

N° d'ordre : 06/2004-E/PH

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

THÈSE

présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR D'ÉTAT

en Physique

Spécialité : Physique Atomique

par

NEMOUCHI Messaoud

Sujet :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE *ab-initio* DES STRUCTURES HYPERFINES
DES NIVEAUX ${}^{7,9}\text{Be } 1s^2 2s 2p^2 {}^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ET DU DÉPLACEMENT ISO-
TOPIQUE DE L'ÉLECTROAFFINITÉ DU BÉRYLLIUM. CORRECTIONS
RELATIVISTES A L'OPÉRATEUR DIPOLAIRE MAGNÉTIQUE M1.

soutenue publiquement le 25 septembre 2004 devant le jury composé de:

M^r. BENDAOU D. M.	Professeur U.S.T.H.B	<i>Président</i>
M^r. TALEB A.	Professeur U.S.T.H.B	<i>Directeur de thèse</i>
M^{me}. VAECK N.	Docteur U.L.B	<i>Examinatrice</i>
M^r. GODEFROID M.	Professeur U.L.B	<i>Examineur</i>
M^r. CHOUCHAOUI A.	Professeur U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>
M^r. NAIT-ACHOUR M.	M. de Conférences U.S.T.H.B	<i>Examineur</i>

Table des matières

Introduction	4
1 Calcul des fonctions d'onde électroniques	11
1.1 Hamiltonien polyélectronique	11
1.1.1 Hamiltonien non-relativiste	11
1.1.2 Hamiltonien relativiste	11
1.2 Fonctions d'état de configuration	15
1.2.1 Approximation du champ central	15
1.2.2 Fonctions d'état de configuration	16
1.3 Méthode Hartree-Fock	17
1.3.1 Équations Hartree-Fock	17
1.3.2 Méthode de résolution des équations Hartree-Fock	21
1.4 Corrélacion	22
1.4.1 Interaction de configurations	22
1.4.2 Multiconfiguration Hartree-Fock	23
1.4.3 MCHF + Breit-Pauli	25
1.5 Selection de l'espace des configurations	26
1.6 Programmes de calcul des fonctions d'onde	30
2 Théorie des déplacements isotopiques	32
2.1 Déplacement isotopique de masse	33
2.1.1 Déplacement normal de masse	35
2.1.2 Déplacement de masse spécifique	36
2.1.3 Calcul du déplacement de masse spécifique	38
2.2 Déplacement isotopique de transition	41
3 Théorie de l'interaction hyperfine	43
3.1 L'hamiltonien hyperfin	43

3.1.1	L'interaction dipolaire magnétique	44
3.1.2	L'interaction quadrupolaire électrique	47
3.2	Les constantes hyperfines A et B	49
3.3	Les paramètres hyperfins	51
4	Déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium	53
4.1	Introduction	53
4.2	Électroaffinité du béryllium	56
4.3	Déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$	59
4.4	Déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium	63
5	Structure hyperfine des niveaux ${}^7,9\text{Be}$ ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$)	69
5.1	Introduction	69
5.2	Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}$ ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$)	70
5.2.1	Étude de la convergence des paramètres hyperfins	70
5.2.2	Constantes hyperfines	73
5.2.3	Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}$ ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$)	79
5.3	Structures hyperfines de ${}^7\text{Be}$ ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$)	83
5.4	Proposition d'une expérience spectroscopique de l'ion négatif visant à déterminer $Q({}^7\text{Be})$	85
5.5	Structure fine de l'état Be ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$)	88
6	Corrections relativistes à l'opérateur de transition dipolaire ma- gnétique	96
6.1	Introduction	96
6.2	L'opérateur dipolaire magnétique relativiste	98
6.3	Forme tensorielle de l'opérateur M1	99
6.3.1	Contributions mono-électroniques	99
6.3.2	Contributions bi-électroniques	103
6.4	Éléments de matrice de l'opérateur M1	115
	Conclusion	120
A	Éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin	122
A.1	Hamiltonien hyperfin magnétique	122
A.2	Hamiltonien hyperfin quadrupolaire électrique	126

A.3 Relation entre les paramètres hyperfins et les paramètres α_x 127

B Quelques produits tensoriels **128**

Remerciements

J'exprime tout d'abord ma reconnaissance au Professeur TALEB Abdelouahab qui m'a fait connaître et aimer la physique atomique, notamment durant l'encadrement de ma thèse de magister qui a porté sur un sujet expérimental. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir encouragé à m'engager dans le domaine théorique de cette discipline, en m'établissant un contact avec le Professeur Jacques BAUCHE de l'Université d'Orsay. Je le remercie enfin pour son soutien, ses conseils et ses encouragements durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier le Professeur Jacques BAUCHE à qui je dois mes premiers pas en physique atomique théorique et qui m'a mis ensuite en contact avec le Professeur Michel GODEFROID de l'Université Libre de Bruxelles (U.L.B).

Ce sujet de thèse m'a été proposé par le Professeur Michel GODEFROID, co-directeur du laboratoire de Chimie Quantique et Photophysique. Il m'est très difficile de trouver les mots pour exprimer mes sentiments envers quelqu'un qui a dirigé ce travail avec compétence, volonté, enthousiasme et gentillesse. L'accueil chaleureux qu'il m'a toujours réservé, les moyens qu'il a mis à ma disposition et la confiance qu'il a placée en moi pour mener ce travail m'ont été très précieux. Son soutien a souvent dépassé le cadre scientifique pour m'aider à m'installer, dans les meilleures conditions, lors de mes séjours à Bruxelles. Je lui exprime toute ma gratitude, je lui suis profondément reconnaissant et je tiens à le remercier plus particulièrement.

Je remercie le Professeur Georges VERHAEGEN, ex-co-directeur du laboratoire de Chimie Physique Moléculaire de l'U.L.B pour avoir accepté de m'accueillir, à chaque fois que je sollicitais un stage dans son laboratoire.

La proposition de l'expérience de spectroscopie sur l'ion négatif de béryllium qui permettrait de mesurer les constantes hyperfines magnétique et quadropolaire électrique est une idée du Professeur Jacques Pinard du laboratoire Aimé-Cotton de

l'Université d'Orsay. Qu'il soit remercié de sa contribution.

Je remercie également les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail : le Professeur Mohamed BENDAOUZ qui a présidé le jury, le Docteur Nathalie VAECK qui a accepté de faire le déplacement à Alger pour participer au jury, ainsi que le Professeur Ahmed CHOUCHAOUI et le Maître de Conférences Madjid NAIT-ACHOUR.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire de Chimie Quantique et Photophysique pour la gentillesse qu'ils ont toujours témoignée à mon égard, ainsi que tous les membres de notre laboratoire d'Électronique Quantique pour m'avoir encouragé à mener ce travail à son terme.

Mes séjours fréquents à Bruxelles, durant ces années de thèse, ont été vécus péniblement par ma femme qui a dû s'occuper de nos trois enfants. Je la remercie de sa patience et lui exprime toute ma reconnaissance.

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

Introduction générale

Parmi les propriétés atomiques connues, les déplacements isotopiques et les structures hyperfines ont cette particularité de relier les domaines de la physique atomique et de la physique nucléaire. Alors que les déplacements isotopiques caractérisent les effets de masse finie du noyau et de la distribution de charge nucléaire sur la structure électronique, les structures hyperfines sont le résultat des interactions électromagnétiques couplant le noyau et les électrons de l'atome. Ces deux propriétés ont fait l'objet, depuis longtemps, d'études très intenses, sur le double plan expérimental et théorique, qui ont touché un grand nombre d'atomes et d'ions positifs.

Sur le plan théorique, la détermination des déplacements isotopiques et des structures hyperfines est délicate, en raison de leurs grandes sensibilités aux effets de corrélation. Ces derniers expriment l'importance de l'interaction de Coulomb entre les électrons et mesurent par conséquent l'écart à l'approximation monoconfigurationnelle Hartree-Fock; ils nécessitent généralement, pour une meilleure description possible, l'inclusion d'un très grand nombre de configurations. Cette situation conduit généralement à une matrice de l'opérateur hamiltonien de dimension très grande, dont la construction et la diagonalisation sont deux éléments clés dans l'étude de la corrélation.

Le développement de la technologie des ordinateurs en terme de vitesse de calcul, de ressources de mémoire et de stockage, ainsi que l'élaboration de méthodes non standard de diagonalisation de matrices de dimensions élevées [1, 2, 3], ont permis d'atteindre des niveaux de performance très élevés dans le traitement de la corrélation électronique.

Les méthodes multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF) [4, 5, 6, 7] et d'interaction de configuration (CI) [8, 9] sont très efficaces dans l'étude des effets de corrélation et peuvent s'appliquer sur une grande variété de systèmes atomiques [10]. Elles ont été utilisées, avec beaucoup de succès, pour calculer des structures hyperfines, des déplacements isotopiques, ainsi que des probabilités de transitions radiatives [11, 12].

Les ions négatifs sont un autre type d'édifice atomique, où les effets de corrélation beaucoup plus importants, rendent plus difficile le calcul de certaines propriétés, en particulier les déplacements isotopiques et les structures hyperfines. Cependant, depuis l'article de synthèse de Hotop et Lineberger [13], en passant par celui de Andersen et *al* [14] sur les travaux effectués sur de tels systèmes, des progrès considérables ont été réalisés. Les résultats de plus en plus précis, obtenus par les expérimentateurs, grâce notamment au développement de la spectroscopie laser à haute résolution, suscitent un intérêt grandissant chez les théoriciens. Ainsi par exemple, le calcul de l'électroaffinité, qui est l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire capturé par l'atome neutre, est un véritable test pour les méthodes théoriques de calcul de fonctions d'onde et des modèles de corrélation qui permettent de les construire. Une grande part de ce travail de thèse a été consacrée à l'ion négatif du béryllium Be^- . Les seules données expérimentales relatives à cet ion sont l'énergie de liaison de l'état métastable $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ [15], sa structure fine [16] et les durées de vie de ses niveaux [16, 17, 18], ainsi que l'énergie de liaison de l'état métastable $1s^2 2p^3 \ ^4S$ [15]. La connaissance des structures hyperfines de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ pourrait conduire à des mesures précises du moment quadrupolaire nucléaire des isotopes du béryllium, en combinant la valeur expérimentale de la constante d'interaction hyperfine quadrupolaire et le gradient du champ électrique à l'intérieur du noyau.

Nous nous sommes dès lors intéressés aux calculs théoriques des structures hyperfines de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ [19] afin d'étudier la faisabilité d'une expérience de spectroscopie atomique sur l'isotope $^7\text{Be}^-$, qui permettrait de mesurer son moment quadrupolaire nucléaire. Les fonctions d'onde de corrélation électronique utilisées pour le calcul sont obtenues à l'aide des méthodes variationnelles de calcul MCHF et CI. Ces méthodes de calculs utilisées dans un schéma de Breit-Pauli ont permis de calculer avec succès des structures fines dans des systèmes à trois et quatre électrons [20]. L'existence d'une valeur expérimentale de la structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$, mesurée par Andersen et *al*[16], offre une bonne opportunité pour tester l'approximation de Breit-Pauli dans un schéma MCHF, sur un système à cinq électrons comme l'anion béryllium.

Les méthodes MCHF et CI ont également permis d'interpréter correctement le caractère "anormal" du déplacement isotopique de l'électroaffinité de l'oxygène [21], mesuré par Valli et *al* [22]. Nous les avons alors appliquées pour calculer le déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium pour différentes paires isotopiques [23].

La fiabilité de notre modèle de corrélation a été testée à travers le calcul de l'électroaffinité du béryllium, dont la valeur expérimentale existe, ainsi que le calcul du déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ dans le béryllium neutre.

La dernière partie de la thèse porte sur le développement de la forme tensorielle de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste. Ce calcul est devenu indispensable depuis que des travaux ont montré que les corrections relativistes de l'opérateur M1 sont à l'origine de certaines transitions $1s 2s \ ^3S_1 \longrightarrow 1s^2 \ ^1S_0$ [24, 25] de la série isoélectronique de l'atome d'hélium. Ces mêmes corrections apparaissent importantes pour le calcul théorique des probabilités de transitions interdites se produisant au sein de la configuration $2p^3$ des ions isoélectroniques de l'azote [26]. En effet, les programmes de calcul de structures atomiques MCHF [27] et CIV3 [8] utilisent l'algèbre de Fano et Racah pour évaluer les intégrales angulaires des différents opérateurs de l'hamiltonien et de transition. L'utilisation de cette algèbre requiert la formulation préalable des opérateurs en termes de tenseurs sphériques irréductibles [28] se rapportant aux coordonnées des électrons.

Le plan de la thèse se présente comme suit:

Dans le premier chapitre nous décrivons les méthodes de calcul des fonctions d'onde, basées sur l'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock et l'interaction de configurations. Nous décrivons également le modèle de corrélation, basé sur la méthode de l'espace actif, qui nous a permis de construire ces fonctions d'onde.

Les bases théoriques des déplacements isotopiques et de l'interaction hyperfine font l'objet, respectivement, des chapitres 2 et 3.

Dans le chapitre 4 nous présentons nos résultats relatifs aux calculs sur le déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium. Au préalable, nous donnons nos valeurs de l'électroaffinité du béryllium et du déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ dans le béryllium neutre, calculées dans le but de contrôler la fiabilité de notre modèle de corrélation.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude des structures hyperfines de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ des isotopes 9 et 7 de l'anion béryllium. Enfin, nous présentons dans ce chapitre une proposition d'expérience de spectroscopie atomique sur l'ion négatif $^7\text{Be}^-$, pour mesurer son moment quadrupolaire nucléaire. Nos résultats sur la structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ sont également donnés dans ce chapitre.

Enfin, le dernier chapitre contient toutes les étapes principales de calcul qui nous

ont permis d'obtenir l'expression de la forme tensorielle de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste, ainsi que les formes des éléments de matrice des différents termes de cet opérateur [29], en vue de leur programmation.

Chapitre 1

Calcul des fonctions d'onde électroniques

1.1 Hamiltonien polyélectronique

1.1.1 Hamiltonien non-relativiste

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

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

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

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

1.1.2 Hamiltonien relativiste

Nous avons utilisé l'approximation de Breit-Pauli pour évaluer la structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion Be^- . Nous évoquerons également l'hamiltonien de Breit-Pauli dans l'étude de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste M1. Nous donnons dans ce paragraphe les éléments indispensables à sa compréhension [7] et [30].

Équation de Breit

Le formalisme de base qui traite des effets relativistes dans les atomes fut introduit par Dirac [31] et Breit [32]. Son application était principalement limitée aux atomes à un et deux électrons [33]. Son extension aux autres atomes à plusieurs électrons fut simplifiée par l'apparition de l'algèbre des opérateurs tensoriels irréductibles (algèbre de Racah) [34, 35, 36, 37], mais aussi par le développement de la puissance et de la rapidité de calcul des ordinateurs.

L'hamiltonien de Dirac d'un atome hydrogénoïde en l'absence de perturbation extérieure s'écrit, en unités atomiques, comme suit:

$$\mathcal{H}_D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + c^2 \beta - \frac{Z}{r} \quad (1.2)$$

où c est la vitesse de la lumière et \mathbf{p} est l'opérateur impulsion. Les trois composantes $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ de $\boldsymbol{\alpha}$ et β sont les matrices 4×4 de Dirac. Les trois termes de cette équation mono-électronique représentent respectivement l'énergie cinétique, l'énergie au repos et l'énergie potentielle de l'électron.

Dans un atome polyélectronique nous devons, en plus de l'hamiltonien de Dirac mono-électronique associé à chaque électron i , inclure l'interaction entre deux électrons relativistes. Si on se limite en première approximation à l'interaction électrostatique, l'hamiltonien polyélectronique s'écrit:

$$\mathcal{H}' = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{D_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

Cependant l'interaction de Coulomb est insuffisante pour décrire l'interaction électron-électron. Cette dernière doit faire apparaître également les effets magnétiques liés aux moments cinétiques orbital et de spin des électrons, mais aussi les effets de retard à cause de la vitesse finie de la lumière dans un modèle relativiste. Pour tenir compte de ces effets, Breit [32] a utilisé la théorie des perturbations à l'ordre deux, en considérant l'interaction faible entre les électrons et le champ électromagnétique comme une perturbation à l'hamiltonien d'ordre zéro, décrit par l'équation (1.3). Il obtient un terme additif à \mathcal{H}' , connu sous le nom d'opérateur de Breit, qui a la forme suivante:

$$\mathcal{H}_B = -\frac{1}{2r_{ij}} \sum_{i < j} \left[\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (1.4)$$

Il faut noter que l'opérateur de Breit décrit les interactions entre électrons se

trouvant uniquement dans des états d'énergie positive. En conséquence, son utilisation est limitée au premier ordre de la théorie des perturbations, c'est à dire à l'ordre le plus bas en $\frac{v}{c}$.

L'équation d'onde associée à l'opérateur \mathcal{H}' corrigé par l'opérateur de Breit, appelée équation de Breit, s'écrit:

$$(\mathcal{H}' + \mathcal{H}_B)\Psi = E\Psi \quad (1.5)$$

où la fonction d'onde Ψ est un spineur de rang 4 de la forme:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix}$$

ξ et η étant des spineurs de rang 2, reflétant les deux orientations possibles du spin. Les deux composantes du premier, appelées grandes composantes, correspondent aux états d'énergie positive, alors que celles de η , appelées petites composantes, correspondent aux états d'énergie négative.

Hamiltonien de Breit-Pauli

L'équation relativiste de Breit est complexe, à cause notamment de la forme en spineur de rang 4 des fonctions d'onde Ψ . Cependant dans beaucoup de systèmes atomiques, comme par exemple les atomes légers où la vitesse des électrons est faible devant celle de la lumière, elle peut être réduite à sa forme non-relativiste. Dans ce cas nous obtenons l'équation ordinaire de Schrödinger, incluant les corrections relativistes jusqu'à l'ordre $\frac{v^2}{c^2}$, où la fonction d'onde Ψ devient simplement la fonction ξ . Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir la limite non-relativiste de l'équation de Breit, il existe la transformation de Foldy-Wouthuysen [38]. Cette dernière est une application d'une série de transformations unitaires qui a pour but d'annihiler la fonction η . L'hamiltonien obtenu suivant cette approche est appelé hamiltonien de Breit-Pauli. Il s'écrit sous la forme suivante:

$$\mathcal{H}_{BP} = \mathcal{H}_{NR} + \mathcal{H}_{NFS} + \mathcal{H}_{FS} \quad (1.6)$$

où \mathcal{H}_{NR} est l'hamiltonien non relativiste donné par (1.1).

L'opérateur de structure non-fine \mathcal{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:

$$\mathcal{H}_{NFS} = \mathcal{H}_{MC} + \mathcal{H}_{D_1} + \mathcal{H}_{D_2} + \mathcal{H}_{OO} + \mathcal{H}_{SSC} \quad (1.7)$$

où le terme \mathcal{H}_{MC} représente la correction relativiste à l'énergie cinétique:

$$\mathcal{H}_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^4, \quad (1.8)$$

et les termes \mathcal{H}_{D1} et H_{D2} , opérateurs de Darwin respectivement à un corps et deux corps,

$$\mathcal{H}_{D1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left(\frac{1}{r_i} \right), \quad (1.9)$$

$$\mathcal{H}_{D2} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i<j} \nabla_i^2 \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (1.10)$$

représentent la correction relativiste à l'énergie potentielle.

\mathcal{H}_{OO} est le terme d'interaction orbite-orbite

$$\mathcal{H}_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i) \mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right\} \quad (1.11)$$

alors que \mathcal{H}_{SSC} est le terme de contact des spins électroniques

$$\mathcal{H}_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.12)$$

L'opérateur \mathcal{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:

$$\mathcal{H}_{FS} = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SOO} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (1.13)$$

\mathcal{H}_{SO} est l'interaction spin-orbite

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.14)$$

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

\mathcal{H}_{SOO} est l'interaction spin-autre-orbite

$$\mathcal{H}_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j). \quad (1.15)$$

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, \mathcal{H}_{SS} est l'interaction spin-spin

$$\mathcal{H}_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (1.16)$$

La constante α qui apparaît dans les termes de \mathcal{H}_{NFS} et \mathcal{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 l'orbite de Bohr.

1.2 Fonctions d'état de configuration

1.2.1 Approximation du champ central

La méthode de résolution de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien (1.1) est basée sur l'approximation du champ central. Dans cette approche, nous supposons qu'en plus du potentiel attractif du noyau, chaque électron i se déplace dans un potentiel central $V(r_i)$ crée par la répulsion des $(N - 1)$ autres électrons. L'hamiltonien qui en résulte est alors donné par:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right). \quad (1.17)$$

L'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}_c \Phi = E \Phi \quad (1.18)$$

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

$$\Phi = \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) \dots \varphi_{\nu_i}(\mathbf{q}_i) \dots \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \quad (1.19)$$

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

$$\begin{aligned} h\varphi_{\nu}(\mathbf{q}) &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + V(r) \right) \varphi_{\nu}(\mathbf{q}) \\ &= \varepsilon \varphi_{\nu}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (1.20)$$

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

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (1.21)$$

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

$$\varphi_\nu(\mathbf{q}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{m_l}^l(\theta, \phi) \chi_{\sigma m_s} \quad (1.22)$$

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\varepsilon \right\} P_{nl}(r) = 0. \quad (1.23)$$

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

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

$$\Phi_{AS} = \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \varphi(\mathbf{q}_i) \quad (1.24)$$

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

$$\Phi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_1}(\mathbf{q}_N) \\ \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_2) & \dots & \varphi_{\nu_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.25)$$

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

1.2.2 Fonctions d'état de configuration

Les fonctions déterminantales Φ_{AS} , fonctions propres de \mathcal{H}_c , ne sont pas en général fonctions propres des opérateurs moments cinétiques \mathbf{L}^2 et \mathbf{S}^2 . Cependant une combinaison linéaire particulière de déterminants de Slater est fonction propre commune

aux opérateurs \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_Z et S_Z . Comme d'autre part l'hamiltonien \mathcal{H} commute avec eux, elle est donc aussi une bonne approximation à la fonction d'onde exacte qui lui est associée. Cette fonction propre adaptée à la symétrie est appelée fonction d'état de configuration (CSF). Elle s'écrit dans l'approche non-relativiste $\psi(\gamma LS)$, où γ représente la configuration électronique et tout autre nombre quantique permettant de désigner complètement le terme LS considéré (séniorité, histoire du couplage, etc...). Une manière d'obtenir les CSF, autre que celle basée sur les déterminants de Slater, est l'utilisation des techniques de couplage des moments angulaires (algèbre de Racah) faisant intervenir les coefficients de parenté fractionnelle ainsi qu'une procédure d'antisymétrisation adéquate [39, 40, 41]. Cette méthode est très utilisée en raison des grandes simplifications qu'elle apporte aux calculs des éléments de matrice. Elle est présente en particulier dans les programmes de calcul de la librairie MCHF.

Dans l'approximation de Breit-Pauli, les relations de commutation qui lient les opérateurs de structure non-fine et structure fine aux différents moments cinétiques (voir paragraphe 1.1.2) nous suggèrent d'utiliser la représentation $\{|LS\rangle\}$ pour le premier et la représentation $\{|LSJ\rangle\}$ pour le second. Dans ce dernier cas, les fonctions sont obtenues par les techniques d'addition des moments angulaires et sont notées $\psi(\gamma LSJ)$.

1.3 Méthode Hartree-Fock

1.3.1 Équations Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock [4], on considère que la fonction d'onde approximative est une fonction d'état de configuration de type $\psi(\gamma LS)$. Les fonctions d'onde radiales $P_{nl}(r)$, qui sont les seules quantités inconnues dans $\psi(\gamma LS)$, sont calculées à l'aide du principe variationnel. Selon ce dernier, la fonction $\psi(\gamma LS)$ est telle que l'énergie correspondante

$$E[\psi(\gamma LS)] = \frac{\langle \psi(\gamma LS) | H | \psi(\gamma LS) \rangle}{\langle \psi(\gamma LS) | \psi(\gamma LS) \rangle} \quad (1.26)$$

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

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

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} \dots (n_m l_m)^{w_m} \quad (1.27)$$

où w_i est le nombre d'électrons équivalents dans la sous couche $(n_i l_i)$, et que les conditions d'orthonormalité entre les fonctions radiales soient satisfaites

$$\begin{aligned}\langle n_i l_i | n_j l_j \rangle &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr \\ &= \delta_{n_i n_j} .\end{aligned}\quad (1.28)$$

L'expression de l'énergie de l'état γLS est alors donnée par* :

$$\begin{aligned}E(\gamma LS) &= \sum_{i=1}^m w_i I(n_i l_i, n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=|l_i-l_j|}^{l_i+l_j} w_i w_j \left[\left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) \right. \\ &\quad \left. \times F^k(n_i l_i, n_j l_j) + (1 - \delta_{ij}) g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right]\end{aligned}\quad (1.29)$$

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

$$\mathcal{L} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} .\quad (1.30)$$

Elle s'écrit de manière générale comme suit :

$$I(n_i l_i, n_j l_j) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) \mathcal{L} P_{n_j l_j}(r) dr .\quad (1.31)$$

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

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P^k(\cos \omega)\quad (1.32)$$

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

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

$$R^k(n_i l_i, n_l l_l ; n_s l_s, n_t l_t) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_l l_l}(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_s l_s}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2\quad (1.33)$$

* Nous soulignons que l'expression de l'énergie d'un terme LS donnée par les équations 2.40 et 3.33 dans le livre de Froese Fischer et al [7], reprise également par Froese Fischer dans le "AMOP Handbook" de G. Drake [42], correspond en réalité à l'énergie moyenne d'une configuration. Dans le cas d'un terme LS , à cause de l'interaction entre les paires d'électrons non équivalents, il apparaît des termes supplémentaires représentés par des intégrales directes de type $F^k(nl, n'l')$, où k peut être différent de zéro. La même remarque est valable en ce qui concerne l'expression du potentiel coulombien $Y(n_i l_i; r)$: équation 3.37 dans [7] et équation 21.31 dans [42].

Elles sont définies par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Les coefficients f_k et g_k sont le résultat du calcul des intégrales angulaires par rapport aux coordonnées θ , φ et de spin. Leur calcul est grandement simplifié grâce à l'utilisation de l'algèbre des moments angulaires [43].

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

Soit λ_{ij} le multiplicateur de Lagrange associé à la condition d'orthonormalité entre les fonctions radiales i et j ayant les mêmes moments angulaires électroniques $l_i = l_j$.

Le principe variationnel s'applique alors à la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma LS) &= E(\gamma LS) + \sum_{i=1}^m w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r_1) dr_1 \\ &+ \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^m \delta_{l_i l_j} w_i w_j \lambda_{ij} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (1.35)$$

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

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F}(\gamma LS) &= w_i \delta I(n_i l_i, n_i l_i) + \sum_{j,k} w_i w_j \left[\frac{1}{1 + \delta_{ij}} \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j} \right) f_k(l_i, l_j) \delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) \right. \\ &+ \left. (1 - \delta_{ij}) w_i w_j g_k(l_i, l_j) \delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\ &+ 2 w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_i l_i}(r_1) dr_1 \\ &+ 2 \sum_{j \neq i} w_i w_j \delta_{l_i l_j} \lambda_{ij} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (1.36)$$

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

$$\begin{aligned} Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) &= r \int_0^\infty \frac{r^{\leq k}}{r^{k+1}} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\ &= \int_0^r \left(\frac{s}{r} \right)^k P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\ &+ \int_r^\infty \left(\frac{r}{s} \right)^{k+1} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \end{aligned} \quad (1.37)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) dr \end{aligned} \quad (1.38)$$

les variations des différentes intégrales de l'équation (1.36) s'écrivent alors:

$$\begin{aligned} \delta I(n_i l_i, n_i l_i) &= - \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) \mathcal{L} P_{n_i l_i}(r) dr \\ \delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2(1 + \delta_{n_i l_i, n_j l_j}) \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$\delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) = 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) dr$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (1.36), on peut voir que celle-ci se met sous la forme:

$$\delta \mathcal{F}(\gamma LS) = \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) Q_{n_i l_i}(r) dr \quad (1.40)$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z - Y(n_i l_i; r)] - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} \right) P_{n_i l_i}(r) \\ = \frac{2}{r} X(n_i l_i; r) + \sum_{j \neq i} \delta_{l_i l_j} \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} P_{n_j l_j}(r) , \end{aligned} \quad (1.41)$$

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

$$Y(n_i l_i; r) = \sum_{j,k} w_j \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) \quad (1.42)$$

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

$$X(n_i l_i; r) = \sum_{j \neq i, k} w_j g_k(l_i, l_j) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) P_{n_j l_j}(r) \quad (1.43)$$

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

$$\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} = 2\lambda_{ii} \quad , \quad \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} = 2w_j \lambda_{ij} \quad . \quad (1.44)$$

A chaque fonction radiale $P_{n_i l_i}(r)$ correspond une équation de type (1.41) qui dépend des autres fonctions radiales $P_{n_j l_j}(r)$ ($i \neq j$). L'ensemble des équations Hartree-Fock forment alors un ensemble d'équations couplées non-linéaires, intégral-différentielles qui vérifient les conditions aux limites ($P_{n_i l_i}(0) = P_{n_i l_i}(\infty) = 0 \forall i$). Pour résoudre ce système d'équations, on utilise une procédure itérative car les potentiels Y et X dépendent des distributions radiales recherchées. On commence par choisir un ensemble de spin-orbitales de départ qui nous permettent de calculer les potentiels X et Y , estimer les paramètres d'énergie $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j}$ puis de résoudre les équations (1.41). Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent.

1.3.2 Méthode de résolution des équations Hartree-Fock

La méthode de résolution des équations de Hartree-Fock est une méthode numérique basée sur l'approximation des différences finies [4]. Cette dernière consiste à définir les fonctions radiales ainsi que les opérateurs de différenciation et d'intégration sur un réseau de points r_j , $j = 1, \dots, M$; chaque équation Hartree-Fock peut alors être résolue en chacun de ces points.

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

$$\rho = \log(Zr) \Rightarrow r = \frac{e^\rho}{Z}, \quad (1.45)$$

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

$$\begin{cases} \rho_j = -4 + (j-1)h \\ r_j = \frac{e^{\rho_j}}{Z} \end{cases} \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (1.46)$$

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

1.4 Corrélation

La solution Hartree-Fock, basée sur la méthode du champ central et le principe variationnel, est une approximation à la solution exacte de l'équation de Schrodinger non-relativiste. Dans ce modèle, comme nous l'avons déjà mentionné, les électrons se meuvent indépendamment les uns des autres dans un champ électrique moyen, de symétrie sphérique, dû au noyau et aux autres électrons. En réalité, à cause de leur champ coulombien mutuel, il existe une certaine *corrélacion* entre les électrons de sorte qu'ils ne sont plus indépendants les uns des autres dans leur mouvement. La correction au modèle Hartree-Fock qui tient compte du mouvement instantané des électrons est appelée corrélation. L'écart entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock est connu sous le nom d'énergie de corrélation:

$$E^{corr} = E_{exacte} - E_{HF} . \quad (1.47)$$

L'étude de la corrélation, qui consiste donc à aller au delà de l'approximation Hartree-Fock, peut se faire par la théorie des perturbations ou par une procédure variationnelle. Parmi les méthodes variationnelles qui rendent compte des effets de corrélation, les plus fréquemment utilisées sont l'interaction de configurations (CI) et la méthode multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF).

1.4.1 Interaction de configurations

La théorie des perturbations montre que le calcul des fonctions d'onde d'ordre zéro et d'ordre un requiert l'utilisation de superposition de configurations. En effet, ces deux fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires de CSF, appartenant au complexe de Layzer[†] s'agissant de la première et en dehors du complexe de Layzer pour ce qui est de la deuxième.

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

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i^M c_i \psi(\gamma_i LS) \quad \text{avec} \quad \sum_i^M c_i^2 = 1 \quad (1.48)$$

où M représente le nombre de configurations.

Si les fonctions d'onde radiales $\{P_{n_i l_i}\}$ qui interviennent dans les CSF $\psi(\gamma_i LS)$ sont

[†] Le complexe de Layzer est l'ensemble de configurations caractérisées par la même énergie $E_0 = \sum_i 1/n_i^2$ à l'ordre zéro, dans l'approximation hydrogénoïde.

connues, seuls les coefficients $\{c_i\}$ sont à déterminer. Ces derniers peuvent être déduits en appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle énergie en imposant sa stationnarité par rapport à la variation de chaque coefficients c_i , tout en respectant la condition de normalisation de la fonction $\Psi(\gamma LS)$. Nous sommes alors conduits à résoudre le système séculaire:

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

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

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

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

1.4.2 Multiconfiguration Hartree-Fock

Dans la méthode multiconfiguration Hartree-Fock la fonction d'onde est également une fonction d'état atomique (ASF), mais où l'énergie correspondante cette fois-ci est optimisée simultanément par rapport aux distributions radiales $P_{n_i l_i}$ et coefficients c_i . L'expression de l'énergie est donnée par:

$$\begin{aligned} E(\gamma LS) &= \langle \Psi(\gamma LS) | H | \Psi(\gamma LS) \rangle \\ &= \sum_{st} c_s c_t \langle \psi(\gamma_s LS) | H | \psi(\gamma_t LS) \rangle \\ &= \sum_{st} c_s c_t H_{st} \\ &= \sum_s c_s^2 H_{ss} + 2 \sum_{s < t} c_s c_t H_{st} \end{aligned} \quad (1.50)$$

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

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

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

Comme $H_{st} = H_{ts}$, la somme sur s et t dans l'équation (1.50) peut être limitée aux éléments diagonaux et ceux qui se trouvent en dessous de la diagonale de la matrice $\mathbf{H} = (H_{st})$, appelée matrice d'interaction. Les éléments de la matrice d'interaction peuvent être représentés par une combinaison linéaire d'intégrales généralisées de Slater et d'intégrales mono-électroniques pondérées par des coefficients provenant de l'intégration angulaire:

$$H_{st} = \sum_{ab} q_{ab}^{st} I(a,b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k}^{st} R^k(ab,cd) \quad (1.51)$$

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

Les éléments diagonaux H_{ss} sont équivalents à l'expression de l'énergie trouvée dans l'approximation Hartree-Fock (équation 1.29) pour chaque configuration γ_s . En substituant l'expression de H_{st} dans l'équation (1.50), nous obtenons:

$$E(\gamma LS) = \sum_{ab} q_{ab} I(a,b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k} R^k(ab,cd) \quad (1.52)$$

où

$$q_{ab} = \sum_{s,t} c_s c_t q_{ab}^{st} \quad \text{et} \quad v_{abcd;k} = \sum_{s,t} c_s c_t v_{abcd;k}^{st} \quad (1.53)$$

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

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a \leq b} \delta_{l_{ab}} \lambda_{ab} \langle a|b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^M c_s^2 \quad (1.54)$$

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

La condition de stationnarité sur les coefficients c_i , appliquée à la fonctionnelle $\mathcal{F}(\gamma LS)$, conduit au système séculaire (1.49). Le paramètre de Lagrange \mathcal{E} est alors identifié à l'énergie totale E de l'atome. Quand la condition de stationnarité est appliquée aux distributions radiales, elle conduit à la résolution d'une équation intégral-différentielle pour chaque distribution radiale:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \{Z - Y(nl; r)\} - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P_{nl}(r) = \frac{2}{r} (X(nl; r) + I_{nl}(r)) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} P_{n'l}(r) \quad (1.55)$$

Les fonctions $Y(nl; r)$ et $X(nl; r)$ sont données respectivement par les équations (1.42) et (1.43). La fonction $I_{nl}(r)$ contient toutes les contributions provenant des interactions entre les fonctions d'état de configuration. Ces contributions sont des combinaisons linéaires des termes $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$ et $r \mathcal{L} P_{n_j l_j}(r)$ où la fonction Y et l'opérateur \mathcal{L} sont définis respectivement par les équations (1.37) et (1.30). Les paramètres d'énergie diagonal et non-diagonal sont reliés aux multiplicateurs de Lagrange par les relations:

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

Les équations MCHF (1.55) et aux valeurs propres (1.49) sont couplées par l'intermédiaire des coefficients d'interaction de configurations qui apparaissent dans les deux systèmes d'équations. En effet les contributions $Y^k(n_i l_i, n_i l_i; r)$ et $Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r)$ aux potentiels de Coulomb $(2/r) Y(nl; r)$ et d'échange $(2/r) X(nl; r)$ sont pondérées par les coefficients diagonaux $c_i^2/q_{nl, nl}$, alors que dans la fonction I_{nl} elles sont pondérées par les coefficients d'interaction $c_i c_j/q_{nl, nl}$. D'autre part les coefficients c_i obtenus par la résolution du système séculaire (1.49) dépendent de la base d'orbitales $\{P_{n_i l_i}\}$ employée pour la construction de la matrice d'interaction de configurations. A cause de l'existence de ce couplage entre les deux systèmes d'équations, la résolution des équations MCHF se fait par itération, chaque cycle étant composé de deux étapes:

1. A partir d'une base d'orbitales radiales $\{P_{n_i l_i}(r)\}$, on résout le système séculaire (1.49) pour obtenir les coefficients $\{c_i\}$
2. Connaissant cet ensemble de coefficients $\{c_i\}$, on détermine ensuite les fonctions radiales $\{P_{n_i l_i}(r)\}$ en résolvant les équations radiales MCHF (1.55)

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

1.4.3 MCHF + Breit-Pauli

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 1.1.2, l'hamiltonien de Breit-Pauli se sépare en un hamiltonien de structure non-fine qui commute avec \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_z et S_z , et un hamiltonien de structure fine qui commute avec \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 et J_z . Les éléments de matrice du premier peuvent donc être calculés dans la représentation $\{|LS\rangle\}$ alors que ceux du deuxième doivent être évalués dans la représentation $\{|LSJ\rangle\}$. Dans ce dernier cas la fonction d'onde totale $\Psi(\gamma LSJ)$ est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration, exprimées dans la représentation

$\{|LSJ\rangle\}$, qui peuvent avoir différentes valeurs LS mais qui correspondent à la même valeur de J

$$\Psi(\gamma LSJ) = \sum_i^M a_i \Phi(\gamma_i L_i S_i J). \quad (1.56)$$

Les coefficients de développement sont déterminés en diagonalisant la matrice d'interaction dont les éléments sont de la forme:

$$\langle \Phi(\gamma_i L_i S_i J) | H_{BP} | \Phi(\gamma_j L_j S_j J) \rangle.$$

Dans les codes de calcul utilisés, ces éléments de matrice sont évalués à l'aide des techniques de l'algèbre des opérateurs tensoriels. Il est donc nécessaire de transformer les différents termes de l'hamiltonien de Breit-Pauli en opérateurs tensoriels irréductibles. Les expressions des formes tensorielles des différents termes de H_{BP} sont données dans les articles [44, 45, 46].

Nous terminons cette partie consacrée aux méthodes de calcul des fonctions d'onde en soulignant qu'il existe d'autres approches théoriques, telles que la méthode variationnelle multiconfigurationnelle Dirac-Fock [47] mieux adaptée aux atomes et ions lourds pour lesquels les effets relativistes dominent les effets de corrélations électroniques [48, 49], la méthode perturbative "Many Body Perturbation Theory" (MBPT) déduite de la méthode perturbative de Rayleigh-Shrodinger et l'approche "Coupled Cluster" [50].

1.5 Selection de l'espace des configurations

L'application des méthodes d'interaction de configurations et multiconfigurationnelle Hartree-Fock est précédée d'abord par la construction de l'espace de configuration comprenant l'ensemble des CSF, de mêmes parité ($\pi \equiv (-1)^{\sum_i l_i}$) et symétrie LS , qui interviennent dans le développement de la fonction d'onde atomique (1.48). Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de l'espace actif [51, 52] pour obtenir un tel espace. Celle-ci consiste à construire l'espace des configurations par des excitations électroniques à partir d'une ou plusieurs configurations de références vers d'autres configurations formant un espace actif d'orbitales noté AS (Actif Space). Ce dernier symbolisé par n , le nombre quantique principal le plus élevé, comprend l'ensemble des orbitales $1s, 2s, 2p, \dots, ns, np, \dots, nl_{max}$ avec $l_{max} = n - 1$. Lorsque toutes les excitations possibles sont envisagées à partir d'une configuration de référence vers un ensemble d'orbitales actives, l'ensemble des CSF générées constitue un espace actif complet (CAS: Complete Active Space). Ainsi par exemple le "CAS" obtenu

à l'aide du programme LSGEN (voir paragraphe 1.6), à partir de l'état $1s^2 2s 2p^3 P$ vers l'espace actif d'orbitales correspondant à $n = 5$ contient 8076 CSF, alors qu'il est de 411642 CSF pour $n = 8$. La taille de l'espace des configurations croît donc très rapidement lorsque nous augmentons l'espace actif des orbitales, mais aussi avec le nombre d'électrons. En effet, pour le même espace actif $n = 5$, nous obtenons 36940 CSF de symétrie 4P en effectuant toutes les excitations possibles à partir de la configuration de référence $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion négatif Be^- , un système à cinq électrons. Par conséquent, d'un point de vue pratique, il est souvent nécessaire d'imposer des restrictions sur le nombre d'excitations possibles afin de réduire l'espace actif des orbitales. Le choix du modèle d'excitation détermine les effets de corrélation que l'on compte introduire pour étudier la propriété considérée. Une analyse rigoureuse peut être faite à l'aide des théories de perturbations [53] qui classent les corrections ordre par ordre, pour toute propriété, et déterminent l'importance des différentes excitations. On peut citer par exemple le modèle de corrélation de paire qui consiste à effectuer des doubles excitations à partir de la configuration de référence vers un espace actif donné. Les différentes façons de réaliser ces doubles excitations conduisent à différents effets de corrélation:

1. Corrélation de valence: les deux électrons sont excités à partir des orbitales de valence de la configuration de référence.
2. Corrélation coeur-valence: un électron excité appartient à une orbitale du coeur, alors que le deuxième est issu d'une orbitale de valence.
3. Corrélation de coeur: les électrons proviennent des orbitales du coeur.

Pour construire les espaces des configurations relatifs aux propriétés étudiées dans ce travail, nous avons utilisé des simples (S), doubles (D), triples (T) et quadruples (Q) excitations. Dans la procédure MCHF, nous avons introduit des simples et doubles excitations à partir des configurations de référence $1s^2 2s 2p$ pour l'atome neutre de béryllium et $1s^2 2s 2p^2$ pour l'ion négatif Be^- , vers un espace actif d'orbitales $10g$ [§]. Puis en prévision d'un calcul d'interaction de configurations nous avons augmenté les espaces de configurations précédents, pour les deux systèmes, en introduisant des triples et quadruples excitations. Pour ce faire, la méthode appliquée consiste à superposer au sous-espace des configurations obtenu à partir des excitations S et

[§] Quand l'espace actif d'orbitales est noté nl , cela signifie que l est limité à une valeur telle que $l < n - 1$. L'espace actif $10g$ contient alors les orbitales suivantes: 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f 5g 6s 6p 6d 6f 6g 7s 7p 7d 7f 7g 8s 8p 8d 8f 8g 9s 9p 9d 9f 9g 10s 10p 10d 10f 10g

D vers l'espace actif $10g$, noté désormais $SD[10g]$, un autre sous espace généré par des excitations T et Q vers un espace actif d'orbitales (x), plus petit que $(10g)$. Ce dernier sous-espace est noté $TQ[x]$, alors que l'espace total des configurations qui est une union des deux sous-espaces $SD[10g]$ et $TQ[x]$ est noté $SD[10g] \cup TQ[x]$.

Afin de limiter le nombre de CSF qui croît considérablement avec x , nous avons limité l à $l_{max} = 4$ (orbitale g) lorsque $n > 5$. Nous avons ensuite introduit dans les espaces actifs $SD[10g] \cup TQ[x]$ une contrainte supplémentaire, connu sous le nom de "Limited Population" (LP) [10, 54], qui consiste à laisser lors du processus d'excitation au moins trois électrons dans les orbitales caractérisées par $n \leq 4$.

Nous donnons dans le tableau 1.1 le nombre des CSF (NCSF), générés par le programme LSGEN, correspondant aux différents espaces actifs (AS) utilisés pour suivre la convergence des propriétés étudiées.

TAB. 1.1 – *Ensemble actif d'orbitales et nombre de fonctions d'état de configurations (NCSF) correspondant.*

	$\text{Be}(1s^2 2s 2p \ ^3P^o)$	$\text{Be}^-(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$
Ensemble actif	NCSF	
HF	1	1
2	4	4
3	56	78
4	208	313
5	502	784
6g	942	1493
7g	1528	2440
8g	2260	3625
9g	3138	5048
10g	4162	6709
SD[10g] \cup TQ[3]	4230	6919
SD[10g] \cup TQ[4]	5238	11062
SD[10g] \cup TQ[5]	7918	35699
SD[10g] \cup TQ[6g]	10598	85976
SD[10g] \cup TQ[7g]	13278	161893
SD[10g] \cup TQ[8g]	15958	263450

1.6 Programmes de calcul des fonctions d'onde

Les programmes de calcul utilisés appartiennent à la librairie MCHF-ASP (MCHF-Atomic Structure Package) de Charlotte Froese Fischer [27]. La librairie MCHF-ASP constituée d'un ensemble de programmes, permet de calculer les fonctions d'onde et plusieurs propriétés atomiques tels que des probabilités de transition, des déplacements isotopiques, des structures hyperfines etc...

Le calcul des fonctions d'onde se fait à l'aide des programmes NONH[55], MCHF[5] et CI[56], alors que l'espace des configurations est construit à l'aide du programme LSGEN [57].

1. Le programme NONH effectue l'intégration angulaire des éléments matriciels de l'hamiltonien non relativiste (1.1) pour une superposition de CSF (1.48) et produit une liste symbolique d'intégrales radiales mono-électroniques I (1.31) et bi-électroniques F^k , G^k et R^k (1.33-1.34), accompagnées de leurs coefficients angulaires de pondération.
2. Le programme MCHF utilise la liste d'intégrales de NONH pour construire la matrice de l'opérateur hamiltonien en couplage LS . Il résout numériquement les équations intégrales MCHF (1.55) et détermine les coefficients de mélange $\{c_i\}$ de la superposition de CSF ainsi que les distributions radiales $P_{n_i l_i}(r)$ des orbitales constituant les fonctions d'état de configuration $\psi(\gamma_i LS)$.
3. Après avoir fixé les distributions radiales obtenues par les calculs MCHF, nous avons utilisé le programme CI pour des calculs d'interaction de configurations avec les espaces de configurations SD[10g]UTQ[x] de dimensions plus importantes.

Les effets relativistes sont introduits à l'aide des corrections de Breit-Pauli (voir section 1.4.3). Dans ce cas,

1. Le programme BREIT [58] évalue les coefficients de pondération des intégrales I , F^k , G^k et R^k apparaissant dans les éléments de matrice de l'hamiltonien non-relativiste ainsi que des intégrales Z , N^k , V^k et S^k [7] représentant les interactions de structures fines de l'hamiltonien de Breit-Pauli.
2. Le programme CI utilise alors les fonctions radiales optimisées préalablement par MCHF ainsi que la liste d'intégrales de BREIT pour déterminer les énergies totales et les coefficients de mélange d'une superposition de CSF exprimée en couplage LSJ .

Dans les chapitres suivants, consacrés aux calculs de structures hyperfines, structures fines et déplacements isotopiques nous évoquerons les programmes utilisés pour l'étude de ces différentes propriétés. Nous pouvons par contre souligner dès à présent que la librairie MCHF-ASP ne contient pas de programme se rapportant aux calculs des probabilités de transitions dipolaires magnétiques relativistes. Comme les codes de calcul de la librairie utilisent l'algèbre de Racah pour le calcul des éléments de matrice, il est donc indispensable de dériver dans un premier temps la forme tensorielle de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste. Ce travail sera présenté dans le dernier chapitre. Il vise donc à compléter les codes de calcul de probabilités radiatives de la librairie MCHF-ASP.

Chapitre 2

Théorie des déplacements isotopiques

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

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

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

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

$$IS = MS + FS \tag{2.1}$$

Il est évident que le déplacement isotopique de masse est dominant dans les atomes légers, alors que le déplacement isotopique de volume est plus important dans les systèmes lourds [59]. Notre travail ayant porté sur des systèmes considérés comme légers (l'atome de béryllium et l'ion négatif Be^-), nous avons complètement négligé le déplacement de volume. Nous nous limiterons dans ce chapitre à présenter

uniquement la théorie du déplacement de masse.

2.1 Déplacement isotopique de masse

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

$$\mathcal{H}_M = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{p}_M^2}{2M} \quad (2.2)$$

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

En l'absence de champ extérieur, le mouvement du système (noyau + électrons) s'effectue autour de son centre de masse. Un tel système obéit donc à la loi de la conservation de la quantité de mouvement totale [60, 61],

$$\mathbf{p}_M + \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = 0 \quad (2.3)$$

De l'équation (2.3) nous pouvons déduire le carré de la quantité de mouvement nucléaire en fonction des quantités de mouvement électroniques:

$$\mathbf{p}_M^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i \neq j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (2.4)$$

En substituant cette dernière expression dans l'équation (2.2), on obtient l'expression de l'hamiltonien d'un atome de masse nucléaire M , en fonction uniquement des moments électroniques \mathbf{p}_i :

$$\mathcal{H}_M = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (2.5)$$

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

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

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

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

$$\mathcal{H}_{cin} = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \quad (2.6)$$

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

L'équation de Schrödinger correspondant à l'hamiltonien \mathcal{H}_M donné par l'expression (2.5) s'écrit:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] \Psi_M(\mathbf{r}) = E_M \Psi_M(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Un changement approprié de facteur d'échelle permet d'évaluer exactement l'énergie associée au déplacement normal de masse, en négligeant dans un premier temps le déplacement de masse spécifique [62, 61]. En traitant ensuite, dans cette nouvelle échelle, l'opérateur spécifique de masse comme une perturbation au premier ordre, on déduit la correction qui lui est associée [63], [61].

Soient les nouvelles variables:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r}'_i = \frac{\mu}{m} \mathbf{r}_i \\ \\ \mathbf{p}'_i = \frac{m}{\mu} \mathbf{p}_i \end{array} \right. , \quad (2.8)$$

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

définissant une nouvelle échelle de longueur et d'impulsion.

L'équation aux valeurs propres (2.7) devient alors:

$$\left\{ \frac{\mu}{m} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}'_i)^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r'_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r'_{ij}} \right] + \frac{\mu}{m} \frac{1}{M+m} \sum_{i<j}^N \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_j \right\} \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = E_M \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad , \quad (2.9)$$

que l'on peut mettre sous la forme:

$$[\mathcal{H}_M^{NMS} + \mathcal{H}_M^{SMS}] \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = E_M \Psi_M \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad , \quad (2.10)$$

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

2.1.1 Déplacement normal de masse

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le calcul de la correction en énergie correspondant au déplacement normal de masse peut se faire de manière exacte. En effet, réécrivons l'équation (2.9) en omettant le terme lié au déplacement de masse spécifique et multipliant ces deux membres par $\frac{m}{\mu}$

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}'_i)^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r'_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r'_{ij}} \right] \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) = \frac{m}{\mu} E_M^{NMS} \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r}' \right) \quad (2.11)$$

La comparaison de (2.11) avec l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}_∞ :

$$\mathcal{H}_\infty \Psi_\infty(\mathbf{r}) = E_\infty \Psi_\infty(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} E_\infty = \frac{m}{\mu} E_M^{NMS} \\ \Psi_\infty(\mathbf{r}) = \Psi_M^{NMS} \left(\frac{m}{\mu} \mathbf{r} \right) \end{array} \right. \quad (2.13)$$

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

la masse nucléaire est petite.

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

$$\begin{aligned}\Delta E_M^{NMS} &= E_M^{NMS} - E_\infty \\ &= -\frac{m}{m+M} E_\infty \\ &= -\frac{m}{M} E_M^{NMS}\end{aligned}\tag{2.14}$$

Cette correction, toujours positive, a pour effet d'augmenter l'énergie de l'isotope M par rapport à l'atome de masse nucléaire infinie. Son calcul revient à celui de E_∞ que l'on obtient par la résolution de l'équation ordinaire de Schrödinger (2.12).

L'énergie de l'hamiltonien normal de masse E_M^{NMS} est parfois approchée par l'énergie expérimentale de l'isotope M [61] mesurée par rapport à la limite d'ionisation complète de l'atome ($E_M^{NMS} = E_M^{exp}$). Dans ces conditions, le déplacement de Bohr est donné par:

$$\Delta E_M^{NMS} \cong -\frac{m}{M} E_M^{exp}\tag{2.15}$$

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

$$R_M = \frac{M}{M+m} R_\infty.\tag{2.16}$$

2.1.2 Déplacement de masse spécifique

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

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_M^{SMS} &= \frac{\mu}{m} \frac{1}{m+M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j \\ &= \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j\end{aligned}\tag{2.17}$$

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

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

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

Nous avons alors:

$$\Delta E_M^{SMS} = \langle \Psi_M^{NMS}(\frac{m}{\mu}r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_M^{NMS}(\frac{m}{\mu}r) \rangle \quad (2.18)$$

Tenant compte des résultats donnés par (2.13), on peut évaluer la valeur moyenne de cette perturbation à partir des fonctions propres de l'hamiltonien H_∞ :

$$\Delta E_M^{SMS} = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (2.19)$$

Une deuxième approche consiste à considérer l'hamiltonien \mathcal{H}_M (équation 2.5) et à prendre comme fonctions d'onde d'ordre zéro, les fonctions propres de H_∞ . Cela signifie que les contributions mono-électroniques et bi-électroniques de l'opérateur de déplacement de masse sont du même ordre de grandeur et en particulier, elles peuvent s'annuler mutuellement de manière significative [64]. Le déplacement total de masse dans ce cas, est donné par:

$$E_M - E_\infty = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{2M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i^2 | \Psi_\infty(r) \rangle + \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{M} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (2.20)$$

En mettant le déplacement total de masse obtenu à l'aide de la première approche (équations 2.14 et 2.19) sous la même forme:

$$E_M - E_\infty = \langle \Psi_\infty(r) | \frac{1}{2(m+M)} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i^2 | \Psi_\infty(r) \rangle + \langle \Psi_\infty(r) | \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (2.21)$$

où le premier terme, représentant le déplacement normal de masse, est obtenu en appliquant le théorème de Viriel [40][‡] à l'équation (2.13).

Nous remarquons alors que la différence entre (2.20) et (2.21) est tout à fait négligeable, l'effet de la masse de l'électron au dénominateur étant plus petit que la précision expérimentale même pour les éléments légers. Dans notre travail, nous avons adopté la première approche (cf. équation 2.19).

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

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

$$S = \langle \Psi_\infty(r) | \sum_{i < j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_\infty(r) \rangle \quad (2.22)$$

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

$$\Delta E_M^{SMS} = \frac{M}{(M+m)^2} S. \quad (2.23)$$

2.1.3 Calcul du déplacement de masse spécifique

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

Le calcul du déplacement de masse spécifique à l'aide des fonctions propres Ψ_∞ , qui dans notre approche sont des fonctions d'état de configuration (voir équation 1.48), exige que l'on mette l'opérateur spécifique de masse \mathcal{H}_M^{SMS} sous une forme tensorielle. L'opérateur impulsion \mathbf{p} , dont la forme vectorielle en unités atomiques ($\hbar = 1$) est $-i\nabla^{(1)}$, possède la forme tensorielle suivante [28]:

$$\mathbf{p} = \frac{i\sqrt{2}}{r} \{ \mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l} \}^{(1)} - i \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{C}^{(1)}. \quad (2.24)$$

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

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

En utilisant les techniques des opérateurs tensoriels [65], on montre que les éléments de matrice réduits du produit tensoriel $\{ \mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l} \}^{(1)}$ peuvent s'exprimer comme suit:

$$\langle l \| \{ \mathbf{C}^{(1)} \otimes \mathbf{l} \}^{(1)} \| l' \rangle = \frac{l(l+1) - 2 - l'(l'+1)}{2\sqrt{2}} \langle l \| \mathbf{C}^{(1)} \| l' \rangle. \quad (2.25)$$

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

$$\mathbf{p} = -i\nabla_r \mathbf{C}^{(1)} \quad (2.26)$$

avec

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

Finalement, en remplaçant les opérateurs impulsions par leurs expressions ci-dessus dans l'équation (2.17), nous obtenons la forme tensorielle de l'opérateur spécifique de masse, connue dans la littérature sous le nom de forme gradient:

$$\mathcal{H}_M^{SMS} = -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) \quad (2.27)$$

Notons qu'il existe une autre forme tensorielle de \mathcal{H}_M^{SMS} introduite par Vinti [66], appelée forme Slater:

$$\begin{aligned} H_M^{SMS} = & \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \left[\sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)} \right] \\ & + \frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \left[Z r_i r_j \mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)} \left(\frac{1}{r_i^3} + \frac{1}{r_j^3} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Les deux formes de l'opérateur spécifique de masse donnent le même résultat par rapport à des fonctions d'onde non-relativistes exactes. Cependant, elles diffèrent par leurs résultats pour des fonctions d'onde approximatives. Dans beaucoup de cas, il apparaît des effets d'annulation entre les deux termes de la forme Slater qui conduisent à des valeurs imprécises du déplacement total [7]. La forme gradient qui donne des résultats beaucoup plus fiables est celle que nous avons utilisée dans notre travail.

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

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

$$\begin{aligned} \Delta E_M^{SMS} &= \langle \Psi(\gamma LS) | -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) | \Psi(\gamma LS) \rangle \\ &= \sum_{p,q}^{NCSF} c_p c_q \langle \psi(\gamma_p LS) | -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{i<j}^N \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} (\mathbf{C}_i^{(1)} \cdot \mathbf{C}_j^{(1)}) | \psi(\gamma_q LS) \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

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

$$\langle R_{n_i l_i} | \nabla_r | R_{n_j l_j} \rangle = \int_0^\infty r^2 R_{n_i l_i} \left[\frac{d}{dr} - \frac{l_i(l_i+1) - 2 - l_i(l_i+1)}{2r} \right] R_{n_j l_j} dr \quad (2.30)$$

Cette intégrale, connue sous le nom d'intégrale de Vinti [67], est notée $J(n_i l_i, n_j l_j)$. L'élément de matrice de l'opérateur $C_q^{(1)}$ entre deux états mono-électroniques s'exprime en appliquant le théorème de Wigner-Eckart [68]:

$$\langle l_i m_{l_i} | C_q^{(1)} | l_j m_{l_j} \rangle = (-1)^{l_i - m_{l_i}} \langle l_i || C^{(1)} || l_j \rangle \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ -m_{l_i} & q & m_{l_j} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

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

$$\langle l_i || C^{(1)} || l_j \rangle = (-1)^{l_i} \sqrt{(2l_i + 1)(2l_j + 1)} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

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

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

$$\langle \psi(\gamma_p LS) | \mathcal{H}_M^{SMS} | \psi(\gamma_q LS) \rangle = \sum_{\alpha} Coeff(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq} J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha}) J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (2.33)$$

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

En reportant la relation ci dessus dans l'équation (2.29), nous pouvons écrire le déplacement de masse spécifique sous la forme suivante:

$$\Delta E_M^{SMS} = -\frac{M}{(M+m)^2} \sum_{\alpha} COEF(\alpha) J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha}) J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (2.34)$$

où

$$COEF(\alpha) = \sum_{p,q}^{NCSF} c_i c_j Coeff(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq} \quad (2.35)$$

En comparant la forme tensorielle de l'opérateur \mathcal{H}_M^{SMS} (2.27) et celle de l'opérateur d'interaction électrostatique entre les électrons :

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i < j} \sum_k \frac{r_{ij}^k}{r_{ij}^{k+1}} (\mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)}) , \quad (2.36)$$

Stone [69] a remarqué que le coefficient $Coeff(1, nl_{1\alpha}, nl_{2\alpha}, nl_{3\alpha}, nl_{4\alpha})_{pq}$ est le même que celui qui pondère l'intégrale de Slater $R^1(nl_{1\alpha}nl_{2\alpha}; nl_{3\alpha}nl_{4\alpha})$, intervenant dans l'expression de l'élément de matrice de $\frac{1}{r_{ij}}$ entre deux fonctions d'état de configuration:

$$\beta R^1(nl_{1\alpha}nl_{2\alpha}; nl_{3\alpha}nl_{4\alpha}) \longleftrightarrow -\beta J(nl_{1\alpha}, nl_{3\alpha})J(nl_{2\alpha}, nl_{4\alpha}) \quad (2.37)$$

Ainsi les coefficients angulaires de l'opérateur spécifique de masse sont directement reliés aux coefficients des intégrales R^1 et peuvent donc être directement extraits à partir de la liste symbolique d'intégrales bi-électroniques produite par le programme NONH (voir paragraphe 1.6)

2.2 Déplacement isotopique de transition

La mesure expérimentale des déplacements isotopiques ne peut se faire qu'entre différents isotopes et sur une raie spectrale. A partir des déplacements isotopiques de masse et de volume des niveaux, nous pouvons alors évaluer ce type de déplacement. Par définition le déplacement isotopique de transition (TIS: Transition Isotope Shift) est la différence des énergies de transition entre deux isotopes.

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

$$\Delta E_M = E_M^{(2)} - E_M^{(1)} \quad (2.38)$$

avec

$$E_M = E_\infty + \Delta E_M^{NMS} + \Delta E_M^{SMS} \quad (2.39)$$

Soit en tenant compte des expressions de ΔE_M^{NMS} et ΔE_M^{SMS} , données respectivement par les équations (2.14) et (2.23), nous obtenons :

$$E_M = \frac{M}{M+m} E_\infty + \frac{M}{(M+m)^2} S , \quad (2.40)$$

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

L'expression de ΔE_M devient alors:

$$\Delta E_M = \frac{M}{M+m} [E_\infty^{(2)} - E_\infty^{(1)}] + \frac{M}{(M+m)^2} [S^{(2)} - S^{(1)}] \quad (2.41)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{MM'} &= \Delta E_M - \Delta E_{M'} \\ &= \left[E_\infty^{(2)} \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) + S^{(2)} \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) \right] \\ &\quad - \left[E_\infty^{(1)} \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) + S^{(1)} \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) \right] \\ &= \left(\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right) [E_\infty^{(2)} - E_\infty^{(1)}] \\ &\quad + \left(\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right) [S^{(2)} - S^{(1)}] \end{aligned} \quad (2.42)$$

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

Chapitre 3

Théorie de l'interaction hyperfine

A la fin du dix-neuvième siècle, l'expérience a mis en évidence une structure de niveaux au sein même des niveaux de structure fine, appelée depuis une structure hyperfine. Ce n'est qu'en 1924 que Pauli [70] a suggéré que l'interaction entre le champ magnétique créé au niveau du noyau par les électrons et le moment dipolaire magnétique nucléaire est à l'origine de cette structure hyperfine. Plus tard, cette interaction s'est avérée insuffisante pour expliquer certains résultats expérimentaux. En 1934, Schüller et Schmidt [71] 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 quadropolaire nucléaire, pour décrire correctement les structures hyperfines observées. Dans ce chapitre nous développons les éléments théoriques indispensables à l'étude de l'interaction hyperfine.

3.1 L'hamiltonien hyperfin

La structure hyperfine des niveaux d'énergie atomique est due à l'interaction des moments multipolaires électromagnétiques du noyau et le champ électromagnétique produit par les électrons. Sa contribution dans l'hamiltonien total peut être représentée par un développement multipolaire d'ordre k :

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_{k \geq 1} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{M}^{(k)} \quad (3.1)$$

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 $|\gamma JM_J\rangle$ et nucléaires $|\nu IM_I\rangle$. 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. Le terme

$\mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)}$ correspondant à $k = 2$ représente l'interaction électrique entre le moment quadrupolaire nucléaire et le gradient du champ électrique crée au niveau noyau par les électrons. Les autres termes d'ordre supérieur sont très petits et sont souvent négligés [72].

3.1.1 L'interaction dipolaire magnétique

L'interaction magnétique entre le noyau et les électrons peut être étudiée suivant deux approches différentes mais équivalentes. La première méthode 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. Dans la deuxième méthode, on calcule le potentiel vecteur crée par le noyau aux points où se trouvent les électrons, ce qui nous permet de déduire le champ magnétique exercé sur ces derniers par le noyau. L'énergie d'interaction dans ce cas est calculée entre le champ magnétique nucléaire et le moment magnétique électronique.

Si on se base sur la première méthode pour étudier l'interaction dipolaire magnétique, le terme $\mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)}$ est alors la somme des trois contributions suivantes:

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.

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

Un électron gravitant autour du noyau avec une vitesse \mathbf{v} produit un champ magnétique au niveau même du noyau, dont l'expression est donnée par la loi de Biot et Savart:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_l &= \frac{\mu_0}{4\pi} (-e\mathbf{v}) \wedge \frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{m} \frac{\mathbf{l}}{r^3} \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3} \end{aligned} \quad (3.2)$$

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

Si on désigne par $\mathbf{M}_N = \mathbf{M}^{(1)}$ l'opérateur moment dipolaire magnétique nucléaire, son interaction avec les champs \mathbf{B}_{l_i} des N électrons de l'atome s'écrit:

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = - \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{l_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (3.3)$$

L'opérateur moment magnétique nucléaire est relié au moment cinétique nucléaire \mathbf{I} par la relation suivant:

$$\mathbf{M}_N = \mu_N g_I \mathbf{I} \quad (3.4)$$

où \mathbf{I} est exprimé en unité \hbar , $\mu_N = e\hbar/2M_p$ (M_p est la masse du proton) est le magnéton nucléaire et g_I le facteur de Landé nucléaire.

L'expression finale de \mathcal{H}_{hfs}^{orb} , appelé terme orbitaire, est :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B \mu_N g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3}. \quad (3.5)$$

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3}. \quad (3.6)$$

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

Le moment magnétique de spin électronique \mathbf{M}_s crée au niveau du noyau, situé à la distance r , un potentiel vecteur:

$$\mathbf{A}_s = \frac{\mathbf{M}_s \wedge \mathbf{r}}{r^3}$$

Le champ magnétique, induit par \mathbf{M}_s , peut être obtenu en appliquant le rotationnel sur le potentiel vecteur \mathbf{A}_s [73]:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_s &= \nabla \wedge \mathbf{A}_s \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \left[\frac{\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{sd} = - \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{s_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (3.8)$$

Le moment magnétique de spin de l'électron \mathbf{M}_s est relié au moment cinétique de spin électronique \mathbf{s} par la relation $\mathbf{M}_s = g_s \mu_B \mathbf{s}$ où $g_s = 2.0023193$ est le rapport gyromagnétique de spin, légèrement différent de la valeur $g_s = 2$ prédite par la théorie de Dirac. La forme finale de \mathcal{H}_{hfs}^{sd} , appelé terme spin-dipolaire, est:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^{sd} &= \frac{\mu_0}{4\pi} g_s g_I \mu_B \mu_N \sum_{i=1}^N \left[\frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \\ &= \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I g_s \sum_{i=1}^N \left[\frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \quad (\text{en u.a.}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Cas des électrons s

Les expressions des champs magnétiques données par les équations (3.2) et (3.7) ne s'appliquent pas à un électron s . Ce dernier, ayant une probabilité non nulle à l'intérieur du noyau, crée par l'intermédiaire de son moment magnétique de spin, un champ magnétique au sein même du noyau. Son expression est donnée par [73]:

$$\mathbf{B}_c = - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 g_s \mu_B \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^c &= \sum_{i=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_B \mu_N g_s \frac{m_e}{M_p} g_I \delta(\mathbf{r}_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \\ &= \frac{\alpha^2}{4} \frac{m_e}{M_p} \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} g_s g_I \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \quad (\text{en u.a.}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

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

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

L'hamiltonien hyperfin dipolaire magnétique est donc la somme des trois termes orbitaire, spin-dipolaire et de contact. Nous avons écrit ces termes en fonction d'opérateurs vectoriels. Cependant, dans le calcul des éléments matriciels, nous utilisons l'algèbre de Fano-Racah qui exige la mise sous forme tensorielle de tous les opérateurs de l'hamiltonien total [28]. Si la forme tensorielle des opérateurs \mathcal{H}_{hfs}^{orb} et \mathcal{H}_{hfs}^c est évidente, celle de \mathcal{H}_{hfs}^{sd} , où plus exactement du champ magnétique \mathbf{B}_s , peut être obtenue en utilisant l'algèbre des moments angulaires. \mathbf{B}_s se met alors sous la forme d'un produit tensoriel de l'harmonique sphérique renormalisée $\mathbf{C}^{(2)}$ et du spin $\mathbf{s}^{(1)}$ dont la résultante est un tenseur d'ordre 1:

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{r^3} \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} \quad (3.12)$$

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^{dm} &= \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} \\ &= \frac{\alpha^2 m_e}{4 M_p} g_I \mathbf{I} \sum_{i=1}^N \left[\frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (3.13)$$

avec

$$\mathbf{T}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i=1}^N \left[\frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \quad (3.14)$$

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

3.1.2 L'interaction quadrupolaire électrique

L'hamiltonien qui décrit l'interaction électrostatique entre un proton et un électron, dont les positions sont notées respectivement par les vecteurs \mathbf{r}_p et \mathbf{r}_e , est donnée en unités atomiques par:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= -\frac{1}{\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e} \\ &= -\sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_p^k}{r_e^{k+1}} \mathbf{C}^{(k)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(k)}(p) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Cet hamiltonien est développé en série d'un produit d'harmoniques sphériques re-normalisées [72]. Le premier terme dans le développement correspond à $k = 0$ et exprime simplement l'interaction de la charge de l'électron avec le potentiel central $\frac{1}{r}$ produit par la charge du noyau, supposée ponctuelle. Il est déjà présent dans l'hamiltonien non-relativiste (1.1) sous la forme de l'interaction attractive de Coulomb électron(s)-noyau. Le deuxième terme correspondant à $k = 1$ est nul puisque le noyau ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent. Le terme d'ordre 2 représente l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient du champ électrique créée par les électrons. Il s'écrit comme suit:

$$\mathcal{H}^{qe} = -\frac{r_p^2}{r_e^3} \mathbf{C}^{(2)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p) \quad (3.16)$$

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{qe} = \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} = -\sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^N \frac{r_{p_i}^2}{r_{e_j}^3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p_i) \quad (3.17)$$

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

$$\mathbf{M}^{(2)} = \sum_{i=1}^Z r_{p_i}^2 \mathbf{C}^{(2)}(e_i) \quad (3.18)$$

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

$$T^{(2)} = -\sum_{j=1}^N r_j^{-3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \quad (3.19)$$

En se limitant aux interactions dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique, l'hamiltonien de l'interaction hyperfine est donné par:

$$\mathcal{H}_{hfs} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} + \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} \quad (3.20)$$

Par convention le moment dipolaire magnétique nucléaire μ_I et le moment quadrupolaire nucléaire Q sont définis comme les valeurs moyennes, respectivement, des opérateurs $\mathbf{M}^{(1)}$ et $\mathbf{M}^{(2)}$ dans l'état nucléaire $|\nu II\rangle$, correspondant à la composante maximale $M_I = I$ du spin nucléaire.

$$\begin{aligned} \mu_I &= \langle \nu II | M_0^{(1)} | \nu II \rangle \\ Q &= 2 \langle \nu II | M_0^{(2)} | \nu II \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

3.2 Les constantes hyperfines A et B

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:

$$|\gamma \nu J I F M_F \pi\rangle = \sum_i c_i |\gamma_{J_i} \nu J_i I F M_F \pi\rangle \quad (3.22)$$

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 et quadrupolaire électrique, sont définis par:

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu J I F M_F | \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma \nu J' I F M_F \rangle \quad (3.23)$$

$$E_{E2}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu J I F M_F | \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} | \gamma \nu J' I F M_F \rangle \quad (3.24)$$

L'algèbre tensorielle [65] permet de transformer chacun de ces éléments de matrice comme suit:

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(1)} | \gamma J' \rangle \langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle \quad (3.25)$$

$$E_{E2}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{Bmatrix} \langle \gamma J | \mathbf{T}^{(2)} | \gamma J' \rangle \langle \nu I | \mathbf{M}^{(2)} | \nu I \rangle \quad (3.26)$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice des équations (3.21), on peut voir que les éléments de matrice réduits de $\mathbf{M}^{(1)}$ et $\mathbf{M}^{(2)}$ s'expriment en fonction de μ_I et Q comme suit:

$$\langle \nu I | \mathbf{M}^{(1)} | \nu I \rangle = \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \quad (3.27)$$

$$\langle \nu I | \mathbf{M}^{(2)} | \nu I \rangle = \frac{Q}{2} \sqrt{\frac{(I+1)(2I+1)(2I+3)}{I(2I-1)}}$$

De la deuxième équation nous déduisons que le moment quadrupolaire Q est nécessairement nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire nul ou un demi. La présence des deux symboles $6-j$ dans les expressions de $E_{M1}(JIF, J'IF)$ et $E_{E2}(JIF, J'IF)$ imposent des règles de sélection sur J et J' qui sont, en supposant $J' \leq J$:

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

et
$$J' = J, J - 1, J - 2 \text{ pour } E_{E2}.$$

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

$$\begin{aligned} A_J &= \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J \rangle \\ A_{J,J-1} &= \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(2J-1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J, J-1 \rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

Comme $\mathbf{T}^{(1)}$ est la somme de trois termes (orbitaire, 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. Leurs expressions sont données dans l'annexe A. Les constantes quadrupolaires électriques sont données par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} B_J &= 2Q \left[\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J \rangle \\ B_{J,J-1} &= \frac{Q}{2} \left[\frac{J(J-1)}{(2J-1)(J+1)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-1 \rangle \\ B_{J,J-2} &= \frac{Q}{4} \left[\frac{J(J-1)(2J-1)}{(2J-3)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-2 \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

[†] L'expression de $A_{J,J-1}$ dans le livre de Froese Fischer et al (formule 8.74) [7] est incorrecte. Le facteur $(J+1)$ au dénominateur doit être remplacé par $(2J-1)$. D'autre part toutes les formules correspondent à un ordre de couplage IJF au lieu de JIF , comme c'est mentionné dans le livre. Le passage du couplage JIF au couplage IJF se fait à l'aide des relations suivantes:

$$\begin{aligned} E_{M1}(JIF, J'IF) &= (-1)^{J-J'} E_{M1}(IJF, IJ'F) \\ E_{E2}(JIF, J'IF) &= (-1)^{J-J'} E_{E2}(IJF, IJ'F) \end{aligned}$$

En fonction des constantes hyperfines A , les éléments matriciels (3.25) deviennent:

$$E_{M1}(J,J) = \frac{1}{2}A_J C \quad (3.30)$$

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

De même les éléments de matrice (3.26) s'écrivent en fonction des constantes hyperfines B comme suit:

$$E_{E2}(J,J) = B_J \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}$$

$$E_{E2}(J,J-1) = -B_{J,J-1} \frac{(C+J+1)\sqrt{3(s+1)(s-2F)(s-2I)(s-2J+1)}}{2I(2I-1)J(J-1)} \quad (3.31)$$

$$E_{E2}(J,J-2) = B_{J,J-2} [6s(s+1)(s-2F-1)(s-2I-1)]^{1/2} \\ \times \frac{\sqrt{(s-2F)(s-2I)(s-2J+1)(s-2J+2)}}{2I(2I-1)J(J-1)(2J-1)}$$

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

3.3 Les paramètres hyperfins

Dans le cas des atomes légers où les effets relativistes peuvent être négligés, les constantes hyperfines A et B , diagonales et non-diagonales sont exprimées en fonction de paramètres indépendants de J , appelés paramètres hyperfins et notés a_l , a_{sd} , a_c et b_q . Ils sont définis par les relations suivantes:

$$a_l = \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N l_0^{(1)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle$$

$$a_{sd} = \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2C_0^{(2)}(i) s_0^{(1)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle \quad (3.32)$$

$$a_c = \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2s_0^{(1)}(i) r_i^{-2} \delta(r_i) | \gamma LSM_L M_S \rangle$$

$$b_q = \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2C_0^{(2)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle$$

où $M_L = L$ et $M_S = S$. Les relations qui lient les paramètres hyperfins aux constantes hyperfines sont données dans l'annexe A. Les paramètres hyperfins sont importants d'un point de vue théorique car ils sont très sensibles aux différents types de corrélation.

Chapitre 4

Déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium

4.1 Introduction

Plusieurs atomes conduisent à la formation d'ions négatifs stables en s'attachant un électron dans leur état fondamental. D'autres, à cause de la structure de leurs configurations fondamentales constituées de couches ou sous couches fermées, ne peuvent pas former d'ions négatifs stables. Cependant, certains de ces atomes peuvent former des ions négatifs métastables, en capturant un électron dans un état excité. L'hélium, le béryllium et l'argon sont des exemples de tels systèmes [74], [75], [14]. Il est bien connu que la corrélation électronique joue un rôle crucial dans la stabilité des ions négatifs [13]. Cette dernière, mesurée par l'énergie nécessaire pour détacher un électron de l'ion négatif représente l'électroaffinité de l'atome neutre. La mesure avec précision de cette énergie de liaison permet de tester les méthodes *ab-initio* de calcul de fonctions d'onde élaborées permettant l'évaluation de propriétés atomiques en tenant compte de la corrélation électronique.

Possédant seulement cinq électrons, l'ion Be^- constitue une grande attraction dans les domaines expérimental et théorique. D'après des calculs théoriques [76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83] cet ion possède trois états métastables $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$, $1s^2 2p^3 \ ^4S$ et $1s 2s 2p^3 \ ^6S$ qui se trouvent au dessous de leurs seuils de détachement respectifs $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$, $1s^2 2p^2 \ ^3P$ et $1s 2s 2p^2 \ ^5P$ de l'atome neutre (voir la figure 4.1). Mais, si les deux premiers états ont été observés [84, 85, 86, 87], aucune expérience n'a confirmé, pour le moment, l'existence du troisième.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$. Dans la sec-

tion 4.2 nous présentons les résultats de calcul de l'électroaffinité. Sachant que cette dernière a fait l'objet d'une mesure de grande précision [15], le résultat obtenu constituera un test de qualité des fonctions d'onde qui seront utilisées pour d'autres applications. Dans le paragraphe 4.4, nous évaluerons le déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ dans le béryllium neutre ce qui nous permettra également, par comparaison avec le calcul précis de Chung et Zhu [88], d'apprécier le modèle de corrélation utilisé pour l'évaluation de la fonction d'onde associée à l'état $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$. Enfin, dans le dernier paragraphe nous discuterons les résultats relatifs au calcul du déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium.

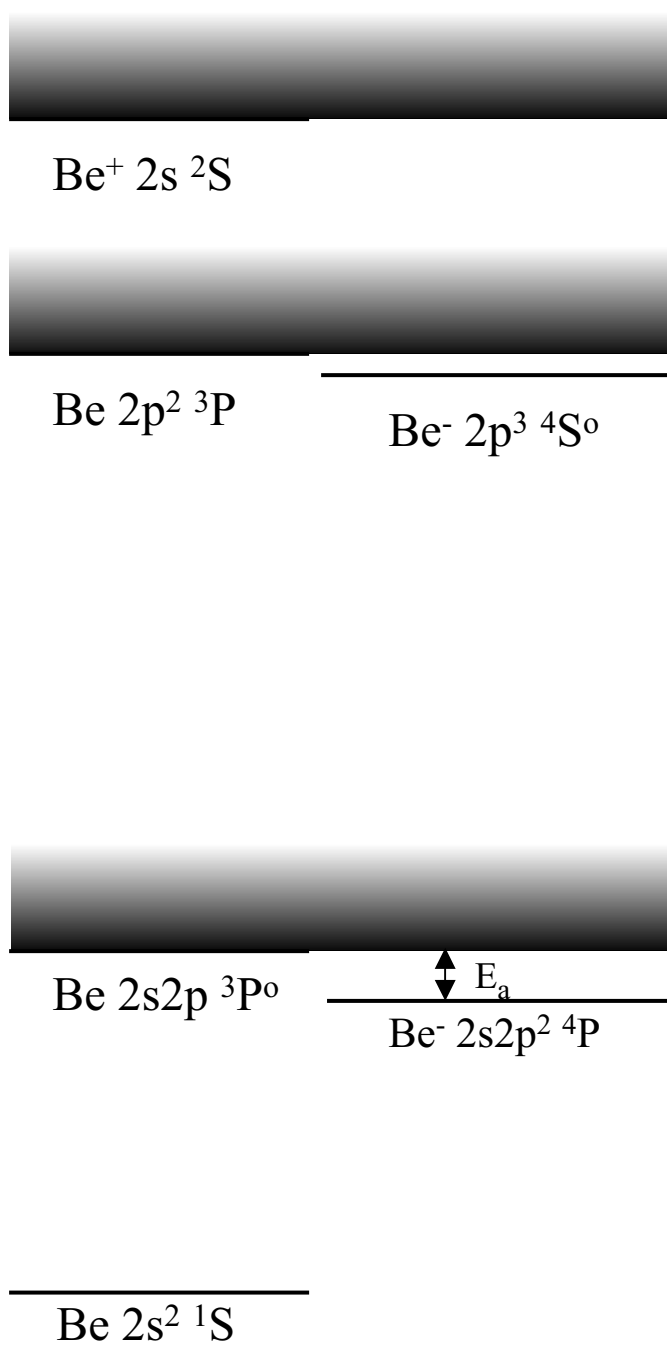


FIG. 4.1 – Diagramme énergétique qualitatif des états métastables de l'ion Be^- et leurs seuils de détachement. L'échelle des énergies n'est pas respectée.

4.2 Électroaffinité du béryllium

L'électroaffinité du béryllium est la différence d'énergie entre le premier état excité $1s^2 2s 2p^3 P^o$ de l'atome neutre de béryllium et l'état $1s^2 2s 2p^2 {}^4P$ de l'ion Be^- .

$$E_a = E(\text{Be } 1s^2 2s 2p^3 P^o) - E(\text{Be}^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P) \quad (4.1)$$

Pour calculer les énergies des niveaux $1s^2 2s 2p^3 P^o$ du Be et $1s^2 2s 2p^2 {}^4P$ du Be^- nous avons utilisé les méthodes multiconfigurationnelle Hartree-Fock et d'interaction de configurations, combinées avec le concept d'ensemble actif d'orbitales (voir chapitre 1). Ce dernier est construit à l'aide d'un modèle complet de corrélation, qui tient compte des trois types d'effets de corrélation: coeur-coeur, coeur-valence et valence-valence. Dans une première étape, les fonctions multiconfigurationnelles SD-MCHF sont calculées en envisageant toutes les simples et doubles excitations de la configuration $1s^2 2s 2p^2 {}^4P$ de référence vers un ensemble croissant d'orbitales étendu (10g). L'effet des triples et quadruples excitations est alors étudié par une séquence de calculs d'interaction de configurations construites sur un ensemble croissant d'orbitales actives pré-optimisées lors du calcul SD-MCHF(10g). Nous les avons incluses en étendant l'espace actif d'orbitales jusqu'à '8g'. Le nombre total de CSF de l'espace de configurations ainsi crée (SD[10g]UTQ[8g]) atteint alors 263450. Nous avons utilisé une approche similaire pour le calcul de l'atome neutre dans l'état excité Be $1s^2 2s 2p^3 P^o$ en adoptant les mêmes modèles d'excitations.

Les énergies totales et les nombres de CSF considérés (NCSF) pour l'atome neutre et l'ion négatif, ainsi que l'électroaffinité qui en résulte sont donnés dans le table 4.1. Comme le montre l'évolution des énergies totale et de l'électroaffinité qui peut en être déduite, l'ion négatif est un système instable dont l'énergie se situe au dessus de celle de l'atome neutre dans l'approximation Hartree-Fock, ainsi que dans les modèles de corrélation SD-MCHF limités à $n \leq 3$. L'introduction des composantes de corrélation au delà de $n = 4$ jusqu'à 10g, par le biais des simples et doubles excitations, a pour effet de changer le signe de l'électroaffinité et de stabiliser sa valeur autour de 0.23 eV. L'équilibre entre l'action stabilisante de l'attraction coulombienne électron-noyau et celle, déstabilisante, de la répulsion électronique est délicat; l'ion négatif est un système lié grâce à la corrélation électronique. Nous remarquons également que l'effet des triples et quadruples excitations est assez important. Il est de l'ordre de 14% quand on passe de 10g à SD[10g]UTQ[4]. Comme on peut le voir, malgré un calcul d'interaction de configurations considérable, la convergence de l'électroaffinité n'est pas tout à fait atteinte. Cependant, nos calculs convergent admirablement vers

les valeurs théoriques et expérimentales les plus récentes [89, 83, 90, 15].

L'écart existant entre notre résultat et celui de Hsu et Chung [83] est du certainement à l'omission des corrections relativistes dans notre approche. Ces auteurs ont en effet inclus les corrections relativistes de structure non-fine de l'hamiltonien de Breit-Pauli pour la description des deux états $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$ et $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$. L'objectif de notre calcul était principalement de nous assurer de la qualité des fonctions d'onde, évaluées par l'approche MCHF/CI.

TAB. 4.1 – Énergies totales des états $Be(1s^2 2s 2p^3 P^o)$ et $Be^-(1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$, et électroaffinité du béryllium en fonction de l'espace actif.

Ensemble actif	$Be(1s^2 2s 2p^3 P^o)$		$Be^-(1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$		EA(eV)
	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF	
HF	-14.5115018	1	-14.5090277	1	-0.0673
2	-14.5115767	4	-14.5090395	4	-0.0690
3	-14.5533693	56	-14.5527630	78	-0.0165
4	-14.5597543	208	-14.5661729	313	0.1746
5	-14.5636590	502	-14.5713284	784	0.2087
6g	-14.5652854	942	-14.5733203	1493	0.2186
7g	-14.5658835	1528	-14.5742324	2440	0.2272
8g	-14.5661239	2260	-14.5746172	3625	0.2311
9g	-14.5662361	3138	-14.5748012	5048	0.2331
10g	-14.5662905	4162	-14.5748912	6709	0.2340
SD[10g] \cup TQ[3]	-14.5665738	4230	-14.5753383	6919	0.2385
SD[10g] \cup TQ[4]	-14.5666494	5238	-14.5764941	11062	0.2679
SD[10g] \cup TQ[5]	-14.5667212	7918	-14.5768124	35699	0.2746
SD[10g] \cup TQ[6g]	-14.5667304	10598	-14.5770444	85976	0.2807
SD[10g] \cup TQ[7g]	-14.5667336	13278	-14.5772259	161893	0.2855
SD[10g] \cup TQ[8g]	-14.566 7347	15958	-14.5773036	263450	0.2876
Olsen et al [89]					0.285(5)
Hsu et Chung [83]					0.2891(10)
Xi et Fischer [90]					0.2867
Kristensen et al [15]					0.29099(10)

4.3 Déplacement isotopique de la transition

$$1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$$

L'absence de données expérimentales et théoriques sur le déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium ne nous permet de faire aucune comparaison. Cependant, en plus de l'étude de l'électroaffinité en tant que bon indicateur de précision de nos calculs (voir paragraphe 4.2), nous nous sommes intéressés à l'étude du déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ (TIS) des paires isotopiques ^{10-9}Be et ^{9-8}Be en vue d'un test supplémentaire de qualité des fonctions d'onde de l'état fondamental et du premier état excité de l'atome neutre. En effet les déplacements isotopiques des transitions $1s^2 2s nl - 1s^2 2s^2$ ont été évalués par Chung et Zhu [91] à l'aide du modèle "Full-Core Plus Correlation" (FCPC). L'excellent accord obtenu avec l'expérience [92] pour la transition $1s^2 2s 3d \ ^1D - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ suggère une grande précision dans leurs calculs.

Le déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ pour une paire isotopique (M, M') est donné par la formule suivante (voir chapitre 2):

$$\begin{aligned} M-M' \Delta\nu = & \left\{ \left[\frac{M}{m+M} - \frac{M'}{m+M'} \right] [E(1s^2 2s 2p \ ^3P^o) - E(1s^2 2s^2 \ ^1S)] \right. \\ & \left. + \left[\frac{M}{(m+M)^2} - \frac{M'}{(m+M')^2} \right] [S(1s^2 2s 2p \ ^3P^o) - S(1s^2 2s^2 \ ^1S)] \right\} \times k \end{aligned}$$

Dans cette expression le déplacement de fréquence est exprimé en GHz, les masses en u.m.a, les énergies et paramètres spécifiques de masses en unités atomiques, alors que $k = 6\,579\,683.920\,735$ est un facteur de conversion, calculé à partir des valeurs des constantes fondamentales. Pour suivre la convergence des paramètres spécifiques de masse, nous avons utilisé un modèle complet de corrélation, identique à celui utilisé dans le calcul de l'électroaffinité. Les valeurs des énergies des états $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$ et $1s^2 2s^2 \ ^1S$, en fonction de la taille de l'ensemble de l'espace actif, sont données dans la table 4.2. Dans la table 4.3 nous reportons les paramètres spécifiques de masse des deux états ainsi que les déplacements isotopiques de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ des paires ^{10-9}Be et ^{9-8}Be . Pour les différents isotopes du béryllium, nous avons utilisé les masses données par Audi et Wapstra [93].

Un état du type $1s^2 2s^2 \ ^1S$ illustre parfaitement l'importance de la corrélation dans le calcul du paramètre spécifique de masse. En effet, ce dernier est nul dans l'ap-

proche mono-configurationnelle (voir paragraphe 2.1.3), puis converge vers une valeur différente de zéro quand on introduit de la corrélation à travers l'approximation MCHF/CI. Notons que malgré cette forte dépendance des paramètres spécifiques de masse individuels à la corrélation, leur différence, qui détermine la valeur expérimentale du déplacement isotopique de la transition, varie moins fortement. Au vu de la table 4.3, l'accord constaté pour la différence ΔS (qui conditionne la valeur du TIS) entre le modèle simple Hartree-Fock et notre modèle élaboré de corrélation apparaît comme accidentel.

L'effet des triples et quadruples excitations est particulièrement important sur l'état fondamental. Il augmente le déplacement isotopique de la transition de l'ordre de 11%. Le bon accord entre nos résultats et ceux de Chung et Zhu [91] confirme la validité de notre modèle de corrélation, en tous cas pour un système à quatre électrons.

TAB. 4.2 – Énergies totales des états $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$ et $1s^2 2s^2 \ ^1S$ du béryllium en fonction de l'espace actif.

Ensemble actif	Be($1s^2 2s 2p \ ^3P^o$)		Be($1s^2 2s^2 \ ^1S$)	
	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF
HF	-14.5115018	1	-14.5730232	1
2	-14.5115767	4	-14.6168523	4
3	-14.5533693	56	-14.6511742	19
4	-14.5597543	208	-14.6578447	49
5	-14.5636590	502	-14.6609300	98
6g	-14.5652854	942	-14.6618418	167
7g	-14.5658835	1528	-14.6623790	256
8g	-14.5661239	2260	-14.6626308	365
9g	-14.5662361	3138	-14.6627327	494
10g	-14.5662905	4162	-14.6627910	643
SD[10g]UTQ[3]	-14.5665738	4230	-14.6657184	687
SD[10g]UTQ[4]	-14.5666494	5238	-14.6663068	1054
SD[10g]UTQ[5]	-14.5667212	7918	-14.6664434	1857
SD[10g]UTQ[6g]	-14.5667304	10598	-14.6665463	2660
SD[10g]UTQ[7g]	-14.5667336	13278	-14.6665647	3463
SD[10g]UTQ[8g]	-14.5667347	15958	-14.6665683	4266

TAB. 4.3 – Paramètres spécifiques de masse (en a_0^{-2}) de $Be(1s^2 2s^2 \ ^1S)$, $Be(1s^2 2s 2p \ ^3P^o)$ et déplacement isotopique (en GHz) de la transition (TIS) $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ de ^{10-9}Be et ^{9-8}Be .

	S	S	ΔS	TIS	
AS	$1s^2 2s^2 \ ^1S$	$1s^2 2s 2p \ ^3P^o$		^{10-9}Be	^{9-8}Be
HF	0.00000000	-0.21012792	-0.21012792	10.8826	13.6882
2	0.00688243	-0.20894838	-0,21583081	12.8641	16.1806
3	0.44875344	0.27557716	-0,17317628	10.8561	13.6548
4	0.44858275	0.27507521	-0,17350754	10.8808	13.6859
5	0.43200412	0.25941306	-0,17259106	10.8112	13.5984
6g	0.43068666	0.25724218	-0,17344448	10.8168	13.6054
7g	0.42986446	0.25600781	-0,17385665	10.8308	13.6231
8g	0.42951210	0.25562434	-0,17388776	10.8325	13.6252
9g	0.42941556	0.25542927	-0,17398629	10.8360	13.6297
10g	0.42934739	0.25532926	-0,17401813	10.8375	13.6315
SD[10g]UTQ[3]	0.46069935	0.26044131	-0,20025804	11.9946	15.0869
SD[10g]UTQ[4]	0.46181178	0.26102427	-0,20078751	12.0364	15.1394
SD[10g]UTQ[5]	0.46201414	0.26129761	-0,20071653	12.0361	15.1391
SD[10g]UTQ[6g]	0.46211036	0.26141050	-0,20069986	12.0392	15.1430
SD[10g]UTQ[7g]	0.46202300	0.26145146	-0,20057154	12.0347	15.1373
SD[10g]UTQ[8g]	0.46198119	0.26146444	-0,20051675	12.0326	15.1347
Chung et Zhu [91]				12.003	15.097

4.4 Déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium

Par définition le déplacement isotopique de l'électroaffinité, noté $\Delta E_a^{MM'}$, est la différence des électroaffinités entre deux isotopes de masses M et M' :

$$\Delta E_a^{MM'} = E_a(^M\text{Be}) - E_a(^{M'}\text{Be}) , \quad (4.2)$$

où $E_a(^M\text{Be})$ et $E_a(^{M'}\text{Be})$ sont respectivement les électroaffinités des deux isotopes M et M' .

L'électroaffinité d'un isotope du béryllium de masse M , tenant compte des équations (4.1) et (2.40), peut s'écrire comme suit:

$$\begin{aligned} E_a^M &= E_M(\text{Be}) - E_M(\text{Be}^-) \\ &= \frac{M}{M+m} E_a^\infty + \frac{M}{(M+m)^2} \Delta S , \end{aligned} \quad (4.3)$$

où E_a^∞ est l'électroaffinité du béryllium, calculée avec des masses nucléaires infinies et

$$\Delta S = S(1s^2 2s 2p^3 P^o) - S(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P). \quad (4.4)$$

Le déplacement isotopique de l'électroaffinité de la paire isotopique ($M - M'$) est donc:

$$\Delta E_a^{MM'} = \Delta E_a^{NMS} (^{M-M'}\text{Be}) + \Delta E_a^{SMS} (^{M-M'}\text{Be}) \quad (4.5)$$

avec

$$\Delta E_a^{NMS} (^{M-M'}\text{Be}) = \left[\frac{M}{M+m} - \frac{M'}{M'+m} \right] E_a^\infty \quad (4.6)$$

et

$$\Delta E_a^{SMS} (^{M-M'}\text{Be}) = \left[\frac{M}{(M+m)^2} - \frac{M'}{(M'+m)^2} \right] \Delta S . \quad (4.7)$$

Si le signe du déplacement isotopique de l'électroaffinité $\Delta E_a^{MM'}$ est négatif (positif), l'énergie nécessaire au détachement de l'électron de l'ion négatif sera d'autant plus petite (grande) que l'isotope est lourd. Ce signe dépend de l'importance entre les contributions relatives de ΔE_a^{NMS} et de ΔE_a^{SMS} .

En adoptant la convention que l'isotope M est plus lourd que l'isotope M' ($M > M'$), le signe du déplacement normal de masse ΔE_a^{NMS} (équation 4.6) est toujours positif. En effet, le facteur de masse est positif puisque $M > M'$ et E_a^∞ est positif (voir paragraphe 4.2). Le facteur de masse dans l'expression du déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité ΔE_a^{SMS} peut se mettre sous la forme suivante:

$$\frac{(M - M')(m^2 - MM')}{[(M + m)(M' + m)]^2}$$

Comme pour n'importe quelle paire isotopique $MM' \gg m^2$, ce facteur de masse est négatif. Il s'ensuit alors que ΔE_a^{SMS} a le signe contraire de ΔS , de sorte que si ce dernier est positif, le premier s'opposera à ΔE_a^{NMS} . Si le terme de polarisation de masse l'emporte sur le déplacement normal de masse on aura $\Delta E_a^{MM'} < 0$ et l'effet isotopique sur l'électroaffinité est qualifié d'"*anormal*", par opposition à la situation "normale" où le déplacement isotopique ne serait conditionné que par le seul NMS. Dans les sections précédentes nous avons vu l'importance des effets de corrélation dans les calculs de l'électroaffinité et du déplacement de masse spécifique. Les calculs de déplacements isotopiques sur l'électroaffinité de deux isotopes, comparés aux résultats expérimentaux, peuvent donc être une source d'informations importantes sur de tels effets, puisqu'ils dépendent de ces deux propriétés, en plus du déplacement normal de masse. Les expériences permettant de mesurer cet effet sont difficiles à réaliser et les calculs précis demeurent un défi pour le domaine théorique. A ce propos d'ailleurs, actuellement seuls trois systèmes ont fait l'objet d'études expérimentales et théoriques en rapport avec les déplacements isotopiques de l'électroaffinité. Les électroaffinités de l'hydrogène et du deutérium ont été déterminées par spectroscopie laser de seuil de photodétachement par Lykke et *al* [94], conduisant à un déplacement isotopique de l'électroaffinité de l'ordre de $3.2 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$. Cette expérience est en accord avec l'estimation théorique de Pekeris (3.6 cm^{-1}) [95] confirmée récemment par Drake [96] avec une précision remarquable (3.613037 cm^{-1}). L'effet isotopique est donc normal, le déplacement de masse spécifique renforçant le déplacement normal de masse.

Utilisant la spectroscopie laser de photodétachement, Berzinsh et *al* [97] ont mesuré le déplacement isotopique de l'électroaffinité entre ^{37}Cl et ^{35}Cl . Dans ce cas aussi l'observation a révélé un déplacement isotopique normal (une électroaffinité plus grande pour l'isotope lourd) de $0.22(14) \text{ GHz}$, dont $-0.51(14) \text{ GHz}$ représente le déplacement de masse spécifique. Cependant, l'estimation théorique de ce dernier (de l'ordre de $+0.50 \text{ GHz}$) par les mêmes auteurs [97] est en contradiction avec la va-

leur expérimentale. Ces auteurs concluent que c'est l'omission, dans leur approche théorique, des effets de corrélation d'ordre supérieur, indispensables pour décrire correctement un système aussi complexe que le chlore, qui en est responsable.

Le premier déplacement isotopique de l'électroaffinité de signe négatif a été mesuré, par Valli et *al* [22], entre les deux isotopes ^{18}O et ^{16}O de l'oxygène, utilisant la technique de microscopie de photodétachement [98]. Le caractère anormal de ce déplacement isotopique a été expliqué par Godefroid et Froese Fischer [21], par des calculs variationnels en mettant en évidence un déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité opposé au déplacement normal de masse et de valeur absolue plus grande.

Dans cette partie nous présentons les premiers résultats de calculs *ab-initio* sur le déplacement isotopique de l'électroaffinité pour les paires isotopiques ^{11-9}Be et ^{9-7}Be . Dans la table 4.4, nous donnons les valeurs des paramètres spécifiques de masse des états $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion négatif et $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$ de l'atome neutre, exprimés en unités atomiques, ainsi que les déplacements normal de masse (ΔE_a^{NMS}), spécifique de masse (ΔE_a^{SMS}) et isotopique de masse (ΔE_a) de l'électroaffinité, exprimés en cm^{-1} .

Comme nous pouvons le voir, le déplacement normal de masse est négatif dans l'approximation Hartree-Fock ainsi que dans le modèle de corrélation jusqu'à $n = 3$, en accord avec la valeur négative de l'électroaffinité du béryllium donnée dans la table 4.1. La convergence de cette propriété suit naturellement celle de l'électroaffinité, conformément à l'équation (4.6). Le modèle de corrélation utilisé pour cette dernière, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2, permet de retrouver correctement la valeur observée expérimentalement.

La différence entre les paramètres spécifiques de masse des deux états (voir équation 4.4), comme nous le constatons dans la table 4.4, est positive pour tous les espaces actifs utilisés. On peut le montrer dans le cas de l'approximation Hartree-Fock, en utilisant la même base d'orbitales optimisées pour les deux états du béryllium et de l'ion négatif. En effet, nous savons que les intégrales de Vinti $J(nl, n'l')$ qui interviennent dans le terme de polarisation de masse, sont pondérées par les mêmes coefficients angulaires que les intégrales d'échange $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$ de rang $k = 1$ de l'interaction électrostatique (voir 2.1.3). De cette correspondance entre les deux types d'intégrales, nous déduisons l'expression littérale des paramètres spécifiques de masse des états $1s^2 2s 2p \ ^3P^o$ du béryllium et $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion négatif :

$$S(\text{Be}) = -\frac{1}{3}[J^2(1s2p) + J^2(2s2p)]$$

et

$$S(Be^-) = -\frac{2}{3}[J^2(1s2p) + J^2(2s2p)]$$

Il en résulte alors une différence:

$$\Delta S = \frac{1}{3}[J^2(1s2p) + J^2(2s2p)],$$

positive, produisant un déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité négatif. Les deux premières lignes de la table 4.4 donnent les valeurs de $S(Be)$ et $S(Be^-)$ calculées avec la même base d'orbitales, respectivement, celle de l'atome neutre (HF(Be)) et de l'ion négatif (HF(Be⁻)). La troisième ligne, comparée aux deux premières, illustre l'importance des effets de relaxation qui ont été capturés, lorsqu'on optimise séparément les orbitales associées aux deux systèmes. En effet, la valeur du déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité ΔE_a^{SMS} est nettement plus faible à cause de la relaxation et des excitations mono-électroniques, implicitement contenues dans l'approximation Hartree-Fock comme nous le révèle le théorème de Brillouin [4].

Le modèle de corrélation SD-MCHF, étendu jusqu'à l'espace actif 10g, semble conduire à une bonne convergence des paramètres spécifiques de masse. Cependant, l'introduction des triples et quadruples excitations dans les calculs d'interaction de configurations affectent considérablement ces mêmes paramètres, de l'ordre de 10% pour l'ion négatif et 2% pour l'atome neutre. Pour notre modèle de corrélation SDTQ-MCHF/CI le plus complet, correspondant à l'espace SD[10g]∪TQ[8g], la convergence des deux paramètres spécifiques de masse de Be⁻(1s²2s2p² 4P) et Be(1s²2s2p³ P^o), respectivement de l'ordre de 10⁻³ et 10⁻⁴, est satisfaisante.

Les colonnes 5 et 6 (ΔE_a^{SMS}), 8 et 9 (ΔE_a) reflètent l'importance des effets de corrélation sur le déplacement isotopique de l'électroaffinité. En analysant d'abord les valeurs de ΔE_a^{SMS} , nous remarquons que l'effet des simples et doubles excitations sur la différence des paramètres ΔS s'estompe, comparé au même effet sur les paramètres individuels. Par contre en passant au modèle de corrélation SDTQ-MCHF/CI, l'effet des triples et quadruples excitations est nettement plus important (supérieur à 25%), alors qu'il est de 10% pour $S(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$ et de 2% pour $S(1s^2 2s 2p^3 \ ^3P^o)$.

En analysant ensuite les valeurs de ΔE_a , pour les deux paires isotopiques sélectionnées, nous concluons que l'effet de la corrélation SD-MCHF est du même ordre de grandeur que sur les paramètres S , alors que l'effet des triples et quadruples excitations est renforcé, atteignant 35% de la valeur de ΔE_a .

Le déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité obtenu s'oppose au déplacement normal de masse et il est, environ, quatre fois plus grand. Le déplacement

isotopique de l'électroaffinité du béryllium est donc négatif, correspondant à un déplacement isotopique anormal.

TAB. 4.4 – Paramètres spécifiques de masse S (en a_0^{-2}) de l'ion négatif et de l'atome neutre. Déplacements normal de masse ΔE_a^{NMS} , spécifique de masse ΔE_a^{SMS} et isotopique (en cm^{-1}) de l'électroaffinité ΔE_a .

Ensemble actif	$Be^-(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$		$Be(1s^2 2s 2p \ ^3P^o)$		^{11-9}Be			^{9-7}Be		
	S		S		ΔE_a^{NMS}	ΔE_a^{SMS}	ΔE_a	ΔE_a^{NMS}	ΔE_a^{SMS}	ΔE_a
HF(Be)	-0.42025584		-0.21012792		-0.006028	-0.511929	-0.517957	-0.006028	-0.798454	-0.807856
HF(Be-)	-0.26800835		-0.13400418		-0.006028	-0.326471	-0.332499	-0.006028	-0.509195	-0.518597
HF	-0.26800835		-0.21012792		-0.006028	-0.141013	-0.147041	-0.009403	-0.219937	-0.229339
2	-0.26779271		-0.20894838		-0.006028	-0.143361	-0.149543	-0.009642	-0.223599	-0.233242
3	0.22578660		0.27557716		-0.001477	-0.121303	-0.122781	-0.002304	-0.189196	-0.191501
4	0.19346747		0.27507521		0.015639	-0.198819	-0.183180	0.024393	-0.310097	-0.285704
5	0.20917331		0.25941306		0.018687	-0.122398	-0.103711	0.029147	-0.190903	-0.161757
6g	0.20245193		0.25724218		0.019577	-0.133484	-0.113907	0.030536	-0.208194	-0.177659
7g	0.20168978		0.25600781		0.020342	-0.132334	-0.111991	0.031729	-0.206400	-0.174671
8g	0.20108938		0.25562434		0.020694	-0.132862	-0.112168	0.032278	-0.207224	-0.174947
9g	0.20076908		0.25542927		0.020869	-0.133167	-0.112298	0.032551	-0.207700	-0.175150
10g	0.20058858		0.25532926		0.020956	-0.133363	-0.112407	0.032686	-0.208006	-0.175320
SD[10g]UTQ[3]	0.20920288		0.26044131		0.021355	-0.124831	-0.103476	0.033308	-0.194698	-0.161390
SD[10g]UTQ[4]	0.21843524		0.26102427		0.023987	-0.103759	-0.079772	0.037414	-0.161832	-0.124418
SD[10g]UTQ[5]	0.22064923		0.26129761		0.024588	-0.099031	-0.074443	0.038350	-0.154458	-0.116107
SD[10g]UTQ[6g]	0.22061089		0.26141050		0.025131	-0.099399	-0.074269	0.039197	-0.155032	-0.115835
SD[10g]UTQ[7g]	0.22104187		0.26145146		0.025565	-0.098449	-0.072884	0.039875	-0.153550	-0.113676
SD[10g]UTQ[8g]	0.22120872		0.26146444		0.025752	-0.098074	-0.072322	0.040166	-0.152966	-0.112800

Chapitre 5

Structure hyperfine des niveaux

${}^{7,9}\text{Be}^- (1s^2 2s 2p^2 \ ^4P_{1/2, 3/2, 5/2})$

5.1 Introduction

La structure hyperfine de l'isotope ${}^9\text{Be}(I = \frac{3}{2})$, dans chacun de ses états métastables $1s^2 2s 2p \ ^3P_2$ et $1s^2 2s 2p \ ^3P_1$, a été mesurée par la méthode de résonance magnétique sur jet atomique par Blachman et Lurio [99]. Ces expériences ont permis de déterminer les différentes constantes d'interaction hyperfines. Sundholm et Olsen [100] ont utilisé un programme MCHF basée sur la méthode des éléments finis et la méthode d'interaction de configurations pour calculer les paramètres hyperfins de l'état $1s^2 2s 2p \ ^3P_2$. Ils ont déduit notamment la valeur du moment quadrupolaire Q de l'isotope ${}^9\text{Be}$ à partir du gradient du champ électrique calculé et de la constante hyperfine quadrupolaire électrique mesurée par Blachman et Lurio.

La détermination du moment quadrupolaire nucléaire de l'isotope ${}^7\text{Be}(I = \frac{3}{2})$ présente un intérêt particulier en physique nucléaire. En effet, la précision sur la valeur du facteur astrophysique S_{17}^* de la réaction ${}^7\text{Be}(p,\gamma) \ ^8\text{B}$ est souvent présentée comme une limitation importante à la détermination du flux des neutrinos à haute énergie générés par la couronne solaire [102]. Quoique la clé du problème des neutrinos solaires semble avoir été trouvée récemment [103], l'amélioration de l'estimation théorique et expérimentale du facteur S_{17} demeure toujours d'actualité. Dans cet ordre d'idée, il a été montré que le facteur S est linéairement corrélé avec le moment quadrupolaire nucléaire de l'isotope ${}^7\text{Be}$. Il est donc possible d'affiner la valeur de S à partir du moment quadrupolaire nucléaire $Q({}^7\text{Be})$. Cependant, une expérience

* Pour la définition de ce facteur on peut se référer à [101]

similaire à celle de Blachman pour explorer la structure hyperfine des états métastables de l'isotope ${}^7\text{Be}$ ne doit pas être facile sur un élément radioactif comme le ${}^7\text{Be}$ dont le niveau de production est faible. Nous proposons une méthode expérimentale de spectroscopie atomique pour mesurer la structure hyperfine de l'état métastable ${}^7\text{Be}^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P$ qui pourrait aboutir à la détermination du moment quadrupolaire nucléaire de ${}^7\text{Be}$. Mais la faisabilité d'une telle détermination dépend de l'importance de l'interaction quadrupolaire électrique dans la structure hyperfine ainsi que de la fiabilité de la valeur du gradient du champ électrique théorique qui peut être évaluée par des méthodes variationnelles. Nous donnons dans ce chapitre les éléments indispensables à une telle analyse à travers l'étude théorique des structures hyperfines des niveaux ${}^{7,9}\text{Be}^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P_{1/2,3/2,5/2}$. D'autre part l'intérêt porté sur les ions négatifs Be^- permet de compléter les études déjà faites des paramètres électroniques sur l'ion Be^+ [11] et sur l'atome neutre Be [104]. Les deux paragraphes suivants (5.2 et 5.3) sont consacrés aux résultats obtenus sur le calcul des structures hyperfines. Le code informatique hyperfin utilisé est celui développé par Jönsson et al [105]. Dans le paragraphe 5.4 nous présentons le schéma d'une expérience originale qui permettrait la détermination de la structure hyperfine des états métastables des ions négatifs ${}^{7,9}\text{Be}^-$. Dans le dernier paragraphe nous reportons les résultats obtenus sur la structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 {}^4P$ qui a servi à étudier l'effet des couplages non diagonaux en J sur la structure hyperfine des niveaux.

5.2 Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}^- (1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$

5.2.1 Étude de la convergence des paramètres hyperfins

Les expressions des paramètres hyperfins ont été données dans le paragraphe 3.3. Dans la table 5.1 nous donnons les résultats de l'évolution de ces paramètres en fonction de la taille de l'espace actif. Nous remarquons que l'interaction de contact est de loin la plus importante. Dans l'approche monoconfigurationnelle (Hartree-Fock), basée sur l'approximation du champ central, le paramètre de contact a_c dépend uniquement de la densité de spin, à l'intérieur du noyau, de l'électron de valence $2s$, celle des deux électrons $1s$ du cœur s'annulant mutuellement.

Au delà de l'approximation Hartree-Fock nous savons que la polarisation de spin du cœur [106], [107], induite par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne d'échange avec les électrons de valence, peut donner également une contribution importante à l'interaction de contact. Nous remarquons d'ailleurs une augmentation de a_c de

l'ordre de 13% quand on passe de l'espace actif $n=2$ à $n=3$ [†] qui indique l'importance de la polarisation de spin décrite par les CSF de la forme $\psi(1s2s^2(^2S)2p^2\ ^4P)$ et $\psi(1s2s2p^23s\ ^4P)$.

En augmentant ensuite la taille de l'espace actif jusqu'à $10g$ par des excitations simples et doubles, l'approximation MCHF utilisée pour l'optimisation des orbitales conduit à une convergence de a_c meilleure que 0.1%, valable également pour les paramètres a_l et a_{sd} . La convergence du paramètre b_q est plus difficile à obtenir car sa valeur subit encore une variation de l'ordre de 1.3% lorsqu'on passe d'un développement MCHF de SD[9g] à SD[10g].

L'introduction du sous espace TQ[x], comprenant des excitations triples et quadruples, suivie par un calcul d'interaction de configurations jusqu'à SD[10g]UTQ[7g] affecte les valeurs des paramètres orbital a_l et du gradient du champ électrique b_q de 0.3%. Cette variation est de l'ordre de 0.8%, pour les paramètres spin-dipolaire a_{sd} et de contact a_c . Pour ces quatre paramètres, les espaces de configurations SD-TQ utilisés semblent relativement complets, puisqu'ils conduisent à une convergence de l'ordre de 0.1% pour a_l et a_c et de 0.3% pour a_{sd} et b_q . Tenant compte de toutes ces observations nous pouvons retenir pour nos paramètres hyperfins les valeurs finales suivantes, exprimées en u.a:

$$a_l = 0.1732(5) \quad , \quad a_{sd} = 0.0378(2) \quad , \quad a_c = 7.748(21) \quad , \quad b_q = 0.066(2) \quad .$$

Nous reportons dans la même table les contributions calculées par Beck et Nicolaidis [79], utilisant des techniques d'interaction de configurations avec des bases d'orbitales de type Slater (STO). Les valeurs de leurs paramètres hyperfins[‡] correspondent à nos résultats SD-MCHF autour de $n = 4 - 6g$. L'analyse de leur modèle de corrélation utilisant jusqu'à 250 N-fonctions électroniques et leur énergie totale correspondante, $E = -14.573085\ ua$, confirment cet accord (voir table 4.1).

[†] Voir paragraphe 1.5 à propos de la notation des espaces actifs.

[‡] Beck et Nicolaidis ont calculé des éléments de matrice réduits différents de nos paramètres électroniques. Des calculs complexes basés sur l'algèbre des moments angulaires nous ont permis d'établir les relations nécessaires à la comparaison. Les développements de ces calculs sont présentés dans l'annexe A.

TAB. 5.1 – Paramètres hyperfins électroniques (en u.a.) de Be^- ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$).

Ensemble actif	a_l	a_{sd}	a_c	b_q
HF	0.1652998	0.0330600	6.5025430	0.0661199
2	0.1653476	0.0330695	6.5044221	0.0661388
3	0.1684524	0.0348313	7.3509623	0.0693240
4	0.1706113	0.0384247	7.6458337	0.0602512
5	0.1727152	0.0365575	7.6022947	0.0633231
6g	0.1736252	0.0375705	7.6428579	0.0696089
7g	0.1736801	0.0378516	7.6899468	0.0666196
8g	0.1736053	0.0373309	7.6805143	0.0649583
9g	0.1735641	0.0374753	7.6859930	0.0666256
10g	0.1735259	0.0375060	7.6916313	0.0657945
SD[10g] \cup TQ[3]	0.1732088	0.0375499	7.6905958	0.0658541
SD[10g] \cup TQ[4]	0.1735688	0.0378480	7.7167935	0.0656721
SD[10g] \cup TQ[5]	0.1735219	0.0376892	7.7305532	0.0658304
SD[10g] \cup TQ[6g]	0.1733976	0.0377008	7.7314404	0.0660029
SD[10g] \cup TQ[7g]	0.1732338	0.0378126	7.7492123	0.0659507
Beck et Nicolaidès [79]	0.17171	0.03698	7.5646	0.06401

5.2.2 Constantes hyperfines

Les expressions des constantes hyperfines en fonction des paramètres hyperfins sont données dans l'annexe A. Dans les tables 5.2, 5.3 et 5.4, nous donnons les valeurs des constantes magnétiques diagonales A_J des niveaux ${}^9\text{Be}^- (1s^2 2s 2p^2 \text{ } ^4P_{1/2,3/2,5/2})$ en fonction de l'espace actif. Chaque constante A_J est la somme des contributions orbitale A_J^{orb} , spin dipolaire A_J^{sd} et de contact A_J^c dont on a reporté également les valeurs. Le nombre quantique associé au moment cinétique nucléaire de l'isotope ${}^9\text{Be}$ vaut $I = 3/2$, alors que la valeur du moment magnétique $\mu = -1.177492(17)\mu_N$ utilisée est celle donnée par Raghavan [108].

Les résultats du calcul de la constante quadrupolaire électrique diagonale B_J , en fonction de la taille de l'espace actif, sont présentés dans la table 5.5. Ils ont été obtenus à partir de la valeur du moment quadrupolaire nucléaire $Q = +0.05288(38) \text{ barn}$ déterminé par Sundholm et Olsen [100]. Rappelons que cette valeur du moment quadrupolaire résulte d'une combinaison de la constante hyperfine quadrupolaire expérimentale, $B_2 = 1.429(8) \text{ MHz}$, mesurée par Blachman et Lurio [99] et le paramètre électronique b_q calculé par Sundholm et Olsen, reliés entre eux par la relation suivante:

$$B(\text{MHz}) = -234.9647 q Q(b) b_q(a_0^3),$$

où $q({}^3P_2^o) = 1$ [109].

En utilisant le développement SD[10g]∪TQ[7g] MCHF/CI (13278 CSF) ayant servi au calcul de l'énergie du niveau $\text{Be}(1s^2 2s 2p \text{ } ^3P)$, nous avons trouvé $b_q = -0.1152545a_0^3$. En adoptant la procédure de Sundholm et Olsen, nous estimons le moment quadrupolaire nucléaire à $Q = +0.05277 \text{ barn}$, valeur qui se situe dans leur marge d'erreur.

Des résultats présentés dans les quatre tables 5.2, 5.3, 5.4 et 5.5, nous déduisons que l'interaction de contact représente la contribution la plus importante aux structures hyperfines des trois niveaux fins. En particulier pour $J = 3/2$, nous remarquons que les interactions magnétiques dipolaire et spin-dipolaire s'annulent presque mutuellement, cédant la place à l'interaction de contact.

Les valeurs des constantes hyperfines diagonales et non diagonales correspondant au plus grand développement MCHF/CI (SD[10g] ∪ TQ[7g]) sont données dans la table 5.6, où on a précisé les différentes contributions A_J^{orb} , A_J^{sd} et A_J^c à la constante A .

TAB. 5.2 – Contributions hyperfines magnétiques à la constante $A_{1/2}$ de ${}^9\text{Be}^-(1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$.

Ensemble actif	$A_{1/2}^{orb}$ (MHz)	$A_{1/2}^{sd}$ (MHz)	$A_{1/2}^c$ (MHz)	$A_{1/2}$ (MHz)
HF	8.2536259	-2.7543987	-180.5869813	-175.0877540
2	8.2560143	-2.9019760	-180.6391677	-175.1383492
3	8.4110382	-2.9019760	-204.1490688	-198.6400065
4	8.5188366	-3.2013669	-212.3381619	-207.0206921
5	8.6238879	-3.0457967	-211.1290069	-205.5509157
6g	8.6693222	-3.1301965	-212.2555183	-206.7163926
7g	8.6720651	-3.1536165	-213.5632599	-208.0448113
8g	8.6683309	-3.1102357	-213.3013035	-207.7432084
9g	8.6662707	-3.1222660	-213.4534559	-207.9094513
10g	8.6643630	-3.1248208	-213.6100425	-208.0705003
SD[10g] \cup TQ[3]	8.6485325	-3.1533116	-213.5812838	-208.0612288
SD[10g] \cup TQ[4]	8.6665089	-3.1533116	-214.3088395	-208.7956421
SD[10g] \cup TQ[5]	8.6641646	-3.1400811	-214.6909713	-209.1668877
SD[10g] \cup TQ[6g]	8.6579602	-3.1410527	-214.7156102	-209.1987027
SD[10g] \cup TQ[7g]	8.6497814	-3.1503649	-215.2091662	-209.7097497

TAB. 5.3 – Contributions hyperfines magnétiques à la constante $A_{3/2}$ de ${}^9\text{Be}^-(1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$.

Ensemble actif	$A_{3/2}^{orb}$ (MHz)	$A_{3/2}^{sd}$ (MHz)	$A_{3/2}^c$ (MHz)	$A_{3/2}$ (MHz)
HF	-3.3014504	3.7459822	-79.4582718	-79.0137399
2	-3.3024057	3.7470662	-79.4812338	-79.0365733
3	-3.3644153	3.9466873	-89.8255903	-89.2433182
4	-3.4075347	4.3538589	-93.4287912	-92.4824669
5	-3.4495552	4.1422835	-92.8967630	-92.2040347
6g	-3.4677289	4.2570672	-93.3924281	-92.6030897
7g	-3.4688260	4.2889185	-93.9678343	-93.1477419
8g	-3.4673323	4.2299206	-93.8525736	-93.0899853
9g	-3.4665083	4.2462818	-93.9195206	-93.1397471
10g	-3.4657452	4.2497562	-93.9884187	-93.2044076
SD[10g] \cup TQ[3]	-3.4594130	4.2547293	-93.9757649	-93.1804486
SD[10g] \cup TQ[4]	-3.4666036	4.2885037	-94.2958894	-93.4739892
SD[10g] \cup TQ[5]	-3.4656659	4.2705103	-94.4640274	-93.6591829
SD[10g] \cup TQ[6g]	-3.4631841	4.2718317	-94.4748685	-93.6662208
SD[10g] \cup TQ[7g]	-3.4599126	4.2844962	-94.6920331	-93.8674495

TAB. 5.4 – Contributions hyperfines magnétiques à la constante $A_{5/2}$ de ${}^9\text{Be}^-(1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$.

Ensemble actif	$A_{5/2}^{orb}$ (MHz)	$A_{5/2}^{sd}$ (MHz)	$A_{5/2}^c$ (MHz)	$A_{5/2}$ (MHz)
HF	-4.9521755	-0.9915835	-65.0113133	-70.9550723
2	-4.9536086	-0.9918705	-65.0301004	-70.9755794
3	-5.0466229	-1.0447114	-73.4936648	-79.5849990
4	-5.1113020	-1.1524921	-76.4417383	-82.7055323
5	-5.1743328	-1.0964868	-76.0064425	-82.2772620
6g	-5.2015933	-1.1268707	-76.4119866	-82.7404506
7g	-5.2032390	-1.1353020	-76.8827736	-83.2213146
8g	-5.2009985	-1.1196849	-76.7884693	-83.1091527
9g	-5.1997624	-1.1240158	-76.8432441	-83.1670223
10g	-5.1986178	-1.1249355	-76.8996153	-83.2231685
SD[10g] \cup TQ[3]	-5.1891195	-1.1262519	-76.8892622	-83.2046335
SD[10g] \cup TQ[4]	-5.1999053	-1.1351922	-77.1511822	-83.4862797
SD[10g] \cup TQ[5]	-5.1984988	-1.1304292	-77.2887497	-83.6176776
SD[10g] \cup TQ[6g]	-5.1947761	-1.1307790	-77.2976197	-83.6231748
SD[10g] \cup TQ[7g]	-5.1898688	-1.1341313	-77.4752998	-83.7993000

TAB. 5.5 – Constante hyperfine quadrupolaire électrique B de ${}^9\text{Be}^-(1s^22s2p^2\ {}^4P)$.

Ensemble actif	$B_{3/2}$ (MHz)	$B_{5/2}$ (MHz)
HF	0.657229	-0.821536
2	0.657416	-0.821769
3	0.689077	-0.861346
4	0.598894	-0.748617
5	0.629429	-0.786786
6g	0.691909	-0.864885
7g	0.662195	-0.827744
8g	0.645682	-0.807102
9g	0.662255	-0.827818
10g	0.653994	-0.817492
SD[10g] \cup TQ[3]	0.654587	-0.818233
SD[10g] \cup TQ[4]	0.652777	-0.815971
SD[10g] \cup TQ[5]	0.654351	-0.817938
SD[10g] \cup TQ[6g]	0.656065	-0.820082
SD[10g] \cup TQ[7g]	0.655546	-0.819433

TAB. 5.6 – Contributions aux constantes hyperfines diagonales et non-diagonales $A_{J,J'}$ et $B_{J,J'}$ (en MHz) de ${}^9\text{Be}^-(1s^22s2p^2\ {}^4P)$.

J	J'	A_{orb}	A_{sd}	A_{cont}	A	B
1/2	1/2	8.6497814	-3.1503649	-215.2091662	-209.7097497	0.0
3/2	3/2	-3.4599126	4.2844962	-94.6920331	-93.8674495	0.6555465
5/2	5/2	-5.1898688	-1.1341313	-77.4752998	-83.7993000	-0.8194331
1/2	3/2	-6.8382526	3.2377567	68.0551139	64.4546180	0.0561028
1/2	5/2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.4858641
3/2	5/2	-3.1781326	-1.2732698	31.6291587	27.1777563	-0.2172850

5.2.3 Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}^- (1s^2 2s 2p^2 {}^4P)$

Dans la figure 5.1 nous représentons le schéma des niveaux de structure fine et hyperfines de l'état ${}^9\text{Be}^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P$. En couplage LS l'état 4P est formé de trois niveaux de structure fine $J = 5/2, 3/2, 1/2$. Tenant compte du moment cinétique nucléaire $I = 3/2$ de l'isotope ${}^9\text{Be}$, nous déduisons les différents niveaux hyperfins F . Les écarts hyperfins $\Delta E_{F,F'} = E_{F'} - E_F$, pour les trois niveaux J , sont donnés dans les tables 5.7 et 5.8, où $M1$ et $E2$ représentent respectivement les corrections dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Les résultats de la première table correspondent à un calcul de la valeur moyenne de l'opérateur de perturbation d'interaction hyperfine au premier ordre, évaluée à l'aide des états couplés $|JIFM_F\rangle$ pris comme fonctions d'onde à l'ordre zéro. Dans ce cas, l'énergie d'un niveau hyperfin par rapport à l'énergie électronique $E_{\gamma J}$ est la somme des énergies dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique:

$$E_{hfs}(JIF) = E_{M1}(JIF) + E_{E2}(JIF) \quad (5.1)$$

où $E_{M1}(JIF, JIF)$ et $E_{E2}(JIF, JIF)$ sont donnés par les équations (3.30) et (3.31). L'écart hyperfin entre deux niveaux successifs F et $F - 1$ est donc donné par:

$$\Delta E_{F-1,F} = \Delta E_{M1} + \Delta E_{E2} ,$$

avec

$$\Delta E_{M1} = E_{M1}(JIF) - E_{M1}(JIF - 1) = FA_J$$

et

$$\Delta E_{E2} = E_{E2}(JIF) - E_{E2}(JIF - 1) = \frac{3F[2F^2 - 2I(I+1) - 2J(J+1) + 1]}{4I(2I-1)J(2J-1)} B_J$$

Dans la colonne "M1" de la table 5.7, nous donnons les écarts hyperfins dus uniquement à l'interaction dipolaire magnétique. On vérifie facilement que la règle de l'intervalle de Landé est rigoureusement respectée, soit

$$\Delta E_{F-1,F} = E_F - E_{F-1} = FA_J .$$

Comme le montre la dépendance en F de ΔE_{E2} , cette règle n'est plus respectée si l'interaction quadrupolaire électrique est introduite dans le calcul des écarts hyperfins. La colonne "M1 + E2" de la table 5.7 nous indique que la structure hyperfine des niveaux J n'est que très peu affectée par cette interaction. De plus, l'écart à la règle de l'intervalle de Landé, mesuré par les rapports $(\Delta E_{2,3} : \Delta E_{1,2} : \Delta E_{0,1}) =$

(2.97 : 1.99 : 1) pour $J = 3/2$ et $(\Delta E_{3,4} : \Delta E_{2,3} : \Delta E_{1,2}) = (4.02 : 3.01 : 2)$ pour $J = 5/2$, en comparaison aux rapports théoriques (3 : 2 : 1) et (4:3:2), est faible.

Dans la table 5.8, nous reprenons les mêmes écarts hyperfins calculés cette fois-ci en tenant compte de l'effet du couplage hyperfin non-diagonal entre les différents niveaux de structure fine (au-delà de l'approximation de premier ordre en énergie). Les énergies des niveaux hyperfins sont calculées à partir des paramètres hyperfins, en construisant la matrice associée à l'opérateur hyperfin (matrice HFS), incluant les éléments diagonaux en J pour la même valeur de F , puis en procédant à sa diagonalisation [105], [110]. De la figure 5.1, on peut voir qu'il se manifeste un couplage hyperfin non-diagonal entre les trois niveaux de structure fine $J = 1/2, 3/2$, et $5/2$ pour $F = 1$ et $F = 2$, entre $J = 3/2$ et $J = 5/2$ pour $F = 3$, alors que les états hyperfins $F = 0$ ($J = 3/2$) et $F = 4$ ($J = 5/2$) restent purs en J .

Les colonnes $M1$ et $M1 + E2$ de la table 5.8 affichent les résultats, respectivement, en l'absence et en présence de l'interaction quadrupolaire électrique. Une comparaison avec les colonnes correspondantes de la table 5.7 nous indique que l'effet des non-diagonaux en J est inférieur à 1% dans tous les cas. Cependant en comparant les différences entre les colonnes "M1", ensuite entre les colonnes "M1 + E2" des deux tables, nous déduisons que la contribution du couplage hyperfin en J est principalement due à l'interaction dipolaire magnétique.

Notons que la construction de la matrice de l'opérateur hyperfin requiert la connaissance de la position relative des niveaux de structure fine. En ce qui concerne l'état ${}^9Be^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P$, nous avons utilisé la structure fine mesurée par Andersen et al [16] (voir paragraphe 5.5).

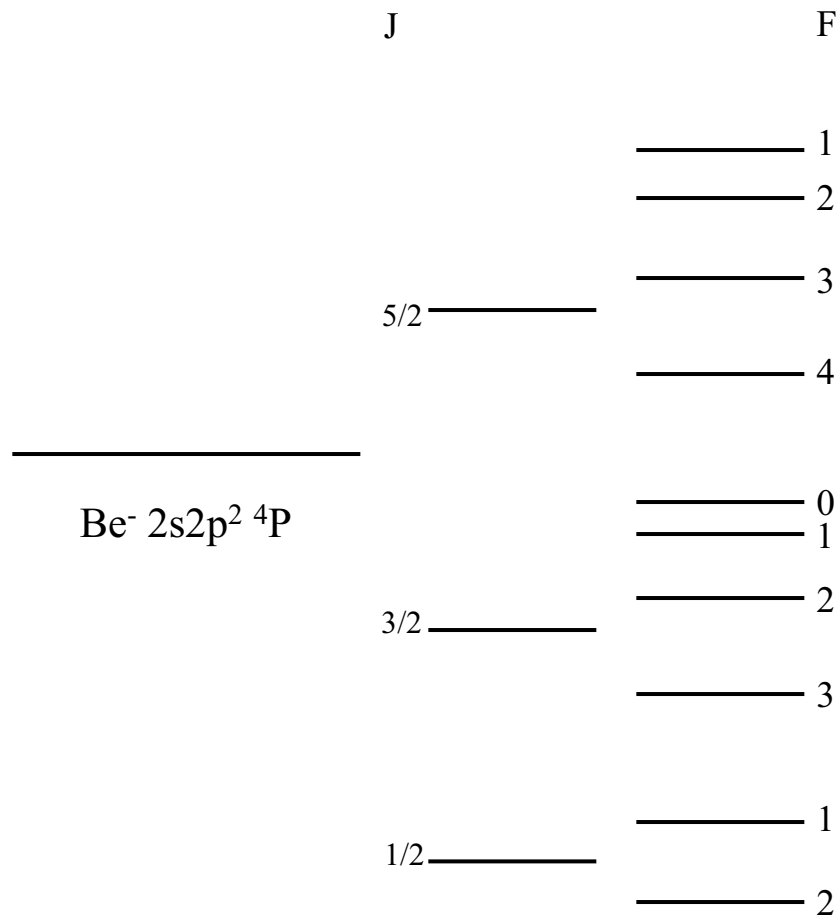


FIG. 5.1 – Diagramme des niveaux fins et hyperfins de l'état métastable ${}^{7,9}\text{Be}^- 1s^2 2s 2p^2 {}^4P$

TAB. 5.7 – Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}^-$ calculées au premier ordre de la théorie des perturbations.

J	$\Delta E_{F-1,F}$ (MHz)	$M1$		$E2$		$M1 + E2$
1/2	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{1/2}$	-419.4195	0.0	0.0	-419.4195
3/2	$\Delta E_{2,3}$	$3A_{3/2}$	-281.6024	$B_{3/2}$	0.6555	-280.9468
	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{3/2}$	-187.7349	$-B_{3/2}$	-0.6555	-188.3904
	$\Delta E_{0,1}$	$A_{3/2}$	-93.8674	$-B_{3/2}$	-0.6555	-94.5230
5/2	$\Delta E_{3,4}$	$4A_{5/2}$	-335.1972	$4/5B_{5/2}$	-0.6555	-335.8527
	$\Delta E_{2,3}$	$3A_{5/2}$	-251.3979	$-9/20B_{5/2}$	0.3687	-251.0292
	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{5/2}$	-167.5986	$-4/5B_{5/2}$	0.6555	-166.9430

TAB. 5.8 – Structures hyperfines de ${}^9\text{Be}^-$ obtenues par diagonalisation de la matrice HFS.

J	$\Delta E_{F-1,F}$ (MHz)	$M1$	$M1 + E2$
1/2	$\Delta E_{1,2}$	-420.1512	-420.1573
3/2	$\Delta E_{2,3}$	-283.3927	-282.7258
	$\Delta E_{1,2}$	-187.4982	-188.1476
	$\Delta E_{0,1}$	-93.3030	-93.9688
5/2	$\Delta E_{3,4}$	-336.1864	-336.8346
	$\Delta E_{2,3}$	-251.2758	-250.9207
	$\Delta E_{1,2}$	-167.1035	-166.4481

5.3 Structures hyperfines de ${}^7\text{Be}^-$ ($1s^2 2s 2p^2 {}^4P$)

Contrairement à l'isotope ${}^9\text{Be}$, l'isotope ${}^7\text{Be}$ est instable mais possède une durée de vie assez longue ($T_{1/2} = 53.29\text{jours}$). Son spin nucléaire est identique à celui de l'isotope ${}^9\text{Be}$, soit $I = 3/2$. Des expériences récentes [111], [112] réalisées sur l'ion ${}^7\text{Be}^+$ ont permis de déterminer son moment magnétique nucléaire $\mu = -1.398(15)\mu_N$, alors que son moment quadrupolaire a été estimé à $-0.060 \leq Q({}^7\text{Be}) \leq -0.069 \text{ barn}$ [102]. Nous avons adopté, pour nos calculs la valeur moyenne $Q({}^7\text{Be}) = -0.0645 \text{ barn}$. A l'aide de ces données nucléaires nous avons calculé, suivant le même procédé que précédemment, les constantes d'interaction hyperfines ainsi que les séparations entre les différents niveaux hyperfins. Les résultats sont reportés dans les tables 5.9, 5.10 et 5.11. Tous les commentaires faits sur l'isotope ${}^9\text{Be}$, notamment en ce qui concerne le couplage hyperfin des non-diagonaux en J , restent valables pour l'isotope ${}^7\text{Be}$. Il faut cependant noter une différence majeure entre les deux isotopes: les signes des termes d'interaction quadrupolaire électrique sont opposés pour les deux isotopes suite à l'inversion de signe du moment quadrupolaire ($Q({}^7\text{Be}) < 0$ et $Q({}^9\text{Be}) > 0$).

TAB. 5.9 – Contributions aux constantes hyperfines diagonales et non-diagonales $A_{J,J'}$ et $B_{J,J'}$ (en MHz) de ${}^7\text{Be}^-$.

J	J'	A_{orb}	A_{sd}	A_{cont}	A	B
1/2	1/2	10.2696192	-3.7403313	-255.5112174	-248.9819295	0.0
3/2	3/2	-4.1078477	5.0868504	-112.4249356	-111.4459329	-0.7995981
5/2	5/2	-6.1617715	-1.3465192	-91.9840382	-99.4923290	0.9994976
1/2	3/2	-8.1188468	3.8440889	80.7997415	76.5249836	-0.0684309
1/2	5/2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5926292
3/2	5/2	-3.7732990	-1.5117140	37.5523264	32.2673133	0.2650318

TAB. 5.10 – Structures hyperfines de ${}^7\text{Be}^-$ calculées au premier ordre de la théorie des perturbations.

J	$\Delta E_{F-1,F}(\text{MHz})$	$M1$		$E2$		$M1 + E2$
1/2	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{1/2}$	-497.9639	0.0	0.0	-497.9639
3/2	$\Delta E_{2,3}$	$3A_{3/2}$	-334.3378	$B_{3/2}$	-0.7996	-335.1374
	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{3/2}$	-222.8919	$-B_{3/2}$	0.7996	-222.0932
	$\Delta E_{0,1}$	$A_{3/2}$	-111.4459	$-B_{3/2}$	0.7996	-110.6463
5/2	$\Delta E_{3,4}$	$4A_{5/2}$	-397.9693	$4/5B_{5/2}$	0.7996	-397.1697
	$\Delta E_{2,3}$	$3A_{5/2}$	-298.4770	$-9/10B_{5/2}$	-0.4498	-298.9268
	$\Delta E_{1,2}$	$2A_{5/2}$	-198.9847	$-4/5B_{5/2}$	-0.7996	-199.7843

TAB. 5.11 – Structures hyperfines de ${}^7\text{Be}^-$ obtenues par diagonalisation de la matrice HFS.

J	$\Delta E_{F-1,F}(\text{MHz})$	$M1$	$M1 + E2$
1/2	$\Delta E_{1,2}$	-498.9907	-498.9819
3/2	$\Delta E_{2,3}$	-336.8561	-337.6720
	$\Delta E_{1,2}$	-222.5612	-221.7706
	$\Delta E_{0,1}$	-110.6492	-109.8350
5/2	$\Delta E_{3,4}$	-399.3602	-398.5713
	$\Delta E_{2,3}$	-298.3057	-298.7358
	$\Delta E_{1,2}$	-198.2884	-199.0878

5.4 Proposition d'une expérience spectroscopique de l'ion négatif visant à déterminer $Q(^7Be)$

Le moment quadrupolaire nucléaire peut être déduit à partir d'une analyse de la structure hyperfine si le niveau atomique étudié possède une valeur de J supérieure à $1/2$. Le cas de l'atome neutre de béryllium est difficile parce que la valeur de J de son état fondamental est nulle. De plus, dans les atomes légers les structures hyperfines des états excités sont très petites (comparables à la durée de vie du niveau), ce qui rend difficile leurs mesures par des méthodes de spectroscopie optique. En 1967, Blachman et Lurio [99] ont mesuré la structure hyperfine de l'état métastable $1s^2 2s 2p^3 P_1^o$ de l'isotope 9Be par une expérience de spectroscopie de radiofréquence, rendue possible grâce notamment à la grande durée de vie du niveau. Cependant une telle expérience réalisée sur un jet d'atomes chauffés par bombardement électronique serait très difficile à réaliser sur l'isotope radioactif 7Be , dont le niveau de production est très faible.

Nous décrirons dans ce paragraphe une proposition d'expérience qui permettrait la détermination de la structure hyperfine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ et la possibilité d'en déduire le moment quadrupolaire nucléaire $Q(^7Be)$. L'état fondamental $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion négatif $^7Be^-$ est composé de trois niveaux métastables $J = 1/2$, $J = 3/2$ et $J = 5/2$. La durée de vie du niveau $J = 3/2$ est de $42\mu s$ [17], [18] permettant des mesures avec une précision de l'ordre de quelques kHz. Les deux autres niveaux $J = 1/2$ et $J = 5/2$ ont des durées de vie plus petites, respectivement, 0.73 et $0.33\mu s$ [16]. Nous pouvons alors prendre avantage de cette différence dans les durées de vie pour imaginer un schéma de détection d'une résonance dans le domaine de radiofréquence entre les niveaux hyperfins de l'état $J = 3/2$.

Le schéma de l'expérience proposée est donné par la figure 5.2. La source qui produit les ions négatifs de béryllium à basse énergie, afin d'obtenir un faisceau à faible vitesse (de l'ordre de quelques dizaines de km/s), est soit une source "sputter" ou une source de plasma. Les ions négatifs en provenance de la source, de préférence en mode pulsé, sont déviés par un déflecteur électrostatique pour les séparer des atomes neutres, puis détectés par un MCP (Multi-Channel-Plate) après un temps de vol de l'ordre de $30\mu s$. Comme l'état métastable $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ possède un seul niveau $J = 3/2$ de grande durée de vie, nous obtenons rapidement un faisceau d'ions négatifs dans le niveau $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P_{3/2}$. Le principe de l'expérience proposée est de mesurer précisément les fréquences des différentes transitions $F \rightarrow F \pm 1$ ($F = 2, 1$)

excitées par des boucles de radiofréquence. La résonance est détectée grâce à la grande différence des durées de vie des niveaux $J = 3/2$ ($42\mu s$) et $J = 5/2$ ($0.33\mu s$). Les ions négatifs traversent une première boucle de radiofréquence dans la région A, accordée sur la transition $(J = 3/2, F = 2) \rightarrow (J = 5/2, F = 3)$ autour de 17.1 GHz. Le niveau $(J = 3/2, F = 2)$ est alors dépeuplé, entraînant une réduction du signal des ions Be^- arrivant sur le détecteur dans le rapport de sa valeur 11/16 par rapport à sa valeur maximale en tenant compte de la multiplicité des différents niveaux F . Dans la région B une boucle de radiofréquence identique à la première est utilisée pour analyser la population des ions dans le niveau $(J = 3/2, F = 2)$ après leur passage dans la région C. Si aucune excitation ne se produit dans cette région, le signal sur le détecteur restera inchangé. Dans cette région une excitation entre les niveaux $(J = 3/2, F = 2) \rightarrow (J = 3/2, F = 3, 1)$ sera effectuée à l'aide d'une paire de boucles de Ramsey [113]. A la résonance, si la puissance radiofréquence des boucles de Ramsey est convenablement ajustée, toute la population du niveau $F = 3$ (1) est transférée vers le niveau $F = 2$. Ce niveau sera alors vidé à nouveau par la boucle B, entraînant une baisse supplémentaire du signal sur le détecteur égale à 4/16 ou 8/16 de sa valeur maximale selon que le niveau de départ est $F = 3$ ou $F = 1$. Pour l'isotope ${}^7\text{Be}^-$, les fréquences des transitions hyperfines $(J = 3/2, F = 2) \rightarrow (J = 3/2, F = 3, 1)$ évaluées par nos calculs *ab-initio*, sont reportées dans la table 5.10. Elles s'expriment, en fonction des constantes de couplage dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique, respectivement par les relations $3A_{3/2} + B_{3/2}$ et $2A_{3/2} - B_{3/2}$. La valeur de $A_{3/2}$ (-111.5 MHz), relativement grande, permettrait de séparer facilement les deux résonances en question. Par contre, la constante $B_{3/2}$ qui nous permet d'extraire le moment quadrupolaire, estimée dans ce travail à -0.8 MHz, est beaucoup plus petite. Cependant, à l'aide de l'expérience décrite ci-dessus, une telle valeur est encore suffisamment grande pour permettre sa détermination. Avec une distance de 10 cm entre les boucles de Ramsey et une vitesse des ions égale à 10 km/s, le temps d'interaction est de l'ordre $10\mu s$. La largeur de la résonance est alors de 65 kHz[§]. La position du maximum du signal de résonance pourrait donc être mesurée avec une précision de l'ordre du kHz, largement suffisante pour obtenir une valeur fiable du facteur $B_{3/2}$.

[§] La largeur à mi-hauteur du signal de résonance dans les boucles de Ramsey est de l'ordre de $0.65/\tau$, où τ est le temps d'interaction.

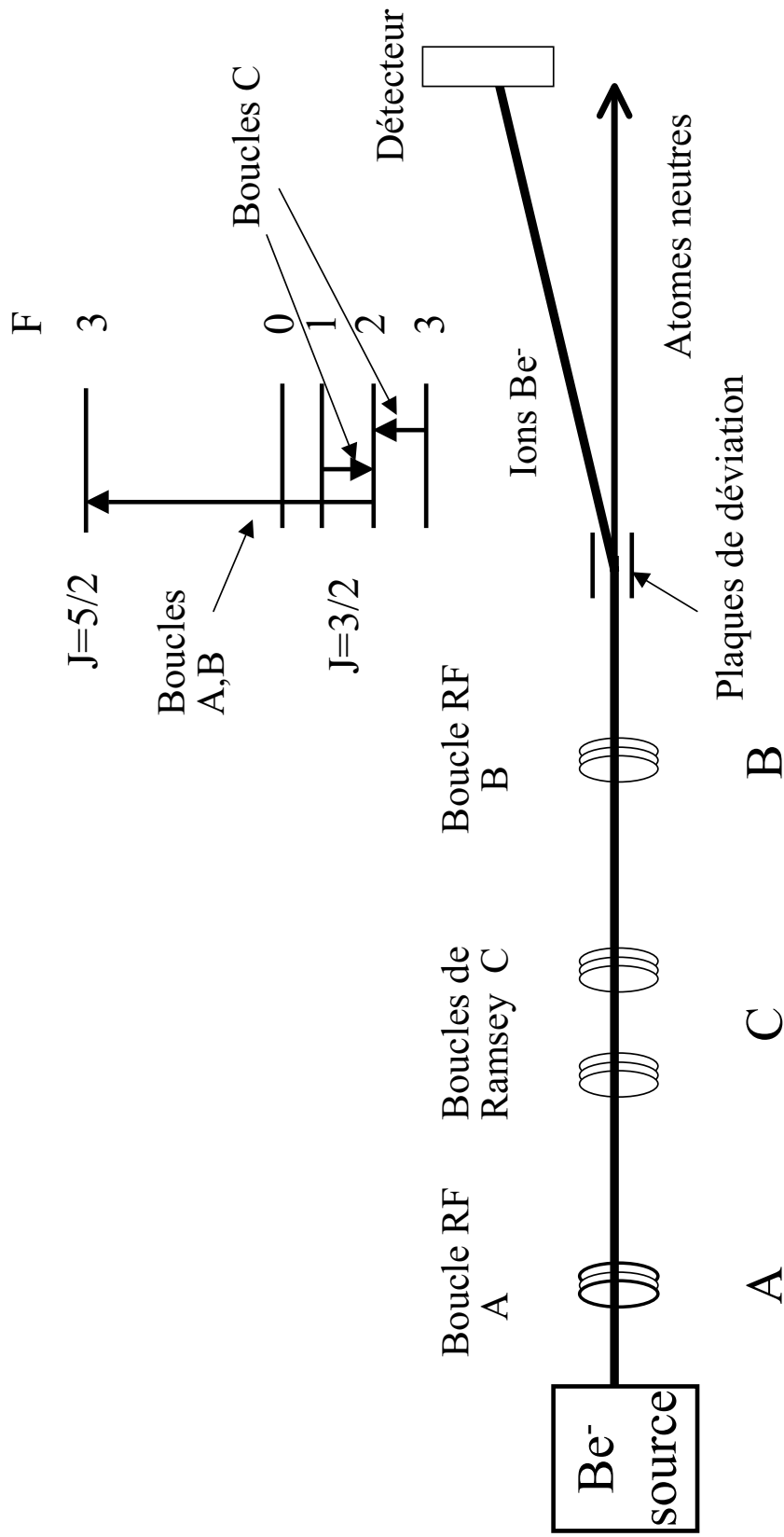


FIG. 5.2 – Schéma d'une expérience destinée à mesurer la structure hyperfine du niveau $\text{Be}^- (1s^2 2s 2p^2 \ ^4P_{3/2})$.

5.5 Structure fine de l'état $Be^- (1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$

L'utilisation de l'approximation de Breit-Pauli dans un schéma de multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF) et d'interaction de configurations (CI) dans un système à trois électrons [20] a donné de bons résultats. Le modèle Full-Core Plus Polarisation (FCPC) a également conduit à de très bons accords avec l'expérience dans le calcul de structures fines des systèmes à trois et quatre électrons [114] , [91]. Hsu et al [83] ont utilisé ce modèle et ont calculé la structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion négatif Be^- qui est un système à cinq électrons. Leurs résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Andersen et al [16] . Dans un tel système, nous savons que les effets de corrélation sont très importants et que, comme le béryllium neutre, la corrélation coeur-coeur est dominante [115] . Comme d'autre part le modèle FCPC privilégie l'optimisation des orbitales du coeur, l'accord obtenu entre les résultats de Hsu et al et Andersen et al s'explique parfaitement. Nous avons calculé cette structure fine à l'aide de l'approche MCHF-CI pour tester ce modèle sur un système à cinq électrons. L'approximation de Breit-Pauli ainsi que le calcul des fonctions d'onde sont présentés dans le chapitre 1.

L'énergie d'un niveau J est donnée par

$$E_J = E_{NR} + \Delta E_{nf} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{SOO} + \Delta E_{SS} ,$$

où E_{NR} est l'énergie non relativiste, ΔE_{nf} est la correction liée aux termes de structure non fine, alors que les autres termes représentent respectivement les énergies d'interaction spin-orbite, spin-autre-orbite et spin-spin.

Les énergies non-relativistes (E_{NR}) et de structure non fine ($E_{NR} + \Delta E_{nf}$) (3ème et 4ème colonnes) de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion Be^- , en fonction de l'espace actif utilisé (1ère colonne) sont données dans la table 5.12. La deuxième colonne contient le nombre de CSF de chaque espace actif. La structure fine des niveaux dépend uniquement des termes de l'interaction spin-orbite, spin-spin et spin-autre-orbite, à cause de leurs dépendances en J . Nous avons calculé séparément chacune de ces contributions, en faisant varier l'ensemble actif des orbitales. Les résultats sont rassemblés pour chaque valeur de J dans les tables 5.13, 5.14 et 5.15. Dans chaque table, la première colonne indique l'espace actif . Les colonnes qui suivent contiennent les corrections relativistes liées aux effets spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO). Ces corrections sont calculées par rapport à l'énergie de structure non fine ($E_{NR} + \Delta E_{nf}$) de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion Be^- . Dans la dernière colonne nous avons indiqué la contribution totale des trois interactions.

Nous avons refait le même calcul en utilisant l'option du programme Breit-Pauli qui permet de calculer les énergies relativistes du niveau étudié, en considérant simultanément toutes les corrections. Grâce aux performances de l'ordinateur Compaq AlphaServer GS140 de l'Université Libre de Bruxelles nous avons pu suivre la convergence de ces énergies jusqu'à SD[10g]UTQ[7g] dont le nombre de CSF correspondant est de 161893. La taille de la matrice de l'opérateur hamiltonien de Breit-Pauli est gigantesque. Pour donner une idée de la taille de ce calcul, le "CPU time" consommé est de l'ordre de 156 heures.

Nous remarquons que pour les trois composantes $J = 1/2, 3/2, 5/2$ la convergence des trois effets est satisfaisante. Les effets spin-orbite et spin-autre-orbite sont les plus importants; comme ils sont de signes contraires il se produit un effet d'annulation partiel. Nos résultats sont comparés à ceux de Hsu et Chung [83] obtenus à l'aide du modèle FCPC, et à ceux de Beck et Nicolaidis [79] qui ont calculé les corrections relativistes par la théorie des perturbations au premier ordre (voir la dernière ligne des tables 5.13, 5.14, 5.15). Comme pour les paramètres hyperfins nos résultats sont en bon accord avec ceux de Beck et Nicolaidis pour un espace actif compris entre $n = 4 - 6$, correspondant à la limite de leur modèle de corrélation. L'accord est également satisfaisant par rapport au modèle FCPC, mais ce dernier est mieux approprié pour le système étudié, puisque l'optimisation des orbitales du coeur est privilégiée et rend compte au mieux des effets de corrélations coeur-coeur. Dans le table 5.16, nous donnons les écarts de structure fine entre $J=1/2$ et $3/2$ et $J=5/2$ et $3/2$. Les résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de Anderson et al et aux valeurs théoriques de Hsu et Chung. Nous remarquons que l'accord obtenu pour l'écart $(3/2)-(1/2)$ est très satisfaisant. Par contre, l'écart de structure fine $(5/2)-(3/2)$ par rapport à l'expérience est moins bon que celui obtenu par Hsu et Chung. Alors que l'accord entre les modèles théoriques MCHF/CI+BP et FCPC est très bon pour les structures fines des systèmes à trois et quatre électrons, l'écart observé dans le cadre de notre travail pour un système à cinq électrons suggère une déficience du modèle MCHF+BP pour le traitement de la corrélation de coeur.

TAB. 5.12 – Énergie non relativiste et corrections de structure non fine (en u.a) de l'état $Be^-(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$.

Ensemble actif	NCSF	E_{NR}	$E_{NR} + \Delta E_{NR}$
HF	1	-14.5090277	-14.5111285
2	4	-14.5090395	-14.5111403
3	78	-14.5527630	-14.5549516
4	313	-14.5661729	-14.5683687
5	784	-14.5713284	-14.5735430
6g	1493	-14.5733203	-14.5755453
7g	2440	-14.5742324	-14.5764640
8g	3625	-14.5746172	-14.5768551
9g	5048	-14.5748012	-14.5770438
10g	6709	-14.5748912	-14.5771382
SD[10g] \cup TQ[3]	6919	-14.5753383	-14.5775861
SD[10g] \cup TQ[4]	11062	-14.5764941	-14.5787437
SD[10g] \cup TQ[5]	35699	-14.5768124	-14.5790634
SD[10g] \cup TQ[6g]	85976	-14.5770444	-14.5792956
SD[10g] \cup TQ[7g]	161893	-14.5772259	-14.5794777

TAB. 5.13 – Corrections au premier ordre (en 10^{-6} u.a) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour $J = 5/2$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	8.803	-0.163	-7.565	1.075
2	8.805	-0.164	-7.569	1.072
3	8.934	-0.160	-7.642	1.132
4	9.052	-0.132	-7.182	1.738
5	9.188	-0.133	-7.160	1.895
6g	9.236	-0.132	-7.166	1.938
7g	9.239	-0.131	-7.108	2.000
8g	9.235	-0.130	-7.087	2.018
9g	9.234	-0.130	-7.075	2.029
10g	9.231	-0.131	-7.067	2.033
SD[10g]∪TQ[3]	9.214	-0.130	-7.052	2.032
SD[10g]∪TQ[4]	9.232	-0.127	-6.971	2.134
SD[10g]∪TQ[5]	9.230	-0.127	-6.93	2.173
SD[10g]∪TQ[6g]	9.223	-0.126	-6.885	2.212
SD[10g]∪TQ[7g]	9.215	-0.125	-6.840	2.250
Hsu et Chung [83]	9.157	-0.1266	-7.096	1.935
Beck et Nicolaidis [79]				1.823

TAB. 5.14 – Corrections au premier ordre (en 10^{-6} u.a) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour $J = 3/2$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	-5.868	0.655	5.043	-0.170
2	-5.870	0.654	5.045	-0.171
3	-5.957	0.638	5.093	-0.226
4	-6.035	0.528	4.787	-0.720
5	-6.127	0.532	4.773	-0.822
6g	-6.159	0.529	4.776	-0.854
7g	-6.160	0.524	4.737	-0.899
8g	-6.158	0.523	4.724	-0.911
9g	-6.156	0.522	4.715	-0.919
10g	-6.156	0.521	4.710	-0.925
SD[10g]UTQ[3]	-6.144	0.520	4.700	-0.924
SD[10g]UTQ[4]	-6.155	0.512	4.646	-0.997
SD[10g]UTQ[5]	-6.155	0.508	4.619	-1.028
SD[10g]UTQ[6g]	-6.151	0.504	4.589	-1.058
SD[10g]UTQ[7g]	-6.145	0.501	4.558	-1.086
Hsu et Chung [83]	-6.105	0.5064	4.731	-0.8677
Beck et Nicolaides [79]				-0.7723

TAB. 5.15 – Corrections au premier ordre (en 10^{-6} u.a) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour $J = 1/2$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	-14.670	-0.818	12.608	-2.880
2	-14.675	-0.819	12.614	-2.880
3	-14.893	-0.799	12.732	-2.960
4	-15.090	-0.660	11.967	-3.783
5	-15.318	-0.665	11.929	-4.044
6g	-15.398	-0.661	11.938	-4.121
7g	-15.403	-0.655	11.842	-4.216
8g	-15.397	-0.653	11.807	-4.243
9g	-15.393	-0.652	11.784	-4.261
10g	-15.391	-0.652	11.772	-4.271
SD[10g]UTQ[3]	-15.362	-0.650	11.746	-4.266
SD[10g]UTQ[4]	-15.391	-0.639	11.613	-4.417
SD[10g]UTQ[5]	-15.390	-0.634	11.545	-4.479
SD[10g]UTQ[6g]	-15.379	-0.630	11.470	-4.539
SD[10g]UTQ[7g]	-15.364	-0.626	11.393	-4.597
Hsu et Chung [83]	-15.26	-0.6330	11.83	-4.068
Beck et Nicolaides [79]				-3.923

TAB. 5.16 – Écarts de structure fine $MCHF+BP$ (en cm^{-1}) de Be^- ($1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$) en fonction de l'espace actif.

Ensemble actif	5/2 – 3/2	3/2 – 1/2
HF	0.273	0.595
2	0.273	0.595
3	0.298	0.600
4	0.539	0.672
5	0.597	0.709
6g	0.613	0.717
7g	0.636	0.728
8g	0.643	0.731
9g	0.647	0.733
10g	0.649	0.734
SD[10g] \cup TQ[3]	0.649	0.733
SD[10g] \cup TQ[4]	0.687	0.750
SD[10g] \cup TQ[5]	0.703	0.757
SD[10g] \cup TQ[6g]	0.718	0.764
SD[10g] \cup TQ[7g]	0.732	0.771
Beck et Nicolaidis [79]	0.5695	0.6914
Hsu et Chung [83]	0.6151	0.7024
Andersen et al [16]	0.59(7)	0.74(7)

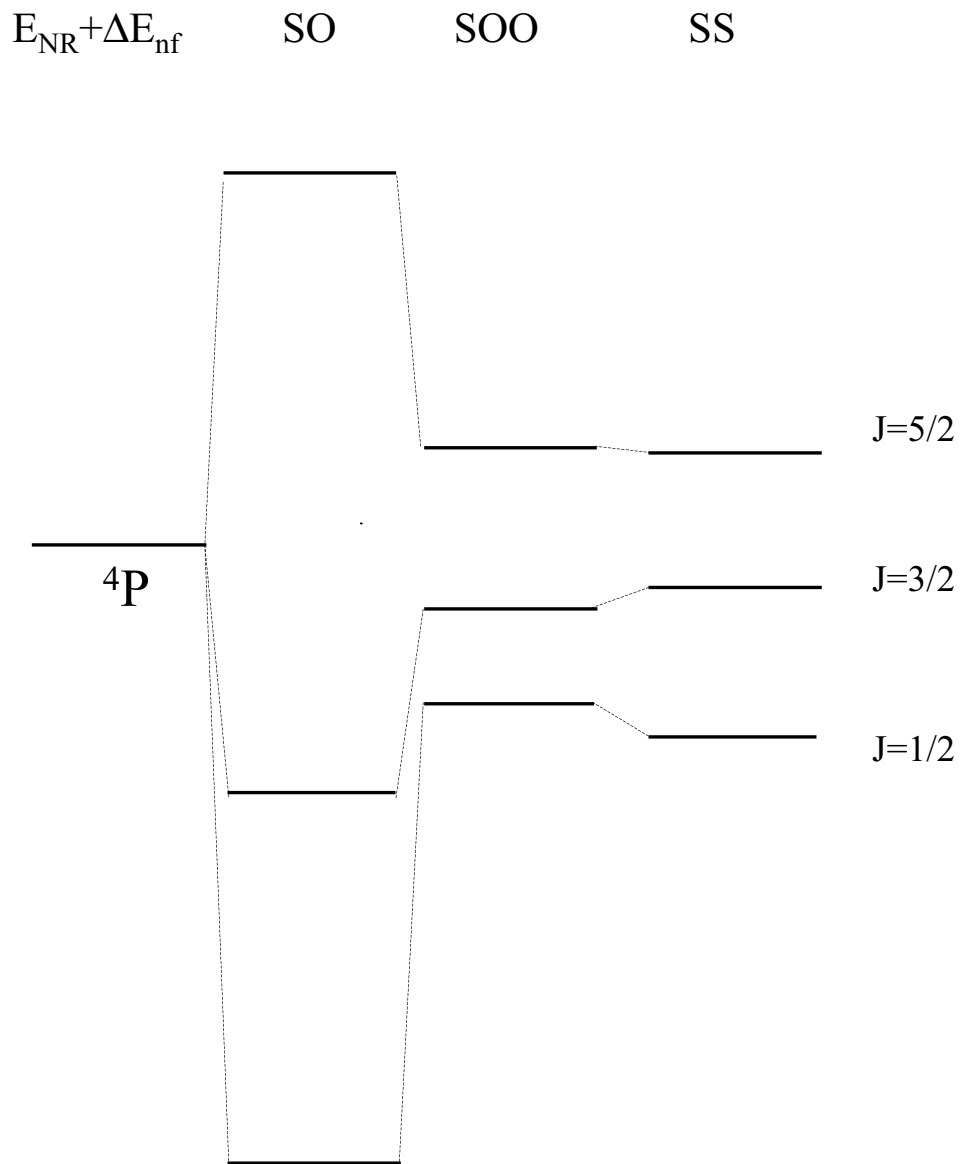


FIG. 5.3 – Structure fine de l'état $Be^- 1s^2 2s 2p^2 4P$.

Chapitre 6

Corrections relativistes à l'opérateur de transition dipolaire magnétique

6.1 Introduction

Les transitions dipolaire magnétique (M1), quadrupolaire électrique (E2) et quadrupolaire magnétique (M2), appelées communément transitions interdites, sont observées principalement dans les spectres émis par les objets stellaires [116], [117], [118], [119]. L'intérêt que représentent ces transitions interdites en astrophysique, mais aussi en physique des plasmas, a stimulé la mise au point d'expériences et le développement de calculs théoriques pour mesurer et calculer avec précision les probabilités de transitions qui leurs sont associées. Sur le plan expérimental d'importants résultats ont été obtenus grâce aux techniques de "electron beam ion traps" [120], "heavy-ion storage rings" [121] et "radio-frequency ion traps" [122]. Sur le plan théorique le calcul *ab-initio* des probabilités de transitions radiatives a évolué de façon impressionnante depuis la dernière décennie, grâce notamment au développement de l'outil informatique. Il existe en effet, actuellement plusieurs codes de calcul qui permettent de les évaluer à l'aide de fonctions d'onde très élaborées, comme Superstructure [123], [124], CIV3 [8], [58], MCHF [27], [125], MCDF [126] et GRASP [127], [128], lesquels utilisent des approches relativistes ou non-relativistes.

Dans les travaux d'évaluation des probabilités de transitions dipolaires magnétiques, la forme de l'opérateur généralement adoptée est non-relativiste, comme prescrite dans les ouvrages standards [40]:

$$\mathbf{M} = \mu_B \sum_{i=1}^N (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) . \quad (6.1)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

Les règles de sélection associées à une transition dipolaire magnétique sont:

$$\Delta L = 0 ; \Delta S = 0 ; \Delta J = 0, \pm 1 (0 \nrightarrow 0) , \quad (6.2)$$

L'intégration de l'opérateur (6.1) sur les variables radiales conduit à des deltas de Kronecker en tous les nombres quantiques $n_i l_i$. L'élément matriciel de l'opérateur de transition doit donc être diagonal en configurations (pas de changement de parité). Cette dernière règle de sélection peut être levée par les effets d'interaction de configurations. Même si ces effets sont inclus dans une approche multiconfigurationnelle, au-delà de l'approximation Hartree-Fock, les règles (6.2) interdisent strictement la transition $1s2s^3S_1 \rightarrow 1s^2^1S_0$ dans les ions de la série isoélectronique de l'hélium. Son observation a conduit à supposer qu'il s'agit d'une transition dipolaire électrique à deux photons (2E1) [129], [130], [131]. Cependant, en identifiant certaines raies dans le spectre de la couronne solaire comme étant associées à la transition $1s2s^3S_1 \rightarrow 1s^2^1S_0$ des ions héliumoïdes *CV* au *Si XIII*, Gabriel et Jordan [132], [133], ont proposé que l'état atomique $1s2s^3S_1$ se désexcite principalement par une transition dipolaire magnétique. Griem [24] a démontré, sur la base de calculs relativistes que cette proposition était fondée. En partant de l'équation de Dirac, incluant l'hamiltonien de Breit-Pauli, puis en appliquant l'approximation de Pauli, Drake [25] a dérivé l'expression de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste pour estimer la contribution de ce mode de désexcitation au temps de vie radiatif de l'état métastable $1s2s^3S_1$ des ions héliumoïdes. Dans un autre contexte Zeippen et Eissner [26] ont démontré l'importance des corrections relativistes à l'opérateur (6.1) pour le calcul des intensités des transitions interdites se produisant au sein de la configuration à moitié remplie du type np^3 . Ces corrections s'avèrent importantes dans l'évaluation du rapport d'intensités des raies $2p^3 : ^2D_{5/2}^o - ^4S_{3/2}^o$ et $^2D_{3/2}^o - ^4S_{3/2}^o$ des ions isoélectroniques à l'azote, à la limite des très hautes densités de plasmas astrophysiques:

$$r(\infty) = \frac{3}{2} \frac{A^{E2}(^2D_{5/2}^o \rightarrow ^4S_{3/2}^o) + A^{M1}(^2D_{5/2}^o \rightarrow ^4S_{3/2}^o)}{A^{M1}(^2D_{3/2}^o \rightarrow ^4S_{3/2}^o) + A^{E2}(^2D_{3/2}^o \rightarrow ^4S_{3/2}^o)} , \quad (6.3)$$

Pour toutes ces raisons, la forme standard (6.1) de l'opérateur M1 est insuffisante. Le code Superstructure est à l'heure actuelle le seul outil permettant l'évaluation de ces corrections pour des systèmes complexes. Nous voudrions combler cette lacune dans les programmes de calcul de structures atomiques MCHF_ASP et CIV3 avec lesquels il est devenu possible de calculer des fonctions d'onde électroniques précises. Ces deux outils informatiques utilisent l'algèbre de Fano et Racah pour évaluer les intégrales angulaires des différents opérateurs de l'hamiltonien et de transition. L'utilisation de cette algèbre requiert la formulation préalable des opérateurs en termes de tenseurs sphériques irréductibles se rapportant aux coordonnées des électrons. Ce chapitre présente les étapes de calcul qui nous ont conduits aux formes tensorielles des différents termes liés aux corrections relativistes à l'opérateur M1.

6.2 L'opérateur dipolaire magnétique relativiste

La probabilité de transition dipolaire magnétique d'un niveau d'énergie E_i vers un niveau d'énergie E_f est donnée par [40]:

$$A^{M1}(i \rightarrow f) = 2,6973 \cdot 10^{-11} \frac{\sigma^3}{g_i} S_{fi} \quad (s^{-1}) \quad (6.4)$$

où $\sigma \equiv E_i - E_f$ est le nombre d'onde en cm^{-1} , g_i est la dégénérescence du niveau i et S_{if} est la force de raie donnée par le carré de l'élément matriciel réduit de l'opérateur de transition dipolaire magnétique \mathbf{Q} exprimé en u.a:

$$S_{if} = \langle f || \mathbf{Q} || i \rangle^2 \quad (6.5)$$

L'expression de l'opérateur \mathbf{Q} obtenue par Drake, en unités CGS est:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} = & \mu_B \sum_i^N \left\{ (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \left(1 - \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m^2c^2} - \frac{1}{10} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 r_j^2 \right) + \frac{\hbar\omega}{2mc^2} \mathbf{s}_i \right. \\ & + \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{p}_i \wedge (\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{s}_i) + \left(\frac{1}{5} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - \frac{Ze^2}{mc^2 r_i^3} \right) \mathbf{r}_i \wedge (\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{s}_i) \\ & + \frac{e^2}{2mc^2 r_{ij}} \sum_{i \neq j} \left[\frac{\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{ij} \wedge (\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^2} + \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^2} \right. \\ & \left. \left. - \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_j + \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{p}_i}{2} \right] \right\} \quad (6.6) \end{aligned}$$

Les trois derniers termes entre crochets, opérateurs à deux corps, proviennent de l'interaction spin-autre-orbite pour le premier et de l'interaction orbite-orbite pour les deux autres. L'interaction spin-spin étant indépendante du champ électromagnétique interagissant avec l'atome, n'apparaît pas dans l'expression du moment magnétique.

En écrivant l'opérateur \mathbf{Q} sous la forme suivante:

$$\mathbf{Q} = \sum_{i=1}^N \mathbf{Q}_i + \sum_{i<j}^N \mathbf{Q}_{ij}, \quad (6.7)$$

on obtient, en unités atomiques, les expressions des opérateurs mono-électronique \mathbf{Q}_i et bi-électronique \mathbf{Q}_{ij} , dont on se propose de trouver la forme tensorielle.

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_i = & \mu_B \left\{ (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \left[1 + \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{l_i^2}{r_i^2} - \frac{E^2}{20} r_i^2 \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{\alpha^2}{2} \left[\mathbf{p}_i \wedge (\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{s}_i) + 2\mathbf{r}_i \wedge (\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{s}_i) \left(\frac{E^2}{20} - \frac{Z}{r_i^3} \right) + \frac{E}{2} \mathbf{s}_i \right] \right\} \quad (6.8) \end{aligned}$$

où E est l'énergie de la transition.

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{ij} = & \mu_B \alpha^2 \left[\frac{\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{ij} \wedge (\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_j + \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{p}_i}{r_{ij}} \right] \quad (6.9) \end{aligned}$$

6.3 Forme tensorielle de l'opérateur M1

6.3.1 Contributions mono-électroniques

Dans l'opérateur \mathbf{Q}_i , les termes qui nécessitent une transformation en écriture tensorielle sont:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{p}_i \wedge (\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{s}_i) \quad \text{et} \quad \mathbf{B}_i = \mathbf{r}_i \wedge (\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{s}_i) \quad (6.10)$$

Forme tensorielle de \mathbf{A}_i

En utilisant la relation vectorielle [65]:

$$\mathbf{p}_i \wedge (\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{s}_i) = \mathbf{p}_i (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{s}_i) - \mathbf{s}_i (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i), \quad (6.11)$$

la relation entre un produit scalaire et un produit tensoriel d'ordre zéro de deux tenseurs de rang k [65]:

$$\mathbf{U}^{(k)} \cdot \mathbf{V}^{(k)} = (-1)^k \sqrt{2k+1} \{ \mathbf{U}^{(k)} \otimes \mathbf{V}^{(k)} \}^{(0)}, \quad (6.12)$$

et en effectuant le changement de couplage suivant:

$$\begin{aligned} \{ \mathbf{p}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{s}_i^{(1)})^{(0)} \}^{(1)} &= \sum_{h=0}^2 \sqrt{2h+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & h \end{Bmatrix} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(h)} \right)^{(1)} \\ &= \frac{1}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(0)} \right)^{(1)} + \frac{\sqrt{5}}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(2)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.13)$$

nous obtenons l'expression tensorielle de \mathbf{A}_i :

$$\mathbf{A}_i = \frac{2\sqrt{3}}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(0)} \right)^{(1)} - \frac{\sqrt{15}}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times (\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(2)} \right)^{(1)} \quad (6.14)$$

Nous remarquons que le terme correspondant à $h = 1$ n'apparaît pas dans l'équation (6.13) parce que le produit tensoriel $(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(1)}$ est nul. En effet, il est relié par la relation

$$(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)})^{(1)} = -\sqrt{2} (\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{p}_i)$$

au produit vectoriel qui vaut zéro puisque les composantes du moment linéaire \mathbf{p}_i commutent entre elles.

L'étape suivante consiste à exprimer \mathbf{A}_i en fonction des opérateurs tensoriels irréductibles associés aux harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\theta_i, \phi_i)$ et aux moments cinétiques orbitaux des électrons, en utilisant la relation qui lie ces derniers à l'opérateur impulsion \mathbf{p}_i .

En effet le tenseur $\mathbf{p}_i^{(1)}$ s'exprime en fonction du tenseur harmonique sphérique et du moment angulaire $\mathbf{l}_i^{(1)}$ par la relation suivante:

$$\mathbf{p}_i^{(1)} = -i \nabla_i = -\frac{i}{r_i} \nabla_{\Omega_i}^{(1)} - i \mathbf{C}_i^{(1)} \frac{\partial}{\partial r_i} \quad (6.15)$$

où $\nabla_{\Omega_i}^{(1)}$ est la partie angulaire de l'opérateur différentiel ∇_i :

$$\nabla_{\Omega_i}^{(1)} = -\sqrt{2} \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{l}_i^{(1)} \right)^{(1)} \quad (6.16)$$

A partir de la relation (6.12) nous pouvons écrire :

$$\left(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)} \right)^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i$$

Comme le produit scalaire $(-\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i)$ est égal au laplacien Δ_i , le produit tensoriel, exprimé en coordonnées sphériques, devient:

$$\left(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)} \right)^{(0)} = -\frac{\sqrt{3}}{3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{l_i^2}{r_i^2} \right) \quad (6.17)$$

Le deuxième terme dans l'expression (6.14) est calculé en remplaçant \mathbf{p}_i par (6.15). L'expression du tenseur de rang 2 se met sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)} \right)^{(2)} &= -\frac{1}{r_i^2} \left(\nabla_{\Omega_i}^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} - \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\nabla_{\Omega_i}^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(1)} \right)^{(2)} \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{r_i} \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} - \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(1)} \right)^{(2)} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Les deux tenseurs $\left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)}$ et $\left(\nabla_{\Omega_i}^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(1)} \right)^{(2)}$ sont reliés entre eux par l'intermédiaire de leur commutateur $\mathfrak{R}_2^{11}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(1)})$ dont l'expression est (voir équation B.15, annexe B):

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_2^{11}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(1)}) &= \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(1)} \right)^{(1)} - (-1)^{1+1-2} \left(\mathbf{C}^{(1)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(2)} \\ &= \frac{\sqrt{6}}{3} \mathbf{C}^{(2)} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Comme le dernier terme de (6.18) se transforme suivant (B.4), l'expression (6.18) peut être réécrite comme suit:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{p}_i^{(1)} \times \mathbf{p}_i^{(1)} \right)^{(2)} &= -\frac{1}{r_i^2} \left(\nabla_{\Omega_i}^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} - \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{r_i} \right] \\ &\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} + \frac{\sqrt{6}}{3} \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right] \mathbf{C}_i^{(2)} \end{aligned} \quad (6.20)$$

A partir des équations (6.17) et (6.20), nous déduisons alors l'expression finale de \mathbf{A}_i :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_i = & +\frac{2}{3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{l_i^2}{r_i^2} \right) \mathbf{s}_i^{(1)} - \frac{\sqrt{10}}{3} \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right] \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(2)} \right)^{(1)} \\ & + \frac{\sqrt{15}}{3} \frac{1}{r_i^2} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ & + \frac{\sqrt{15}}{3} \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{r_i} \right] \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Forme tensorielle de \mathbf{B}_i

Comme \mathbf{B}_i s'exprime également à l'aide d'un double produit vectoriel, les relations (6.11), (6.12) et (6.13) nous permettent de l'écrire sous la forme:

$$\mathbf{B}_i = \frac{2\sqrt{3}}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{r}_i^{(1)} \times \mathbf{r}_i^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} - \frac{\sqrt{15}}{3} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{r}_i^{(1)} \times \mathbf{r}_i^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \quad (6.22)$$

Sachant que \mathbf{r} s'exprime en fonction des harmoniques sphériques $C^{(1)}$ par la relation

$$\mathbf{r} = r \mathbf{C}^{(1)}, \quad (6.23)$$

\mathbf{B}_i se transforme alors comme suit:

$$\mathbf{B}_i = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_i^2 \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} - \frac{\sqrt{15}}{3} r_i \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \quad (6.24)$$

Grâce à la relation qui exprime le produit tensoriel de deux harmoniques sphériques (voir équation (B.4)), nous obtenons l'expression finale de \mathbf{B}_i :

$$\mathbf{B}_i = -\frac{2}{3} r_i^2 \mathbf{s}_i^{(1)} - \frac{\sqrt{10}}{3} r_i^2 \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(2)} \right)^{(1)} \quad (6.25)$$

Expression finale de l'opérateur mono-électronique

En insérant les expressions des opérateurs \mathbf{A}_i et \mathbf{B}_i dans l'équation (6.8), nous obtenons alors la forme tensorielle de l'opérateur mono-électronique d'un atome à plusieurs électrons:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \mathbf{Q}_i &= \mu_B \sum_{i=1}^N \left[\left[1 + \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{l_i^2}{r_i^2} - \frac{E^2}{20} r_i^2 \right) \right] \mathbf{l}_i^{(1)} \right. \\
&\quad + \left[2 + \frac{4}{3} \alpha^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{l_i^2}{r_i^2} - \frac{E^2}{16} r_i^2 + \frac{Z}{2r_i} + \frac{3}{16} E \right) \right] \mathbf{s}_i^{(1)} \\
&\quad + \frac{\sqrt{10}}{6} \alpha^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - r_i^2 \frac{E^2}{10} - \frac{2Z}{r_i} \right] \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_i^{(2)} \right)^{(1)} \\
&\quad + \frac{\sqrt{15}}{6} \alpha^2 \frac{1}{r_i^2} \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{15}}{6} \alpha^2 \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{r_i} \right] \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \right] \quad (6.26)
\end{aligned}$$

6.3.2 Contributions bi-électroniques

Dans l'opérateur bi-électronique nous avons à étudier la forme tensorielle des trois termes suivants:

$$\begin{aligned}
\mathbf{C}_{ij} &= \frac{\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{ij} \wedge (\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^3} \\
\mathbf{D}_{ij} &= \frac{(\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} \\
\mathbf{E}_{ij} &= \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_j + \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{p}_i}{r_{ij}}
\end{aligned} \quad (6.27)$$

Forme tensorielle de \mathbf{C}_{ij}

Le double produit vectoriel dans \mathbf{C}_{ij} peut se mettre sous la même forme que les équations (6.14) et (6.22), soit:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{ij} \wedge (\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j) &= \frac{2\sqrt{3}}{3} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\
&\quad - \frac{\sqrt{15}}{3} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \quad (6.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_{ij} &= \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{1}{r_{ij}^3} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times (\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)})^{(0)} \right)^{(1)} \\
\mathbf{Y}_{ij} &= -\frac{\sqrt{15}}{3} \frac{1}{r_{ij}^3} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times (\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)})^{(2)} \right)^{(1)}
\end{aligned} \tag{6.29}$$

- Calcul de \mathbf{X}_{ij}

D'après (6.12), le tenseur d'ordre 0 est un produit scalaire,

$$\left(\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)} \right)^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} = -\frac{1}{\sqrt{3}} r_{ij}^2 \tag{6.30}$$

D'autre part $\frac{1}{r_{ij}}$ peut être développé à l'aide des fonctions $\mathbf{C}_i^{(k)}$ et $\mathbf{C}_j^{(k)}$ comme suit [28]:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{1/2} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \tag{6.31}$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement la plus petite et la plus grande distances parmi r_i et r_j . Nous obtenons alors l'expression de \mathbf{X}_{ij} :

$$\mathbf{X}_{ij} = -\frac{2}{3} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \tag{6.32}$$

La contribution de \mathbf{X}_{ij} à l'ensemble des paires d'électrons de l'atome est donc:

$$\begin{aligned}
\sum_{i<j} \mathbf{X}_{ij} &= -\frac{2}{3} \sum_{i<j} \sum_k (-1)^k \sqrt{(2k+1)} \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} \varepsilon(r_j - r_i) \\
&\quad \times \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{2}{3} \sum_{i<j} \sum_k (-1)^k \sqrt{(2k+1)} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\
&\quad \times \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)}
\end{aligned} \tag{6.33}$$

où la fonction ε est définie de la manière suivante:

$$\varepsilon(r_j - r_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_i < r_j \\ 0 & \text{si } r_i > r_j \end{cases} \quad \text{et} \quad \varepsilon(r_i - r_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_j < r_i \\ 0 & \text{si } r_j > r_i \end{cases}$$

de sorte qu'un seul terme dans le crochet est non nul à la fois.

Nous remarquons que le premier terme s'obtient à partir du deuxième terme en échangeant simplement les indices i et j . Nous pouvons alors omettre l'un des deux termes et remplacer la somme $\sum_{i<j}$ par $\sum_{i\neq j}$. L'expression finale est :

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} \mathbf{X}_{ij} &= -\frac{2}{3} \sum_{i\neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{(2k+1)} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\ &\quad \times \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)})^{(0)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.34)$$

• Calcul de \mathbf{Y}_{ij}

En remarquant que

$$\mathbf{r}_{ij}^{(1)} = \mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(1)} \quad (6.35)$$

et en tenant compte de (6.12) et (6.23) nous pouvons écrire:

$$\left(\mathbf{r}_{ij}^{(1)} \times \mathbf{r}_{ij}^{(1)} \right)^{(2)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[r_i^2 \mathbf{C}_i^{(2)} + r_j^2 \mathbf{C}_j^{(2)} \right] - 2r_i r_j \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2)} \quad (6.36)$$

En développant $\frac{1}{r_{ij}^3}$ en fonction des harmoniques sphériques renormalisées [28]:

$$\frac{1}{r_{ij}^3} = \frac{1}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{3/2} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \quad (6.37)$$

nous obtenons les différentes contributions radiales et angulaires de \mathbf{Y}_{ij} :

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{ij} &= - \frac{\sqrt{10}}{3} \frac{r_i^2}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{3/2} \\ &\quad \times \left(\left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \mathbf{C}_i^{(2)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\ &- \frac{\sqrt{10}}{3} \frac{r_j^2}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{3/2} \\ &\quad \times \left(\left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times \mathbf{C}_j^{(2)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\ &+ \frac{2}{3} \sqrt{15} \frac{r_i r_j}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{3/2} \\ &\quad \times \left(\left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.38)$$

Le premier et le troisième produits tensoriels sont calculés dans l'annexe B, alors que le deuxième s'obtient à partir du premier en interchangeant simplement les indices

i et j .

Quand on remplace les produits tensoriels de (6.38) par leurs expressions (B.21) et (B.24) nous obtenons dix termes dans l'expression de \mathbf{Y}_{ij} . Cette dernière se simplifie après avoir identifier les mêmes contributions angulaires, comme nous l'avons fait pour passer de (6.51) à (6.52). La contribution de l'opérateur \mathbf{Y}_{ij} à l'ensemble des paires d'électrons est donc:

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} \mathbf{Y}_{ij} = & -\frac{1}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+1)(k+1)}{2k+3}} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\ & \times \left[2\sqrt{\frac{2k}{2k-1}} \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)})^{(2)} \right)^{(1)} \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{r_j^2}{r_i^2} \right) \sqrt{3(2k+5)(k+2)} \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k+2)})^{(2)} \right)^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (6.39)$$

L'expression finale de $\sum_{ij} \mathbf{C}_{ij}$ s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \mathbf{C}_{ij} = & -\frac{2}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{(2k+1)} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\ & \times \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)})^{(0)} \right)^{(1)} \\ & - \frac{2\sqrt{2}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k(2k+1)(k+1)}{2k+3(2k-1)}} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\ & \times \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)})^{(2)} \right)^{(1)} \\ & - \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+5)(2k+1)(k+2)(k+1)}{2k+3}} \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \varepsilon(r_i - r_j) \\ & \times \left(1 - \frac{r_j^2}{r_i^2} \right) \left((\mathbf{s}_j^{(1)} + \mathbf{s}_i^{(1)}) \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k+2)})^{(2)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.40)$$

Forme tensorielle de D_{ij}

Nous commençons par étudier séparément les formes tensorielles de $\mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j)$ et $\frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j}{r_{ij}^3}$.

En utilisant les relations (6.15), (6.35), (B.4) et (B.16), le produit scalaire s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) &= i \left(r_j \frac{\partial}{\partial r_j} - r_i \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + i\sqrt{3} \left(r_i \frac{\partial}{\partial r_j} - r_j \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(0)} \\ &+ i\sqrt{3} \frac{r_i}{r_j} \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(0)} - i\sqrt{3} \frac{r_j}{r_i} \left(\mathbf{C}_j^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(0)} \end{aligned} \quad (6.41)$$

Le produit vectoriel $\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j$ est défini par la relation tensorielle suivante:

$$\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j = i \sqrt{2} r_i r_j \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(1)} \quad (6.42)$$

Connaissant l'expression tensorielle de $\frac{1}{r_{ij}^3}$ (équation 6.37), nous en déduisons:

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j}{r_{ij}^3} = & - i\sqrt{2} \frac{r_i r_j}{r_{>}^2 - r_{<}^2} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{3/2} \\ & \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(1)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.43)$$

L'expression du produit tensoriel ci-dessus est donnée dans l'annexe B par la relation (B.25). En l'insérant dans l'équation (6.43) et en transformant les deux produits tensoriels en une seule contribution angulaire, nous obtenons:

$$\frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j}{r_{ij}^3} = i \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \quad (6.44)$$

L'expression de \mathbf{D}_{ij} s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_{ij} &= \frac{(\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_j)}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(r_j \frac{\partial}{\partial r_j} - r_i \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \\
&\quad - \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(r_i \frac{\partial}{\partial r_j} - r_j \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\quad \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\
&\quad - \sum_k (-1)^k \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\quad \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\
&\quad + \sum_k (-1)^k \frac{r_j}{r_i} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\quad \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(1)} \times \nabla_{\Omega_i}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \quad (6.45)
\end{aligned}$$

Désignons, respectivement, par \mathbf{K}_{ij} , \mathbf{L}_{ij} , \mathbf{M}_{ij} et \mathbf{N}_{ij} les quatre termes de \mathbf{D}_{ij} . Les produits tensoriels des deuxième et troisième termes sont données dans l'annexe B, respectivement, par les relations (B.26) et (B.27).

Après transformations similaires à celles qui ont permis le passage de (6.43) à (6.44), la somme des deux premiers opérateurs conduit à :

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_{ij} + \mathbf{L}_{ij} &= \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\quad \times \left[\left(r_i \frac{r_{<}}{r_{>}} \frac{k+2}{2k+3} + r_i \frac{r_{>}}{r_{<}} \frac{k-1}{2k-1} - r_j \right) \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \right. \\
&\quad \left. + \left(r_j \frac{r_{<}}{r_{>}} \frac{k+2}{2k+3} + r_j \frac{r_{>}}{r_{<}} \frac{k-1}{2k-1} - r_i \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)} \right)^{(1)} \right] \quad (6.46)
\end{aligned}$$

On remarque alors que les deux termes obtenus deviennent identiques lorsqu'on

échange i avec j dans l'un d'eux. Nous pouvons alors écrire la contribution de la somme $\mathbf{K}_{ij} + \mathbf{L}_{ij}$ à toutes les paires d'électrons comme suit:

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} (\mathbf{K}_{ij} + \mathbf{L}_{ij}) &= \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\ &\times \left(r_{<}^2 \frac{k+2}{2k+3} + r_{>}^2 \frac{k-1}{2k-1} - r_j^2 \right) \frac{1}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (6.47)$$

Sachant que $\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} = - \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)} \right)^{(1)}$, on remarque que les deux opérateurs \mathbf{M}_{ij} et \mathbf{N}_{ij} sont identiques par échange des indices i et j dans l'un des deux termes. Nous en déduisons alors que

$$\sum_{i < j} (\mathbf{M}_{ij} + \mathbf{N}_{ij}) = \sum_{i \neq j} \mathbf{M}_{ij}$$

L'expression finale de $\sum_{i < j} \mathbf{D}_{ij}$ est alors:

$$\begin{aligned}
\sum_{i < j} \mathbf{D}_{ij} &= \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \\
&\times \left(r_{<}^2 \frac{k+2}{2k+3} + r_{>}^2 \frac{k-1}{2k-1} - r_j^2 \right) \frac{1}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+1)(k+2)^2 k}{2k+3}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^{k+1}}{r_{>}^{k+2}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
&+ \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+1)(k+2)}{2k+3}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^{k+1}}{r_{>}^{k+2}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k^2(k+2)(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \quad (6.48)
\end{aligned}$$

Forme tensorielle de \mathbf{E}_{ij}

D'après (6.27), on voit bien que les deux termes de \mathbf{E}_{ij} sont symétriques par rapport à l'échange des deux indices i et j ; il suffit alors d'en calculer un seul, le premier par exemple. La contribution totale de \mathbf{E}_{ij} à toutes les paires d'électrons est donnée par la somme $\sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i}{r_{ij}}$.

A partir de la relation tensorielle d'un produit vectoriel* et de la forme tensorielle de $\frac{1}{r_{ij}}$ donnée ci-dessous:

* $\mathbf{A} \wedge \mathbf{B} = \sqrt{2} \left(\mathbf{A}^{(1)} \times \mathbf{B}^{(1)} \right)^{(1)}$

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k (-1)^k \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} (2k+1)^{1/2} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)}, \quad (6.49)$$

on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i}{r_{ij}} &= -\sqrt{2} \sum_k (-1)^k \sqrt{2k+1} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{r_i}{r_j} \\ &\quad \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} \\ &- \sqrt{2} \sum_k (-1)^k \sqrt{2k+1} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} r_i \frac{\partial}{\partial r_j} \\ &\quad \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(1)} \right)^{(1)} \quad (6.50) \end{aligned}$$

Les expressions des produits tensoriels de (6.50) sont données dans l'annexe B, respectivement, par (B.28) et (B.25). Les différentes contributions angulaires et radiales dans l'équation (6.50) sont donc:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i}{r_{ij}} = & - \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(k-1)(2k-1)}{2k+1}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{r_i}{r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k-1)} \right)^{(1)} \\
& + \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(k+1)(2k-1)}{2k+1}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{r_i}{r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& + \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{r_i}{r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& - \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(k+2)(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{r_i}{r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \\
& + \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k(k-1)(2k-1)}{(2k+1)^2}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} r_i \frac{\partial}{\partial r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \mathbf{C}_j^{(k-1)} \right)^{(1)} \\
& - \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(k+1)(k+2)(2k+3)}{(2k+1)^2}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} r_i \frac{\partial}{\partial r_j} \\
& \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \mathbf{C}_j^{(k+1)} \right)^{(1)} \tag{6.51}
\end{aligned}$$

En transformant $k \rightarrow k - 1$ et $k \rightarrow k + 1$, respectivement, dans les deux derniers termes nous obtenons la même contribution angulaire en $\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)}$. Si l'on substitue $k \rightarrow k + 1$ dans les deux premiers termes, l'expression finale de $\sum_{i < j} \mathbf{E}_{ij}$ s'écrit:

$$\begin{aligned}
\sum_{i<j} \mathbf{E}_{ij} &= -\frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{(2k+1)(k+1)k} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
&\times \left(r_{<}^2 \frac{1}{2k+3} - r_{>}^2 \frac{1}{2k-1} \right) \frac{1}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \\
&+ \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+1)k}{2k+3}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^{k+1}}{r_{>}^{k+2}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+1)(k+2)}{2k+3}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^{k+1}}{r_{>}^{k+2}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \\
&+ \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{k(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
&- \frac{\sqrt{3}}{3} \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(k+2)(2k+3)}{2k+1}} \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
&\quad \times \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \quad (6.52)
\end{aligned}$$

Expression finale de l'opérateur bi-électronique

La contribution totale de l'opérateur bi-électronique à l'ensemble des paires d'électrons est donnée par:

$$\sum_{i<j} \mathbf{Q}_{ij} = \mu_B \alpha^2 \sum_{i<j} \left[\mathbf{C}_{ij} + \frac{1}{2} (\mathbf{D}_{ij} - \mathbf{E}_{ij}) \right] \quad (6.53)$$

En remplaçant $\sum_{i<j} \mathbf{C}_{ij}$, $\sum_{i<j} \mathbf{D}_{ij}$ et $\sum_{i<j} \mathbf{E}_{ij}$ par leurs expressions données, respectivement, par les équations (6.40), (6.48) et (6.52) nous arrivons enfin à l'expression de la forme tensorielle de l'opérateur bi-électronique:

$$\begin{aligned}
\sum_{i < j} \mathbf{Q}_{ij} = & -\frac{2}{3} \mu_B \alpha^2 \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \sqrt{2k+1} \varepsilon(r_i - r_j) \\
& \times \left[\left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times (\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)})^{(0)} \right)^{(1)} \right. \\
& + \sqrt{\frac{2k(k+1)}{(2k+3)(2k-1)}} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times (\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)})^{(2)} \right)^{(1)} \\
& + \left(1 - \frac{r_j^2}{r_i^2} \right) \sqrt{\frac{3(2k+5)(k+2)(k+1)}{4(2k+3)}} \\
& \times \left. \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times (\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k+2)})^{(2)} \right)^{(1)} \right] \\
& + \frac{\sqrt{3}}{6} \mu_B \alpha^2 \sum_{i \neq j} \sum_k (-1)^k \frac{r_i}{r_j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sqrt{2k+1} \\
& \times \left[\left(\frac{k+3}{2k+3} r_{<}^2 + \frac{k-2}{2k-1} r_{>}^2 - r_j^2 \right) \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_j} (\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)})^{(1)} \right. \\
& - \frac{r_{<}}{r_{>}} \sqrt{\frac{k(k+3)^2}{2k+3}} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times (\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)})^{(k)} \right)^{(1)} \\
& + 2 \frac{r_{<}}{r_{>}} \sqrt{\frac{k+2}{2k+3}} \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times (\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)})^{(k+1)} \right)^{(1)} \\
& - 2 \sqrt{\frac{k(2k+3)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)})^{(k)} \right)^{(1)} \\
& \left. - \sqrt{\frac{(k-1)^2(k+2)(2k+3)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times (\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)})^{(k+1)} \right)^{(1)} \right]
\end{aligned}$$

6.4 Éléments de matrice de l'opérateur M1

Le calcul des éléments de matrice d'opérateurs mono-électroniques dépendant et indépendant du spin, dans la base LS , est détaillé dans l'article de Robb [134] basé sur le travail de Fano [43] exploitant les techniques de Racah. Nous trouvons également dans l'article de Glass [135], les expressions des éléments de matrice dans la base LSJ des opérateurs bi-électroniques. A titre d'illustration nous établirons dans ce paragraphe l'expression de l'élément de matrice d'un opérateur mono-électronique comme celui rencontré dans l'opérateur M1, dans la base LSJ .

L'opérateur mono-électronique de M1 contient des termes qui sont de la forme $f(r_i) \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{T}_i^{(k_1)} \right)^{(k)}$. Dans la base LSJ , les éléments de matrice que nous cherchons à évaluer sont donc:

$$I = \langle \gamma LSJM_J | \sum_i^N f(r_i) \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{T}_i^{(k_1)} \right)^{(k)} | \gamma' L'S'J'M_J' \rangle \quad (6.55)$$

La fonction d'onde antisymétrique $\Psi(\gamma LSJ)$ associée à l'état $|\gamma LSJ\rangle$ est donnée par [43]:

$$\Psi(\gamma LSJM_J) = \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{N}(N_\lambda)}} \sum_q (-1)^{p_q} \psi_u(q, \gamma LSJM_J) \quad (6.56)$$

La somme se fait sur l'ensemble des distributions électroniques, chacune de parité p_q , obtenues par permutations d'une paire d'électrons, où q représente les variables de spin et d'espace de l'ensemble des électrons. Le nombre de permutations possibles est $\mathfrak{N}(N_\lambda) = \frac{N!}{\prod_\lambda N_\lambda!}$, où N_λ désigne le nombre d'électrons dans la sous couche λ et $\sum_\lambda N_\lambda = N$.

$\psi_u(q, \gamma LSJ)$ est une fonction qui résulte du couplage des moments angulaires d'orbite et de spin associés à chacune des sous-couches $n_i l_i^{N_i}$:

$$\psi_u(q, \gamma LSJM_J) = \left[(q_1 | n_1 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \rangle \times (q_2 | n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \rangle \times \dots) \right]_{M_L M_S M_J}^{\gamma LSJ} \quad (6.57)$$

L'indice "u" nous rappelle que la fonction ainsi construite n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation d'électrons appartenant à des sous-couches différentes. Par contre, l'antisymétrie est garantie au sein des fonctions de sous-couches $(q_i | n_i l_i^{N_i} \gamma_i L_i S_i \rangle$ construites sur le schéma de parenté fractionnelle introduit par Racah:

$$\psi_u(q, \gamma LSJM_J) = \left[(\bar{q}_1 | n_1 l_1^{\bar{N}_1} \bar{\gamma}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1 \rangle \times \dots \times (q_i | n_i l_i^{N_i} \gamma_i L_i S_i \rangle \times \dots) \right]_{M_L M_S M_J}^{\gamma LSJ} \quad (6.58)$$

Comme prescrit par l'équation (6.56), la fonction polyélectronique désirée peut être construite comme la combinaison linéaire des fonctions ψ_u (6.57) limitée aux partitions invoquant l'échange d'électrons de sous-couches différentes.

Un opérateur mono-électronique agit de la même manière sur chacun des N électrons. Nous pouvons donc remplacer la somme dans (6.55) par le facteur N . Nous supposons que le $N^{\text{ième}}$ électron est l'électron actif et qu'il se trouve dans l'orbitale ρ pour la fonction d'onde Ψ et dans l'orbitale σ' pour la fonction d'onde Ψ' . Nous pouvons alors réécrire l'équation (6.57) comme suit:

$$\psi_u(q, \gamma LSJM_J) = \left[(\bar{q}_1 | n_1 l_1^{\bar{N}_1} \bar{\gamma}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1 \rangle \times \dots \times (q_\rho | n_\rho l_\rho^{N_\rho} \gamma_\rho L_\rho S_\rho \rangle \times \dots \right]_{M_L M_S M_J}^{\gamma LSJ} \quad (6.59)$$

où la barre symbolise les électrons spectateurs (électrons non-actifs) et où la fonction d'onde associée à la sous-couche ρ est écrite selon le schéma de parenté fractionnelle de Racah:

$$(q_\rho | n_\rho l_\rho^{N_\rho} \gamma_\rho L_\rho S_\rho \rangle = \sum_{\bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho} (l_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho | l_\rho^{N_\rho} \gamma_\rho L_\rho S_\rho \rangle \left[(\bar{q}_\rho | l_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho \rangle \times (N | n_\rho l_\rho \rangle \right]^{L_\rho S_\rho} \quad (6.60)$$

En écrivant que chaque fonction intervenant dans le produit de (6.59) est un produit d'une fonction de spin et d'espace:

$$(\bar{q}_\lambda | n_\lambda l_\lambda^{\bar{N}_\lambda} \bar{\gamma}_\lambda \bar{L}_\lambda \bar{S}_\lambda \rangle = L_\lambda S_\lambda \quad \text{et} \quad (N | n_\rho l_\rho \rangle = l_{\rho,N} s_{\rho,N} \quad , \quad (6.61)$$

nous pouvons réécrire (6.59) comme suit:

$$\psi_u(q, \gamma LSJM_J) = \sum_{\bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho} (l_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho | l_\rho^{N_\rho} \gamma_\rho L_\rho S_\rho \rangle \psi_{u\rho}(q, \gamma LSJM_J) \quad (6.62)$$

avec

$$\psi_{u\rho}(q, \gamma LSJM_J) = |\bar{L}_1, \dots, (\bar{L}_\rho, l_{\rho,N}) L_\rho, \dots, \gamma L; \bar{S}_1, \dots, (\bar{S}_\rho, s_{\rho,N}) S_\rho, \dots, \gamma S : JM_J \rangle \quad (6.63)$$

Tenant compte de tout ce qui précède, l'élément de matrice I devient alors:

$$I = N [\mathfrak{N}(N_\lambda) \mathfrak{N}(N'_\lambda)]^{-1/2} \sum_{\substack{q \bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho \\ q' \bar{\gamma}_{\sigma'} \bar{L}_{\sigma'} \bar{S}_{\sigma'}}} (-1)^{p_q + p_{q'}} (l_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho | l_\rho^{N_\rho} \gamma_\rho L_\rho S_\rho \rangle \times (l_{\sigma'}^{\bar{N}_{\sigma'}} \bar{\gamma}_{\sigma'} \bar{L}_{\sigma'} \bar{S}_{\sigma'} | l_{\sigma'}^{N_{\sigma'}} \gamma_{\sigma'} L_{\sigma'} S_{\sigma'} \rangle \times \langle \psi_{u\rho}(q, \gamma LSJM_J) | f(r_N) \left(\mathbf{s}_N^{(1)} \times \mathbf{T}_N^{(k_1)} \right)^{(k)} | \psi'_{u\sigma'}(q', \gamma' L' S' J' M'_J) \rangle \quad (6.64)$$

Appliquons le théorème de Wigner-Eckart à l'élément de matrice angulaire de (6.64):

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{u\rho}(q, \gamma L S J M_J) | \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{T}_i^{(k_1)} \right)^{(k)} | \psi'_{u\sigma'}(q', \gamma' L' S' J' M'_J) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \\
&\times C(J' K J; M'_J m_k M_J) \\
&\times \langle \bar{L}_1, \dots, (\bar{L}_\rho, l_{\rho, N}) L_\rho, \dots, \gamma L; \bar{S}_1, \dots, (\bar{S}_\rho, s_{\rho, N}) S_\rho, \dots, \gamma S : J \rangle \\
&\quad \left\| \left(\mathbf{s}_i^{(1)} \times \mathbf{T}_i^{(k_1)} \right)^{(k)} \right\| \\
&\langle \bar{L}'_1, \dots, (\bar{L}'_{\sigma'}, l_{\sigma', N}) L'_{\sigma'}, \dots, \gamma' L'; \bar{S}'_1, \dots, (\bar{S}'_{\sigma'}, s_{\sigma', N}) S'_{\sigma'}, \dots, \gamma' S' : J' \rangle \quad (6.65)
\end{aligned}$$

où $C(J' K J; M'_J m_k M_J)$ est un coefficient de Clebsh-Gordon.

En utilisant la formule de Fano et al [136], l'élément de matrice réduit I_r ci-dessus peut s'écrire comme suit:

$$\begin{aligned}
I_r &= \left[\frac{2J+1}{(2L+1)(2S+1)} \right]^{1/2} \langle (L' k_1) L, (S' 1) S; J | (L' S') J', (1 k_1) k; J \rangle \\
&\times \langle \bar{S}_1, \dots, (\bar{S}_\rho, s_{\rho, N}) S_\rho, \dots, \gamma S | \mathbf{s}_N^{(1)} | \bar{S}'_1, \dots, (\bar{S}'_{\sigma'}, s_{\sigma', N}) S'_{\sigma'}, \dots, \gamma' S' \rangle \\
&\times \langle \bar{L}_1, \dots, (\bar{L}_\rho, l_{\rho, N}) L_\rho, \dots, \gamma L | \mathbf{T}_N^{(k_1)} | \bar{L}'_1, \dots, (\bar{L}'_{\sigma'}, l_{\sigma', N}) L'_{\sigma'}, \dots, \gamma' L' \rangle \quad (6.66)
\end{aligned}$$

Le coefficient de recouplage de (6.66) est relié à un coefficient 9- j par la formule suivante [41]:

$$\begin{aligned}
\langle (S' 1) S, (L' k_1) L; J | (S' L') J', (1 k_1) k; J \rangle &= \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2J'+1)(2k+1)} \\
&\times \begin{Bmatrix} L' & k_1 & L \\ S' & 1 & S \\ J' & k & J \end{Bmatrix}
\end{aligned}$$

Dans (6.66) nous avons deux éléments de matrice réduits, l'un dépendant uniquement du spin (I_{rs}), l'autre totalement indépendant du spin (I_{rl}). Par un changement de couplage approprié nous pouvons les transformer comme suit:

$$\begin{aligned}
I_{rs} &= \sqrt{\frac{2J+1}{2}} \langle \bar{S}_1, \dots, (\bar{S}_\rho (s_{\sigma'} 1) s_\rho) S_\rho, \dots, \gamma S | \bar{S}'_1, \dots, (\bar{S}'_{\sigma'}, s_{\sigma', N}) S'_{\sigma'}, \dots, \gamma' S' \rangle \\
&\quad \times \langle \frac{1}{2} | \mathbf{s} | \frac{1}{2} \rangle
\end{aligned}$$

$$I_{rl} = \sqrt{\frac{2L+1}{2l_\rho+1}} \langle \bar{L}_1, \dots, (\bar{L}_\rho(l_{\sigma', N} k_1) l_\rho) L_\rho, \dots, \gamma L | \bar{L}'_1, \dots, (\bar{L}'_{\sigma'}, l_{\sigma', N}) L'_{\sigma'}, \dots, \gamma' L' \rangle \\ \times \langle l_\rho | \mathbf{T}^{(k_1)} | l_{\sigma'} \rangle$$

Tenant compte des relations précédentes, nous aboutissons à l'expression finale de I :

$$I = N[\mathfrak{N}(N_\lambda)\mathfrak{N}(N'_\lambda)]^{-1/2} \sum_{\substack{q\bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho \\ q'\bar{\gamma}'_\sigma \bar{L}_\sigma \bar{S}_\sigma}} (-1)^{p_q+p_{q'}} cfp(\rho) cfp(\sigma) CR(L) CR(S) \\ \times C(J'KJ; M'_J m_k M_J) \sqrt{\frac{3(2S+1)(2L+1)(2J'+1)(2k+1)}{4(2l_\rho+1)}} \\ \times \begin{Bmatrix} L' & k_1 & L \\ S' & 1 & S \\ J' & k & J \end{Bmatrix} \langle l_\rho | \mathbf{T}^{(k_1)} | l_\sigma \rangle \langle P_{n_\rho l_\rho} | f(r) | P_{n_\sigma l_\sigma} \rangle \quad (6.67)$$

où nous avons contraint $\sigma' = \sigma$ à cause de l'orthonormalisation des fonctions des électrons spectateurs. Les "cfp" symbolisent les coefficients de parenté fractionnelle ($\{ \}$) apparaissant dans (6.60) alors que les "CR" sont les coefficients de recouplage ($\langle \langle \rangle \rangle$) apparaissant dans les expressions de I_{rs} et I_{rl} .

On peut maintenant envisager deux cas, en prévision de la programmation de (6.67), $\rho \neq \sigma$ et $\rho = \sigma$.

1^{er} cas: $\rho \neq \sigma$

En utilisant la relation suivante établie dans [136]:

$$N[\mathfrak{N}(N_\lambda)\mathfrak{N}(N'_\lambda)]^{-1/2} \sum_{qq'} (-1)^{p_q+p_{q'}} = [N_\rho N_\sigma]^{1/2} (-1)^{\Delta P} \quad (6.68)$$

avec

$$\Delta P = \sum_{\lambda=\sigma <}^{\sigma >} \bar{N}_\lambda \quad \text{et} \quad \sigma_{\geq} = \frac{\max}{\min} (\rho, \sigma) \quad (6.69)$$

nous avons alors,

$$\begin{aligned}
I &= \sum_{\substack{\bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho \\ \bar{\gamma}_\sigma \bar{L}_\sigma \bar{S}_\sigma}} [N_\rho N_\sigma]^{1/2} (-1)^{\Delta P} cfp(\rho) cfp(\sigma) CR(L) CR(S) C(J'KJ; M'_J m_k M_J) \\
&\times \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{(2S+1)(2L+1)(2J'+1)(2k+1)}{2l_\rho+1}} \left\{ \begin{matrix} L' & k_1 & L \\ S' & 1 & S \\ J' & k & J \end{matrix} \right\} \langle l_\rho \| \mathbf{T}^{(k_1)} \| l_\sigma \rangle
\end{aligned} \tag{6.70}$$

2^{ème} cas: $\rho = \sigma$

Dans ce cas l'équation (6.68) devient:

$$N[\mathfrak{N}(N_\lambda)\mathfrak{N}(N'_\lambda)]^{-1/2} \sum_{qq'} (-1)^{p_q+p_{q'}} = \sum_{\rho} N_\rho \tag{6.71}$$

et (6.67) s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
I &= \sum_{\bar{\gamma}_\rho \bar{L}_\rho \bar{S}_\rho} N_\rho (-1)^{\Delta P} cfp^2(\rho) CR(L) CR(S) C(J'KJ; M'_J m_k M_J) \\
&\times \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{(2S+1)(2L+1)(2J'+1)(2k+1)}{2l_\rho+1}} \left\{ \begin{matrix} L' & k_1 & L \\ S' & 1 & S \\ J' & k & J \end{matrix} \right\} \langle l_\rho \| \mathbf{T}^{(k_1)} \| l_\sigma \rangle
\end{aligned} \tag{6.72}$$

Conclusion

Ce travail de thèse a permis d'aborder, pour la première fois, le calcul *ab-initio* du déplacement isotopique de l'électroaffinité du béryllium, d'étudier en détails les structures hyperfines de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ des isotopes $^9\text{Be}^-$ et $^7\text{Be}^-$ et de dériver la forme tensorielle de l'opérateur de transition dipolaire magnétique relativiste M1.

En ce qui concerne le déplacement isotopique de l'électroaffinité, nous avons réalisé des calculs MCHF et CI de grande envergure. En effet, l'espace des configurations généré par la méthode de l'espace actif, dans un modèle de corrélation complet, a atteint dans le cas de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ 263450 fonctions d'état de configuration. La valeur théorique de l'électroaffinité obtenue est en très bon accord avec la valeur expérimentale la plus récente. Le caractère anormal du déplacement isotopique, correspondant à une électroaffinité plus petite pour l'isotope lourd, a été déjà observé dans l'oxygène. Il s'explique par une contribution du déplacement de masse spécifique de l'électroaffinité opposée à celle du déplacement normal de masse et plus grande en valeur absolue. L'absence de données expérimentales relatives à cette propriété du béryllium ne nous permet pas de faire des comparaisons, mais notre modèle de corrélation a été testé avec succès en calculant l'électroaffinité du béryllium et le déplacement isotopique de la transition $1s^2 2s 2p \ ^3P^o - 1s^2 2s^2 \ ^1S$ dans l'atome neutre. En prolongation du présent travail, il serait intéressant de poursuivre l'étude théorique du déplacement isotopique sur l'électroaffinité pour d'autres systèmes atomiques légers, avant de revisiter le cas plus difficile du chlore, pour lequel les résultats théoriques n'arrivent pas à reproduire la valeur expérimentale.

Nous avons étudié les structures hyperfines de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ en suivant l'évolution de la convergence des paramètres hyperfins calculés à l'aide des fonctions d'onde MCHF et CI, en fonction de l'espace actif. Nous montrons alors que l'interaction de contact est la contribution la plus importante. En combinant notre paramètre b_q avec la constante hyperfine quadrupolaire B , mesurée expérimentalement par Blachman et Lurio [99], nous avons déduit la valeur du moment quadrupolaire nucléaire de

l'isotope ^9Be , qui est en très bon accord avec celle obtenue par Sundholm et Olsen [137].

Nous avons ensuite calculé les structures hyperfines des différents niveaux de structure fine où l'effet du couplage des non-diagonaux en J a été étudié. Sa contribution a d'ailleurs été évaluée à moins de 1% pour toutes les structures hyperfines. Nos résultats montrent que l'interaction dipolaire magnétique est largement majoritaire, comparée à l'interaction quadrupolaire électrique. Cependant, l'ordre de grandeur de cette dernière est encore suffisamment grand (quelques 100 kHz), pour que l'on puisse la mesurer dans une expérience de spectroscopie à très haute résolution. A la lumière des résultats obtenus sur la contribution de l'interaction quadrupolaire électrique dans les structures hyperfines et mettant à profit la différence des durées de vie des niveaux de structures fines, nous proposons une expérience de spectroscopie atomique sur l'ion $^7\text{Be}^-$ qui conduirait à la mesure de son moment quadrupolaire nucléaire.

Nous avons évalué également les écarts de structure fine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$, en introduisant les effets relativistes par l'intermédiaire des corrections de Breit-Pauli. Nous avons obtenu un désaccord surprenant par rapport à la valeur expérimentale, supérieur à 19% pour l'écart (5/2)-(3/2) et de 4% pour l'écart (3/2)-(1/2). Pourtant une analyse détaillée des différentes corrections relativistes liées à l'opérateur de structure fine, nous donne un désaccord inférieur à 1% pour les interactions spin-orbite et spin-spin et inférieur à 4% pour l'interaction spin-autre-orbite, par rapport aux résultats de Hsu et Chung [83], dont les résultats sont en bon accord avec l'expérience. Cette apparente contradiction s'explique par les effets de compensation partielle dans l'addition des contributions de structures fines dont la balance délicate est difficile à obtenir du point de vue théorique. Les effets d'interférence entre les corrections relativistes et les effets de corrélation jouent sans aucun doute un rôle important dans ces cas difficiles. De ce point de vue, l'approche FCPC de Hsu et Chung privilégie la corrélation de coeur par rapport à notre modèle de corrélation.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons présenté les calculs aboutissant aux expressions finales des opérateurs mono- et bi-électroniques de l'opérateur M1. Nous avons utilisé pour cela l'algèbre de Racah basée sur le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles. La dérivation de ces expressions tensorielles constitue l'étape indispensable au développement des codes informatiques de calculs de probabilités de transitions dipolaires magnétiques dans les approches MCHF et CI.

Annexe A

Éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin

On se propose dans cette annexe de développer les éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin et d'établir les relations entre les paramètres hyperfins définis dans le paragraphe 3.3 et les paramètres calculés par Beck et Nicolaidès [79], dans leur étude de la structure hyperfine de l'état $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$ de l'ion Be^- . Ces relations nous permettront de comparer les résultats des deux travaux théoriques. Nous les établissons dans le cadre du couplage LS qui décrit bien le cas des atomes légers où les effets relativistes peuvent être négligés.

A.1 Hamiltonien hyperfin magnétique

L'opérateur tensoriel $\mathbf{T}^{(1)}$ associé au champ magnétique créé par les électrons au niveau du noyau est la somme de trois termes (voir équation 3.14):

$$\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_l^{(1)} + \mathbf{T}_{sd}^{(1)} + \mathbf{T}_c^{(1)} \quad , \quad (\text{A.1})$$

qui sont respectivement le terme orbitalaire, le terme spin-dipolaire et le terme de contact.

Soit $E_{M_1}^{orb}$ l'énergie associée au terme orbitalaire. Les équations (3.25) et (3.27) nous donnent son expression en fonction de l'élément de matrice réduit de $\mathbf{T}_l^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
E_{M_1}^{orb}(JIF, J'IF) &= \langle \gamma(LS)JIF | \mathbf{T}_l^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma(LS)J'IF \rangle \\
&= \frac{\alpha^2}{2} \frac{m_e}{M_p} (-1)^{F+I+J'} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \\
&\quad \times \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{array} \right\} \langle \gamma(LS)J | \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma(LS)J' \rangle \quad (\text{A.2})
\end{aligned}$$

L'élément de matrice réduit dépendant de la partie électronique peut être réécrit à l'aide des fonctions non couplées $|\gamma LS\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle \gamma(LS)J | \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma(LS)J' \rangle &= (-1)^{L+S+J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\
&\quad \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ 1 & J' & L \end{array} \right\} \langle \gamma LS | \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma LS \rangle \quad (\text{A.3})
\end{aligned}$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart au paramètre hyperfin a_l défini par l'équation (3.32), on obtient la relation suivante.

$$a_l = \sqrt{\frac{L}{(L+1)(2L+1)}} \langle \gamma LS | \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma LS \rangle \quad (\text{A.4})$$

L'énergie associée au terme orbitaire s'écrit alors, en fonction de a_l , comme suit:

$$\begin{aligned}
E_{M_1}^{orb}(JIF, J'IF) &= G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_l (-1)^{F+I-L-S-1} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{(L+1)(2L+1)}{L}} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ 1 & J' & L \end{array} \right\} \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

où $G_\mu = 95.41067$ nous permet d'exprimer l'énergie en MHz , alors que μ_I et a_l sont respectivement exprimés en magnéton nucléaire et en unités atomiques.

De l'équation ci-dessus et des équations (3.30), nous déduisons les expressions des constantes hyperfines A_J^{orb} et $A_{J,J-1}^{orb}$:

$$A_J^{orb} = \frac{1}{2} G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_l \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{LJ(J+1)} \quad (\text{A.6})$$

$$A_{J,J-1}^{orb} = \frac{1}{2} G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_l \frac{\sqrt{(S+L+J+1)(L+J-S)(S+J-L)(S+L-J+1)}}{LJ\sqrt{(2J-1)(2J+1)}}$$

De même, nous pouvons exprimer l'énergie associée au terme spin-dipolaire en fonction de l'élément de matrice réduit de $\mathbf{T}_{sd}^{(1)}$:

$$E_{M_1}^{sd}(JIF, J'IF) = G_\mu \frac{\mu_I}{I} (-1)^{F+I+J'} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \\ \times \langle \gamma(LS)J \| \sum_{i=1}^N -g_s \frac{\sqrt{10}}{2} r_i^{-3} (\mathbf{C}^{(2)} \times \mathbf{s}^{(1)})^{(1)} \| \gamma(LS)J' \rangle \quad (\text{A.7})$$

L'élément de matrice réduit s'exprime à l'aide des fonctions non couplées $|\gamma LS\rangle$ par la relation:

$$\langle \gamma(LS)J \| \sum_{i=1}^N r_i^{-3} (\mathbf{C}^{(2)} \times \mathbf{s}^{(1)})^{(1)} \| \gamma(LS)J' \rangle = \\ \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J' \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_i^{(2)} s_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle \quad (\text{A.8})$$

Comme pour a_l , nous pouvons également appliquer le théorème de Wigner-Eckart au paramètre hyperfin a_{sd} défini par l'équation (3.32). Nous obtenons:

$$a_{sd} = \sqrt{\frac{L(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)}} \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \\ \times \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_i^{(2)} s_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle \quad (\text{A.9})$$

L'expression générale de l'énergie spin-dipolaire en fonction du paramètre a_{sd} est alors:

$$E_{M_1}^{sd}(JIF, J'IF) = -\frac{\sqrt{10}}{4} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_{sd} (-1)^{J'+F+I} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J' \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\ \times \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \sqrt{\frac{(S+1)(2S+1)}{S}} \\ \times \sqrt{\frac{(2L+1)(L+1)(2L+3)}{L(2L-1)}} \quad (\text{A.10})$$

Grâce à l'équation ci-dessus et les équations (3.30), nous obtenons les expressions des constantes hyperfines A_J^{sd} et $A_{J,J-1}^{sd}$:

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

$$A_{J,J-1}^{sd} = -\frac{\sqrt{30}}{4} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_{sd} \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J-1 \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{\frac{(2L+1)(L+1)(2L+3)(2S+1)(S+1)}{LSJ(2L-1)}} \quad (\text{A.11})$$

où

$$\begin{aligned} 2 \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle &= J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \\ 2 \langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle &= J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \\ 2 \langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle &= J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \end{aligned}$$

La dernière correction de l'interaction dipolaire magnétique est l'énergie hyperfine de contact. En procédant de la même manière que dans les deux cas précédents et en introduisant le paramètre hyperfin de contact défini par l'équation (3.32) et qui s'écrit grâce au théorème de Wigner-Eckart:

$$a_c = \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N 2\mathbf{s}_i^{(1)} \delta(r_i) r_i^{-2} \| \gamma LS \rangle, \quad (\text{A.12})$$

on aboutit à l'expression générale suivante de cette énergie:

$$E_{M_1}^c(JIF, J'IF) = -\frac{1}{6} G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_c (-1)^{F+I+J+L+S+J'} \sqrt{\frac{(S+1)(2S+1)}{S}} \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ 1 & J' & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \quad (\text{A.13})$$

On peut ainsi en déduire les constantes hyperfines de contact diagonale et non-diagonale:

$$A_J^c = \frac{1}{12} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_c \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{SJ(J+1)} \quad (\text{A.14})$$

$$A_{J,J-1}^c = -\frac{1}{12} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_c \times \frac{\sqrt{(L+S+J+1)(L+J-S)(J+S-L)(L+S-J+1)}}{JS\sqrt{(2J-1)(2J+1)}} \quad (\text{A.15})$$

A.2 Hamiltonien hyperfin quadrupolaire électrique

Les équations (3.26), (3.28), associées à l'introduction de l'expression ci-dessous du paramètre b_q (voir équation 3.32) :

$$b_q = \sqrt{\frac{L(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N 2\mathbf{C}_i^{(2)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle \quad (\text{A.16})$$

conduisent à l'expression de l'énergie de l'interaction hyperfine quadrupolaire :

$$\begin{aligned} E_{E_2}(JIF, J'IF) = & -\frac{1}{4} G_q Q b_q (-1)^{L+S+F+I+2J'} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ 2 & J' & L \end{Bmatrix} \\ & \times \sqrt{\frac{(I+1)(2I+1)(2I+3)}{I(2I-1)}} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ & \times \sqrt{\frac{(L+1)(2L+1)(2L+3)}{L(2L-1)}} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

où $G_q = 234.96475$ est un facteur qui convertit l'énergie en MHz si le moment quadrupolaire Q est exprimé en *barns* ($1\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$) et le paramètre hyperfin b_q en unités atomiques. Nous déduisons alors les expressions des constantes hyperfines quadrupolaires diagonales et non-diagonales :

$$\begin{aligned} B_J = & -G_q Q b_q \frac{6\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle^2 - 3\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle - 2L(L+1)J(J+1)}{L(2L-1)(J+1)(2J+3)} \\ B_{J,J-1} = & \frac{1}{8} G_q Q b_q \sqrt{\frac{3(S+L+J+1)(S+L-J+1)(S+J-L)(S+L-J)}{(2J-1)(2J+1)}} \\ & \times \frac{J+1 - 2\langle \vec{L} \cdot \vec{J} \rangle}{(J+1)L(2L-1)} \\ B_{J,J-2} = & -\frac{1}{32} G_q Q b_q \frac{1}{L(2L-1)\sqrt{(2J-3)(2J+1)}} \\ & \times \sqrt{6(S+L-J+1)(S+L-J+2)(S-L+J-1)(S-L+J)} \\ & \times \sqrt{(L-S+J-1)(S+L+J+1)(L+J+S)(L+J-S)} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

A.3 Relation entre les paramètres hyperfins et les paramètres α_x

Dans leur article [79], Beck et Nicolaidès écrivent les corrections en énergie des trois opérateurs de l'hamiltonien hyperfin magnétique sous la forme suivante:

$$\langle \gamma SLIJFM_F | X | \gamma SLIJFM_F \rangle = \frac{1}{4} G_\mu \frac{\mu_I}{I} \lambda_x \alpha_x K \quad (\text{A.19})$$

alors que l'élément de matrice de l'interaction quadrupolaire électrique est donné par:

$$G_q \frac{3Q}{2I(2I-1)} \lambda_q \alpha_q K_q$$

En identifiant les équations ci dessus aux équations (A.5), (A.10), (A.13) et (A.16) et en remarquant que:

$$E(LSJIF, LSJ'IF) = E(SLIJF, SLIJ'F) ,$$

on établit les relations suivantes entre les paramètres a_x et α_x :

$$\begin{aligned} a_l &= \alpha_l \sqrt{\frac{L}{(L+1)(2L+1)}} \\ a_{sd} &= -\frac{2}{\sqrt{10}} \alpha_{sd} \sqrt{\frac{LS(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)(S+1)(2S+1)}} \\ a_c &= 3\alpha_c \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \\ b_q &= \alpha_q \sqrt{\frac{L(2L+1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)}} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

En appliquant les équations A.20 à l'état $\text{Be}^-(1s^2 2s 2p^2 \ ^4P)$ ($L = 1$ et $S = 3/2$), nous obtenons:

$$\begin{aligned} a_l &= \frac{1}{\sqrt{6}} \alpha_l = 0.40825 \alpha_l \quad , \quad a_{sd} = -\frac{1}{10\sqrt{5}} \alpha_{sd} = -0.04472 \alpha_{sd} \\ a_c &= \sqrt{\frac{27}{20}} \alpha_c = 1.161895 \alpha_c \quad , \quad b_q = \sqrt{\frac{1}{30}} \alpha_q = 0.18257 \alpha_q \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Annexe B

Quelques produits tensoriels

Dans la dérivation de la forme tensorielle de l'opérateur relativiste dipolaire magnétique, nous avons établi les expressions de certains produits tensoriels dépendant notamment de l'opérateur $\nabla_{\Omega}^{(1)}$ qui représente la partie angulaire de l'opérateur différentiel ∇ et qui est défini par:

$$\nabla_{\Omega}^{(1)} = -i\mathbf{n} \wedge \mathbf{l} = -\sqrt{2} \left(\mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(1)} . \quad (\text{B.1})$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire dans la direction de \mathbf{r} alors que \mathbf{l} est le moment cinétique orbital.

Nous nous proposons de résumer dans cette annexe certaines étapes du calcul présenté au chapitre 6.

- Expressions de $\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^k$, $\left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^k$ et $\mathfrak{R}_k^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)})$:

$$\begin{aligned} \bullet \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k)} &= -\sqrt{2} \left(\left(\mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k)} \\ &= \sqrt{2} \sum_h \sqrt{3(2h+1)} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ k & k & h \end{Bmatrix} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \left(\mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^h \right)^{(k)} \\ &\quad + \left(\mathfrak{R}_1^{11}(\mathbf{C}^{(1)}, \mathbf{l}^{(1)}) \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k)} \quad (\text{B.2}) \end{aligned}$$

La deuxième égalité est obtenue en appliquant les formules de recouplage relatives aux produits tensoriels de plusieurs opérateurs tensoriels irréductibles [65].

$\mathfrak{R}_{L'}^{L1}(\mathbf{C}^{(L)}, \mathbf{l}^{(1)})$ est le commutateur généralisé* d'ordre L' du produit tensoriel des deux opérateurs $\mathbf{C}^{(L)}$ et $\mathbf{l}^{(1)}$. Il s'exprime par la relation suivante [65]:

$$\begin{aligned}\mathfrak{R}_{L'}^{L1}(\mathbf{C}^{(L)}, \mathbf{l}^{(1)}) &= \left(\mathbf{C}^{(L)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(L')} - (-1)^{L+1-L'} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(L)}\right)^{(L')} \\ &= -(-1)^{L+L'} \sqrt{L(L+1)} \mathbf{C}^{(L)} \delta_{LL'}\end{aligned}\quad (\text{B.3})$$

A partir de la relation qui lie le produit tensoriel de rang k entre deux opérateurs $\mathbf{C}^{(k_1)}$ et $\mathbf{C}^{(k_2)}$, soit [28]:

$$\left(\mathbf{C}^{(k_1)} \times \mathbf{C}^{(k_2)}\right)^k = (-1)^{(k)} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{C}^{(k)}, \quad (\text{B.4})$$

on peut voir que le deuxième terme de (B.2) est nul, alors que la somme sur h est limitée à deux valeurs: $|k-1|$ et $k+1$. En explicitant les différents coefficients de recouplage, on aboutit à l'expression suivante:

$$\begin{aligned}\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)}\right)^{(k)} &= \sqrt{\frac{(2k-1)(k+1)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k-1)}\right)^{(k)} \\ &+ \sqrt{\frac{k(2k+3)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k+1)}\right)^{(k)}\end{aligned}\quad (\text{B.5})$$

En utilisant l'équation (B.3), on peut voir que:

$$\left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k-1)}\right)^{(k)} = \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)}$$

et

$$\left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k+1)}\right)^{(k)} = \left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)}$$

Comme d'autre part les produits tensoriels ci-dessus sont reliés entre eux par l'intermédiaire de la relation suivante [28]:

* De manière générale le commutateur d'ordre k entre deux tenseurs $\mathbf{A}^{(k_1)}$ et $\mathbf{B}^{(k_2)}$ est défini par:

$$\mathfrak{R}_k^{k_1 k_2}(\mathbf{A}^{(k_1)}, \mathbf{B}^{(k_2)}) = \left(\mathbf{A}^{(k_1)} \times \mathbf{B}^{(k_2)}\right)^{(k)} - (-1)^{k_1+k_2-k} \left(\mathbf{B}^{(k_2)} \times \mathbf{A}^{(k_1)}\right)^{(k)}$$

$$\left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)} = \sqrt{\frac{k(2k-1)}{(k+1)(2k+3)}} \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)}, \quad (\text{B.6})$$

nous obtenons alors la forme finale de (B.2) en fonction de $\mathbf{C}^{(k+1)}$:

$$\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)}\right)^{(k)} = \sqrt{\frac{(2k+3)}{k}} \left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)} \quad (\text{B.7})$$

ou en fonction de $\mathbf{C}^{(k-1)}$

$$\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)}\right)^{(k)} = \sqrt{\frac{(2k-1)}{k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k)} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \bullet \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)}\right)^{(k)} &= -\sqrt{2} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \left(\mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(1)}\right)^{(k)} \\ &= +\sqrt{2} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(1)}\right)^{(1)}\right)^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

La deuxième égalité est obtenue grâce au commutateur généralisé (B.3) et à l'équation (B.4) .

On modifie ensuite le schéma de couplage du double produit tensoriel de l'égalité ci-dessus. On obtient:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(1)}\right)^{(1)}\right)^{(k)} &= \sum_{hg} (-1)^{(k+1-h)} \sqrt{3(2g+1)(2h+1)^2} \\ &\times \begin{Bmatrix} k & 1 & h \\ k & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & 1 & h \\ 1 & k & 1 \end{Bmatrix} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \mathbf{C}^{(1)}\right)^{(g)}\right)^{(k)} \\ &+ \sum_c \sqrt{3(2h+1)} \begin{Bmatrix} k & 1 & c \\ 1 & k & 1 \end{Bmatrix} \left(\mathfrak{R}_c^{k1}(\mathbf{C}^{(k)}, \mathbf{l}^{(1)}) \times \mathbf{C}^{(1)}\right)^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Le commutateur \mathfrak{R}_c^{k1} , d'après (B.3), est proportionnel à \mathbf{C}^k . A cause de l'équation (B.4), il vient alors que le produit tensoriel $\left(\mathfrak{R}_c^{k1}(\mathbf{C}^{(k)}, \mathbf{l}^{(1)}) \times \mathbf{C}^{(1)}\right)^{(k)}$ est nul.

En tenant compte de (B.3), l'expression (B.10) se simplifie et devient:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(1)} \right)^{(1)} \right)^{(k)} &= \sum_{hg} (-1)^{(k+1-h+g)} \sqrt{3}(2g+1)(2h+1) \\ &\times \begin{Bmatrix} k & 1 & h \\ k & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & 1 & h \\ 1 & k & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left(\mathbf{l}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(g)} \right)^k \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Les règles triangulaires associées aux coefficients de recouplage imposent les valeurs $(|k-1|, k \text{ et } k+1)$ à h et $(|k-1| \text{ et } k+1)$ à g . En explicitant ces coefficients et en utilisant la relation (B.6), on obtient finalement:

$$\left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(k)} = -\sqrt{\frac{(2k+3)}{k}} \left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(k)} \quad (\text{B.12})$$

ou encore

$$\left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(k)} = -\sqrt{\frac{(2k-1)}{k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(k)} \quad (\text{B.13})$$

• Des relations (B.12) et (B.13) ou (B.7) et (B.8), on trouve que le commutateur qui lie les opérateurs tensoriels irréductibles $\nabla_{\Omega}^{(1)}$ et $\mathbf{C}^{(k)}$ est nul. En effet:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_k^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)}) &= \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k)} - (-1)^{1+k-k} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(k)} \\ &= \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k)} + \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(k)} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

En procédant de la même manière nous avons établi les expressions des mêmes produits tensoriels mais de rang $(k+1)$ et $(k-1)$.

•• Expressions de $\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{k+1}$, $\left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{k+1}$ et $\mathfrak{R}_{k+1}^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)})$:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)} \right)^{(k+1)} &= -\sqrt{\frac{(k+2)}{2k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(k+1)} \\ \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)} \right)^{(k+1)} &= -k\sqrt{\frac{(k+1)}{2k+1}} \mathbf{C}^{(k+1)} - \sqrt{\frac{(k+2)}{2k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k+1)} \times \mathbf{l}^{(1)} \right)^{(k+1)} \\ \mathfrak{R}_{k+1}^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)}) &= -\sqrt{\frac{k^2(k+1)}{2k+1}} \mathbf{C}^{(k+1)} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

- Expressions de $\left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)}\right)^{k-1}$, $\left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)}\right)^{k-1}$ et $\mathfrak{R}_{k-1}^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)})$:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{C}^{(k)} \times \nabla_{\Omega}^{(1)}\right)^{(k-1)} &= -\sqrt{\frac{(k-1)}{2k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k-1)} \\ \left(\nabla_{\Omega}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(k)}\right)^{(k-1)} &= -\sqrt{\frac{k(k+1)^2}{2k+1}} \mathbf{C}^{(k+1)} - \sqrt{\frac{(k-1)}{2k+1}} \left(\mathbf{C}^{(k-1)} \times \mathbf{l}^{(1)}\right)^{(k-1)} \\ \mathfrak{R}_{k-1}^{1k}(\nabla_{\Omega}^{(1)}, \mathbf{C}^{(k)}) &= -\sqrt{\frac{k(k+1)^2}{2k+1}} \mathbf{C}^{(k-1)} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

- Calcul de $\mathbf{H}_{ij}^{(1)} = \left(\left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2) \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)}$

La première transformation consiste à séparer l'opérateur de spin de l'opérateur angulaire spatial. Posant:

$$\mathbf{P}_{ij}^{(1)} = \mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)} \quad , \quad \mathbf{Q}^{(1)} = \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2)} \quad \text{et} \quad \mathbf{R}^{(1)} = \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)}$$

En utilisant la même formule de recouplage que dans (B.2), sans le deuxième terme puisque tous les opérateurs de \mathbf{H}_{ij}^1 commutent entre eux, on peut voir que:

$$\mathbf{H}_{ij}^1 = \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \quad (\text{B.17})$$

Nous sommes donc conduits à calculer le produit tensoriel suivant:

$$R_{ij}^{(2)} = \left(\left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(2)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(2)} \quad (\text{B.18})$$

qui après recouplage devient:

$$\begin{aligned} R_{ij}^{(2)} &= \sum_{gh} (-1)^{g+h} \sqrt{5} (2g+1)(2h+1) \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ k & k & 0 \\ g & h & 2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 1 & g & h \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} 1 & h & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left(\mathbf{C}_i^{(g)} \times \mathbf{C}_j^{(h)} \right)^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

avec

$$\begin{aligned} h &= |k-1|, \quad k+1 \\ g &= |k-1|, \quad k+1 \end{aligned} \tag{B.20}$$

Après avoir explicité les différents coefficients de recouplage nous arrivons à l'expression suivante de $\mathbf{H}_{ij}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{ij}^{(1)} &= + \frac{1}{\sqrt{30}} \sqrt{\frac{(2k-3)(2k-1)(k-1)k}{(2k+1)^4}} \\ &\quad \times \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k-1)} \times \mathbf{C}_i^{(k-1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ &- \frac{\sqrt{5}}{5} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+1)k(2k-1)}{(2k+1)^4}} \\ &\quad \times \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k-1)} \times \mathbf{C}_i^{(k+1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ &- \frac{\sqrt{5}}{5} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+1)k(2k-1)}{(2k+1)^4}} \\ &\quad \times \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \mathbf{C}_i^{(k-1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ &+ \frac{1}{\sqrt{30}} \sqrt{\frac{(2k+3)(2k+5)(k+1)(k+2)}{(2k+1)^4}} \\ &\quad \times \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \mathbf{C}_i^{(k+1)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \end{aligned} \tag{B.21}$$

• • Calcul de $\mathbf{F}_{ij}^{(1)} = \left(\left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \mathbf{C}_i^{(2)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(1)}$

On applique à nouveau (B.2) pour mettre $\mathbf{F}_{ij}^{(1)}$ sous la forme suivante:

$$\mathbf{F}_{ij}^{(1)} = \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_i^{(2)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \tag{B.22}$$

Le tenseur d'ordre 2 que nous appelons $\mathbf{T}_{ij}^{(1)}$ est recouplé grâce à la transformation

suivante:

$$\mathbf{T}_{ij}^{(1)} = \sum_h (-1)^h (2h+1) \begin{pmatrix} k & 2 & h \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & k & 0 \\ 2 & 2 & h \end{Bmatrix} \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(h)} \right)^{(2)} \quad (\text{B.23})$$

où nous avons utilisé également la relation (B.4).

Sachant que h prend les valeurs $(k+1)$, $|k-1|$ et k , nous aboutissons à l'expression suivante de $\mathbf{F}^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij}^{(1)} = & + \sqrt{\frac{3}{10}} \sqrt{\frac{k(k-1)(2k-3)}{(2k+1)^2(2k-1)}} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k-2)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ & - \frac{1}{\sqrt{5}} \sqrt{\frac{k(k+1)}{(2k+3)(2k-1)}} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \\ & + \sqrt{\frac{3}{10}} \sqrt{\frac{(k+1)(k+2)(2k+5)}{(2k+3)(2k+1)^2}} \left((\mathbf{s}_i^{(1)} + \mathbf{s}_j^{(1)}) \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \mathbf{C}_i^{(k+2)} \right)^{(2)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Le même procédé de recouplage que dans (B.19), nous permet de calculer les produits tensoriels suivants :

$$\begin{aligned} \bullet & \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(1)} \right)^{(1)} = \\ & + \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{(2k-1)(k-1)k}{(2k+1)^3}} \left(\mathbf{C}_j^{(k-1)} \times \mathbf{C}_i^{(k-1)} \right)^{(1)} \\ & - \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+2)(k+1)}{(2k+1)^3}} \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \mathbf{C}_i^{(k+1)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\begin{aligned} \bullet & \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \mathbf{C}_j^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} = \\ & - \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k-1)(k-1)(k+1)}{(2k+1)^3}} \left(\mathbf{C}_j^{(k-1)} \times \mathbf{C}_i^{(k-1)} \right)^{(1)} \\ & - \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+2)k}{(2k+1)^3}} \left(\mathbf{C}_j^{(k+1)} \times \mathbf{C}_i^{(k+1)} \right)^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned}
& \bullet \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(1)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} = \\
& \quad - \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k-1)(k-1)(k+1)}{k(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k-1)} \right)^{(1)} \\
& \quad \quad + \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k-1)}{k(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& \quad \quad + \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k+3)}{(k+1)(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& \quad + \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+2)k}{(k+1)(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \quad (\text{B.27})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \bullet \left(\left(\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{C}_j^{(k)} \right)^{(0)} \times \left(\mathbf{C}_i^{(1)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(0)} \right)^{(1)} = \\
& \quad + \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{(2k-1)(k-1)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k-1)} \right)^{(1)} \\
& \quad - \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{(2k-1)(k+1)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k-1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& \quad \quad - \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{k(2k+3)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k)} \right)^{(1)} \\
& \quad + \frac{\sqrt{6}}{6} \sqrt{\frac{(2k+3)(k+2)}{(2k+1)^2}} \left(\mathbf{C}_i^{(k+1)} \times \left(\mathbf{C}_j^{(k)} \times \nabla_{\Omega_j}^{(1)} \right)^{(k+1)} \right)^{(1)} \quad (\text{B.28})
\end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] A. O. Mitrushenkov. *Chem. Phys. Letters*, 217:559, 1994.
- [2] A. Stathopoulos and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 79:268, 1994.
- [3] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [4] C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock method for Atoms. A numerical approach*. John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [5] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64:431–454, 1991.
- [6] D. Sundholm and J. Olsen. *Phys. Rev. A*, 47:2672, 1993.
- [7] C. Froese Fischer, T. Brage, and P. Jönsson. *Computational Atomic Structure - An MCHF Approach*. Institute of Physics Publishing, Bristol, 1997.
- [8] A. Hibbert. *Comput. Phys. Commun.*, 9:141–172, 1975.
- [9] S. Fritzsche, C. Froese Fischer, and G. Gaigalas. *Comput. Phys. Commun.*, 148:103, 2002.
- [10] M. Godefroid, C. Froese Fischer, and P. Jönsson. *Phys. Scr.*, T65:70–83, 1996.
- [11] M. Godefroid, C. Froese Fischer, and P. Jönsson. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 34:1079–1104, 2001.
- [12] P. Jönsson and M. Godefroid. *Molecular Physics*, 98:1141–1149, 2000.
- [13] H. Hotop and W.C. Lineberger. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4:539, 1975.
- [14] T. Andersen, H.K. Haugen, and H. Hotop. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28:1511, 1999.
- [15] P. Kristensen, V.V. Petrunin, H.H. Andersen, and T. Andersen. *Phys. Rev. A*, 52:R2508, 1995.
- [16] H.H. Andersen, P. Balling, V.V. Petrunin, and T. Andersen. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 29:L415–L420, 1996.
- [17] L. Knoll, K.G. Bhushan, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. Rappaport. *Phys. Rev. A*, 60:1710–2, 1999.

- [18] U.V. Pedersen, A. Svendsen, P.Blaesild, and T. Andersen. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 35:2811, 2002.
- [19] M. Nemouchi, P. Jönsson, J. Pinard, and M. Godefroid. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 36:2189–2201, 2003.
- [20] C. Froese Fischer, M. Saporov, G. Gaigalas, and M. Godefroid. *At. Data Nucl. Data Tables*, 70:119–134, 1998.
- [21] M. Godefroid and C. Froese Fischer. *Phys. Rev. A*, 60:R2637–2640, 1999.
- [22] C. Valli, C. Blondel, and C. Delsart. *Phys. Rev. A*, 59:3809, 1999.
- [23] M. Nemouchi, A. Taleb, and M. Godefroid. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 37:865–874, 2004.
- [24] H.R. Griem. *Astrophys. J. Letters*, 156:L103, 1969.
- [25] G.W.F. Drake. *Phys. Rev. A*, 3:908–915, 1971.
- [26] W. Eissner and C. Zeippen. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 14:2125–37, 1981.
- [27] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64:369–398, 1991.
- [28] B.R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw–Hill Book Company, Inc., NY, 1963.
- [29] M. Nemouchi and M. Godefroid. *Comput. Phys. Commun.* En préparation.
- [30] L. Armstrong and S. Feneuille. *Adv. At. Mol. Phys.*, 10:1, 1974.
- [31] P.A.M. Dirac. *Quantum Mechanics – First edition*. Oxford University Press, London, 1930.
- [32] G. Breit. *Phys. Rev.*, 34:553, 1929.
- [33] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Springer Verlag, Berlin and New York, 1957.
- [34] G. Racah. *Phys. Rev.*, 61:186–197, 1942.
- [35] G. Racah. *Phys. Rev.*, 62:438–462, 1942.
- [36] G. Racah. *Phys. Rev.*, 63:367–382, 1943.
- [37] G. Racah. *Phys. Rev.*, 76:1352–65, 1949.
- [38] L. Foldy and S.A. Wouthuysen. *Phys. Rev.*, 78:29, 1950.
- [39] I.I. Sobel'man. *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra*. Pergamon Press, 1972.
- [40] R.D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981.
- [41] B.W. Shore and D.H. Menzel. *Principles of Atomic Spectra*. John Wiley and Sons, NY, 1968.

- [42] G.W.F. Drake. In G.W.F. Drake, editor, *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, pages 154–171. AIP Press, NY, 1996.
- [43] U. Fano. *Phys. Rev. A*, 140:67–75, 1965.
- [44] R. Glass and A. Hibbert. *Comput. Phys. Commun.*, 16:19–34, 1978.
- [45] S. Fraga, M. Klobukowski, J. Muszynska K.M.S. Saxena, and J.A. Sordo. *Phys. Rev. A*, 34, 1986.
- [46] O. Zatsarinny and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 124:247–289, 2000.
- [47] I.P. Grant, B.J. Mc Kenzie, P.H. Norrington, D.F. Mayers, and N.C. Pyper. *Comput. Phys. Commun.*, 21:207, 1980.
- [48] J.P. Marques, F. Parente, and P. Indelicato. *Phys. Rev. A*, 47:929–931, 1993.
- [49] J.P. Marques, F. Parente, and P. Indelicato. *At. Data Nucl. Data Tables*, 55:157–170, 1993.
- [50] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1982.
- [51] B.O. Roos, P.R. Taylor, and P.E.M. Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48:157, 1980.
- [52] J. Olsen, B.O. Roos, P. Jørgensen, and H.J.Aa. Jensen. *J. Chem. Phys.*, 89:2185–92, 1988.
- [53] I. Lindgren and J. Morrison. *Atomic Many-Body Theory*, volume 3 of *Springer Series on Atoms and Plasmas*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [54] M. Godefroid, P. Jönsson, and C. Froese Fischer. *Phys. Scr.*, T78:33–46, 1998.
- [55] A. Hibbert and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64:417–430, 1991.
- [56] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64:473–485, 1991.
- [57] L. Sturesson and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 74:432, 1993.
- [58] A. Hibbert, R. Glass, and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 64:455–472, 1991.
- [59] W.H. King. *Isotope Shifts in Atomic Spectra*. Plenum Press, NY, 1984.
- [60] G.K. Woodgate. *Elementary Atomic Structure*. Clarendon Press, Oxford, 1983.
- [61] A.-M. Mårtensson and S. Salomonson. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15:2115–2130, 1982.
- [62] D.S. Hughes and C. Eckart. *Phys. Rev.*, 36:694–698, 1930.

- [63] A. Aspect, J. Bauche, M. Godefroid, P. Grangier, J.E. Hansen, and N. Vaeck. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 24:4077–4099, 1991.
- [64] C.W.P. Palmer. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 20:5987–5996, 1987.
- [65] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [66] J.P. Vinti. *Phys. Rev.*, 58:882–883, 1940.
- [67] J.P. Vinti. *Phys. Rev.*, 56:1120–1132, 1939.
- [68] A.R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press, New Jersey, 1957.
- [69] A.P. Stone. *Proc. Phys. Soc.*, 68:1152, 1959.
- [70] W. Pauli. 12:74, 1924.
- [71] H. Schüler and T. Schmidt. *Naturwiss.*, 22:758, 1934.
- [72] C. Schwartz. *Phys. Rev.*, 97:380, 1954.
- [73] J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw–Hill, New York, 1960.
- [74] S.T. Buckman and C.W. Clark. *Rev. Mod. Physics*, 66:539, 1994.
- [75] C. Blondel. *Phys. Scr.*, pages 31–42, 1995.
- [76] A.W. Weiss. *Phys. Rev. A*, 166:70, 1968.
- [77] D.R. Beck, C.A. Nicolaides, and G. Aspromallis. *Phys. Rev. A*, 24:3252, 1981.
- [78] C.F. Bunge, M. Galan, R. Jauregui, and A.V. Bunge. *Nucl. Instrum. Methods*, 202:299, 1982.
- [79] D.R. Beck and C.A. Nicolaides. *Int. J. Quantum Chem.*, 17:467–481, 1984.
- [80] A.V. Bunge. *Phys. Rev. A*, 33:82, 1986.
- [81] C. Froese Fischer. *Phys. Rev. A*, 41:3481–3488, 1990.
- [82] J. Olsen, L.G.M. Pettersson, and D. Sundholm. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 27:5575, 1994.
- [83] J.J. Hsu and K.T. Chung. *Phys. Rev. A*, 52:R898, 1995.
- [84] Y.K. Bae and J.R. Peterson. *Phys. Rev. A*, 30:2145, 1984.
- [85] T.J. Kvale, G.D. Alton, N.R. Compton, D.J. Pegg, and J.S. Thompson. *Phys. Rev. Lett.*, 55:484, 1985.
- [86] J.O. Gaardsted and T. Andersen. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 22:L51, 1989.
- [87] C.Y. Tang, J.R. Wood, D.J. Pegg, J. Dellwo, and G.D. Alton. *Phys. Rev. A*, 48:1983, 1993.

- [88] V.H.S. Kwong, Z. Fang, T.T. Gibbons, W.H. Parkinson, and P.L. Smith. *Astrophys. J.*, 411:431–437, 1993.
- [89] J. Olsen, L.G.M. Pettersson, and D. Sundholm. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 27:5575–5586, 1995.
- [90] J. Xi and C. Froese Fischer. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 32:387, 1999.
- [91] K.T. Chung and X.-W. Zhu. *Phys. Rev. A*, 48:1944–54, 1993.
- [92] J. Wen, J.C. Travis, T.B. Lucatorto, B. Carol Johnson, and C.W. Clark. *Phys. Rev. A*, 37:4207, 1988.
- [93] G. Audi and A.H. Wapstra. *Nucl. Phys.*, A595:409, 1995.
- [94] K.R. Lykke, K.K. Murray, and W.C. Lineberger. *Phys. Rev. A*, 43:6104, 1991.
- [95] C.L. Pekeris. *Phys. Rev.*, 126:1470–1476, 1962.
- [96] G. W. Drake. *Communication privée*.
- [97] U. Berzinsh, M. Gustafsson, D. Hanstorp, A. Klinkmüller, and U. Ljungblad. *Phys. Rev. A*, 51:231, 1995.
- [98] C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3755, 1996.
- [99] A.G. Blachman and A. Lurio. *Phys. Rev.*, 153:164–176, 1967.
- [100] D. Sundholm and J. Olsen. *Chem. Phys. Letters*, 177:91–97, 1991.
- [101] E.G. Adelberger *and al.* *Rev. Mod. Physics*, 70, 1998.
- [102] A. Csótó, K. Langanke, S.E. Koonin, and T.D. Shoppa. *Phys. Rev. C*, 52:1130–1133, 1995.
- [103] Q.R. Ahmad *and al.* *Phys. Rev. Lett.*, 87, 2001.
- [104] P. Jönsson. *Phys. Scr.*, 48:678–87, 1993.
- [105] P. Jönsson, C.-G. Wahlström, and C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 74:399–414, 1993.
- [106] H.F. Schaefer III, R.A. Klemm, and F.E. Harris. *Phys. Rev.*, 176:49, 1968.
- [107] M. Godefroid, G. Van Meulebeke, P. Jönsson, and C. Froese Fischer. *Z. Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters*, 42:193–201, 1997.
- [108] P. Raghavan. *At. Data Nucl. Data Tables*, 42:189–291, 1989.
- [109] A. Hibbert. *Rep. Prog. Phys.*, 38:1217–1338, 1975.
- [110] C. Blondel, C. Delsart, C. Valli, S. Yiou, M. Godefroid, and S. Van Eck. *Phys. Rev. A*, 74:052504, 2001.
- [111] W. Geithner, S. Kappertz, M. Keim, P. Lievens, R. Neugart, L. Vermeeren, S. Wilbert, V.N. Fedoseyev, U. Köster, V.I. Mishin, V. Sebastian, and ISOLDE Collaboration. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3792–5, 1999.

- [112] S. Kappertz, W. Geithner, G. Katko, M. Keim, G. Kotrotsios, P. Lievens, R. Neugart, L. Vermeeren, S. Wilbert, and the ISOLDE Collaboration. pages 110–113, 1998. CP455, ENAM98: Exotic Nuclei and Atomic Masses.
- [113] N.F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 78:695, 1950.
- [114] Z.-W. Wang, X.-W. Zhu, and K.T. Chung. *Phys. Scr.*, 47:65–74, 1993.
- [115] P. Jönsson, C. Froese Fischer, and M.R. Godefroid. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 32:1233–1245, 1999.
- [116] X.-W. Liu, P.J. Storey, M.J. Barlow, I.J. Danziger, M. Cohen, and M. Bryce. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 312:585, 2000.
- [117] P.A. Crowther and L.J. Smith. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 308:82, 1999.
- [118] S.J. Austin, R.M. Wagner, S. Starfiel, S.N. Shore, G. Sonneborn, and R. Bertran. *Astrophys. J*, 111:869, 1996.
- [119] R.J. Thomas and W.M. Nupert. *Astrophys. J. Suppl.*, 91:461, 1994.
- [120] E. Träbert, S.B. Utter, and P. Beiersdorfer. *Phys. Letters A.*, 272:86, 2000.
- [121] E. Träbert, W. Wolf, J. Linkmann, and X. Tordoir. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 32, 1999.
- [122] A. Daw, W.H. Parkinson, P.L. Smith, and A.G. Calamet. *Astrophys. J*, 533:L179, 2000.
- [123] W. Eissner, M. Jones, and H. Nussbaumer. *Comput. Phys. Commun.*, 8:270, 1974.
- [124] C.J. Zeippen. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 198:111, 1982.
- [125] C. Froese Fischer. *Comput. Phys. Commun.*, 128:635, 2000.
- [126] J.P. Desclaux. *Comput. Phys. Commun.*, 9:31, 1975.
- [127] K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia, and E.P. Plummer. *Comput. Phys. Commun.*, 55:425, 1989.
- [128] F.A. Parpia, C.F. Fischer, and I.P. Grant. *Comput. Phys. Commun.*, 94:249, 1996.
- [129] G. Breit and E. Teller. *Astrophys. J*, 91:215, 1940.
- [130] G.W.F. Drake, G.A. Victor, and A. Dalgarno. *Phys. Rev.*, 180:25, 1969.
- [131] O. Bely and P. Faucher. *Astron. Astrophys.*, 1:37, 1969.
- [132] A.H. Gabriel and C. Jordan. *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 145:241, 1969.
- [133] A.H. Gabriel and C. Jordan. *Nature*, 221:947, 1969.
- [134] W.D. Robb. *Comput. Phys. Commun.*, 6:132, 1973.

- [135] R. Glass. *Comput. Phys. Commun.*, 16:11, 1978.
- [136] U. Fano, F. Prats, and Z. Goldschmidt. *Phys. Rev.*, 129:2643, 1963.
- [137] D. Sundholm and J. Olsen. *J. Chem. Phys.*, 94:5051, 1991.