

N° d'ordre :36/2009-M/PH

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMÈDIENNE  
FACULTÉ DE PHYSIQUE



## MÉMOIRE

*Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER*

### EN PHYSIQUE

Spécialité :Electronique Quantique

par : **TOUAT Amirouche**

*Sujet :*

CALCULS *ab initio* DE LA STRUCTURE FINE DE L'ÉTAT  $\text{He}(1s2p \ ^3P)$   
ET DES STRUCTURES HYPERFINES DES ÉTATS  $\ ^3\text{He}(1s2p \ ^3P_{0,1,2})$  ET  
 $\ ^3\text{He}(1s2s \ ^3S_1)$ .

*soutenu publiquement le 07 Juillet 2009, devant le jury composé de :*

M <sup>r</sup> . TALEB A.	Professeur (U.S.T.H.B)	<i>Président</i>
M <sup>r</sup> . INAL M.	Professeur (U. Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen)	<i>Examinateur</i>
M <sup>r</sup> . BOUDJEMA M.	Professeur (U.S.T.H.B)	<i>Examinateur</i>
M <sup>r</sup> . OUICHAOUI S.	Professeur (U.S.T.H.B)	<i>Examinateur</i>
M <sup>r</sup> . NEMOUCHI M.	Maitre de Conférences (U.S.T.H.B)	<i>Directeur de thèse</i>

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Calcul des fonctions d'onde poly-électroniques</b>	<b>7</b>
1.1 Hamiltonien non relativiste . . . . .	8
1.2 Fonction d'état de configuration . . . . .	8
1.2.1 Approximation du champ central . . . . .	8
1.2.2 Fonction d'état de configuration . . . . .	10
1.3 Méthode Hartree-Fock . . . . .	10
1.4 Corrélation . . . . .	14
1.4.1 Interaction de configuration . . . . .	15
1.4.2 Multiconfiguration Hartree-Fock . . . . .	16
<b>2 Les états <math>(1s2s)</math> <math>^3S</math> et <math>(1s2p)</math> <math>^3P</math> de l'atome d'hélium</b>	<b>20</b>
2.1 Calcul Hartree-Fock . . . . .	20
2.2 Calculs multiconfigurationnel Hartree-Fock . . . . .	25
2.2.1 Sélection de l'espace des configurations . . . . .	25
2.2.2 Calculs MCHF . . . . .	28
<b>3 Calcul Breit-Pauli de l'énergie de l'état <math>(1s2p)</math> <math>^3P</math></b>	<b>33</b>
3.1 Introduction . . . . .	33
3.2 Théorie relativiste des atomes mono-électroniques . . . . .	34
3.2.1 Théorie de Dirac mono-électronique . . . . .	34
3.2.2 Approximation de Pauli pour les atomes mono-électroniques . . . . .	36

3.3	Théorie relativiste des atomes poly-électroniques . . . . .	38
3.3.1	Hamiltonien relativiste poly-électroniques . . . . .	38
3.3.2	Approximation de Breit-Pauli . . . . .	39
3.3.3	Éléments de matrice de l'hamiltonien de Breit-Pauli . . . . .	41
3.4	Structure fine de l'état $(1s2p) {}^3P$ . . . . .	42
3.4.1	Méthodes de calcul . . . . .	42
3.4.2	Résultats et discussion . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Théorie de l'interaction hyperfine</b>	<b>51</b>
4.1	L'hamiltonien hyperfin . . . . .	51
4.1.1	L'interaction dipolaire magnétique . . . . .	52
4.1.2	L'interaction quadrupolaire électrique . . . . .	56
4.2	Les constantes hyperfines A et B . . . . .	58
4.3	Les paramètres hyperfins . . . . .	60
4.4	Éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Structures hyperfines des états <math>(1s2s) {}^3S_1</math> et <math>(1s2p) {}^3P_{0,1,2}</math></b>	<b>66</b>
5.1	Structures hyperfines des états $(1s2s) {}^3S_1$ et $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$ . . . . .	67
5.1.1	Paramètres hyperfins des états $(1s2s) {}^3S$ et $(1s2p) {}^3P$ . . . . .	67
5.1.2	Les constantes hyperfines . . . . .	68
5.1.3	Structures hyperfines . . . . .	70
5.2	Spectres hyperfins des transitions $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s2p) {}^3P_{0,1,2}$ . . . . .	73
	<b>Conclusion</b>	<b>76</b>
	<b>A Programmes de calcul des fonctions d'onde</b>	<b>78</b>

# Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein de l'équipe de Spectroscopie Laser du laboratoire d'Électronique Quantique de la Faculté de Physique de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB) à Alger.

Je remercie, en premier lieu, mon DIEU le tout puissant de m'avoir aidé en me donnant la force pour mener à terme ce travail. Sans sa miséricorde et sa bénédiction, rien ne serait fait.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à ***M. NEMOUCHI Messaoud***, mon directeur de thèse avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler, dans la rigueur et la bonne humeur. Outre la confiance qu'il m'a témoignée, il a constamment suivi la progression de mon travail pour le mener à bien et à terme. Je le remercie aussi d'avoir toujours été disponible pour me répondre à mes questions et me prodiguer les conseils qui, j'en suis persuadé, me serviront tout au long de ma carrière et de ma vie. Qu'il trouve ici à travers ces quelques lignes l'expression de mon profond respect et de ma très haute considération.

Je remercie ***M. TALEB Abdelouahab***, Professeur à l'U.S.T.H.B et Responsable de l'équipe de Spectroscopie Laser de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, et pour avoir fourni les moyens matériels à notre équipe de recherche, nous permettant d'avoir de meilleures conditions de travail.

Je souhaiterais aussi le remercier vivement pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je remercie également ***M. INAL Mokhtar***, Professeur à l'université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, qui a accepté de faire le déplacement

à Alger pour participer au jury, ainsi que *M. OUICHAOUI Saad*, Professeur à U.S.T.H.B, et *M. BOUDJEMA Mohamed*, Professeur à U.S.T.H.B, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté et porté à ce travail en acceptant de prendre part au jury de cette thèse.

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

J'adresse mes remerciements à tous les amis de groupe "Mager Itij", de l'UMMTO, de l'USTHB et de la cité universitaire (CUB III) et particulièrement les amis qui résident dans les chambres (B17, F12 et A24) pour leurs encouragements et leur disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon père, ma mère, ma grand-mère, mes frères et soeurs pour leur inestimable affection, leur patience, leur soutien moral et financier et leurs encouragements sans cesse renouvelés.

Enfin, je remercie tous ceux que je n'ai pas cité et qui ont participé de près ou de loin à ce modeste travail.

# Introduction générale

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, l'atome d'hélium a constitué le prototype des problèmes à trois corps pour tester les différentes méthodes d'approximation [1]. Aujourd'hui, la théorie de la structure atomique de l'hélium et les mesures expérimentales de ses propriétés ont atteint des précisions qui rivalisent avec les systèmes mono-électroniques, comme l'hydrogène et l'ion  $\text{He}^+$ . Sur le plan théorique, il est possible de trouver des solutions quasi exactes à l'équation de Schrödinger, non seulement pour l'état fondamental mais aussi pour l'ensemble des états simplement excités [2]. Sur le plan expérimental, la mesure, par exemple, de la structure fine de l'état  $(1s2p) {}^3P$  est réalisée avec une précision exceptionnelle, de l'ordre de quelques centaines de Hz [3], [4], [5], [6], [7]. Il est d'ailleurs possible, en combinant ces mesures expérimentales avec des calculs théoriques de la même structure, de déduire la valeur de la constante de structure fine  $\alpha$  avec une très grande précision.

Parmi les isotopes de l'hélium, seul l' ${}^3\text{He}$  possède un moment cinétique nucléaire non nul. Cela signifie que ses niveaux  $J$  possèdent une structure hyperfine. La connaissance de cette dernière avec une bonne précision est utile pour certaines applications. En effet depuis peu, les rayons de charge nucléaires d'atomes légers ( ${}^3\text{He}$ ,  ${}^6\text{He}$ ,  ${}^8\text{He}$ ,  ${}^8\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Li}$ ) peuvent être déterminés en combinant des calculs théoriques de structures atomiques avec des mesures de déplacements isotopiques de transition [8], [9], [10]. Dans le cas des isotopes de l'hélium, les transitions utilisées sont les transitions dipolaires électriques (E1)  $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s2p) {}^3P_{0,1,2}$ ,  $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s3p) {}^3P_{0,1,2}$  [9] [11] [12], et dipolaire magnétique (M1)  $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s2s) {}^1S_0$  [13]. Pour obtenir, par cette méthode, le rayon de charge nucléaire de l' ${}^3\text{He}$  avec précision, il faut

soustraire du déplacement isotopique de transition la contribution des effets hyperfins de ses niveaux. D'où l'intérêt de mesurer et calculer précisément les structures hyperfines des niveaux de  ${}^3\text{He}$ . Il existe évidemment d'autres raisons de s'intéresser à la structure hyperfine de  ${}^3\text{He}$ , comme la compréhension des effets relativistes et la QED en présence de l'interaction hyperfine dans les atomes héliumoïdes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux corrections relativistes liées à l'hamiltonien de Breit-Pauli [14] de l'état  $(1s2p) {}^3P$ . Ce dernier est obtenu en cherchant la limite non relativiste de l'équation générale de *Dirac-Coulomb-Breit* [15]. Ces corrections qui représentent de loin la plus grande contribution aux effets relativistes, nous donnent des informations précises sur la structure fine de cet état. C'est par les méthodes d'interaction de configurations et multiconfigurationnelle Hartree-Fock, combinées avec l'approximation de Breit-Pauli que nous avons calculé les énergies des niveaux étudiés. Le calcul des énergies s'est fait sur la base d'un modèle de corrélation qui nous permet de suivre la convergence de la propriété.

Les structures hyperfines des états  $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$  et  $(1s2s) {}^3S_1$  de l'atome  ${}^3\text{He}$  ont été également étudiées. Pour cela les paramètres hyperfins électronique des états  $(1s2s) {}^3S$  et  $(1s2p) {}^3P$  ont été calculés en employant la même stratégie de calcul que pour les énergies. Dans le cas de l'état  $(1s2p) {}^3P$  nous avons tenu compte du couplage hyperfin non diagonal entre niveaux  $J$ .

Le plan de la thèse se présente comme suit :

Le premier chapitre décrit les méthodes d'interaction de configuration et de multiconfiguration Hartree-Fock pour calculer les fonctions d'onde électronique. Dans le deuxième chapitre ces méthodes sont appliquées aux états que nous avons étudiés. Nous présentons dans le troisième chapitre l'approximation de Breit-Pauli et nos résultats de calcul de la structure fine de l'état  $(1s2p) {}^3P$ .

Les bases théoriques de l'interaction hyperfine et le calcul des structures hyperfines des états  $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$  et  $(1s2s) {}^3S_1$  font l'objet des quatrième et cinquième chapitres.

# Chapitre 1

## Calcul des fonctions d'onde poly-électroniques

Le calcul des fonctions d'onde électronique associées aux états atomiques est une étape cruciale dans la détermination des propriétés de ces mêmes états. Les fonctions d'onde sont solutions de l'équation de Schrödinger ou de Dirac, selon que les effets relativistes sont faibles ou dominants. Mais nous savons que ces équations sont résolues exactement seulement pour l'atome d'hydrogène. Pour les autres atomes, il faut utiliser des méthodes d'approximation pour essayer d'approcher au mieux les fonctions d'onde exactes. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer l'approximation multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) [14, 16] et la méthode perturbative 'Many Body Perturbation Theory' (MBPT) [17], pour les cas non relativistes. Pour les systèmes où les effets relativistes sont dominants, la méthode variationnelle Multiconfigurationnelle Dirac-Fock (MCDF) est la mieux adaptée [18].

Dans ce chapitre nous décrivons la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock que nous avons utilisée pour calculer les fonctions d'onde associés aux états atomiques  $(1s2s)^3S$  et  $(1s2p)^3P$ .

## 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.

## 1.2 Fonction 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  $V(r_i)$  créé par la répulsion des  $(N - 1)$  autres électrons. L'hamiltonien qui en résulte est alors donné par :

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

L'équation de Schrödinger

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

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

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

où  $\mathbf{q}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  représente les coordonnées de position et de spin de l'électron  $i$ , alors que  $\nu_i$  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  $\varphi_{\nu_i}$ , solution de l'équation mono-électronique :

$$\begin{aligned} h\varphi_{\nu}(\mathbf{q}) &= \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V(r) \right) \varphi_{\nu}(\mathbf{q}) \\ &= \varepsilon\varphi_{\nu}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

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

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

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

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

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

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

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

La fonction d'onde de Hartree  $\Phi$  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  $\Phi_{AS}$  :

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

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

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

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

### 1.2.2 Fonction d'état de configuration

Les fonctions déterminantales  $\Phi_{AS}$ , 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  $\gamma$  représente la configuration électronique et tout autre nombre quantique permettant de désigner complètement le terme  $LS$  considéré. 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 [19, 20, 21]. 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.

## 1.3 Méthode Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock [22], 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

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

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

Supposons que le terme  $\gamma LS$  corresponde à une configuration électronique de type

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} \dots (n_m l_m)^{w_m} \quad (1.12)$$

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

$$\begin{aligned} \langle n_i l | n_j l \rangle &= \int_0^\infty P_{n_i l}(r) P_{n_j l}(r) dr \\ &= \delta_{n_i n_j} . \end{aligned} \quad (1.13)$$

L'expression de l'énergie de l'état  $\gamma LS$  est alors donnée par :

$$\begin{aligned} E(\gamma LS) &= \sum_{i=1}^m w_i I(n_i l_i, n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=|l_i - l_j|}^{l_i + l_j} w_i w_j \left[ \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) \right. \\ &\quad \left. \times F^k(n_i l_i, n_j l_j) + (1 - \delta_{ij}) g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \end{aligned} \quad (1.14)$$

$I(n_i l_i, n_i l_i)$  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 :

$$\mathcal{L} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} . \quad (1.15)$$

Elle s'écrit de manière générale comme suit :

$$I(n_i l, n_j l) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i l}(r) \mathcal{L} P_{n_j l}(r) dr . \quad (1.16)$$

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 :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P^k(\cos \omega) \quad (1.17)$$

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

Dans 1.14,  $F^k$  et  $G^k$  sont des intégrales radiales qui correspondent à des cas particuliers de l'intégrale généralisée de Slater  $R^k$  définie par :

$$R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_s l_s, n_t l_t) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_s l_s}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.18)$$

Elles sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Les coefficients  $f_k$  et  $g_k$  sont le résultat du calcul des intégrales angulaires par rapport aux coordonnées  $\theta$ ,  $\varphi$  et de spin. Leur calcul est grandement simplifié grâce à l'utilisation de l'algèbre des moments angulaires [23].

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  $\lambda_{ij}$  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

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\gamma LS) &= E(\gamma LS) + \sum_{i=1}^m w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r_1) dr_1 \\ &+ \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^m \delta_{l_i l_j} w_i w_j \lambda_{ij} \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (1.20)$$

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

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{F}(\gamma LS) &= w_i \delta I(n_i l_i, n_i l_i) + \sum_{j,k} w_i w_j \left[ \frac{1}{1 + \delta_{ij}} \left( 1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j} \right) f_k(l_i, l_j) \delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) \right. \\
&\quad \left. + (1 - \delta_{ij}) w_i w_j g_k(l_i, l_j) \delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\
&\quad + 2 w_i \lambda_{ii} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_i l_i}(r_1) dr_1 \\
&\quad + 2 \sum_{j \neq i} w_i w_j \delta_{l_i l_j} \lambda_{ij} \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) dr_1 \tag{1.21}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) &= r \int_0^\infty \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\
&= \int_0^r \left( \frac{s}{r} \right)^k P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \\
&\quad + \int_r^\infty \left( \frac{r}{s} \right)^{k+1} P_{n_i l_i}(s) P_{n_j l_j}(s) ds \tag{1.22}
\end{aligned}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}
F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r) \left( \frac{1}{r} \right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \\
G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \left( \frac{1}{r} \right) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) dr \tag{1.23}
\end{aligned}$$

les variations des différentes intégrales de l'équation (1.21) s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}
\delta I(n_i l_i, n_i l_i) &= - \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) \mathcal{L} P_{n_i l_i}(r) dr \\
\delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2(1 + \delta_{n_i l_i, n_j l_j}) \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) \left( \frac{1}{r} \right) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) dr \\
&\tag{1.24}
\end{aligned}$$

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

En remplaçant ces expressions dans l'équation (1.21), on peut voir que celle-ci se met sous la forme :

$$\delta\mathcal{F}(\gamma LS) = \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) Q_{n_i l_i}(r) dr \tag{1.25}$$

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  $P_{n_i l_i}(r)$  :

$$\begin{aligned} & \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}[Z - Y(n_i l_i; r)] - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} \right) P_{n_i l_i}(r) \\ & = \frac{2}{r} X(n_i l_i; r) + \sum_{j \neq i} \delta_{l_i l_j} \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} P_{n_j l_j}(r) , \end{aligned} \quad (1.26)$$

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

$$Y(n_i l_i; r) = \sum_{j,k} w_j \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{w_j}\right) f_k(l_i, l_j) Y^k(n_j l_j, n_j l_j; r) \quad (1.27)$$

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

$$X(n_i l_i; r) = \sum_{j \neq i, k} w_j g_k(l_i, l_j) Y^k(n_i l_i, n_j l_j; r) P_{n_j l_j}(r) \quad (1.28)$$

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 :

$$\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i} = 2\lambda_{ii} \quad , \quad \varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j} = 2w_j \lambda_{ij} . \quad (1.29)$$

A chaque fonction radiale  $P_{n_i l_i}(r)$  correspond une équation de type (1.26) 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, intégro-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 (1.26). Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent.

## 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 *corrélacion*. L'écart entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock est connu sous le nom d'énergie de *corrélacion* :

$$E^{corr} = E_{exacte} - E_{HF} . \quad (1.30)$$

L'étude de la *corrélacion*, 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 *corrélacion*, les plus fréquemment utilisées sont l'interaction de configurations (CI) et la méthode multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF).

### 1.4.1 Interaction de configuration

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 :

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i^M c_i \psi(\gamma_i LS) \quad \text{avec} \quad \sum_i^M c_i^2 = 1 \quad (1.31)$$

\* 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.

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

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (1.32)$$

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

$$H_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | H | \psi(\gamma_j LS) \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \psi(\gamma_i LS) | \psi(\gamma_j LS) \rangle$$

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 :

$$\begin{aligned}
 E(\gamma LS) &= \langle \Psi(\gamma LS) | H | \Psi(\gamma LS) \rangle \\
 &= \sum_{st} c_s c_t \langle \psi(\gamma_s LS) | H | \psi(\gamma_t LS) \rangle \\
 &= \sum_{st} c_s c_t H_{st} \\
 &= \sum_s c_s^2 H_{ss} + 2 \sum_{s < t} c_s c_t H_{st} \quad (1.33)
 \end{aligned}$$

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 <sup>†</sup>
2. possèdent la même parité et les mêmes moments cinétiques angulaires  $L$  et  $S$ .

Comme  $H_{st} = H_{ts}$ , la somme sur  $s$  et  $t$  dans l'équation (1.33) 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 :

$$H_{st} = \sum_{ab} q_{ab}^{st} I(a, b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k}^{st} R^k(ab, cd) \quad (1.34)$$

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 (1.14) pour chaque configuration  $\gamma_s$ . En substituant l'expression de  $H_{st}$  dans l'équation (1.33), nous obtenons :

$$E(\gamma LS) = \sum_{ab} q_{ab} I(a, b) + \sum_{abcd;k} v_{abcd;k} R^k(ab, cd) \quad (1.35)$$

où

$$q_{ab} = \sum_{s,t} c_s c_t q_{ab}^{st} \quad \text{et} \quad v_{abcd;k} = \sum_{s,t} c_s c_t v_{abcd;k}^{st} \quad (1.36)$$

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

$$\mathcal{F}(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{a \leq b} \delta_{l_a l_b} \lambda_{ab} \langle a | b \rangle - \mathcal{E} \sum_{s=1}^M c_s^2 \quad (1.37)$$

où la somme sur  $a$  et  $b$  a lieu sur l'ensemble des orbitales occupées de chaque configuration.  $\lambda_{ab}$  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

<sup>†</sup> En raison du fait que tous les termes de l'hamiltonien  $H$  sont des opérateurs mono-électroniques et bi-électroniques

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 (1.32). 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 :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \{Z - Y(nl; r)\} - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P_{nl}(r) = \frac{2}{r} (X(nl; r) + I_{nl}(r)) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} P_{n'l}(r) \quad (1.38)$$

Les fonctions  $Y(nl; r)$  et  $X(nl; r)$  sont données respectivement par les équations (1.27) et (1.28). 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 (1.22) et (1.15). Les paramètres d'énergie diagonal et non-diagonal sont reliés aux multiplicateurs de Lagrange par les relations :

$$\varepsilon_{nl, nl} = \frac{2\lambda_{nl, nl}}{q_{nl, nl}}; \quad \varepsilon_{nl, n'l} = \frac{\lambda_{nl, n'l}}{q_{nl, nl}}; \quad (1.39)$$

Les équations MCHF (1.38) et aux valeurs propres (1.32) 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 (1.32) 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 (1.32) 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 (1.38)

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

# Chapitre 2

## Les états $(1s2s) {}^3S$ et $(1s2p) {}^3P$ de l'atome d'hélium

Dans le chapitre précédent nous avons décrit les approximations Hartree-Fock et multiconfigurationnelle Hartree-Fock (MCHF) permettant de calculer les fonctions d'onde atomiques. Dans ce chapitre nous présentons nos résultats sur les calculs des fonctions d'onde associées aux états  $(1s2s) {}^3S$  et  $(1s2p) {}^3P$  de l'atome d'hélium. Sur la figure (2.1) nous situons les niveaux d'énergie de ces deux états dans un diagramme d'énergie. Nous montrons à travers le calcul des énergies des deux états comment on peut s'approcher des valeurs exactes grâce aux effets de la corrélation électronique. Ces calculs ont été effectués grâce à la suite des programmes "Atomic Structure Package" de la version atsp2k A [24].

### 2.1 Calcul Hartree-Fock

Le calcul Hartree-Fock qui consiste à déterminer les fonctions radiales des spin-orbitales, est un calcul monoconfigurationnel où la fonction d'onde s'exprime à l'aide d'une seule fonction d'état de configuration (CSF)  $\psi(\gamma LS)$ . Cette CSF, qui est en général une combinaison linéaire de déterminants de Slater, est obtenue par couplage des moments angulaires caractérisant les fonctions spin-orbitales. Dans le cas des états  $(1s2s) {}^3S$  et  $(1s2p) {}^3P$ , nous obtenons les expressions suivantes :

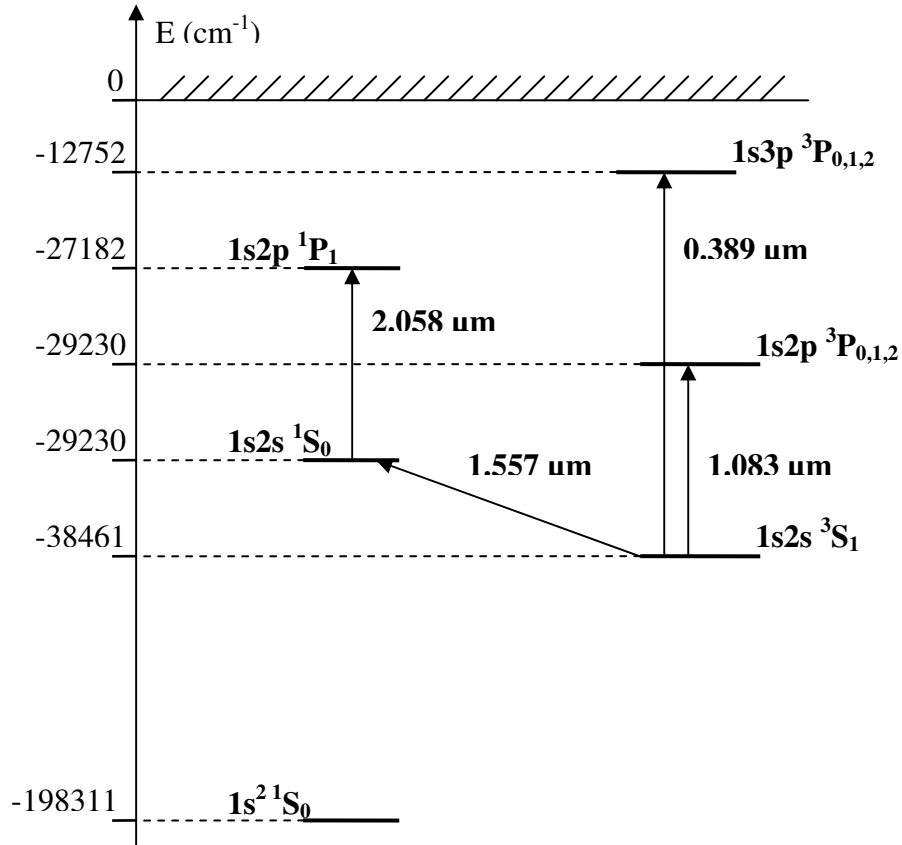


FIG. 2.1 – Diagramme des niveaux d'énergie de  ${}^4\text{He}$

$$\psi((1s2s)^3S M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{1s}(\mathbf{q}_2) \\ \varphi_{2s}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{2s}(\mathbf{q}_2) \end{vmatrix}$$

$$\psi((1s2p)^3P M_S = 1, M_L = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{1p}(\mathbf{q}_2) \\ \varphi_{2s}(\mathbf{q}_1) & \varphi_{2p}(\mathbf{q}_2) \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

où les fonctions  $\varphi_i(\mathbf{q}_i)$  sont les fonctions spin-orbitales définies par l'équation (1.7). A partir des expressions des CSF, nous pouvons alors exprimer les énergies des états  $(1s2s)^3S$  et  $(1s2p)^3P$ . En appliquant ensuite le principe variationnel, comme exposé dans le paragraphe 1.3, on obtient les équations Hartree-Fock pour l'état  $(1s2s)^3S$  :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2s, 2s; r)) - \varepsilon_{1s,1s} \right] P_{1s}(r) = \left[ -\frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r) + \varepsilon_{1s,2s} \right] P_{2s}(r) \quad (2.2)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(1s, 1s; r)) - \varepsilon_{2s,2s} \right] P_{2s}(r) = \left[ -\frac{2}{r}Y^0(1s, 2s; r) + \varepsilon_{1s,2s} \right] P_{1s}(r) \quad (2.3)$$

et pour l'état  $(1s2p)^3P$  :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(2p, 2p; r)) - \varepsilon_{1s,1s} \right] P_{1s}(r) = -\frac{2}{3r}Y^1(1s, 2p; r)P_{2p}(r) \quad (2.4)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}(Z - Y^0(1s, 1s; r)) - \varepsilon_{2p,2p} \right] P_{2p}(r) = -\frac{2}{3r}Y^1(1s, 2p; r)P_{1s}(r) \quad (2.5)$$

La résolution de ces équations est réalisée par le programme Hartree-Fock de la suite atsp2k. Elle est basée sur une méthode itérative qui utilise comme fonctions radiales de départ des fonctions hydrogéoïdes pour les différentes orbitales. A l'aide de ces fonctions le programme calcule, dans une deuxième étape, les fonctions  $Y^k(n_i l_i, n_j l_j)$ , les paramètres diagonaux  $\varepsilon_{n_i l_i, n_i l_i}$  et non-diagonaux  $\varepsilon_{n_i l_i, n_j l_j}$ . La troisième étape consiste alors à résoudre ces équations pour obtenir un nouvel ensemble de fonctions  $P_{n_i l_i}(r)$ . Ces trois étapes sont répétées jusqu'à ce que la différence entre les fonctions, entre deux itérations, soit inférieure aux seuils de convergence préalablement fixés. Les fonctions d'onde radiales finales sont notées  $P_{n_i l_i}^{HF}(r)$ .

Les figures 2.2 et 2.3 montrent les allures des fonctions d'onde radiales  $P_{1s}^{HF}(r)$ ,  $P_{2s}^{HF}(r)$ ,  $P_{2p}^{HF}(r)$  respectivement pour les états  $(1s2s)^3S$  et  $(1s2p)^3P$ .

Nous pouvons à présent calculer les énergies \* des deux états à l'aide de ces fonctions. Afin de juger la qualité des fonctions d'onde, nous avons besoin de valeurs de référence des énergies non-relativistes de ces états. Si l'on peut considérer ces

\* L'origine de ces énergies est la 2<sup>e</sup> limite d'ionisation.

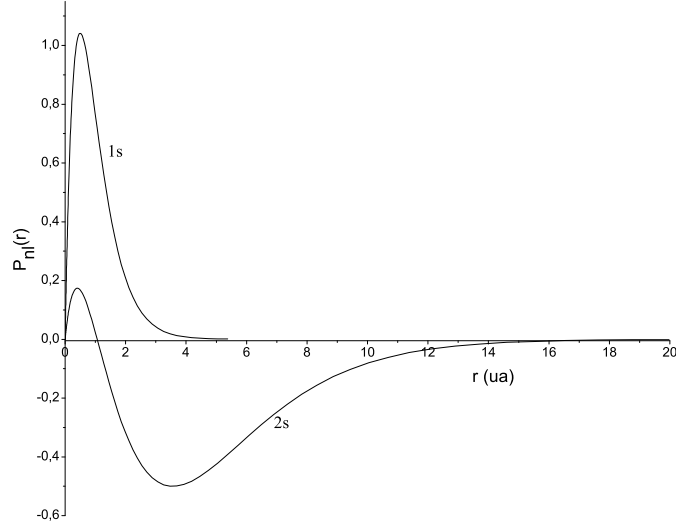


FIG. 2.2 – Fonctions radiales  $P_{1s}^{HF}(r)$  et  $P_{2s}^{HF}(r)$  pour l'état  $(1s2s)^3S$

dernières comme exactes, on peut alors comparer nos énergies à ces valeurs. Nous prenons comme valeurs de références les énergies données dans la référence [25]. Ces énergies calculées par G.Drake sont extrêmement précises car il utilise un calcul variationnel où les fonctions d'essai dépendent directement de la distance inter-électronique (Fonctions d'Hylleraas). Ses valeurs sont considérées comme des estimations exactes des énergies non relativistes des états de l'atome d'hélium. A partir de l'expression de l'énergie d'un terme  $LS$  donnée par (1.14), nous déduisons, celles des deux états  $(1s2s)^3S$  et  $(1s2p)^3P$  :

$$\begin{aligned}
 E(1s2s^3S) &= I(1s, 1s) + I(2s, 2s) + F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s) \\
 E(1s2p^3P) &= I(1s, 1s) + I(2p, 2p) + F^0(1s, 2p) - \frac{1}{3}G^1(1s, 2p) \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

où les intégrales électroniques  $I$ ,  $F$  et  $G$  sont définies par les formules (1.16) et (1.19).

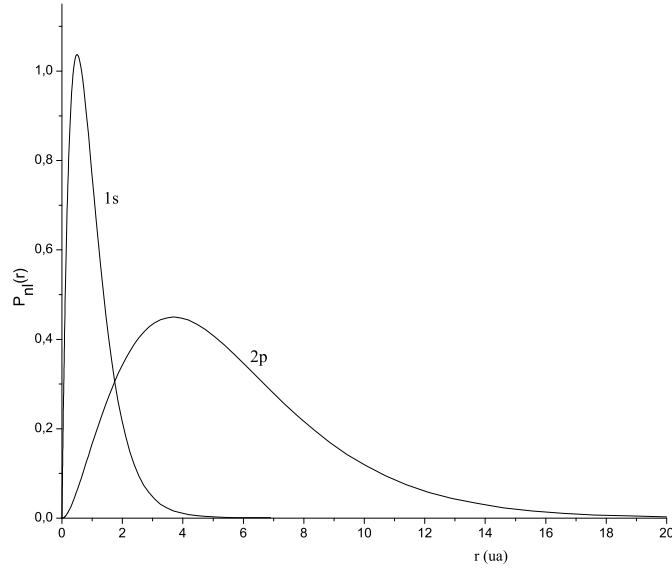


FIG. 2.3 – Fonctions radiales  $P_{1s}^{HF}(r)$  et  $P_{2p}^{HF}(r)$  pour l'état  $(1s2p) {}^3P$

Les énergies Hartree-Fock sont alors (en unités atomiques <sup>†</sup>) :

$$E^{HF}(1s2s {}^3S) = -2.174250776 \quad \text{et} \quad E^{HF}(1s2p {}^3P) = -2.13143707.$$

En comparant ces énergies avec les valeurs exactes :

$$E^{exacte}(1s2s {}^3S) = -2.175229378 \quad \text{et} \quad E^{exacte}(1s2p {}^3P) = -2.133164191 ,$$

nous déduisons les écarts :

$$[E^{exacte} - E^{HF}](1s2s {}^3S) = -214.78 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad [E^{exacte} - E^{HF}](1s2p {}^3P) = -379.06 \text{ cm}^{-1}$$

Ces écarts sont appelés énergies de corrélation et sont notés  $E^{cor}$ . Ils expriment le manque à gagner sur l'énergie lorsqu'on se contente d'un modèle (le modèle Hartree-Fock) qui ne tient pas compte correctement des interactions entre les électrons. Nous remarquons qu'ils sont importants .

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

## 2.2 Calculs multiconfigurationnel Hartree-Fock

Nous savons que pour réduire les écarts  $E^{cor}$ , il faut aller au delà d'un schéma mono-configurationnel. La fonction d'onde est alors une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration que nous écrivons comme suit :

$$\Psi^{MCHF}(\gamma LS) = \sum_{i=1}^{NCSF} c_i \psi(\gamma_i LS) \quad (2.7)$$

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 1.4.2, les NCSF fonctions d'état de configuration qui forment le développement de la fonction  $\Psi^{MCHF}(\gamma LS)$  doivent avoir la même symétrie en  $L$  et  $S$ . Elles doivent également provenir de configurations de mêmes parité. Ces CSF forment l'espace des configurations ou espace actif que l'on notera AS (Actif Space). Nous présentons, dans le paragraphe suivant, la méthode que nous avons utilisée pour construire les espaces actifs des deux états  $(1s2s)^3S$  et  $(1s2p)^3P$ . Cette méthode, comme nous le verrons, a l'avantage de montrer l'importance des effets de la corrélation électronique sur la qualité des fonctions d'onde et donc sur les propriétés que nous envisageons de calculer.

### 2.2.1 Sélection de l'espace des configurations

Précisons que les configurations électroniques  $(1s2s)$  et  $(1s2p)$  associées respectivement, aux états de symétrie  $^3S$  et  $^3P$  sont désormais appelées configurations de référence. Les CSF qui forment notre espace actif sont générées en effectuant des simple et double excitations à partir de la configuration de référence vers d'autres configurations. Ces dernières sont constituées de fonctions mono-électroniques dont le nombre quantique principal  $n$  est limité à une valeur supérieure. Ainsi par exemple, pour  $n = 3$  l'espace actif est formé à partir des orbitales :

$$\{1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d\}$$

Notons que les orbitales présentes dans la configuration de référence sont appelées orbitales spectroscopiques alors que les autres sont des orbitales virtuelles ou de

corrélation. Par exemple dans le cas de l'état  $(1s2s)^3S$  les orbitales qui contribuent à la symétrie  $^3S$  pour  $n \leq 3$  sont :

$$\{1s, 2s, 3s, 2p, 3p\}$$

où  $1s, 2s$  sont des orbitales spectroscopiques alors que  $3s, 2p, 3p$  sont des orbitales de corrélation. Considérons les excitations possibles, simple ou double, à partir de la configuration de référence  $(1s2s)$  qui génèrent les états de symétrie  $^3S$  :

- $1s2s \rightarrow 1s3s$  qui correspond à une excitation de l'électron de valence  $2s$  vers l'orbitale  $3s$ .
- $1s2s \rightarrow 2s3s$  qui correspond à une excitation de l'électron de valence  $1s$  vers l'orbitale  $3s$ .
- $1s2s \rightarrow 2p3p$  qui correspond à une double excitation des électrons de valence  $1s$  et  $2s$  vers les orbitales  $2p$  et  $3p$ .

En tenant compte de la configuration de référence, l'espace actif ainsi obtenu comprend quatre CSF. Nous le noterons  $|3s2p|$  pour signifier qu'il comprend trois orbitales  $s$  et deux orbitales  $p$ , ou tout simplement par  $n = 3$ . La fonction d'onde MCHF associée à l'état  $(1s2s)^3S$  est alors représentée dans cet espace par un développement de quatre CSF :

$$\Psi^{MCHF}(1s2s^3S) = c_1 \psi(1s2s^3S) + c_2 \psi(1s3s^3S) + c_3 \psi(2s3s^3S) + c_4 \psi(2p3p^3S) \quad (2.8)$$

Les tables 2.1 et 2.2 donnent les listes des configurations des espaces actifs pour  $n = 4$ . Le nombre de CSF est de 10 pour  $(1s2s)^3S$  et 20 pour  $(1s2p)^3P$ .

En augmentant  $n$ , on augmente évidemment la taille de l'espace actif. C'est tout l'intérêt de cette approche, que l'on appelle d'ailleurs la méthode de l'espace actif, qui permet d'introduire les effets de corrélation progressivement. Nous pouvons alors suivre la dépendance aux effets de la corrélation électronique de la propriété que nous envisageons de calculer .

TAB. 2.1 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif  $n = 4$  de la configuration de référence  $1s2s\ ^3S$ .

$1s2s\ ^3S$
$1s3s\ ^3S$
$1s4s\ ^3S$
$2s3s\ ^3S$
$2s4s\ ^3S$
$2p3p\ ^3S$
$2p4p\ ^3S$
$3s4s\ ^3S$
$3p4p\ ^3S$
$3d4d\ ^3S$

TAB. 2.2 – Ensemble de CSF correspondant à l'espace actif  $n = 4$  de la configuration de référence  $1s2p\ ^3P$ .

$1s2p\ ^3P$
$1s3p\ ^3P$
$1s4p\ ^3P$
$2s2p\ ^3P$
$2s3p\ ^3P$
$2s4p\ ^3P$
$2p3s\ ^3P$
$2p3d\ ^3P$
$2p4s\ ^3P$
$2p4d\ ^3P$
$3s3p\ ^3P$
$3s4p\ ^3P$
$3p3d\ ^3P$
$3p4s\ ^3P$
$3p4d\ ^3P$
$3d4p\ ^3P$
$3d4f\ ^3P$
$4s4p\ ^3P$
$4p4d\ ^3P$
$4d4f\ ^3P$

Nous donnons dans la table 2.3 les tailles des différents espaces actifs que nous avons construits pour étudier les propriétés de structure fine et hyperfine des états  $(1s2s) {}^3S$  et  $(1s2p) {}^3P$ . Les plus grands espaces actifs correspondent à  $n = 10$  et sont de 165 pour l'état  $(1s2s) {}^3S$  et 330 pour  $(1s2p) {}^3P$ . Enfin, nous précisons que les espaces actifs construits sont des espaces complets que l'on appelle CAS 'Complete Actif Space'. Cela signifie que toutes les fonctions d'état de configuration générées par les procédures de simple et double excitations sont prises en compte. Lorsque la taille des espaces actifs devient trop grande, il est possible d'éliminer certaines CSF dont la contribution aux effets de corrélation est faible. Le but de l'opération étant de réduire les dimensions de la matrice d'interaction (voir paragraphe 1.4.2). On parle alors d'espaces actifs réduits.

TAB. 2.3 – Ensemble actif d'orbitales et nombre de fonctions d'état de configurations (NCSF) correspondant.

Ensemble actif	NCSF	
	$(1s2s) {}^3S$	$(1s2p) {}^3P$
$n$		
HF	1	1
3	4	8
4	10	20
5	20	40
6	35	70
7	56	112
8	84	168
9	120	240
10	165	330

### 2.2.2 Calculs MCHF

Nous allons expliquer les différentes étapes de calcul des énergies par la procédure MCHF en considérant l'état  $(1s2s) {}^3S$ . Nous rappelons que pour cet état nous dis-

posons des fonctions radiales  $P_{1s}^{HF}(r)$  et  $P_{2s}^{HF}(r)$  calculées à l'aide de l'approche Hartree-Fock.

Le premier calcul MCHF est effectué dans l'espace actif correspondant à  $n = 3$ . Dans cet espace la fonction d'onde MCHF est donnée par l'équation (2.8). Dans cette expression les inconnues sont les distributions radiales  $P_{1s}(r)$ ,  $P_{2s}(r)$ ,  $P_{3s}(r)$ ,  $P_{2p}(r)$  et  $P_{3p}(r)$ , ainsi que les coefficients de mélange  $c_i$ . A noter que les deux premières orbitales ( $1s$  et  $2s$ ) qui forment la configuration de référence sont des orbitales spectroscopiques alors que les trois autres sont les orbitales de corrélation.

Au début de la procédure MCHF on choisit comme fonctions d'onde de départ les fonctions  $P_{1s}^{HF}(r)$ ,  $P_{2s}^{HF}(r)$  et des fonctions hydrogénoïdes pour  $P_{3s}(r)$ ,  $P_{2p}(r)$  et  $P_{3p}(r)$ . L'application des étapes de résolution des équations MCHF (voir paragraphe 1.4.2) conduit alors aux nouvelles fonctions radiales  $P_{1s}(r)$ ,  $P_{2s}(r)$ ,  $P_{3s}(r)$ ,  $P_{2p}(r)$  et  $P_{3p}(r)$  optimisées et aux coefficients  $c_i$ . Nous avons représenté sur la figure (2.4) les cinq fonctions radiales.

Les valeurs des coefficients de développement sont telles que :

$$\begin{aligned} \Psi(1s2s \ ^3S) = & 0.99980 \psi(1s2s \ ^3S) + 0.00487 \psi(1s3s \ ^3S) \\ & + 0.00018 \psi(2s3s \ ^3S) - 0.01920 \psi(2p3p \ ^3S) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Les valeurs des coefficients de mélange  $c_i$  dans l'expression (2.9) montrent que parmi les trois fonctions d'état de configuration interagissant avec la configuration de référence  $(1s2s) \ ^3S$ , la configuration  $(2p3p) \ ^3S$  possède une contribution relativement importante aux effets de corrélation. Notons que cette configuration est la seule qui corresponde à un couplage angulaire  $ll' = pp$ , les trois autres étant le résultat d'un couplage de type  $ll' = ss$ .

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie de l'état  $(1s2s) \ ^3S$  dans l'espace actif  $n = 3$ , à l'aide de la formule (1.33). On obtient :

$$E^{MCHF}(n = 3) = -2.175156508$$

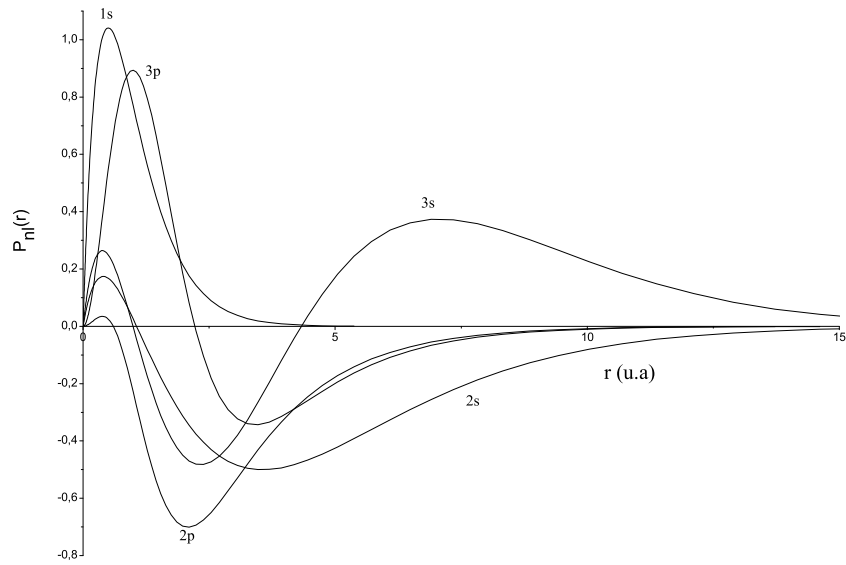


FIG. 2.4 – Fonctions radiales de la fonction d’onde MCHF  $\Psi(1s2s^3S)$  correspondant à l’espace actif  $n = 3$

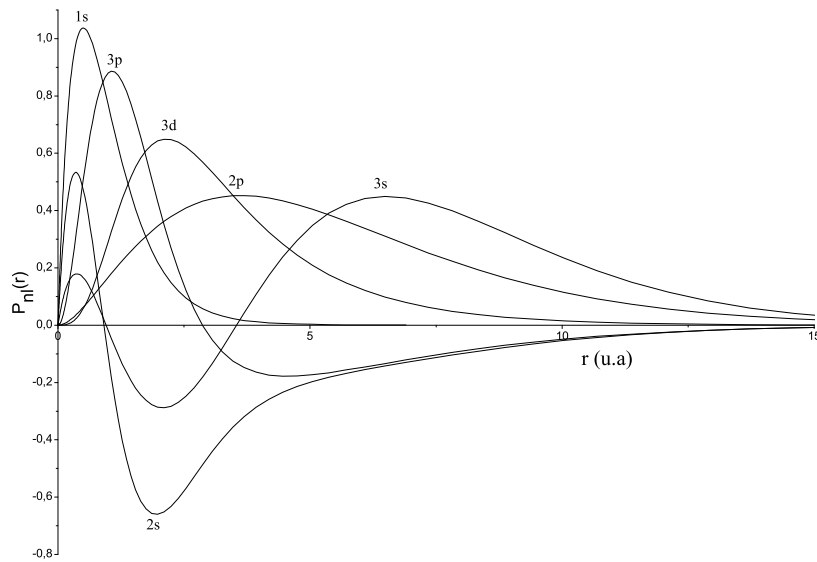


FIG. 2.5 – Fonctions radiales de la fonction d’onde MCHF  $\Psi(1s2p^3P)$  correspondant à l’espace actif  $n = 3$

Il est intéressant maintenant de comparer l'écart  $E^{exacte} - E^{MCHF}(n = 3) = -16 \text{ cm}^{-1}$  à  $E^{cor}((1s2s)^3S) = -214.78 \text{ cm}^{-1}$  défini dans le paragraphe précédent. La contribution de la corrélation électronique à l'énergie, à travers les orbitales de corrélation incluses dans l'espace actif  $n = 3$  de l'état  $(1s2s)^3S$ , est remarquable.

Le prochain calcul MCHF est effectué dans l'espace actif  $n = 4$ . Les fonctions de départ pour ce calcul seront les fonctions radiales préalablement calculées dans l'espace  $n = 3$  et des fonctions hydrogénoïdes pour les trois nouvelles orbitales  $4s$ ,  $4p$  et  $4f$ . La même procédure de calcul est ainsi utilisée jusqu'au dernier espace actif  $n = 10$ . Dans ce dernier cas on rappelle que la fonction d'onde MCHF est un développement de 165 fonctions d'état de configuration. La table 2.4 donne les énergies obtenues en fonction de la taille de l'espace actif. En comparant, encore une fois, l'écart  $E^{exacte} - E^{MCHF}(n = 10) = -0.021 \text{ cm}^{-1}$  à  $E^{cor}((1s2s)^3S) = -214.78 \text{ cm}^{-1}$ , on déduit que l'approche MCHF a permis de capturer presque la totalité de l'énergie de corrélation.

La même stratégie de calcul a été appliquée à l'état  $(1s2p)^3P$ . La figure 2.5 montre l'allure des fonctions d'onde radiales des deux orbitales spectroscopiques  $1s$ ,  $2p$  et des orbitales de corrélation  $2s$ ,  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$ . Notons que l'allure de l'orbitale spectroscopique  $2p$  est complètement différente de l'allure de l'orbitale de corrélation  $2p$  présente dans le développement MCHF de l'état  $(1s2s)^3S$ .

La table (2.5) montre l'évolution de l'énergie de l'état  $(1s2p)^3P$  en fonction de la taille de l'espace actif. L'écart  $E^{exacte} - E^{MCHF}(n = 10)$  vaut dans ce cas  $-0.05 \text{ cm}^{-1}$ . En comparant avec  $E^{cor}((1s2p)^3P) = -379.06 \text{ cm}^{-1}$ , nous pouvons conclure que la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock est très fiable dans le calcul des fonctions d'onde électroniques des systèmes atomiques légers.

TAB. 2.4 – Énergie totale non relativiste de l'état  $(1s2s)^3S$  en fonction de l'espace actif.

Ensemble actif	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF
HF	-2.174250776	1
3	-2.175156508	4
4	-2.175213755	10
5	-2.175224471	20
6	-2.175227477	35
7	-2.175228520	56
8	-2.175228946	84
9	-2.175229142	120
10	-2.175229240	165
G. Drake [25]	-2.175229378	

TAB. 2.5 – Énergie totale non relativiste de l'état  $(1s2p)^3P$  en fonction de l'espace actif.

Ensemble actif	$E_{tot}(a.u.)$	NCSF
HF	-2.13143707	1
3	-2.133020483	8
4	-2.133135645	20
5	-2.133155529	40
6	-2.133160927	70
7	-2.133162747	112
8	-2.133163479	168
9	-2.133163807	240
10	-2.133163969	330
G. Drake [25]	-2.133164191	

# Chapitre 3

## Calcul Breit-Pauli de l'énergie de l'état $(1s2p) \ ^3P$

### 3.1 Introduction

Les méthodes décrites dans le premier chapitre pour calculer les fonctions d'onde électroniques sont basées sur la mécanique quantique non relativiste. Certes, ces méthodes sont une bonne approximation pour l'étude des atomes légers. Mais le développement de l'expérience, qui permet actuellement de mesurer très précisément certaines propriétés atomiques, a rendu nécessaire l'inclusion des effets relativistes. Dans leur livre [14], C.F. Fischer et *al* définissent les effets relativistes comme la différence entre l'équation de Dirac et l'équation de Schrödinger. Dans le cas général, une étude rigoureuse des effets relativistes dans les atomes est effectuée en partant de l'équation de Dirac relative à un système poly-électronique. Mais pour un grand nombre de systèmes, notamment les atomes légers, il existe une autre approche moins laborieuse qui consiste à obtenir la limite non relativiste de l'équation générale. Il est alors possible de traiter les effets relativistes comme des corrections en  $\frac{v^2}{c^2}$ , à l'hamiltonien non-relativiste de l'équation de Schrödinger ; c'est l'approximation de Breit-Pauli.

Depuis quelques années, la structure fine de l'état  $(1s2p) \ ^3P$  suscite un intérêt par-

ticulier. En effet, grâce à des méthodes de spectroscopie laser extrêmement précises [3], [4], [5], [6], [7], cette structure fine est connue à quelques centaines de Hz près. Il est donc possible de tester les méthodes théoriques élaborées pour étudier les corrections d'électrodynamique quantique (QED) [26], [27]. Par ailleurs la combinaison des résultats théoriques et expérimentaux permet d'obtenir des valeurs encore plus précises de la constante de structure fine  $\alpha$ , considérée parmi les plus importantes constantes fondamentales de la physique.

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats de calculs de la structure fine de l'état  $(1s2p) \ ^3P$ , basés sur l'approximation de Breit-Pauli. Auparavant, nous donnons les éléments théoriques essentiels permettant de comprendre l'approximation de Breit-Pauli. Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à consulter les deux ouvrages [14] et [15].

## 3.2 Théorie relativiste des atomes mono-électroniques

### 3.2.1 Théorie de Dirac mono-électronique

L'équation de Schrödinger ne satisfait pas aux postulats de la relativité restreinte (invariance sous la transformation de Lorentz). Elle n'est en fait qu'un cas particulier d'une équation beaucoup plus générale établie par Dirac [28]. La théorie de Dirac devait servir à décrire les phénomènes relatifs aux particules à grande vitesse, comme par exemple les électrons atomiques des éléments lourds.

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

$$\mathcal{H}_D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + c^2 \beta - \frac{Z}{r} \quad (3.1)$$

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  $\beta$  sont les matrices  $4 \times 4$  de Dirac. Elles s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \alpha_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
\alpha_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.2}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont souvent exprimées, respectivement, en fonction des matrices de spin  $2 \times 2$  de Pauli et de la matrice unité comme suit :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

Les matrices de Pauli sont notées  $\boldsymbol{\sigma} = \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$  et sont définies comme l'ensemble des matrices complexes suivantes :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

où  $i$  est l'unité imaginaire des nombres complexes.

Les trois termes de l'équation (3.1) mono-électronique représentent respectivement l'énergie cinétique, l'énergie au repos et l'énergie potentielle de l'électron.

Comme  $\alpha$  et  $\beta$  sont représentées par des matrices ( $4 \times 4$ ), la fonction d'onde relativiste doit être une matrice colonne ( $4 \times 1$ ), ou un spineur à 4 composantes :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}$$

Grâce aux matrices de Pauli, il est possible de séparer le spineur à quatre composantes en deux spineurs à deux composantes  $\xi(\mathbf{r})$  et  $\eta(\mathbf{r})$  :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \xi(r) \\ \eta(r) \end{pmatrix}$$

$\xi$  et  $\eta$  étant des spineurs de rang 2, reflétant les deux orientations possible du spin.

$$\xi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}) \\ \Psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \eta(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_3(\mathbf{r}) \\ \Psi_4(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

L'équation de Dirac pour un atome mono-électronique prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} (E' \xi(\mathbf{r}) &= c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \eta(\mathbf{r}) + V(r) \xi(\mathbf{r}) \\ (E' + 2mc^2) \eta(\mathbf{r}) &= c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \xi(\mathbf{r}) + V(r) \eta(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

où nous avons posé  $E' = E - mc^2$ . Les deux composantes de  $\xi$ , appelées grandes composantes, correspondent aux états d'énergie positive, alors que celles de  $\eta$ , appelées petites composantes, correspondent aux états d'énergie négative.

### 3.2.2 Approximation de Pauli pour les atomes mono-électroniques

Dans les atomes hydrogénoïdes légers, les énergies cinétique et potentielle de l'électron sont très faibles devant son énergie au repos. Pour de tels systèmes la théorie de Dirac est considérablement simplifiée. En effet, en faisant les approximations  $E' - V(r) \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$  et  $E' + 2mc^2 - V(r) \approx 2mc^2$  dans les équations de Dirac (3.3), il vient que les composantes de la fonction  $\eta(\mathbf{r})$  sont plus petites que celles de  $\xi(\mathbf{r})$  d'un facteur  $\frac{v}{c}$ . D'où d'ailleurs les appellations de petites et grandes composantes. On élimine alors  $\eta(\mathbf{r})$  de la deuxième équation de 3.3. En développant son dénominateur en  $\frac{1}{c}$ , on obtient :

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{E' + 2mc^2 - V} c(-i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) \xi(\mathbf{r}) = \frac{-i\hbar}{2mc} \left( 1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) \xi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

En remplaçant ensuite  $\eta(\mathbf{r})$  dans 3.3 on obtient l'équation en  $\xi(\mathbf{r})$  :

$$E'\xi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( 1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla)^2 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) + V \right] \xi(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Cette équation a la même forme que l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}_p \Psi = E' \Psi \quad (3.6)$$

où  $\Psi(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde non-relativiste.

Pour trouver la relation entre  $\Psi(\mathbf{r})$  et  $\xi(\mathbf{r})$  on peut partir des conditions de normalisation. Pour cela on exprime qu'à la limite non-relativiste, les densités de probabilité liées aux fonctions d'onde relativiste et non relativiste sont égales :

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 = |\xi(\mathbf{r})|^2 + |\eta(\mathbf{r})|^2 = |\xi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} |\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \xi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.7)$$

Les conditions de normalisation pour les deux fonctions s'écrivent alors :

$$\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} = \int \left[ \xi^* \xi + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla \xi^* \cdot \boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \xi) \right] d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

En remarquant que :

$$\int (\nabla \xi^* \cdot \boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \xi) d\mathbf{r} = - \int \xi^* (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) \xi d\mathbf{r} = - \int \xi^* \nabla^2 \xi d\mathbf{r} \quad , \quad (3.9)$$

l'équation (3.8) devient :

$$\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} = \int \left[ \xi^* \xi - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (\xi^* \nabla^2 \xi + \xi \nabla^2 \xi^*) \right] d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

On déduit alors la relation entre  $\Psi$  et  $\xi$  :

$$\xi = \left( 1 + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \right) \Psi \quad (3.11)$$

En remplaçant  $\xi$  dans l'équation (3.5) :

$$E'\Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( 1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla})^2 + V - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left( (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla}V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla}) - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\nabla}^2V + V\boldsymbol{\nabla}^2) \right) \right] \Psi, \quad (3.12)$$

moyennant l'approximation

$$E' - V(r) \approx \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{\nabla}^2, \quad (3.13)$$

et tenant compte de la relation :

$$i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\nabla}V \times \boldsymbol{\nabla}\Psi) = -\frac{2}{\hbar^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (3.14)$$

on obtient l'équation en  $\Psi$  :

$$\mathcal{H}_p \Psi(\mathbf{r}) = E' \Psi(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

où l'opérateur

$$\mathcal{H}_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{\nabla}^2 + V - \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \boldsymbol{\nabla}^4 + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \boldsymbol{\nabla}^2 V \quad (3.16)$$

est appelé l'hamiltonien de Pauli. Les deux premiers termes de l'opérateur de Pauli, respectivement l'énergie cinétique et potentielle, représentent l'hamiltonien non relativiste de Schrödinger. Le troisième est la correction relativiste liée à la variation de la masse avec la vitesse. Le quatrième terme représente l'interaction spin-orbite alors que le dernier terme est l'opérateur de Darwin à un corps.

## 3.3 Théorie relativiste des atomes poly-électroniques

### 3.3.1 Hamiltonien relativiste poly-électroniques

On pourrait prendre comme opérateur poly-électronique relativiste une somme d'opérateurs mono-électroniques de Dirac et lui rajouter l'interaction entre électrons. On obtient alors l'hamiltonien de Dirac Coulomb :

$$\mathcal{H}_{DC} = \sum_{i=1}^N c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + c^2 \beta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.17)$$

Mais l'opérateur d'interaction de Coulomb  $\frac{1}{r_{ij}}$  n'est pas suffisant pour décrire l'interaction électron-électron. Premièrement, il n'est pas invariant par rapport aux transformations de Lorentz. Il néglige les propriétés magnétiques des électrons dues à leurs mouvements orbitaux et de spin. Par ailleurs, cet opérateur n'inclut pas les effets de retard qui sont dus à la vitesse finie de la propagation du champ électromagnétique.

Pour tenir compte de ces effets, Breit [29], [30] 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 (3.17). Il obtient un terme additif à  $\mathcal{H}_{DC}$ , connu sous le nom d'opérateur de Breit, qui a la forme suivante :

$$\mathcal{B}_{ij} = -\frac{1}{2r_{ij}} \sum_{i<j} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (3.18)$$

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

$$\mathcal{H}_{DCB}\Psi = E\Psi \quad (3.19)$$

où la fonction d'onde  $\Psi$  est un spineur de rang 4, alors que  $\mathcal{H}_{DCB}$  est l'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* :

$$\mathcal{H}_{DCB} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_D(i) + \sum_{i<j}^N \left( \frac{1}{r_{ij}} + \mathcal{B}_{ij} \right) \quad (3.20)$$

### 3.3.2 Approximation de Breit-Pauli

L'équation relativiste de *Dirac-Coulomb-Breit* est complexe, à cause notamment de la forme en spineur de rang 4 des fonctions d'onde  $\Psi$ . Cependant, comme pour les atomes mono-électroniques, elle peut être réduite à sa forme non-relativiste dans le

cas des systèmes légers. 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  $\Psi$  devient simplement la fonction  $\xi$ . Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir la limite non-relativiste de l'équation 3.19, il existe la transformation de Foldy-Wouthuysen [31]. Cette dernière est une application d'une série de transformations unitaires qui a pour but d'annihiler la fonction  $\eta$ . L'hamiltonien obtenu suivant cette approche est appelé hamiltonien de Breit-Pauli. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{BP} = \mathcal{H}_{NR} + \mathcal{H}_{NFS} + \mathcal{H}_{FS} \quad (3.21)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{NFS} = \mathcal{H}_{MC} + \mathcal{H}_{D_1} + \mathcal{H}_{D_2} + \mathcal{H}_{OO} + \mathcal{H}_{SSC} \quad (3.22)$$

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

$$\mathcal{H}_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^4, \quad (3.23)$$

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

$$\mathcal{H}_{D_1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_i} \right), \quad (3.24)$$

$$\mathcal{H}_{D_2} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i < j} \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.25)$$

représentent la correction relativiste à l'énergie potentielle.

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

$$\mathcal{H}_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i < j} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i) \mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right\} \quad (3.26)$$

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

$$\mathcal{H}_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i < j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (3.27)$$

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 :

$$\mathcal{H}_{FS} = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SOO} + \mathcal{H}_{SS} . \quad (3.28)$$

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

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.29)$$

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

$$\mathcal{H}_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j). \quad (3.30)$$

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

$$\mathcal{H}_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (3.31)$$

La constante  $\alpha$  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 la première orbite de Bohr.

### 3.3.3 Éléments de matrice de l'hamiltonien de Breit-Pauli

A cause des propriétés de commutation des termes de l'hamiltonien de Breit-Pauli avec  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ , les éléments de matrice des opérateurs de structure non fine peuvent être calculés dans la représentation  $\{|LS\rangle\}$  alors que pour ce qui est des

opérateurs de structure fine nous devons passer au couplage intermédiaire. La base d'états est définie par la représentation  $\{|LSJ\rangle\}$ . Dans ce 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  $J$

$$\Psi(\gamma LSJ) = \sum_i^M a_i \Phi(\gamma_i L_i S_i J). \quad (3.32)$$

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

$$\langle \Phi(\gamma_i L_i S_i J) | H_{BP} | \Phi(\gamma_j L_j S_j J) \rangle. \quad (3.33)$$

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  $H_{BP}$  et le calcul de leurs éléments de matrice sont assez complexes. Tous les détails sont donnés dans les références [32], [33], [34], [35].

## 3.4 Structure fine de l'état $(1s2p) \ ^3P$

### 3.4.1 Méthodes de calcul

Le calcul des corrections énergétiques associées aux différents termes de l'hamiltonien de Breit-Pauli se fait en plusieurs étapes :

- On commence par choisir la base des états de la représentation  $\{|LSJ\rangle\}$  dans laquelle nous développons la fonction d'onde associée aux états de structure fine  $(1s2p) \ ^3P_J$ . Comme l'effet du mélange des éléments non-diagonaux en  $LS$  par l'intermédiaire de  $J$  est faible dans le cas de l'hélium [36], nous n'avons inclus dans le développement 3.32 que des états de même  $L$  et  $S$ . Il s'agit des mêmes états

qui ont servi au calcul multiconfigurationnel Hartree-Fock. Ainsi, par exemple, dans l'espace actif  $n = 2$  qui contient les deux fonctions d'état de configuration  $(1s2p)^3P$  et  $(2s2p)^3P$ , la fonction d'onde associée  $\Psi(1s2p^3P_1)$  s'écrit :

$$\Psi(1s2p^3P_1) = a_1\psi(1s2p^3P_1) + a_2\psi(2s2p^3P_1)$$

- Grâce au programme BREIT de la suite des programmes atsp2K, nous évaluons les coefficients angulaires qui pondèrent les intégrales radiales  $I$ ,  $F^k$ ,  $G^k$  et  $R^k$  apparaissant dans les éléments de matrice de l'hamiltonien non-relativiste ainsi que des intégrales  $Z$ ,  $N^k$ ,  $V^k$  et  $S^k$  [37] représentant les interactions de structures fines de l'hamiltonien de Breit-Pauli.

- Enfin, à l'aide d'un calcul d'interaction de configuration où les fonctions radiales sont celles préalablement optimisées par le calcul multiconfigurationnel Hartree-Fock, on détermine les énergies totales et les coefficients de mélange  $a_i$  en diagonalisant la matrice associée à l'hamiltonien de Breit-Pauli.

Ces trois étapes ont été répétées pour l'ensemble des espaces actifs construits en prévision de l'étude MCHF de l'état  $(1s2p)^3P$  que nous avons présentée dans le chapitre deux. Nous rappelons que cette stratégie de calcul permet d'évaluer l'importance des effets de corrélation électronique sur les propriétés calculées à travers leur convergence.

### 3.4.2 Résultats et discussion

Dans l'approximation de Breit-Pauli l'énergie totale 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,  $\Delta E_{nf}$  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.

Nous avons d'abord calculé les corrections de structure non fine moins la correction orbite-orbite ( $\Delta E_{oo}$ ). Les résultats sont donnés dans la table 3.1 qui montre les

énergies non-relativistes (3<sup>ème</sup> colonne) et de structure non fine (4<sup>ème</sup> colonne) en fonction de l'espace actif (1<sup>ère</sup> colonne). Dans la dernière colonne nous reportons les valeurs de  $\Delta E_{nf} = \Delta E_{nf}(tot) - \Delta E_{oo}$  en  $cm^{-1}$ . Le fait que  $\Delta E_{nf}$  reste insensible à la corrélation électronique est certainement dû à un effet d'annulation des corrections liées aux trois opérateurs bi-électronique de l'opérateur de structure non fine.

Dans la table 3.2 nous donnons les corrections dues à l'opérateur orbite-orbite (3<sup>ème</sup> colonne) et à l'ensemble des opérateurs de structure non fine (4<sup>ème</sup> colonne). La table montre clairement que le calcul de l'interaction orbite-orbite au niveau Hartree-Fock est franchement mauvais. Par contre, le passage à l'espace actif  $n = 3$  a permis de capturer presque la totalité des effets de corrélation grâce aux seules orbitales de corrélation  $2s$ ,  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$ . A noter enfin que les corrections énergétiques des opérateurs de structure non fine déplacent le niveau d'énergie en l'absence de corrections relativistes d'environ  $24 cm^{-1}$ .

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 3.3, 3.4 et 3.5. 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  $(1s2p) {}^3P$ . Dans la dernière colonne nous avons indiqué la contribution totale des trois interactions. L'analyse des corrections énergétiques associées à l'interaction spin-orbite montre que la règle de l'intervalle de Landé est parfaitement respectée. En effet, l'écart spin-orbite entre les niveaux  $J = 2$  et  $J = 1$  est le double de l'écart entre  $J = 1$  et  $J = 0$ . De plus, la structure fine de l'état  $(1s2p) {}^3P$  est régulière, comme on le voit sur la figure 3.1, lorsqu'on ne tient compte que de l'interaction spin-orbite.

L'interaction spin-autre-orbite introduit des corrections énergétiques plus grandes en valeurs absolues que celles de l'interaction spin-orbite, mais de signes opposés.

Comme le montre la figure, ceci a pour effet d'inverser complètement la structure fine de l'état  $(1s2p)^3P$ . Par contre, la règle de l'intervalle de Landé est toujours respectée.

Enfin, l'interaction spin-spin a accentué l'écart entre les niveaux  $J = 0$  et  $J = 1$  et rapproché, entre eux les niveaux  $J = 1$  et  $J = 2$ . L'écart à la règle de l'intervalle de Landé est alors évident.

A partir de ces corrections en énergie, nous avons déduit les écarts de structure fine  $\nu_{21}$  entre  $J = 2$  et  $J = 1$  et  $\nu_{10}$  entre  $J = 1$  et  $J = 0$ . Les résultats sont donnés dans la table 3.6. Le signe négatif de ces écarts indique justement le caractère inverse de la structure fine des niveaux.

Nos résultats sont comparés avec l'expérience [7] et d'autres calculs théoriques [5] [38], [39]. Les auteurs Gou et *al* se sont limités, comme nous, au calcul des corrections Breit-Pauli. Ils ont utilisé une méthode variationnelle avec des fonctions d'onde multiconfigurationnelle, mais où leurs fonctions de base sont des orbitales de Slater[5]. Notre approche, basée sur le schéma MCHF+Breit-Pauli, donne de meilleurs résultats lorsqu'on se réfère à l'expérience.

Les écarts entre les résultats théoriques de Pachucki [39] et Drake [38] et l'expérience sont respectivement de l'ordre de  $14 \text{ kHz}$  et  $21 \text{ kHz}$  pour  $\nu_{21}$  et  $8 \text{ kHz}$  et  $13 \text{ kHz}$  pour l'écart  $\nu_{10}$ . Nous affichons par contre une différence de l'ordre  $38 \text{ MHz}$  et  $33 \text{ MHz}$  entre nos résultats et l'expérience.

Comme Pachuki et Drake tiennent compte des effets de la masse nucléaire, il faut préciser que leurs calculs sont relatifs à l'isotope  $^4\text{He}$ . Le résultat expérimental donné dans la table 3.6 concerne également la structure fine de l'état  $(1s2p)^3P$  de  $^4\text{He}$ . Pour comprendre ces différences, il est intéressant de rappeler les différentes contributions à l'énergie totale dans un atome comme l'hélium :

$$\begin{aligned}
 E_{tot} = & E_{NR}[Z^2] + \Delta E_{mp}[Z^2 \frac{\mu}{M}] + \Delta E_{BP}[\mathcal{O}(\alpha^2)] + \Delta E_{anom}[\mathcal{O}(\alpha^3)] \\
 & + \Delta E_{QED}[\mathcal{O}(\alpha^2)] + \text{termes}[\mathcal{O}(\alpha^4), \mathcal{O}(\alpha^5)]
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine.

Les deux premiers termes représentent l'énergie totale non-relativiste incluant l'effet de la masse nucléaire du noyau. Les troisième et quatrième termes sont respectivement les corrections dues à l'opérateur de Breit-Pauli et au moment magnétique anormal de l'électron. Enfin, les deux derniers termes sont des corrections d'ordre supérieures en  $\alpha^4$  et  $\alpha^5$ . Dans notre travail nous avons évalué seulement les corrections Breit-Pauli. Elles représentent la plus grande contribution à l'énergie totale non relativiste, en dehors des effets de masse nucléaire. Ces derniers sont en général J-indépendant et par conséquent s'annulent dans le calcul des écarts de structure fine.

La correction  $\Delta E_{anom}[\mathcal{O}(\alpha^3)]$  est, d'après Drake de l'ordre de  $-55 MHz$  et  $-22 MHz$  respectivement pour  $\nu_{10}$  et  $\nu_{21}$ . En rajoutant ces corrections à nos valeurs, on ramène les écarts par rapport à l'expérience à  $17 MHz$  et  $11 MHz$ . Ces écarts sont appelés encore à diminuer en tenant compte de toutes les autres corrections. Néanmoins, notre approche ne peut pas atteindre la précision des calculs de Drake et Pachucki, dans la mesure où leurs fonctions de base sont des fonctions de type Hylleraas. Comme ces dernières dépendent directement de la distance entre électrons, les effets de corrélation électronique sont mieux pris en charge.

TAB. 3.1 – Énergie non relativiste et corrections de structure non fine de He( $1s2p$ )  $^3P$ .

Ensemble actif	NCSF	$E_{NR}$ (u.a)	$E_{NR} + \Delta E_{nf}$ (u.a)	$\Delta E_{nf}(cm^{-1})$
HF	1	-2,13143707	-2,131543780	-23,42
3	8	-2,133020483	-2,133127128	-23,41
4	20	-2,133135645	-2,133242307	-23,41
5	40	-2,133155529	-2,133262209	-23,41
6	70	-2,133160927	-2,133267625	-23,42
7	112	-2,133162747	-2,133269461	-23,42
8	168	-2,133163479	-2,133270209	-23,42
9	240	-2,133163807	-2,133270552	-23,43
10	330	-2,133163969	-2,133270725	-23,43

TAB. 3.2 – Correction énergétique orbite-orbite.

Ensemble actif	NCSF	$\Delta E_{oo}$ ( $10^{-6}$ u.a)	$\Delta E_{oo}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta E_{nf}(tot)$ ( $cm^{-1}$ )
HF	1	1.612	0.35	-23.07
3	8	-2.403	-0.52	-23.93
4	20	-2.453	-0.54	-23.95
5	40	-2.352	-0.52	-23,93
6	70	-2.357	-0.52	-23,94
7	112	-2.357	-0.52	-23,94
8	168	-2.358	-0.52	-23,94
9	240	-2.356	-0.52	-23.95
10	330	-2.367	-0.52	-23.95

TAB. 3.3 – Corrections au premier ordre (en  $10^{-6} u.a$ ) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour  $J = 2$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	1,739	0,254	-2,864	-0,871
3	1,838	0,244	-2,799	-0,717
4	1,843	0,241	-2,765	-0,681
5	1,846	0,241	-2,754	-0,667
6	1,845	0,240	-2,748	-0,663
7	1,846	0,240	-2,746	-0,660
8	1,845	0,240	-2,744	-0,659
9	1,845	0,240	-2,743	-0,658
10	1,846	0,240	-2,743	-0,657

TAB. 3.4 – Corrections au premier ordre (en  $10^{-6} u.a$ ) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour  $J = 1$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	-1,735	-1,261	2,863	-0,133
3	-1,838	-1,220	2,800	-0,258
4	-1,844	-1,208	2,766	-0,286
5	-1,845	-1,203	2,753	-0,295
6	-1,846	-1,202	2,749	-0,299
7	-1,846	-1,201	2,746	-0,301
8	-1,846	-1,201	2,744	-0,303
9	-1,846	-1,200	2,743	-0,303
10	-1,846	-1,200	2,743	-0,303

TAB. 3.5 – Corrections au premier ordre (en  $10^{-6} u.a$ ) des interactions spin-orbite (SO), spin-spin (SS) et spin-autre-orbite (SOO) pour  $J = 0$

Ensemble actif	SO	SS	SOO	Total
HF	-3,472	2,527	5,727	4,782
3	-3,676	2,442	5,600	4,366
4	-3,688	2,416	5,532	4,260
5	-3,691	2,408	5,507	4,224
6	-3,691	2,404	5,496	4,209
7	-3,692	2,402	5,492	4,202
8	-3,692	2,400	5,489	4,197
9	-3,692	2,400	5,487	4,195
10	-3,692	2,399	5,486	4,193

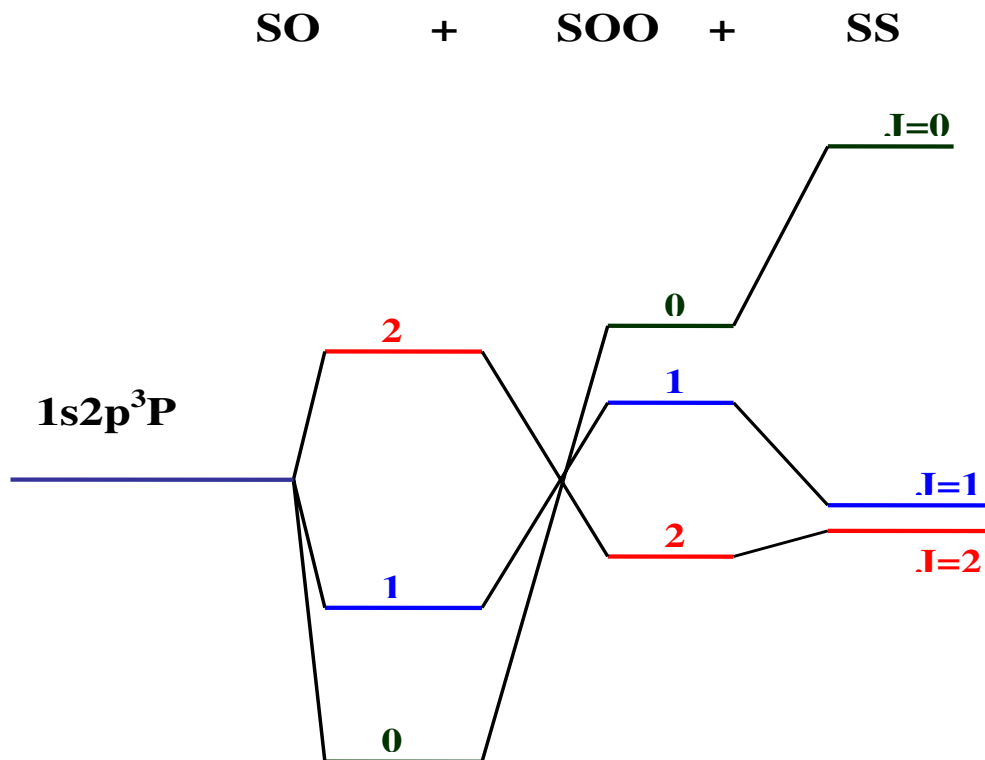


FIG. 3.1 – Structure fine de l'état  $He(1s2p^3P)$

TAB. 3.6 – Écarts de structure fine MCHF+BP de He( $1s2p\ ^3P$ ).

Ensemble actif	$\nu_{21}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{10}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
HF	-0.162	-1.078
3	-0.101	-1.014
4	-0.087	-0.998
5	-0.082	-0.992
6	-0.079	-0.989
7	-0.0787	-0.988
8	-0.0781	-0.9877
9	-0.0779	-0.9871
10	-0.0777	-0.9868
Notre résultat (en MHz)	-2 329.387	-29 583.520
Gou et <i>al</i> ( $\text{cm}^{-1}$ ) [5]	-0.0779	-0.9895
Gou et <i>al</i> (en MHz)	-2335.383	-29664.463
Pachucki [39] (en kHz)	-2 291 161.13(30)	-29 616 943.01(17)
Drake [38] (en kHz)	-2 291 154.62(31)	-29 616 964.42(18)
Expérience [7] (en kHz)	-2 291 175.59(51)	-29 616 951.66(70)

# Chapitre 4

## Théorie de l'interaction hyperfine

A la fin du dix-neuvième siècle, l'expérience a montré que les niveaux de structure fine des atomes dans plusieurs cas, n'étaient pas simples, mais composés d'une série de niveaux étroitement espacés, appelée depuis structure hyperfine. Une première explication est donnée en 1924 par Pauli qui a suggéré que cette structure peut être due à une interaction entre le champ magnétique produit par les électrons au niveau du noyau et le moment dipolaire magnétique nucléaire. En 1934, Schüller et Schmidt[40], en étudiant les spectres optiques des isotopes  $^{151}\text{Eu}$  et  $^{153}\text{Eu}$ , ont remarqué que la structure hyperfine de ces spectres ne peut pas être interprétée au moyen de l'interaction magnétique noyau-électron seulement. Ils avaient été alors amenés à postuler l'existence d'une seconde caractéristique de la structure d'un noyau : celle du moment quadrupolaire électrique. D'où une interaction supplémentaire, de type électrostatique, doit être prise en compte entre ce moment quadrupolaire nucléaire et le gradient du champ électrique créé au niveau du noyau par les électrons, pour décrire correctement les structures hyperfines observées.

### 4.1 L'hamiltonien hyperfin

La structure hyperfine des niveaux d'énergie atomique est le résultat de l'interaction entre le champ électromagnétique produit par les électrons au sein du noyau et ses

moments multipolaires électromagnétiques. Sa contribution dans l'hamiltonien total peut être représentée par un développement multipolaire d'ordre  $k$  :

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_{k \geq 1} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{M}^{(k)} \quad (4.1)$$

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 terme  $\mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)}$  correspondant à  $k = 1$ , représente l'interaction entre le moment dipolaire magnétique nucléaire et le champ magnétique créé par les électrons.

Le terme  $\mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)}$  correspond à  $k = 2$  et représente l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et le gradient du champ électrique créé au niveau du noyau par les électrons. Les autres termes d'ordre supérieur sont très petits et sont souvent négligés[41].

#### 4.1.1 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 créé 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 [14] :

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 du moment magnétique nucléaire avec les électrons  $s$ , qui possèdent une probabilité de présence non nulle à l'intérieur du noyau.

### 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 :

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_l &= \frac{\mu_0}{4\pi} (-e\mathbf{v}) \wedge \frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{m} \frac{\mathbf{l}}{r^3} \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3}\end{aligned}\quad (4.2)$$

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = - \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{l_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (4.3)$$

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

$$\mathbf{M}_N = \mu_N g_I \mathbf{I} \quad (4.4)$$

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 orbitalaire, est :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B \mu_N g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3}. \quad (4.5)$$

Pour exprimer  $\mathcal{H}_{hfs}^{orb}$  en unités atomiques, on remplace dans l'équation ci-dessus  $\mu_N$  par  $\mu_B(m_e/M_p)$ . 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.

D'où  $\mathcal{H}_{hfs}^{orb}$  en unités atomiques :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{orb} = \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I \mathbf{I} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{l}_i}{r_i^3} \quad (4.6)$$

### 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  $\mathbf{A}_s$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_s &= \nabla \wedge \mathbf{A}_s \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \left[ \frac{\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{sd} = - \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{s_i} \right) \cdot \mathbf{M}_N \quad (4.8)$$

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 :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^{sd} &= \frac{\mu_0}{4\pi} g_s g_I \mu_B \mu_N \sum_{i=1}^N \left[ \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \\ &= \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} g_I g_s \sum_{i=1}^N \left[ \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} - \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} \right] \quad (\text{en u.a}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

### Cas des électrons $s$

Les expressions des champs magnétiques données par les équations (4.2) et (4.7) ne s'appliquent pas à un électron  $s$ . Ce dernier, ayant une probabilité de présence 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, dont l'expression est donnée par [42] :

$$\mathbf{B}_c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 g_s \mu_B \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

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 :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^c &= \sum_{i=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_B \mu_N g_s \frac{m_e}{M_p} g_I \delta(\mathbf{r}_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \\ &= \frac{\alpha^2}{4} \frac{m_e}{M_p} \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} g_s g_I \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \quad (\text{en u.a}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

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[43]. 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 :

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{r^3} \sqrt{10} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} \quad (4.12)$$

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfs}^{dm} &= \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} \\ &= \frac{\alpha^2}{4} \frac{m_e}{M_p} g_I \mathbf{I} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

avec

$$\mathbf{T}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{2\mathbf{l}_i^{(1)}}{r_i^3} - \frac{g_s \sqrt{10}}{r^3} [\mathbf{C}^{(2)} \otimes \mathbf{s}^{(1)}]^{(1)} + g_s \frac{2}{3} \frac{\delta(r_i)}{r_i^2} \mathbf{s}_i^{(1)} \right] \quad (4.14)$$

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.

#### 4.1.2 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 donné par :

$$\mathcal{H}_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|} \quad (4.15)$$

qui s'écrit en unités atomiques comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= -\frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|} \\ &= -\sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_p^k}{r_e^{k+1}} \mathbf{C}^{(k)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(k)}(p) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Cet hamiltonien est développé en série d'un produit d'harmoniques sphériques re-normalisées [41]. Le premier terme dans le développement correspondant à  $k = 0$  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 quadropolaire électrique du noyau et le gradient du champ électrique créé par les électrons. Il s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H}^{qe} = -\frac{r_p^2}{r_e^3} \mathbf{C}^{(2)}(e) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p) \quad (4.17)$$

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

$$\mathcal{H}_{hfs}^{qe} = \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} = -\sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^N \frac{r_{p_i}^2}{r_{e_j}^3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \cdot \mathbf{C}^{(2)}(p_i) \quad (4.18)$$

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

$$\mathbf{T}^{(2)} = -\sum_{j=1}^N r_{e_j}^{-3} \mathbf{C}^{(2)}(e_j) \quad (4.19)$$

alors que l'opérateur tensoriel quadropolaire nucléaire est défini par :

$$\mathbf{M}^{(2)} = \sum_{i=1}^Z r_{p_i}^2 \mathbf{C}^{(2)}(p_i) \quad (4.20)$$

En se limitant aux interactions dipolaire magnétique et quadropolaire électrique, L'hamiltonien hyperfin s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{hfs} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} + \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} \quad (4.21)$$

Par convention, le moment dipolaire magnétique nucléaire  $\mu_I$  et le moment quadropolaire électrique 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.

$$\begin{aligned}\mu_I &= \langle \nu I I | M_0^{(1)} | \nu I I \rangle \\ Q &= 2 \langle \nu I I | M_0^{(2)} | \nu I I \rangle\end{aligned}\quad (4.22)$$

## 4.2 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 :

$$|\gamma \nu J I F M_F \pi\rangle = \sum_i c_i |\gamma_{J_i} \nu J_i I F M_F \pi\rangle \quad (4.23)$$

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 :

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu J I F M_F | \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma \nu J' I F M_F \rangle \quad (4.24)$$

$$E_{E2}(JIF, J'IF) = \langle \gamma \nu J I F M_F | \mathbf{T}^{(2)} \cdot \mathbf{M}^{(2)} | \gamma \nu J' I F M_F \rangle \quad (4.25)$$

L'algèbre tensorielle [44] permet de transformer chacun de ces éléments de matrice comme suit :

$$E_{M1}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \langle \gamma J || \mathbf{T}^{(1)} || \gamma J' \rangle \langle \nu I || \mathbf{M}^{(1)} || \nu I \rangle \quad (4.26)$$

$$E_{E2}(JIF, J'IF) = (-1)^{F+I+J'} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{array} \right\} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J' \rangle \langle \nu I \| \mathbf{M}^{(2)} \| \nu I \rangle \quad (4.27)$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice des équations (4.22), on peut voir que les éléments de matrice réduits de  $\mathbf{M}^{(1)}$  et  $\mathbf{M}^{(2)}$  s'expriment en fonction de  $\mu_I$  et  $Q$  comme suit :

$$\langle \nu I \| \mathbf{M}^{(1)} \| \nu I \rangle = \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \quad (4.28)$$

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

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  $J' = J, J - 1, J - 2$  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 :

$$A_J = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J \rangle \quad (4.29)$$

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

Les constantes quadrupolaires électriques sont données par les relations sui-

vantes :

$$\begin{aligned}
B_J &= 2Q \left[ \frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J \rangle \\
B_{J,J-1} &= \frac{Q}{2} \left[ \frac{J(J-1)}{(2J-1)(J+1)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-1 \rangle \\
B_{J,J-2} &= \frac{Q}{4} \left[ \frac{J(J-1)(2J-1)}{(2J-3)(2J+1)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J, J-2 \rangle
\end{aligned} \tag{4.30}$$

En fonction des constantes hyperfines  $A$ , les éléments matriciels (4.26) deviennent :

$$E_{M1}(J, J) = \frac{1}{2} A_J C \tag{4.31}$$

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

De même, les éléments de matrice (4.27) s'écrivent en fonction des constantes hyperfines  $B$  comme suit :

$$\begin{aligned}
E_{E2}(J, J) &= B_J \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)} \\
E_{E2}(J, J-1) &= -B_{J,J-1} \frac{(C+J+1) \sqrt{3(s+1)(s-2F)(s-2I)(s-2J+1)}}{2I(2I-1)J(J-1)} \\
\end{aligned} \tag{4.32}$$

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

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

### 4.3 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 :

$$\begin{aligned}
a_l &= \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N l_0^{(1)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle \\
a_{sd} &= \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2C_0^{(2)}(i) s_0^{(1)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle \\
a_c &= \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2s_0^{(1)}(i) r_i^{-2} \delta(r_i) | \gamma LSM_L M_S \rangle \\
b_q &= \langle \gamma LSM_L M_S | \sum_{i=1}^N 2C_0^{(2)}(i) r_i^{-3} | \gamma LSM_L M_S \rangle
\end{aligned} \tag{4.33}$$

où  $M_L = L$  et  $M_S = S$ . Les paramètres hyperfins sont importants d'un point de vue théorique car ils sont très sensibles aux différents types de corrélation.

## 4.4 Éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin

Dans ce paragraphe, on se propose de développer les éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin magnétique. Nous donnons les relations qui lient les constantes hyperfines aux paramètres hyperfins.

Comme 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 4.14) :

$$\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_l^{(1)} + \mathbf{T}_{sd}^{(1)} + \mathbf{T}_c^{(1)} \quad , \tag{4.34}$$

qui sont respectivement le terme orbitaire, le terme spin-dipolaire et le terme 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.

Soit  $E_{M_1}^{orb}$  l'énergie associée au terme orbitaire. Les équations (4.26) et (4.28) nous donnent son expression en fonction de l'élément de matrice réduit de  $\mathbf{T}_l^{(1)}$  :

$$\begin{aligned}
E_{M_1}^{orb}(JIF, J'IF) &= \langle \gamma(LS)JIF | \mathbf{T}_l^{(1)} \cdot \mathbf{M}^{(1)} | \gamma(LS)J'IF \rangle \\
&= \frac{\alpha^2}{2} \frac{m_e}{M_p} (-1)^{F+I+J'} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \langle \gamma(LS)J | \sum_{i=1}^N \mathbf{t}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma(LS)J' \rangle \quad (4.35)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \gamma(LS)J | \sum_{i=1}^N \mathbf{t}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma(LS)J' \rangle &= (-1)^{L+S+J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} S & L & J \\ 1 & J' & L \end{Bmatrix} \langle \gamma LS | \sum_{i=1}^N \mathbf{t}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma LS \rangle \quad (4.36)
\end{aligned}$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart au paramètre hyperfin  $a_l$  défini par l'équation (4.33), on obtient la relation suivante.

$$a_l = \sqrt{\frac{L}{(L+1)(2L+1)}} \langle \gamma LS | \sum_{i=1}^N \mathbf{t}_i^{(1)} r_i^{-3} | \gamma LS \rangle \quad (4.37)$$

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

$$\begin{aligned}
E_{M_1}^{orb}(JIF, J'IF) &= G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_l (-1)^{F+I-L-S-1} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{(L+1)(2L+1)}{L}} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ 1 & J' & L \end{Bmatrix} \quad (4.38)
\end{aligned}$$

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

De l'équation ci-dessus et des équations (4.31), nous déduisons les expressions des constantes hyperfines  $A_J^{orb}$  et  $A_{J,J-1}^{orb}$  :

$$A_J^{orb} = \frac{1}{2} G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_l \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{LJ(J+1)} \quad (4.39)$$

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

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

$$E_{M_1}^{sd}(JIF, J'IF) = G_\mu \frac{\mu_I}{I} (-1)^{F+I+J'} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \\ \times \langle \gamma(LS)J \| \sum_{i=1}^N -g_s \frac{\sqrt{10}}{2} r_i^{-3} (\mathbf{C}^{(2)} \times \mathbf{s}^{(1)})^{(1)} \| \gamma(LS)J' \rangle \quad (4.40)$$

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

$$\langle \gamma(LS)J \| \sum_{i=1}^N r_i^{-3} (\mathbf{C}^{(2)} \times \mathbf{s}^{(1)})^{(1)} \| \gamma(LS)J' \rangle = \\ \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J' \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_i^{(2)} s_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle \quad (4.41)$$

Comme pour  $a_l$ , nous pouvons également appliquer le théorème de Wigner-Eckart au paramètre hyperfin  $a_{sd}$  défini par l'équation (4.33). Nous obtenons :

$$a_{sd} = \sqrt{\frac{L(2L-1)}{(L+1)(2L+1)(2L+3)}} \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \\ \times \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N \mathbf{C}_i^{(2)} s_i^{(1)} r_i^{-3} \| \gamma LS \rangle \quad (4.42)$$

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

$$E_{M_1}^{sd}(JIF, J'IF) = -\frac{\sqrt{10}}{4} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_{sd} (-1)^{J'+F+I} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J' \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\ \times \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \sqrt{\frac{(S+1)(2S+1)}{S}} \\ \times \sqrt{\frac{(2L+1)(L+1)(2L+3)}{L(2L-1)}} \quad (4.43)$$

Grâce à l'équation ci-dessus et les équations (4.31), nous obtenons les expressions des constantes hyperfines  $A_J^{sd}$  et  $A_{J,J-1}^{sd}$  :

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

$$A_{J,J-1}^{sd} = -\frac{\sqrt{30}}{4} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_{sd} \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ L & S & J-1 \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{\frac{(2L+1)(L+1)(2L+3)(2S+1)(S+1)}{LSJ(2L-1)}} \quad (4.44)$$

où

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

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

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

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 (4.33) et qui s'écrit grâce au théorème de Wigner-Eckart :

$$a_c = \sqrt{\frac{S}{(S+1)(2S+1)}} \langle \gamma LS \| \sum_{i=1}^N 2\mathbf{s}_i^{(1)} \delta(r_i) r_i^{-2} \| \gamma LS \rangle \quad (4.45)$$

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

$$E_{M_1}^c(JIF, J'IF) = -\frac{1}{6} G_\mu \frac{\mu_I}{I} a_c (-1)^{F+I+J+L+S+J'} \sqrt{\frac{(S+1)(2S+1)}{S}} \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ 1 & J' & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J' & I \end{Bmatrix} \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \quad (4.46)$$

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

diagonale :

$$\begin{aligned}
 A_J^c &= \frac{1}{12} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_c \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{SJ(J+1)} \\
 A_{J,J-1}^c &= -\frac{1}{12} G_\mu g_s \frac{\mu_I}{I} a_c \quad (4.47) \\
 &\times \frac{\sqrt{(L+S+J+1)(L+J-S)(J+S-L)(L+S-J+1)}}{JS\sqrt{(2J-1)(2J+1)}}
 \end{aligned}$$

# Chapitre 5

## Structures hyperfines des états

### $(1s2s) \ ^3S_1$ et $(1s2p) \ ^3P_{0,1,2}$

L'atome  $^3\text{He}$  est le seul isotope de l'hélium dont les niveaux d'énergie possèdent une structure hyperfine. Son moment cinétique nucléaire vaut  $\frac{1}{2}$  et par conséquent son moment quadropolaire nucléaire est nul. La structure hyperfine de ses niveaux d'énergie est donc due uniquement à l'interaction dipolaire magnétique. Son moment dipolaire magnétique nucléaire vaut  $\mu_I = -2.12749772 \mu_N$  [45].

Nous présentons dans le premier paragraphe de ce chapitre nos résultats sur les paramètres hyperfins électroniques, calculés à l'aide de fonctions d'onde MCHF. Les constantes hyperfines magnétiques qui sont déduites de ces paramètres sont données dans le paragraphes suivant. Nous discutons ensuite les structures hyperfines des états  $(1s2s) \ ^3S_1$ ,  $(1s2p) \ ^3P_{0,1,2}$  en envisageant l'effet du couplage hyperfin non diagonal. Dans le dernier paragraphe nous comparons les spectres hyperfins que nous avons simulés à partir de nos constantes aux spectres expérimentaux.

## 5.1 Structures hyperfines des états $(1s2s) {}^3S_1$ et $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$

### 5.1.1 Paramètres hyperfins des états $(1s2s) {}^3S$ et $(1s2p) {}^3P$

Les paramètres hyperfins électroniques dont les expressions sont données par (4.33) ont été calculés pour les deux états  $(1s2s) {}^3S$  et  $(1s2p) {}^3P$ . La méthode utilisée est la même que nous avons employée pour calculer les énergies de ces états. Nous utilisons les mêmes fonctions d'onde correspondant à un calcul Hartree-Fock et des calculs MCHF pour différents espaces actifs. Ce qui nous permet de suivre la convergence des paramètres hyperfins en fonction de la taille de l'espace actif. Les résultats sont donnés dans la table 5.1.

A cause de leurs dépendances aux moments cinétiques électroniques, il est facile de voir que pour l'état  $(1s2s) {}^3S$ , seul le paramètre hyperfin de contact est non nul. On rappelle que ce dernier exprime le "contact" des électrons  $s$  avec le noyau, qui se traduit par une densité électronique de spin au sein même du noyau. Les valeurs de  $a_c$  de l'état  $(1s2s) {}^3S$  sont reportées dans la deuxième colonne de la table 5.1. Nous remarquons que le calcul au niveau Hartree-Fock fournit presque l'intégralité de la valeur de  $a_c$  (plus de 99.9%). Cela signifie que les orbitales de corrélation  $ns$  avec  $n > 3$ , n'ont presque pas d'effet sur cette propriété. Nous retiendrons pour ce paramètre la valeur 33.18422  $u.a.$ , correspondant à l'espace actif  $n = 10$ .

Pour l'état  $(1s2p) {}^3P$ , les trois paramètres sont non nuls. Mais la contribution du paramètre de contact est de loin la plus importante et d'ailleurs du même ordre de grandeur que celui de l'état  $(1s2s) {}^3S$ . Les paramètres  $a_l$  et  $a_{sd}$  expriment les interactions de type dipôle-dipôle entre le noyau et les électrons. Elles sont très faibles devant l'interaction due à la densité électronique de spin de l'électron  $1s$  dans le noyau. Nous prenons comme valeurs finales des trois paramètres hyperfins  $a_l$ ,  $a_{sd}$  et  $a_c$  de l'état  $1s2p {}^3P$ , respectivement 0.06932,  $-0.01402$  et 31.63703 en  $u.a.$  Comme nous pouvons le constater, nos valeurs sont en très bon accord avec celles de Gou et *al* [5]. Ces derniers ont utilisé une méthode variationnelle où les fonctions de base sont des orbitales de Slater.

TAB. 5.1 – Paramètres hyperfins électroniques (en u.a.) des états  $(1s2s\ ^3S)$  et  $(1s2p\ ^3P)$  de  $^3\text{He}$ .

Ensemble actif	$(1s2s)\ ^3S$	$(1s2p)\ ^3P$		
	$a_c$	$a_l$	$a_{sd}$	$a_c$
HF	33.20206	0.06523	-0.01305	31.71215
3	33.18494	0.06902	-0.01456	31.64418
4	33.18428	0.06923	-0.01380	31.63968
5	33.18418	0.06931	-0.01410	31.63893
6	33.18415	0.06931	-0.01399	31.63873
7	33.18414	0.06932	-0.01404	31.63867
8	33.18419	0.06932	-0.01402	31.63864
9	33.18419	0.06932	-0.01403	31.63867
10	33.18422	0.06932	-0.01402	31.63703
B.C.Gou and al [5]	33.17192	0.06933	-0.01402	31.62570

### 5.1.2 Les constantes hyperfines

Nous avons déjà vu qu'une constante hyperfine magnétique  $A_J$  est la somme des trois contributions  $A_J^{orb}$ ,  $A_J^{sd}$  et  $A_1^c$ . Les expressions de ces dernières sont données en fonction des paramètres hyperfins électroniques dans le chapitre précédent par les formules 4.39, 4.44 et 4.47. Rappelons que les paramètres hyperfins électroniques sont J-indépendants alors que les constantes hyperfines magnétiques dépendent de tous les moments cinétiques, nucléaire et électroniques.

#### Constante hyperfine de l'état $(1s2s)\ ^3S_1$

La seule contribution à l'interaction hyperfine dipolaire magnétique est due au terme de contact. La constante hyperfine magnétique  $A_1$  ( $J = 1$ ) de l'état est donc égale à  $A_1^c$ . La table 5.2 donne l'évolution de cette constante en fonction de l'espace actif.  $A_1$  étant directement proportionnelle à  $a_c$ , elle est aussi presque insensible aux effets

de la corrélation électronique. Notons également que notre valeur est en bon accord avec celle calculée par Gou et *al.*

TAB. 5.2 – Constante hyperfine magnétique  $A_1$  de l'état  $(1s2s) {}^3S_1$  d' ${}^3\text{He}$ .

Ensemble actif	$A_1$ (MHz)
HF	-4498.25
3	-4495.93
4	-4495.84
5	-4495.82
6	-4495.82
7	-4495.82
8	-4495.82
9	-4495.82
10	-4495.83
B.C.Gou and al [5]	-4494.43

### Constantes hyperfines de l'état $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$

Remarquons tout de suite que l'état  $(1s2p) {}^3P_0$  ne possède pas de structure hyperfine car son moment cinétique électronique total est nul ( $J = 0$ ). Les constantes hyperfines diagonales et non-diagonales totales des états  $(1s2p) {}^3P_{1,2}$  sont données dans la 6<sup>ème</sup> colonne de table 5.3. Elles correspondent à l'espace actif  $n = 10$ . Dans les 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> colonnes nous donnons les différentes contributions aux constantes hyperfines totales ; à savoir les constantes orbitaire, spin-dipolaire et de contact. Comme pour les paramètres hyperfins électroniques, la constante hyperfine de contact est largement dominante.

Les constantes hyperfines diagonales  $A(J = 1, J = 1)$  et  $A(J = 2, J = 2)$  étant négatives, les structures hyperfines des deux états  $(1s2p) {}^3P_{1,2}$  sont donc inversée. Nous remarquons, par ailleurs que les constantes hyperfines non diagonales  $A(J = 0, J' = 1)$  et  $A(J = 1, J' = 2)$  sont aussi importantes que les constantes

diagonales. On peut alors s'attendre à un effet de couplage hyperfin non diagonal entre les différents niveaux  $J$  non négligeable.

Dans la dernière colonne de la même table nous donnons les valeurs des constantes diagonales calculées par les auteurs Gou et *al.* Ces derniers ne présentent aucun résultat des éléments non diagonaux dans leur article. Toutefois, l'accord entre les constantes diagonales est très bon.

TAB. 5.3 – Constantes hyperfines diagonales et non-diagonales  $A_{J,J'}$  (en MHz) .

$J$	$J'$	$A_{orb}$	$A_{sd}$	$A_{cont}$	$A$	$A$ [5]
0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1	1	-14.07	-14.25	-2143.11	-2171.43	-2170.79
2	2	-14.07	2.85	-2143.11	-2154.33	-2153.69
0	1	-22.98	-11.63	3499.68	3465.07	
0	2	0.0	0.0	0.0	0.0	
1	2	-8.12	3.29	1237.32	1232.49	

### 5.1.3 Structures hyperfines

La structure hyperfine d'un niveau  $J$  est définie par les écarts d'énergie entre niveaux hyperfins. L'énergie d'un niveau  $|JIF\rangle$  par rapport à celle du niveau  $J$  est obtenue en diagonalisant la matrice d'interaction hyperfine magnétique dont les éléments de matrice sont donnés par les formules (4.31). D'après ces dernières, les éléments de matrice dépendent des constantes hyperfines magnétiques diagonales  $A(J, J) = A_J$  et non diagonales  $A(J, J - 1)$ .

Les énergies des niveaux hyperfins d'un état pour lequel les constantes hyperfines non diagonales sont faibles ou carrément nulles, sont données directement par la première formule de (4.31), soit :

$$E_M(JIF) = \frac{1}{2}A_J[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (5.1)$$

C'est justement le cas de l'état  $(1s2s) {}^3S_1$ , dont la structure hyperfine est caractérisée par la seule constante diagonale  $A_1$ . Comme  $J = 1$  et  $I = \frac{1}{2}$ , on déduit qu'il possède deux niveaux hyperfins  $F = \frac{1}{2}$  et  $F = \frac{3}{2}$ . Tenant compte de 5.1 l'écart entre ces deux niveaux est alors donné par  $\Delta E_{1/2,3/2} = \frac{3}{2}A_1$ . Ce qui correspond à une structure hyperfine de 6743,74 MHz. Dans table (5.4) nous donnons la valeur expérimentale de cette structure hyperfine [46]. Nous remarquons qu'elle est mesurée avec une grande précision. Pachucki [47], en incluant dans son calcul les corrections relativistes et QED et utilisant des fonctions d'onde variationnelles très précises, obtient un résultat en excellent accord avec l'expérience.

TAB. 5.4 – Structure hyperfine de l'état  $(1s2s) {}^3S_1$  de  ${}^3\text{He}$  .

$J$	$\Delta E_{1/2,3/2}$ (MHz)	Expérience [46](kHz)	Autre théorie [47] (kHz)
1	6743,74	6739701.177(16)	6739700.017

Les niveaux hyperfins des trois niveaux  $J = 0, 1, 2$  de l'état  $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$  sont respectivement  $F = \frac{1}{2}$ ,  $F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  et  $F = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ . Nous avons calculé d'abord leurs structures hyperfines à l'aide des constantes hyperfines diagonales. En d'autres termes nous n'avons pas tenu compte du couplage hyperfin non diagonal. Les résultats sont donnés dans la table 5.5 (voir colonne "sans couplage"). Comme on peut le voir, le désaccord avec l'expérience [48] est total. Ce qui est prévisible, dans la mesure où on ne peut pas négliger les constantes hyperfines non diagonales du fait de leur ordre de grandeur par rapport aux constantes diagonales.

En réalité, il se manifeste un couplage hyperfin non-diagonal entre les deux niveaux de structure fine  $J = 0$ , et  $J = 1$  pour  $F = \frac{1}{2}$ , entre  $J = 1$  et  $J = 2$  pour  $F = \frac{3}{2}$ , alors que l'état hyperfin  $F = \frac{5}{2}$  reste pur en  $J$ .

En considérant le premier couplage (entre  $J = 1$  et  $J = 0$ ), la matrice d'interaction

hyperfine magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{dm} = \begin{pmatrix} \langle {}^3P_1IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_1IF \rangle & \langle {}^3P_1IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_0IF \rangle \\ \langle {}^3P_0IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_1IF \rangle & \langle {}^3P_0IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_0IF \rangle \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Sa diagonalisation nous donne les nouvelles énergies des niveaux  $J = 1$   $F = \frac{1}{2}$  et  $J = 0$   $F = \frac{1}{2}$ .

Le couplage hyperfin non diagonal pour  $F = \frac{3}{2}$  entre  $J = 1$  et  $J = 2$  est donnée par la matrice suivante :

$$\mathcal{H}_{hfs}^{dm} = \begin{pmatrix} \langle {}^3P_1IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_1IF \rangle & \langle {}^3P_1IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_2IF \rangle \\ \langle {}^3P_2IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_1IF \rangle & \langle {}^3P_2IF | \mathcal{H}_{hfs}^{dm} | {}^3P_2IF \rangle \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

dont la diagonalisation nous permet d'obtenir les nouvelles positions énergétiques des niveaux hyperfins  $J = 1$   $F = \frac{3}{2}$  et  $J = 2$   $F = \frac{3}{2}$ .

Notons que la construction de la matrice de l'opérateur hyperfin magnétique requiert la connaissance de la position relative des niveaux de structure fine. En ce qui concerne l'état de  ${}^3\text{He}$ , nous avons utilisé la structure fine mesurée par Zha et *al* [49].

Dans la colonne "avec couplage" de la table 5.5 nous donnons les nouveaux écarts hyperfins que nous obtenons. Comparés à l'expérience [48] et le calcul théorique basé sur des fonction de type Hylleraas de Wu et Drake [50], on voit que l'accord est remarquable. Les résultats de la table 5.5 sont traduits par un schéma de diagrammes des niveaux hyperfins présenté dans la figure 5.1.

TAB. 5.5 – Structure hyperfine de l'état  $(1s2p)$   ${}^3P$  de  ${}^3\text{He}$  .

$J$		$\Delta E_{F-1,F}$ (MHz)			
		Sans couplage	Avec couplage	Expérience [48]	Autre théorie [50]
1	$\Delta E_{1/2,3/2}$	3257.31	4512.82	4512.213(3)	4512.191
2	$\Delta E_{3/2,5/2}$	5386.10	6965.92	6961.099(3)	6961, 104

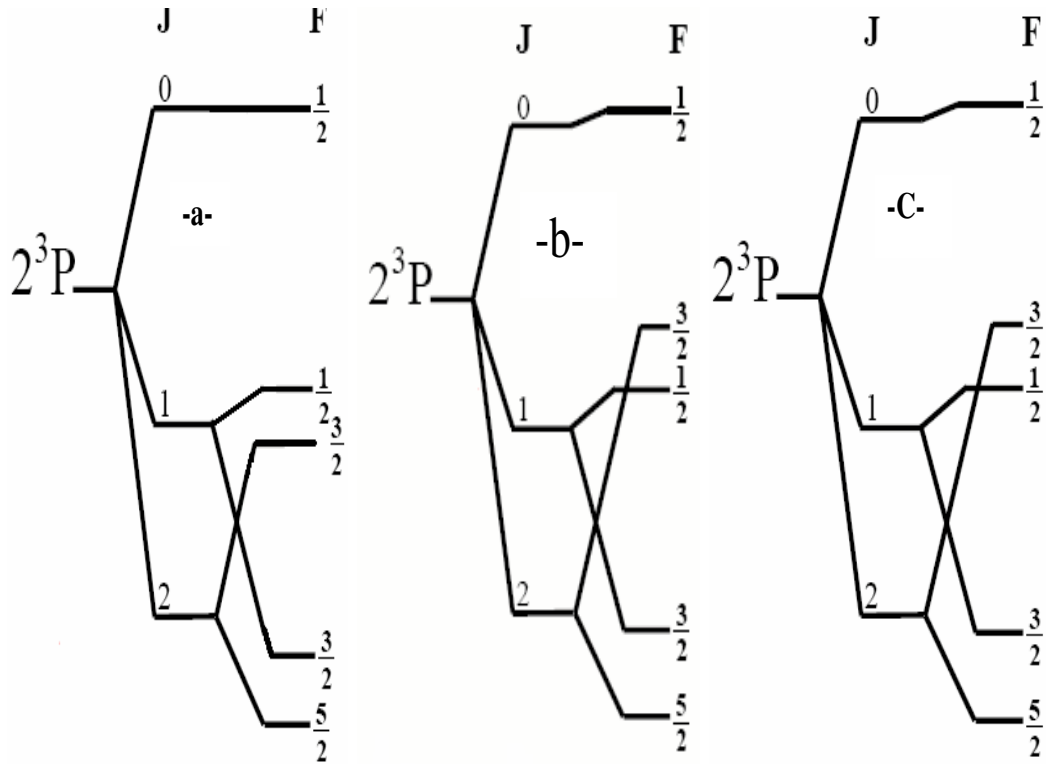


FIG. 5.1 – Diagramme des niveaux hyperfins des états  $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$ . a : sans couplage hyperfin non-diagonal - b : avec couplage -c : expérimental [51].

## 5.2 Spectres hyperfins des transitions $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s2p) {}^3P_{0,1,2}$

Les auteurs Courtade et *al* [52] ont mesuré le spectre hyperfin des transition  $(1s2s) {}^3S_1 \rightarrow (1s2p) {}^3P_{0,1,2}$  par spectroscopie d'absorption saturée. La figure 5.2.a est le diagramme des niveaux hyperfins des états  $(1s2s) {}^3S_1$  et  $(1s2p) {}^3P_{0,1,2}$  où l'on a indiqué par des flèches les différentes transitions hyperfines. Tenant compte des règles de sélection sur  $F$  qui s'écrivent  $\Delta F = 0, \pm 1$ , on dénombre neuf raies hyperfines. La figure 5.2.b montre le spectre expérimental enregistré par Courtade et *al*. On remarque qu'il s'étale sur une quarantaine de GHz. La figure 5.2.c est un "zoom" effectué sur une partie du spectre expérimental pour mettre en évidence les raies  $C_2, C_3, C_4$  et  $C_5$ . Les signaux  $\chi_{2-4}, \chi_{3-5}$  et  $\chi_{6-7}$  que l'on voit sur les deux spectres ne représentent pas

des raies hyperfines. Ce sont des signaux cross-over qui sont spécifiques à la méthode d'absorption saturée [53] et qui se manifestent au milieu de deux raies hyperfines. Ainsi les trois cross-over  $\chi_{2-4}$ ,  $\chi_{3-5}$  et  $\chi_{3-5}$  sont respectivement au milieu des raies  $C_2 - C_4$ ,  $C_3 - C_5$  et  $C_6 - C_7$ .

Nous avons simulé le spectre hyperfin constitué des quatre raies  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_5$ , à l'aide de nos constantes hyperfines en négligeant puis en tenant compte du couplage hyperfin non diagonal. Nous avons choisi des raies de forme Lorentzienne :

$$I(\nu) = \frac{I_{max}}{1 + 4 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}} \quad (5.4)$$

où  $\nu_0$  et  $\Delta\nu$  sont respectivement la fréquence et la largeur spectrale de la raie hyperfine. Nous avons pris pour toutes les raies une largeur spectrale de l'ordre de 50 MHz, correspondant à l'élargissement observé expérimentalement [52].

Les intensités  $I_{max}$  des raies hyperfines sont proportionnelles aux forces de raies des transitions  $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ . Pour une transition dipolaire électrique  $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ , les intensités relatives  $I_r(JIF, J'IF')$  des composantes hyperfines sont égales à :

$$Q(JIF, J'IF') = (2F + 1)(2F' + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} J & I & F \\ F' & 1 & J' \end{array} \right\}^2 \quad (5.5)$$

Si l'on suppose que le rapport des forces de raie des deux transitions  $(1s2s) \ ^3S_1 \rightarrow (1s2p) \ ^3P_1$  et  $(1s2s) \ ^3S_1 \rightarrow (1s2p) \ ^3P_2$  est approximativement égal à un, on trouve alors que les intensités relatives des quatre raies  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_5$  sont respectivement de 20%, 100%, 56% et 50%.

Nous avons également simulé le spectre expérimental de la figure 5.2.c à partir des constantes expérimentales. Ce dernier est superposé à notre spectre simulé sans couplage hyperfin non diagonal (figure 5.3.a) et avec couplage hyperfin non diagonal (figure 5.3.b). Nous remarquons alors que dans le premier cas les positions de nos raies hyperfines sont complètement différentes des positions des raies expérimentales. Par contre dans le deuxième cas, l'accord que nous obtenons est remarquable, ce qui

justifie encore une fois l'importance des effets des non diagonaux dans le calcul de la structure hyperfine des états  $(1s2p) \ ^3P_{0,1,2}$  de  $^3\text{He}$ .

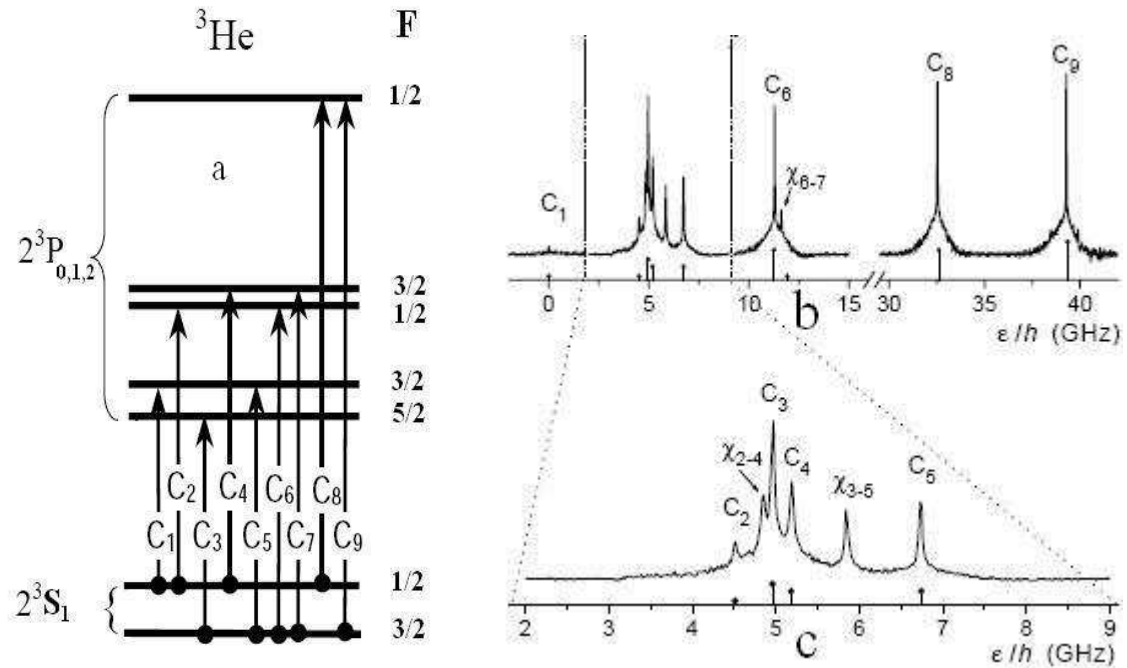


FIG. 5.2 –

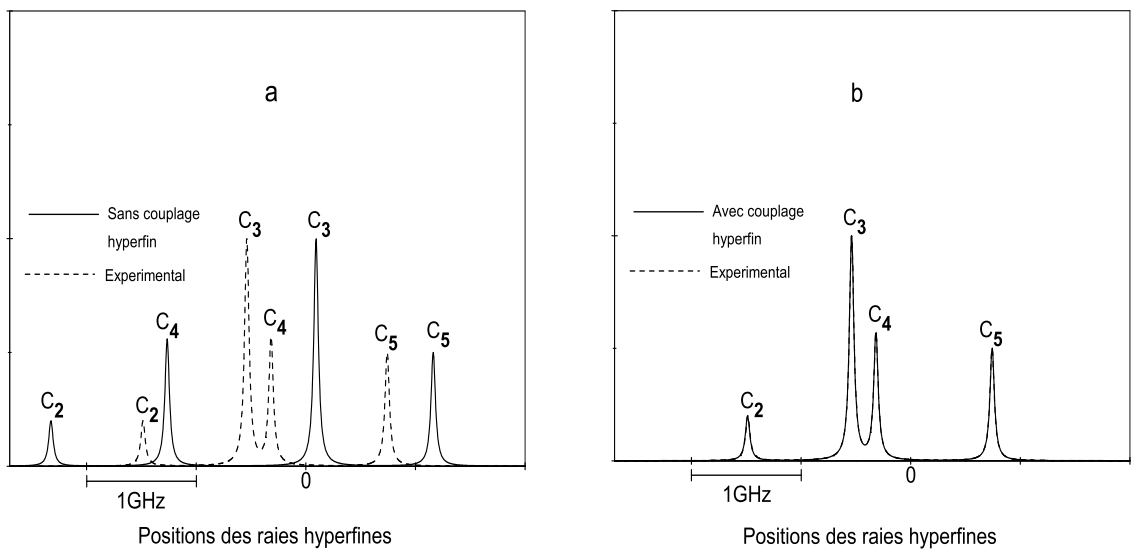


FIG. 5.3 –

# Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à deux propriétés atomiques fondamentales de l'hélium. La première est la structure fine de l'état  $(1s2p)^3P$ . Nous nous sommes limités aux calculs des corrections de Breit-Pauli qui représentent la contribution la plus importante. L'approximation de Breit-Pauli combinée avec la méthode multiconfigurationnelle Hartree-Fock a donné de bons résultats même si elle reste derrière les méthodes variationnelles qui utilisent comme fonctions de base les fonctions de type Hylleraas. A l'inverse notre approche prend l'avantage dans l'étude des systèmes à trois électrons et plus. Il était donc important pour nous de l'appliquer sur l'hélium, pour lequel nous disposons de résultats quasi exacts, avant de passer à des systèmes plus complexes. Ceci dit, nous avons bien obtenu pour l'état  $(1s2p)^3P$  une structure fine de niveaux inversés, en accord avec l'expérience et d'autres calculs théoriques. En calculant les différentes corrections séparément, nous avons montré que c'est l'interaction spin-autre-orbite qui est responsable de l'inversion de la structure.

Grâce aux fonctions d'onde obtenues par l'approche multiconfigurationnelle Hartree-Fock, nous avons également calculé les structures hyperfines des états  $(1s2s)^3S_1$  et  $(1s2p)^3P_{0,1,2}$ . Nous avons obtenu des structures hyperfines inversées en accord avec l'expérience et d'autres théories. Dans cette étude, le résultat le plus important est la mise en évidence d'un couplage hyperfin non diagonal entre les niveaux  $J$  de l'état

$(1s2p)^3P$ . A notre connaissance c'est la première fois que la structure hyperfine de cet état est calculée par cette approche, en tenant compte de ce couplage. Le résultat que nous avons obtenu est remarquable quand on le compare à l'expérience.

# Annexe A

## Programmes de calcul des fonctions d'onde

Les programmes de calcul utilisés appartiennent à la librairie MCHF-ASP (MCHF-Atomic Structure Package) de la version atsp2k[24] de Charlotte Froese Fischer. 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...

La figure (A.1) nous montre les différents programmes que nous avons utilisés dans nos calculs.

1. Le programme HF résout numériquement les équations intégral-différentielles Hartree-Fock.

Pour aller au delà d'un schéma mono-configurationnel.

2. Le programme LSGEN[54] construit l'espace des configuration
3. Le programme NONH[55] effectue l'intégration angulaire des éléments matriciels de l'hamiltonien non relativiste (1.1) pour une superposition de CSF (1.31) et produit une liste symbolique d'intégrales radiales mono-électroniques I (1.16) et bi-électroniques  $F^k$ ,  $G^k$  et  $R^k$  (1.18-1.19), accompagnées de leurs

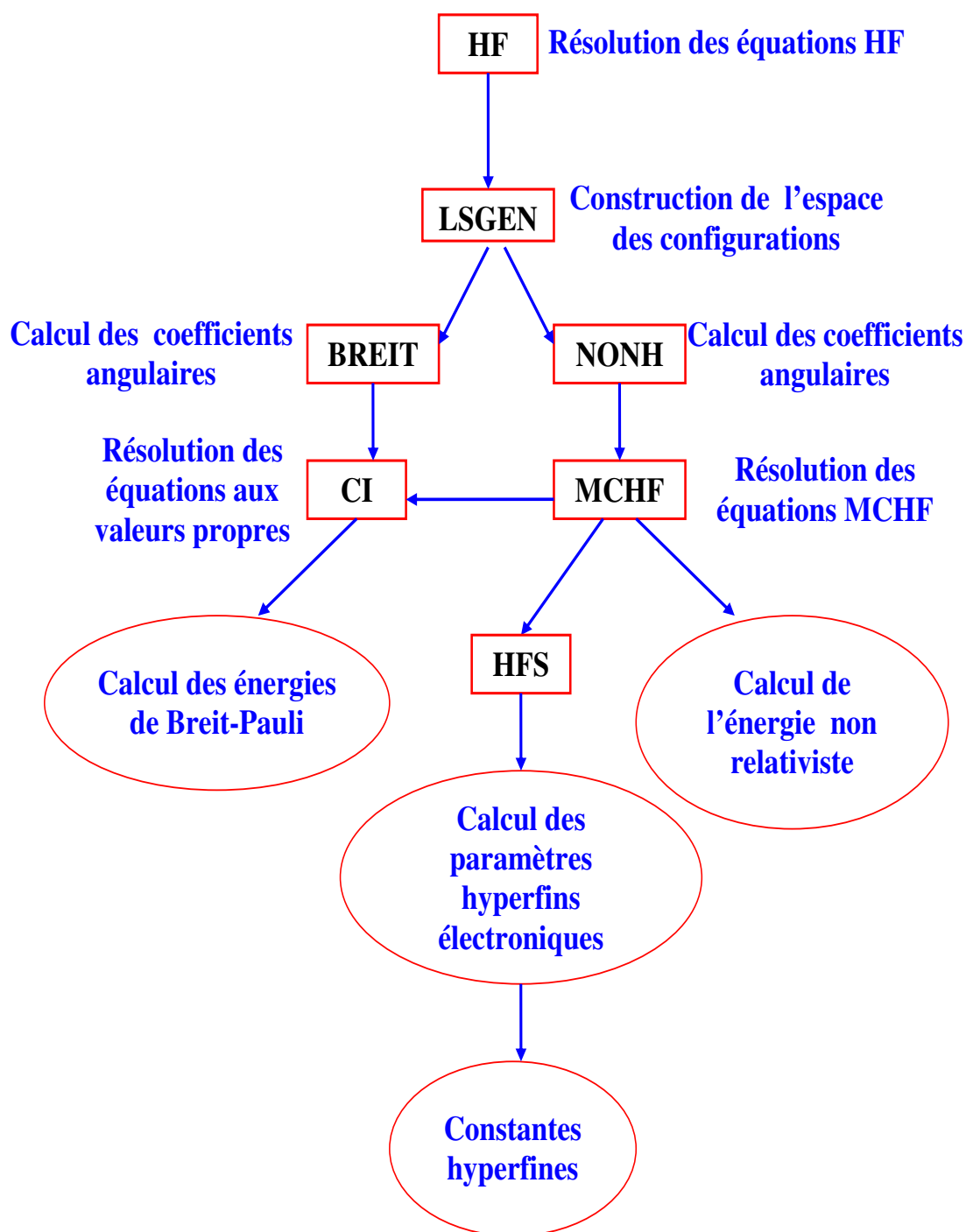


FIG. A.1 – Procédure de calcul

coefficients angulaires de pondération.

4. Le programme MCHF[56] utilise la liste d'intégrales de NONH pour construire la matrice de l'opérateur hamiltonien en couplage  $LS$ . Il résout numériquement les équations intégro-différentielles MCHF (1.38) 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  $\psi(\gamma_i LS)$ .

Les effets relativistes sont introduits à l'aide des corrections de Breit-Pauli (voir section 3.3.2). Dans ce cas,

1. Le programme BREIT [57] 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  $S^k$  [37] représentant les interactions de structures fines de l'hamiltonien de Breit-Pauli.
2. Le programme CI[58] 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  $LSJ$ .

Pour le calcul de la structure Hyperfine :

1. Le programme HFS utilise les fonctions radiales optimisées préalablement par MCHF et calcul les paramètres hyperfins électroniques avec lesquels nous déterminons les constantes hyperfines.

# Bibliographie

- [1] Bethe, H. and Salpeter, E. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Springer Verlag, Berlin and New York, (1957).
- [2] Drake, G., editor. *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*. American Institute of Physics, Woodbury, New York, (2006).
- [3] Castilleja, J., Livingston, D., Sanders, A., and Shiner, D. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4321 (2000).
- [4] George, M. C., Lombardi, L. D., and Hessels, E. A. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 173002 (2001).
- [5] Gou, B., Wang, F., and Wu, X. *Eur. Phys. J. D* **27**, 27 (2003).
- [6] Cancio Pastor, P., Giusfredi, G., and De Natale, P. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 023001 (2004).
- [7] Zelevinsky, T., Farkas, D., and Gabrielse, G. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 203001 (2005).
- [8] Drake, G. and Yan, Z.-C. *Can. J. Phys.* **83**, 311 (2005).
- [9] Wang, L.-B. and al. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 142501–4 (2004).
- [10] Ewald, G., Nörtershäuser, W., Dax, A., Götte, S., Kirchner, R., Kluge, H.-J., Kühl, T., Sanchez, R., Wojtaszek, A., Bushaw, B. A., Drake, G. W. F., Yan, Z.-C., and Zimmermann, C. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 113002 (2004).
- [11] Shiner, D., Dixson, R., and Vedantham, V. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3553 (1995).

- [12] Marin, F. and Minardi, F., Pavone, F., M., I., and Drake, G. *Z. Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters* **32**, 285 (1995).
- [13] Van Leeuwen, K. A. H. and Vassen, W. *Europhys. Lett.* **76**, 409 (2006).
- [14] Fischer, C. F., Brage, T., and Jönsson, P. *Computational Atomic Structure - An MCHF Approach*. Institute of Physics Publishing, Bristol, (1997).
- [15] Grant, I. *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules*. Springer, (2007).
- [16] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 369–398 (1991).
- [17] Johnson, W. R. *Lectures on Atomic Physics*. (2000).
- [18] Desclaux, J. In *Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids*, Malli, G., editor, 115–143 (NATO Plenum Press, NY, 1983). Vancouver, August 10–12 1981.
- [19] Sobel'man, I. *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra*. Pergamon Press, (1972).
- [20] Cowan, R. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, (1981).
- [21] Shore, B. and Menzel, D. *Principles of Atomic Spectra*. John Wiley and Sons, NY, (1968).
- [22] Fischer, C. F. *The Hartree-Fock method for Atoms. A numerical approach*. John Wiley and Sons, New York, (1977).
- [23] Fano, U. *Phys. Rev. A* **140**, 67–75 (1965).
- [24] Fischer, C. F., Tashiev, G., Gaigalas, G., and Godefroid, M. *Comput. Phys. Commun.* **176**, 559–579 (2007).
- [25] Drake, G. In *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, 199–219. Springer (2005).

- [26] Drake, G. W. F. *Nucl. Phys.* **A737**, 25–33 (2004).
- [27] QING, B., CHEN, S.-H., GAO, X., and LI, J.-M. *Chin. Phys. Lett* **25**, 2448 (2008).
- [28] Dirac, P. *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, London, (1958).
- [29] Breit, G. *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929).
- [30] Breit, G. *Phys. Rev.* **36**, 383 (1930).
- [31] Foldy, L. and Wouthuysen, S. *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [32] Eissner, W., Jones, M., and Nussbaumer, H. *Comput. Phys. Commun.* **8**, 270 (1974).
- [33] Glass, R. and Hibbert, A. *Comput. Phys. Commun.* **16**, 19–34 (1978).
- [34] Fraga, S., Klobukowski, M., Muszynska, J., Saxena, K., and Sordo, J. *Phys. Rev. A* **34**, 23 (1986).
- [35] Zatsarinny, O. and Fischer, C. *Comput. Phys. Commun.* **124** (2000).
- [36] Godefroid, M. and Verhaegen, G. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **13**, 3081 (1980).
- [37] Fischer, C. F., Gaigalas, G., and Godefroid, M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **30**, 3333–3342 (1997).
- [38] Drake, G. *Can. J. Phys.* **80**, 1195 (2002).
- [39] Pachucki, K. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 013002 (2006).
- [40] Schüler, H. and Schmidt, T. *Naturwiss.* **22**, 758 (1934).
- [41] Schwartz, C. *Phys. Rev.* **97**, 380 (1955).
- [42] Slater, J. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw–Hill, New York, (1960).

- [43] Judd, B. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. Princeton Landmarks in Physics. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, (1998).
- [44] Varshalovich, D., Moskalev, A., and Khersonskii, V. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, (1988).
- [45] Stone, N. *At. Data Nucl. Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [46] Rosner, S. D. and Pipkin, F. M. *Phys. Rev. A* **1**, 571 (1970).
- [47] Pachucki, K. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **34**, 3357 (2001).
- [48] Prestage, J. D., Hinds, E. A., and Pichanick, F. M. *J. Phys. Rev. Lett.* **50**, 828 (1983).
- [49] Zha, P., Lawall, J., and Pipkin, F. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 592 (1991).
- [50] Wu, Q. and Drake, G. W. F. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **40**, 393 (2007).
- [51] Smiciklas, M. B. Master's thesis, University of North Texas, (2003).
- [52] Courtade, E., Marion<sup>1</sup>, F., Nacher<sup>1</sup>, P.-J., Tastevin<sup>1</sup>, G., Kiersnowski, K., and Dohnalik, T. *Eur. Phys. J. D* **21**, 25 (2002).
- [53] Demtröder, W. *Laser Spectroscopy*. Springer, (2003).
- [54] Sturesson, L. and Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **74**, 432 (1993).
- [55] Hibbert, A. and Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 417–430 (1991).
- [56] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 431–454 (1991).
- [57] Hibbert, A., Glass, R., and Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 455–472 (1991).
- [58] Fischer, C. F. *Comput. Phys. Commun.* **64**, 473–485 (1991).