

En-tête ministériel **MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTÉ DES SCIENCES**

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**Laboratoire de Physique et Chimie Quantique**



N° ...../...../.....

## **MÉMOIRE DE MASTER**

FILIÈRE : Physique

SPÉCIALITÉ : Nanophysique

Présenté par :

**AIT ALLAOUA Yakout**

Thème :

---

**Etude de l'évolution des paramètres de Racah-Slater des ions  
lanthanides Ln $III$ , Ln $IV$  et Ln $V$**

---

Soutenu le 02/07/2025 devant le jury composé de :

M. LAMROUS	Omar	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
M. CHIKH	Anis	MCB	U.M.M.T.O.	Encadreur
M. DEGHICHE	Djamel	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
M. SALI	Nasser	MAA	U.M.M.T.O.	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mes grands-parents*

*A la mémoire de « Alicia Kesraoui »*

*A mes chers parents*

*A mon frère « Messaoud », ma sœur « Malyza »*

*A tous mes oncles, tantes, cousins, cousines et autres membres de ma famille «*

*AIT ALLAOUA » et « BEN MAKHLOUF »*

*A mes amies de la vie « Iméne », « Nouara », « Lydia », « Mélisa », « Salima*

*», « Souhila », « Kahina », « Leatitia »*

*A tous les peuples confrontés à la guerre dans le monde.*

*En hommage à leur courage, à leur résistance et à leur dignité face à l'injustice.*

*Que la paix, un jour, triomphe de la violence*

*AIT ALLAOUA yakout*

# Remerciements

*Je tiens à remercier, en premier lieu, « ALLAH » le Tout-Puissant et le miséricordieux qui m'a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce travail.*

*En second lieu, je remercie ma famille et mes amies pour leur soutien moral durant toute la période du travail.*

*Mes remerciements s'adressent à mon encadreur Monsieur A. CHIKH pour sa grande patience, sa disponibilité et ses encouragements qui m'ont permis de surmonter toutes les difficultés.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur MEZEGHRANE Abdelaziz, Professeur à l'UMMTO et Directeur du LPCQ, de m'avoir accueilli dans de bonnes conditions au sein de son laboratoire.*

*Je remercie M. LAMROUS de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, ainsi que M. DEGHCHE et M. SALI, membres du jury, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous mes enseignants durant toute ma scolarité pour leurs efforts et leurs sacrifices. J'associe à ces remerciements toutes les personnes avec qui j'ai partagé les études.*

*Mes remerciements vont également à M. S. Ait Mammour, ainsi qu'à C. Ben Said, S. Louifi, L. Djemaïai et S. Sadoun, qui ont toujours été présents et disponibles tout au long de mon travail.*

*Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>1 Méthode théorique de l'analyse des spectres atomiques</b>	<b>5</b>
1 Introduction . . . . .	5
2 Atomes Monoélectroniques . . . . .	5
2.1 L'atome d'hydrogène et «hydrogénoïdes» . . . . .	5
3 Atomes à plusieurs électrons : . . . . .	7
3.1 Approximation du champ central : . . . . .	7
3.2 Principe d'exclusion de Pauli . . . . .	8
3.3 Déterminants de Slater : . . . . .	9
4 Théorie de perturbation au premier ordre . . . . .	9
5 Méthodes de Racah-slater . . . . .	10
5.1 Forme générale des éléments de matrice . . . . .	10
6 Spectroscopie Atomique de lanthanides . . . . .	12
7 Code Cowan - Méthode paramétrique . . . . .	14
8 Conclusion . . . . .	15
<b>2 Étude théorique de la variation des paramètres Hartree-Fock Relativistes</b>	<b>16</b>
<b>Étude théorique de la variation des paramètres Hartree-Fock Relativistes</b>	<b>16</b>
1 Introduction . . . . .	16
2 Variation des paramètres intra-configurationnel de Hartree-Fock . . . . .	17
2.1 Les paramètres directe $F^2, F^4$ et $F^6$ des niveaux $f - f$ . . . . .	17
2.2 Les paramètres directe $F^2$ des niveaux $f - p$ et $f \rightarrow d$ . . . . .	19
2.3 Les paramètres directe $F^4$ des niveaux $f - d$ . . . . .	20
2.4 Variation des paramètres Hartree-Fock $G^1, G^2, G^3, G^4, G^5$ . . . . .	20
3 Paramètre de couplage spin-orbite . . . . .	25
3.1 couplage spin-orbite $\zeta_f$ . . . . .	25
3.2 couplage spin-orbite $\zeta_p$ et $\zeta_d$ . . . . .	26
4 Conclusion . . . . .	27
<b>3 Validation des résultats</b>	<b>28</b>
1 Introduction . . . . .	28

2	Variation des paramètres intra-configurationnels de Racah-Slater théoriques et expérimentaux . . . . .	29
2.1	Les paramètres directes $F^2$ , $F^4$ et $F^6$ des niveaux $f - f$ . . . . .	29
2.2	Les paramètres directs $F^2$ des niveaux $f - p$ et $f - d$ . . . . .	31
2.3	Les paramètres directs $F^4$ des niveaux $f - d$ . . . . .	32
2.4	Variation des paramètres Hartree-Fock $G^1$ , $G^2$ , $G^3$ , $G^4$ , $G^5$ . . . . .	33
3	Paramètres de couplage spin-orbite . . . . .	37
3.1	couplage spin-orbite $zeta_f$ . . . . .	37
3.2	couplage spin-orbite $zeta_p$ et $zeta_d$ . . . . .	40
4	Conclusion . . . . .	41
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>42</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>1</b>

# Introduction générale

Les lanthanides, également appelés terres rares, occupent une place essentielle dans le domaine de la physique atomique, de la chimie quantique et des sciences des matériaux. Caractérisés par le remplissage progressif de la sous-couche  $4f$ , ces éléments présentent des propriétés électroniques et spectroscopiques remarquables, qui leur confèrent de nombreuses applications technologiques : aimants permanents haute performance, luminophores pour écrans et éclairage [1], matériaux pour lasers [2], agents de contraste en imagerie médicale [3], ou encore en astrophysique [4]. La compréhension fine de leur structure électronique est donc cruciale pour améliorer et concevoir de nouveaux matériaux fonctionnels à base de lanthanides.

L'analyse des spectres atomiques et ioniques constitue un outil fondamental pour sonder la structure électronique de ces éléments. Cependant, la complexité croissante des interactions électroniques internes, notamment dans les ions multichargés comme  $LnIII$ ,  $LnIV$  et  $LnV$ , rend l'interprétation spectroscopique particulièrement délicate. Dans ce contexte, les paramètres de Racah-Slater tels que les paramètres directs ( $F^k$ ), les paramètres d'échange ( $G^k$ ), et les paramètres de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ) jouent un rôle central. Ils permettent de modéliser efficacement les interactions de type coulombien et relativiste au sein de l'atome, et sont essentiels pour la construction de matrices hamiltoniennes fiables utilisées dans les calculs d'énergie, d'intensité et de structure fine des niveaux. Au-delà de l'aspect fondamental, une meilleure connaissance et maîtrise de ces paramètres contribue à affiner les modèles atomiques utilisés dans les codes de simulation spectroscopique, ayant des retombées dans des domaines variés allant de l'astrophysique (analyse des spectres d'étoiles riches en terres rares) [5, 6] à la spectroscopie des plasmas [7], en passant par le développement de matériaux optoélectroniques.

Traditionnellement, ces paramètres peuvent être obtenus à partir de l'analyse expérimentale des spectres, ou bien calculés par des méthodes théoriques, notamment les approches *ab-initio* (Code R.D.Cowan/ MCDF,...). Toutefois, des divergences entre les valeurs expérimentales et théoriques persistent, en particulier pour les paramètres d'échange, en raison de la complexité des corrélations électroniques et des effets relativistes. Cela soulève une problématique majeure : dans quelle mesure les méthodes *ab initio* permettent-elles de reproduire fidèlement l'évolution des paramètres de Racah-Slater au sein de la série des lanthanides, et quels sont les facteurs responsables des écarts observés avec les données expérimentales ?

Ce travail s'inscrit dans cette problématique et a pour objectif d'étudier de manière rigoureuse et systématique l'évolution des paramètres de Racah-Slater pour les ions  $LnIII$ ,  $LnIV$  et  $LnV$  correspondant aux 14 éléments de la série des lanthanides, allant du lanthane ( $Z = 57$ ) au lutécium ( $Z = 71$ ). Ces ions, caractérisés par des configurations électroniques  $4f$  partiellement

remplies, présentent une complexité particulière dans la description de leurs interactions internes, notamment en raison des effets de corrélation électronique et du rôle croissant des effets relativistes à mesure que le numéro atomique augmente.

Dans un premier temps, des calculs *ab initio* ont été réalisés en utilisant la chaîne de codes de calcul R.D. Cowan (RCN/RCN2/RCG/RCE)[8] basée sur l'approximation du champ central en utilisant un potentiel de Hartree-Fock et la théorie de Racah-Slater, permettant l'estimation précise des paramètres directs ( $F^k$ ), des paramètres d'échange ( $G^k$ ), ainsi que des paramètres de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ) pour chaque ion considéré. L'analyse de ces résultats théoriques a permis de mettre en évidence des tendances systématiques selon le degré d'ionisation et le numéro atomique. Ces tendances traduisent l'évolution des interactions intra-atomiques, telles que la répulsion électrostatique entre électrons de la couche  $4f$ , les effets de contraction radiale des orbitales, ou encore le renforcement du couplage spin-orbite avec l'augmentation de la charge nucléaire effective.

Dans un second temps, les valeurs calculées ont été confrontées aux données expérimentales disponibles dans la littérature. Cette comparaison a pour but d'évaluer la validité des modèles théoriques employés, de quantifier les écarts éventuels, et d'identifier les limites des méthodes *ab initio* face à la complexité des systèmes étudiés. Une attention particulière a été portée aux différences de comportement entre les divers types de paramètres : les paramètres directs, de spin-orbite et les paramètres d'échange, car leur sensibilité aux effets de corrélation électronique dynamique, souvent difficiles à modéliser de manière optimale.

L'approche adoptée dans ce travail permet ainsi de proposer une vision globale et comparative de l'évolution des paramètres de Racah-Slater au sein de la série des lanthanides, tout en mettant en lumière les apports et les limites des outils théoriques actuels pour la modélisation de systèmes atomiques complexes.

# Chapitre 1

## Méthode théorique de l'analyse des spectres atomiques

### 1 Introduction

Les progrès dans le domaine de la physique atomique, notamment la spectroscopie, ont profondément influencé l'évolution scientifique et technologique depuis le début du  $XX^e$  siècle. Elle a connu un développement important ces dernières décennies, grâce à des apports significatifs tant de l'expérimentation que de la théorie.

Au cours des dernières années, l'intérêt croissant pour les lanthanides a considérablement augmenté, principalement grâce à leurs caractéristiques optiques. Les lanthanides trouvent leur application dans une multitude de domaines, notamment en matière de magnétisme[9], le secteur médical[10], optique et optoélectronique[11], sans oublier l'astrophysique[5]. Ces éléments au nombre de 15, appartenant à la première période du bloc f du tableau périodique des éléments, allant du Lanthane ( $Z = 57$ ) au Lutécium ( $Z = 71$ )[12]. La perte d'électrons (deux, trois ou quatre électrons) conduit à des ions de lanthanides qui est le degré d'ionisation (LnIII, LnIV, LnV).

L'approche théorique employée pour l'analyse des spectres des atomes lanthanides est celle qui est utilisée pour décrire les atomes complexes. Cette méthode utilise une approche perturbative et variationnelle de l'équation de Schrödinger, s'appuyant sur la méthode paramétrique de Racah-Slater intégrée dans la série de codes Cowan.

Pour l'étude des spectres (LnIII, LnIV, LnV) de lanthanides nous allons déterminer l'évolution des paramètres de Racah-Slater et des effets Spin-orbite, qui nous permettra de mieux comprendre l'impact des interactions intra-atomiques et des effets relativistes sur les comportements électroniques complexes de ses ions.

### 2 Atomes Monoélectroniques

#### 2.1 L'atome d'hydrogène et «hydrogénoïdes»

L'exemple le plus simple de ce genre de système est l'atome d'hydrogène. Il ne s'agit pas seulement de ça. En plus des isotopes de l'hydrogène (deutérium, tritium), on peut mentionner

les ions hydrogénoïdes, tels que les ions He+, Li++. Pour ces systèmes nous allons calculer de manière explicite les énergies des états liés ainsi que leurs fonctions d'onde associées[13].

En effet, il est possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour le cas d'atomes à un seul électron, mais pas pour les atomes à plusieurs électrons, et la mécanique quantique s'est en grande partie développée en tentant d'expliquer le spectre d'émission que l'on a associé aux niveaux d'énergie de l'hydrogène atomique.

L'Hamiltonien non-relativiste et indépendant du temps de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

où  $r$  est la distance entre le noyau et l'électron,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  avec  $h$  la constante de Planck,  $\nabla^2$  est l'opérateur laplacien,  $m_e$  est la masse réduite de l'électron,  $e$  la charge de l'électron et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

Abordons maintenant la recherche des valeurs et fonctions propres de l'hamiltonien  $H$ . L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

La fonction d'onde doit être une fonction propre de l'opérateur Hamiltonien avec la valeur propre  $E$  associée à son énergie.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.3)$$

L'équation de Schrödinger, quand elle est résolue, fournit un ensemble de nombres quantiques qui découlent des conditions physiques imposées aux fonctions d'onde[13].

$$\psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}(r, \theta, \phi, \sigma) = u_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi)\zeta_{m_s}(\sigma) \quad (1.4)$$

$$E_{n,l,m_l,m_s}$$

où  $r$ ,  $\theta$  et  $\phi$  sont les coordonnées sphériques par rapport au noyau et à un repère orthonormé.  $u_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  est la partie spatiale de la fonction d'onde et  $\zeta_s(\sigma)$  sa partie spin.

Tous les états possibles d'un atome ou ion monovalent sont caractérisés par quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , et  $m_s$ , qui déterminent la fonction propre de cet état particulier[13].

- **Le nombre  $n$** , qui repère l'énergie, est appelé nombre quantique principal. Il peut prendre n'importe quelle valeur entière positive de 1 à l'infini,  $n = 1, 2, 3, \dots, n$ . Il caractérise ce que l'on appelle une couche électronique.
- **Le nombre quantique  $l$**  apparaît dans la solution de la partie angulaire de l'équation, et est aussi connecté à la fonction radiale. Il peut prendre toute valeur entière positive de 0 à  $n - 1$ ,  $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$ , c'est-à-dire  $n$  différentes valeurs.
- **Le nombre quantique  $m$**  apparaît uniquement dans la fonction angulaire. Il peut prendre des valeurs entre  $-l$  et  $+l$  par incréments de 1,  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ , c'est-à-dire  $2l + 1$  valeurs différentes.

- **Le nombre quantique**  $m_s$  correspond au spin de l'électron qui peut prendre deux valeurs distinctes, "up " ou "down", soit  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ [14].

Pour des raisons historiques, l'usage s'est établi d'associer des lettres de l'alphabet aux diverses valeurs de  $l$ , la correspondance est la suivante :

$l$	0	1	2	3	4	...
Notation	s	p	d	f	g	...

### 3 Atomes à plusieurs électrons :

En théorie, on peut déterminer les niveaux d'énergie d'un atome en résolvant l'équation de Schrödinger non dépendante du temps. Toutefois, à l'exception de cas simples tels que l'atome d'hydrogène, aucune solution analytique n'est possible pour un système comportant plusieurs électrons. Ceci nécessite des méthodes basées sur des approximations parfaitement appropriées aux calculs des systèmes complexes[15], et ce, sans avoir besoin de connaître la forme précise du potentiel impliqué dans l'équation de Schrödinger. Dans les situations impliquant des atomes avec deux électrons ou plus, l'approximation du champ central est utilisée comme point de départ pour les calculs. Cette approche décrit qualitativement les observations faites dans le contexte des systèmes polyélectroniques.

Cela nous permettra d'accéder à des grandeurs physiques telles que les niveaux d'énergie, les probabilités de transition...etc, indispensables pour l'analyse des spectres atomiques expérimentaux [16].

Le Hamiltonien total d'un système à  $N$  électrons s'écrit comme suit :

$$H = H_c + H_{N-e} + H_{e-e} + H_{s-o}$$

$$H = \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.5)$$

où :

$\sum_{i=1}^Z \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)$  l'énergie cinétique des électrons et leur interaction avec le noyau,  $\sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  représente les interactions coulombiennes entre les électrons et  $\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  représente les interactions Spin-Orbite,  $r_i$  est la distance de l'électron  $i$  au noyau et  $r_{ij}$  est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

#### 3.1 Approximation du champ central :

Dans le cadre de cette approximation, l'électron n'est plus soumis à un potentiel total ,

$$V(r) = \sum_{i=1}^N \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

mais à un potentiel effectif à symétrie sphérique  $U(r_i)$  créé par le noyau et les  $(N - 1)$  autres électrons.

**$U(r_i)$  peut être obtenu par plusieurs méthodes**

- Méthode de Thomas-Fermi.
- Méthode de Hartree-Fock

Dans notre étude, nous adoptons la **méthode de Hartree-Fock** qui offre la possibilité de déterminer le potentiel  $U(r_i)$  à travers une approche variationnelle. La fonction d'onde d'essai est un déterminant de Slater optimisé en utilisant les meilleures orbitales de spin et dépend des quatre nombres quantiques (n, l, ml, ms)[17].

Ce qui nous amène à écrire le Hamiltonien sous la forme :

$$H = H_0 + W \quad (1.7)$$

où :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{P_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \quad (1.8)$$

où :

$$W = H_b + H_{SO} = \sum_{i=1}^N \left[ -U(r_i) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.9)$$

Si  $U(r_i)$  est bien choisi, tel que W sera petit devant  $H_0$  et pourra être traité comme une perturbation de  $H_0$  dans la théorie des perturbations stationnaires, on peut écrire :

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (1.10)$$

et l'équation de Schrödinger est séparable en N équations, une pour chaque électron.

$$\sum_{i=1}^N \left[ \frac{P_i^2}{2m_i} + U(r_i) \right] \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (1.11)$$

Pour résoudre cette équation, nous séparons la fonction d'onde totale  $\psi$  comme suit :

$$\Psi_0 = \prod_{i=1}^N \psi_i(k_i) \quad (1.12)$$

avec les fonctions d'onde angulaires qui doivent être identiques à celle de l'atome d'hydrogène, car  $U(r_i)$  ne dépend que de  $r_i$ .

Où les coordonnées  $k_i$  distinguent les fonctions  $\psi_i$  des différents électrons. En remplaçant la forme dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \prod_{j=1}^N \psi_j(k_j) = \sum_{i=1}^N E(k_i) \prod_{j=1}^N \psi_j(k_j) \quad (1.13)$$

## 3.2 Principe d'exclusion de Pauli

L'hypothèse d'exclusion de Pauli est une théorie récente qui a été mise en place par Wolfgang Pauli en 1925 pour expliquer la formation du tableau périodique des éléments, ainsi que la périodicité des caractéristiques des atomes et leurs diagrammes des niveaux d'énergie[18].

Selon le principe de Pauli, il est impossible d'avoir deux électrons dans un atome ayant le même ensemble de valeurs pour des quatre nombres quantiques, à savoir n, l, ml et ms, et il stipule que la fonction d'onde globale d'un atome comportant plusieurs électrons doit être antisymétrique lors de l'échange de deux de ces électrons[18].

### 3.3 Déterminants de Slater :

On définit en colonnes les différents états quantiques individuels spin-orbitales, en lignes les coordonnées des différents électrons. Le déterminant est nul si deux colonnes sont identiques, ce qui explique le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique.

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Pour chaque électron, on écrit l'équation suivante :

$$\left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \psi_i(k_i) = E(k_i) \psi_i(k_i) \quad (1.14)$$

L'énergie de ce système est la somme des énergies monoélectroniques  $E = \sum_i E(k_i)$ . L'équation (1.13) est de la même forme que celle de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire, elles ont la même variation angulaire quelque soit le potentiel  $U(r_i)$ . La fonction d'onde pour chaque électron, en tenant compte du spin, s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi_{n_l m_l m_s}(r_i, \theta_i, \phi_i) = \frac{1}{r} P_{n_l l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_l}(\theta_i, \phi_i) \chi_i(m_s) \quad (1.15)$$

Où  $\frac{1}{r} P_{n_l l_i}(r_i)$  est la partie radiale et  $Y_{l_i}^{m_l}(\theta_i, \phi_i)$  une harmonique sphérique, les angles  $(\theta, \phi)$  sont les coordonnées sphériques et  $l$  et  $m$  sont respectivement le nombre quantique orbital et le nombre quantique magnétique. Avec  $\chi_i(m_s)$  la fonction qui tient compte du spin des électrons, elle prend une forme selon la valeur de  $m_s$ .

## 4 Théorie de perturbation au premier ordre

Les niveaux d'énergie calculés à partir de  $H_0$  ne dépendent que du nombre quantique  $n$  et  $l$ , Ces états sont  $n^2$  fois dégénérés. Cette dégénérescence peut être levée partiellement en introduisant les termes perturbatifs  $H_e$  et  $H_{SO}$ .

La présence du terme électrostatique  $H_e$  dans le hamiltonien permet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux.

$H_{SO}$  représente le second terme perturbateur dans  $H$ , les effets relativistes sont pris en compte, ce terme a pour effet de lever partiellement la dégénérescence d'une configuration.

Selon l'importance des perturbations  $H_e$  et  $H_{SO}$  par rapport à  $H_0$ , trois cas sont possibles, correspondant respectivement au couplage LS, couplage jj et au couplage intermédiaire comme suit :

1. Si  $H_0 \gg H_e \gg H_{SO}$  : on se retrouve dans l'hypothèse d'un couplage LS ou de Russell-Saunders. Il en résulte que les états propres du système sont décrits par les nombres quantiques S et L et la dégénérescence de la configuration n'est que partiellement levée.[12]

2. Si  $H_0 \gg H_{SO} \gg H_e$  : dans cette hypothèse on se retrouve dans le cas du couplage jj, l'interaction spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergies.[12]
3. Si  $H_0 \gg H_{SO} \approx H_e$  : alors on dit qu'on est dans le cas du couplage intermédiaire. ou il faudra considérer les deux contributions simultanément. Le passage d'un couplage vers l'autre dépendra de l'accroissement du terme spin-orbite qui lui dépend de l'augmentation de Z de l'atome ou de l'ion, (plus l'élément est lourd moins le couplage LS est valable et on passe progressivement à des couplages jj ou intermédiaire)[12].

Lorsque l'on considère l'interaction coulombienne entre les électrons, ou l'interaction spin-orbite, les divers termes provenant d'une même configuration ne possèdent plus la même énergie. Dans le cadre du couplage LS, **les règles de Hund** stipulent que :

- Le terme ayant l'énergie la plus basse pour une configuration spécifique est celui qui présente la plus grande multiplicité de spin (définie par la valeur maximale de S).
- En tenant compte du couplage spin-orbite, pour des termes de même L et S, la configuration caractérisée par la valeur la plus basse de J est celle qui a le plus petit L si la configuration contient une sous-couche qui est moins que demi-remplie. celui caractérisé par le plus grand J dans le cas contraire.

Face à la complexité liée à l'association de plusieurs moments cinétiques[12]. On utilise la **méthode Wigner-Eckart**, Ce formalisme algébrique, développé par G. Racah, est largement utilisé pour l'évaluation des éléments de matrice dans le contexte de configurations complexes et pour l'évaluation de la composante angulaire des éléments de matrice.

Dans l'espace des états associé à  $|\gamma JM_J\rangle$  les opérateurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont considérés comme étant des opérateurs tensoriels, et l'expression générale des éléments de matrice associés au couplage spin-orbite est telle que :

$$\begin{aligned} \langle \gamma SLJM_J | \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i | \gamma' S' L' J' M'_J \rangle &= (-1)^{S'+L+J} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \begin{Bmatrix} S' & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix} \\ &\times \sum_{i, \gamma''} \langle \gamma S || s_i || \gamma'' S'' \rangle \langle \gamma'' L || \xi(r_i) l_i || \gamma' L' \rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

## 5 Méthodes de Racah-slater

### 5.1 Forme générale des éléments de matrice

En se basant sur les deux théories (l'Algèbre de Racah et le théorème de Wigner-Eckart), les interactions électrostatiques et de spin-orbite peuvent se réécrire :

$$\langle \psi_{LSJM} | H_{e-e} | \psi_{L'S'J'M'} \rangle = \langle \psi_{LSJM} | \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} | \psi_{L'S'J'M'} \rangle \quad (1.17)$$

$$\langle \psi_{LSJM} | H_{e-e} | \psi_{L'S'J'M'} \rangle = \delta_{LSJM, L'S'J'M'} \sum_k [f_k F^k(n_i, l_i, n_j, l_j) + g_k G^k(n_i, l_i, n_j, l_j)] \quad (1.18)$$

**Intégrales radiales de Slater d'interaction électrostatique.**

$F_k, G_k$  sont les intégrales radiales de Slater d'interaction électrostatique directe et d'échange respectivement  $f_k$  et  $g_k$  sont des matrices dont les éléments sont calculés avec l'algorithme de Racah.  $F_k$  et  $f_k$  s'écrivent :

$$F^k(n_i, l_i, n_j, l_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} |P_{nl}^i(r_1)|^2 |P_{nl}^j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (1.19)$$

$$f_k = (-1)^L [l_i, l_j] \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_i & l_j & L \\ l_j & l_i & k \end{Bmatrix} \quad (1.20)$$

L'intégrale d'échange  $G_k$  et l'élément de matrice  $g_k$  s'écrivent :

$$G^k(n_i, l_i, n_j, l_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} P_{nl}^{i*}(r_1) P_{nl}^{j*}(r_2) P_{nl}^j(r_1) P_{nl}^i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.21)$$

$$g_k = (-1)^L [l_i, l_j] \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_i & l_j & L \\ l_i & l_j & k \end{Bmatrix} \quad (1.22)$$

Où,  $F_k$  est l'intégrale d'interaction électrostatique directe entre deux électrons non équivalents et  $G_k$  est l'interaction d'échange.

### Intégrales de Slater de l'interaction spin-orbite

Les éléments de matrice associés au terme d'interaction spin-orbite s'écrivent sous la forme suivante :

$$\langle n_i l_i j_i m_i | \zeta_{l_i}(l_i, s_i) | n_i l_i j_i m_i \rangle = \delta_i \zeta_{n_i, l_i} \quad (1.23)$$

Les intégrales radiales associées à l'interaction spin-orbite sont :

$$\zeta_{n_i, l_i} = \int_0^\infty \frac{1}{r} \left( \frac{dV}{dr} \right) |P_{l_i}(r)|^2 dr \quad (1.24)$$

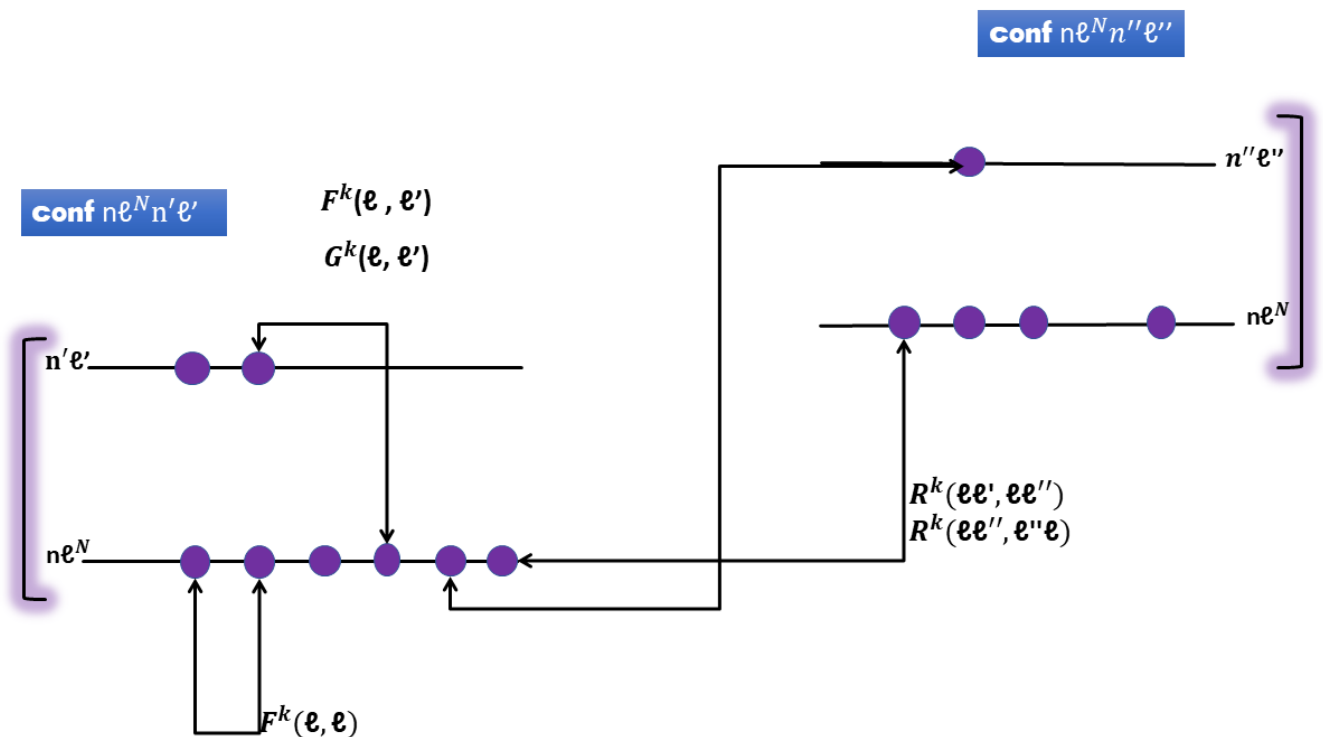


FIGURE 1.1 – Intégrales radiales de slater et différentes interactions

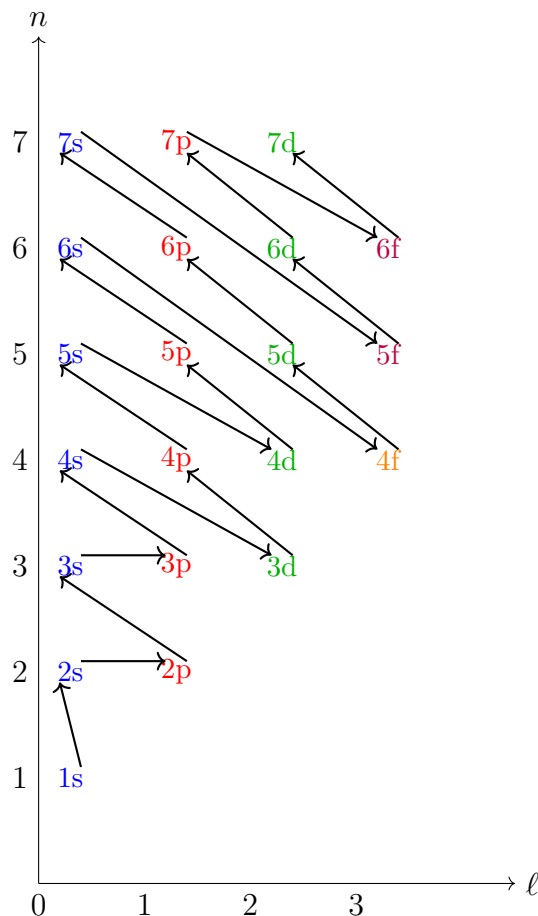
Notre étude portera principalement sur l'ajustement de ces paramètres (Racah-Slater et des effets spin-orbite) dans le but de mieux comprendre l'impact des interactions intra-atomique et des effets relativistes

## 6 Spectroscopie Atomique de lanthanides

La spectroscopie est le domaine d'étude qui se consacre à l'observation et à l'analyse des spectres atomique dans le but d'étudier la lumière émise ou absorbée par les atomes, ainsi pour obtenir les probabilités de transitions, les niveaux d'énergies et d'autres observables atomique.[18].

Le groupe des lanthanides est constitué par les éléments de  $57 \leq Z \leq 71$  (La à Lu). Ce groupe est caractérisé par le remplissage progressif de la couche 4f[19]. la configuration fondamentale est généralement de type  $4f^n$ ,  $4f^{n-1}5d$  et  $4f^{n-2}5d^2$  pour les éléments neutres, une fois ou deux fois ionisés[15].

Une configuration électronique est représentée en suivant la notation  $1s^a 2s^b 2p^c 3s^d 3p^e 4s^f \dots$ , où les exposants  $a, b, c, \dots$  sont les nombres d'électrons occupant les différentes sous-couches. Comme pour plusieurs éléments de lanthanides



la spectroscopie des lanthanides est caractérisée par des transitions  $f \rightarrow f$  internes à la couche 4f, donnant des spectres avec des bandes étroites et une faible interaction avec l'environnement chimique, ce qui rend ces ions très utiles pour des applications en laser, imagerie biologique, et les télécommunications optiques. Chaque lanthanide possède des spectres distincts spécifiques, associés à des atomes ou des ions libres. Les spectres sont généralement d'une grande complexité, comprenant des centaines, voire des milliers de raies[19].

Pour un atome à plusieurs électrons, le remplissage successif des différentes sous couches électroniques suit les règles de Madelung [20]. Pour obtenir ainsi la configuration électronique de l'état fondamental, Elle représente la répartition des électrons dans les différentes orbitales[12].

Couche	K		L		M			N			
$n$	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	
$l$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	
Notation	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	

Depuis les débuts de la théorie de Bohr, il est établi que les électrons 4f, 5d et 6s possèdent une énergie largement similaire pour les terres rares. Cela implique que des arrangements tels que  $4f^n$ ,  $4f^{n-1}5d$ ,  $4f^{n-1}6s$ ,  $4f^{n-2}6s^2$ , etc. Ils peuvent se superposer, entraînant la formation d'un ensemble complexe et intriqué de niveaux d'énergie, dont l'interprétation devient particulièrement délicate et nécessite une analyse approfondie.

## 7 Code Cowan - Méthode paramétrique

Nous nous intéressons dans cette section à la méthode théorique utilisée pour l'interprétation des spectres de lanthanides. Nous exposons le choix qui traite la méthode paramétrique de Racah-Slater à travers la chaîne des codes abinitio Cowan afin d'étudier les propriétés radiatives des ions multichargés, niveaux d'énergie et probabilités de transition....ect.

dans ce code, certes on considère les intégrales radiales de Slater comme des paramètres ajustables à partir des valeurs expérimentales.

Le code Cowan [8] est composée de quatre routines (RCN, RCN2, RCG, RCE), il est utilisé pour calculer les structures et les spectres atomiques via la méthode de superposition des configurations[12].

1) Code RCN, il détermine les fonctions d'onde radiales d'un électron pour chaque configuration électronique spécifiée, en recourant à la méthode Hartree-Fock, ainsi qu'aux intégrales radiales des interactions électrostatiques ( $F^k$  et  $G^k$ ) et de spin-orbite (Zeta). Autrement dit, le code RCN effectue toutes les intégrations nécessaires pour déterminer les niveaux d'énergie.

2) Code RCN2 : Il s'agit d'une interface qui exploite les résultats issus de RCN pour le calcul des intégrales de Coulomb ( $R^k$ ) liées aux interactions de configurations. Le code RCN2 génère un fichier de sortie nommé out2ing, qui, une fois rebaptisé ING11, devient une source d'entrée pour RCG.

3) Code RCG : Il établit les matrices d'énergie pour chaque valeur envisageable du moment angulaire J total. Il détermine les coefficients angulaires des divers termes de l'hamiltonien, et procède à la diagonalisation des matrices successivement pour chaque valeur de J en fonction de chaque parité. Au terme de la procédure de diagonalisation, on détermine les valeurs propres correspondant aux niveaux d'énergie ainsi que les vecteurs propres associés. Ces éléments sont employés pour le calcul des probabilités des transitions radiatives.

4) Code RCE : Quand les données expérimentales sont accessibles, le logiciel RCE offre la possibilité d'ajuster divers paramètres tels que l'énergie moyenne  $E_{av}$  et les paramètres radiaux  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta^k$  et  $R^k(P_{HFR})$ . En introduisant les niveaux d'énergies expérimentaux, les paramètres sont calculés itérativement par un ajustement par moindres carrés pour nous donner un nouvel ensemble de paramètres  $P_{exp}$  de façon à minimiser l'écart quadratique moyen entre les valeurs des énergies calculées  $E_{cal}$  et expérimentales  $E_{exp}$  :

$$\langle \Delta E \rangle = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (E_i^{exp} - E_i^{cal})^2}{(N - P)}} \quad (1.25)$$

Où N est le nombre de niveaux expérimentaux et P le nombre de paramètres.

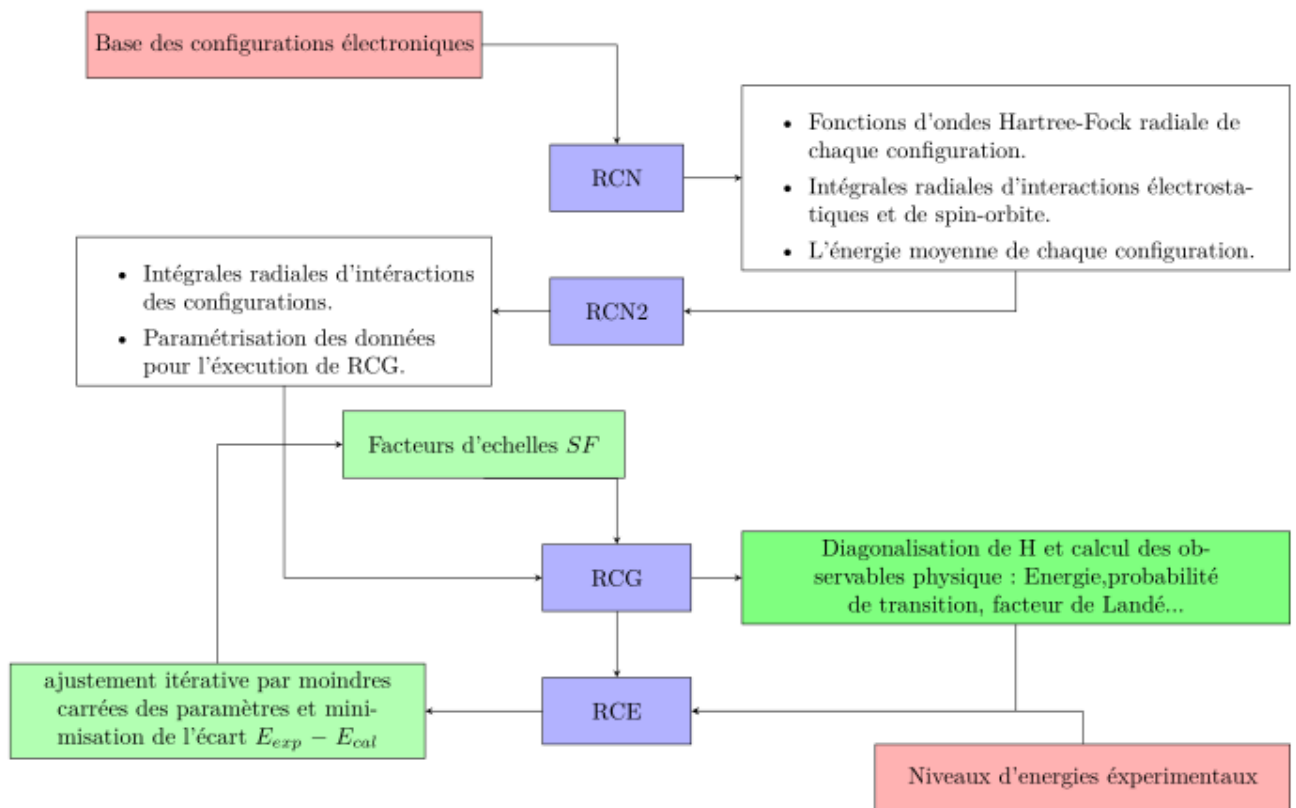


FIGURE 1.2 – Organigramme de fonctionnement du Code R.D. Cowan.

## 8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la démarche théorique pour décrire les atomes complexes. En commençant par l'approximation du champ central, la méthode paramétrique de Racah-Slater, et les différentes observables physiques des spectres complexes des ions lanthanides (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)), tout cela implémenté dans le code R.D Cowan, dans le but de mieux comprendre l'impact des interactions intra-atomiques et des effets relativistes.

# Chapitre 2

## Étude théorique de la variation des paramètres Hartree-Fock Relativistes

### 1 Introduction

Les paramètres de Hartree-Fock jouent un rôle fondamental dans l'interprétation des spectres atomiques [21], en particulier pour les ions lourds où les interactions électroniques sont plus complexes et les effets relativistes non négligeables. Ces paramètres, qui incluent notamment les intégrales de Slater et les constantes de couplage spin-orbite, permettent de quantifier les interactions intra-atomiques, telles que les répulsions entre électrons d'une même configuration électronique et les couplages entre spin et moment orbital.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'évolution des paramètres de Racah-Slater dans le cas des ions trivalents, tétravalents et pentavalents des éléments lanthanides, soit  $LnIII$ ,  $LnIV$  et  $LnV$ . La série des lanthanides, caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche  $4f$ , offre un cadre idéal pour étudier les effets des interactions électroniques et des contributions relativistes sur les propriétés spectroscopiques [22]. Ces ions présentent une grande richesse structurale due à la complexité de leurs configurations électroniques, et leurs spectres sont fortement influencés par la nature et l'intensité des interactions intra-atomiques.

L'analyse de l'évolution des paramètres directs ( $F^k$ ), des paramètres d'échange ( $G^k$ ), et des constantes de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ) en fonction du degré d'ionisation et du numéro atomique permet non seulement de mieux comprendre les mécanismes physiques à l'origine de la structure fine des spectres, mais aussi d'évaluer la pertinence des modèles théoriques utilisés pour décrire ces systèmes [23]. Ce travail vise ainsi à fournir une vision plus approfondie des effets des interactions électroniques et relativistes dans les ions des lanthanides, contribuant à une meilleure interprétation de leurs spectres et à l'amélioration des méthodes de modélisation atomique.

## 2 Variation des paramètres intra-configurationnel de Hartree-Fock

### 2.1 Les paramètres directe $F^2$ , $F^4$ et $F^6$ des niveaux $f - f$

Les paramètres  $F^2$ ,  $F^4$  et  $F^6$ , étant *directs*, régissent les échanges entre les électrons d'une même configuration (Figure 1.2). L'étude des spectres des ions LnIII, LnIV et LnV, à l'aide du code de R.D. Cowan [8], fournit des informations sur la variation des paramètres de Hartree-Fock relativistes, notamment les paramètres des intégrales directes, comme le montre la Figure 2.1 ci-dessous.

On remarque tout d'abord une augmentation quasi linéaire des valeurs de ces paramètres en fonction de la progression dans la série des lanthanides, et ce, quel que soit le degré d'ionisation ou la configuration étudiée ( $f^n$ ,  $f^{n-1}d$ ,  $f^{n-1}p$  ou  $f^{n-1}s$ ).

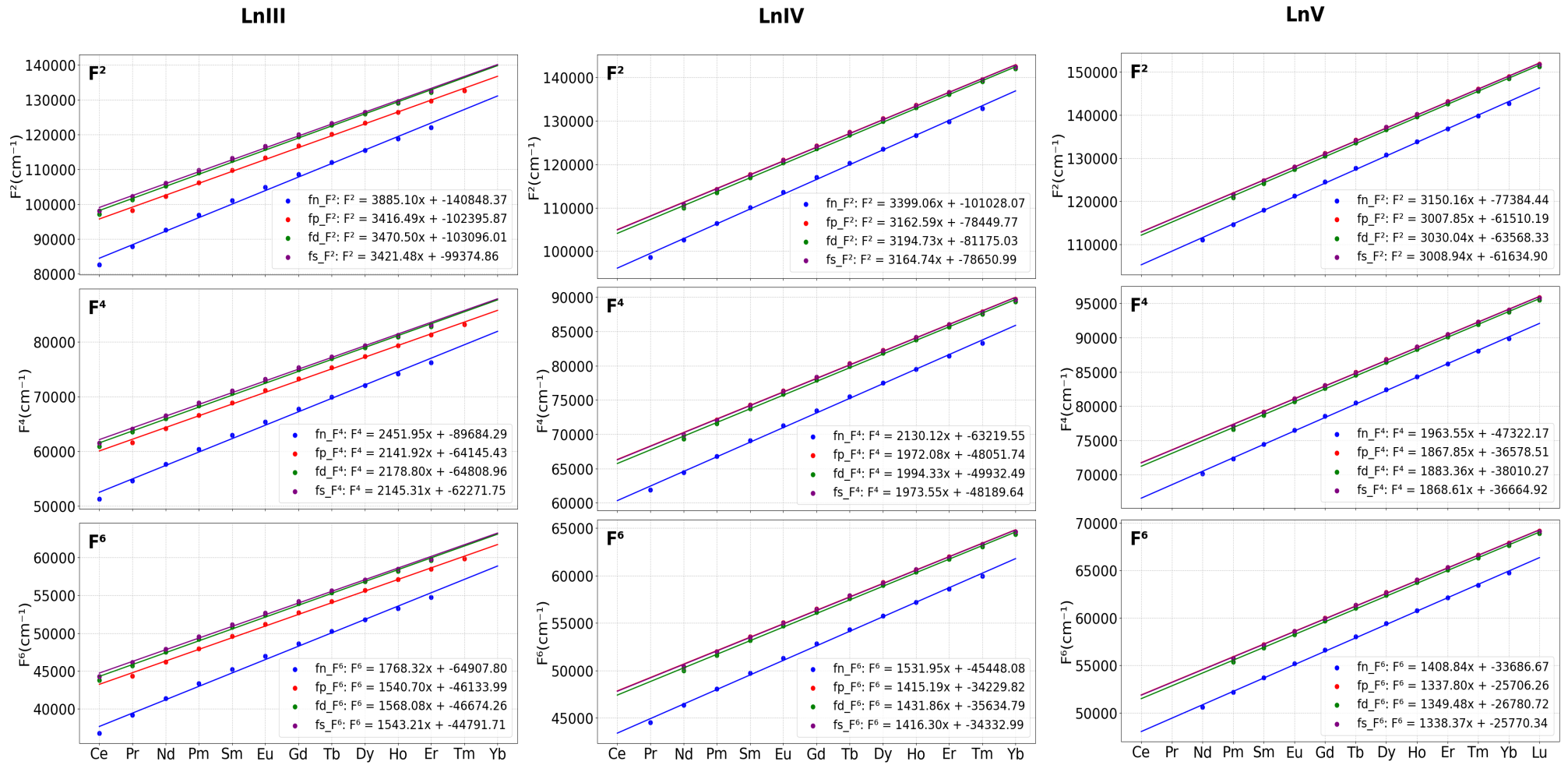
Néanmoins, on observe que selon le degré d'ionisation, la pente des droites décrivant cette variation diminue, tandis que leurs valeurs absolues augmentent.

On constate également que, pour un même état d'ionisation, les valeurs des paramètres  $F^k$  décroissent avec l'ordre du paramètre :

$$F^2 > F^4 > F^6.$$

Par ailleurs, les droites représentant les paramètres  $F^k$  des configurations  $f^{n-1}d$ ,  $f^{n-1}p$  ou  $f^{n-1}s$  sont presque identiques. Cela s'explique par la symétrie sphérique du potentiel de Hartree-Fock, dans lequel chaque électron interagit de manière similaire avec son environnement.

En revanche, pour les électrons  $f^n$ , qui sont écrantés et confinés dans une sous-couche  $f$ , l'interaction avec l'environnement est plus faible, ce qui entraîne une diminution des valeurs des paramètres, quel que soit le degré d'ionisation.

FIGURE 2.1 – Variation des paramètres de Hartree-Fock  $F^2$ ,  $F^4$ ,  $F^6$  des niveaux  $f - f$

## 2.2 Les paramètres directe $F^2$ des niveaux $f - p$ et $f \rightarrow d$

Le paramètre  $F^2$ , un paramètre de Hartree-Fock, intervenant dans les transitions  $f - p$  et  $f - d$  des spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)), comme illustré dans la figure (Figure 2.2). Une diminution de la valeur du paramètre  $F^2$  est observée pour les niveaux  $f - p$  et  $f - d$  dans les spectres des ions Ln(III) et Ln(IV) au long de la série des lanthanides.

En revanche, dans le cas des ions Ln(V), une légère augmentation du paramètre  $F^2$  est observée au cours de la série pour les niveaux  $f - d$ . Pour les niveaux  $f - p$ , une faible diminution est également constatée, bien que sa variation reste globalement constante tout au long de la série. Cela s'explique par la contraction des orbitales  $f$ , qui se rapprochent du noyau avec l'augmentation du degré d'ionisation. Les électrons  $f$  sont alors plus fortement attirés vers le noyau.

De plus, on remarque qu'à mesure que le degré d'ionisation augmente, les pentes des droites décrivant cette variation augmentent. On constate également que la valeur associée aux niveaux  $f - d$  est plus élevée que celle des niveaux  $f - p$  pour les trois degrés d'ionisations. Ce comportement est dû aux orbitales  $d$  qui sont plus énergétiquement plus proche des orbitales  $f$  que les orbitales  $p$ .

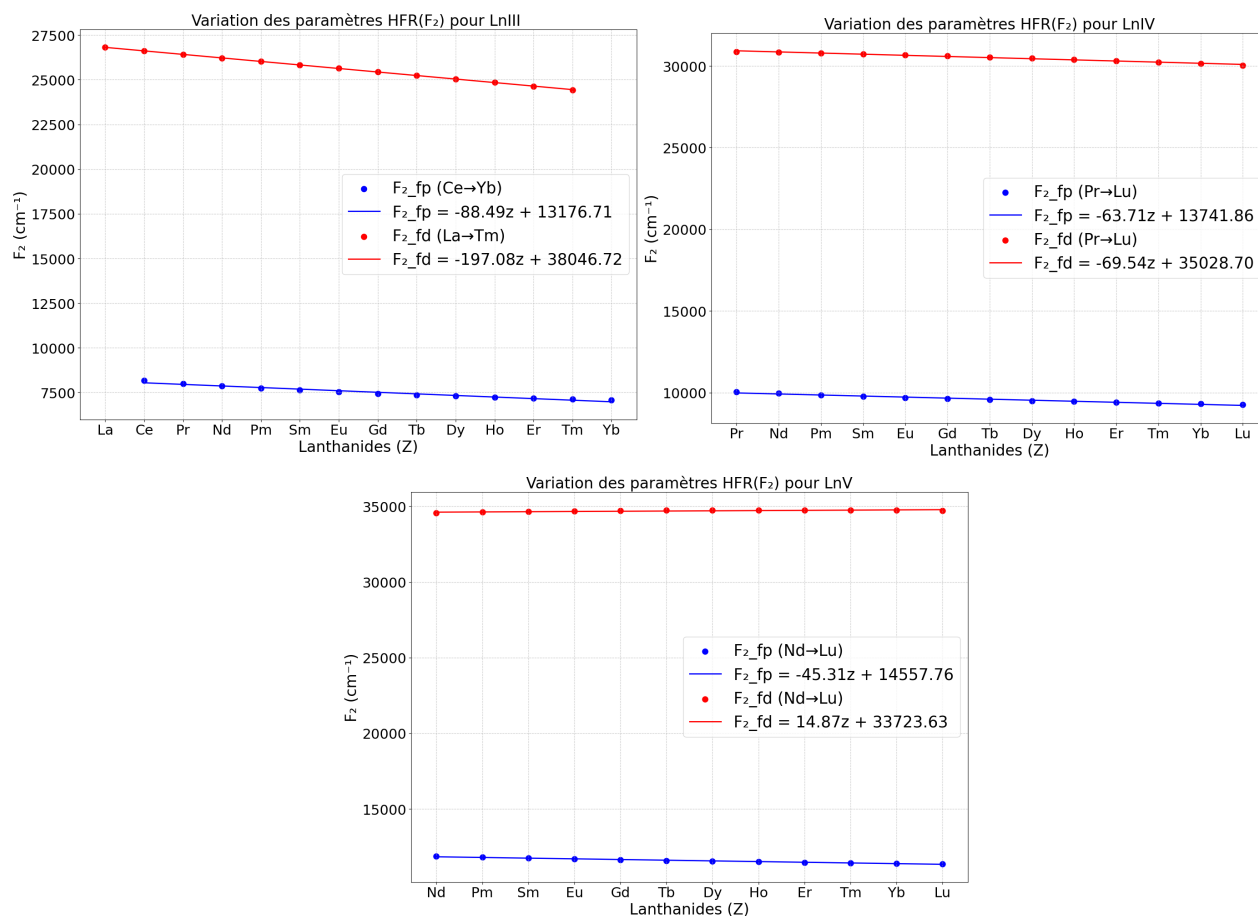


FIGURE 2.2 – Variation des paramètres de Hartree-Fock  $F^2$  des niveaux  $f - p$  et  $f - d$

### 2.3 Les paramètres directe $F^4$ des niveaux $f - d$

Le paramètre  $F^4$  est un paramètre direct, qui régit cette fois les niveaux entre deux configurations électroniques différentes de  $f^n$  à  $f^{(n-1)}d$ .

L'étude des spectres permet dans ce cas d'analyser la variation des paramètres Hartree-Fock relativistes, comme illustré dans la figure (Figure 2.3).

On remarque tout d'abord une diminution quasi linéaire des valeurs des paramètres  $F^4$  en fonction de la progression dans la série des lanthanides, et cela quel que soit le degré d'ionisation. De plus on observe que plus le degré d'ionisation est élevé, plus les pentes des droites décrivant cette variation augmentent, on constate également que la valeur énergétique du paramètre  $F^4$  augmente avec le degré d'ionisation, selon la tendance suivante  $F^4(\text{V}) > F^4(\text{IV}) > F^4(\text{III})$ , et cela est du à l'effet d'écran causé par l'augmentation de la charge nucléaire effective, qui attire les électrons vers le noyau. À mesure que le degré d'ionisation augmente (perte progressive d'électrons) les niveaux d'énergie se rapprochent, ce qui explique la tendance observée du paramètre  $F^4$ .

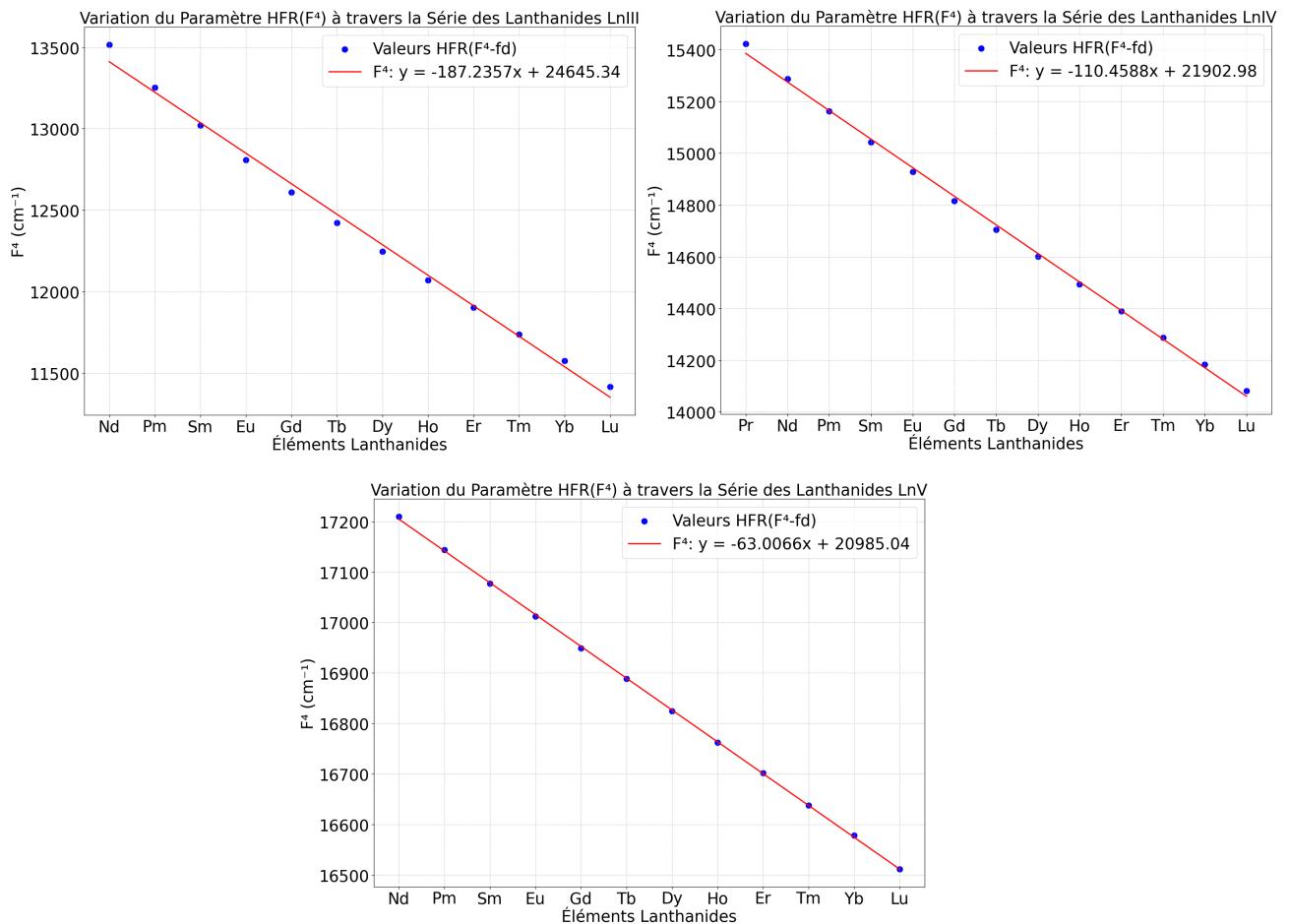


FIGURE 2.3 – Variation des paramètres de Hartree-Fock  $F^4$  des niveaux  $f - d$

### 2.4 Variation des paramètres Hartree-Fock $G^1, G^2, G^3, G^4, G^5$

Les paramètres d'échange de Hartree-Fock  $G^k$  montrent des comportements distincts selon leur ordre et le type de spectre étudié.

### 2.4.1 Paramètres $G^1$ et $G^5$ des niveaux $f-d$ et $G^2$ et $G^4$ des niveaux $f-p$

Les paramètres  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $G^4$  et  $G^5$  sont des intégrales d'échange qui régissent les transitions entre niveaux appartenant à différentes configurations électroniques (Figure 1.2) dont  $G^1$  et  $G^5$  interviennent dans les échanges entre les configurations ( $f^n$  et  $f^{(n-1)}d$ ), tandis que  $G^2$  et  $G^4$  interviennent dans les échanges entre les configurations ( $f^n$  et  $f^{(n-1)}p$ ). En étudiant les spectres ( $Ln(III)$ ,  $Ln(IV)$ ,  $Ln(V)$ ) qui nous renseignent sur la variation des paramètres Hartree-Fock relativistes, met en évidence l'évolution des paramètres d'échange  $G_1$  et  $G_5$  (illustrée dans les Figures 2.4 et 2.5), ainsi que celle de  $G_2$  et  $G_4$  (Figures 2.6 et 2.7). On remarque premièrement une diminution quadratique des valeurs des paramètres au cours de la progression dans la série des lanthanides, et cela, quel que soit le degré d'ionisation. Cette tendance s'explique par la contraction des orbitales  $f$ , qui résulte de l'augmentation de la charge nucléaire le long de la série des lanthanides, éloigne les autres orbitales des orbitales  $f$ , réduisant ainsi les interactions d'échange entre ces orbitales, ce qui se traduit par une diminution des valeurs des paramètres  $G$ .

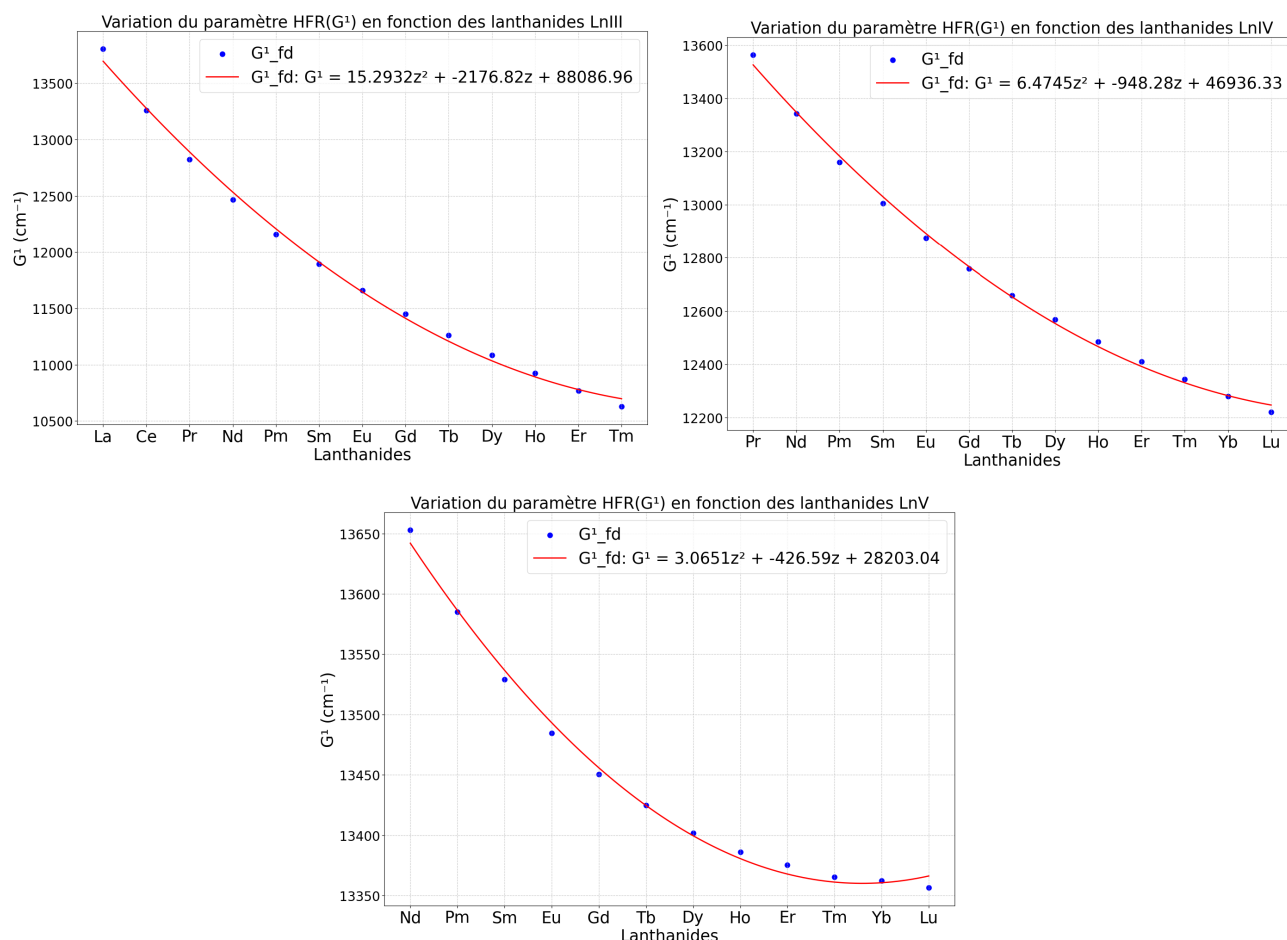
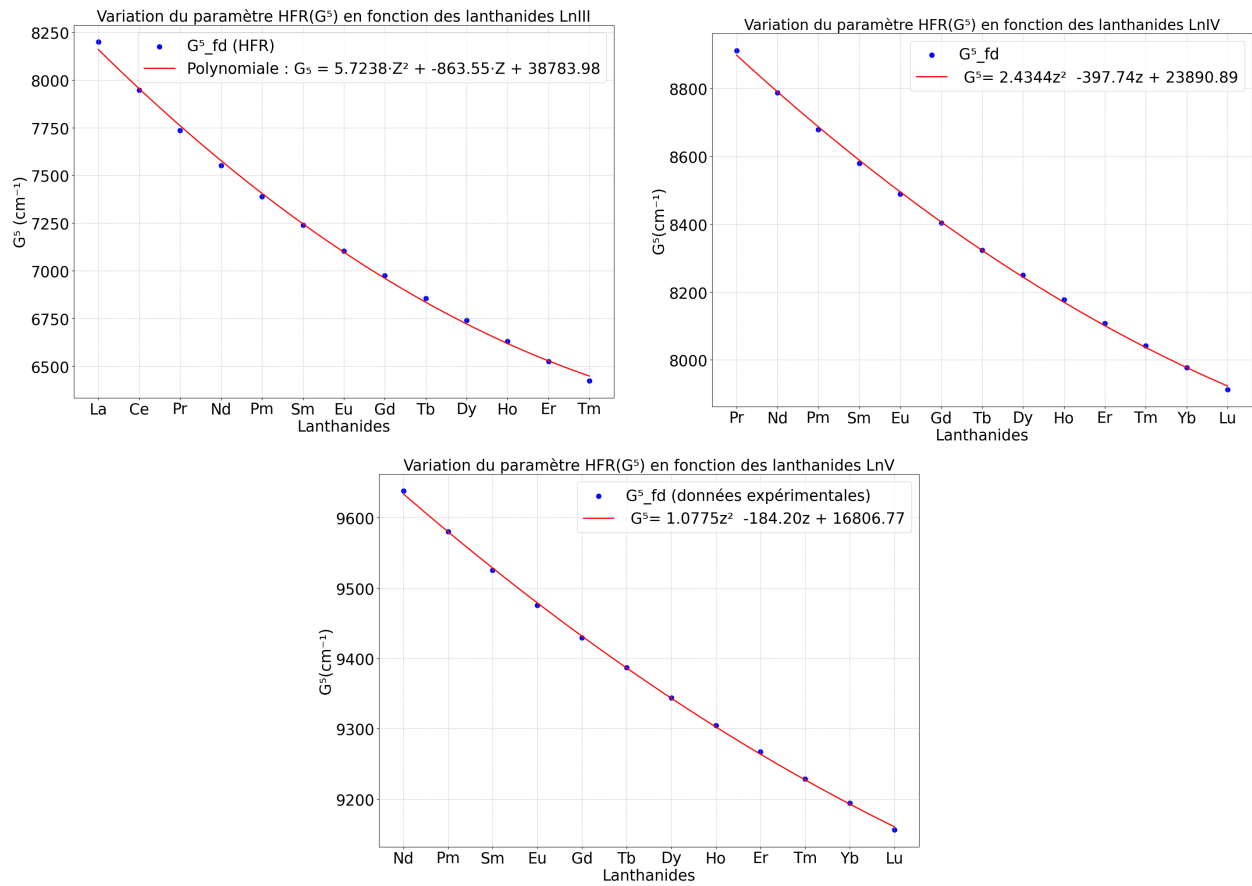
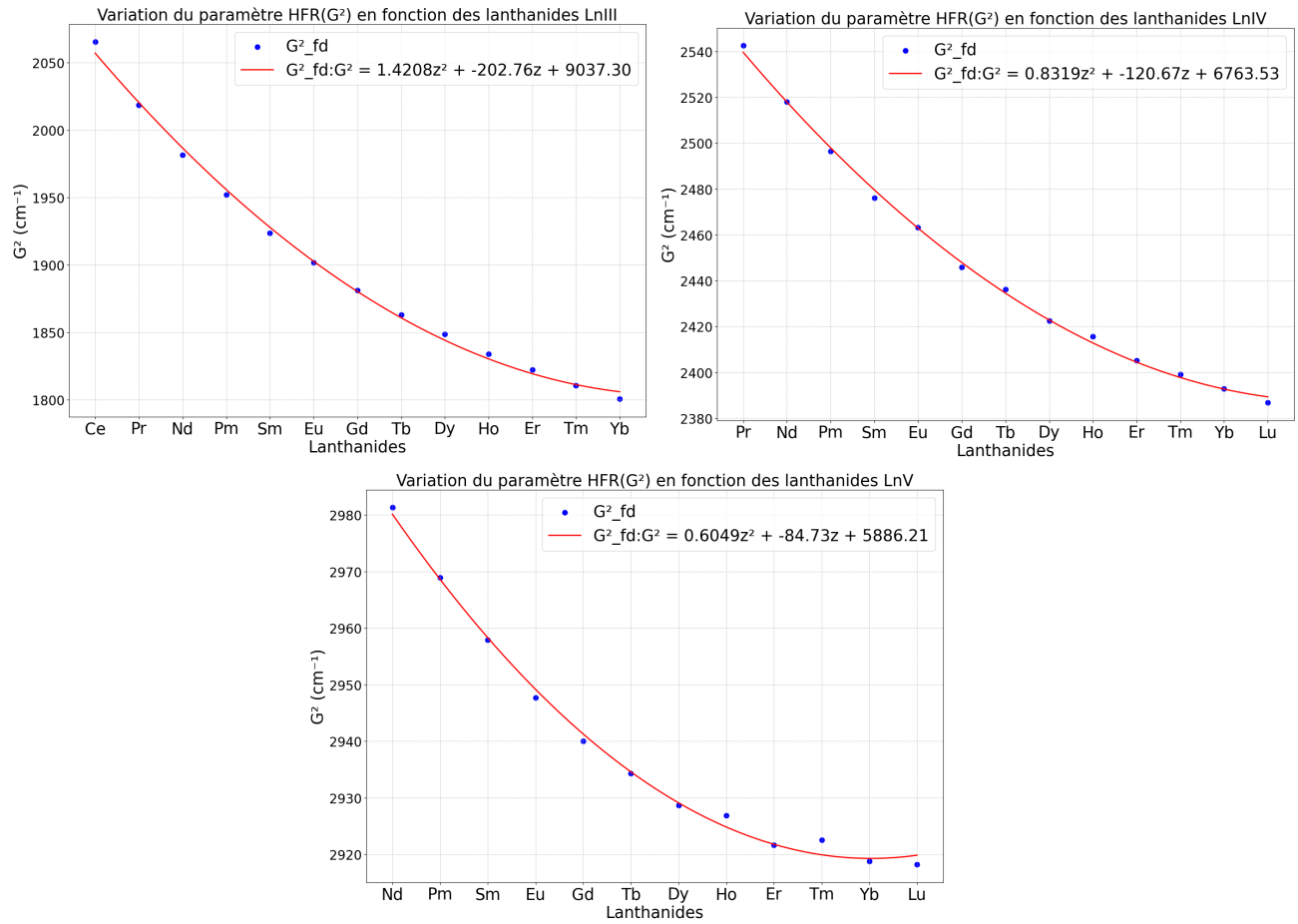
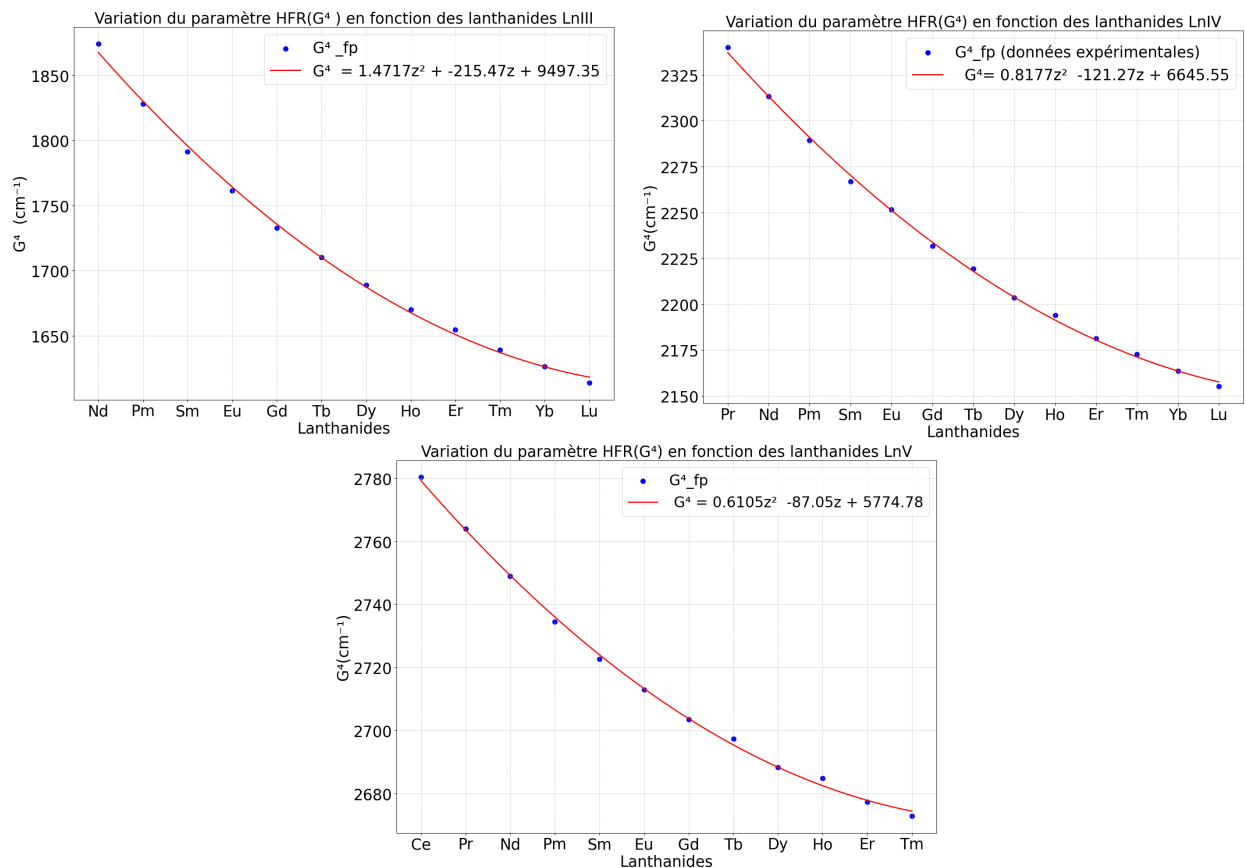


FIGURE 2.4 – Variation du paramètre de Hartree-Fock  $G^1$  des niveaux  $f-d$

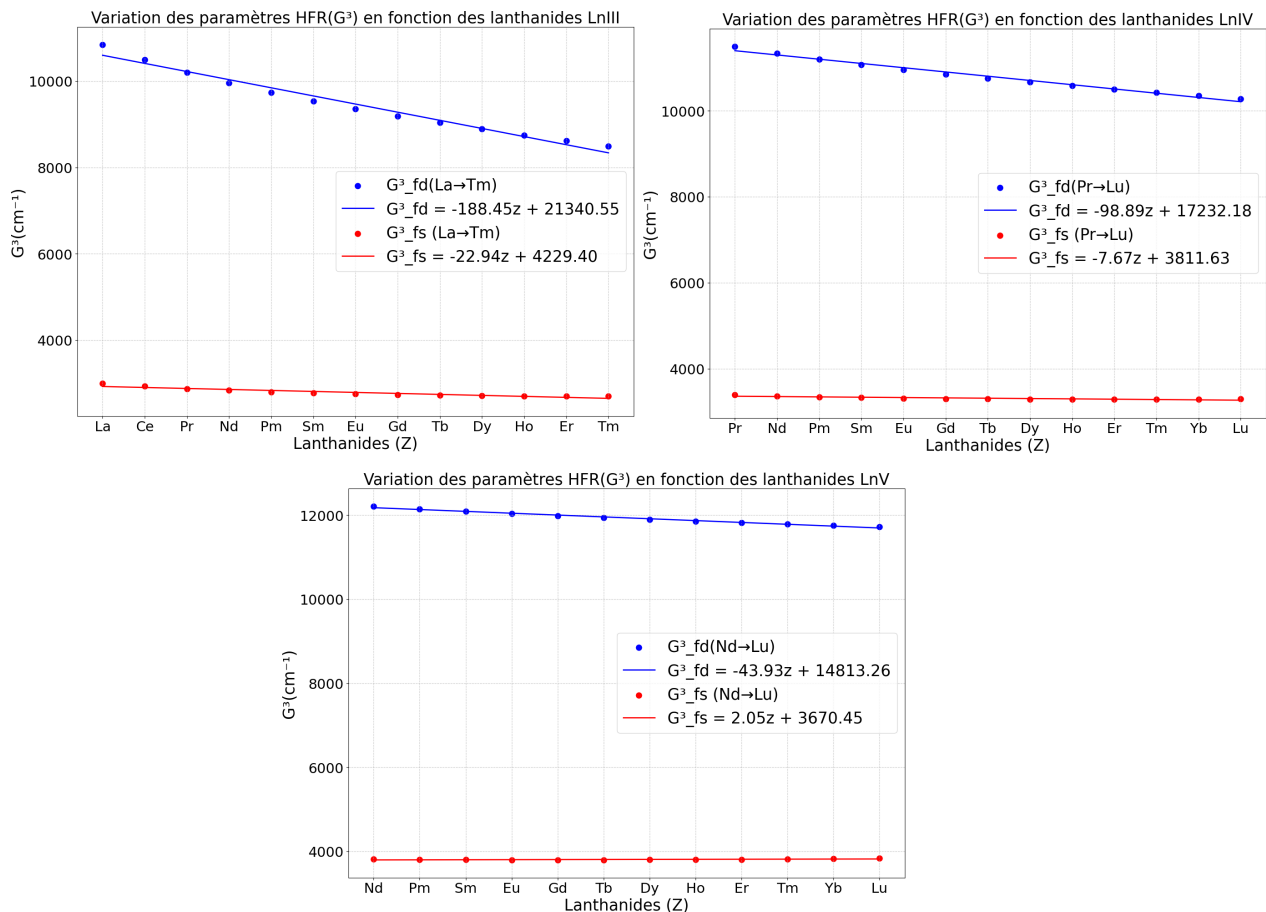

 FIGURE 2.5 – Variation du paramètre de Hartree-Fock  $G^5$


 FIGURE 2.6 – Variation du paramètre de Hartree-Fock  $G^2$


 FIGURE 2.7 – Variation du paramètre de Hartree-Fock  $G^4$ 

### 2.4.2 Paramètre $G^3$

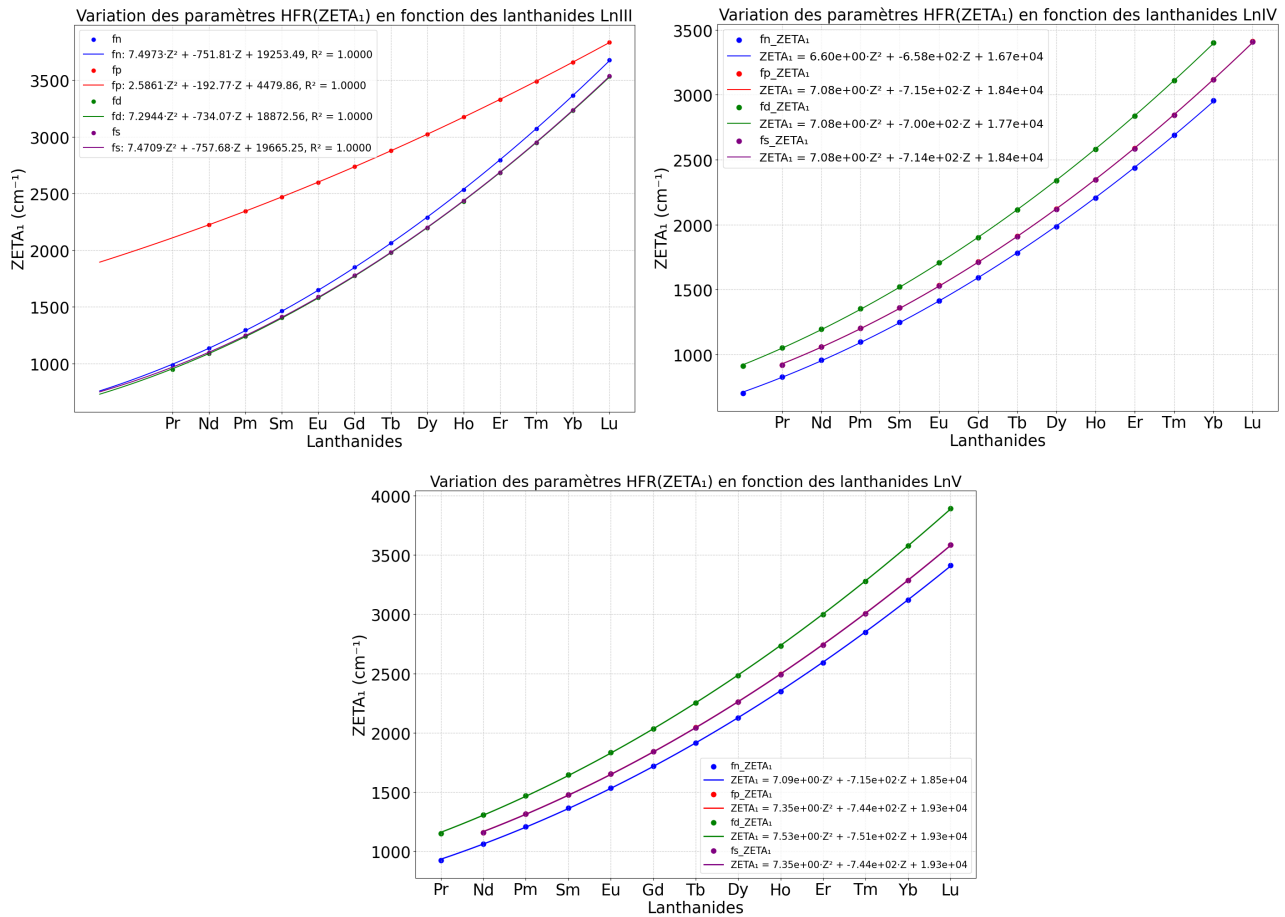
Le paramètre  $G^3$ , paramètre de Hartree-Fock d'échange, intervient dans les interactions entre niveaux  $f - s$  et  $f - d$  des spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)), comme illustré dans la figure (Figure 2.8), on observe une diminution quasi linéaire pour le paramètre  $G^3$  des niveaux  $f - d$ , tandis que pour les niveaux  $f - s$ , la variation reste quasi constante en fonction de la progression dans la séquence des lanthanides et cela quel que soit le degré d'ionisation. De plus on remarque que selon le degré d'ionisation, les pentes des droites décrivant cette variation augmente, on constate également que la valeur de l'énergie de l'échange entre niveaux  $f - d$  est plus élevée que celle de  $f - s$  pour les trois degrés d'ionisations. Cette différence s'explique principalement par la nature des orbitales, où les orbitales  $d$  sont plus diffuses que les orbitales  $s$  et présentent un recouvrement plus important avec les orbitales  $f$ , ce qui entraîne des interactions d'échange plus fortes. la contraction progressive des orbitales  $f$  le long de la série induit un rapprochement des niveaux d'énergie, ce qui explique la tendance observée du paramètre  $G^3$ .


 FIGURE 2.8 – Variation du paramètre de Hartree-Fock  $G^3$ 

### 3 Paramètre de couplage spin-orbite

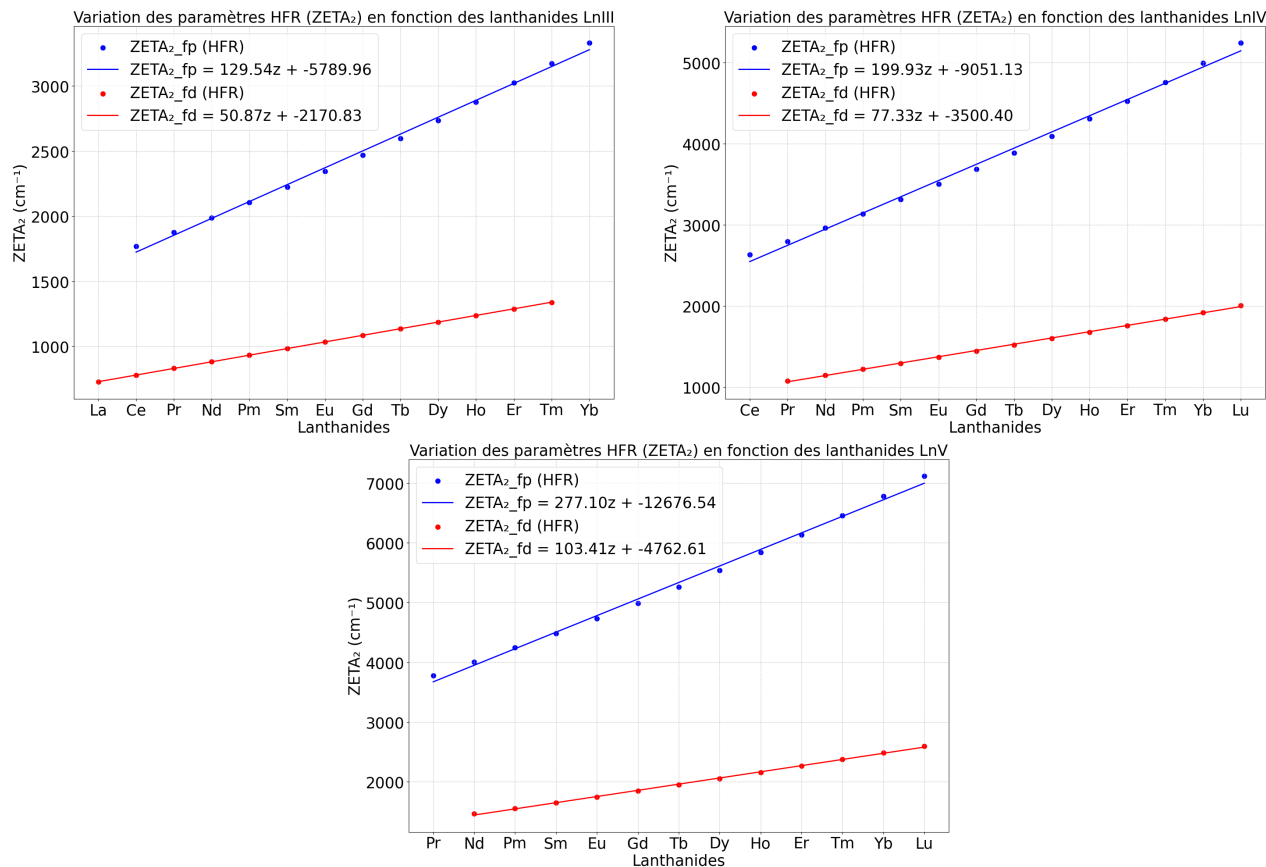
#### 3.1 couplage spin-orbite $\zeta_f$

Les paramètres de couplage spin-orbite  $\zeta_f$  régissant les interactions entre le moment angulaire orbital et le spin des électrons dans les lanthanides des spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)) en utilisant le code R.D. Cowan révèle la variation des paramètres Hartree-Fock relativistes  $\zeta_f$ , comme le montre la figure (Figure 2.9). On observe une augmentation des valeurs des paramètres  $\zeta_f$  en fonction de la progression dans la séquence des lanthanides ( $La \rightarrow Lu$ ), et cela quel que soit le degré d'ionisation étudié. Cette augmentation reflète l'effet de la contraction lanthanidique sur l'interaction spin-orbite, qui est due aux interactions entre la charge électrique et le nuage électronique, amplifié par l'augmentation du degré d'oxydation. Les paramètres  $\zeta_f$  des différentes configurations ( $f^n$ ,  $f^{(n-1)d}$ ,  $f^{(n-1)p}$ ,  $f^{(n-1)s}$ ) montrent des comportements distincts. Pour les configurations  $f^n$  les valeurs de l'énergie sont plus faibles en raison de l'écrantage et du confinement des électrons 4f dans leur sous-couche mais pour les configurations  $f^{(n-1)d}$ ,  $f^{(n-1)p}$ ,  $f^{(n-1)s}$  on note une énergie plus élevée. Cette différence est due à l'intensité des interactions du couplage spin-orbite à travers la série lanthanide.


 FIGURE 2.9 – Variation du paramètre  $Zeta_f$ 

### 3.2 couplage spin-orbite $zeta_p$ et $zeta_d$

Les paramètres de couplage spin-orbite  $zeta_p$  et  $zeta_d$  régissent aussi les interactions entre le moment angulaire orbital et le spin des électrons. L'étude des spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)) en utilisant le code R.D. Cowan révèle la variation des paramètres Hartree-Fock relativistes  $zeta_p$  et  $zeta_d$  comme le montre la figure (Figure 2.10). On observe une augmentation linéaire en fonction de la progression dans la séquence des lanthanides, et cela quel que soit le degré d'ionisation étudié pour les deux échanges de niveaux  $f - p$  et  $f - d$  on remarque que la valeur énergétique de l'échange des niveaux  $f - p$  est plus élevée que  $f - d$  pour les spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)). De plus on remarque que selon le degré d'ionisation, les pentes des droites décrivant cette variation augmente, et cela est dû à la contraction des électrons et au renforcement du couplage spin-orbite à travers la série de lanthanide.


 FIGURE 2.10 – Variation du paramètre  $zeta_p$  et  $zeta_d$ 

## 4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'évolution des paramètres Hartree-Fock relativistes au sein des lanthanides, à travers différentes configurations électroniques et degrés d'ionisation. Nous avons analysé les paramètres directs  $F^k$  ( $F^2$ ,  $F^4$  et  $F^6$ ), les paramètres d'échange  $G^k$  ( $G^1$ ,  $G^3$  et  $G^5$ ) ainsi que les paramètres de couplage spin-orbite  $\zeta_f$  et  $\zeta_p \zeta_d$ .

Cette étude met en évidence l'importance des interactions de corrélation électronique et des effets relativistes des lanthanides, fournissant ainsi une base solide pour la compréhension des spectres atomiques complexes de ces éléments.

# Chapitre 3

## Validation des résultats

### 1 Introduction

L'étude des propriétés spectroscopiques des ions lanthanides nécessite une compréhension approfondie des interactions électroniques au sein des orbitales  $f$ . Les paramètres de Racah-Slater directs ( $F^k$ ), d'échange ( $G^k$ ), et de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ) définissent la base théorique pour comprendre et modéliser les interactions complexes qui se produisent entre les électrons.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude comparative entre les calculs théoriques et les données expérimentales publiées dans la littérature pour les paramètres de Racah-Slater. Cette étude a pour objectif fondamental d'examiner et d'évaluer la capacité de notre modèle théorique à reproduire correctement les caractéristiques spectroscopiques observées expérimentalement pour les lanthanides dans leurs différents états d'ionisation ( $Ln(III)$ ,  $Ln(IV)$ , et  $Ln(V)$ ).

Pour l'état  $Ln(III)$ , les données expérimentales disponibles sont les ions ( $Ce$ ,  $Nd$ ,  $Eu$ ,  $Dy$  et  $Er$ ) issues des études menées par J.F. Wyart(1997 et 1998), N. Spector(1997), J. Sugar(1974) et T. Ryabchikova (2006) [24, 25, 26, 5, 27]. En ce qui concerne les ions ( $Ln(IV)$ ), notre analyse s'appuie sur les ions( $Nd$ ,  $Tb$ ,  $Er$ ,  $Tm$  et  $Yb$ ) dont les paramètres sont issus des études [28, 29, 30, 31, 32]. Pour les ions ( $Ln(V)$ ), les études disponibles dans la littérature sont pour les éléments  $Nd$ ,  $Yb$ ,  $Lu$  [33, 34, 35, 36].

L'étude porte sur trois aspects fondamentaux, l'analyse des paramètres directs ( $F^k$ ), l'évaluation des paramètres d'échange ( $G^k$ ), et des paramètres de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ).

En comparant ainsi théorie et expérience, nous pouvons d'une part confirmer la validité de nos approches de calcul, et d'autre part découvrir où nos modèles montrent leurs limites, ce qui nous guide vers des améliorations nécessaires pour une prédiction plus précise des comportements spectroscopiques des lanthanides.

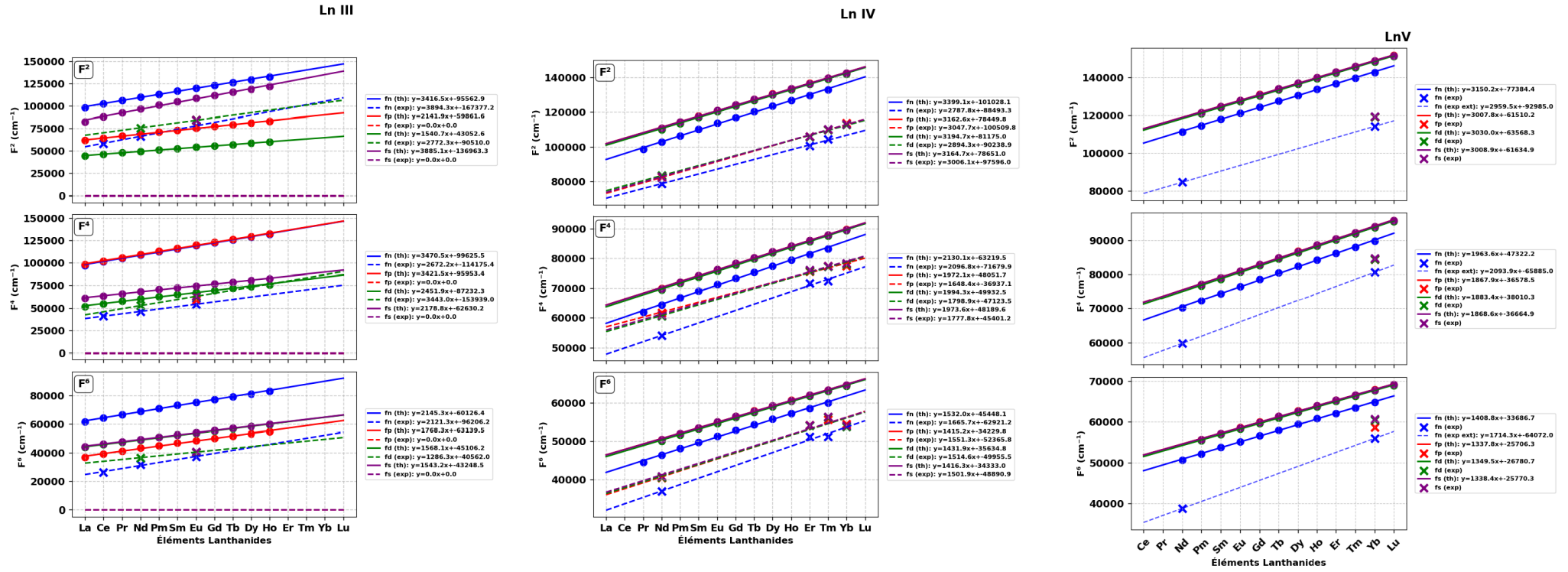
## 2 Variation des paramètres intra-configurationnels de Racah-Slater théoriques et expérimentaux

### 2.1 Les paramètres directes $F^2$ , $F^4$ et $F^6$ des niveaux $f - f$

Les paramètres  $F^2$ ,  $F^4$  et  $F^6$  étant directs, ils régissent les transitions entre niveaux de la même configuration. On observe que les paramètres HFR théoriques présentent une tendance à croître en fonction de la progression dans la séquence des lanthanides. On constate un bon accord de variation entre les valeurs théoriques et expérimentales, ces dernières étant bien reproduites par les calculs théoriques (Figure 3.1). Pour les trois degrés d'ionisation. Cet accord reflète la robustesse des calculs théoriques réalisés.

Le spectre des ions trivalents des lanthanides (Ln(III)) reflète bien la concordance entre l'évolution des valeurs théoriques et expérimentales pour les niveaux  $f - f$  et  $f - d$ , avec un écart qui peut s'expliquer par le fait que les résultats théoriques traduisent moins la réalité des interactions régissant l'ion. Concernant les niveaux  $f - p$  et  $f - s$ , aucune comparaison n'a pu être effectuée en raison du manque de données expérimentales. Pour le spectre des lanthanides à l'état (Ln(IV)), on observe que les valeurs expérimentales reproduisent avec précision la superposition des valeurs théoriques pour les niveaux  $f - p$ ,  $f - d$  et  $f - s$ , bien qu'un décalage existe entre les résultats expérimentaux et théoriques, ce qui signifie que les valeurs théoriques sont qualitativement bien estimées par le code Cowan. Pour les états (Ln(V)), on observe que les valeurs expérimentales reproduisent l'allure théorique des échanges  $f - f$ . Cela s'explique par le fait que la méthode théorique estime avec précision les interactions régissant ce dernier. On constate également que seule la courbe expérimentale correspondant aux niveaux  $f - d$  est représentée, en raison du manque de données expérimentales pour les autres transitions.

Nous avons exploité les données expérimentales disponibles, notamment celles du Ce, Nd et Eu, Yb, Er et Tm, pour tracer les spectres des ions lanthanides, notamment les paramètres  $F^2$ ,  $F^4$  et  $F^6$  des niveaux  $f - f$ .

FIGURE 3.1 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres  $F^2$ ,  $F^4$  et  $F^6$  des niveaux  $f \rightarrow f$

## 2.2 Les paramètres directs $F^2$ des niveaux $f - p$ et $f - d$

Dans cette partie, nous nous intéressons aux termes spectroscopiques  $F^2$  des ions lanthanides dans les trois états d'ionisation (Ln(III), Ln(IV) et Ln(V)). Les données expérimentales utilisées constituent une base solide pour comparer et valider les résultats issus de nos calculs théoriques, et ainsi évaluer la précision de notre modèle dans la description des propriétés spectroscopiques des lanthanides à différents degrés d'ionisation. L'étude des paramètres directs  $F^2$  qui décrivent les interactions électron-électron dans les orbitales  $f$  pour les deux échanges  $f - p$  et  $f - d$  (Figure 3.2).

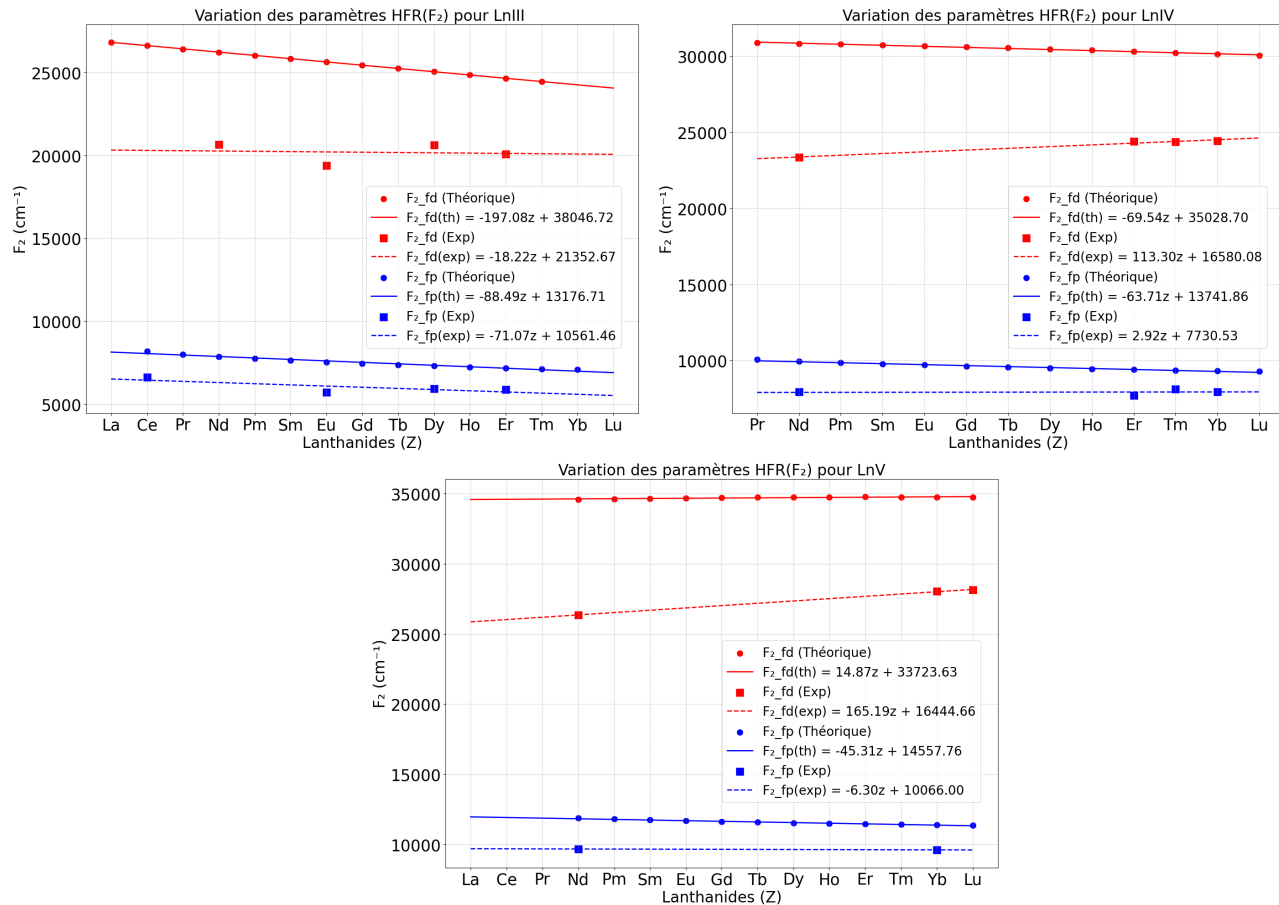


FIGURE 3.2 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres de Hartree-Fock  $F^2$  des niveaux  $f - p$  et  $f - d$

On observe un bon accord de variation entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les trois degrés d'ionisation, les écarts théorie-expérience sont plus importants dans le cas des transitions électroniques  $f - d$ . Cela s'explique par le fait que la méthode théorique estime bien les interactions lors des échanges entre les niveaux  $f - p$  et  $f - d$ .

Pour Ln(III), on observe une légère diminution des valeurs expérimentales des paramètres  $F^2$ . En revanche, pour Ln(IV) et Ln(V), une augmentation de ces paramètres est clairement constatée pour les niveaux  $f - d$ . Par ailleurs, concernant les niveaux  $f - p$ , on note une légère augmentation des valeurs pour Ln(IV), tandis qu'une légère diminution est observée pour Ln(III) et Ln(V).

## 2.3 Les paramètres directs $F^4$ des niveaux $f - d$

Cette étude porte sur paramètres  $F^4$  des ions lanthanides à différents degrés d'ionisation, trivalent (Ln(III)), tétravalent (Ln(IV)) et pentavalent (Ln(V)). Nous avons exploité les données expérimentales disponibles, notamment Eu, Dy, Er, Nd, Tm, Lu et Yb. Ces valeurs expérimentales servent de référence pour comparer et valider nos calculs théoriques, afin d'évaluer la capacité de nos modèles.

L'évaluation des paramètres directs  $F^4$  décrit les interactions intra-atomiques dans les orbitales  $f$  de la transition  $f - d$  pour les trois degrés d'ionisation des lanthanides en les comparant aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (Figure 3.3). Concernant les valeurs expérimentales, on observe pour Ln(III) une augmentation des paramètres  $F^4$ . En revanche, une diminution de ces paramètres est constatée pour Ln(IV) et Ln(V). On observe un bon accord d'évolution entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les deux degrés d'ionisation Ln(IV) et Ln(V). En revanche, pour Ln(III), les valeurs théoriques et expérimentales évoluent différemment. ce comportement peut s'expliquer par une estimation erronée de la transition issue du modèle théorique.

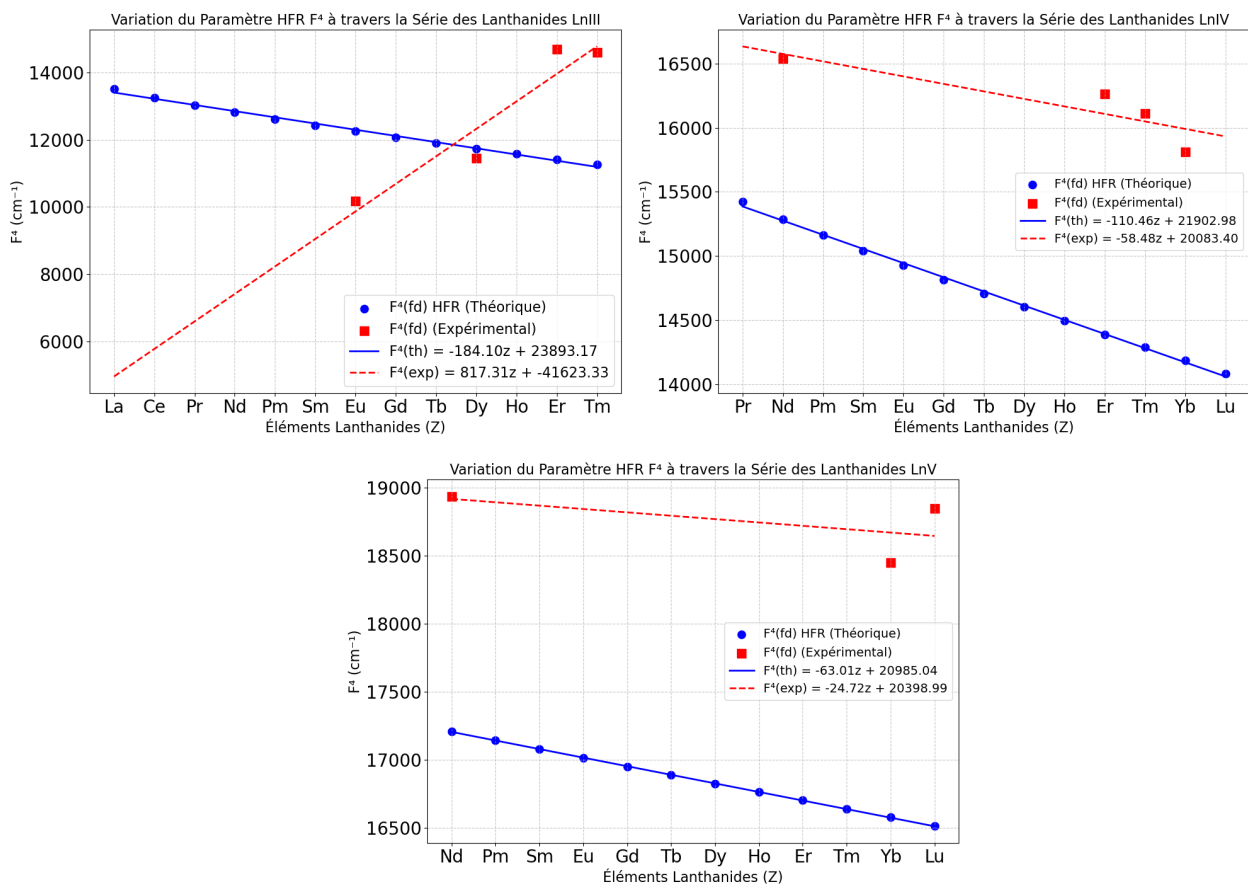


FIGURE 3.3 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres  $F^4$  des niveau  $f - d$

## 2.4 Variation des paramètres Hartree-Fock $G^1$ , $G^2$ , $G^3$ , $G^4$ , $G^5$

Les paramètres  $G^k$ , paramètres de Hartree-Fock d'échange, intervient dans les transitions des spectres (Ln(III), Ln(IV), Ln(V)), on observe une diminution quasi linéaire des valeurs théoriques et qui représente des écarts important avec la variation des valeurs expérimentales pour les quatre paramètres de Hartree-Fock d'échange  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $G^4$  et  $G^5$  (Figure 3.4)(Figure 3.5)(Figure 3.7)(Figure 3.8). Ces écarts peuvent être attribués à la complexité des corrélations électroniques qui interviennent dans les interactions d'échange, qui ne sont pas complètement prises en compte par les méthodes *ab-initio*. Cela met en évidence les limites actuelles des modèles de structure atomique, surtout lorsqu'il s'agit de décrire des effets subtils liés aux configurations polyélectroniques.

Concernant le paramètre  $G^3$ (Figure 3.6), on observe un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques, à l'exception des niveaux  $f-d$ , pour laquelle un désaccord est constaté. Celui-ci peut s'expliquer par des incertitudes dans les calculs.

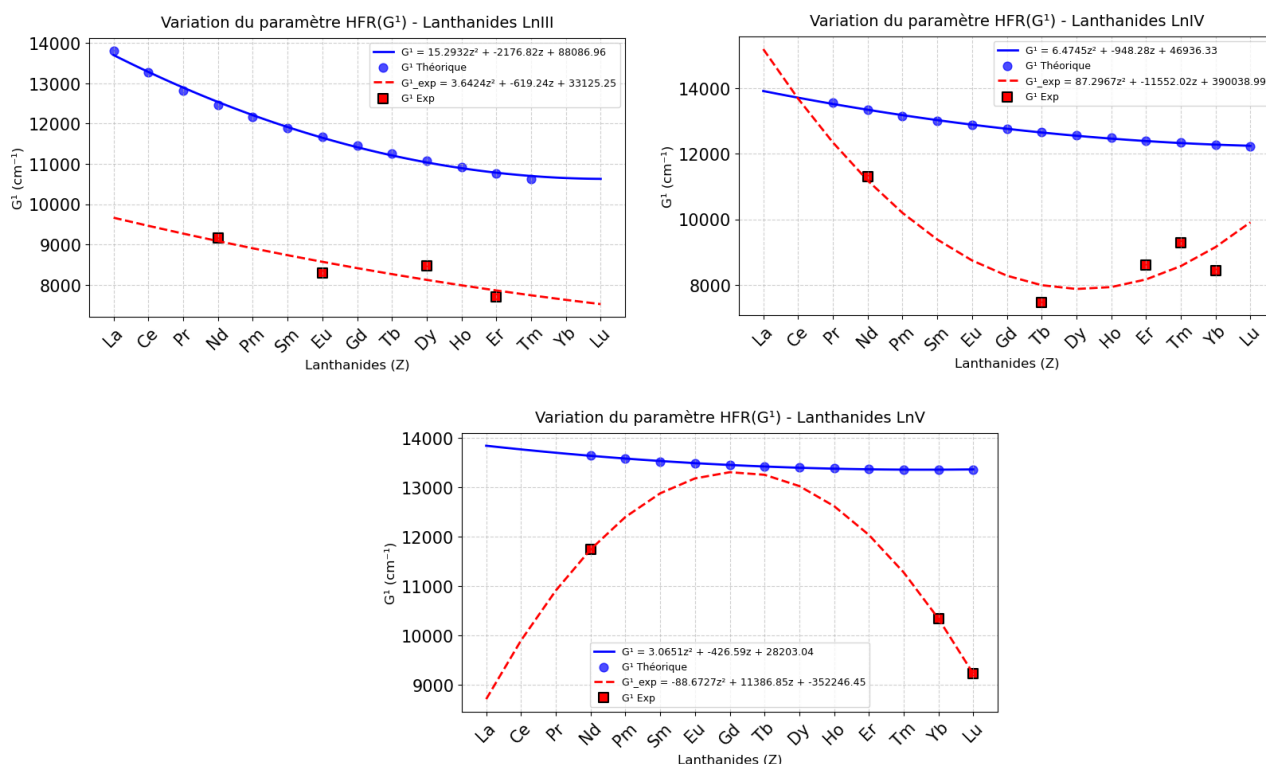


FIGURE 3.4 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $G^1$

Les valeurs expérimentales des spectres Ln(III) ainsi que Ln(IV) présentent un accord significatif avec les valeurs théoriques, tandis que Ln(V) montre un désaccord notable. Ce désaccord est dû au fait que la méthode théorique ne prend pas correctement en compte les

interactions d'échange.

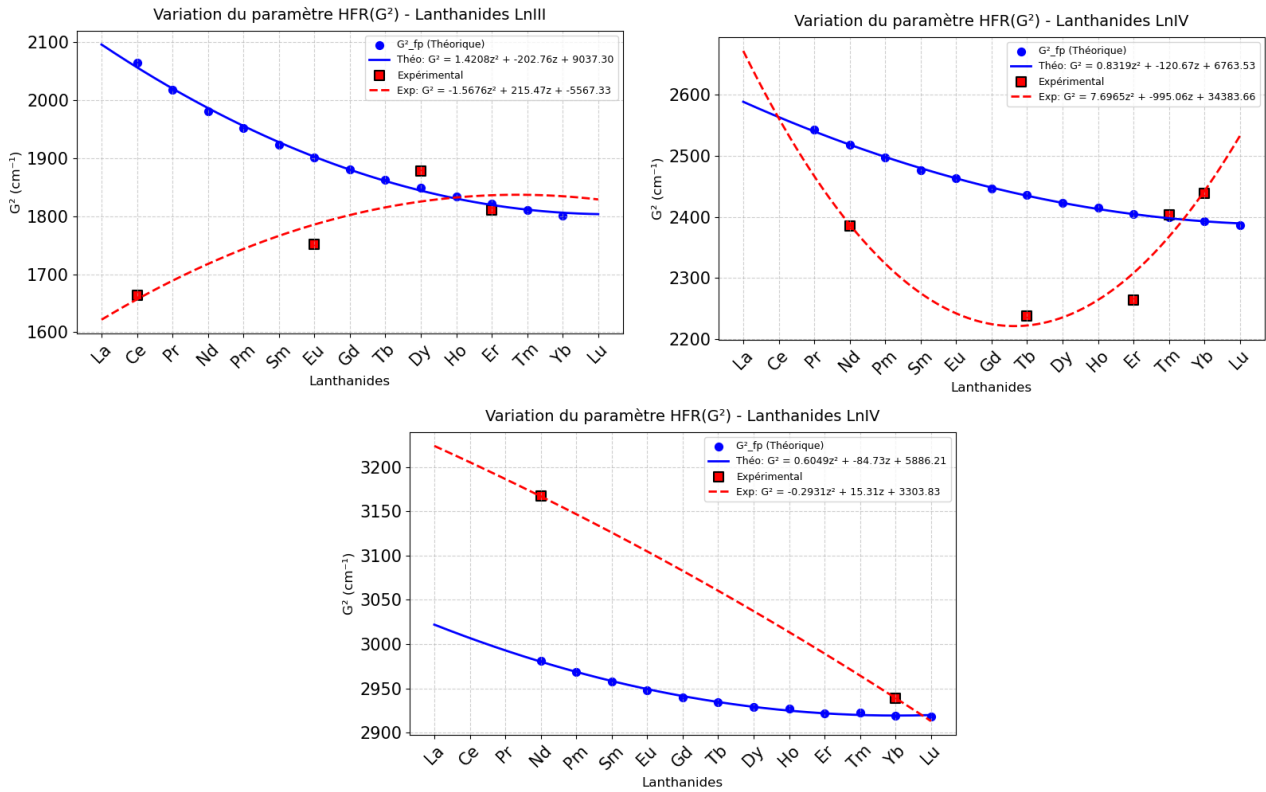


FIGURE 3.5 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $G^2$

Les spectres expérimentaux de Ln(IV) et Ln(V) montrent un bon accord avec les prédictions théoriques, contrairement à celui de Ln(III), qui présente un écart notable. Ce désaccord s'explique par une prise en compte insuffisante des interactions d'échange dans la méthode théorique utilisée.

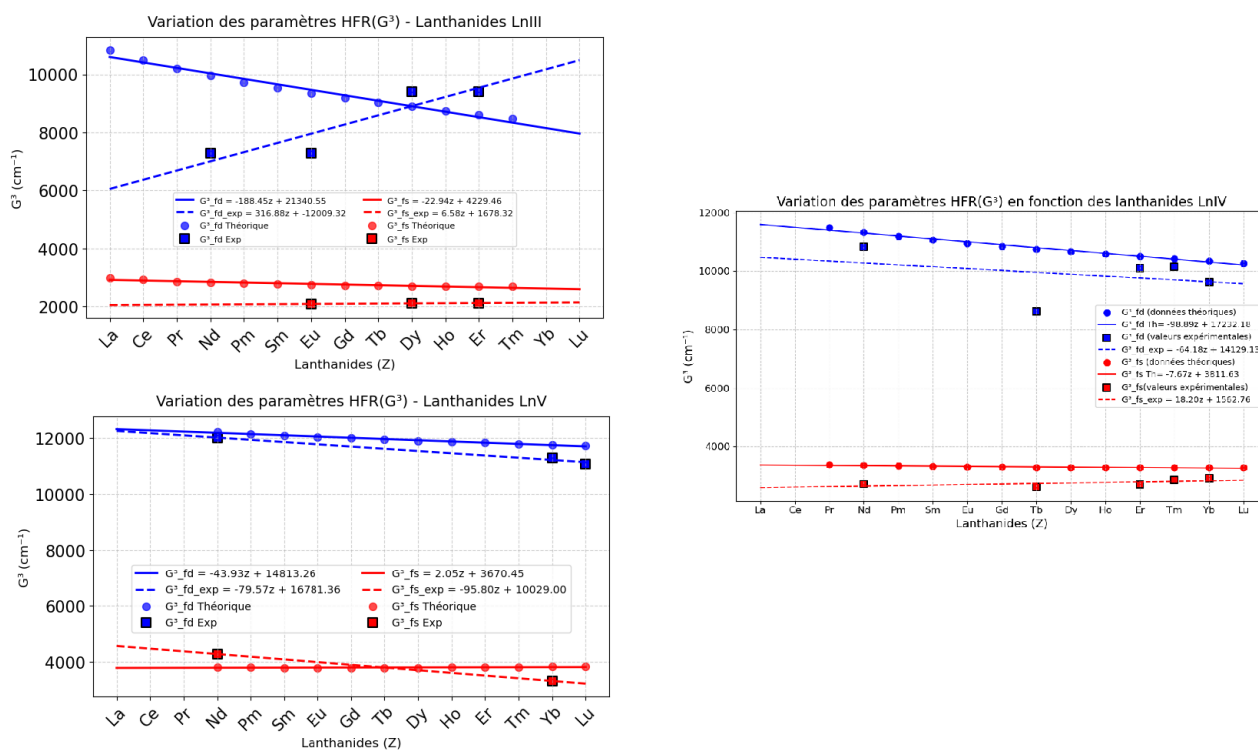


FIGURE 3.6 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $G^3$

Les paramètres  $G^3$  présentent un accord significatif des valeurs expérimentales avec la théorie

pour les trois degrés d'ionisation.

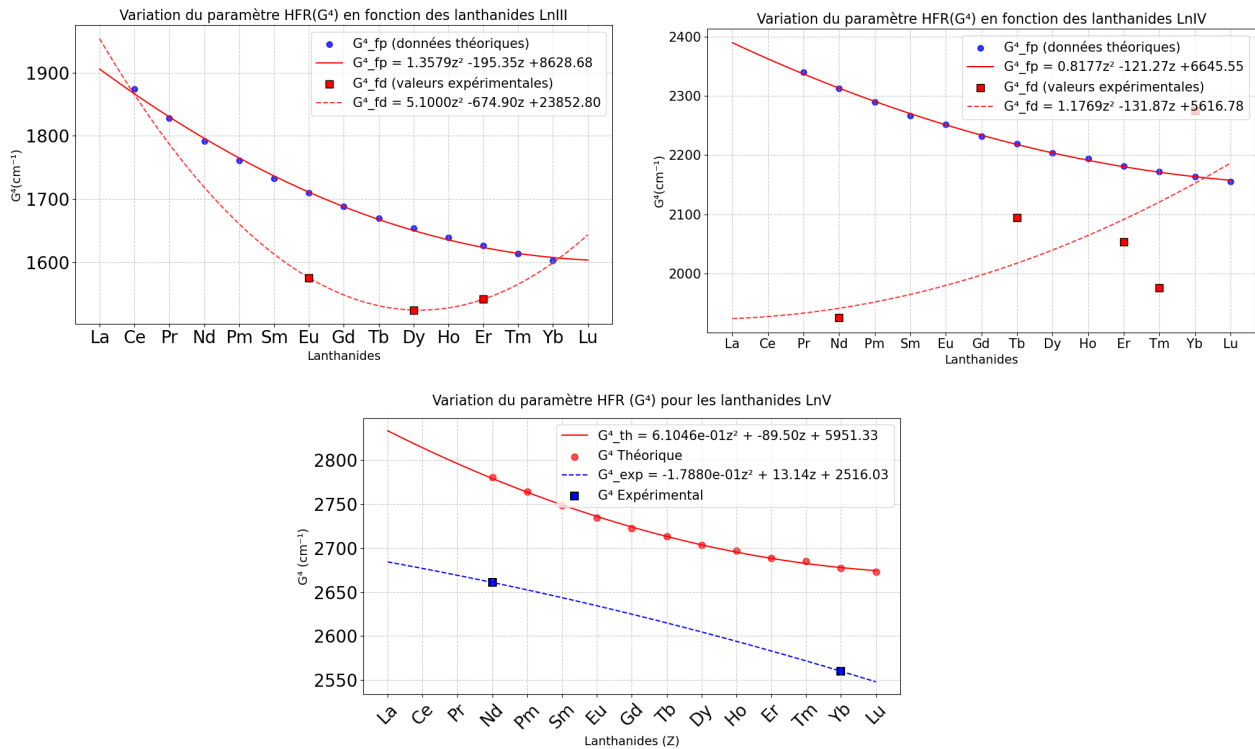


FIGURE 3.7 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $G^4$

En ce qui concerne le paramètre  $G^4$ , les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques pour Ln(IV) et Ln(V). En revanche, un désaccord est observé pour Ln(III) qui peut s'expliquer par l'approche théorique incluse dans le code de calcul qui ne prend pas correctement en compte certaines interactions.

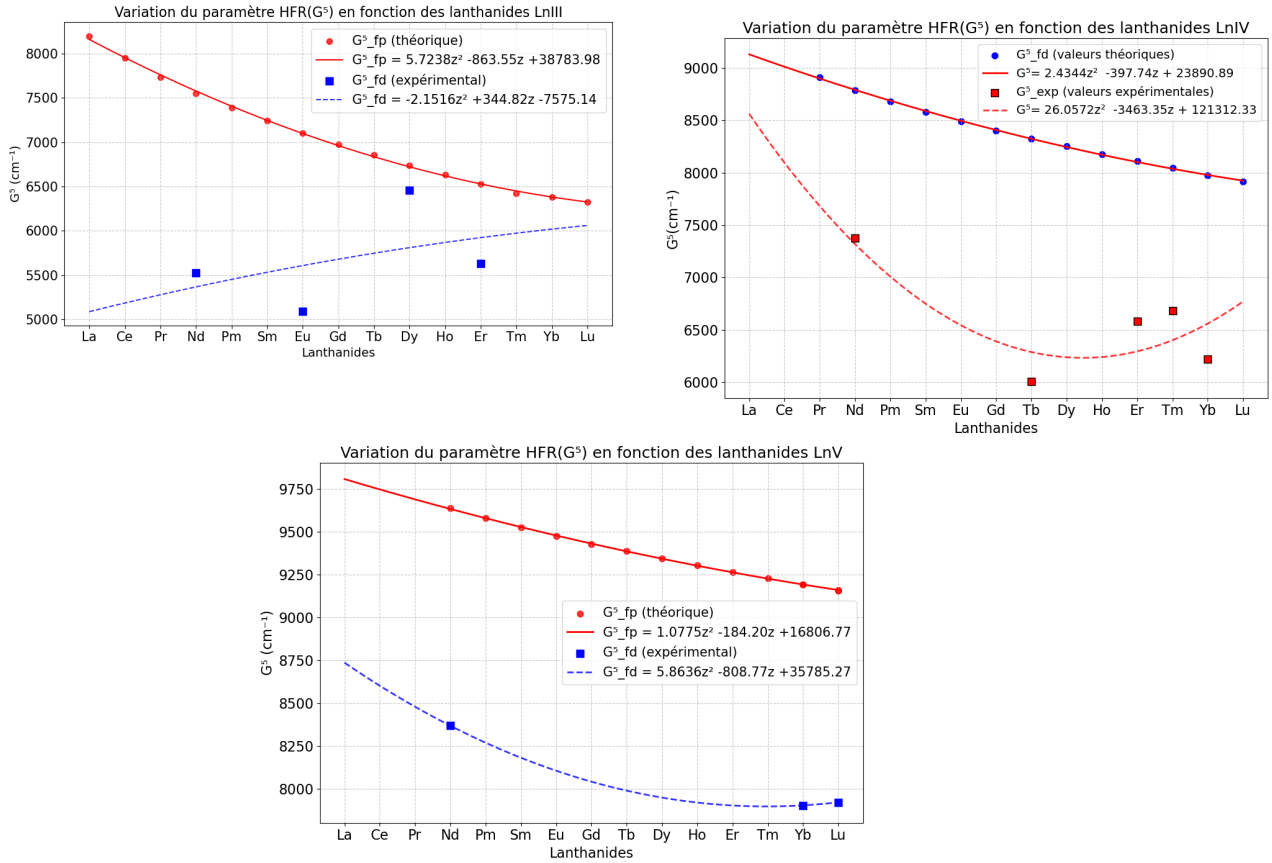


FIGURE 3.8 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $G^5$

Pour le paramètre  $G^5$ , les spectres expérimentaux de Ln(IV) et Ln(V) présentent un bon accord avec les prédictions théoriques, tandis qu'un désaccord marqué est observé pour Ln(III). Ce décalage peut être attribué aux limites de la méthode théorique, qui ne prend pas correctement en compte les interactions d'échange.

### 3 Paramètres de couplage spin-orbite

Les paramètres spin-orbite  $\zeta_f$ ,  $\zeta_p$  et  $\zeta_d$  sont essentiels pour comprendre la structure fine des spectres électroniques des lanthanides. Ces paramètres interviennent dans les interactions entre le moment angulaire orbital et le spin des électrons, qui sont intense dans des ions lourds comme ceux des terres rares où les effets relativistes sont significatifs.

#### 3.1 couplage spin-orbite $\zeta_f$

On observe un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales du paramètres  $\zeta_f$  dans les trois spectres étudiés, à savoir LnIII, LnIV et LnV (Figure 3.9)(Figure 3.10)(Figure 3.11), qui s'explique par le fait que les modèles théoriques utilisés prennent en compte les effets relativistes ainsi que les interactions entre électrons (corrélacion électronique), ce qui permet d'obtenir des

résultats proches de ceux observés expérimentalement.

### Variation des paramètres HFR ( $ZETA_1$ ) en fonction des lanthanides LnIII

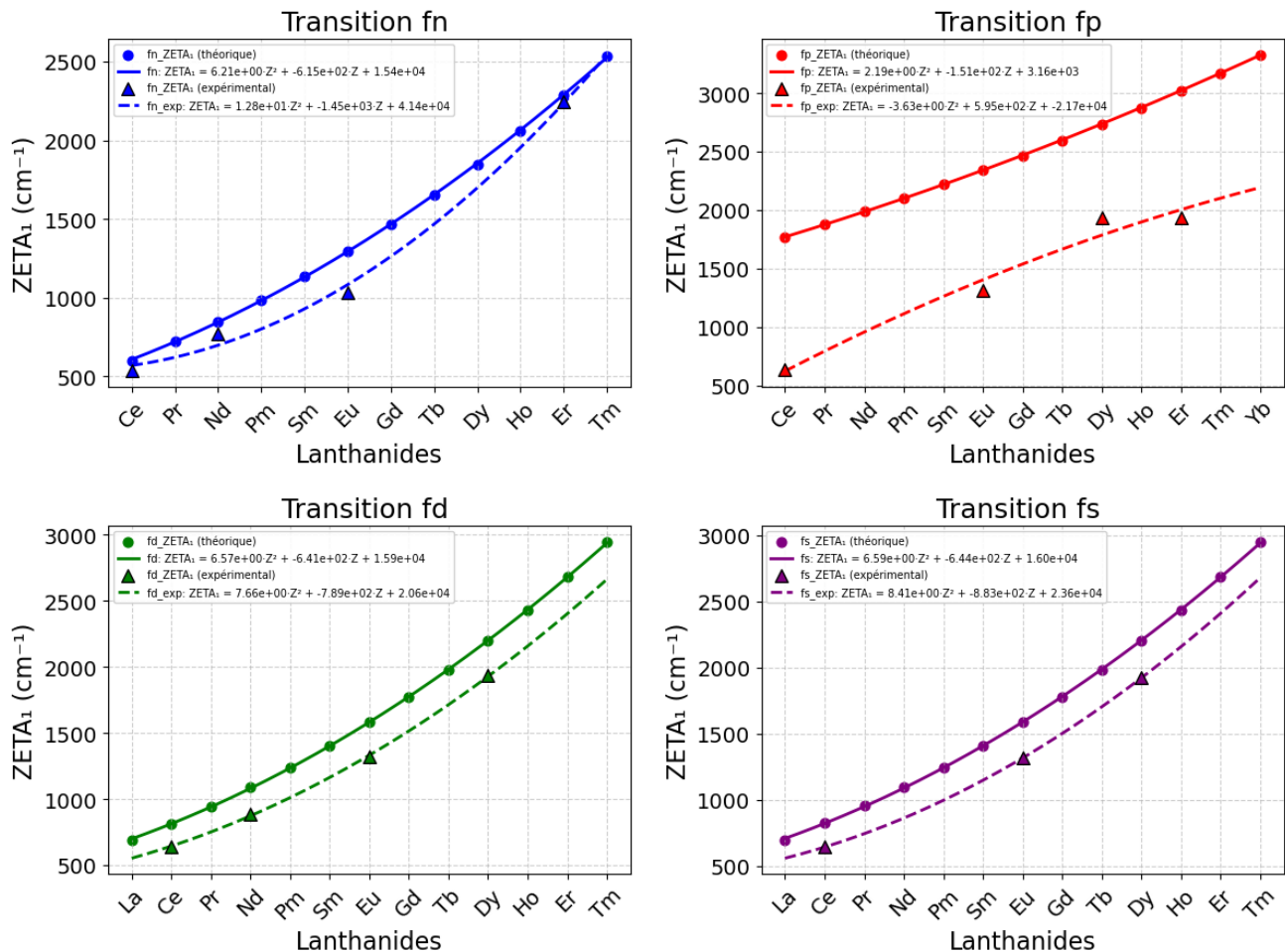
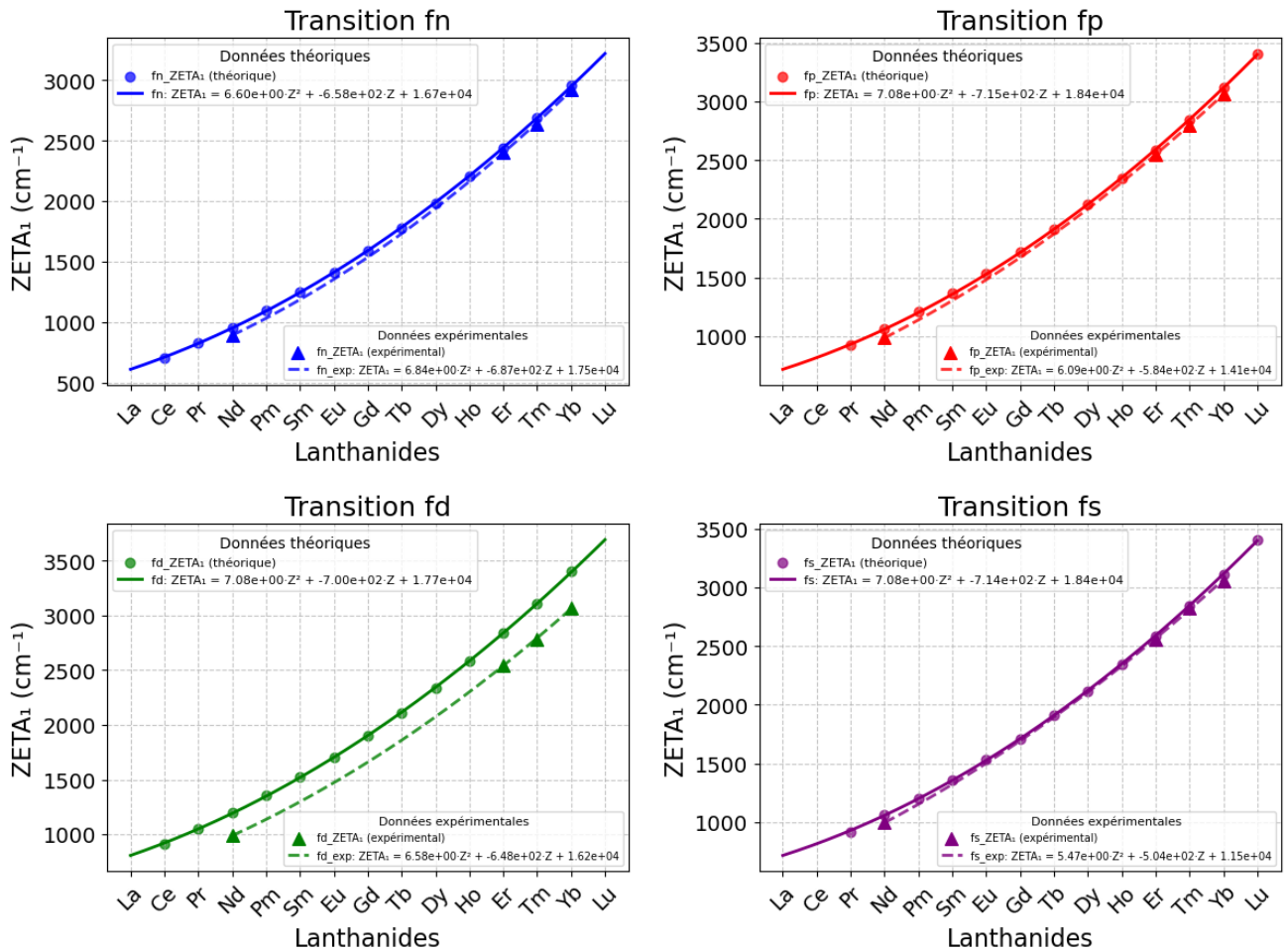


FIGURE 3.9 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $\zeta_f$  pour LnIII

Variation des paramètres HFR (ZETA<sub>1</sub>) en fonction des lanthanides LnIVFIGURE 3.10 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $\zeta_f$  pour LnIV

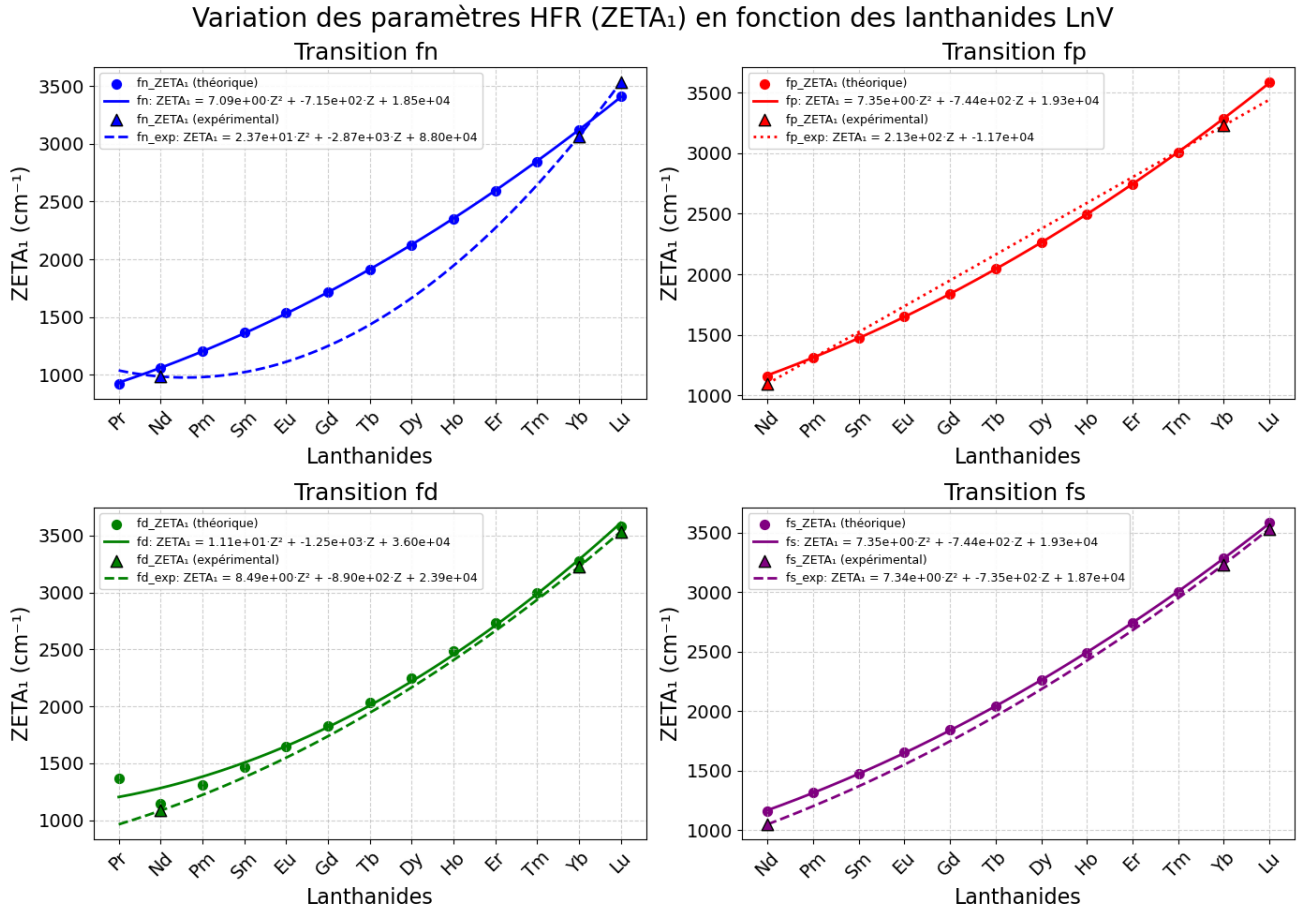


FIGURE 3.11 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $\zeta_f$  pour LnV

### 3.2 couplage spin-orbite $zeta_p$ et $zeta_d$

Pour  $\zeta_p$  et  $\zeta_d$ , on observe également un bon accord dans la tendance d'évolution des courbes théoriques et expérimentales pour les trois degrés d'ionisation, à savoir Ln(III), Ln(IV), Ln(V)(Figure 3.12). Toutefois, les échanges entre niveaux  $f - p$  présentent un écart important qui est due à des limitations dans le modèle théorique ou à des incertitudes expérimentales.

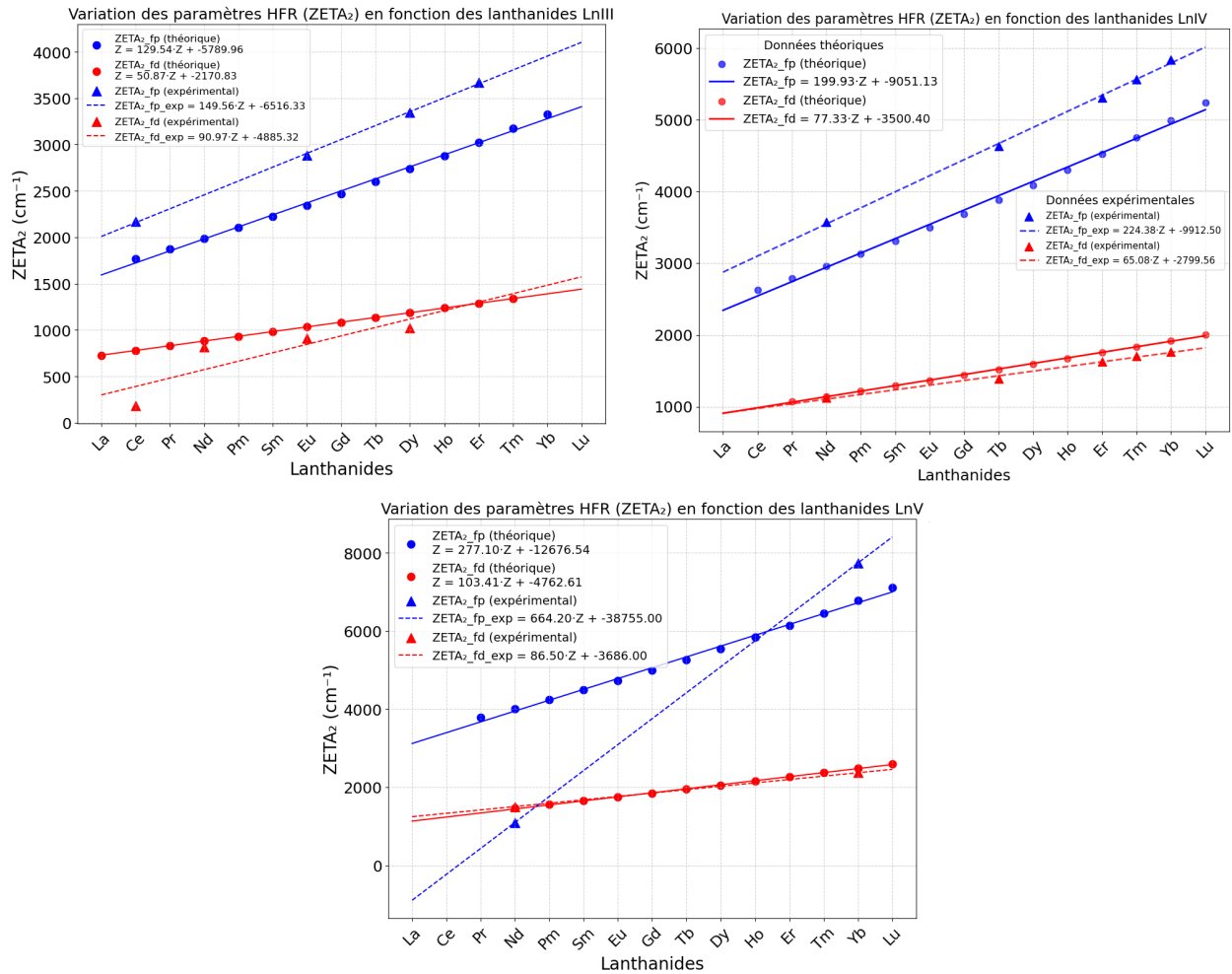


FIGURE 3.12 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Hartree-Fock  $\zeta_p$  et  $\zeta_p$

## 4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons confronté nos calculs théoriques aux données expérimentales. Cette comparaison nous a montré que nos prédictions théoriques correspondent bien aux mesures expérimentales pour la plupart des paramètres, notamment ceux qui décrivent les interactions directes entre électrons et les effets spin-orbite. Cela nous rassure sur la validité de nos approches de calcul pour reproduire ces phénomènes physiques. Cependant, nous avons constaté des différences importantes pour les paramètres d'échange ( $G^k$ ), surtout quand les ions sont hautement chargés. Ces écarts s'expliquent par le fait que les interactions d'échange entre électrons sont très complexes et impliquent des méthodes de calcul poussé. Cela nous rappelle que nos modèles actuels ont leurs limites, particulièrement quand il s'agit de décrire des effets fins liés aux interactions entre plusieurs électrons ou à la façon dont les électrons  $f$  peuvent parfois s'étendre au-delà de leur région habituelle. L'ensemble de ces résultats nous aide à mieux comprendre comment sont organisés les électrons dans les ions lanthanides selon leur degré d'ionisation, et démontre l'intérêt des calculs théoriques pour interpréter et prédire leurs propriétés spectroscopiques.

# Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude détaillée de l'évolution des paramètres de Racah-Slater pour les ions trivalents ( $Ln^{III}$ ), tétravalents ( $Ln^{IV}$ ) et pentavalents ( $Ln^V$ ) de la série des lanthanides. Ces paramètres, à savoir les paramètres directs ( $F^k$ ), les paramètres d'échange ( $G^k$ ) et les constantes de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ), jouent un rôle fondamental dans la description des interactions électroniques intra-atomiques, et constituent des éléments essentiels pour l'interprétation des spectres atomiques et ioniques, en particulier pour les ions lourds dont la structure électronique est fortement influencée par les effets relativistes et les corrélations électroniques.

La première partie de ce travail a reposé sur des calculs *ab initio* appliqués aux 15 éléments de la série des lanthanides, pour chacun des trois états d'ionisation étudiés. Ces calculs ont permis de déterminer de manière cohérente les valeurs des différents paramètres de Racah-Slater, et d'identifier les grandes tendances d'évolution en fonction du numéro atomique. L'analyse a mis en évidence des régularités systématiques : les paramètres directs ( $F^k$ ) et les paramètres de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ) montrent une tendance de variation le long de la série, traduisant la contraction régulière des orbitales  $4f$  et l'intensification du champ nucléaire. Ces tendances confirment les prédictions attendues du comportement atomique dans les éléments lourds et apportent une base théorique solide pour la modélisation spectroscopique.

La deuxième partie de l'étude a consisté à comparer ces résultats théoriques avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Cette comparaison a révélé une bonne concordance globale pour les paramètres directs et spin-orbite, témoignant de la robustesse des méthodes de calcul utilisées pour modéliser ces interactions. En revanche, les paramètres d'échange ( $G^k$ ) ont présenté des écarts notables, en particulier dans les ions hautement chargés. Ces écarts peuvent être attribués à la complexité des corrélations électroniques qui interviennent dans les interactions d'échange, et qui ne sont pas entièrement capturées par les approches *ab initio* standards. Cela souligne les limites actuelles des modèles de structure atomique, notamment lorsqu'il s'agit de décrire des effets plus subtils liés à la configuration multi-électronique ou à la délocalisation partielle des électrons  $f$ .

L'ensemble des résultats obtenus permet ainsi de mieux comprendre la structure électronique des ions lanthanides à différents états d'ionisation, et met en évidence l'utilité des calculs théoriques dans l'interprétation et la prédiction des propriétés spectroscopiques. Ce travail confirme également la nécessité de disposer de données expérimentales fiables pour valider et ajuster les modèles théoriques, en particulier dans les domaines où les mesures restent rares ou difficiles à réaliser, comme c'est le cas pour les états d'ionisation élevés. En résumé, ce travail constitue une contribution à la compréhension fine des interactions électroniques dans les ions

lanthanides multichargés, en mettant en dialogue théorie et expérience.

Il fournit une base de données précieuse et un cadre d'analyse pour les chercheurs s'intéressant à la spectroscopie atomique, à la chimie théorique des éléments f, ou encore à la modélisation des matériaux contenant des terres rares.

En perspective, ce travail ouvre plusieurs pistes de recherche. Il serait pertinent d'étendre cette étude à la série des actinides, qui présentent des défis similaires mais avec des effets relativistes et des corrélations électroniques encore plus marqués. Par ailleurs, l'intégration de méthodes plus avancées, telles que les approches multi-configurations, les calculs avec traitement explicite des corrélations ou l'utilisation de bases relativistes optimisées, pourrait permettre d'améliorer significativement la précision des prédictions théoriques, en particulier pour les paramètres d'échange.

Enfin, une exploration du comportement de ces paramètres dans des environnements chimiques variés (complexes moléculaires, milieux solides, solvates) permettrait d'enrichir notre compréhension des lanthanides dans des contextes applicatifs concrets, comme la catalyse, l'optique, la médecine nucléaire ou encore l'énergie.

# Bibliographie

- [1] O. El-Sayed, D. Atta, and I. K. Battisha. Raman and photoluminescence perspective for  $\text{Er}^{3+}$  ions embedded in  $\text{BaTiSnO}_3$ .
- [2] J. F. Seely, J. O. Ekberg, C. M. Brown, U. Feldman, W. E. Behring, Joseph Reader, and M. C. Richardson. Laser-produced spectra and QED effects for Fe-, Co-, Cu-, and Zn-like ions of Au, Pb, Bi, Th, and U. 57(23) :2924–2926. Publisher : American Physical Society.
- [3] C. L. Melcher and J. S. Schweitzer. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate : a fast, efficient new scintillator. 39(4) :502–505.
- [4] A Flörs, R F Silva, J Deprince, H Carvajal Gallego, G Leck, L J Shingles, G Martínez-Pinedo, J M Sampaio, P Amaro, J P Marques, S Goriely, P Quinet, P Palmeri, and M Godefroid. Opacities of singly and doubly ionized neodymium and uranium for kilonova emission modeling. 524(2) :3083–3101.
- [5] T. Ryabchikova, A. Ryabtsev, O. Kochukhov, and S. Bagnulo. Rare-earth elements in the atmosphere of the magnetic chemically peculiar star HD 144897 - New classification of the Nd III spectrum. *Astronomy & Astrophysics*, 456(1) :329–338, September 2006. Number : 1 Publisher : EDP Sciences.
- [6] S. Drew Chojnowski, Swetlana Hubrig, Sten Hasselquist, Fiorella Castelli, David G. Whelan, Steven R. Majewski, Christian Nitschelm, D. A. García-Hernández, Keivan G. Stassun, and Olga Zamora. Discovery of resolved magnetically split lines in SDSS/APOGEE spectra of 157 ap/bp stars. 873(1) :L5. Publisher : American Astronomical Society.
- [7] Guillaume Mondet. Propriétés radiatives des plasmas de fusion. émissivité et opacité dans des structures atomiques complexes.
- [8] Robert D. Cowan. Theoretical calculation of atomic spectra using digital computers\*. 58(6) :808–818.
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible highTc superconductivity in the BaLaCuO system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 64(2) :189–193, June 1986.
- [10] Simon A. Cotton and Jack M. Harrowfield. Lanthanides : Biological Activity and Medical Applications. In Robert A. Scott, editor, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Wiley, 2 edition, December 2012.
- [11] Yu Korovin and N Rusakova. Near-infrared luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in complexes with organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 374(1) : 311 – 314, 2004. *Proceedings of the 5th International Conference on f – Elements*.

- [12] Anis Chikh. *Etude des propriétés radiatives d'ions de terres rares : cas des ions  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  et  $Ho^{3+}$* . *PhDthesis, Université Mouloud MAMMERITizi – Ouzou*, 2021.
- [13] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloe. Quantum Mechanics, Volume 1, volume 1. June 1986. Publication Title : Quantum Mechanics ADS Bibcode : 1986qmv1.book....C.
- [14] Anne Thorne, Ulf Litzén, and Sveneric Johansson. Spectrophysics : principles and applications. Springer Science & Business Media, 1999.
- [15] Émile Biémont. Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques. *De Boeck Supérieur*, July 2006.
- [16] V I Azarov. Formal approach to the solution of the complex-spectra identification problem. I. theory. *Phys. Scr.*, 44(6) :528–538, December 1991.
- [17] Sofiane Ait Mammar. Etude expérimentale et théorique des spectres d'émission VUV des ions trivalents  $Er^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ . *PhDthesis, Université Mouloud Mammeri*, June 2017.
- [18] Gerhard Herzberg and John William Tranter Spinks. Atomic Spectra and Atomic Structure. Courier Corporation, January 1944.
- [19] M. A. Eliashevich. Spectra of the Rare Earths. *U.S. Atomic Energy Commission, Office of Technical Information*, 1961.
- [20] Anne Thorne, Ulf Litzén, and Sveneric Johansson. Spectrophysics : Principles and Applications. Springer Science & Business Media, April 1999. Google-Books-ID : SF8fdwacahkC.
- [21] S. Enzonga Yoca and P. Quinet. Relativistic hartree-fock calculations of transition rates for allowed and forbidden lines in Nd IV. 47(3) :035002.
- [22] J. Blaise, J.-F. Wyart, J. G. Conway, and E. F. Worden. Generalized parametric study of  $5f^N$  and  $5f^N7s$  configurations. 22(3) : 224.
- [23] Leo Brewer. Systematics of the properties of the lanthanides. In Shyama P. Sinha, editor, Systematics and the Properties of the Lanthanides, pages 17–69. Springer Netherlands.
- [24] Jean-François Wyart and Patrick Palmeri. Interpretation of the Spectrum of Ce III. *New Energy Levels and Theoretical Transition Probabilities*. *Physica Scripta*, 58(4) :368, October 1998.
- [25] Nissan Spector, Jack Sugar, and Jean-François Wyart. Analysis of the third spectrum of dysprosium (Dy III). *JOSA B*, 14(3) :511–521, March 1997.
- [26] Jack Sugar and Nissan Spector. Spectrum and energy levels of doubly ionized europium (Eu III). *JOSA*, 64(11) :1484–1497, November 1974.
- [27] Jean-François Wyart, Jean Blaise, William P. Bidelman, and Charles R. Cowley. Energy levels and transition probabilities in doubly-ionized erbium (Er III). *Physica Scripta*, 56(5) :446, November 1997.
- [28] A. Meftah, J.-F. Wyart, N. Champion, and L. Tchang-Brillet. Observation and interpretation of the  $Tm^{3+}$  free ions spectrum. *The European Physical Journal D*, 44(1) : 35 – 45, July 2007.
- [29] Nissan Spector and Jack Sugar. Analysis of the fourth spectrum of terbium (Tb IV). *JOSA*, 66(5) :436–438, May 1976.

- [30] A. Chikh, D. Deghiche, A. Meftah, W.-Ü L. Tchang-Brillet, J.-F. Wyart, C. Balança, N. Champion, and C. Blaess. Extended analysis of the free ion spectrum of  $\text{Er}^{3+}(\text{ErIV})$ . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, page 107796, 2021.
- [31] Jean-François Wyart, Ali Meftah, Wan-Ü Lydia Tchang-Brillet, Norbert Champion, Omar Lamrous, Nissan Spector, and Jack Sugar. Analysis of the free ion  $\text{Nd}^{3+}$  spectrum ( $\text{NdIV}$ ). *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 40(19) : 3957, September 2007. Publisher : IOP Publishing.
- [32] Jean-François Wyart, Wan-Ü Lydia Tchang-Brillet, Nissan Spector, Patrick Palmeri, Pascal Quinet, and Emile Biémont. Extended Analysis of the Spectrum of Triply-ionized Ytterbium ( $\text{Yb IV}$ ) and Transition Probabilities. *Physica Scripta*, 63(2) : 113–121, February 2001.
- [33] Victor Kaufman and Jack Sugar. Analysis of the spectrum of four-times-ionized lutetium ( $\text{Lu v}$ ). *JOSA*, 68(11) : 1529–1541, November 1978.
- [34] Ali Meftah, Jean-François Wyart, Wan-Ü Lydia Tchang-Brillet, Christophe Blaess, and Norbert Champion. Spectrum and energy levels of the  $\text{Yb}^{4+}$  free ion ( $\text{Yb V}$ ). *Physica Scripta*, 88(4) : 045305, September 2013. Publisher : IOP Publishing.
- [35] Ali Meftah, Jean-François Wyart, Jocelyne Sinzelle, Wan-Ü Lydia Tchang-Brillet, Norbert Champion, Nissan Spector, and Jack Sugar. Spectrum and energy levels of the  $\text{Nd}^{4+}$  free ion ( $\text{NdV}$ ). *Physica Scripta*, 77(5) : 055302, 2008.
- [36] Djamel Deghiche, Ali Meftah, Jean-François Wyart, Norbert Champion, Christophe Blaess, and W.-Ü L. Tchang-Brillet. Observation of core-excited configuration in four-time ionized neodymium  $\text{Nd}^{4+}(\text{NdV})$ . *Physica Scripta*, 90(9) : 095402, 2015.

# Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'évolution des paramètres de Racah-Slater pour les ions  $LnIII$ ,  $LnIV$  et  $LnV$  des éléments lanthanides. L'objectif principal est d'analyser la variation de ces paramètres le long de la série des lanthanides et d'évaluer la cohérence entre les résultats théoriques issus de calculs *ab-initio* et les données expérimentales disponibles. Dans un premier temps, des calculs *ab initio* ont été réalisés pour les 14 éléments de la série, à chacun de leurs états d'ionisation. Ces calculs ont permis d'estimer les paramètres directs ( $F^k$ ), les paramètres d'échange ( $G^k$ ) ainsi que les constantes de couplage spin-orbite ( $\zeta^k$ ). L'analyse a révélé des tendances théoriques nettes dans la variation de ces paramètres avec le numéro atomique. Dans un second temps, les résultats ont été comparés aux valeurs expérimentales issues de la littérature. Une bonne concordance a été observée pour les paramètres directs et les constantes de spin-orbite, confirmant la pertinence des approches théoriques utilisées. En revanche, les paramètres d'échange montrent des écarts plus marqués, probablement liés à leur sensibilité aux effets de corrélation électronique et à la complexité des interactions, encore imparfaitement prises en compte dans les modèles. Ce travail souligne ainsi l'utilité des calculs théoriques pour décrire les interactions électroniques dans les ions lanthanides, tout en mettant en lumière les limites actuelles de ces méthodes et l'importance des données expérimentales pour leur validation.

**Mots-clés :** Lanthanides, Degrés d'ionisations, Approximation du champ central, Potentiel Hartree-Fock, Paramètres de Racah-Slater, Configurations électroniques.

# Abstract

This work focuses on the study of the evolution of Racah-Slater parameters for the ions  $LnIII$ ,  $LnIV$ , and  $LnV$  of the lanthanide elements. The main objective is to analyze the variation of these parameters along the lanthanide series and to assess the consistency between theoretical results from *ab initio* calculations and available experimental data. In the first part, *ab initio* calculations were performed for all 14 elements of the lanthanide series at each ionization state. These calculations enabled the estimation of direct Coulomb parameters ( $F^k$ ), exchange parameters ( $G^k$ ), and spin-orbit coupling constants ( $\zeta^k$ ). The analysis revealed clear theoretical trends in the variation of these parameters with increasing atomic number. In the second part, the theoretical results were compared with experimental values from the literature. A good agreement was observed for the direct and spin-orbit parameters, confirming the relevance of the theoretical approaches used. However, the exchange parameters showed more significant discrepancies, likely due to their greater sensitivity to electron correlation effects and the complexity of the interactions involved, which are not fully captured by the current models. This study thus highlights the usefulness of theoretical calculations in describing electronic interactions in lanthanide ions, while also underlining the current limitations of these methods and the importance of reliable experimental data for their validation.

**Keywords :** Lanthanides, Central field approximation, Hartree-Fock potential, Ionization degrees, Racah-Slater parameters, Electronic configurations.