K. L. MacDonald. Successive approximations by the rayleigh-ritz variation method. *Phys. Rev.*, 43 :830–833, May 1933.
- [37] Helge S. Kragh. *Dirac A Scientific Biography*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [38] Oskar Klein. Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. *Zeitschrift für Physik*, 37(12) :895–906, December 1926.
- [39] W. Gordon. Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie. *Zeitschrift für Physik*, 40(1-2) :117–133, January 1926.
- [40] J. Kudar. Zur vierdimensionalen formulierung der undulatorischen mechanik. *Annalen der Physik*, 386(22) :632–636, 1926.
- [41] V. Fock. Über die invariante Form der Wellen- und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt. *Zeitschrift für Physik*, 39(2-3) :226–232, February 1926.
- [42] Wolfgang Pauli and Viktor F Weisskopf. Über die quantisierung der skalaren relativistischen wellengleichung. In *Wolfgang Pauli*, pages 407–430. Springer, 1988.
- [43] Walter Greiner et al. *Relativistic quantum mechanics*, volume 2. Springer, 2000.
- [44] W.R. Johnson. *Atomic Structure Theory : Lectures on Atomic Physics*. SpringerLink : Springer e-Books. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [45] Tommy Ohlsson. *Relativistic Quantum Physics : From Advanced Quantum Mechanics to Introductory Quantum Field Theory*. Cambridge University Press, 2011.

- 
- [46] Paul Adrien Maurice Dirac and Ralph Howard Fowler. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778) :610–624, 1928.
- [47] Paul Adrien Maurice Dirac. Quantised singularities in the electromagnetic field,. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(821) :60–72, 1931.
- [48] Armin Wächter. *Relativistic Quantum Mechanics*. Springer, 2010.
- [49] Willis E. Lamb and Robert C. Retherford. Fine structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method. *Phys. Rev.*, 72 :241–243, Aug 1947.
- [50] Sol Triebwasser, Edward S. Dayhoff, and Willis E. Lamb. Fine structure of the Hydrogen atom. V. *Phys. Rev.*, 89 :98–106, Jan 1953.
- [51] S. R. Lundeen and F. M. Pipkin. Measurement of the Lamb Shift in Hydrogen,  $n = 2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 46 :232–235, Jan 1981.
- [52] I. Lindgren. *Relativistic Many-Body Theory : A New Field-Theoretical Approach*, volume 63 of *Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [53] J. Arthur Gaunt. The triplets of helium. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 122(790) :513–532, 1929.
- [54] G.W.F. Drake, editor. *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*. American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
- [55] B.R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1998.
- [56] W.R. Johnson. *Atomic Structure Theory : Lectures on Atomic Physics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag edition, 2007.
- [57] 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, Apr 1950.
- [58] W. Pauli. Zur frage der theoretischen deutung der satelliten einiger spektrallinien und ihrer beeinflussung durch magnetische felder. *Naturwissenschaften*, 12 :741–743, 1924.
- [59] H. Schüler and T. Schmidt. über abweichungen des atomkerns von der kugelsymmetrie. *Z. Physik*, 94 :457, 1935.

- 
- [60] R. L. Kurucz. Atomic data for interpreting stellar spectra : isotopic and hyperfine data. *Physica Scripta*, T47 :110, 1993.
- [61] H Hühnermann. Hyperfine structure in stellar spectral lines : a little nothing, a help, or a troublemaker ? *Physica Scripta*, T47 :70–74, jan 1993.
- [62] Charles Schwartz. Theory of hyperfine structure. *Phys. Rev.*, 97 :380–395, Jan 1955.
- [63] N.J. Stone. Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments. *At. Data Nucl. Data Tables*, 90 :75–176, 2005.
- [64] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*, volume 2 of *Collection Enseignement des Sciences*. Hermann, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris, 1995.
- [65] Richard A. Ferrell. Electron-nucleus hyperfine interaction in atoms. *American Journal of Physics*, 28(5) :484–486, 1960.
- [66] George T. Rado. Simple derivation of the electron-nucleus contact hyperfine interaction. *American Journal of Physics*, 30(10) :716–718, 1962.
- [67] S.M. Blinder. Theory of atomic hyperfine structure. In Per-Olov Löwdin, editor, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 2, pages 47–91. Academic Press, 1966.
- [68] A Hibbert. Developments in atomic structure calculations. *Rep. Prog. Phys.*, 38(11) :1217–1338, nov 1975.
- [69] P. Jönsson, C.-G. Wahlström, and C. Froese Fischer. A program for computing magnetic dipole and electric quadrupole hyperfine constants from MCHF wavefunctions. *Comput. Phys. Commun.*, 74 :399–414, 1993.
- [70] Jr. L. Armstrong. *Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms*. John Willey & Sons, New York, 1971.
- [71] Ingvar Lindgren and Arne Rosén. Relativistic self-consistent-field calculations with application to atomic hyperfine interaction part i : Relativistic self-consistent fields part ii : Relativistic theory of atomic hyperfine interaction. In E.W. McDANIEL and M.R.C. McDOWELL, editors, *Case Studies in Atomic Physics*, pages 93 – 196. Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [72] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.

- 
- [73] Pieter Zeeman. The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance. *nature*, 55(1424) :347, 1897.
- [74] K. T. Cheng and W. J. Childs. Ab initio calculation of  $4fn6s2$  hyperfine structure in neutral rare-earth atoms. *Phys. Rev. A*, 31(5) :2775–2784, May 1985.
- [75] P. Indelicato, J. P. Santos, S. Boucard, and J.-P. Desclaux. Qed and relativistic corrections in superheavy elements. *EPJD*, 45(1) :155–170, 2007.
- [76] W. Li and P. et al. Rynkun. Multiconfiguration dirac-hartree-fock calculations of landé g-factors for ions of astrophysical interest i. *A&A*, 639 :A25, 2020.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available : <https://physics.nist.gov/asd> [2021, April 13]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2020.
- [80] Arati Dasgupta, M. Blaha, and J. L. Giuliani. Electron-impact excitation from the ground and the metastable levels of Ar I. *Phys. Rev. A*, 61 :012703, Dec 1999.
- [81] Andrei Irimia and C. Froese Fischer. Breit–pauli and dirac–hartree–fock energy levels and transition probabilities in neutral argon. *J. Phys. B*, 37(8) :1659–1672, apr 2004.
- [82] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [83] Sacha Schiffmann, Michel Godefroid, Jörgen Ekman, Per Jönsson, and Charlotte Froese Fischer. Natural orbitals in multiconfiguration calculations of hyperfine-structure parameters. *Phys. Rev. A*, 101 :062510, Jun 2020.

- 
- [84] Robert Duane Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, Ltd., Berkeley, 1981.
- [85] Per Jönsson, Claes-Göran Wahlström, and C. F Fischer. A program for computing magnetic dipole and electric quadrupole hyperfine constants from mchf wave-functions. *Computer Physics Communications*, 74(3) :399–414, 1993.

**Weak correlation and strong relativistic effects on the hyperfine interaction in fluorine**Fatima Zahra Boualili,<sup>1</sup> Messaoud Nemouchi ,<sup>1</sup> Michel Godefroid ,<sup>2</sup> and Per Jönsson <sup>3</sup><sup>1</sup>Laboratoire d'Électronique Quantique, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, El-Alia, Algiers, Algeria<sup>2</sup>Spectroscopy, Quantum Chemistry and Atmospheric Remote Sensing, CP 160/09, Université libre de Bruxelles, 1050 Brussels, Belgium<sup>3</sup>Department of Materials Science and Applied Mathematics, Malmö University, 20506 Malmö, Sweden

(Received 2 August 2021; accepted 30 November 2021; published 21 December 2021)

In previous work devoted to *ab initio* calculations of hyperfine-structure constants in nitrogen and fluorine atoms, we observed sizable relativistic effects, *a priori* unexpected for such light systems, that can even largely dominate over electron correlation. We observed that the atomic wave functions calculated in the Breit-Pauli approximation describe adequately the relevant atomic levels and hyperfine structures, even in cases for which a small relativistic *LS*-term mixing becomes crucial. In the present work we identify levels belonging to the spectroscopic terms  $2p^4(^3P)3d^{2,4}(P, D, F)$  of the fluorine atom, for which correlation effects on the hyperfine structures are small, but relativistic *LS*-term admixtures are decisive to correctly reproduce the experimental values. The Breit-Pauli analysis of the hyperfine matrix elements nails cases with large cancellation, either between *LS* pairs for individual hyperfine operators or between the orbital and the spin dipole contributions. Multiconfiguration Dirac-Hartree-Fock calculations are performed to support the Breit-Pauli analysis.

DOI: [10.1103/PhysRevA.104.062813](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.062813)**I. INTRODUCTION**

The development of relativistic theories applied to atoms has greatly contributed to improving the agreement between theory and observation. Among the methods accounting for relativity, we can cite the multiconfigurational Hartree-Fock (MCHF) approach with Breit-Pauli (BP) corrections [1,2] and the multiconfigurational Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) approach with Breit and QED corrections [3,4]. The methodological developments, combined with increasing computer resources, allow for accurate calculations of atomic wave functions, which make it possible to study rigorously the balance between electronic correlation and relativistic effects on atomic properties. ATSP2K [5] and GRASP2018 [6] are codes built on the MCHF+BP and MCDHF+Breit+QED approaches, respectively.

Correlation effects are traditionally presented as being dominant in light atoms, on the basis of the *Z*-dependent perturbation approach of the nonrelativistic Hamiltonian [7], while relativistic effects are expected to be more prominent in heavy atoms, due to the large mean velocity of the inner electrons relatively to the speed of light, when increasing the nuclear charge [4,8]. This picture is definitely too simple, as explicitly expressed two decades ago by Desclaux's statement [9]: "It is obvious that correlation and relativistic corrections should be included simultaneously in a coherent scheme." It is nowadays acknowledged that relativity has to be taken into account, even for light atoms [10,11], to obtain accurate predictions of electronic structures.

The effects of relativity on the hyperfine interaction in light atoms have been studied in several works [11–14]. In fully relativistic calculations, as in the MCDHF method, the influence of relativity leads to two effects [15,16]. The first

one is a direct effect that results in the contraction of radial orbitals compared to the nonrelativistic ones. The second one, an indirect effect, is a consequence of the first, which manifests itself by an expansion of radial orbitals. Orbitals characterized by low angular momentum *l* values, i.e., *s* and *p* electrons, undergo the first contraction effect, while orbitals with larger *l* values, more efficiently screened due to the relativistic contraction of the *s* and *p* shells, are radially expanded outward. These effects, resulting from the application of purely relativistic methods, have a weak influence on the atomic properties of light elements. In the case of the  $1s^2 2s^2 2p^4 3d$  configuration of fluorine (*Z* = 9), the mean radii of Dirac-Hartree-Fock and Hartree-Fock (HF) orbitals  $\langle r \rangle_{1s}^{\text{DHF}} = 0.17543$  and  $\langle r \rangle_{1s}^{\text{HF}} = 0.17567$ , respectively, differ relatively by 0.14%. This contraction effect in fluorine is rather small in comparison with, e.g., the gold atom, for which the *1s* orbital undergoes a relative displacement of the order of 13%, while the *6s* contraction is of the order of 17%, due to the combined direct and indirect effects of relativity [17,18]. In the BP approximation, the radial orbitals are frozen from nonrelativistic calculations, while relativity is captured only through the *LS*-term mixing for a given *J* value. For light atoms, the inclusion of relativistic effects in the BP approximation is generally sufficient to estimate atomic properties accurately.

Large-scale MCHF calculations combined with nonrelativistic configuration interaction calculations of hyperfine parameters have been performed successfully in light atoms [19–23]. In some studies, relativity was included to improve the agreement with observation, either through the Breit-Pauli approximation or using the relativistic configuration interaction approach [24–27]. In all these works, the relativistic corrections were not negligible but remained relatively small,

changing the hyperfine parameters by less than a few percent. However, unexpected large deviations have been highlighted in the study of hyperfine structures of some levels of the fluorine atom, for which the relativistic effects on the hyperfine constants  $A_{3/2}$  and  $A_{5/2}$  of the  $2p^4 3p^4 P_{3/2,5/2}^o$  levels were estimated to be around 30% [28]. Even larger relativistic effects have been found for other levels [14], of the order of 35% for  $A(2p^4 3s^4 P_{1/2})$  and, even more spectacular, reaching 182% for  $A(2p^4 3p^4 S_{3/2}^o)$ . Aourir *et al.* [14] showed that in some cases, although the relativistic effects can be important for the different contributions to the hyperfine interaction, the global effect of relativity may become relatively small due to large cancellation. The theoretical values of Carette *et al.* [28] for  $A_{3/2}$  and  $A_{5/2}$  of the  $2p^4 3p^4 P_{3/2,5/2}^o$  levels, both strongly affected by relativity, were confirmed experimentally [29], while there are no experimental values available to compare with for the other two constants  $A(2p^4 3s^4 P_{1/2})$  and  $A(2p^4 3p^4 S_{3/2}^o)$ .

Hyperfine constant values for the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  levels have been determined recently from concentration modulation spectroscopy experiments [29], and it is worthwhile to investigate how much relativity affects the theoretical estimation. The results obtained in the present work far exceeded our expectations, since the relative differences between the nonrelativistic values and those taking relativity into account reach in some cases several hundred percent. As an example, the nonrelativistic correlated values  $A(^4F_{3/2}) = 1333$  MHz,  $A(^4F_{5/2}) = 956$  MHz, and  $A(^4F_{7/2}) = 995$  MHz are dramatically affected by the relativistic BP corrections, which decrease them to  $A(^4F_{3/2}) = 122$  MHz,  $A(^4F_{5/2}) = 252$  MHz, and  $A(^4F_{7/2}) = 263$  MHz, in good agreement with the experimental values  $110 \pm 10$ ,  $304 \pm 50$ , and  $276 \pm 10$  MHz, respectively.

In this work we investigate and explain the origin of the relativistic effects on the calculated hyperfine constants. We use the MCHF method to estimate the hyperfine constants of the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  levels, within the framework of a nonrelativistic approach for the optimization of the zeroth-order wave functions. A simultaneous optimization scheme is applied in the variational nonrelativistic procedure to get a common orbital basis for describing a set of terms that mix in the Breit-Pauli approximation. The relativistic effects are assessed through Breit-Pauli calculations (MCHF+BP). The latter are cross-checked by relativistic configuration interaction (RCI) calculations performed in the Pauli approximation. We also perform fully relativistic MCDHF and RCI calculations based on similar correlation models. These four methods, used for obtaining the relevant electronic wave functions, and the basic theory of hyperfine interaction are briefly described in Sec. II. The simultaneous optimization strategy, used to get a common set of orbitals for the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  targeted levels, is described in Sec. III. The hyperfine constants calculated using the nonrelativistic and relativistic models are reported in Sec. IV for different correlation models and orbital active sets. The expressions of the matrix elements of the hyperfine operators in the configuration state function space limited to the  $[1/2, 9/2]$  range of  $J$  values arising from  $2p^4(^3P)3d^{4,2}(F, D, P)$  terms are fully detailed in Sec. V A. The theoretical results are analyzed through a detailed comparison with observation in Sec. V B. The main conclusions are summarized in Sec. VI.

## II. THEORY

### A. Variational methods

In order to investigate the effects of electronic correlation and relativity on the magnetic dipole hyperfine constant, we use the MCHF approach with BP corrections and the RCI method in the framework of the Pauli approximation (RCI-P). We also used the MCDHF method combined with the RCI approach.

In the nonrelativistic MCHF method the wave function  $\Psi(\gamma\pi LS)$  is a linear combination of configuration state functions (CSFs)  $\Phi(\gamma_i\pi LS)$  having the same parity  $\pi$ ,  $L$ , and  $S$  quantum numbers

$$\Psi(\gamma\pi LS) = \sum_i c_i \Phi(\gamma_i\pi LS), \quad (1)$$

where the CSFs are spin-angular-coupled antisymmetric products of one-electron spin orbitals  $\phi$ :

$$\phi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}. \quad (2)$$

The radial functions  $\{P_{n_l}(r)\}$  and the mixing coefficients  $\{c_i\}$  in (1) are determined by solving iteratively the numerical MCHF radial equations coupled to the eigenvalue problem in the CSFs space, until self-consistency. Since the interactions between several of the terms of the  $2p^4 3d$  configuration are strong, it is important to determine a common set of orbitals for these terms and those that lie below in the spectrum and have the same parity. In this procedure, referred to as simultaneous optimization strategy, the energy functional is a linear combination of energy functionals for the different  $LS$  terms [5]. Once the one-electron radial functions are optimized for the selected states, the BP Hamiltonian matrix is built and diagonalized in the basis of  $LSJ$  configuration states belonging to a given parity  $\pi$ . The resulting eigenvectors define the intermediate-coupling wave functions

$$\Psi(\gamma\pi J) = \sum_k c_k \Phi(\gamma_k\pi L_k S_k J), \quad (3)$$

which explicitly illustrates the possible  $LS$  mixing for the selected  $J$  value.

We also perform RCI calculations to determine the mixing coefficients  $\{c_i\}$  of the atomic wave function which, for a state labeled  $\gamma\pi J$ , is written as a linear combination of relativistic CSFs  $\Phi(\gamma_i\pi J)$ ,

$$\Psi(\gamma\pi J) = \sum_i c_i \Phi(\gamma_i\pi J), \quad (4)$$

where the relativistic CSFs are spin-angular-coupled antisymmetric products of one-electron Dirac spinors

$$\phi_{n\kappa m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \chi_{\kappa m}(\theta, \phi) \\ i Q_{n\kappa}(r) \chi_{-\kappa m}(\theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (5)$$

In the RCI-P method, based on the Pauli limit of the Dirac equation [30], the radial function of the small component  $Q_{n\kappa}(r)$  is estimated from the radial function of the large one  $P_{n\kappa}(r)$  as

$$Q_{n\kappa}(r) \simeq \frac{\alpha}{2} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa}(r), \quad (6)$$

where, in our case, the large-component radial function  $P_{nk}(r)$  is the nonrelativistic MCHF radial function  $P_{nl}(r)$ .

In the MCDHF-RCI method, the small and large radial functions of the one-electron Dirac spinors (5) are obtained using the fully relativistic MCDHF version of the multiconfiguration method [2] to optimize the relativistic one-electron orbital basis, together with the mixing coefficients.

### B. Magnetic dipole hyperfine interaction

The magnetic dipole hyperfine interaction Hamiltonian is given by.

$$H_{\text{hfs}} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)}, \quad (7)$$

where  $\mathbf{M}^{(1)}$  is the magnetic nuclear moment operator,

$$\mathbf{M}^{(1)} = \mu_N \sum_i^{\text{nucleons}} \nabla[r_i \mathbf{C}^{(1)}(i)] [g_l \mathbf{l}^{(1)}(i) + g_s \mathbf{s}^{(1)}(i)],$$

$\mu_N$  is the nuclear magneton, and  $g_l$  and  $g_s$  are the nucleon orbital and spin gyromagnetic  $g$  factors, respectively. The  $z$  component of this irreducible tensorial operator  $\mathbf{M}^{(1)}$  is related to the conventional nuclear magnetic moment  $\mu_I$  through its nuclear matrix element

$$\mu_I = \langle \gamma_I I I | M_0^{(1)} | \gamma_I I I \rangle.$$

In addition,  $\mathbf{T}^{(1)}$  is the dipolar magnetic operator tensor which, in the nonrelativistic framework, is the sum of three terms [31–33]

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(1)} = & \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i=1}^N \{ 2\mathbf{l}^{(1)}(i) r_i^{-3} - g_s \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)}(i) \\ & \times \mathbf{s}^{(1)}(i)]^{(1)} r_i^{-3} + g_s \frac{8}{3} \pi \delta(\mathbf{r}_i) \mathbf{s}^{(1)}(i) \} \end{aligned} \quad (8)$$

corresponding to the orbital, spin dipole, and contact contributions, which we will denote by  $\mathbf{T}_{\text{orb}}^{(1)}$ ,  $\mathbf{T}_{\text{sd}}^{(1)}$ , and  $\mathbf{T}_{\text{con}}^{(1)}$ , respectively, i.e.,

$$\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_{\text{orb}}^{(1)} + \mathbf{T}_{\text{sd}}^{(1)} + \mathbf{T}_{\text{con}}^{(1)}. \quad (9)$$

The energy corrections of the fine-structure levels are generally expressed in term of the magnetic dipole hyperfine constant  $A_J$  that is proportional to the reduced matrix element of  $\mathbf{T}^{(1)}$ ,

$$A_J = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J \rangle. \quad (10)$$

As suggested by Eq. (9),  $A_J$  can be written as

$$A_J = A_J^{\text{orb}} + A_J^{\text{sd}} + A_J^c, \quad (11)$$

where the orbital ( $A_J^{\text{orb}}$ ), spin dipolar ( $A_J^{\text{sd}}$ ), and contact ( $A_J^c$ ) hyperfine constants can be evaluated using (1) when omitting relativistic corrections and with (3) if taking into account relativistic effects through the Breit-Pauli approximation. In the fully relativistic framework of the MCDHF or RCI approaches, the magnetic electronic tensor operator is (in atomic units) given by [31,34]

$$\mathbf{T}^{(1)} = -i\alpha \sum_{i=1}^N [\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{l}_i \mathbf{C}^{(1)}(i)] r_i^{-2} \quad (12)$$

and the  $A_J$  hyperfine constant (10) is evaluated using (4).

### III. SIMULTANEOUS OPTIMIZATION STRATEGY

According to the NIST Atomic Spectra Database [35], the 17 levels of even parity of interest,  $2p^4(^3P)3d^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2}$ ,  $^2D_{5/2,3/2}$ ,  $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$ ,  $^2F_{7/2,5/2}$ ,  $^4P_{5/2,3/2,1/2}$ , and  $^2P_{3/2,1/2}$ , arising from the six terms  $2p^4(^3P)3d$   $LS$ , all lie in the narrow spectral window of 128 064.10–128 712.30  $\text{cm}^{-1}$ , above the levels arising from the five terms  $2p^4(^3P)3s^4P$ ,  $2p^4(^3P)3s^2P$ ,  $2p^4(^1D)3s^2D$ ,  $2p^4(^3P)4s^4P$ , and  $2p^4(^3P)4s^2P$  of the same parity. To satisfy the Hylleraas-Undheim-MacDonald theorem [36,37] in the variational procedure, the interaction Hamiltonian matrix should include all low-lying levels of the same  $LS$  symmetry in the MCHF procedure. Moreover, because of the orbital orthogonality constraints of the ATSP2K package [5], a single radial orbital basis has to be obtained for the subsequent BP calculations that mix the levels of the same parity and  $J$  value. We therefore adopted a simultaneous optimization scheme [38,39] for the MCHF calculations, optimizing simultaneously the  $6 + 5 = 11$  terms of even parity. The resulting orbital basis is then used to determine the  $J$ -dependent energy levels in the framework of the Breit-Pauli approximation. In the above scheme, the uncorrelated HF calculation is done based on the 11  $LS$  terms arising from the  $\{2p^43d, 2p^43s, 2p^44s\}$  configuration and results in a common orthonormal set of spectroscopic orbitals ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s$ ).

Electron correlation is included by taking the  $\{2p^43d, 2p^43s, 2p^44s\}$  configurations as the multireference (MR), from which single (S) and double (D) excitations are done to increasing orbital active sets to build the SD-MR-MCHF expansions. For each orbital active set (AS), all orbitals, spectroscopic and correlation, are optimized in the MCHF procedure. These calculations are denoted by SD-MR-MCHF[AS], although the latter acronym will be shortened in some places as MR-MCHF[AS], or as (SD)-MR-MCHF[AS] as a discrete reminder, since SD excitations from the MR are considered in all the present calculations. The terminology adapted for the active sets is detailed in Ref. [14]. We recall only that the orbital active set is denoted by  $[n]$  when no angular limitation applies and  $[nl]$  when angular orbital limitation  $l_{\text{max}} = l$  is introduced.

The relativistic BP wave-function expansions are built using the same SD-MR process but considering CSFs of all  $LS$  symmetries that can be built from the AS and that can mix with each other for a given  $J$  value. The corresponding notation SD-MR-BP[AS] will be used in the following.

Table I reports the excitation energies of the  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  levels classified according to the NIST database. As already observed above, the levels lie close to each other. The largest difference between levels having the same  $J$  value does not exceed 385  $\text{cm}^{-1}$  and is found for the energy separation of  $^2D_{5/2}$  and  $^4F_{5/2}$ . The smallest energy gap, of the order of 52  $\text{cm}^{-1}$ , is observed between  $^2D_{5/2}$  and  $^4D_{5/2}$ .

In the same table, the theoretical fine-structure values  $\Delta E_{\text{SD-MR-BP}}$  obtained with the largest  $[9f]$  AS are compared with the NIST values. For each level, the major contributions to the corresponding Breit-Pauli wave function are also given. All these contributions correspond to CSFs belonging to the  $2p^4(^3P)3d$  configuration, which form the space that we will indicate in the following as the  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space. We

TABLE I. Excitation energies according to the NIST Atomic Spectra Database [35], fine structures  $\Delta E_{\text{NIST}}$  and  $\Delta E_{\text{SD-MR-BP}}$  in  $\text{cm}^{-1}$  for  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  levels, and mixing coefficients of the corresponding SD-MR-BP[9f] eigenvectors.

Term	$J$	Level ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E_{\text{NIST}}$	$\Delta E_{\text{SD-MR-BP}}$	Mixing coefficients								
$^4D$	7/2	128 064.10	0	0	$0.905\ ^4D_{7/2}$	+	$0.340\ ^4F_{7/2}$	+	$0.193\ ^2F_{7/2}$				
$^4D$	5/2	128 087.83	23.7	22.6	$0.847\ ^4D_{5/2}$	+	$0.326\ ^4F_{5/2}$	+	$0.248\ ^4P_{3/2}$	-	$0.283\ ^2D_{5/2}$	-	$0.083\ ^2F_{5/2}$
$^4D$	3/2	128 122.72	58.6	56.4	$0.784\ ^4D_{3/2}$	-	$0.399\ ^2D_{3/2}$	+	$0.282\ ^4P_{3/2}$	-	$0.259\ ^2P_{3/2}$	+	$0.226\ ^4F_{3/2}$
$^4D$	1/2	128 184.99	120.9	118.6	$-0.831\ ^4D_{1/2}$	+	$0.407\ ^2P_{1/2}$	-	$0.338\ ^4P_{1/2}$				
$^2D$	5/2	128 140.48	0	0	$0.827\ ^2D_{5/2}$	+	$0.342\ ^2F_{5/2}$	+	$0.283\ ^4P_{5/2}$	+	$0.273\ ^4D_{5/2}$	-	$0.121\ ^4F_{5/2}$
$^2D$	3/2	128 219.83	79.4	78.1	$-0.717\ ^2D_{3/2}$	-	$0.345\ ^2P_{3/2}$	-	$0.464\ ^4P_{3/2}$	-	$0.338\ ^4D_{3/2}$	+	$0.090\ ^4F_{3/2}$
$^4F$	9/2	128 219.13	0	0	$^4F_{9/2}$								
$^4F$	7/2	128 514.75	295.6	299.2	$0.782\ ^4F_{7/2}$	+	$0.455\ ^2F_{7/2}$	-	$0.391\ ^4D_{7/2}$				
$^4F$	5/2	128 525.35	306.2	309.3	$-0.679\ ^4F_{5/2}$	+	$0.567\ ^2F_{5/2}$	-	$0.387\ ^2D_{5/2}$	+	$0.198\ ^4D_{5/2}$	-	$0.034\ ^4P_{5/2}$
$^4F$	3/2	128 611.92	392.8	393.6	$0.821\ ^4F_{3/2}$	+	$0.514\ ^2P_{3/2}$	-	$0.183\ ^4P_{3/2}$	-	$0.020\ ^2D_{3/2}$	-	$0.012\ ^4D_{3/2}$
$^2F$	7/2	128 220.36	0	0	$0.853\ ^2F_{7/2}$	-	$0.495\ ^4F_{7/2}$	+	$0.004\ ^4D_{7/2}$				
$^2F$	5/2	128 697.89	477.5	478.9	$-0.442\ ^2F_{5/2}$	-	$0.671\ ^4P_{5/2}$	-	$0.362\ ^4F_{5/2}$	+	$0.372\ ^4D_{5/2}$	+	$0.237\ ^2D_{5/2}$
$^4P$	1/2	128 338.72	0	0	$0.815\ ^4P_{1/2}$	+	$0.551\ ^2P_{1/2}$	-	$0.061\ ^4D_{1/2}$				
$^4P$	3/2	128 523.28	184.6	189.7	$0.762\ ^4P_{3/2}$	-	$0.410\ ^4D_{3/2}$	-	$0.412\ ^2D_{3/2}$	+	$0.232\ ^2P_{3/2}$	+	$0.008\ ^4F_{3/2}$
$^4P$	5/2	128 606.09	267.4	271.4	$-0.614\ ^4P_{5/2}$	+	$0.575\ ^2F_{5/2}$	+	$0.509\ ^4F_{5/2}$	+	$0.051\ ^4D_{5/2}$	+	$0.030\ ^2D_{5/2}$
$^2P$	1/2	128 712.30	0	0	$-0.708\ ^2P_{1/2}$	-	$0.525\ ^4D_{1/2}$	+	$0.440\ ^4P_{1/2}$				
$^2P$	3/2	128 520.22	192.1	192.0	$-0.684\ ^2P_{3/2}$	+	$0.489\ ^4F_{3/2}$	+	$0.358\ ^2D_{3/2}$	-	$0.274\ ^4D_{3/2}$	+	$0.249\ ^4P_{3/2}$

notice that for all 17 levels,  $\sum_i c_i^2 \approx 0.97$ , illustrating the fact that the CSFs produced by the single and double excitations from the MR only count for around 3% of the wave functions. The large values of the mixing coefficients clearly demonstrate strong interactions within the  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space. For example, the contribution of the  $2p^4(^3P)3d\ ^4F_{3/2}$ ,  $^2D_{3/2}$ ,  $^4D_{3/2}$ , and  $^4P_{3/2}$  states in the composition of  $^2P_{3/2}$  level reaches  $\sum c_i^2 - c_1^2 = 50.4\%$ . It is interesting to cite the case of the  $^2F_{5/2}$  level, which loses its dominant character to the detriment of the  $^4P_{5/2}$  state with which it strongly interacts. A similar situation has been reported in the case of the  $3p^5 4p$  configuration of the argon atom between the  $^1D_2$  and  $^3P_2$  states on the one hand and the  $^3D_1$  and  $^1P_1$  states on the other [40,41].

A similar simultaneous optimization scheme was used for the MCDHF calculations, called extended optimal level [42], in which the energy functional is built as the weighted sum of a set of targeted atomic states. With these MCDHF orbital sets, we performed RCI calculations that we denote by MR-MCDHF-RCI[AS].

#### IV. HYPERFINE CONSTANTS CALCULATIONS

$^{19}\text{F}$  has a nuclear spin  $I = 1/2$  and a nuclear magnetic moment  $\mu_I = 2.628\ 868\ \mu_N$  [43]. The magnetic dipole hyperfine constants  $A_J$  for all 17  $2p^4(^3P)3d^{2S+1}L_J$  levels, calculated using the SD-MR expansions with the MCHF, BP, RCI-P, and MCDHF-RCI methods, are reported in Tables II and III. For the SD-MR-MCHF and SD-MR-BP approaches, the  $A_J$  constant value is monitored along the sequence of increasing ASs, from [4] up to [9f], to probe the correlation effects on the hyperfine structures. One observes that the hyperfine constant values quickly converge with the size of the active space. Moreover, the  $l_{\text{max}} = 3$  limitation that has been adopted for building the AS introduces an estimated uncertainty contribution of less than 1% for the hyperfine constants, deduced by comparing similar calculations performed with the [ng] active set. In other words, the hyperfine constant values quickly converge not only with the size of the active

space, but also with the angular momentum value considered for building the correlation orbital active space, a fact that has been observed in many studies, including investigations of the electric-field gradient at the nucleus [44,45]. From Tables II and III we see that electron correlation effects are small. To highlight this fact, we report in Table IV the relative difference between the HF and (SD)-MR-MCHF[9f] hyperfine constants values. This quantity remains smaller than 5% for nine hyperfine constants and is between 6% and 14.5% for the others. Although the description of electron correlation does not seem to be crucial, Tables II and III illustrate the large disagreement between the (SD)-MR-MCHF[9f] theoretical hyperfine constants and the available experimental values [29], except for the constant  $A(^2D_{3/2})$ . It becomes clear that the origin of this large theory-observation gap should be found somewhere else other than in electron correlation. The comparison of the hyperfine constants between BP[HF] and HF (see Table IV) or between (SD)-MR-BP[9f] and (SD)-MR-MCHF[9f] (not displayed in the table) indeed indicates huge relativistic effects. The relative differences reach values of 1872%, 898%, 614%, 300%, and 316% for  $A(^4P_{5/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4F_{3/2})$ ,  $A(^4F_{5/2})$ , and  $A(^4P_{1/2})$ , respectively. In the same table we also report the relative differences between (SD)-MR-BP[9f] and BP[HF] hyperfine constants values, which illustrate how much electron excitations beyond the  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space model affect the hyperfine constants. Except for the four constants  $A(^4P_{1/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4P_{5/2})$ , and  $A(^4F_{3/2})$  for which the corresponding ratio values are large (58%, 20%, 19%, and 74%, respectively), we observe that the relativistic effects are efficiently captured through the BP calculations limited to the [HF] active space. For almost all levels considered, the BP[HF] and (SD)-MR-BP[9f] hyperfine constants are in good agreement with observation [29].

The MR-RCI-P[9f] results are given in Tables II and III. Since the RCI-P method radically differs from the BP approach, it is interesting to compare the MR-RCI-P[9f] and MR-BP[9f] hyperfine constant values. We can observe that the two sets of results, obtained using the ATSP2K and

TABLE II. Hyperfine-structure constants (in MHz) of  $2p^4(^3P)3d^2D$ ,  $^4D$ , and  $^2P$  calculated with HF and (SD)-MR-MCHF by using the simultaneous optimization strategy, BP[HF], (SD)-MR-BP, and (SD)-MR-RCI-P methods. These values are compared with fully relativistic results calculated with the (SD)-MCDHF-RCI method and with observation.

AS	$^2D$		$^4D$				$^2P$	
	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$
	HF							
	1734	373	3554	1422	778	169	-3346	-1435
	MR-MCHF							
[4]	1618	406	3330	1443	832	228	-3345	-1249
[5 <i>f</i> ]	1437	605	2876	1563	1027	441	-3708	-927
[6 <i>f</i> ]	1744	310	3643	1434	762	125	-3232	-1411
[7 <i>f</i> ]	1678	368	3479	1454	812	188	-3319	-1314
[8 <i>f</i> ]	1674	369	3471	1451	811	189	-3317	-1314
[9 <i>f</i> ]	1675	370	3472	1453	813	190	-3320	-1312
	BP[HF]							
	1574	1066	4860	2304	1474	865	-2354	-565
	MR-BP							
[4]	1579	1076	4614	2291	1494	886	-2271	-491
[5 <i>f</i> ]	1484	1209	4465	2523	1738	1081	-2134	-292
[6 <i>f</i> ]	1680	1033	4733	2210	1402	805	-2348	-558
[7 <i>f</i> ]	1649	1067	4658	2263	1462	854	-2317	-506
[8 <i>f</i> ]	1652	1066	4647	2260	1460	852	-2325	-503
[9 <i>f</i> ]	1654	1067	4646	2262	1461	852	-2327	-496
	MR-RCI-P							
[9 <i>f</i> ]	1652	1065	4640	2258	1458	850	-2326	-497
	MR-MCDHF-RCI							
[9 <i>f</i> ]	1649	1066	4608	2257	1463	855	-2312	-463
Expt. [29]	$1582 \pm 50$	$1046 \pm 50$	$4541 \pm 50$	$2290 \pm 50$	$1481 \pm 20$	$793 \pm 20$	$-2378 \pm 80$	$-498 \pm 80$

GRASP2018 independent packages, are in excellent agreement with each other. In the same tables, we also report the MR-MCDHF-RCI[9*f*] results. The global agreement of the latter with the MR-BP[9*f*] results for the 17 hyperfine constants is 4.7%. The largest differences occur for  $A(^2P_{3/2})$ ,  $A(^2F_{5/2})$ ,  $A(^4F_{3/2})$ , and  $A(^4P_{5/2})$  with relative deviations of 6.8%, 9.4%, 19.7%, and 33.3%, respectively.

However, the values obtained in the two approaches lie within the uncertainty interval of the experimental values for the first constant  $A(^2P_{3/2})$ . This is almost the case for  $A(^2F_{5/2})$  and  $A(^4F_{3/2})$ , while the case of the very small  $A(^4P_{5/2})$  value is more problematic, as it will be further discussed below. The global agreement of the averaged MR-BP[9*f*] and MR-MCDHF-RCI[9*f*] hyperfine constant values with the 15 available measured hyperfine constants is around 20%. The largest discrepancies are found for  $A(^4P_{1/2})$  and  $A(^4P_{5/2})$ . Excluding the last two from this sample, the global theory-observation agreement drops to 3.5%.

Large differences between the nonrelativistic and Breit-Pauli results are most likely due to the strong relativistic interaction between the terms. In order to verify this con-

jecture, we analyze in full detail the matrix elements of the different operators of the hyperfine interaction [see Eqs. (9) and (11)] in the  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space model. It should be noted that the contact hyperfine interaction is zero within this configuration space in which we keep the  $1s$  and  $2s$  shells closed in the CSF lists. That occupation restriction allows us to limit this detailed analysis to the orbital and spin dipole contributions to the  $A_J$  constants, as done in the next section. However, the complete hyperfine interaction Hamiltonian is used, including the contact contribution, in the more elaborate calculations based on larger configuration spaces and orbital active sets.

## V. MAGNETIC DIPOLE HYPERFINE INTERACTION IN THE $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$ SPACE

### A. Matrix elements

In the present section we limit the CSFs to the  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space. The atomic wave function describing the  $\gamma L S J$  states, where  $\gamma = 2p^4(^3P)3d$ , are therefore written according to Eq. (3) as

$$\Psi(\gamma^{2S+1}L_J) = \sum_i c_i \phi(\gamma L_i S_i J), \quad (13)$$

TABLE III. Hyperfine-structure constants in (MHz) of  $2p^4(^3P)3d^4P$ ,  $^2F$ , and  $^4F$  calculated with HF and (SD)-MR-MCHF by using the simultaneous optimization strategy, BP[HF], (SD)-MR-BP, and (SD)-MR-RCI-P methods. These values are compared with fully relativistic results calculated with the (SD)-MCDHF-RCI method and with observation.

AS	$^4P$			$^2F$		$^4F$			
	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{9/2}$
	HF								
	1574	-724	-848	1285	1437	1515	1021	1015	1184
	MR-MCHF								
[4]	1823	-565	-699	1156	1439	1295	962	1010	1207
[5 <i>f</i> ]	2667	-206	-406	1017	1594	995	978	1135	1384
[6 <i>f</i> ]	1460	-741	-841	1218	1390	1416	950	961	1146
[7 <i>f</i> ]	1694	-634	-755	1178	1427	1334	956	994	1190
[8 <i>f</i> ]	1693	-634	-755	1180	1427	1337	957	994	1189
[9 <i>f</i> ]	1699	-632	-753	1178	1428	1333	956	995	1191
	BP[HF]								
	-730	-1029	-43	-161	1457	212	255	282	1176
	MR-BP								
[4]	-530	-995	-30	-174	1494	149	267	280	1201
[5 <i>f</i> ]	-491	-910	-39	-93	1716	48	383	353	1377
[6 <i>f</i> ]	-509	-1048	-41	-220	1420	146	201	230	1139
[7 <i>f</i> ]	-482	-1028	-34	-203	1477	130	244	258	1184
[8 <i>f</i> ]	-469	-1033	-32	-205	1477	129	250	262	1184
[9 <i>f</i> ]	-462	-1033	-36	-202	1480	122	252	263	1185
	MR-RCI-P								
[9 <i>f</i> ]	-461	-1033	-34	-202	1478	124	252	263	1183
	MR-MCDHF-RCI								
[9 <i>f</i> ]	-445	-1026	-48	-183	1483	98	259	266	1188
Expt. [29]	$-226 \pm 50$	$-1035 \pm 50$	$-17 \pm 10$	$-190 \pm 10$		$110 \pm 10$	$304 \pm 50$	$276 \pm 10$	

where  $L_i S_i$  represents any of the six terms listed in Table I corresponding to the same  $J$  value. In this approximation, which keeps the  $1s$  and  $2s$  shells closed, there is no contact contribution and the hyperfine constant  $A(^{2S+1}L_J)$  of each level  $2p^4(^3P)3d LSJ$  is only made of the orbital and spin dipole contributions, i.e.,

$$A(^{2S+1}L_J) = A^{\text{orb}}(^{2S+1}L_J) + A^{\text{sd}}(^{2S+1}L_J), \quad (14)$$

where

$$A_J^{\text{orb}}(^{2S+1}L_J) = \sum_{ij} A_J^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j), \quad A_J^{\text{sd}}(^{2S+1}L_J) = \sum_{ij} A_J^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) \quad (15)$$

are made of the diagonal ( $i = j$ ) and off-diagonal ( $i \neq j$ ) hyperfine interaction matrix elements coupling the CSFs in the basis. Here  $A_J^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  and  $A_J^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  are proportional to the reduced matrix elements  $\langle \gamma L_i S_i J \| \mathbf{T}_{\text{orb}}^{(1)} \| \gamma L_j S_j J \rangle$  and  $\langle \gamma L_i S_i J \| \mathbf{T}_{\text{sd}}^{(1)} \| \gamma L_j S_j J \rangle$ , respectively, and to the relevant eigenvector coefficient products  $c_i c_j$ . They can be written as

$$A_J^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \frac{1}{2} c_i c_j G_\mu \frac{\mu_I}{I} M^{\text{orb}}, \quad A_J^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \frac{1}{2} c_i c_j G_\mu \frac{\mu_I}{I} M^{\text{sd}}, \quad (16)$$

with [33,46]

$$M^{\text{orb}} = \delta_{S_i S_j} (-1)^{L_i + S_i + J + L_j + 1} 2 \sqrt{\frac{(2L_i + 1)(2L_j + 1)(2J + 1)}{J(J + 1)}} \begin{Bmatrix} L_i & S_i & J \\ J & 1 & L_j \end{Bmatrix} \\ \times \left[ \begin{Bmatrix} 1 & 2 & L_i \\ L_j & 1 & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{6} \langle 2p^4 \ ^3P \| \mathbf{U}^{(1)} \| 2p^4 \ ^3P \rangle \langle 2p | r^{-3} | 2p \rangle + \begin{Bmatrix} 2 & 1 & L_i \\ L_j & 1 & 2 \end{Bmatrix} \sqrt{30} \langle 3d \ ^2D \| \mathbf{U}^{(1)} \| 3d \ ^2D \rangle \langle 3d | r^{-3} | 3d \rangle \right] \quad (17)$$

TABLE IV. Relative differences in percent between (MR-MCHF[9*f*], HF), (BP[HF], HF), and (MR-BP[9*f*], BP[HF]) hyperfine constants.

${}^2D$		${}^4D$				${}^2P$		${}^4P$			${}^2F$		${}^4F$					
$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{1/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{3/2}$	$A_{5/2}$	$A_{7/2}$	$A_{9/2}$		
3.5	0.8	2.4	2.1	4.3	11	0.8	9.3	$\frac{ \text{MR-MCHF}[9f]-\text{HF} }{ \text{MR-MCHF}[9f] }$ 7.3			14.5	12.6	9.0	0.6	13.6	6.7	2.0	0.5
10.1	65.0	26.8	38.2	47.2	80.4	42.1	153.9	$\frac{ \text{BP}[\text{HF}]-\text{HF} }{ \text{BP}[\text{HF}] }$ 315.6			29.6	1872	898.1	1.3	614	300.3	259.9	0.6
4.8	0.0	4.6	1.8	0.9	1.5	1.2	13.9	$\frac{ \text{MR-BP}[9f]-\text{BP}[\text{HF}] }{ \text{MR-BP}[9f] }$ 58.0			0.4	19.4	20.2	1.5	73.7	1.2	7.2	0.7

and

$$\begin{aligned}
 M^{\text{sd}} = & (-1)^{S_j+L_j+1/2} \sqrt{\frac{(2S_i+1)(2S_j+1)(2L_i+1)(2L_j+1)(2J+1)}{J(J+1)}} g_s \sqrt{30} \begin{Bmatrix} L_i & S_i & J \\ L_j & S_j & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\
 & \times \left[ -\sqrt{\frac{6}{5}} \begin{Bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & S_i \\ S_j & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & L_i \\ L_j & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle 2p^4 {}^3P \| \mathbf{V}^{(21)} \| 2p^4 {}^3P \rangle \langle 2p | r^{-3} | 2p \rangle \right. \\
 & \left. - \sqrt{\frac{10}{7}} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & S_i \\ S_j & 1 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & L_i \\ L_j & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle 3d {}^2D \| \mathbf{V}^{(21)} \| 3d {}^2D \rangle \langle 3d | r^{-3} | 3d \rangle \right]. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Here  $G_\mu = 95.41068$  is the numerical factor to be used when expressing the matrix elements  $M^{\text{orb}}$  and  $M^{\text{sd}}$  in atomic units ( $a_0^{-3}$ ),  $\mu_I$  in nuclear magnetons ( $\mu_N$ ), and  $A_J$  in units of frequency (MHz), while  $g_s = 2.0023193$  is the electronic  $g$  factor corrected for the quantum electrodynamic effects. In addition,  $\mathbf{U}^{(1)}$  is the unit tensor operator acting only in the  $L$  space and  $\mathbf{V}^{(21)}$  is the unit double tensor operator [47]. Further,  $\langle nl | r^{-3} | nl \rangle$  are the one-electron radial integrals for the active subshells  $nl = 2p$  and  $3d$ . The numerical factors  $\sqrt{6}$  and  $\sqrt{30}$  appearing in (17) correspond to the reduced matrix elements of the angular momentum operator  $\langle l | \mathbf{I}^{(1)} | l \rangle$  for  $l = 1$  and  $2$ , respectively. In the same way, the numerical factors  $-\sqrt{6/5}$  and  $-\sqrt{10/7}$  appearing in (18) correspond to the reduced matrix elements of the renormalized spherical harmonic  $\langle l | \mathbf{C}^{(2)} | l \rangle$  for  $l = 1$  and  $l = 2$  [compare the structure of Eqs. (27) and (31) in [33]].

### B. Detailed analysis

The numerical values of the products of the mixing coefficients  $c_i c_j$ , the electronic matrix elements  $M^{\text{orb}}$  [Eq. (17)] and  $M^{\text{sd}}$  [Eq. (18)], and the results of the formulas (14)–(16) are reported in Tables V and VI for  $2p^4({}^3P)3d {}^2D_{3/2}$  and  $2p^4({}^3P)3d {}^2D_{5/2}$ , respectively. The mixing coefficients of the corresponding eigenvectors are taken from the MR-BP[9*f*] calculations (see Table I). The resulting  $A_j^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  and  $A_j^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$  values are given in the fourth and sixth columns, respectively. For each  $(L_i S_i, L_j S_j)$  relevant pair, the sum of the orbital and spin dipolar contributions is reported in the last column. At the bottom of the table, we give the total values of the orbital and spin dipolar hyperfine constants, together with their resulting sum, from the contribution of the matrix elements in the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  space and from HF and MR-BP[9*f*] calculations, respectively. As previously indicated, the hyperfine contact interaction is strictly zero in

the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  space, but not anymore in the spaces associated with the HF calculations in the simultaneous optimization scheme for  $2p^4({}^3P)3d {}^2P$ ,  ${}^4P$ , and  ${}^2D$  states, which involve the contamination by CSFs with one electron  $3s$  or  $4s$ . The same observation can be done for the (SD)-MR-BP[9*f*] calculations for all states  $2p^4 3d LS$ , for which the opening of the  $1s^2$  and  $2s^2$  subshells switches on the contact contribution through the spin-polarization excitation mechanism [48]. The latter, however, remains rather small. Indeed, as one can see in Tables V and VI, the contribution of the contact interaction does not exceed 1% in the HF calculations and is of the order of 2% in the MR-BP[9*f*] calculations. The experimental values are given in the last row.

The two tables illustrate the large effects of terms mixing on the orbital and spin dipole constants through the factors  $c_i c_j$ . For example, for the state  ${}^2D_{3/2}$ , the contributions to the orbital hyperfine constant of two nondiagonal matrix elements ( ${}^2D, {}^2P$ ) and ( ${}^4P, {}^4D$ ), which are equal to 428 and 487 MHz, respectively, are of the same order of magnitude as that of the main matrix element ( ${}^2D, {}^2D$ ), which is 447 MHz. The total contribution of the mixing states to the constant  $A^{\text{orb}}({}^2D_{3/2})$  is 646 MHz, or 59% of a total of 1093 MHz, despite a compensation effect estimated to 354 MHz, due to the mixing with other  $LS$  component. Mixing effects on the spin dipolar  $A^{\text{sd}}({}^2D_{3/2})$  constant are reduced by cancellation effects. Their contribution to the total hyperfine constant is of the order of 47%. The term-mixing effect on the total hyperfine constants depends on the relative sign of the orbital and spin dipole contributions resulting from each matrix element. They are often reduced due to opposite signs, inducing strong cancellation. In the case of  $A({}^2D_{3/2}) = 1618$  MHz, these effects are of the order of 47%. Finally, the value of  $A({}^2D_{3/2})$  obtained using the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  space represents 98% of the value resulting from the MR-BP[9*f*] calculation, which is based on a space formed by 1 114 108 CSFs. We then deduce that most

TABLE V. Values of  $A_{3/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{\text{orb}}(^2D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{\text{sd}}(^2D_{3/2})$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ , and  $A(^2D_{3/2})$  in MHz according to the formulas (14)–(16).

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{\text{orb}}$	$A_{3/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{\text{sd}}$	$A_{3/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.5145	3.4612	447	3.2288	417	864
$(^2P, ^2P)$	0.1187	-5.7542	-171	0.1539	5	-166
$(^4P, ^4P)$	0.2156	-2.3016	-124	-0.5220	-28	-152
$(^4F, ^4F)$	0.0081	9.2212	19	-3.3199	-7	12
$(^4D, ^4D)$	0.1143	2.3074	66	3.2298	93	159
$2 \times (^2D, ^2P)$	$2 \times 0.2472$	3.4540	428	-1.3844	-172	256
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.3330$	00	00	0.1549	26	26
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0645$	00	00	-2.3147	75	75
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.2425$	00	00	0.8069	98	98
$2 \times (^2P, ^4P)$	$2 \times 0.1600$	00	00	-0.2242	-18	-18
$2 \times (^2P, ^4F)$	$2 \times -0.0310$	00	00	-1.1580	18	18
$2 \times (^2P, ^4D)$	$2 \times 0.1165$	00	00	1.0390	61	61
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.1570$	6.1800	487	00	00	487
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0304$	3.8538	-59	00	00	-59
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.0417$	00	00	2.0711	-43	-43
			$A^{\text{orb}}(^2D_{3/2})$		$A^{\text{sd}}(^2D_{3/2})$	$A(^2D_{3/2})$
			1093		525	1618
HF			910		825	1734 <sup>a</sup>
MR-BP[9f]			1118		563	1654 <sup>a</sup>
Expt. [29]						1582 ± 50

<sup>a</sup>These totals differ from  $A^{\text{orb}}(^2D_{3/2}) + A^{\text{sd}}(^2D_{3/2})$  because they include the contact contribution, which is not strictly zero in the HF and MR-BP[9f] calculations (see the text for more details).

of the relativistic effects due to mixing effects are captured by the single  $\{2p^4(^3P)3d L_i S_i\}$  space. The results corresponding to the two calculations BP[HF] and MR-BP[9f] are in good agreement with the experiment.

For the level  $^2D_{5/2}$  (Table VI), the HF hyperfine constants values  $A_{5/2}^{\text{orb}}$  and  $A_{5/2}^{\text{sd}}$  change from 607 to 827 MHz and from -236 to 186 MHz, respectively, when using the BP[HF] model, which is equivalent to a variation of the total  $A(^2D_{5/2})$

TABLE VI. Values of  $A_{5/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{\text{orb}}(^2D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ ,  $A^{\text{sd}}(^2D_{5/2})$ ,  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$ , and  $A(^2D_{5/2})$  in MHz according to the formulas (14)–(16).

$(L_i S_i, L_j S_j)$	$c_i c_j$	$M^{\text{orb}}$	$A_{5/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$M^{\text{sd}}$	$A_{5/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$	$A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j)$
$(^2D, ^2D)$	0.6846	2.3074	396	-0.9225	-158	238
$(^2F, ^2F)$	0.1170	6.5866	193	-1.5820	-46	147
$(^4P, ^4P)$	0.0804	-3.4526	-70	0.1382	3	-67
$(^4F, ^4F)$	0.0145	5.5986	20	-1.6204	-6	14
$(^4D, ^4D)$	0.0748	1.8130	34	1.2194	23	57
$2 \times (^2D, ^2F)$	$2 \times 0.2831$	1.2310	175	1.9724	280	455
$2 \times (^2D, ^4P)$	$2 \times 0.2346$	00	00	-0.3794	-45	-45
$2 \times (^2D, ^4F)$	$2 \times -0.0998$	00	00	-1.2125	61	61
$2 \times (^2D, ^4D)$	$2 \times 0.2263$	00	00	1.0475	119	119
$2 \times (^2F, ^4P)$	$2 \times 0.0970$	00	00	0.4052	20	20
$2 \times (^2F, ^4F)$	$2 \times -0.0413$	00	00	-0.6195	13	13
$2 \times (^2F, ^4D)$	$2 \times 0.0936$	00	00	0.1317	6	6
$2 \times (^4P, ^4D)$	$2 \times 0.0775$	3.0342	118	-1.0124	-39	79
$2 \times (^4F, ^4D)$	$2 \times -0.0330$	2.3542	-39	1.1791	-20	-59
$2 \times (^4P, ^4F)$	$2 \times -0.0342$	00	00	1.4495	-25	-25
			$A^{\text{orb}}(^2D_{5/2})$		$A^{\text{sd}}(^2D_{5/2})$	$A(^2D_{5/2})$
			827		186	1013
HF			607		-236	373 <sup>a</sup>
MR-BP[9f]			843		197	1067 <sup>a</sup>
Expt. [29]						1046 ± 50

<sup>a</sup>These totals differ from  $A^{\text{orb}}(^2D_{5/2}) + A^{\text{sd}}(^2D_{5/2})$  because they include the contact contribution which is not strictly zero in the HF and MR-BP[9f] calculations (see the text for more details).

TABLE VII. Values of  $A_{3/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb}$ ,  $A_{3/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{sd}$ ,  $A_{3/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb} + \text{sd}$  for  ${}^4D$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ , and  ${}^2P$  states. At the bottom of the table we give the total values  $A_{3/2}^{\text{orb}}$ ,  $A_{3/2}^{\text{sd}}$ , and  $A_{3/2}$  corresponding to BP[9f] calculations, while the last row contains the experimental values.

$(L_i S_i, L_j S_j)$	${}^4D$			${}^4F$			${}^4P$			${}^2P$		
	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd
$({}^2D, {}^2D)$	138	129	267	0	0	0	146	137	283	111	104	215
$({}^2P, {}^2P)$	-97	3	-94	-381	10	-371	-78	2	-76	-675	18	-657
$({}^4P, {}^4P)$	-46	-10	-56	-19	-4	-23	-335	-76	-411	-36	-8	-44
$({}^4F, {}^4F)$	118	-43	75	1559	-561	998	0	0	0	552	-199	353
$({}^4D, {}^4D)$	355	498	853	0	0	0	97	136	233	43	61	104
$2 \times ({}^2D, {}^2P)$	179	-72	107	-18	7	-11	-165	66	-99	-424	170	-254
$2 \times ({}^2D, {}^4P)$	0	-9	-9	0	0	0	0	-24	-24	0	7	7
$2 \times ({}^2D, {}^4F)$	0	105	105	0	19	19	0	4	4	0	-203	-203
$2 \times ({}^2D, {}^4D)$	0	-127	-127	0	0	0	0	68	68	0	-40	-40
$2 \times ({}^2P, {}^4P)$	0	8	8	0	11	11	0	-20	-20	0	19	19
$2 \times ({}^2P, {}^4F)$	0	34	34	0	-245	-245	0	-1	-1	0	194	194
$2 \times ({}^2P, {}^4D)$	0	-106	-106	0	-3	-3	0	-50	-50	0	98	98
$2 \times ({}^4P, {}^4D)$	686	0	686	7	0	7	-968	0	-968	-211	0	-211
$2 \times ({}^4F, {}^4D)$	342	0	342	-18	0	-18	-7	0	-7	-259	0	-259
$2 \times ({}^4P, {}^4F)$	0	66	66	0	-156	-156	0	7	7	0	126	126
	$A_{3/2}^{\text{orb}}$	$A_{3/2}^{\text{sd}}$	$A_{3/2}$	$A_{3/2}^{\text{orb}}$	$A_{3/2}^{\text{sd}}$	$A_{3/2}$	$A_{3/2}^{\text{orb}}$	$A_{3/2}^{\text{sd}}$	$A_{3/2}$	$A_{3/2}^{\text{orb}}$	$A_{3/2}^{\text{sd}}$	$A_{3/2}$
	1675	476	2151	1130	-922	208	-1310	249	-1061	-899	347	-552
MR-BP[9f]	1706	507	2262 <sup>a</sup>	1146	-1009	122 <sup>a</sup>	-1333	281	-1033 <sup>a</sup>	-916	382	-496 <sup>a</sup>
Expt. [29]			2290±50			110±10			-1035±50			-498±80

<sup>a</sup>These totals differ from orb + sd because they include the contact contribution which is not zero in the MR-BP[9f] calculations (see the text for further explanation).

constant from 371 to 1013 MHz. We notice a particularly important effect on the spin dipole interaction. This effect is mainly due to the two matrix elements  $({}^2D, {}^2F)$  and  $({}^2D, {}^4D)$  of the spin dipole operator, which increase the spin dipole contribution by 280 and 119 MHz, respectively. Note that among the  ${}^2D_{5/2}$  eigenvector  $LS$  composition, the contribution of  ${}^2F_{5/2}$  to the constant  $A_{5/2}$  is 641 MHz, which corresponds to 63% of the total value.

In Tables VII–X, we report in detail, for all the other considered levels, the contributions of the hyperfine orbital (orb), spin dipolar (sd) constants, their sum (orb + sd) for each matrix element, and the totals  $A_J^{\text{orb}}$ ,  $A_J^{\text{sd}}$ , and  $A_J$ . In the penultimate row we report the MR-BP[9f] values, which we compare with observation [29] in the last row, when available.

The value of the  $c_1$  coefficient in the development of the wave functions from Table I is a good indicator of the importance of the relativistic effects. If the coefficients  $c_i$  are deduced from a Breit-Pauli calculation limited to the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  space such that  $\sum_i c_i^2 = 1$ , the weight  $c_1^2$  can be written as

$$c_1^2 = \frac{A_J^{\text{orb}}(LS, LS)}{A^{\text{orb}}(2S+1L_J)[\text{HF}]} = \frac{A_J^{\text{sd}}(LS, LS)}{A^{\text{sd}}(2S+1L_J)[\text{HF}]} = \frac{A_J(LS, LS)}{A^{(2S+1L_J)}[\text{HF}]}, \quad (19)$$

where  $c_1^2 = 1$  would correspond to a Hartree-Fock calculation. When  $|c_1|$  decreases, the relative difference between  $A_J(LS, LS)$  and  $A^{(2S+1L_J)}[\text{HF}]$  increases, which reveals large term-mixing effects. This can be illustrated in the case of  ${}^2F_{5/2}$  for which  $|c_1| = 0.442$  (see Table I), with the following values:  $A_{5/2}^{\text{orb}}({}^2F, {}^2F) = 323$  MHz,  $A_{5/2}^{\text{sd}}({}^2F, {}^2F) = -77$  MHz,

$A_{5/2}({}^2F, {}^2F) = 246$  MHz,  $A^{\text{orb}}({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = 1691$  MHz,  $A^{\text{sd}}({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = -406$  MHz, and  $A({}^2F_{5/2})[\text{HF}] = 1285$  MHz (see Table VIII). We can observe however that the relations (19) are not perfectly verified because the  $c_i$  coefficients reported in Table I are taken from the SD-MR-BP[9f] eigenvectors and therefore do not fully satisfy  $\sum_i c_i^2 = 1$ . The large difference between the two values of  $A_{5/2}({}^2F, {}^2F)$  and  $A({}^2F_{5/2})[\text{HF}]$  indicates a significant contribution from the other matrix elements, as it can be seen in Table VIII (column 10, labeled “orb + sd”).

For all states, the hyperfine constants calculated using MR-BP[9f] or MR-RCI-P[9f] agree very well with observation, except for  $A({}^4P_{1/2})$  and  $A({}^4P_{3/2})$ , as already noted at the end of Sec. IV. For the first case [ $A({}^4P_{1/2})$ ], Table X illustrates a huge cancellation between the two diagonal contributions  $A_{1/2}({}^2P, {}^2P) = -993$  MHz and  $A_{1/2}({}^4P, {}^4P) = 1022$  MHz, leaving much room for the off-diagonal coupling matrix element  $A_{1/2}({}^4P, {}^4D) = -516$  MHz. For the second case [ $A({}^4P_{3/2})$ ], the fact that this hyperfine constant is the smallest one (in absolute value) among the 15 experimental values can be easily understood from the very large cancellation between the orbital and spin dipole contributions, as demonstrated in Table VIII. The use of the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  space combined with the  $c_i$  coefficients of the MR-BP[9f] eigenvector makes it possible to demonstrate very clearly the effects of the term mixing on the hyperfine constants. In some cases, for example,  ${}^4F_{3/2}$  and  ${}^4P_{3/2}$ , the  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  limited space is not large enough to obtain good agreement with the [9f]-space result, but is sufficient to demonstrate the importance of the mixtures.

TABLE VIII. Values of  $A_{5/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb}$ ,  $A_{5/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{sd}$ , and  $A_{5/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb} + \text{sd}$  for  ${}^4D$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^2F$ , and  ${}^4P$  states. At the bottom of the table we give the total values  $A_{5/2}^{\text{orb}}$ ,  $A_{5/2}^{\text{sd}}$ , and  $A_{5/2}$  corresponding to BP[9f] calculations, while the last row contains the experimental values.

$(L_i S_i, L_j S_j)$	${}^4D$			${}^4F$			${}^2F$			${}^4P$		
	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd
$({}^2D, {}^2D)$	46	-18	28	87	-35	52	33	-13	20	1	0	1
$({}^2F, {}^2F)$	11	-3	8	531	-128	403	323	-77	246	547	-131	416
$({}^4P, {}^4P)$	-53	2	-51	-1	0	-1	-390	16	-374	-327	13	-314
$({}^4F, {}^4F)$	149	-43	106	647	-187	460	184	-53	131	364	-105	259
$({}^4D, {}^4D)$	326	219	545	18	11	29	63	42	105	1	1	2
$2 \times ({}^2D, {}^2F)$	15	23	38	-135	-217	-352	-65	-104	-169	11	17	28
$2 \times ({}^2D, {}^4P)$	0	13	13	0	-3	-3	0	30	30	0	4	4
$2 \times ({}^2D, {}^4F)$	0	56	56	0	-160	-160	0	52	52	0	-9	-9
$2 \times ({}^2D, {}^4D)$	0	-126	-126	0	-40	-40	0	46	46	0	1	1
$2 \times ({}^2F, {}^4P)$	0	-4	-4	0	-4	-4	0	60	60	0	-72	-72
$2 \times ({}^2F, {}^4F)$	0	8	8	0	120	120	0	-50	-50	0	-91	-91
$2 \times ({}^2F, {}^4D)$	0	-5	-5	0	7	7	0	-11	-11	0	2	2
$2 \times ({}^4P, {}^4D)$	320	-107	213	-10	3	-7	-380	127	-253	-47	16	-31
$2 \times ({}^4F, {}^4D)$	326	163	489	-158	-79	-237	-159	-80	-239	31	15	46
$2 \times ({}^4P, {}^4F)$	0	59	59	0	17	17	0	177	177	0	-228	-228
	$A_{5/2}^{\text{orb}}$	$A_{5/2}^{\text{sd}}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}^{\text{orb}}$	$A_{5/2}^{\text{sd}}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}^{\text{orb}}$	$A_{5/2}^{\text{sd}}$	$A_{5/2}$	$A_{5/2}^{\text{orb}}$	$A_{5/2}^{\text{sd}}$	$A_{5/2}$
	1140	237	1377	979	-695	284	-391	162	-229	581	-567	14
MR-BP[9f]	1157	253	1461 <sup>a</sup>	990	-764	252 <sup>a</sup>	-400	180	-202 <sup>a</sup>	589	-622	-36 <sup>a</sup>
Expt. [29]			1481 ± 20			304 ± 50			-190 ± 10			-17 ± 10

<sup>a</sup>These totals differ from orb + sd because they include the contact contribution which is not zero in the MR-BP[9f] calculations (see the text for further explanation).

VI. CONCLUSION

In this work we have presented the results of elaborate *ab initio* variational calculations of hyperfine constants for 17 levels in fluorine, all arising from the six terms  $2p^4(3P)3d$   ${}^4D$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^4P$ , and  ${}^2P$ . The choice of these levels was guided and justified by the recent publication of experimental  $A_J$  values for 15 of these 17 levels, extracted from concentration modulation spectroscopy experiments [29]. The global theory-observation agreement is very good (of the order of

3.5%) for 13 levels, taking into account of the relatively large experimental uncertainty of the order of 5%. The larger disagreement observed for  $A({}^4P_{1/2})$  and  $A({}^4P_{5/2})$  can be fully understood in terms of large cancellation and interference effects that make their estimation particularly challenging.

The present theoretical study is at first sight quite surprising, although some previous work on other levels of fluorine atom opened this perspective [14,28]. It indeed reveals, in contrast to what is *a priori* expected for light atoms, weak electron

TABLE IX. Values of  $A_{7/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb}$ ,  $A_{7/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{sd}$ , and  $A_{7/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb} + \text{sd}$  for  ${}^4D$ ,  ${}^4F$ , and  ${}^2F$  states. At the bottom of the table we give the total values  $A_{7/2}^{\text{orb}}$ ,  $A_{7/2}^{\text{sd}}$ , and  $A_{7/2}$  corresponding to BP[9f] calculations, while the last row contains the experimental values.

$(L_i S_i, L_j S_j)$	${}^4D$			${}^4F$			${}^2F$		
	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd
$({}^2F, {}^2F)$	46	6	52	257	34	291	901	120	1021
$({}^4F, {}^4F)$	127	-13	114	673	-67	606	270	-27	243
$({}^4D, {}^4D)$	338	-203	135	63	-38	25	0	0	0
$2 \times ({}^2F, {}^4F)$	0	-22	-22	0	-119	-119	0	141	141
$2 \times ({}^2F, {}^4D)$	0	61	61	0	-62	-62	0	1	1
$2 \times ({}^4F, {}^4D)$	207	249	456	-206	-248	-454	-1	-2	-3
	$A_{7/2}^{\text{orb}}$	$A_{7/2}^{\text{sd}}$	$A_{7/2}$	$A_{7/2}^{\text{orb}}$	$A_{7/2}^{\text{sd}}$	$A_{7/2}$	$A_{7/2}^{\text{orb}}$	$A_{7/2}^{\text{sd}}$	$A_{7/2}$
	718	78	796	787	-500	287	1170	233	1403
MR-BP[9f]	729	82	852 <sup>a</sup>	799	-553	263 <sup>a</sup>	1187	247	1480 <sup>a</sup>
Expt. [29]			793 ± 20			276 ± 10			

<sup>a</sup>These totals are slightly different from orb + sd because they include the contact contribution which is not zero in the MR-BP[9f] calculations (see the text for further explanation).

TABLE X. Values of  $A_{1/2}^{\text{orb}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb}$ ,  $A_{1/2}^{\text{sd}}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{sd}$ , and  $A_{1/2}(\gamma L_i S_i, \gamma L_j S_j) = \text{orb} + \text{sd}$  for  ${}^4D$ ,  ${}^4P$ , and  ${}^2P$  states. At the bottom of the table we give the total values  $A_{1/2}^{\text{orb}}$ ,  $A_{1/2}^{\text{sd}}$ , and  $A_{1/2}$  corresponding to [9f] calculations, while the last row contains the experimental values.

$(L_i S_i, L_j S_j)$	${}^4D$			${}^4P$			${}^2P$		
	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd	orb	sd	orb + sd
$({}^2P, {}^2P)$	-479	-64	-543	-876	-117	-993	-1449	-194	-1643
$({}^4P, {}^4P)$	164	11	175	958	64	1022	279	19	298
$({}^4D, {}^4D)$	1002	1401	2403	05	07	12	400	559	959
$2 \times ({}^2P, {}^4P)$	0	-19	-19	0	61	61	0	-43	-43
$2 \times ({}^2P, {}^4D)$	0	-416	-416	0	-41	-41	0	457	457
$2 \times ({}^4P, {}^4D)$	2431	487	2918	-430	-86	-516	-2003	-401	-2404
	$A_{1/2}^{\text{orb}}$	$A_{1/2}^{\text{sd}}$	$A_{1/2}$	$A_{1/2}^{\text{orb}}$	$A_{1/2}^{\text{sd}}$	$A_{1/2}$	$A_{1/2}^{\text{orb}}$	$A_{1/2}^{\text{sd}}$	$A_{1/2}$
	3118	1400	4518	-343	-112	-455	-2773	397	-2376
MR-BP[9f]	3183	1499	4646 <sup>a</sup>	-351	-115	-462 <sup>a</sup>	-2824	467	-2327 <sup>a</sup>
Expt. [29]			4541 ± 50			-226 ± 50			-2378 ± 80

<sup>a</sup>These totals differ from orb + sd because they include the contact contribution which is not zero in the MR-BP[9f] calculations (see the text for more details).

correlation effects on hyperfine structures, but large (if not huge) relativistic effects on hyperfine constants. To explain the latter observation, we investigated the matrix elements of the magnetic dipole hyperfine interaction Hamiltonian in the limited  $\{2p^4({}^3P)3d L_i S_i\}$  configuration space, extracting the weights from the eigenvectors of much larger CSF expansions. This detailed analysis, combining the Breit-Pauli wave-function compositions, with the analytical Racah algebra ingredients, beautifully illustrated the crucial role of relativistic term mixing in the theoretical estimation of the hyperfine constants. It also shed invaluable light on the interference mechanism between the orbital and spin dipole contributions and between the relativistic coupling-term contributions to the hyperfine constant values, allowing us to understand their relative magnitude.

Estimations and investigations of theoretical uncertainties of atomic properties should be systematically included, when possible. As observed by Drake [49], it is clear that the culture is changing within the theoretical computational community to make uncertainty quantification the usual expectation when theoretical results are presented. The present work is one step in this direction, among a few others in the framework of multiconfiguration variational approaches [50–52]. It indeed illustrates how the details of the magnetic dipole hyperfine operators can be explored to highlight difficult cases in terms of cancellation, either between  $LS$  pairs for individual operators or between the orbital and the spin dipolar operators, and to assess the reliability of the theoretical hyperfine constants. As an example, the relatively large uncertainty inferred from the observed differences between MCHF-BP and MCDHF-RCI as well as from the theory-experiment differences for the two levels  $2p^4({}^3P)3d {}^4P_{1/2}$  and  ${}^4P_{5/2}$  can be explained by large interferences occurring in the amplitude of the observable.

Relativistic corrections should be systematically considered in hyperfine-structure calculations of close-lying levels that can interact with each other through the relativistic Hamiltonian, even in light atomic systems. This observation is particular relevant for excited regions of the spectrum for which the energy-level density is expected to increase. For nonrelativistic atomic systems, so qualified since the Schrödinger picture holds as a good zeroth-order approximation, the Breit-Pauli approximation remains an excellent approach to unravel the complex interference mechanisms involved in the theoretical  $A$  values, reproducing satisfactorily the four-component relativistic MCDHF results. Incidentally, the perfect consistency between the Breit-Pauli calculations and the RCI-P approaches was demonstrated. Orbital orthogonality constraints in the BP calculations forcing the use of a simultaneous optimization strategy in the MCHF approach, and the layer-by-layer approach used to solve convergence issues in the fully relativistic MCDHF scheme [53] are the current limiting factors to guarantee the consistency between the two approaches. The global agreement between the two methods is however good for similar configuration lists and orbital active sets used to build the variational spaces.

## ACKNOWLEDGMENTS

F.Z.B. and M.N. acknowledge financial support from the Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique of Algeria. M.G. acknowledges support from the FWO and FNRS Excellence of Science Programme (Grant No. EOS-O022818F). P.J. acknowledges support from the Swedish Research Council under Contract No. 2016-04185.

[1] C. Froese Fischer, T. Brage, and P. Jönsson, *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach* (Institute of Physics, Bristol, 1997).

[2] C. Froese Fischer, M. Godefroid, T. Brage, P. Jönsson, and G. Gaigalas, *J. Phys. B* **49**, 182004 (2016).

[3] I. P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* **84**, 59 (1994).

- [4] I. P. Grant, *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules: Theory and Computation*, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics Vol. 40 (Springer, New York, 2007).
- [5] C. Froese Fischer, G. Tachiev, G. Gaigalas, and M. R. Godefroid, *Comput. Phys. Commun.* **176**, 559 (2007).
- [6] C. Froese Fischer, G. Gaigalas, P. Jönsson, and J. Bieroń, *Comput. Phys. Commun.* **237**, 184 (2019).
- [7] D. Layzer, Z. Horák, M. Lewis, and D. Thompson, *Ann. Phys. (NY)* **29**, 101 (1964).
- [8] J. Desclaux, in *Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids*, edited by G. L. Malli, NATO Advanced Studies Institute, Series B: Physics (Plenum, New York, 1983), Vol. 87, pp. 115–143.
- [9] J.-P. Desclaux, in *Relativistic Electronic Structure Theory: Fundamentals*, edited by P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), Vol. 11, pp. 1–22.
- [10] J. Bieroń, C. Froese Fischer, S. Fritzsche, G. Gaigalas, I. Grant, P. Indelicato, P. Jönsson, and P. Pykkö, *Phys. Scr.* **90**, 054011 (2015).
- [11] J. Bieroń, P. Jönsson, and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **53**, 2181 (1996).
- [12] J. Bieroń, P. Jönsson, and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **60**, 3547 (1999).
- [13] P. Jönsson and J. Bieroń, *J. Phys. B* **43**, 074023 (2010).
- [14] N. Aourir, M. Nemouchi, M. Godefroid, and P. Jönsson, *Phys. Rev. A* **97**, 032506 (2018).
- [15] J.-P. Desclaux, *Int. J. Quantum Chem.* **6**, 25 (1972).
- [16] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [17] J. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973).
- [18] J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **136**, 150902 (2012).
- [19] J. Carlsson, P. Jönsson, and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **46**, 2420 (1992).
- [20] P. Jönsson and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **48**, 4113 (1993).
- [21] P. Jönsson, C. Froese Fischer, and M. R. Godefroid, *J. Phys. B* **29**, 2393 (1996).
- [22] P. Jönsson, A. Ynnerman, C. Froese Fischer, M. R. Godefroid, and J. Olsen, *Phys. Rev. A* **53**, 4021 (1996).
- [23] M. R. Godefroid, G. Van Meulebeke, P. Jönsson, and C. Froese Fischer, *Z. Phys. D* **42**, 193 (1997).
- [24] V. A. Yerokhin, *Phys. Rev. A* **78**, 012513 (2008).
- [25] P. Jönsson, T. Carette, M. Nemouchi, and M. R. Godefroid, *J. Phys. B* **43**, 115006 (2010).
- [26] T. Carette and M. R. Godefroid, *Phys. Rev. A* **83**, 062505 (2011).
- [27] T. Carette and M. R. Godefroid, *J. Phys. B* **44**, 105001 (2011).
- [28] T. Carette, M. Nemouchi, J. Li, and M. Godefroid, *Phys. Rev. A* **88**, 042501 (2013).
- [29] X. Huo, L. Deng, L. Windholz, X. Mu, and H. Wang, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **205**, 1 (2018).
- [30] L. Armstrong, Jr. and S. Feneuille, *Adv. At. Mol. Phys.* **10**, 1 (1974).
- [31] I. Lindgren and A. Rosén, in *Case Studies in Atomic Physics*, edited by E. McDaniel and M. McDowell (Elsevier, Amsterdam, 1975), pp. 93–196.
- [32] A. Hibbert, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1217 (1975).
- [33] P. Jönsson, C.-G. Wahlström, and C. Froese Fischer, *Comput. Phys. Commun.* **74**, 399 (1993).
- [34] P. Jönsson, F. Parpia, and C. Froese Fischer, *Comput. Phys. Commun.* **96**, 301 (1996).
- [35] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database, version 5.8, available at <https://physics.nist.gov/asd> (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2020).
- [36] E. Hylleraas and B. Undheim, *Z. Phys.* **65**, 759 (1930).
- [37] J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- [38] C. Froese Fischer and X. He, *Can. J. Phys.* **77**, 177 (1999).
- [39] G. Tachiev and C. F. Fischer, *J. Phys. B* **32**, 5805 (1999).
- [40] A. Dasgupta, M. Blaha, and J. L. Giuliani, *Phys. Rev. A* **61**, 012703 (1999).
- [41] A. Irimia and C. Froese Fischer, *J. Phys. B* **37**, 1659 (2004).
- [42] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. Norrington, D. Mayers, and N. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 207 (1980).
- [43] N. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [44] D. Sundholm and J. Olsen, *J. Phys. Chem.* **96**, 627 (1992).
- [45] D. Sundholm and J. Olsen, *Phys. Rev. A* **47**, 2672 (1993).
- [46] J. L. Armstrong, *Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms* (Wiley, New York, 1971).
- [47] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [48] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer Series in Chemical Physics Vol. 13 (Springer, Berlin, 1982).
- [49] G. W. F. Drake, *J. Phys. B* **53**, 223001 (2020).
- [50] A. Papoulia, J. Ekman, G. Gaigalas, M. Godefroid, S. Gustafsson, H. Hartman, W. Li, L. Radžiūtė, P. Rynkun, S. Schiffmann, K. Wang, and P. Jönsson, *Atoms* **7**, 106 (2019).
- [51] G. Gaigalas, P. Rynkun, L. Radžiūtė, D. Kato, M. Tanaka, and P. Jönsson, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **248**, 13 (2020).
- [52] A. Papoulia, S. Schiffmann, J. Bieroń, G. Gaigalas, M. Godefroid, Z. Harman, P. Jönsson, N. S. Oreshkina, P. Pykkö, and I. I. Tupitsyn, *Phys. Rev. A* **103**, 022815 (2021).
- [53] S. Schiffmann, M. Godefroid, J. Ekman, P. Jönsson, and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **101**, 062510 (2020).